



**Politecnico
di Torino**

Politecnico di Torino

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

A.a. 2020/2021

Sessione di Laurea Ottobre 2021

**Studio dell'interfaccia fra acciaio
tradizionale e AISI H13 fabbricato per via
additiva**

Relatore:

Daniele Ugues

Correlatore:

Cristian Ghibaudo

Candidato:

Adriano Miccoli

Sommario

1. Introduzione	1
2. Gli acciai	3
2.1 Effetto degli elementi alliganti più comuni nell'acciaio	8
2.2 Generazione di carburi negli acciai	10
2.2.1 Influenza degli elementi alliganti sulla generazione di carburi.....	13
2.2.2 Influenza sulle proprietà meccaniche del materiale	18
3. Additive manufacturing.....	21
3.1 Processi Powder-Fed	22
3.2 Powder-Bed Indiretto: Three-Dimensional Printing (3DP)	25
3.3 Powder-Bed Diretto: Laser-Beam Melting (LBM).....	26
3.4 Powder-Bed Diretto: Electron Beam Melting (EBM).....	27
3.4.1 Finestra di lavoro.....	31
3.5 Polveri per l'additive manufacturing.....	32
4. Materiali e metodi impiegati	35
4.1 Materiali Impiegati	35
4.1.1 Materiale stampato: AISI H13	36
4.1.2 Materiale della piattaforma: AISI 304	37
4.2 Trattamento Termico.....	39
4.3 Preparazione metallografica	43
4.3.1 Troncatura metallografica	43
4.3.2 Inglobatura	44
4.3.3 Levigatura.....	46
4.3.4 Lucidatura.....	47
4.3.5 Pulizia.....	48
4.3.6 Attacco chimico.....	48
4.4 Microscopia Ottica	49
4.4.1 Sistema di Illuminazione	50
4.4.2 Sistema del condensatore	51
4.4.3 Filtri della luce	51
4.4.4 Obiettivo.....	51
4.4.5 Oculari.....	52
4.5 Microscopia elettronica (Scanning Electron Microscopy - SEM)	52
4.5.1 Colonna elettronica	53
4.5.2 Console di controllo	54
4.5.3 Sistema di deflessione	54
4.6 La Durezza	55

4.6.1 Prova di Durezza Vickers.....	55
4.6.2 Durezza negli acciai (AISI H13 e AISI 304)	57
5. Risultati sperimentali.....	61
5.1 Caratterizzazione attraverso microscopia ottica: misura della porosità ed ondulazione	65
5.1.1 Analisi dei campioni della serie Job1	65
5.1.2 Analisi dei campioni della serie Job3.....	68
5.1.3 Analisi dei campioni della serie Job4.....	71
5.1.4 Analisi dei campioni della serie Job5.....	74
5.1.5 Attacco chimico delle superfici dei campioni.....	75
5.2 Analisi di microdurezza Vickers	83
5.3 Microscopia elettronica: Analisi composizionale	86
5.3.1 Analisi composizionali del campione J1_21	87
5.3.2 Analisi composizionali del campione J3_11	94
5.3.3 Comparazioni delle analisi diffusionali dei campioni.....	100
5.3.4 Prospettiva per la ricerca: “Distanza di non relazione”	103
5.4 Prospettiva per la ricerca: Trattamento termico	103
5.4.1 Misura di porosità e del parametro di ondulazione	103
5.4.2 Analisi di microdurezza Vickers	104
5.4.3 Analisi composizionali: Microscopia elettronica.....	105
6. Conclusioni.....	119
7. Bibliografia.....	121
Ringraziamenti	125

1. Introduzione

Negli ultimi anni, la produzione additiva (AM) ha ricevuto una crescente attenzione da parte dell'industria e del mondo accademico. Rispetto alle tecniche tradizionali, l'AM consente la fabbricazione di strutture altamente complesse con proprietà meccaniche simili o addirittura superiori rispetto alle loro controparti lavorate convenzionalmente. Le attuali tecnologie AM traggono grande vantaggio da una grande flessibilità di processo e da una buona (seppur ampliabile) gamma di materiali utilizzabili. L'utilizzo di AM può ridurre notevolmente il time-to-market consentendo cicli di progettazione e prototipazione più brevi, nonché riducendo la post-elaborazione meccanica necessaria. Gli attuali tipi di metodi AM differiscono in particolare per quanto riguarda la riproducibilità, la tolleranza dimensionale e la fonte di energia utilizzata [1]. Una tecnica consolidata basata su polvere di materiale metallico è l'Electron Beam Melting (EBM), tecnologia AM basata sul metodo di fusione a letto di polvere (PBF) in cui un fascio di elettroni fonde le polveri strato per strato utilizzando un modello generato da un'interfaccia CAD. Rispetto ad altri metodi PBF, come la Selective Laser Melting (SLM), l'EBM è stato utilizzato principalmente per applicazioni mediche e aerospaziali, per la lavorazione di materiali ad alte prestazioni come leghe di Ti, leghe a base di Ni e Co. Uno dei motivi è che EBM lavora in condizioni di vuoto e materiali come le leghe di Ti sono perfettamente protetti dall'ossidazione durante la lavorazione. Inoltre, le elevate temperature di costruzione/processo (fino a 1100°C) che coinvolgono anche gli strati di polvere circostanti a quelli direttamente consolidati dal fascio, portano a limitare le tensioni residue nelle parti, il che è favorevole per quanto riguarda i problemi di deformazione e di cricatura termica a cui alcuni materiali sono fortemente soggetti. Le elevate temperature di processo aprono la possibilità di elaborare materiali noti come "non saldabili" e le elevate velocità di raffreddamento durante la lavorazione portano a microstrutture molto fini e proprietà omogenee del materiale, che non possono essere raggiunte dalle tecnologie di lavorazione convenzionale. In questo contesto, molte applicazioni industriali possono trarre vantaggio dalla disponibilità di processi EBM per altri materiali, guidando il progresso del materiale e lo sviluppo del processo. Un esempio particolare sono gli acciai utilizzati nell'industria degli utensili, dove l'AM è piuttosto promettente grazie alla libertà di progettazione geometrica delle parti (ad esempio, consentendo la costruzione di canali di raffreddamento conformali), portando a proprietà funzionali migliorate. Tali acciai hanno contenuti medio-alti di carbonio e saldabilità limitata dalla presenza del carbonio e di altri elementi leganti. Un altro effetto potenzialmente positivo legato alla fabbricazione additiva è la possibilità di ridurre i costi di post-elaborazione e i tempi di realizzazione degli utensili. [2]

Per questo lavoro sono stati prodotti diversi campioni in AISI H13 via Electron Beam Melting. I campioni sono stati fabbricati usando una piattaforma di costruzione in acciaio inossidabile AISI 304. Ogni campione è stato stampato con un diverso set di parametri di processo, variando intensità di corrente, velocità del fascio e distanza tra le linee di scansione. Il presente lavoro di tesi ha come obiettivo lo studio della zona comprendente l'interfaccia dei diversi campioni prodotti, con particolare attenzione all'integrità (quantità e aspetti morfologici dei difetti presenti) e alla microstruttura (quantificazione e identificazione delle fasi attraverso la microscopia ottica ed elettronica). Lo studio condotto è stato fondamentale nella definizione del set di parametri che porta all'ottenimento della migliore interfaccia tra i due materiali. Lo scopo tecnologico di questo studio è quello di esplorare le possibilità di costruire inserti o parti di inserti per via additiva sopra un blocco di stampo lavorato in modo tradizionale. In questo modo si potrebbe infatti creare una efficiente sinergia fra tecnologie di lavorazione tradizionale

e tecnologie additive, sfruttando in modo ragionato i benefici caratteristici di ciascuna di esse. Un fenomeno particolare che è stato studiato nell'ambito della tesi è la diffusione selettiva di alcuni elementi, quali C, Ni e Cr, e l'effetto che quest'ultimi hanno sulla formazione delle fasi nella zona di interfaccia dei due materiali. Nei primi due capitoli è presentato lo stato dell'arte dei processi produttivi di Additive Manufacturing, focalizzandosi sul processo di EBM e sull'influenza dei parametri di processo, e degli acciai con presentazione dell'influenza che i diversi elementi hanno sulle proprietà meccaniche e sulla precipitazione di seconde fasi. Il terzo capitolo illustra tutte le tecniche, la strumentazione e i materiali di cui si è fatto uso, descrivendone i procedimenti. Infine, gli ultimi due capitoli presentano i risultati delle diverse analisi effettuate con i relativi commenti e conclusioni.

2. Gli acciai

L'*acciaio*, per definizione, è una lega ferro carbonio con tenore di quest'ultimo compreso nell'intervallo 0,02 - 2,11% wt, oltre questa soglia il materiale prende il nome di *ghisa*, che, registra proprietà molto differenti rispetto all'acciaio. La famiglia degli acciai è molto ampia, ciò indotto dalla possibilità di poter "modulare" le proprietà del materiale, grazie alla sensibilità di aggiungere elementi alliganti alla lega standard Fe-C. In Figura 2.1 è mostrato un diagramma di stato per la classica lega Fe-C. Nel grafico sono evidenziate le differenti strutture cristalline che si possono osservare nella lega a raffreddamento dalla temperatura di getto, il grafico in questione è ottenuto in condizioni di raffreddamento all'equilibrio. Sebbene questo diagramma possa essere esteso a destra, al 100% C (pura grafite), l'intervallo significativo per le applicazioni ingegneristiche è fino al 6,67% C wt, dove Fe₃C è una fase stabile. Le fasi che all'equilibrio si formano assumono il nome di austenite (fase γ), ferrite (fase α), e carburi (che in una lega ferro-carbonio sarà composta prevalentemente da cementite Fe₃C). [3] [4]

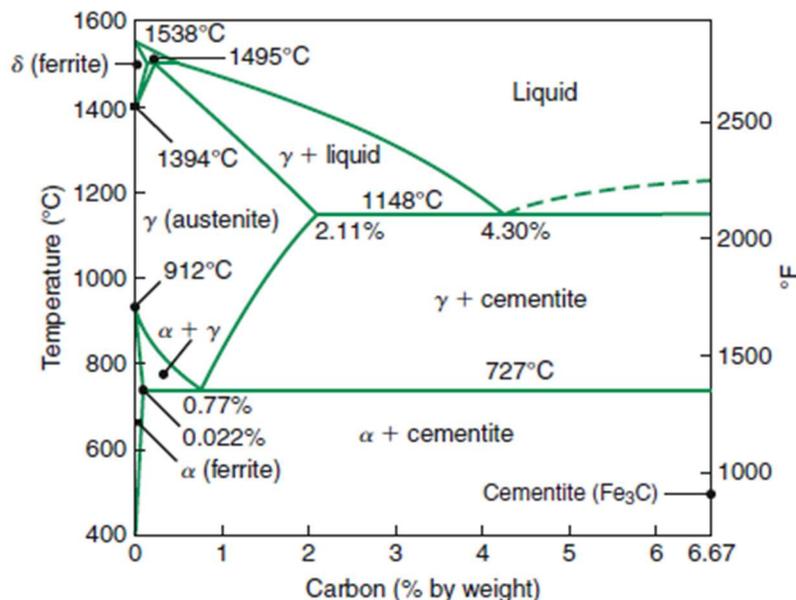


Figura 2.1: Diagramma di stato ferro-carbonio. [4]

A 727°C avviene una reazione in cui l'austenite viene trasformata in ferrite α (CCC) e cementite. Questa reazione è chiamata reazione eutettica, il che significa che a una certa temperatura una singola fase solida (austenite) si trasforma in altre due fasi solide (ferrite e cementite). La struttura dell'acciaio di composizione eutettica è detta perlite perché a bassi ingrandimenti assomiglia alla madreperla. La crescita della perlite dall'austenite comporta due processi distinti: una redistribuzione del carbonio (poiché il carbonio si concentra nella cementite data la limitata solubilità nella ferrite), e un cambiamento cristallografico (poiché la struttura sia della ferrite che della cementite differisce da quello dell'austenite, FCC). La microstruttura della perlite è costituita da strati alternati (lamelle) di ferrite e cementite. Di conseguenza, le proprietà meccaniche della perlite sono intermedie tra quelle della ferrite, morbida e duttile, e della cementite, dura e fragile. Nelle leghe con meno di 0,77% wt C, leghe ipoeutettiche, la microstruttura formata è costituita da una porzione perlitica (ferrite e cementite) e un'altra

ferritica. La ferrite contenuta nella perlite è chiamata ferrite eutettica e la fase ferrite è chiamata ferrite proeutettica (pro- inteso come “prima”). La ferrite proeutettica si forma a una temperatura superiore alla temperatura eutettica di 727°C nella regione del grafico $\alpha + \gamma$. Se, invece, il contenuto di carbonio è superiore allo $0,77\%$ wt l'austenite si trasforma in perlite e cementite. La cementite nella perlite è detta cementite eutettica mentre la fase cementite è detta cementite proeutettica formatasi ad una temperatura superiore alla temperatura eutettica. Questo rigetto di ferrite o cementite avviene in entrambi i casi ai bordi dei grani dell'austenite. [3] [4] [5]

Il carbonio è un elemento indurente efficace ed economico per il ferro, perciò, una grande quantità di acciai commerciali contengono pochissimi elementi di lega. Gli acciai possono essere suddivisi in acciai a basso tenore di carbonio ($<0,3\%$ C wt), a medio tenore di carbonio ($0,3-0,7\%$ C wt) e ad alto tenore di carbonio ($0,7-1,7\%$ C wt). Gli acciai a basso tenore di carbonio combinano una resistenza moderata con un'eccellente duttilità, inoltre sono ampiamente utilizzati per le loro proprietà di fabbricazione allo stato ricotto o normalizzato per scopi strutturali, ad esempio per ponti, edifici, automobili e navi. Gli acciai a medio tenore di carbonio possono essere temprati, per formare martensite, e rinvenuti per sviluppare tenacità accompagnata da una buona resistenza. Il rinvenimento a temperature nell'intervallo di $350-550^{\circ}\text{C}$ produce un metallo duro sferoidale che indurisce l'acciaio sufficientemente per l'uso in assi, alberi, ingranaggi e rotaie. Gli acciai ad alto tenore di carbonio sono generalmente temprati e rinvenuti a 250°C per sviluppare una notevole resistenza con una duttilità sufficiente per molle, stampi e utensili da taglio. I loro limiti derivano dalla loro scarsa temprabilità e dalle loro proprietà di rammollimento rapido a temperature di rinvenimento moderate. In Figura 2.2 è osservabile l'influenza della concentrazione di carbonio su alcune proprietà meccaniche degli acciai come resistenza meccanica e duttilità. [3]

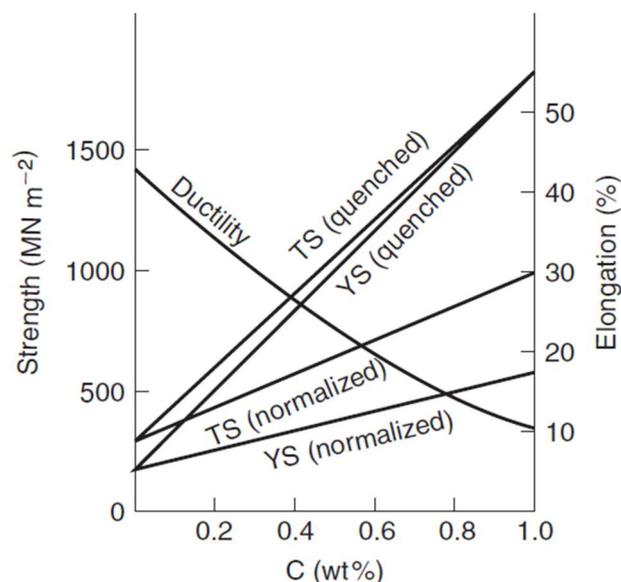


Figura 2.2: Influenza del carbonio sulle proprietà di una generica lega Fe-C. [3]

Gli acciai contengono svariati elementi di lega e impurezze che possono influire sulle percentuali dei composti che si formano all'equilibrio, ovvero austenite, ferrite e cementite. È possibile dividere gli elementi di lega principalmente in due gruppi in base alla loro influenza sul diagramma di stato: [3] [5] [6]

- Formatori o stabilizzatori di austenite. Tendono ad allargare il campo di stabilità della fase γ e promuovono quindi la formazione di austenite su un intervallo di composizione più ampio. Alcuni esempi di questi elementi sono Mn, Ni, Co, Ru, Rh, Pd, Os, Ir e Pt. Gli interstiziali C e N espandono anche il campo perché ci sono interstizi più grandi nella struttura CFC rispetto alla struttura CCC.
- Formatori o stabilizzatori di ferrite. Tendono a ridurre il campo di stabilità della fase γ e promuovere la formazione di ferrite in un intervallo di composizione più ampio. Di questi elementi fanno parte Si, Al, Be e P, insieme ai forti elementi formanti carburo Cr, Ti, V, Mo e W. Il boro è l'elemento più significativo in questo gruppo insieme ai formatori di carburo; infatti, circa il 12% di W impedisce la completa austenitizzazione di qualsiasi combinazione ferro-carbonio. [5]

Se l'austenite è predominante a temperatura ambiente si parla di acciaio austenitico, esempi sono l'acciaio Hadfield contenente il 13% di Mn, l'1,2% di Cr e l'1% di C wt, l'acciaio inossidabile austenitico 18% Cr-8% Ni wt, e acciai inossidabili indurenti per precipitazione. D'altra parte, se la struttura a temperatura ambiente è costituita principalmente da una soluzione solida di ferrite si parla di acciaio ferritico, esempi di acciai ferritici sono le leghe Fe-Cr contenenti più del 13% wt di Cr e gli acciai per trasformatori a basso tenore di carbonio contenenti circa il 3% wt di Si. [6]

La struttura prodotta quando l'austenite viene lasciata trasformare isotermicamente ad una data temperatura può essere rappresentata da un diagramma del tipo mostrato in Figura 2.3, che riporta il tempo necessario ad una data temperatura per trasformare l'austenite di composizione eutettica in una delle tre strutture: perlite, bainite o martensite. Tale diagramma, costituito dai risultati di una serie di esperimenti di decomposizione isoterma, è chiamato curva TTT (Time Temperature Transformation), poiché mette in relazione il prodotto di trasformazione con il tempo ad una data temperatura. [3]

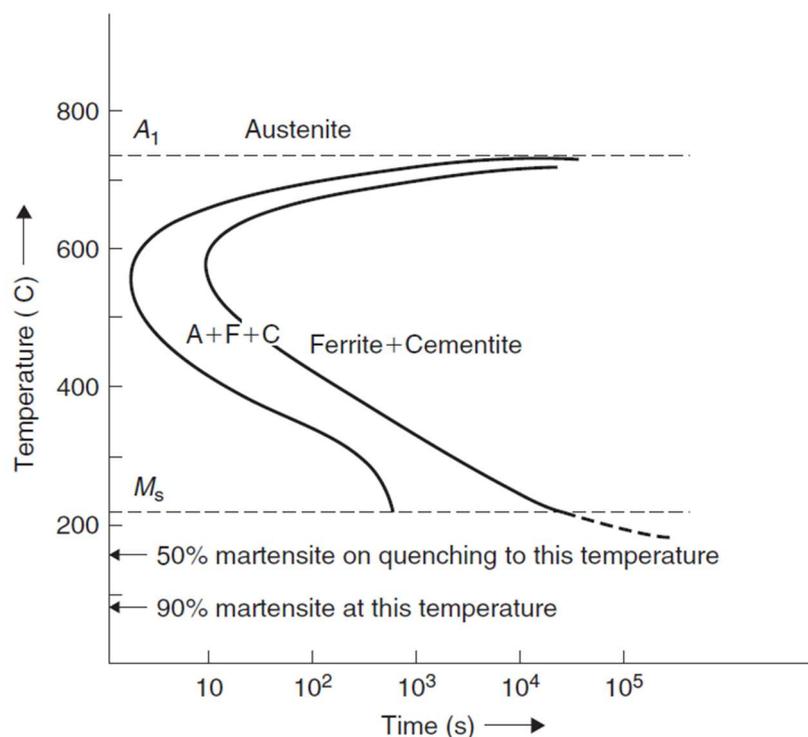


Figura 2.3: Curva TTT della lega Fe-C di composizione eutettica. [3]

Su queste curve si basano i trattamenti termici generalmente utilizzati per indurre trasformazioni di fase che influenzano notevolmente le proprietà meccaniche come resistenza, durezza, duttilità, tenacità e resistenza all'usura delle leghe. Gli effetti del trattamento termico dipendono dalla particolare lega, dalla sua composizione e microstruttura, dal grado di lavorazione a freddo precedente e dalle velocità di riscaldamento e raffreddamento durante il trattamento termico. Per il loro significato tecnologico, le strutture considerate sono la perlite, la sferoidite, la bainite, la martensite e la martensite rinvenuta. [7] Di seguito vengono riportate le peculiarità di queste strutture che si possono osservare durante il raffreddamento di una lega ferrosa di generica composizione.

Ferrite. Struttura cristallina cubica a corpo centrato (CCC) che si genera a raffreddamento in condizioni di equilibrio. È una struttura stabile al di sotto di circa 910°C (fase α) e al di sopra di circa 1400°C (fase δ); in entrambe le strutture il carbonio occupa siti interstiziali della struttura e ha una solubilità massima di 0,022% C. La ferrite è relativamente morbida e duttile, presenta comportamento magnetico da temperatura ambiente a 768°C (temperatura di Curie per questa struttura). Sebbene pochissimo carbonio possa dissolversi interstiziale nella struttura CCC, la quantità di carbonio può influenzare significativamente le proprietà meccaniche della ferrite; inoltre, quantità significative di cromo, manganese, nichel, molibdeno, tungsteno e silicio possono essere contenute nella ferrite in soluzione solida, conferendo le proprietà desiderate. [4] [5]

Austenite. Fase che si ottiene per trasformazione polimorfa della struttura ferritica nella struttura cristallina cubica a facce centrate (CFC), stabile nell'intervallo di temperatura 910-1500°C, in cui il carbonio è presente in soluzione solida occupando i siti interstiziali della struttura. Poiché la struttura CFC ha più siti interstiziali ottaedrici, la solubilità solida del carbonio nell'austenite è di circa due ordini di grandezza superiore a quella della ferrite. L'austenite presenta maggiore densità della ferrite, è duttile a temperature elevate, è amagnetica sia ad alte temperature che a temperatura ambiente, e ha una buona resistenza alla frattura. [3] [4] [5]

Cementite. Il limite destro del grafico in Figura 2.1 rappresenta la cementite, carburo di ferro con un contenuto di carbonio del 6,67% e che può includere altri elementi di lega, come cromo, molibdeno e manganese. Si genera durante la trasformazione dell'austenite essendo la solubilità solida del carbonio nella ferrite dello 0,022%, il carbonio in eccesso tende quindi ad uscire dalla struttura e si generano delle aree ad alta concentrazione di cementite. La cementite è un composto intermetallico molto duro e fragile e ha un'influenza significativa sulle proprietà degli acciai. [4]

Perlite. La perlite è una struttura generata durante raffreddamento, in condizioni di equilibrio, costituita da strati alternati di ferrite e cementite sotto forma di lamelle. Se le lamelle di ferrite e cementite, nella struttura perlitica dell'acciaio, sono sottili e strettamente impaccate la microstruttura è chiamata perlite fine, mentre se i domini sono spessi e larghi prende il nome di perlite grossolana. La differenza tra i due dipende dalla velocità di raffreddamento dalla temperatura eutettica, se la velocità di raffreddamento è relativamente alta si produce perlite fine, mentre se il raffreddamento è lento si produce perlite grossolana. [4] [5]

Sferoidite. Struttura che si genera quando la perlite viene riscaldata appena al di sotto della temperatura eutettica e poi mantenuta a tale temperatura per un certo periodo di tempo (trattamento che prende il nome di ricottura subcritica). Durante il processo si osserva l'evoluzione delle lamelle di cementite in una forma sferica. Grazie a ciò le sferoiditi sono meno favorevoli alla generazione di stress residui, e di conseguenza, questa struttura presenta una maggiore tenacità e una durezza inferiore rispetto alla struttura perlitica. [4]

Bainite. La bainite è una microstruttura molto fine, tanto da essere osservabile solo attraverso analisi microscopiche, costituita da ferrite e cementite simile alla perlite, ma di diversa morfologia. La bainite può essere prodotta in acciai con velocità di raffreddamento superiori a quelle necessarie per la trasformazione in perlite. Può essere ottenuta raffreddando rapidamente l'austenite sino a temperature nell'intorno dei 550°C, e in seguito mantenendo l'acciaio a una temperatura compresa tra 250 e 550°C. La reazione della formazione di bainite ha molte caratteristiche comuni sia alla perlite che alla martensite. La trasformazione della bainite comporta un cambiamento strutturale seguito dalla redistribuzione del carbonio che precipita come carburo, di conseguenza la decomposizione austenite-bainite può essere considerata come una trasformazione austenite-martensite che preveda la diffusione degli atomi di carbonio. Sono distinguibili due strutture bainitiche, una chiamata bainite inferiore che risulta essere difficilmente distinguibile dalla martensite temperata alla stessa temperatura, e un'altra denominata bainite superiore che presenta una struttura aciculare. La struttura esibita è governata dalla velocità di diffusione del carbonio, che a sua volta dipende dalla temperatura della trasformazione. Generalmente questa struttura risulta essere più resistente e duttile degli acciai perlitici allo stesso livello di durezza. La durezza dipende dalla temperatura di trasformazione in bainite, si registra un generico aumento con la diminuzione della temperatura di trasformazione, ciò si spiega essendo la bainite inferiore più dura della bainite superiore. [3] [4]

Martensite. Fase metastabile tetragonale a corpo centrato (prisma rettangolare a corpo centrato leggermente allungato lungo uno dei suoi assi principali) che si genera dall'austenite in condizione non di equilibrio raffreddando il materiale con alta velocità, superiore di una prefissata velocità critica. Sebbene la struttura della martensite sia termodinamicamente instabile, l'acciaio rimarrà in questa condizione più o meno indefinitamente a temperatura ambiente perché, affinché avvenga un cambiamento, è necessaria una diffusione massiva del carbonio e quindi una elevata energia termica. Questa trasformazione avviene in assenza di diffusione atomica, e quindi può essere considerata una soluzione sovrassatura di carbonio nel ferro α . La trasformazione della martensite coinvolge un meccanismo di scorrimento e non un processo diffusivo da cui derivano due principali tipi di struttura martensitica, uno con una struttura twinned, nota come martensite aciculare (aghi piastriformi di martensite incorporati in una matrice dell'austenite progenitrice), e l'altra con un'alta densità di dislocazioni ma pochi o nessun twin, chiamato martensite massiva. L'austenite inizia a trasformarsi in martensite solo quando la temperatura scende al di sotto di una temperatura critica, solitamente indicata con M_s . La temperatura M_s può essere prevista, da una formulazione dovuta a Steven e Haynes, per acciai contenenti vari elementi di lega dalla seguente formula (gli elementi espressi in percentuale in peso wt.):

$$M_s (\text{°C}) = 561 - 474C - 33Mn - 17Ni - 17Cr - 21Mo. [3] [5] [6]$$

Poiché la martensite non ha tanti sistemi di scorrimento risulta essere una struttura estremamente dura, fragile, e scarsamente tenace. Il materiale subisce variazioni di volume durante la trasformazione a causa della differenza di densità tra le due strutture, quando l'austenite si trasforma in martensite il volume aumenta (e quindi la sua densità diminuisce) fino al 4% provocando sollecitazioni interne all'interno del corpo che possono causare deformazioni o fessurazioni delle parti. Un'espansione volumetrica, ma più piccola, si verifica anche quando l'austenite si trasforma in perlite. [4]

Austenite residua. Partendo da una condizione di struttura completamente austenitica, se la temperatura alla quale la lega viene raffreddata non è sufficientemente bassa solo una parte della struttura si trasforma in martensite. Il resto è austenite residua, visibile come aree bianche

nella struttura insieme alla martensite scura. L'austenite residua può causare instabilità dimensionale e fessurazione riducendo la durezza e la resistenza della lega. [4]

Martensite rinvenuta. La martensite viene fatta rinvenire per migliorarne le proprietà meccaniche. Il rinvenimento è un processo di riscaldamento mediante il quale ne viene ridotta la durezza e migliorata la tenacità. La martensite tetragonale a corpo centrato viene riscaldata a una temperatura intermedia, tipicamente 150°-650°C, dove si decompone in una microstruttura a due fasi costituita da ferrite α CCC e piccole particelle di cementite. Con l'aumentare del tempo e della temperatura di rinvenimento la durezza della martensite rinvenuta diminuisce, il motivo è imputabile alla crescita delle particelle di cementite e all'aumento dei domini ferritici e quindi ammorbidimento della lega. [4]

2.1 Effetto degli elementi alliganti più comuni nell'acciaio

Gli acciai contengono spesso elementi di lega e impurezze che influiscono sulle proprietà finali del materiale, andrà valutato perciò l'effetto che questi elementi inducono alla lega. L'effetto combinato degli elementi di lega e del trattamento termico produce un'enorme varietà di microstrutture e proprietà. Proporzioni crescenti degli elementi di lega alterano gradualmente, non in modo proporzionale, la loro influenza sulla lega, anche se questa influenza può passare attraverso un massimo o un minimo. Semplici formule per calcolare comportamenti o caratteristiche dalla composizione sono di scarso valore tranne che per intervalli o condizioni molto ristrette. Gli elementi di lega alterano le proprietà dell'acciaio rendendo possibili determinate strutture e alterando moderatamente le proprietà della struttura. Al contrario, le caratteristiche di corrosione, legate alle proprietà chimiche dell'acciaio, vengono modificate sostanzialmente da piccoli cambiamenti in determinate composizioni. In questa sezione, gli effetti di vari elementi di lega, elementi residui o impurità (tra cui P, S, As, Sb, Sn, N, H e O) e disossidanti (tra cui Al, Si e Ca) comunemente presenti negli acciai sono riassunti. [3] [5] [6]

In Tabella 2.1 è possibile osservare la solubilità dei più comuni elementi riscontrati nelle leghe ferrose per le due strutture maggiormente caratteristiche degli acciai, ovvero ferrite (α) ed austenite (γ). [5]

Tabella 2.1: Solubilità degli elementi più comuni per le leghe Fe-C nelle strutture α e γ . [5]

Struttura	Al	Cr	Co	Mn	Mo	Ni
α	~ 30	∞	~ 80	~ 10	~ 3 - 8	~ 25 - 30
γ	~ 0,6	~ 12 - 20	∞	∞	~ 32	∞
	P	Si	Ti	W	V	Cu
α	~ 2,5	~ 18,5	~ 6	~ 32	∞	~ 0,2
γ	~ 0,5	~ 2 - 9	~ 0,75 - 1	~ 6 - 11	~ 1 - 4	~ 4

L'*alluminio* (Al) è un ottimo elemento disossidante, in lega forma un'efficace dispersione fine con azoto o ossigeno che limita la crescita dei grani di austenite, mentre superficialmente forma uno strato indurito per diffusione dell'azoto a temperatura relativamente bassa. [5]

Il *cromo* (Cr) è un forte formatore e stabilizzatore di carburo quando presente in piccole quantità (~0,5%). Questo elemento contribuisce nell'aumentare la temprabilità (in proporzioni fino a circa l'1%, efficace quanto il manganese), la resistenza alla corrosione, la resistenza all'ossidazione, migliora la resistenza alle alte temperature (in combinazione con Mo), migliora le proprietà di idrogenazione ad alta pressione, e migliora la resistenza all'abrasione nei gradi ad alto tenore di

carbonio. I carburi di cromo sono duri e resistenti all'usura, difatti, il cromo è frequentemente utilizzato come elemento indurente (come il Ni) per produrre proprietà meccaniche superiori. [5] [6]

Il *cobalto (Co)* in lega presenta un contributo negativo alla temprabilità, aumenta la resistenza all'ammorbidimento con l'aumento della temperatura. Viene genericamente utilizzato nelle leghe magnetiche. [5]

Il *manganese (Mn)* è presente praticamente in tutti gli acciai in quantità dello 0,3% o più, dove funge essenzialmente da elemento disossidante e desolforante. Ha una tendenza alla macrosegregazione minore rispetto a qualsiasi altro elemento comune. Negli acciai ad alto tenore di carbonio favorisce la ritenzione dell'austenite dopo la tempra a causa del marcato effetto su Ms. L'aggiunta di manganese contribuisce alla resistenza e alla durezza dell'acciaio ma in misura minore rispetto al carbonio e, inoltre, influisce favorevolmente sulla forgiabilità e sulla saldabilità. Il manganese è un rinforzante in soluzione solida ed è molto efficace nell'aumentare la temprabilità, contribuisce però all'infragilimento da rinvenimento. Grandi quantità (>2%) determinano una maggiore tendenza alla fessurazione e alla distorsione durante la tempra. [5] [6]

L'aggiunta di *molibdeno (Mo)* produce acciai a grana fine, aumenta la temprabilità (leggermente più efficace del cromo e del tungsteno), migliora la resistenza alla fatica, aumenta la resistenza alle alte temperature e la resistenza allo scorrimento. Il molibdeno può indurre un indurimento secondario durante il rinvenimento degli acciai bonificati e migliora la resistenza allo scorrimento degli acciai bassolegati a temperature elevate. Gli acciai legati contenenti dallo 0,15 allo 0,30% di Mo, e/o V, riducono al minimo la suscettibilità dell'acciaio all'infragilimento da rinvenimento. Aumenta la resistenza alla corrosione ed è quindi ampiamente utilizzato con acciai al Cr altolegati e con acciai austenitici Cr-Ni. Contenuti elevati di Mo riducono la suscettibilità alla vaiolatura. Tende infine a ritardare la trasformazione perlite-austenite molto più di quanto non faccia per la trasformazione bainite-austenite, in questo modo la bainite può essere formata dal raffreddamento continuo di acciai contenenti molibdeno. [5] [6]

Il *nichel (Ni)* è un rinforzante e indurente della ferrite per effetto di soluzione solida. Contenuti di Ni >7% producono una struttura fortemente austenitica a seguito di tempra anche per composizioni ad alto contenuto di cromo. Gli acciai in lega di nichel hanno una resistenza e una tenacità superiori alle basse temperature (specialmente in acciai perlitico-ferritici), e buona duttilità. In combinazione con Cr produce acciai legati con maggiore temprabilità (lieve contributo), resistenza agli urti e resistenza alla fatica rispetto a quanto è possibile con gli acciai al carbonio. [3] [5]

Il *fosforo (P)* presenta un grande contributo alla temprabilità considerando i piccoli contenuti, genericamente, presenti nell'acciaio. Le principali variazioni apportate da questo elemento vanno dal rinforzo di acciai a basso tenore di carbonio al quale conferisce, inoltre, resistenza alla corrosione, migliora la lavorabilità in acciai ad alto tenore di zolfo, ed è un indurente molto efficace che può condurre ad infragilimento. [5]

Il *silicio (Si)* è uno dei due principali disossidanti utilizzati nella produzione dell'acciaio, pertanto, è quasi sempre presente all'interno degli acciai. Il silicio è un po' meno efficace del Mn nell'aumentare la resistenza e la durezza, ma generalmente compromette la lavorabilità e la formatura a freddo. Inoltre, aumenta la resistività elettrica, contribuisce alla resistenza all'ossidazione, e aumenta moderatamente la temprabilità. Il silicio ha solo una leggera tendenza a segregarsi, di solito è dannosa per la qualità della superficie negli acciai a basso tenore di carbonio e questa condizione è più pronunciata nei gradi risolforati a basso tenore di carbonio. Quando il contenuto di Si nell'acciaio è inferiore allo 0,3% wt, si dissolve completamente nella ferrite aumentandone la resistenza senza diminuire notevolmente la duttilità, oltre al 0,4% wt

si nota una marcata diminuzione della duttilità negli acciai al carbonio e aumenta la resistenza all'usura. Livelli di silicio elevati, usati negli acciai per molle, migliorano significativamente la resistenza all'abbassamento della molla (fenomeno di rilassamento che porta a una ridotta capacità di carico). [5] [6]

Il *titanio* (*Ti*) registra una caduta di solubilità in leghe ferritiche con precipitazione di composti fortemente indurenti. Piccole percentuali di titanio riducono sensibilmente il contenuto di carbonio nell'austenite, e con 1,5-2,0% wt Ti, gli acciai 0,5% C wt non hanno praticamente alcuna tendenza a temprarsi. Il contributo del titanio alla temprabilità può essere notevole, ma poiché può essere solubile in quantità minime, in presenza di notevole carbonio, l'effetto complessivo è generalmente negativo per via delle particelle di carburo persistenti che limitano la crescita del grano e quindi riducono la temprabilità. In sostanza preleva il carbonio dalla soluzione e riduce la durezza martensitica e la temprabilità negli acciai a medio cromo influenzando anche sulla resistenza alla corrosione, impedisce la formazione di austenite negli acciai ad alto contenuto di cromo, e infine è usato come agente indurente nelle leghe austenitiche. [5]

Il *tungsteno* (*W*) contribuisce in modo considerevole alla temprabilità dell'acciaio. In lega forma particelle di carburo dure resistenti all'abrasione, sviluppa durezza ad alta temperatura, e contribuisce alla resistenza allo scorrimento in alcune leghe per alte temperature. [5]

Il *vanadio* (*V*) è un eccellente elemento disossidante, formatore di carburo e raffinatore di grano, ma è molto costoso e scarsamente reperibile. Si dissolve in una certa misura nella ferrite prevenendo un'eccessiva crescita del grano e conferendone forza e tenacità. Il vanadio aumenta la resistenza alla fatica da un lato ma dall'altro aumenta la sensibilità all'intaglio, non ha invece alcun effetto apprezzabile sulla resistenza alla corrosione. Presenta un contributo marcato sulla temprabilità, l'aggiunta di vanadio fino a circa lo 0,05% wt aumenta la temprabilità dell'acciaio mentre aggiunte maggiori tendono a ridurre la temprabilità, probabilmente a causa della formazione di carburi di vanadio che hanno difficoltà a dissolversi nell'austenite. Fornisce altri importanti effetti alla lega come favorire la saldabilità, presentare indurimento secondario durante il rinvenimento (attraverso l'indurimento per precipitazione), aumentare la durezza a temperature elevate, e migliorare la resistenza all'abrasione. [5] [6]

Il *rame* (*Cu*) presenta una moderata tendenza alla segregazione, in percentuali superiori a 0,30% può causare un indurimento per precipitazione. È generalmente considerato un elemento dannoso nell'acciaio essendo associato a una grave mancanza di resistenza al calore (genericamente dannoso per le lavorazioni a caldo), inoltre influisce negativamente sulla qualità della superficie. Aumenta la temprabilità degli acciai bassolegati con intensità simile a quella del Ni, migliora la resistenza alla corrosione atmosferica (quando presente in concentrazione superiore a 0,20% wt), migliora le proprietà di trazione negli acciai legati e bassolegati, e se in concentrazione maggiore al 1% wt migliora la resistenza agli acidi HCl e H₂SO₄. [6]

Il *carbonio* (*C*) ha una moderata tendenza alla segregazione, segregazione più significativa di qualsiasi altro elemento di lega. Il carbonio è il principale elemento di tempra in tutti gli acciai, ad eccezione degli acciai inossidabili austenitici PH e degli acciai Maraging. La resistenza alla trazione, la durezza e la temprabilità aumentano all'aumentare del contenuto di C fino a circa lo 0,85% wt. Tuttavia, tenacità, duttilità e saldabilità diminuiscono con l'aumento del contenuto di C. [6]

2.2 Generazione di carburi negli acciai

I carburi si formano isotermicamente nell'austenite supersatura di carbonio alle giunzioni di un certo numero di grani. Indagini sperimentali hanno mostrato che la trasformazione dell'austenite in perlite, bainite o martensite è collegata in molti casi alla formazione di carburi

durante le fasi iniziali della trasformazione. La trasformazione prevede la redistribuzione diffusiva degli elementi di lega e del carbonio, con conseguente formazione di carburi speciali o cementite. La cementite è la fase stabile alle alte temperature di reazione e si forma durante le prime fasi della trasformazione, in essa la concentrazione degli elementi formatori è molto superiore alla loro concentrazione media nella lega. [1]

La quantità di carburi formati dipende da quanto il contenuto di carbonio in lega supera il valore eutettoidico. La generazione di carburi tende a concentrarsi nei bordi del grano generando una rete di carburi di ferro e altri carburi speciali aventi forme diverse, del tipo a forma di reti, come una dispersione di particelle o sferoidi, come grandi particelle grossolane o come pellicole superficiali. Le forme sono determinate dalla composizione chimica dell'acciaio, dal programma di trattamento termico e, ovviamente, dal contenuto di carbonio. I carburi, inoltre, possono formarsi all'interno dei grani, essi precipitano su piani all'interno dei grani e differiscono notevolmente dai carburi generatisi a bordo grano. Questi carburi presentano una forte tendenza all'orientamento e di solito hanno una forma cilindrica e una superficie liscia e a spirale. [7]

Le particelle di carburo insolubili sono semplicemente inclusioni dure inerti, all'equilibrio sarà una miscela di carburi speciali e cementite saturata con gli elementi di lega. La cementite, nonostante sia il primo carburo che si forma negli acciai, non è il carburo di equilibrio. La sua formazione è però cinematicamente favorita perché il suo meccanismo di crescita non richiede la diffusione a lungo raggio di soluti sostitutivi. Il passaggio dalla cementite al carburo di equilibrio può avvenire tramite una serie di altri carburi di transizione. In Figura 2.4 è mostrato il diagramma di stabilità dei carburi, lo schema identifica le tipologie di carburi che si osservano e i loro campi di stabilità. [5]

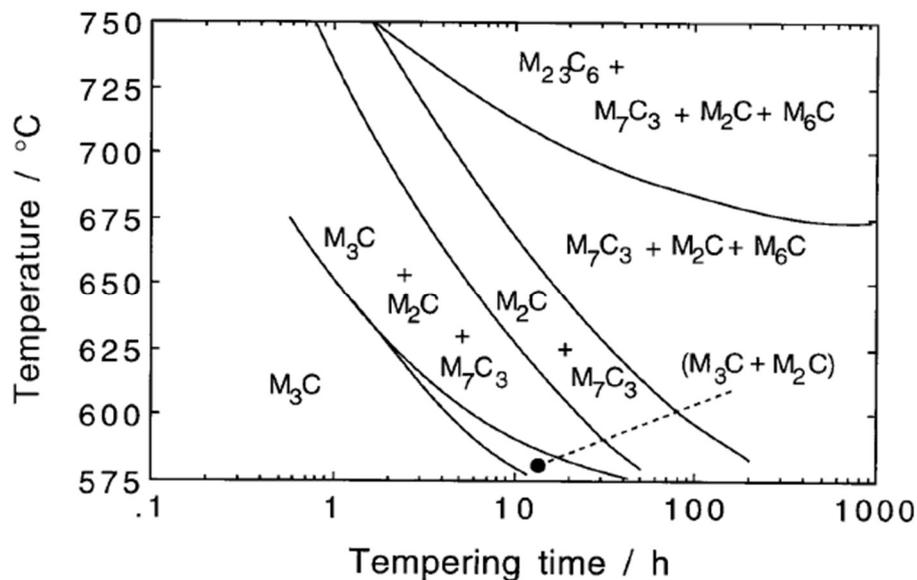


Figura 2.4: Diagramma di stabilità Baker-Nutting dei carburi che si osservano a fine rinvenimento.[5]

Durante il rinvenimento il primo carburo di lega che si forma è M_2C , i cui aghi precipitano indipendentemente dalla cementite. Si osserva anche la formazione del carburo M_7C_3 all'interfaccia tra la cementite arricchita di Cr e la ferrite. I carburi del tipo $M_{23}C_6$ prendono, inseguito, il posto di quelli M_2C che tendono a dissolversi. Sia $M_{23}C_6$ che M_7C_3 sono ad alte

temperature sostituiti in tutto, o in parte, dal carburo di equilibrio M_6C . Ad eccezione di M_2C i carburi di transizione sembrano precipitare in associazione con carburi preesistenti. [8]

Carburo M_3C . Presentano una complessa struttura cristallina ortorombica, dove M sta per un atomo di metallo o una combinazione di atomi di metallo (il carburo più comune risulta essere la cementite Fe_3C). Questo genere di carburo è predominante negli acciai bassolegati a basso tenore di carbonio in assenza di elementi resistenti che formano il precipitato duro (come W, V e Mo). Le sostituzioni più frequenti del Fe nella cementite vengono effettuata principalmente da Mn o Cr. Esistono altri tre carburi di ferro metastabili con lo stesso rapporto ferro-carbonio e sono il carburo di Hägg, percarburo di ferro (fase Fe_5C_2 o M_5C_2), il carburo Fe_7C_3 , e il carburo ϵ (formato durante il rinvenimento di alcune martensite ferrose ad alto tenore di carbonio). [6]

Carburo M_5C_2 . Sono stati osservati precipitare come carburi a forma di bastoncino durante il rinvenimento degli acciai al carbonio martensitici. È una fase monoclinica e sembra nucleare e sostituire preferenzialmente i carburi M_2C intraferrite di forma aghiforme. Questa sembra essere una fase termodinamicamente più stabile rispetto a M_2C . [6]

Carburo $M_{23}C_6$. $M_{23}C_6$ rappresenta una classe di carburi di lega singola, doppi e complessi contenenti ferro ed altri elementi formatori di carburi (esempi sono $Cr_{23}C_6$, $Mn_{23}C_6$, $(CrFe)_{23}C_6$, $(Fe_{21}Mo_2)C_6$, $(Fe_{21}W_2)C_6$ e $(FeMnVNbMoW)_{23}C_6$). I carburi $M_{23}C_6$ si formano facilmente in leghe con contenuto di Cr da moderato ad alto a temperature di invecchiamento basse. [6]

Carburo M_6C . È una classe che rappresenta i carburi doppi contenenti ferro ed altri elementi formatori come Mo e W (esempi sono Fe_4Mo_2C e $Fe_4(MoW)_2C$, Fe_4W_2C e $Fe_3(MoW)_3C$). Essi si formano quando il contenuto di Mo e/o W è maggiore a 6/8 %, tipicamente nell'intervallo da 815 a 980°C. Questo carburo può anche dissolvere quantità moderate di Cr, V e Co. È un carburo resistente a dissolversi durante austenitizzazione lasciando così particelle resistenti all'abrasione non disciolte che sono anche resistenti alla crescita durante il rinvenimento. Si osserva principalmente negli acciai rapidi e negli acciai inossidabili aventi concentrazioni di Mo maggiori al 6% wt. [6]

Carburo M_7C_3 . Questi carburi si formano spesso in leghe Fe-Cr-C o Fe-Cr-Ni-C dove le concentrazioni di carbonio sono alte, presentano una struttura esagonale e sono ricchi di cromo. [6]

Carburo M_2C . Presenta una struttura cristallina esagonale ed è ricco di W o Mo (esempi sono W_2C e Mo_2C). È un carburo che si dissolve nel Cr ma non nel Fe ed è principalmente associato all'indurimento secondario. Durante il rinvenimento tende a trasformarsi in M_6C o $M_{23}C_6$ e quindi non è comunemente presente negli acciai ricotti. [6]

Carburo MC. Sono carburi che si manifestano sempre se V è presente, mentre la loro formazione è favorita più dalla presenza di Mo che da W (esempi di questo carburo sono VC, V_4C_3 , NbC, TiC, (Ti, Nb)C, e TaC). I carburi MC sono una delle principali fonti di carbonio per le successive reazioni di trasformazione durante il trattamento termico e il servizio. Negli acciai per cuscinetti al vanadio i precipitati fini di MC (o VC) contribuiscono principalmente all'indurimento secondario e alla loro elevata resistenza al rinvenimento. [6]

Generalmente, la sequenza di precipitazione del carburo in tutti gli acciai durante l'invecchiamento della martensite può essere scritta come $M_3C \rightarrow MC + M_2C + M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6 \rightarrow M_6C$. [6]

In Tabella 2.2 è mostrato un riassunto dei carburi identificabili in acciai pre- e post-rinvenimento.

Tabella 2.2: Carburi osservabili in acciai pre e post rinvenimento. [6]

Carbide	Crystal System	Fe, M/C	Reference
κ	Hexagonal $a = 6.9$ $c = 4.8$ Å	1.37	Deliry (1965) Pomey (1966)
ϵ	Hexagonal $a = 2.735$ $c = 4.339$ Å	2.4–3	Jack (1950, 1951) Hofer <i>et al.</i> (1949)
χ	Monoclinic $a = 11.563$ $b = 3.573$ Å $c = 5.058$ $\beta = 97.44^\circ$	2.2 or 2.5	Hägg (1934)
η	Orthorhombic $a = 4704$ $b = 4.318$ Å $c = 2.830$	2	Hirotsu and Nagakura (1972)
Fe_3C	Orthorhombic $a = 4.525$ $b = 5.087$ Å $c = 6.743$	3.0	
M_7C_3	Orthorhombic $a = 4.526$ $b = 7.010$ Å $c = 12.142$	7/3	Morniroli <i>et al.</i> (1983)
$(Fe, Si)C_x$	Orthorhombic $a = 8.8$ $b = 9.0$ $c = 14.4$ Å		Konoval <i>et al.</i> (1959)
$(Fe, Si)C_x$	Orthorhombic $a = 6.5$ $b = 7.7$ $c = 10.4$ Å		Schissler <i>et al.</i> (1975)
$(Fe, Si, Mn)C_x$	Orthorhombic $a = 14.8$ $b = 11.4$ $c = 8.5$ Å		Schissler <i>et al.</i> (1975)
$M_{23}C_6$	Cubic F $a = 10.621$ Å	23/6	
M_6C	Cubic F $a = 11.082$ Å	6	
c	Triclinic $a = 6.38$ $b = 5.05$ $c = 4.59$ Å $\alpha = 90.0^\circ$ $\beta = 70.1^\circ$ $\gamma = 84.7^\circ$		Sandvik (1982b)

2.2.1 Influenza degli elementi alliganti sulla generazione di carburi

Gli elementi di lega agiscono come stabilizzatori di ferrite (α) o austenite (γ) e hanno affinità o repulsione per il carbonio negli acciai. In Figura 2.5 sono illustrate la tendenza del comportamento degli elementi tipicamente contenuti negli acciai da cementazione nei confronti del carbonio. Quegli elementi attraenti per il carbonio sono spesso indicati come formatori di carburo, mentre quelli repellenti per il carbonio sono talvolta indicati come grafitizzanti. [7]

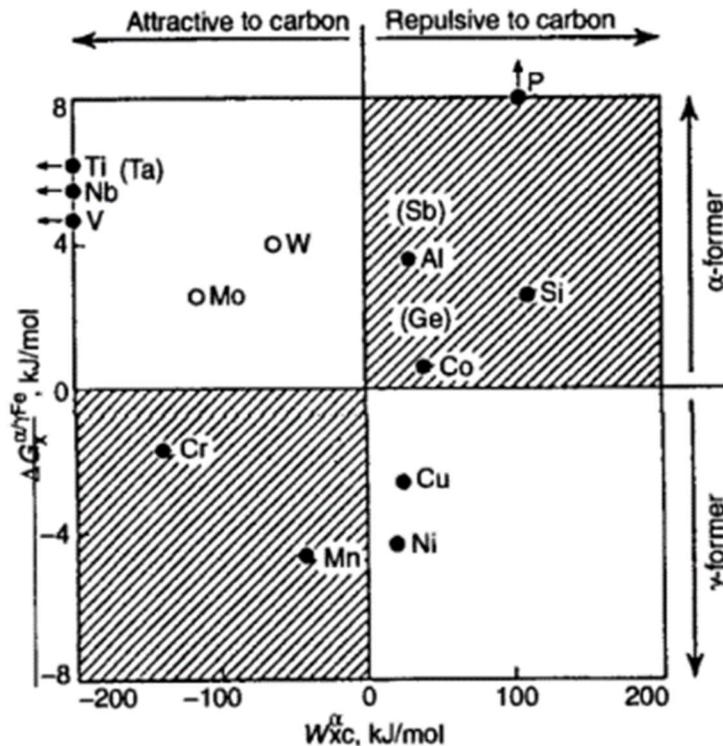


Figura 2.5: Comportamento dei comuni elementi alliganti delle leghe ferrose con il carbonio. [7]

Elementi come *alluminio*, *silicio*, e *nichel* hanno una bassa tendenza alla formazione dei carburi, favoriscono però il processo di grafitizzazione. Di questi, il silicio, ha la tendenza a inibire la formazione di carburi a bordo grano, a sopprimere la crescita di carburi massicci e a favorire la precipitazione dei carburi tipo M_2C ; oltretutto ha la tendenza ad essere respinto dalla fase carburo durante il rinvenimento della martensite. Il *fosforo* ha una tendenza nulla nella formazione dei carburi, in lega però tende a respingere il carbonio dal reticolo del ferro. Il *manganese* non è un potente formatore di carburi e tende a distribuirsi tra i carburi e la matrice, infine non stimola la nucleazione omogenea di cementite massiccia nell'austenite ma promuove la creazione di reti di cementite. Un aumento della concentrazione di manganese accelera la precipitazione di carburi de tipo M_7C_3 . Il *cobalto* ha una tendenza simile al *ferro* per la formazione di carburi. Il *titanio* registra la più alta tendenza alla formazione di carburi solo inferiore al *niobio*. Di seguito sono analizzati più in dettaglio gli elementi più frequenti ed influenti negli acciai nella generazione dei carburi. [1] [5] [7] [8]

Cromo. Ha una tendenza alla formazione dei carburi maggiore del manganese ma minore del tungsteno, favorisce la formazione di carburi sferoidali, rende più difficile l'ingrossamento della cementite durante il raffreddamento e accelera la formazione dei carburi del tipo $M_{23}C_6$. I carburi di cromo sono duri e resistenti all'usura. La Figura 2.6 mostra le diverse fasi di carburo che si possono incontrare negli acciai al cromo ricotti a seconda delle varie percentuali di concentrazione.

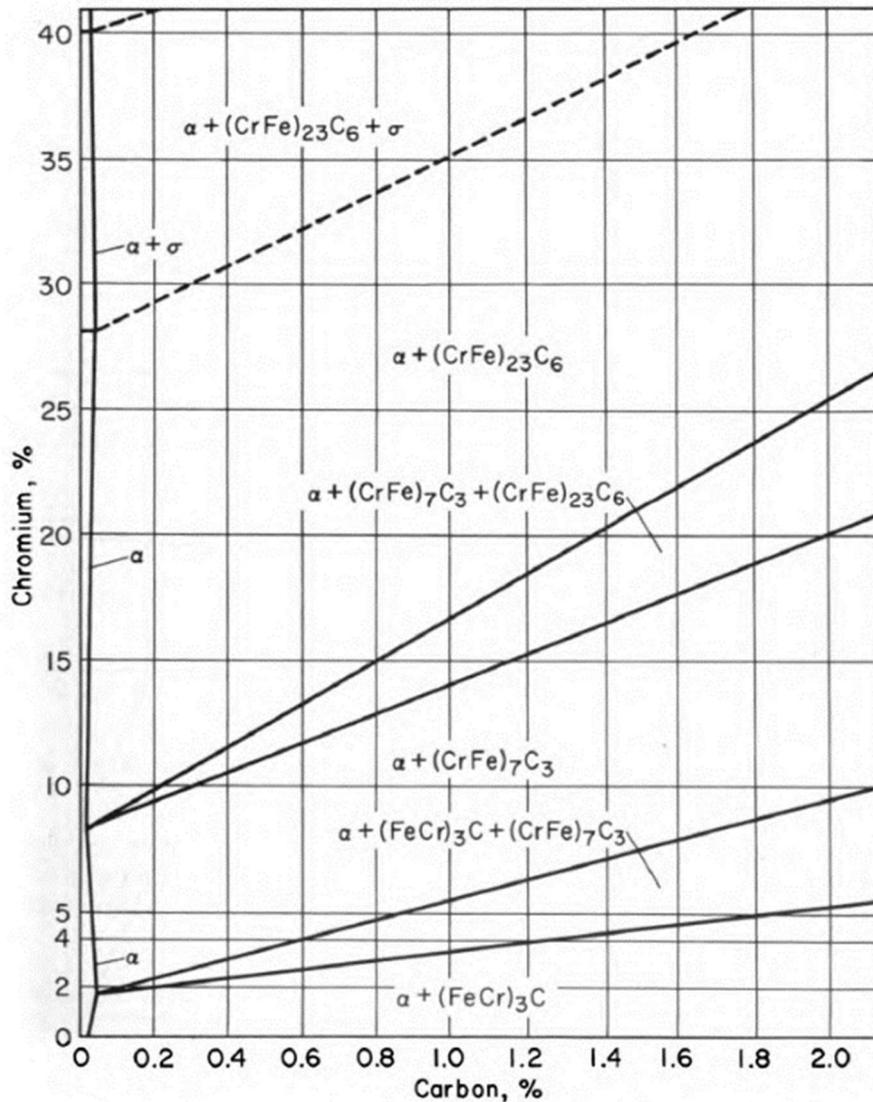


Figura 2.6: Diagramma di stabilità per una lega Fe-C-Cr. [5]

I carburi che si generano con questo elemento sono la cementite ortorombica $(FeCr)_3C$ contenente fino al 15% wt di Cr, $(CrFe)_7C_3$ trigonale contenente un minimo del 36% wt di Cr, $(CrFe)_{23}C_6$ cubico contenente un minimo del 70% wt di Cr. I carburi complessi di cromo-ferro vanno lentamente in soluzione in austenite, pertanto, è necessario un tempo più lungo in temperatura per consentire la soluzione prima che venga effettuata la tempra. Negli acciai al cromo con 0,4% C e 4,8% Cr wt durante le fasi iniziali di decomposizione dell'austenite, nell'intervallo di temperatura tra Ac_1 e $550^\circ C$, si osserva la formazione del carburo trigonale $(Cr,Fe)_7C_3$ con un contenuto di cromo superiore al 30% wt. In un acciaio con 0,4% C e 16% Cr wt il carburo $(Fe,Cr)_{23}C_6$ è stabile, questo carburo si forma durante le fasi iniziali della trasformazione nell'intervallo di temperatura $700-770^\circ C$. Nell'intervallo $600-650^\circ C$ si forma invece una miscela dei carburi $(Cr,Fe)_{23}C_6$ e $(Fe,Cr)_7C_3$. [1] [5] [7] [8]

Molibdeno. Il molibdeno ha una forte tendenza alla formazione di carburi, aumenta la solubilità del carbonio nell'austenite riducendo così la quantità di fase di carburo, e favorisce la formazione di carburi sferoidali. L'elemento tende a distribuirsi tra i carburi e la matrice, il che è importante perché preserva una certa misura di temprabilità.

La presenza di carburi speciali negli acciai ricotti al molibdeno-carbonio per le diverse composizioni è mostrata in Figura 2.7. Negli intervalli ordinari di composizione si incontra solo un caburo speciale, il $(\text{FeMo})_6\text{C}$.

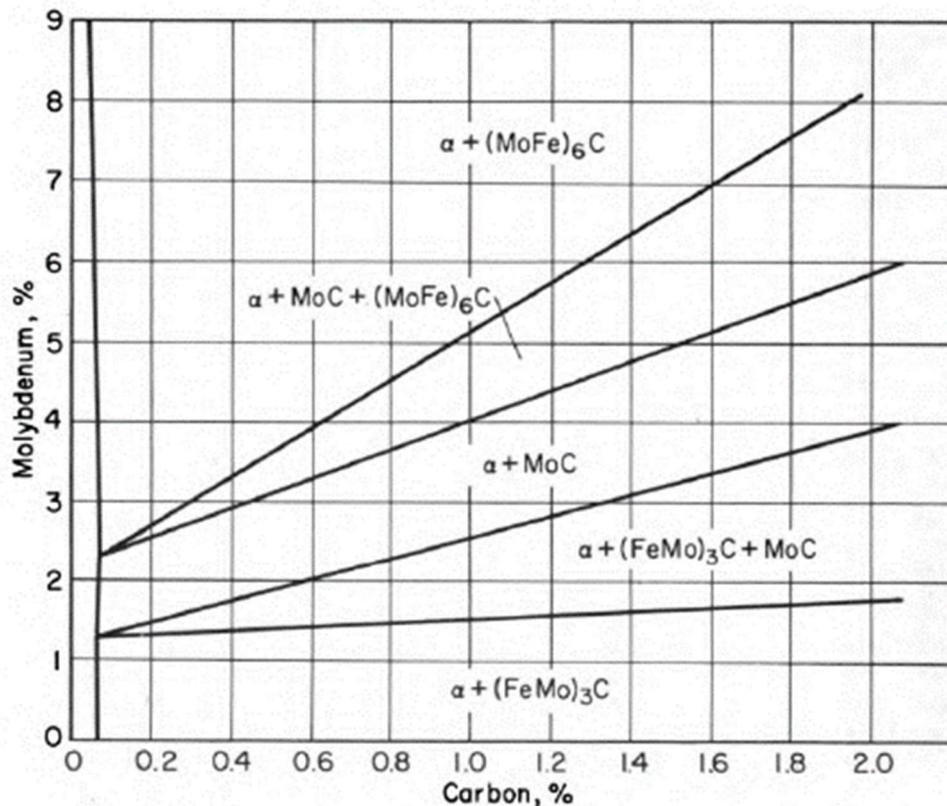


Figura 2.7: Diagramma di stabilità per una lega Fe-C-Mo. [5]

È stato accertato che nelle fasi iniziali della trasformazione austenite-perlite a temperature comprese tra $600-700^\circ\text{C}$ in acciai contenenti $0,5-0,7\%$ C e oltre $0,5\%$ Mo wt, si generano carburi speciali cubici a facce centrate $(\text{Fe},\text{Mo})_23\text{C}_6$ contenenti più del 3% di Mo. A temperature di trasformazione inferiori a 570°C compare una miscela di $(\text{Fe},\text{Mo})_23\text{C}_6$ e Fe_3C . [1] [5] [7] [8]

Tungsteno. Il tungsteno ha una forte tendenza alla formazione di carburi poco maggiore del molibdeno, e il carburo speciale (come quello del molibdeno) si oppone al rammollimento durante il rinvenimento. La Figura 2.8 mostra il diagramma di stabilità per una lega ferro-tungsteno-carbonio. [1] [5] [7] [8]

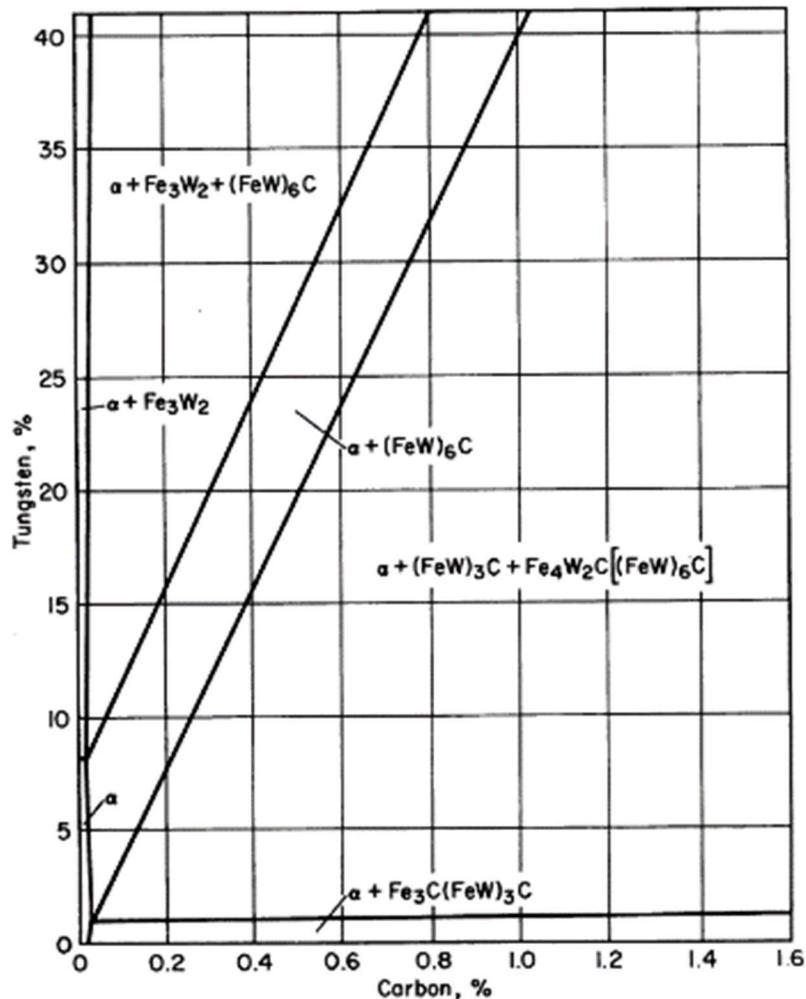


Figura 2.8: Diagramma di stabilità di una lega Fe-C-W. [5]

Il carburo $(FeW)_6C$ è quello che si incontra spesso negli acciai rapidi assieme ai carburi di cromo e vanadio. In un acciaio contenente 0,4% C e 2,3% W wt, durante la fase iniziale della reazione austenite-perlite che si sviluppa nell'intervallo di temperatura tra A_{c1} e $600^\circ C$, si forma $(Fe,W)_{23}C_6$ contenente il 3-4% wt di W. Nella regione della bainite la cementite appare come $(Fe,W)_3C$ nell'intervallo di temperatura $350-400^\circ C$ e contiene 0,5-0,7% wt W; risultati simili sono stati ottenuti in un acciaio 1% C - 0,8% W wt. In un acciaio 0,4% C, 1,5% W wt, la miscela di carburi WC+ Fe_3C è stabile, durante le fasi iniziali della trasformazione in questa lega il carburo $(Fe,W)_{23}C_6$ si forma direttamente dall'austenite nella miscela stabile WC+ Fe_3C solo dopo ricottura prolungata (200-250 ore) a $650^\circ C$. [1] [5] [7] [8]

Vanadio. Il vanadio ha una alta tendenza alla formazione di carburi seconda solo al titanio e al niobio. Il diagramma ferro-vanadio-carbonio, in Figura 2.9, mostra i composti di equilibrio per differenti concentrazioni, risulta però incompleto per l'assenza della fase σ basata su FeV.

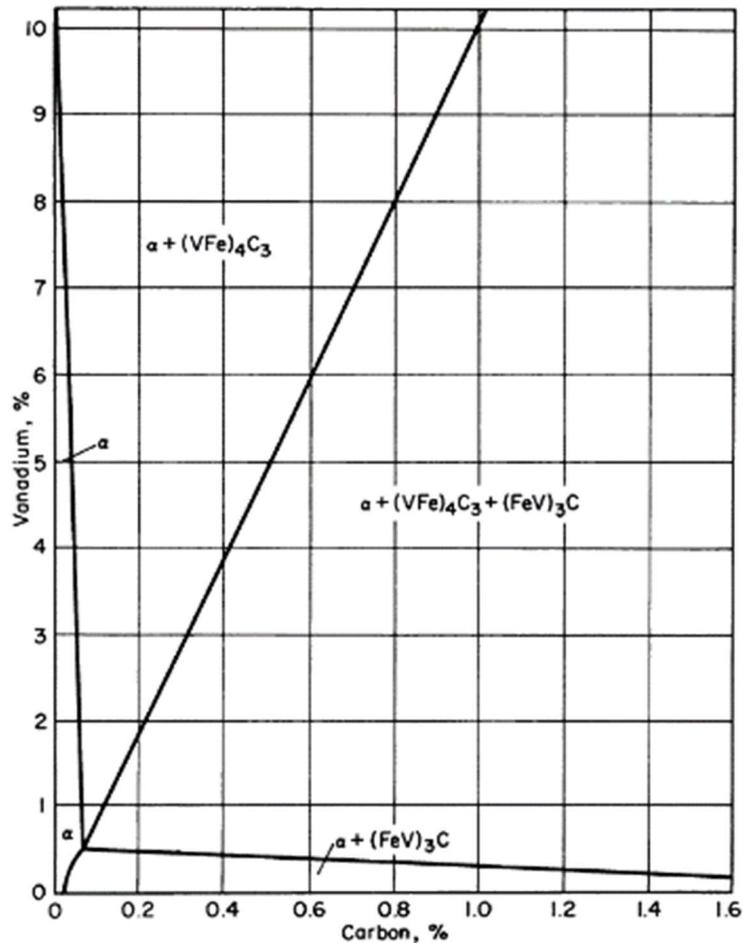


Figura 2.9: Diagramma di stabilità di una lega Fe-C-V. [5]

In un acciaio contenente 0,8% C e 1,8% V wt e nell'intervallo di temperatura di 700-500°C, durante la fase iniziale della trasformazione austenite-perlite si forma il carburo VC. [1] [5] [7] [8]

2.2.2 Influenza sulle proprietà meccaniche del materiale

I carburi generano ampi effetti sulle proprietà della lega ospitante in modo simile se questa fase sia formata esclusivamente da cementite o un mix di cementite e carburi speciali. Le caratteristiche dei carburi precipitati maggiormente influenti sono la quantità, la forma e la loro dispersione. Si può stabilire che:

- Tanto più grossolane sono le particelle di carburo tanto meno influenzano la resistenza;
- Le dispersioni lamellari contribuiscono alla resistenza con minore plasticità;
- Le particelle di carburo sferoidale non generano grosse modificazioni sui valori di durezza e resistenza;
- I carburi intergranulari rendono molto fragile l'acciaio;
- I carburi in lega, sia del tipo cementite che del tipo speciale, hanno essenzialmente la stessa influenza sulle proprietà di trazione e impatto a temperatura ambiente, possono però esercitare effetti diversi su proprietà come l'abrasione resistenza. [5]

Influenza sulla durezza. La durezza di qualsiasi fase di carburo è maggiore di quella della martensite-austenite in cui risiede, ma poiché la quantità di carburo (sotto forma di carburi reticolari e/o sferoidali) è normalmente inferiore a circa il 10%, è improbabile che la durezza sia notevolmente aumentata. In altre parole, un test di durezza di routine potrebbe non indicare prontamente la presenza di carburi. Microstrutture con carburi a bordo grano sono significativamente più dure di quelle contenenti una dispersione di piccoli carburi sferoidali. [7]

Influenza sugli stress residui. Strutture di carburi reticolari stimolano la generazione di stress residui superficiali di trazione, mentre forme di carburi sferoidali producono in superficie stress residui di compressione. [7]

Influenza sulla fatica flessionale. Si ritiene che le reti continue di carburi riducano la resistenza alla fatica a flessione, mentre le reti parziali non hanno un effetto dannoso. [7]

Influenza sulla fatica da contatto. I test di fatica da contatto indicano che le strutture contenenti carburo sono migliori in regime di alta sollecitazione/basso ciclo. Nel regime a bassa sollecitazione/alto ciclo le reti di carburo hanno un effetto negativo sulla resistenza alla fatica da contatto. La vita più lunga di esercizio si osserva per superfici contenenti carburi sferoidali abbastanza grandi. [7]

Influenza sull'usura. I carburi sono composti duri e intermetallici, pertanto, ci si aspetta che quantità sufficienti forniscano resistenza all'usura abrasiva (dovuta alla loro durezza) e resistenza all'usura adesiva (dovuta alla loro natura intermetallica) alla superficie che li contiene. Generalmente, più carburo contiene una superficie, più migliora la resistenza all'usura in maggior modo se i carburi presentano delle forme globulari o sferoidali. [7]

3. Additive manufacturing

L'Additive Manufacturing (AM) è una tecnologia che consente di costruire parti incorporando materiale strato su strato, per ottenere una forma tridimensionale anche complessa. Pertanto, è considerata una tecnologia additiva, in contrasto con le tecnologie sottrattive come la lavorazione meccanica. Nell'additive manufacturing un modello 3D digitale viene trasmesso a una macchina che costruisce il componente 3D utilizzando diverse tecniche. Il numero di tecnologie disponibili è vasto e i diversi processi possono essere suddivisi in molti modi, ad esempio in base alla fonte di energia utilizzata, al materiale di partenza (polvere, filo, fogli o liquidi) o al modo in cui il materiale è consolidato (incollaggio, fusione, ecc.). La maggior parte dei processi di produzione additiva utilizzati per generare componenti metallici si basano sul consolidamento delle particelle di polvere. [9]

Le tecnologie di produzione additiva utilizzando polveri metalliche si possono suddividere in tecnologie *powder-bed* e tecnologie *powder-fed*, come illustrato in Figura 3.1.

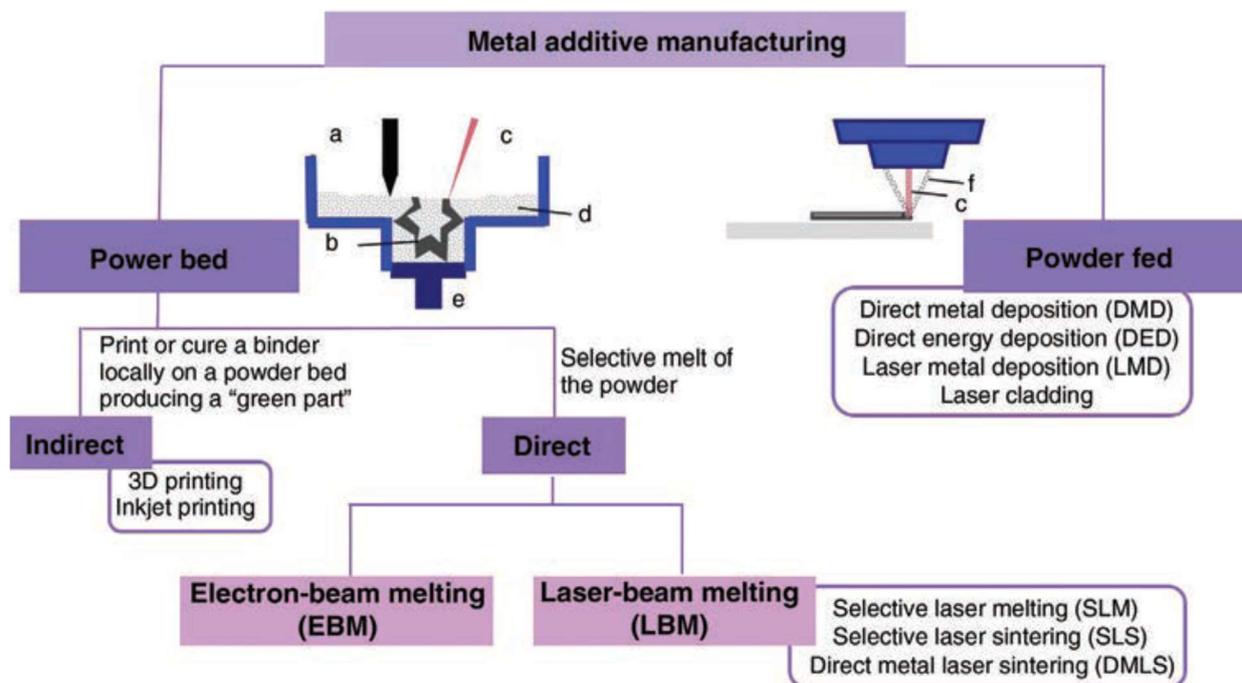


Figura 3.1: Schema delle tecnologie AM utilizzando polveri. [9]

I processi *powder-bed* si basano sull'applicazione di uno strato di polvere su di un substrato, il quale viene consolidato localmente fondendo le particelle (metodi diretti) o legandole insieme (metodi indiretti) come una fetta 2D. In seguito, un secondo strato di polvere viene applicato e consolidato sopra il primo. Il processo viene ripetuto fino a quando la parte è completamente costruita incorporata nel letto di polvere. Nelle tecnologie dirette un raggio di energia (laser o fascio di elettroni) viene utilizzato per fondere selettivamente lo strato di polvere. Nelle tecnologie a raggio laser (Direct Laser Melting, DLM) l'energia fornita dal laser viene assorbita dal materiale, fondendolo e solidificandolo rapidamente. Nelle tecnologie a fascio di elettroni (Electron Beam Melting, EBM) la lavorazione avviene in una camera sottoposta a vuoto (10^{-3}

Pa o inferiore) e il letto di polveri è fuso dal fascio elettronico, qui l'intero letto di polveri viene preriscaldato sino ad una temperatura ottimale (temperatura dipendente dal materiale utilizzato, fino ad un massimo di 1100°C) per garantirne la conduttanza elettrica ed evitare effetti di accumulo di carica. I componenti prodotti attraverso EBM presentano una concentrazione di tensioni residue altamente inferiore a quella registrata dai processi a fascio laser. Le tecnologie indirette depositano un legante su un letto di polvere, o polimerizzano il legante localmente, producendo una "parte verde" simile a ciò che si ottiene attraverso i processi MIM. Il verde viene successivamente decerato e sinterizzato, talvolta anche infiltrato per ottenere parti completamente dense. Questo processo è noto come 3D-printing, sebbene la stampa 3D sia un termine ora utilizzato anche per le tecnologie DLM ed EBM. Questo processo avviene a temperatura ambiente e non necessita di strutture di sostegno in quanto la parte viene sostenuta dal letto di polvere durante il processo di costruzione. Poiché è un processo isoterma in tutte le fasi, la distorsione e le tensioni residue sono meno problematiche rispetto alle varianti dirette. [9]

Nei sistemi *powder-fed* il materiale in polvere scorre attraverso un ugello venendo fuso e depositato esattamente in aree, indicate dal software, per la costruzione della parte. Queste tecnologie offrono una maggiore produttività (grazie alle elevate velocità di deposizione), un migliore utilizzo del materiale e la capacità di produrre parti più grandi rispetto ai processi a letto di polvere. Poiché consentono di aggiungere materiale a una parte già esistente possono essere utilizzate per riparare componenti metallici o aggiungere nuove funzionalità, con materiale simile o differente a quello di base. Al contrario, le tecniche *powder-bed* sono adatte per la costruzione di parti di alta precisione e caratteristiche più complesse che non possono essere riprodotti con tecniche *powder-fed*. [9]

Le tecnologie di Additive Manufacturing offrono una libertà di progettazione impareggiabile unita alla possibilità di lavorare con un'ampia gamma di materiali. Consentono, inoltre, sia la prototipazione che la produzione diretta di parti complesse. Le applicazioni si trovano in molti settori diversi come aerospaziale, energetico, automobilistico, medico, utensileria e beni di consumo. [9]

3.1 Processi Powder-Fed

I processi *powder-fed* utilizzano materiale metallico sotto forma di polvere per generare dei componenti tridimensionali utilizzando un principio di funzionamento molto simile tra le diverse tecnologie. La fusione della polvere avviene attraverso l'utilizzo di una fonte di energia ad alta densità a cui segue la deposizione diretta in sito di lavoro. Alcuni dei processi raggruppati in questa famiglia possono prevedere l'apporto, anziché della polvere metallica, di un filo fornito da una bobina esterna. Le principali fonti energetiche sono attraverso [10]:

- fascio laser, sistemi più comuni che forniscono una fonte di calore focalizzata con uno spot size fino a frazioni di millimetro e non necessitano del vuoto ma un'atmosfera schermante all'ossidazione;
- fascio elettronico, sistemi meno comuni che forniscono dimensioni inferiori dello spot size e migliore definizione del fascio ma richiedono il vuoto per evitare l'effetto di attenuazione degli elettroni;
- arco al plasma, sistemi poco frequenti ma che offrono una velocità di deposizione molto maggiore rispetto ai sistemi a fascio laser ed elettronico ma producono una bassa precisione dovuta alle dimensioni dello spot size.

Nel sistema Direct Energy Deposition (DED) l'alimentazione avviene tramite l'utilizzo di materiale metallico sotto forma di filo o polvere; la fonte energetica può essere un laser, dai cui

deriva il processo DLD, fascio di elettroni da cui deriva il processo DED-EB, o archi al plasma da cui deriva il processo PDM. La configurazione DED-EB genericamente registra densità ed efficienza energetica superiori rispetto a quelle della configurazione DLD. Il sistema di alimentazione (testa di deposizione), costituita da un singolo ugello di spruzzatura o da più ugelli, può essere in linea con il fascio ad alta energia. In questo caso, essendo il materiale di alimentazione immesso tramite la fonte di calore, ciò concede una buona flessibilità maggiore rispetto ai sistemi a letto di polvere. In Figura 3.2 è mostrato uno schema della configurazione DLD. [10] [11] [12]

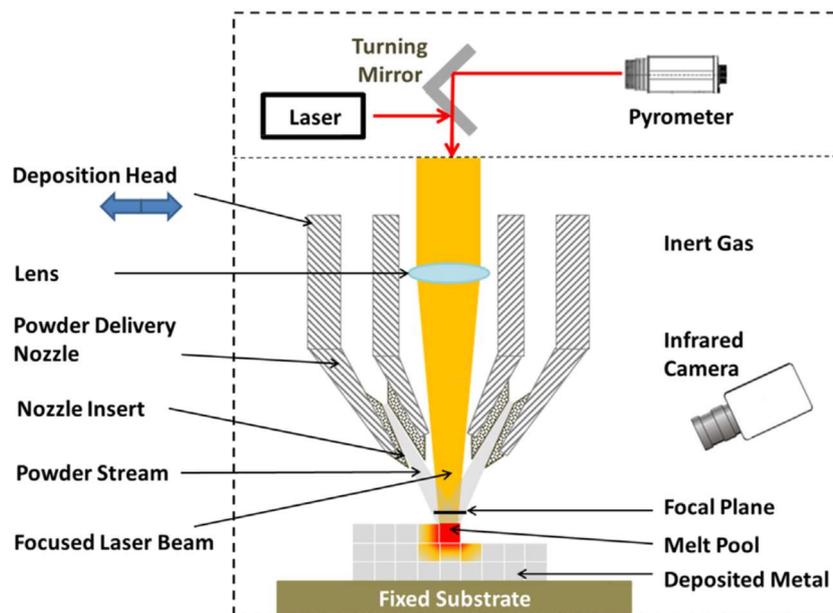


Figura 3.2: Schematizzazione della configurazione DLD. [11]

Quando il materiale di apporto viene depositato il fascio fornisce energia termica sufficiente per fonderlo lungo il percorso di deposizione, una volta completata la deposizione di un singolo strato la piastra di costruzione si sposta tramite un sistema di controllo numerico computerizzato (CNC) rispetto alla testa di deposizione e il processo viene ripetuto. L'adesione tra gli strati è garantita per mezzo della tensione superficiale, mentre il metallo depositato è tenuto in posizione dagli strati solidificati adiacenti. La deposizione dei layer crea un processo di raffreddamento irregolare tra i diversi strati, ciò può comportare una variazione delle proprietà meccaniche all'interno del componente. Il raffreddamento è influenzato dalla sovrapposizione verticale e orizzontale tra gli strati che influenza anche l'adesione tra di essi. Il processo utilizza spesso un gas inerte protettivo come argon, elio o azoto che circondando il bagno fuso prevenendone l'ossidazione delle parti. Per questo le proprietà meccaniche dei componenti prodotti con il processo a laser sono solitamente superiori a quelle ottenute con altri processi convenzionali. Le polveri utilizzate possono variare in termini di dimensioni e forma e in funzione della tecnologia di produzione, per la maggior parte delle applicazioni DED le polveri hanno dimensioni maggiori rispetto a quelle utilizzate nei processi powder-bed, presentano infatti una dimensione tipica compresa tra 10 e 150 micron aventi forma genericamente sferica. Altre tecnologie sono emerse in seguito prendendo spunto da quella DLD, alcune di queste tecnologie sono: laser cladding o laser metal deposition (LMD), laser direct casting, direct metal deposition (DMD), formatura laser/lavorazione "Lasform", consolidamento laser a forma libera, deposizione diretta di metallo/materiale assistito da laser (DMLS), deposizione di

metallo multidirezionale basata su laser, laser aided direct rapid manufacturing (LADRM), processo di produzione assistito da laser, formatura rapida laser, deposizione fusa di metalli, formatura laser di metalli, modellazione di deposizioni laser di metalli e la produzione laser-aumentata (LAM). [11] [12]

Una modalità operativa leggermente differente è prevista nel processo Direct Metal Deposition (DMD) in cui la fonte energetica, sufficiente a fondere il materiale metallico, è focalizzata sulla superficie del substrato per formare un piccolo melt pool dove viene proiettato il materiale di apporto sotto forma di polvere o filo. Per creare la geometria desiderata il substrato viene manipolato utilizzando un sistema di posizionamento controllato da computer (CNC). In Figura 3.3 è schematizzato la configurazione del sistema DMD. [10] [13]

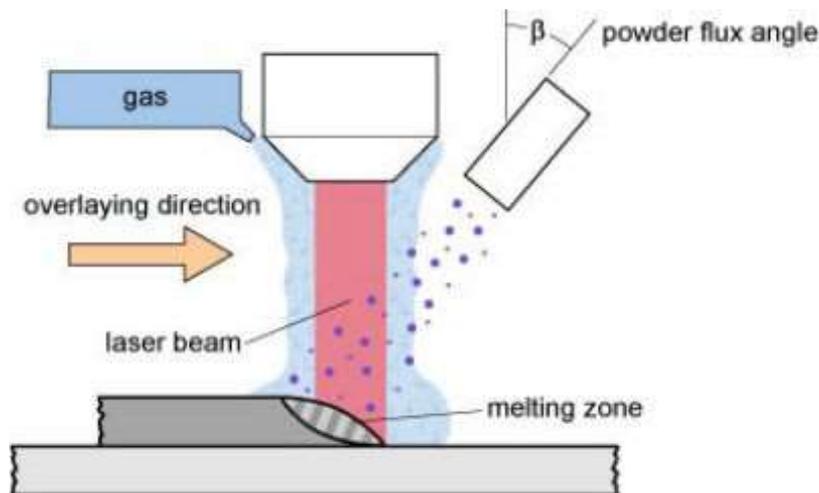


Figura 3.3: Schematizzazione della configurazione DMD. [10]

I vantaggi delle tecnologie powder-fed includono la flessibilità di movimentazione, la possibilità di utilizzare substrati molto grandi, e l'applicazione nelle riparazioni (come nel caso del Laser Cladding). [10]

I maggiori limiti di queste tecnologie risiedono, invece, nella scarsa finitura superficiale (correggibile utilizzando una lavorazione aggiuntiva), nella risoluzione piuttosto bassa dipendente dal diametro del raggio laser, nella possibile generazione di difetti come crepe o porosità indotte dalla mancata adesione tra gli strati, e dalla scarsa efficienza energetica del processo. La polvere assorbe e disperde la radiazione elettromagnetica incidente determinando l'attenuazione del laser, l'assorbimento è influenzato dalla stabilità del melt pool, dalla morfologia, dal materiale e dall'ossidazione. Un surriscaldamento può indurre ebollizione, influenzando così il trasferimento di calore di solidificazione e la stabilità del bagno di fusione. La formazione di tensioni residue è una problematica riscontrata prevalentemente nei sistemi utilizzando, come fonte termica, un laser; ciò può verificarsi a causa di elevati gradienti termici tra strati adiacenti e indurre deformazioni nel pezzo. Inoltre, i processi alimentati a filo genericamente richiedono un grado di controllo maggiore rispetto ai processi alimentati con la polvere per la loro suscettibilità alle vibrazioni. [11]

Questi processi possono essere utilizzati per la produzione di una ampia varietà di materiali metallici come superleghe a base di nichel (le alte velocità di raffreddamento limitano la misura in cui possono formarsi i precipitati, limitando la possibile resistenza senza post trattamenti termici), acciai inossidabili, acciaio per utensili H13, leghe di titanio (necessaria schermatura dai gas ossidanti), cromo, tungsteno e persino ceramici. [10] [11] [13]

L'applicazione industriale di questi processi prevede potenzialità nella prototipazione rapida di parti metalliche, produzione di parti complesse e personalizzate, rivestimento/riparazione di componenti generati in metalli preziosi e fabbricazione/riparazione in località difficilmente accessibili o logisticamente deboli. [10] [11]

3.2 Powder-Bed Indiretto: Three-Dimensional Printing (3DP)

Nel processo di stampa tridimensionale (3DP) una testina di stampa deposita un materiale legante organico (o inorganico) su uno strato di polvere polimerica, ceramica o metallica, seguendo una serie di step come mostrato in Figura 3.4. [4]

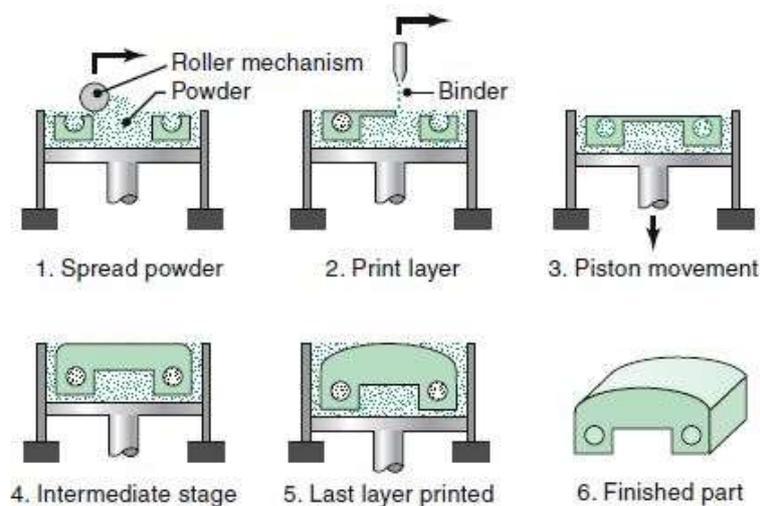


Figura 3.4: Ciclo produttivo della tecnica 3DP. [4]

Un pistone che supporta il letto di polvere viene abbassato in modo incrementale e ad ogni passaggio uno strato viene depositato, e quindi fuso e depositato dal legante. La stampa tridimensionale consente una notevole flessibilità nei materiali e leganti utilizzati, i materiali in polvere comunemente usati sono miscele di polimeri e fibre, sabbia da fonderia e metalli (tra i quali si menzionano acciai inossidabili, alluminio e titanio). Le parti prodotte attraverso il processo 3DP sono alquanto porose e quindi con basse proprietà meccaniche. La stampa tridimensionale di polveri metalliche può anche essere combinata con processi di sinterizzazione e infiltrazione per produrre parti completamente dense. In questo caso la parte generata subisce una sinterizzazione con lo scopo di bruciare il legante e sinterizzare parzialmente le polveri metalliche così da migliorarne l'adesione. Infine, il componente viene infiltrato con un materiale compatibile, chimicamente e termicamente, per chiudere le porosità aperte. I materiali di infiltrazione tipicamente utilizzati sono rame e bronzo, essi forniscono buone capacità di trasferimento del calore e resistenza all'usura. [4]

Il processo 3DP è stato inizialmente sviluppato come mezzo per la prototipazione rapida riducendo tempi e costi di produrre dei prototipi, viene infatti usata nelle industrie automobilistiche e aerospaziali. Altre applicazioni si riscontrano nel campo della medicina, edilizia, e nel mondo dell'arte e gioielleria. Nel campo della medicina si va dalla biostampa, in cui biomateriali come cellule e fattori di crescita vengono combinati per creare strutture simili a tessuti naturali, alla costruzione di dispositivi medici come le protesi, anche in metallo. Grazie alle capacità della stampa 3D di creare superfici porose, questi tipi di impianti si integrano più

facilmente con le ossa naturali del paziente, consentendo loro di crescere nell'impianto. Le applicazioni di stampa 3D utilizzate nell'edilizia includono l'estrusione (calcestruzzo/cemento, cera, schiuma e polimeri), l'incollaggio a polvere (legame polimerico, legame reattivo, sinterizzazione) e la saldatura additiva. I vantaggi introdotti nel campo edile da questa tecnologia includono una maggiore complessità e precisione, una costruzione più rapida, costi di manodopera inferiori, una maggiore integrazione funzionale e meno sprechi. Nella gioielleria le stampanti 3D consentono ai produttori di sperimentare design non possibili con i metodi tradizionali di creazione di gioielli consentendo, anche, la produzione di singoli pezzi unici di gioielleria o pezzi personalizzati ad un costo molto inferiore. [14]

3.3 Powder-Bed Diretto: Laser-Beam Melting (LBM)

Le tecnologie LBM, tra cui si citano Selective Laser Melting (SLM), Selective Laser Sintering (SLS), e Direct Metal Laser Sintering (DMLS), sono processi basati sulla sinterizzazione di polveri metalliche e non metalliche selettivamente per generare un singolo oggetto. Gli elementi di base in questo processo sono mostrati in Figura 3.5a e 3.5b. [4]

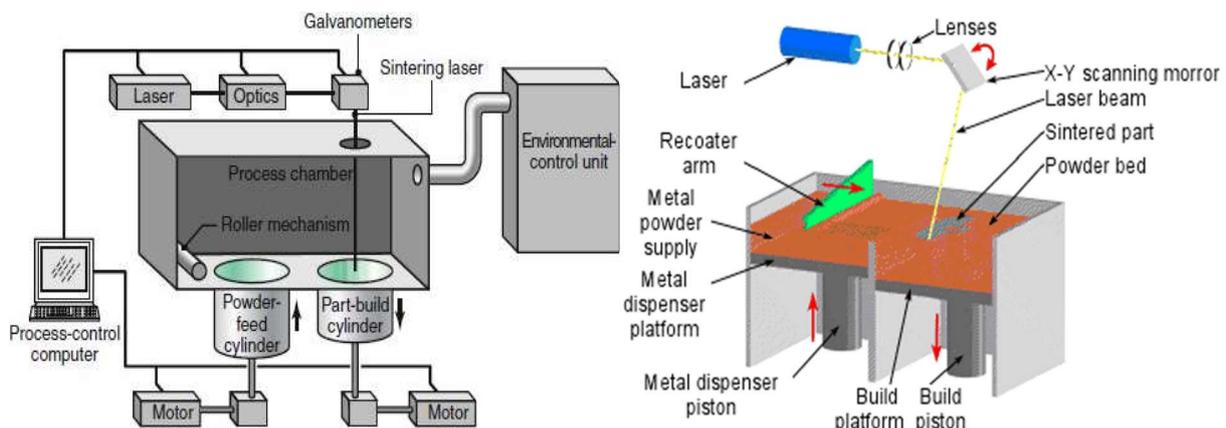


Figura 3.5 a e b: Schematizzazione del processo LBM, le immagini rappresentano il processo con diversi sistemi di dosaggio.[15] [16]

Il principio di funzionamento si basa sulla fusione graduale di strati ultrafini di polvere metallica mediante un raggio laser consentendo, così, una rapida produzione di parti metalliche completamente funzionali direttamente da dati CAD 3D. I dati della sezione bidimensionale del componente vengono inviati alla macchina di produzione, nella cui camera di lavoro è serrata una piattaforma, solitamente in acciaio, dove vengono costruiti i componenti da fabbricare. La piattaforma oltre al ruolo di supporto del componente ricopre il ruolo di dissipatore del calore generato durante il processo, consentendo un rapido raffreddamento. [15] [16]

Il fondo della camera di lavorazione è dotato di due cilindri:

- Un cilindro di alimentazione della polvere, che viene sollevato in modo incrementale per fornire la polvere al cilindro di costruzione parziale tramite un meccanismo a rullo o braccio con lama in ceramica.
- Un cilindro di costruzione della parte, che viene abbassato in modo incrementale durante la formazione della parte.

Inizialmente un sottile strato di polvere viene depositato nel cilindro di costruzione delle parti, in seguito, il raggio laser è guidato da un software di controllo della macchina che ne esegue la messa a fuoco e identifica la traccia da seguire al fine di generare la struttura bidimensionale (controllo delle coordinate X - Y, mentre il controllo dell'asse Z è delegato al movimento della piattaforma). Nella zona di incidenza del raggio laser (potenza da 200 a 400 W) la polvere metallica viene localmente fusa, il che porta ad una parziale fusione dello strato sottostante e successiva solidificazione e coalescenza tra i differenti livelli. Una volta completato il processo di sinterizzazione di uno strato la piattaforma su cui si trova il modello si abbassa ripercorrendo il ciclo produttivo con la deposizione di un successivo strato di polvere; questo ciclo viene ripetuto ancora e ancora fino a quando l'intera parte tridimensionale è stata generata. Durante la costruzione di ogni parte è necessario supportare il componente in corretta posizione utilizzando delle strutture di supporto che vengono generate contemporaneamente al componente, questo risulta un limite significativo della tecnologia LBM. La forma e il numero dei supporti possono essere varie e sono determinate in fase di progettazione del componente. Il processo, per la maggior parte dei materiali metallici utilizzati, prevede l'utilizzo in camera di lavoro di un'atmosfera protettiva di azoto o argon così da evitare l'ossidazione del materiale. Dopo aver completato il processo di produzione la piattaforma con i prodotti viene rimossa dall'area di lavoro e le parti vengono separate dalla piattaforma. La polvere non consolidata viene trasferita per aspirazione in una tramoggia dove verrà prelevata per essere riutilizzata in un ulteriore ciclo produttivo.

La parte non richiede ulteriore sinterizzazione a meno che non sia di materiale ceramico, che dovrà essere cotta per sviluppare la resistenza. In questo processo è possibile utilizzare una ampia varietà di materiali come polimeri (ABS, PVC, nylon, poliestere, polistirolo e resina epossidica), cera, metalli e ceramiche con leganti appropriati. Di uso più comune sono i polimeri dato che richiedono laser meno potenti, meno costosi e meno complicati. Con i materiali ceramici, e i metalli, è comune l'applicazione di uno step di cottura per rimuovere il legante polimerico miscelato con le polveri che può essere seguito da un ciclo di sinterizzazione e infiltrazione con un altro metallo. [4] [15] [16]

Le operazioni di finitura sono una parte essenziale del processo produttivo, è necessario rimuovere le strutture di supporto dalla superficie del prodotto, in seguito, la superficie può essere sabbiata, rettificata, lucidata o lavorata allo stesso modo del materiale metallico tradizionale. La tecnologia LBM viene solitamente applicata nella prototipazione, nella produzione di componenti singoli di grandi dimensioni, o nelle applicazioni che prevedono una piccola serie produttiva. [15] [16]

3.4 Powder-Bed Diretto: Electron Beam Melting (EBM)

La tecnologia Electron Beam Melting (EBM) è stata introdotta da Arcam AB, Sween. Poiché si tratta di un processo di produzione strato per strato, e il materiale viene aggiunto invece di essere rimosso, rientra nella categoria delle tecnologie di produzione additiva a letto di polvere. Nel sistema EBM vengono generati elettroni ad alta densità di energia per fondere la polvere metallica, l'elevata energia sprigionata durante il processo gli consente di processare materiali ad alto punto di fusione. Il processo è guidato da un modello precedentemente progettato e caricato CAD (computer-aided design) tridimensionale espresso nella forma stereolitografia (formato ".stl"). L'ambiente di lavoro è sottoposto a vuoto spinto ($<10^{-4}$ mbar) per evitare dissipazione del fascio di elettroni, inoltre elimina il disturbo degli elementi gassosi (quali ossigeno, azoto, ecc.) durante la lavorazione di materiali reattivi o sensibili come il titanio. [17]

Il maggior vantaggio di questa tecnica è la possibilità di costruire rapidamente dei pezzi (anche fino a 60 cm³/h). Le elevate temperature di preriscaldamento riducono notevolmente gli stress

residui il che aiuta a ridurre i post trattamenti termici (a differenza della tecnologia SLM) e le strutture di supporto richieste durante la stampa. La riduzione degli stress residui è aumentata dalle proprietà isolanti del vuoto che racchiudono all'interno degli elementi il calore controllando, così, il gradiente termico e riducendo il valore delle tensioni residui. Tuttavia, una limitazione significativa del processo è la bassa qualità delle superfici prodotte necessitando di processi di finitura superficiale finale (ad es. tornitura, fresatura, macinatura). [15]

La frazione di energia del fascio assorbita dal letto di polvere è maggiore rispetto ai processi utilizzando fascio laser o ad arco. Naturalmente, si dovrebbe anche tenere conto dell'efficienza della presa a muro (wall-plug), ovvero quanto dell'elettricità consumata viene convertita in potenza di uscita (elettroni leggeri o accelerati). I dispositivi a fascio di elettroni sono abbastanza efficienti e si può presumere che abbiano un'efficienza alla presa a muro dell'ordine del 70%. Nel 2019 questa percentuale era ancora superiore a quella dei più efficienti sistemi laser in fibra, che hanno un'efficienza a presa al muro non superiore al 50%. [18]

Il sistema EBM è caratterizzato dalla presenza di tre elementi costitutivi fondamentali; il cannone elettronico, il quale ha la funzione di generare, modellare e deviare il fascio di elettroni per fondere le polveri; il power supply, in cui vengono generate tensioni fino a 150 kV per accelerare gli elettroni; una pompa a vuoto e camera di lavorazione per generare l'atmosfera ottimale di lavoro. I costituenti essenziali del cannone elettronico, illustrati in Figura 3.6, sono [19]:

- sorgente catodica degli elettroni, costituita da un filamento di tungsteno o un cristallo di esaboruro di lantanio;
- bias grid, controlla il numero di elettroni e funge da interruttore per la generazione di impulsi;
- anodo, accelera gli elettroni;
- diaframma in tungsteno, rimuove gli elettroni vaganti e raffredda l'impianto;
- microscopio ottico, utilizzato per visualizzare l'area di lavorazione;
- tre bobine magnetiche: lente elettromagnetica, bobina di deflessione e stigmatore, utilizzati rispettivamente per focalizzare (fino a dimensioni pari a 0,025 mm), deflettere, e correggere le aberrazioni del raggio.

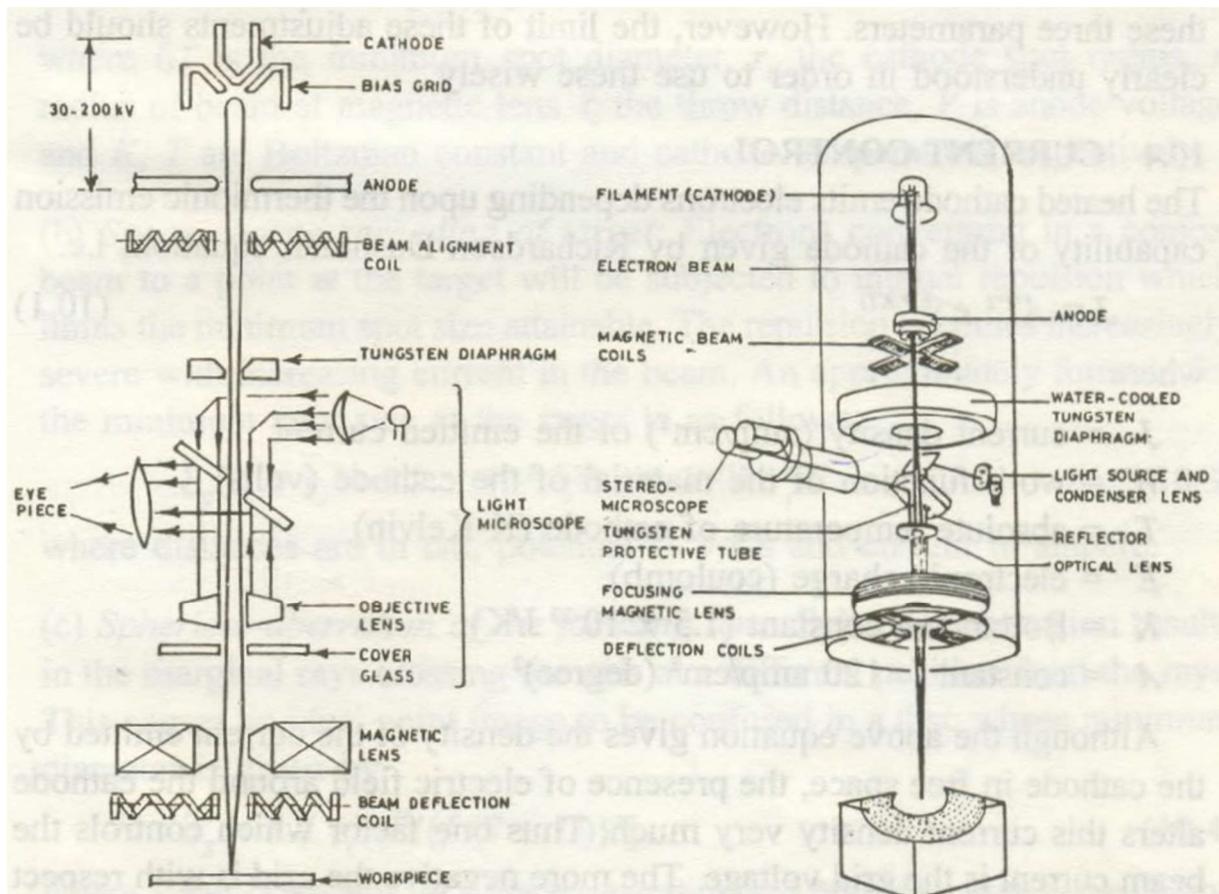


Figura 3.6: Schematizzazione del cannone elettronico del sistema EBM. [19]

Il principio di funzionamento prevede la generazione di elettroni da un filamento metallico attraverso emissioni termoioniche. Infatti, quando un metallo viene riscaldato gli elettroni contenuti al suo interno vengono eccitati, e se questi portatori di carica sono sufficientemente eccitati è possibile che superino la barriera energetica (funzione lavoro) ottenendo quindi degli elettroni liberi che andranno a formare il fascio. Da sole, tuttavia, le emissioni termoioniche non sono particolarmente energetiche per la fusione. Per generare un fascio elettronico in grado di fondere il materiale metallico, gli elettroni devono essere accelerati a velocità molto elevate per accumulare energia cinetica. Il substrato viene collegato alla messa a terra, senza di essa la carica si accumulerebbe sul substrato e influenzerebbe il fascio elettronico. Possono essere utilizzati anche vari tipi di filamenti, anche se il tungsteno e il tantalio sono i più comuni alle tensioni di accelerazione utilizzate nell'EBM. I sistemi EBM in genere utilizzano tensioni di accelerazione da basse a moderate (dell'ordine di 60 kV), che si traducono in correnti del fascio di circa centinaia di mA. [18]

L'importanza della messa a terra del substrato deve essere sottolineata nel contesto del PBF essendo la polvere molto meno conduttiva rispetto al metallo solido. Questa è una conseguenza dello strato di ossido nativo sulla superficie delle particelle di polvere e della distanza fisica tra le particelle vicine. Questa minore conduttività elettrica permette alle particelle di polvere di caricarsi negativamente qualora colpite dal fascio elettronico incidente. Per ridurre questo effetto i sistemi commerciali di produzione additiva PBF e-beam tipicamente implementano una combinazione di misure: garantire che la camera di costruzione e la piastra siano ben collegate a terra, preriscaldare la camera a temperature elevate per aumentare la conduttività elettrica, utilizzare polveri con una dimensione media di due o tre volte quella tipicamente

impiegato in PBF a laser, e sinterizzare parzialmente ogni strato di polvere utilizzando una potenza inferiore del fascio prima della fusione. Quest'ultimo risulta essere il sistema più comunemente adottato consentendo la generazione di consolidazione nella polvere che aiuta anche a sostenere fisicamente il componente stampato. [18]

A titolo di esempio vengono riportati i parametri di esercizio di un macchinario EBM della serie ARCAM A2, schematizzato in Figura 3.7. Essa prevede un sistema di pompaggio a doppio stadio che consente il vuoto fino a un valore di 10^{-5} mbar nella camera di costruzione, utilizza una corrente di 10 A (DC) che guida un filamento di tungsteno, nel cannone elettronico da 4 kW, operante con un potenziale anodico di 60 kV. Un set di lenti elettromagnetiche viene utilizzato per focalizzare il fascio di elettroni, insieme all'ausilio di bobine di scansione operanti in entrambe le direzioni X e Y con velocità di scansione fino a 1000 mm/s con una precisione di posizione di 0,025 mm. Il normale processo di costruzione utilizza uno spurgo di elio a circa 10^{-2} mbar per facilitare il raffreddamento della struttura e la stabilità termica. [20]

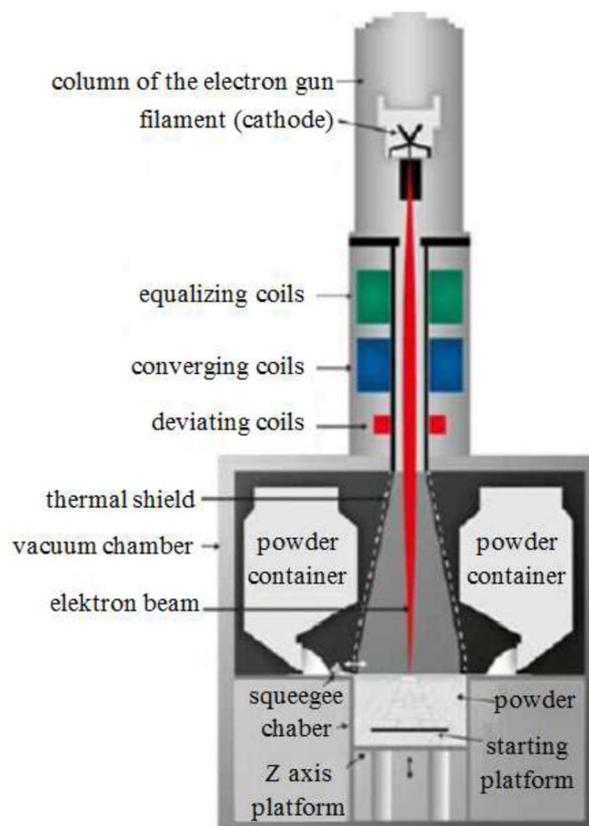


Figura 3.7: Schema di un macchinario EBM. [15]

Prima dell'inizio della effettiva fase di stampa si ha uno step di pre-processing dove il cannone elettronico preriscalda lo strato usando una corrente di raggio relativamente bassa e una velocità di scansione relativamente alta. Questa fase di preriscaldamento ha due scopi, In primo luogo sinterizza leggermente la polvere metallica per mantenerla in posizione durante la successiva fusione, in secondo luogo trasmette calore alla polvere che aiuta a ridurre il gradiente termico tra lo strato fuso e il resto della parte. [21]

Dopo la fase di preriscaldamento, i contorni di ciascun layer vengono fusi e il ciclo viene concluso fondendo l'interno mediante il fascio di elettroni con una corrente e una velocità di

scansione calcolate automaticamente dalla macchina. Le aree di contorno vengono prima fuse per garantire un guscio forte e definito della parte. [20]

Nel processo EBM sono attuabili due tipi di strategie di contornatura, ovvero, contornatura multispot e contornatura non multispot. Nella contornatura non multispot il bordo esterno del layer da generare viene prodotto per traslazione continua del fascio di elettroni che fonde le particelle. Per questo metodo, i parametri di controllo sono la corrente del fascio (in mA), l'offset del fuoco (in mA) e la velocità di scansione. La contornatura multispot si ottiene suddividendo il contorno del layer in porzioni più corte, così facendo lo spotting e la fusione della polvere avverrà in una regione piccola quanto lo spot size e in un breve periodo di tempo. Nella contornatura multispot il fascio si sposta rapidamente in modo da mantenere attivi contemporaneamente diversi pool di fusione; risulta un metodo di contornatura più veloce rispetto al sistema non multispot grazie all'assenza del movimento di traslazione del fascio. Per questo metodo i parametri di controllo sono il numero di spot, il tempo spotting (in ms), la sovrapposizione degli spot (in mm), la corrente del raggio di contornatura (in mA) e l'offset del fuoco (in mA). [17]

3.4.1 Finestra di lavoro

Le caratteristiche microstrutturali fisiche e chimiche del campione generato dal processo EBM dipendono principalmente dei parametri utilizzati durante la sua generazione, questi sono:

- Focus offset (FO), parametro influenzato dalla corrente della lente elettromagnetica che determina la distanza tra il punto focale e il cannone elettronico (distanza di lavoro) e determina anche la dimensione del punto di messa a fuoco sul pezzo;
- Velocità di scansione (v), velocità di avanzamento del fascio che descrive la forma dei layer;
- Intensità del fascio (I), attribuita al cannone elettronico;
- Line Offset (LO), distanza spaziale tra differenti passate del fascio;
- Spessore dello strato di polveri.

Da questi parametri si estrapolano dei valori di energia denominati LE (Line Energy) e AE (Area Energy), esplicitati dalle seguenti formule:

$$LE = \frac{\text{Beam Power}}{\text{Scan speed}} = \frac{V \times I}{v} \quad AE = \frac{LE}{\text{Line Offset (LO)}}$$

Il primo obiettivo nello sviluppo dei componenti è lo studio di una finestra di processo che consenta di ottenere campioni densi, privi di crepe e senza rigonfiamenti. Il contributo energetico risulta essere uno dei parametri maggiormente influente sulle proprietà finali del manufatto.

Un'energia in ingresso del fascio di elettroni insufficiente induce porosità nel manufatto finale poroso, dovuto per mancanza di fusione. Invece, un'energia in ingresso del fascio di elettroni eccessiva (dovuta a velocità di scansione inferiore e/o una corrente del fascio più elevata) può causare il rigonfiamento del campione. [22]

Questo fenomeno di rigonfiamento può essere sfruttato per compensare il restringimento da ritiro della parte finale, con risultato di una minore variazione geometrica dal modello CAD dei campioni progettati. Questo fenomeno è dovuto al fatto che maggiore apporto di energia aumenta le dimensioni del bagno di fusione coinvolgendo più particelle di polvere e, di conseguenza, aumenta le dimensioni finali dei campioni. [23]

Per quanto riguarda la qualità del superficiale del manufatto ottenuto, un elevato input energetico lineare genera una minore rugosità superficiale. Qualora si raggiungessero temperature molto alte si potrebbe generare instabilità e turbolenza del bagno metallico

provocando la proiezione di goccioline di liquido dalla superficie del bagno di fusione. Ciò è causato dalla riduzione dell'energia superficiale del liquido, per questioni energetiche una bassa tensione superficiale del metallo fuso tende a ridurre la superficie portando alla formazione di sfere (fenomeno chiamato balling). Il fenomeno di balling si può anche osservare qualora l'energia lineare applicata fosse bassa, in questo caso la temperatura nel bagno di fusione sarà bassa non consentendo una scorrevolezza adeguata del bagno di fusione. [23]

La qualità superficiale laterale è controllata non solo dai parametri di processo, ma anche dal numero di strati di polvere. Con l'aumento degli strati di polvere si registra maggior accumulo di calore (dovuto anche ad una minore spaziatura tra gli strati), sperimentalmente si osserva una relazione inversa tra la distanza di spaziatura e la rugosità superficiale. Un maggiore accumulo di calore aumenta la possibilità di fusione parziale delle particelle di polvere e la loro adesione alle superfici solidificate. [24]

La struttura del grano dipende fortemente dai parametri di solidificazione (cioè velocità di crescita, gradiente termico e velocità di raffreddamento), che dipendono dall'input di energia applicato e dalla strategia di scansione (fusione lineare o spot). Con l'aggiunta degli strati successivi, i grani nella zona di sovrapposizione vengono nuovamente fusi e crescono lungo la direzione di costruzione. [23]

Per un acciaio da utensili per lavorazioni a freddo (Cr-Mo-V) si è osservato microstrutturalmente un allungamento delle dendriti indotto dall'aumento dell'AE, indipendentemente dal LO impostato. [22]

3.5 Polveri per l'additive manufacturing

Le tecnologie di additive manufacturing hanno ampliato l'utilizzo delle polveri metalliche dato che in molte di queste tecnologie è prevista la consolidazione delle polveri. Le polveri utilizzate dovranno soddisfare determinati requisiti [25]:

- Dimensione delle particelle, essa può essere uniforme o avere una certa distribuzione granulometrica al fine di garantire un ottimale grado di impaccamento, scorrevolezza e densità apparente.
- Forma delle particelle, risulta essere una caratteristica fisica importante, le polveri sferiche vengono utilizzate come materia prima per il feedstock nei processi di AM avendo delle ottimali proprietà di scorrevolezza. Queste particelle sono ottenute genericamente attraverso il processo di atomizzazione gas.

La tipica forma delle polveri atomizzate a gas è sferica, necessaria per applicazioni dove sono richieste densità e scorrevolezze delle polveri elevate (come HIP, MIM, AM). Il processo di atomizzazione tramite gas ha lo scopo di disintegrare un flusso di materiale fuso in caduta libera, proveniente da un ugello della panierina (elemento di contenimento del metallo fuso), per mezzo di un getto di gas ad alta pressione. L'atomizzazione con gas inerte (comunemente Ar) è utilizzata per produrre polveri di elementi sensibili all'ossidazione a causa della loro elevata reattività con l'ossigeno. La dimensione delle particelle è controllata in gran parte dalla velocità del flusso del gas, caratteristica inversamente correlata alle dimensioni delle polveri. [26]

La densità apparente della polvere ha una forte influenza sulla qualità della superficie e sull'energia richiesta per produrre parti dense; per densità apparenti del letto di polveri basse si osserva un notevole aumento della rugosità superficiale e un maggiore contributo energetico richiesto per produrre parti dense. A livello locale, nei processi PBF una disposizione irregolare della polvere può innescare la generazione di difetti di mancata fusione e coesione tra i diversi layer, ciò comporta maggiori deviazioni nella densità delle parti generando un aumento

dell'apporto energetico richiesto per fondere le particelle. Pertanto, i costi energetici possono essere ridotti con densità apparenti di polvere più elevate. [27]

Oltre alla densità delle particelle, le caratteristiche di trasferimento di calore del letto di polveri e il flusso di materiale dipendono dalla caratteristica di impaccamento delle polveri. La conduttività termica effettiva di letti altamente impaccati è superiore a letti con impaccamento inferiori. [25]

4. Materiali e metodi impiegati

In questo capitolo verranno analizzate e descritte le tecnologie, con una loro breve presentazione del principio di funzionamento, e i materiali trattati durante la sperimentazione utilizzati per garantire gli obiettivi prefissati di fine percorso di questa tesi.

4.1 Materiali Impiegati

Il presente lavoro di tesi è stato incentrato sulla caratterizzazione dell'interazione avvenuta tra il materiale stampato e il materiale della piattaforma. A controprova sono state effettuate delle prove di quantometria per stabilire l'effettiva natura dei materiali trattati. Le prove sono state eseguite attraverso analisi puntuale a quattro punti calcolandone il valore medio, i risultati sono mostrati in Tabella 4.1 confrontate con le concentrazioni standard indicate da normative.

Tabella 4.1: Composizione standard e rilevate dei materiali in esame (wt%).

Elemento	Piattaforma	AISI 304 Standard	Stampato	AISI H13 Standard
C	0,089	0,07 ± 0,005	0,344	0,37 - 0,43
Si	1,533	1,00 ± 0,05	0,688	0,90 - 1,20
Mn	0,61	2,00 ± 0,04	0,248	0,30 - 0,50
P	0,026	0,045 ± 0,005	0,011	/
S	0,002	/	0,006	/
Cr	20,799	17,50 - 19,50	4,42	4,80 - 5,50
Mo	0,291	/	1,502	1,30 - 1,50
Ni	10,652	8,00 - 10,50	0,032	/
Al	0,038	/	/	/
Cu	0,212	/	0,02	/
Co	0,157	/	0,043	/
Nb	0,022	/	/	/
Ti	0,019	/	/	/
V	0,068	/	1,206	0,90 - 1,10
W	0,032	/	0,154	/
B	0,001	/	/	/
N	0,174	/	/	/
Fe	65,276	Balance	91,445	Balance

Le analisi, escludendo alcune imprecisioni e le sempre presenti inclusioni, confermano il materiale AISI H13 per il materiale stampato e indentificano che l'acciaio tradizionale della piastra è un AISI 304. Di questi acciai sono esplicitati i valori standard delle proprietà più comuni in Tabella 4.2. [28] [29] [30]

Tabella 4.2: Proprietà dei materiali in esame.

	AISI 304	AISI H13
Designazione EN	X5CrNi18-10 (1.4301)	X40CrMoV5-1 (1.2344)
Densità [g/cm ³]	7,93	7,8
T di fusione [°C]	1400	1427
Modulo elastico (20°C) [GPa]	200	215
Rm [MPa]	500-700	1200-1590
Durezza [HV]	170-220	400-520
Numero di Poisson	0,256	0,27-0,30
Calore specifico a 20°C [J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	500	460
Conduktività termica [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	15	28,6
CTE (20-100°C) [10 ⁻⁶ ·K ⁻¹]	16	10,4

4.1.1 Materiale stampato: AISI H13

Gli acciai per utensili per lavorazioni a caldo al cromo sono classificati come acciai del gruppo H dal sistema di classificazione AISI, questa serie di acciai parte da H1 e finisce ad H19. L'acciaio per lavorazioni a caldo al cromo H13 è ampiamente utilizzato, a livello internazionale, nelle applicazioni di utensili per lavorazioni a caldo e a freddo. Grazie alla sua eccellente combinazione di elevata tenacità, resistenza alla fatica, buona resilienza alle alte temperature, resistenza all'usura, duttilità, e durezza a caldo è utilizzato più di qualsiasi altro acciaio nelle applicazioni per utensili specialmente nella produzione di stampi per forgiatura ed estrusione. L'acciaio H13 è l'acciaio ANSI dello standard nazionale americano, l'equivalente della Cina GB/T1299 4Cr5MoSiV1. [29] [31] [32]

Trattandosi di un acciaio indurente si denota che anche con un rapido raffreddamento ad aria si ha la formazione di martensite. Nei processi additivi il raffreddamento nella camera di costruzione in vuoto non è abbastanza lento da impedire la formazione di martensite (dedotto da prove di durezza). La microstruttura ricotta per 15 ore ad 860°C è caratterizzata dalla presenza di perlite granulare, piccole quantità di ferrite e fase di carburo. I carburi sono distribuiti sia lungo i bordi dei grani che all'interno dei grani. [21]

Gli elementi più caratteristici di questa lega sono cromo, molibdeno, vanadio e silicio. Questi elementi, ad eccezione del silicio, sono formatori di carburi speciali i cui prodotti migliorano la resistenza al rinvenimento dell'acciaio. Sia il cromo che il silicio sopprimono la formazione di cementite, specialmente quando presenti in alte concentrazioni come nel caso del AISI H13. Il carburo speciale di cromo aumenta la stabilità dell'austenite qualora presente in soluzione solida, mentre quando disciolto nella martensite contribuisce al fenomeno di indurimento secondario. Gli scopi principali del cromo in questa lega sono l'aumento della temprabilità dell'acciaio, il miglioramento della resistenza alle alte temperature e la resistenza all'ossidazione alle alte temperature. Il molibdeno può migliorare la stabilità di tempra dell'acciaio e la resistenza all'usura. Il silicio aumenta la resistenza meccanica dell'acciaio, la durezza e la resistenza alla tempra. Il vanadio tende a migliorare la stabilità della tempra dell'acciaio e influisce sull'effetto di indurimento secondario; il carburo speciale di vanadio migliora notevolmente la resistenza all'usura dell'acciaio. [31] [33]

Da letteratura ([33] , [34]) si riporta l'esistenza dei carburi speciali del tipo MC, M₆C, M₇C₃ e M₂₃C₆ generati durante il trattamento termico. Liu Shuxun ha trovato M₂₃C₆ anziché M₇C₃ in acciai per stampi a caldo al 5% wt Cr, mentre Tsujii e Mebarki hanno riferito l'esistenza dei carburi M₇C₃, MC, M₂₃C₆ e M₆C in acciai per stampi a caldo al 5% wt Cr. Alcuni studiosi

ritengono che il motivo di queste differenze sia legato alle temperature del trattamento termico, infatti, M_7C_3 appare al di sotto di 600°C e si trasforma in $M_{23}C_6$ quando la temperatura supera i 1150°C . Dopo la ricottura i tipi di precipitato rilevati sono principalmente $M_{23}C_6$ ricco di Cr e V_8C_7/VC ricco di V. I carburi $M_{23}C_6$ ricchi di Cr sono particelle sferiche e presentano una struttura cristallina CFC, i carburi V_8C_7 hanno forma simile a barre corte, e infine, i carburi VC presentano una forma quadrata con la struttura cristallina CFC. Tramite calcoli termodinamici si può stimare la temperatura di precipitazione dei diversi carburi, ad esempio V_8C_7 precipita a 1827°C , VC precipita a 1605°C , e $Cr_{23}C_6$ precipita a 1330°C . Altri carburi che si possono trovare nell'acciaio per lavorazioni a caldo H13 sono: il carburo M_7C_3 ricco di Cr con la struttura cristallina HCP, il carburo M_2C ricco di Mo con la struttura cristallina HCP, e il carburo M_6C ricco di Mo con struttura cristallina CFC.

La Figura 4.1 mostra il diagramma di stabilità dell'acciaio per utensili H13 per lavorazioni a caldo in funzione della percentuale di molibdeno presente in lega, in esso sono mostrati i carburi che sono in grado di precipitare nell'acciaio. [33]

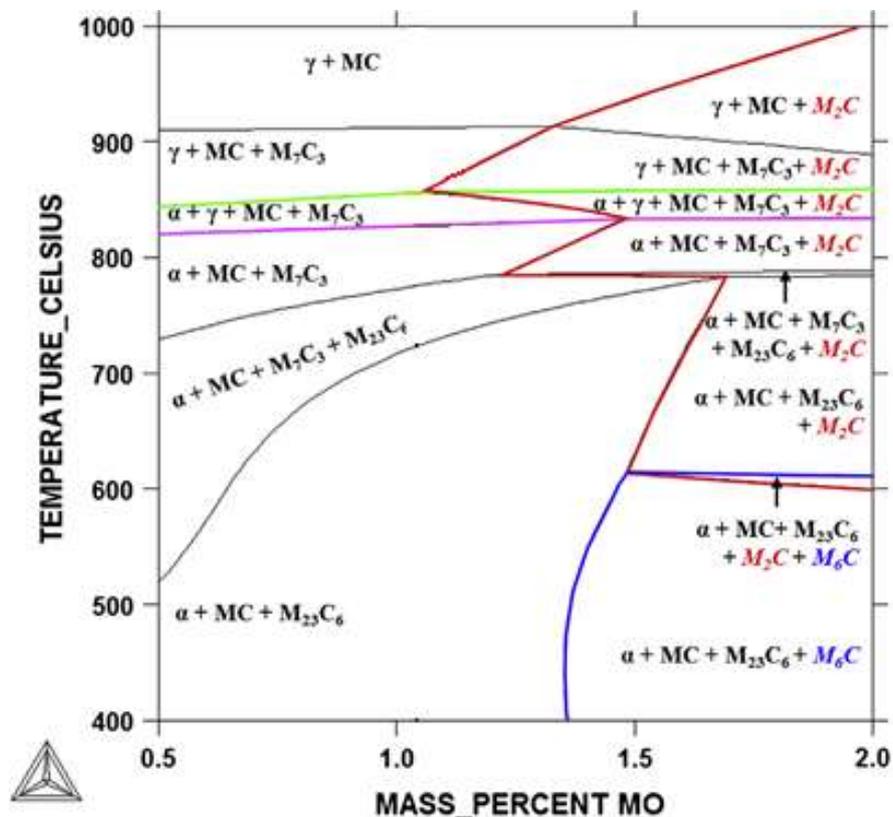


Figura 4.1: Diagramma di stabilità di un acciaio AISI H13. [33]

4.1.2 Materiale della piattaforma: AISI 304

Gli acciai inossidabili, di cui fa parte l'AISI 304, sono leghe base ferro contenenti un tenore rilevante di cromo. Si dividono in quattro grandi categorie a seconda della microstruttura a temperatura ambiente osservabile: acciai inossidabili martensitici (come l'X30Cr13), acciai inossidabili ferritici (come l'X6Cr17), acciai inossidabili austenitici (come l'X5CrNi18-10 e l'X5CrNiMo17-12-2), e acciai inossidabili austeno-ferritici o Duplex (come l'X2CrNiMoN22-5-3). A queste quattro si può aggiungere una quinta rappresentativa degli acciai inossidabili indurenti (indurimento per precipitazione) che non sono definiti dalla struttura metallurgica

dell'acciaio a temperatura ambiente. Le principali caratteristiche degli acciai inossidabili sono la resistenza alla corrosione a umido (o corrosione elettrochimica) in ambienti aggressivi, e la resistenza all'ossidazione ad alta temperatura, o corrosione chimica. Ai sensi della normativa europea EN-10088, un acciaio è considerato inossidabile quando è presente, nella sua composizione chimica, un tenore minimo di cromo di 10,5% wt. La presenza di cromo in lega garantisce la possibilità di formare sulla superficie dell'acciaio una sottilissima pellicola (chiamato anche film passivo) costituita prevalentemente da ossidi ed idrossidi di cromo del tipo Cr_2O_3 e $\text{Cr}(\text{OH})_3$, tale pellicola è insolubile, compatta e ben aderente al substrato e risulta protettiva alla corrosione per il materiale su cui si forma. Il film passivo non è costituito unicamente da ossidi e idrossidi di cromo, analisi XPS hanno messo in luce anche la presenza di ferro e molibdeno (sempre sotto forma di ossidi e idrossidi) ed hanno evidenziato come il nichel tenda, invece, ad accumularsi all'interfaccia tra il film passivo e il substrato d'acciaio. In termini del tutto generali si può quindi concludere che maggiore è la quantità di cromo in lega, maggiore sarà la resistenza dell'acciaio inossidabile alla corrosione, ciò è valido sia in condizioni di corrosione a umido che per effetto di fenomeni di ossidazione a caldo. [2] [5] [28]

Come nel caso dell'AISI 304, se il tenore di cromo raggiunge almeno il 17-18% wt e, contemporaneamente, si aggiunge un tenore di nichel compreso tra l'8% e il 9% wt, l'acciaio avrà struttura austenitica a temperatura ambiente, dovuto al significativo effetto austenitizzante del nichel che prevale su quello ferritizzante del cromo. L'influenza dei due elementi sulla struttura finale in condizioni di equilibrio è osservabile in Figura 4.2. [2] [5] [28]

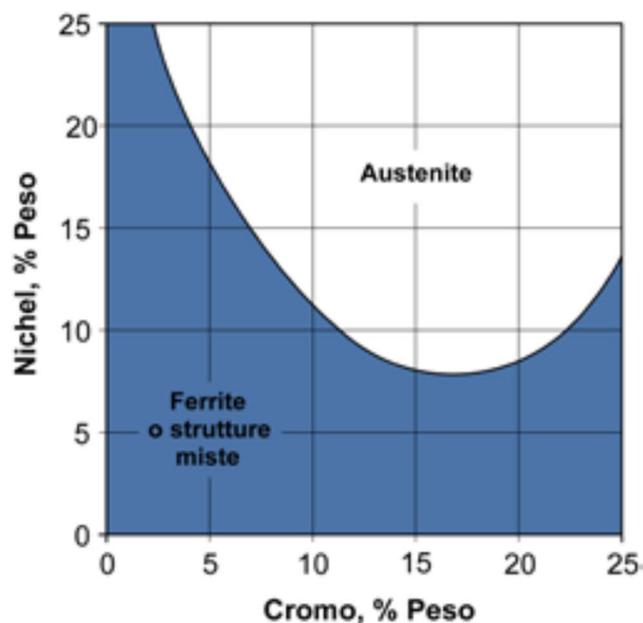


Figura 4.2: Effetto di Cr e Ni nella microstruttura che si forma in condizioni di equilibrio. [28]

La combinazione di cromo e nichel per la lega AISI 304 (come mostrato dal grafico in figura) permette di realizzare un acciaio inossidabile a struttura austenitica, cioè con reticolo cubico a facce centrate molto resistente alla corrosione atmosferica ed alle soluzioni acquose. In questa categoria di acciai inossidabili è rilevante l'assenza, nel diagramma di stato, del punto critico della trasformazione $\gamma \rightarrow \alpha$. La presenza di vari elementi austenitizzanti, quali carbonio, azoto, nichel e manganese tende a spostare la temperatura di trasformazione dell'austenite in martensite ben al di sotto della temperatura ambiente impossibilitando la generazione di martensite da trattamenti di tempra, all'atto pratico, inalterata dalla temperatura di fusione fino

a temperatura ambiente. L'unico trattamento termico fattibile è la solubilizzazione, anche chiamata tempra negativa (poiché a fine processo la durezza presenta un valore inferiore) o tempra austenitica, atto a garantire l'omogeneizzazione della composizione chimica dell'acciaio e l'eliminazione di eventuali eterogeneità microstrutturali, soprattutto dei carburi di cromo (carburo maggiormente presente che precipita a temperature comprese tra i 450°C e i 900°C). [2] [5] [28]

Le caratteristiche meccaniche sono peculiari e riconducibili alla loro composizione chimica ed al reticolo cubico a facce centrate dell'austenite, molto diverso da quello degli acciai inossidabili ferritici e martensitici. Una caratteristica meccanica molto interessante di questa famiglia di materiali è l'elevata resistenza alla frattura fragile rimanendo tenace fino a temperature prossime allo zero assoluto. [2] [5] [28]

L'acciaio AISI 304 (X5CrNi18-10) è il capostipite degli acciai inossidabili austenitici al cromo-nichel: esso rappresenta il materiale maggiormente prodotto ed utilizzato tra tutti gli acciai inossidabili. Si tratta di un acciaio di larghissimo impiego in moltissimi ambiti (industriale, civile, militare, ecc.), presenta caratteristiche meccaniche non particolarmente elevate ma ha la resistenza alla corrosione notevolmente superiore rispetto a quella dei tipi martensitici e ferritici al solo cromo, risulta inoltre facilmente deformabile a freddo ed è amagnetico. Viene ampiamente utilizzato in svariate applicazioni come caldaie, autoclavi, recipienti, scambiatori di calore, tubi di trasporto di fluidi, rubinetterie, ascensori, ed insegne. È di largo impiego nell'edilizia e nell'arredo urbano, nell'utensileria domestica (pentolame, posateria, elettrodomestici), nei lavelli e nelle cappe, nonché nell'industria chimica, petrolchimica, nucleare, farmaceutica, di produzione del latte, della birra, delle conserve alimentari, della carta e della cellulosa, dei coloranti e degli esplosivi. Per la sua elevata tenacità alle bassissime temperature è anche molto utilizzato nel settore della criogenia per lo stoccaggio e il trasporto dei gas liquefatti. [2] [5] [28]

4.2 Trattamento Termico

Il trattamento termico degli acciai è un passaggio estremamente importante, le proprietà finali sono profondamente dipendenti dal grado di dissoluzione dei carburi nell'austenite e dal grado di omogeneità della distribuzione del carbonio e degli altri elementi di lega. Le procedure genericamente eseguite in un trattamento termico sono tempra e rinvenimento, in breve descritte di seguito evidenziando l'effetto che provocano sugli acciai.

Il processo di tempra viene applicato agli acciai per indurire il materiale o generare la microstruttura desiderata. Il processo si esegue impartendo al materiale un rapido raffreddamento da temperatura di 30-50°C superiore ad A_{c3} per gli acciai ipoeutetoidici, e superiore ad A_{c1} per gli acciai ipereutetoidici. Questo processo consente di evitare il passaggio completo da austenite a prodotti di trasformazione intermedi (ad esempio ferrite, perlite o bainite) e la generazione invece di una struttura martensitica. Evitando la decomposizione dell'austenite in perlite si ottiene il massimo indurimento per l'acciaio, ciò è più facilmente realizzabile se il numero di potenziali siti di nucleazione (area di confine del grano) della perlite è piccolo, di conseguenza gli acciai a grana grossa possono essere temprati più facilmente degli acciai a grana fine. La condizione di tempra produce alcune variazioni delle proprietà del materiale come maggiore durezza e resistenza, nonché affinamento della grana. La porzione di materiale interessata al fenomeno di tempra dipende dalla velocità di raffreddamento, dalla tipologia di tempra, dalla dimensione del componente, e dalla temprabilità dell'acciaio. In generale, la tempra viene effettuata mediante immersione in acqua, soluzioni saline (acquose, solitamente dall'8 al 10%), soluzioni caustiche (acquose, solitamente al 3%), oli, soluzioni polimeriche (acquose), sali fusi o metalli fusi. In alcuni casi possono essere utilizzati sistemi di

raffreddamento ad aria calma, gas forzato, estinzione a nebbia, letti fluidi, ed estinzioni a spray. L'efficacia della tempra può essere variata modificando la composizione dell'acciaio e il tipo, la concentrazione, la temperatura e l'agitazione dei mezzi di tempra. Gli acciai non legati sono solitamente temprati in acqua, gli acciai legati in olio, e gli acciai altamente legati sono genericamente temprati in aria o austemperati. [5] [22]

Un grave inconveniente di questo metodo, spesso osservato in parti di grandi dimensioni, è l'instaurazione di forti sollecitazioni residue a causa delle grandi variazioni della velocità di raffreddamento lungo la sezione trasversale accompagnato da una non uniformità nella trasformazione. Queste sollecitazioni possono produrre distorsioni eccessive e anche fessurazione del materiale. [22]

Al fine di eliminare gli stress residui e migliorare la tenacità l'acciaio deve essere rinvenuto. Con un trattamento di rinvenimento attentamente controllato le sollecitazioni di tempra possono essere alleviate e parte del carbonio può precipitare dalla soluzione solida soprassatura per formare una fase di carburo finemente dispersa. In questo modo, la tenacità dell'acciaio può essere notevolmente migliorata con pochissima variazione delle sue proprietà di durezza e resistenza a trazione. I cambiamenti strutturali che si verificano durante il rinvenimento possono essere riassunti in tre fasi. Nella fase primaria precipitano particelle fini di carburo (ϵ -carburo), aventi composizione del tipo $Fe_{2,4}C$, con la corrispondente formazione di martensite a basso tenore di carbonio. Questa martensite a basso tenore di carbonio cresce a scapito della martensite ad alto tenore di carbonio fino a quando, al termine di questa fase, la struttura è costituita da austenite ritenuta, carburi e martensite di ridotta tetragonalità. Durante la seconda fase l'eventuale austenite ritenuta nell'acciaio inizia a trasformarsi isotermicamente in bainite, mentre la terza fase è caratterizzata dalla formazione di piastrine di cementite. Il grado di sovrapposizione di queste tre fasi dipenderà dalla temperatura del rinvenimento e dal contenuto di carbonio. La struttura finale prodotta sarà governata dalla scelta iniziale dell'acciaio e dalle caratteristiche termiche del trattamento termico. [5]

Un comportamento generale della durezza osservato per tutti gli acciai al carbonio in funzione della temperatura di rinvenimento è mostrato in Figura 4.3.

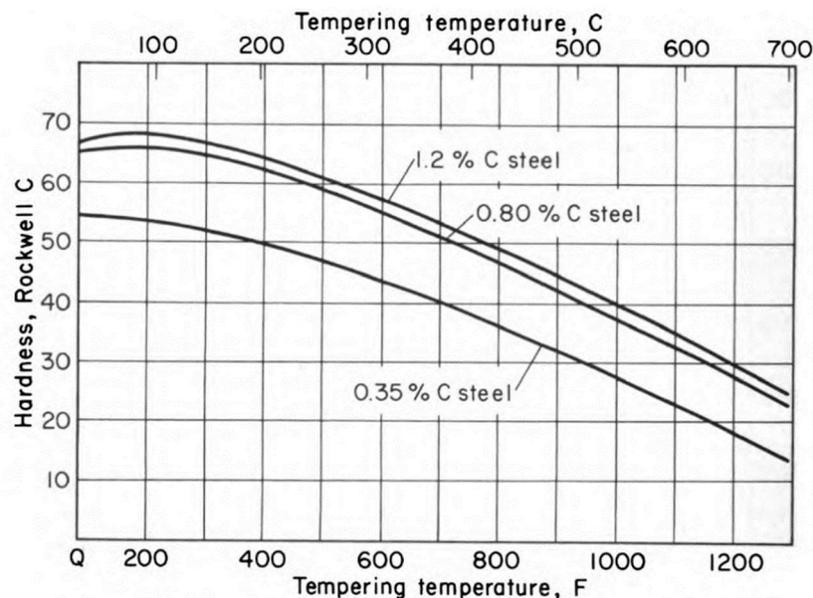


Figura 4.3: Durezza di acciai di diverso tenore di carbonio rinvenuti per 1 ora a differenti temperature. [5]

Ciò che si osserva dal grafico è che a seguito di un leggero aumento iniziale della durezza, negli acciai contenenti più di circa 0,8% wt C, la durezza diminuisce continuamente all'aumentare della temperatura di rinvenimento. Nelle fasi iniziali del riscaldamento (150°C) la martensite fa precipitare un ϵ -carburo esagonale compatto (approssimativamente $Fe_{2,4}C$) lasciando una matrice molto simile alla martensite cubica ma ancora sovrasatura di carbonio. Se il contenuto di carbonio dell'acciaio è sufficientemente elevato i carburi generati possono fornire un rinforzo sufficiente da compensare la martensite a basso tenore di carbonio meno dura, ciò spiega l'aumento iniziale della durezza a bassa temperatura di rinvenimento osservabile per le curve aventi la concentrazione di $C > 0,8\%$ wt. A temperature più elevate, a partire da circa 250 °C, il carburo ϵ e la martensite a basso tenore di carbonio reagiscono per formare Fe_3C (sotto forma di sottili piastrine) e ferrite cubica leggermente sovrasatura di carbonio. All'aumentare della temperatura le particelle di Fe_3C diventano più grandi e quasi sferoidali, esse contribuiscono sempre meno al rafforzamento del materiale ma creano un prodotto la cui duttilità è molto migliore rispetto alla martensite temprata. [2]

Durante il rinvenimento si può osservare un fenomeno denominato indurimento secondario, viene identificato come un aumento della durezza durante il rinvenimento osservato negli acciai contenenti elementi formatori di carburi resistenti come Cr, V, Mo e Nb. La formazione di questi carburi di lega richiede la diffusione a lungo raggio di atomi sostitutivi e la loro precipitazione è di conseguenza lenta. Un andamento di questo fenomeno, per una generica lega, è osservabile nella Figura 4.4.

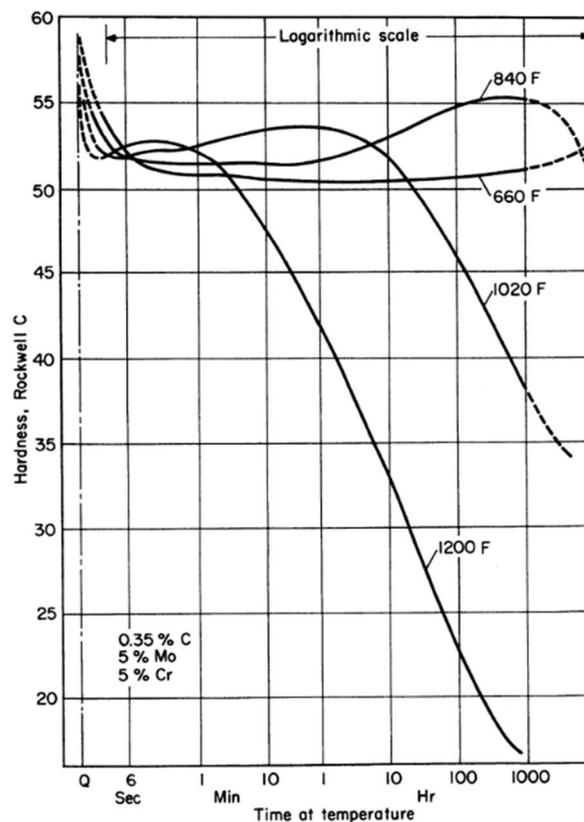


Figura 4.4: Fenomeno di indurimento secondario osservabile per determinate condizioni di rinvenimento. [6]

Il rinvenimento dapprima provoca una diminuzione della durezza, causato dalla precipitazione di cementite a spese del carbonio in soluzione solida della martensite, dopodiché la durezza ricomincia ad aumentare man mano che si ha la formazione di carburi in lega. L'ingrossamento dei carburi, che si verifica per lunghi tempi di rinvenimento, provoca una diminuzione della durezza provocandone il progressivo abbassamento per lunghi tempi di trattamento. Il fenomeno di indurimento secondario, per una curva simile a quella di Figura 4.4, è evidenziato dalla presenza di un picco di durezza. [6]

Per il nostro caso in esame al fine di scegliere un appropriato trattamento termico si è tenuto in considerazione una pubblicazione che contiene una raccolta dei trattamenti standard adoperati su acciai AISI H13. Il trattamento scelto, riscontrato anche su ulteriori fonti in rete da produttori di questa tipologia di acciaio, prevede gli step di austenitizzazione, rinvenimento, e tempra in aria. Il ciclo termico prevede:

- lento riscaldamento fino a 1010 °C (seguendo degli step intermedi a T_{amb} - 200 - 400 - 600 - 800 - 1010 °C) con mantenimento a questa temperatura per mezz'ora;
- rimozione dal forno e tempra in aria;
- rinvenimento alla temperatura di 525 °C per 2 ore, rimozione dal forno e raffreddamento in aria sino a temperatura ambiente;
- rinvenimento finale alla stessa temperatura del precedente rinvenimento per 2 ore e raffreddamento in aria.

La temperatura di rinvenimento utilizzata nel trattamento termico (525°C) è scelta al fine di ottenere una combinazione ottimale di tenacità e durezza del materiale a fine trattamento, come trattato nel lavoro bibliografico analizzato. [35]

Lo schema del ciclo termico adottato è osservabile nella Figura 4.5. [31] [35]

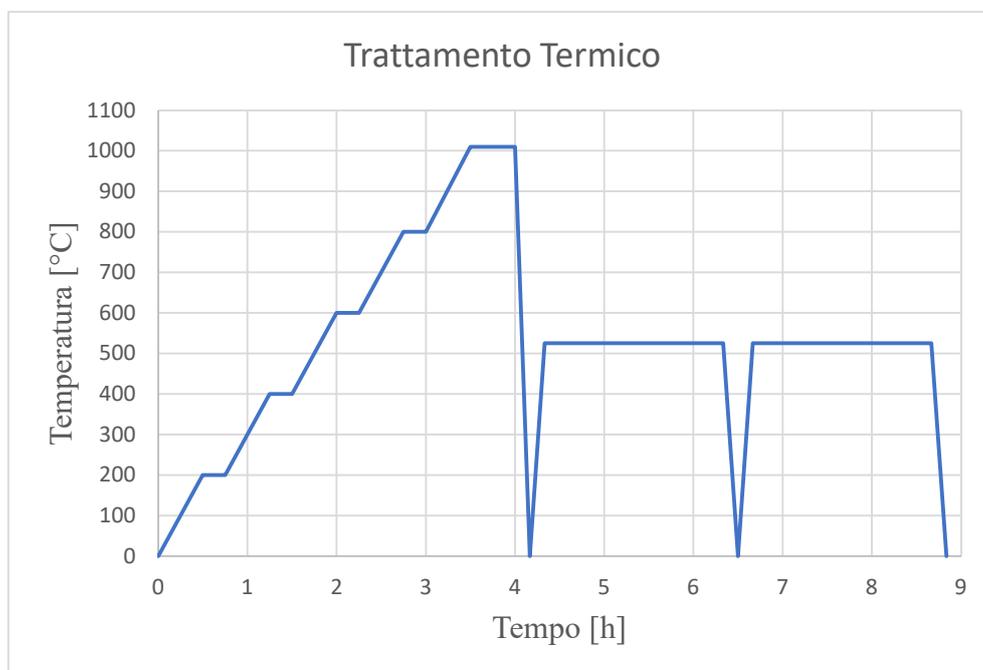


Figura 4.5: Trattamento termico adottato nella sperimentazione dei provini.

4.3 Preparazione metallografica

Per ottenere una superficie metallica idonea alle successive analisi di investigazione microstrutturale sono necessarie una serie di operazioni che consentano di ottenere una superficie a specchio priva di irregolarità. Partendo dal campione grezzo stampato, le fasi per ottenere la superficie desiderata sono:

- troncatura metallografica;
- inglobatura;
- levigatura;
- lucidatura metallografica;
- pulizia;
- attacco chimico.

4.3.1 Troncatura metallografica

La troncatura metallografica è una delle fasi di preparazione del campione (rappresentativo del manufatto) più importanti e delicate perché è indispensabile riuscire ad eseguire un taglio preciso e soprattutto che, durante il sezionamento, non surriscaldi la superficie ottenuta. Il surriscaldamento può modificare irrimediabilmente la struttura del provino non consentendo così di poterlo identificare per le sue reali peculiarità. Un altro aspetto importante della superficie da ottenere è il grado di rugosità. Più basso è il valore di rugosità (Ra), più è liscia la superficie e più semplice, dunque, arrivare al risultato finale della preparazione del provino metallografico. [36]

Il taglio abrasivo è il metodo di sezionamento metallografico più comune. La sua popolarità è dovuta all'ampia gamma di durezza che possono essere tagliate e all'eccellente qualità delle superfici prodotte. Durante la lavorazione il calore di attrito favorisce il taglio, ciò può danneggiare il campione necessitando quindi l'utilizzo di un refrigerante (nel taglio a secco visivamente si può osservare un caratteristico motivo a bruciatura). Queste macchine, esempio in Figura 4.6, utilizzano dischi da taglio consumabili o non consumabili, i dischi da taglio non consumabili utilizzano particelle di diamante legate da resina, o un materiale metallico, su un nucleo metallico. Queste ruote sono utilizzate nelle seghe a bassa o ad alta velocità. I dischi da taglio abrasivi consumabili utilizzano carburo di silicio per il taglio di metalli non ferrosi, o allumina per il taglio di metalli ferrosi. [37]



Figura 4.6: Troncatrice metallografica. [35]

4.3.2 Inglobatura

L'inglobamento consiste nell'annegare il campione metallografico da analizzare in un composto di resina fluida. L'inglobamento ha i principali scopi di facilitare la manipolazione dei campioni durante gli step successive, e consentire l'utilizzo di impianti automatici per la preparazione dei provini (queste macchine, in genere, richiedono dimensioni specifiche dei campioni). [36]

L'introduzione dell'inglobatura per compressione di una resina fenolica negli anni '30 fu vista dai metallografi come un risultato meraviglioso e divenne immediatamente popolare, da allora si svilupparono molti altri materiali polimerici come materiali per l'inglobatura. Questi materiali possono essere raggruppati in due categorie: quelli che richiedono calore e pressione per la polimerizzazione e quelli che polimerizzano a temperatura ambiente o prossima. Il primo gruppo è solitamente presente sotto forma di polvere, mentre il secondo gruppo è genericamente fornito come due liquidi o un liquido e una polvere. [37]

L'operazione di inglobatura può avvenire, quindi, a freddo o a caldo, nel primo caso la fase di polimerizzazione avviene a temperatura ambiente in formelle siliconiche (processo consigliato per leghe bassofondenti), in quelle a caldo, invece, la polimerizzazione avviene in temperatura (160-180°C) all'interno di una pressa inglobatrice metallografica. [36]

Nella scelta del materiale e della tecnica di inglobatura devono essere valutati diversi fattori oltre alle dimensioni fisiche. Il calore generato durante la fase di presa, per la reazione di polimerizzazione o imposto dalla pressa, può essere notevole tale da indurre alterazione nella microstruttura del campione, in tal caso si impiegano resine a freddo con bassa esotermia di reazione. Un altro fattore di scelta è la natura e geometria del campione da inglobare, un campione sottile, fragile o friabile subirebbe danneggiamento in una inglobatura utilizzando la pressa. Per l'analisi SEM, o l'elettrolucidatura, è preferibile un supporto conduttivo al fine di

evitare fenomeni di caricamento superficiale che influirebbero sulla risposta del campione al fascio elettronico applicato. [37]

Per l'inglobatura il campione deve essere tagliato a una dimensione che si adatti all'interno dello stampo, avere gli spigoli smussati al fine di ridurre al minimo il potenziale di fessurazione. È buon uso che la distanza tra il campione e la parete dello stampo sia di almeno 1/8 di pollice. [37]

Inglobatura a caldo. Le materie plastiche che richiedono calore e pressione per l'indurimento sono note come materiali da inglobatura a compressione, di queste si identificano due famiglie, ovvero termoindurenti e termoplastiche. Le resine termoindurenti richiedono calore e pressione durante il ciclo di presa ma possono essere espulse dallo stampo alla temperatura di stampaggio (esempi di questi materiali sono le famiglie delle plastiche fenoliche, bachelite, diallilftalato). Le resine termoplastiche richiedono calore e pressione durante la inglobatura devono, però, essere raffreddate a temperatura ambiente sotto pressione prima di essere espulse dalla pressa (esempi di questi materiali includono metilmetacrilato trasparente, polistirene, PVC e polivinilformale). La fase di inglobatura con queste resine richiede una pressa riscaldata (esempio in Figura 4.7), che può essere abbastanza semplice o altamente automatizzata. La maggior parte delle resine richiede una temperatura di circa 149°C e una pressione fino a valori di 300 bar. La temperatura viene regolata da un riscaldatore ad alta capacità, posizionato attorno allo stampo, e da un sistema di raffreddamento composto da blocchi in rame o da giacche raffreddate, posizionate anch'esse attorno allo stampo.

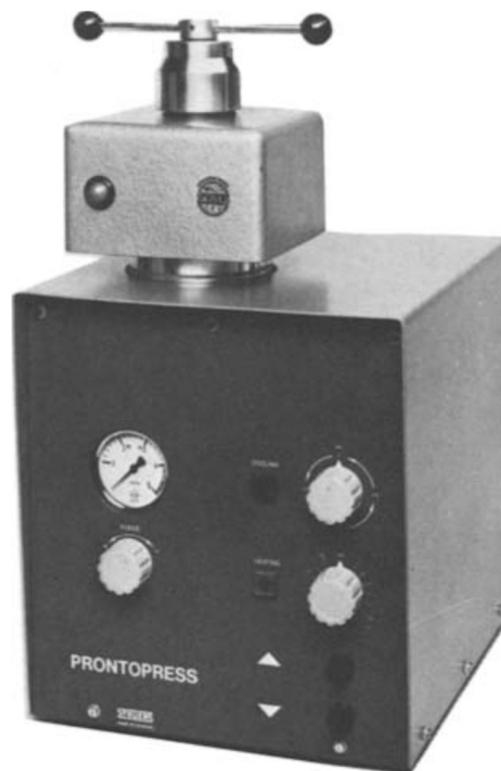


Figura 4.7: Pressa inglobatrice a caldo. [37]

I materiali da inglobatura termoplastici possono essere utilizzati con campioni sottili o fragili poiché la pressione di stampaggio richiesta può essere applicata dopo che la resina è stata fusa. Uno degli svantaggi di questi materiali risulta il rammollimento che può avvenire durante la

levigatura o la lucidatura a causa del calore generato per attrito, si possono anche presentare porosità e scarsa ritenzione dei bordi per il ritiro volumetrico, un'ultima problematica risulta la resistenza chimica di questi materiali sensibili ad acidi forti e parzialmente solubili in solventi organici come l'acetone. I tassi di abrasione e lucidatura dei materiali termoplastici sono inferiori rispetto ai materiali termoindurenti. [37]

Inglobatura a freddo. Le resine colabili vengono spesso chiamate plastiche "a freddo". In generale questi materiali sono sistemi a due componenti, più frequentemente due liquidi ma possono anche essere un liquido e una polvere. Un componente è la resina e l'altro è un indurente, i due componenti devono essere accuratamente misurati e miscelati prima della colata. Sono disponibili diverse tipologie di queste resine classificate in acriliche, poliestere o epossidiche. [37]

Inglobatura con resine conduttive. Poiché i supporti in plastica non conducono elettricità i campioni soggetti ad elettrolucidatura, o esame al SEM, vengono talvolta inglobati utilizzando resine termoindurenti contenenti un riempitivo conduttivo come ferro, alluminio o rame. Il materiale più noto utilizzato è il diallilftalato di rame. [37]

4.3.3 Levigatura

La levigatura è una fase molto importante della sequenza di preparazione del campione perché i danni, e alterazioni strutturali, introdotti dalla troncatura devono essere rimossi in questa fase. La levigatura produce anch'essa dei danni che devono essere ridotti al minimo in modo che il successivo step, con abrasivi più fini, possa rimuovere questo danno. La superficie da preparare viene abrasa utilizzando una sequenza graduale di carte abrasive, iniziando con un abrasivo grossolano spesso nell'intervallo da 60 a 180 mesh, e poi procedendo fino ad abrasivi dell'ordine di 600/1000 mesh o più. Una sequenza di grana comunemente impiegata utilizza carte abrasive da 120, 240, 320, 400 e 600 mesh. Per ridurre al minimo i danni generati dal calore e massimizzare la durata della carta abrasiva è necessario utilizzare la modalità in umido, questo consente anche una maggior pulizia dai detriti generati evitando la generazione di sbavature e bruniture. Il processo a umido, inoltre, riduce il calore generato per attrito che potrebbe alterare la microstruttura del campione. L'acqua è il refrigerante e il lubrificante più comunemente utilizzato ad eccezione delle applicazioni che prevedono dei materiali con la quale reagirebbe, per questi materiali vengono invece utilizzati cherosene o altri liquidi. Il verso di abrasione del campione non deve essere mantenuto costante durante tutta la sequenza di levigatura, la direzione dovrebbe essere variata da 45 a 90° tra i passaggi delle diverse carte adottate. Il tempo richiesto per ogni fase di levigatura è solitamente indicato come almeno il doppio di quello necessario per rimuovere tutti i graffi dalla fase precedente, così da garantire che la deformazione del passaggio precedente venga rimossa. In genere, per la maggior parte dei materiali, sono necessari dai 1 a 2 min per ogni passaggio con una velocità di rotazione dai 300 a 600 giri/min. La pressione applicata deve essere controllata per ottenere risultati ottimali, pressioni leggere producono riscaldamento senza abrasione mentre pressioni molto elevate favoriscono l'impuntamento e la cricatura. Il corretto livello di pressione varia per ogni materiale da lucidare. Tra ogni fase di levigatura la superficie del campione deve essere lavata brevemente sotto l'acqua corrente e asciugata, ciò impedisce la contaminazione dell'abrasivo più fine successivo da parte di particelle di abrasivo intrappolate dal passaggio precedente. Con alcuni campioni potrebbe essere necessario pulire il campione con ultrasuoni tra una fase e l'altra, specialmente nei casi che il campione presenta una superficie porosa. [37]

Si impiegano una varietà di mezzi di macinazione, inclusi carburo di silicio, ossido di alluminio, diamante e carburo di boro. Il carburo di silicio (SiC) è l'abrasivo più popolare dovuto alla sua

durezza molto elevata (Mohs 9,5), dal costo contenuto e dalle ottime caratteristiche di taglio. [37]

Un esempio del macchinario utilizzato per questa fase è mostrato in Figura 4.8.



Figura 4.8: Lucidatrice automatica. [38]

4.3.4 Lucidatura

Dopo gli step di levigatura il campione viene lucidato per produrre una superficie piana, ragionevolmente priva di graffi e con elevata riflettività. La lucidatura è classificata come grossolana o fine, la lucidatura grossolana utilizza abrasivi nell'intervallo da 30 a 3 μm con passaggi su carte abrasive e panni, mentre la lucidatura fine utilizza abrasivi da 1 μm e inferiori impiegando panni a pelo basso, medio o alto. La scelta del panno da utilizzare viene stabilito in funzione del tipo di metallo da lucidare, della granulometria, e al grado di finitura superficiale che si vuole ottenere. I panni da lucidatura metallografica sono presenti sotto forma di differenti materiali e strutture (seta, poliestere tessuto e poliestere non-tessuto; tramati, in fiocco, nappati, ecc.). La lucidatura deve essere eseguita in un ambiente privo di polvere e separato dalle aree di taglio, poiché i contaminanti presenti nell'aria non possono essere tollerati. Gli step di pulizia in questa fase sono molto delicati, in questo caso si prevede un mantenimento del campione sotto acqua corrente e asciugatura con del cotone, seguito da un trattamento simile con alcool. Con campioni porosi o quando sono presenti spazi tra il campione e il supporto è necessario utilizzare la pulizia ad ultrasuoni. Come per la levigatura, l'orientamento del campione non dovrebbe essere mantenuto costante, questo deve essere continuamente modificato se si vuole evitare la generazione delle cosiddette scie di cometa. L'abrasivo andrà aggiunto ad intermittenza durante la fase di lucidatura del provino in concomitanza con del lubrificante. I materiali utilizzati per la lucidatura sono allumina o polvere diamantata a diversa granulometria e vengono comunemente commercializzati sotto forma di sospensione a base d'acqua o alcool, spray, e stick. La lucidatura grossolana viene generalmente eseguita con una velocità di rotazione da 150 a 600 giri/min utilizzando pasta diamantata da 6 μm , o se sono richiesti due

passaggi da 9 e 3 μm . La lucidatura fine utilizza una pasta diamantata da 1 μm che può essere seguita da step con sospensioni di allumina da 0,3 e 0,05 μm . [36] [37]

Una variante della lucidatura meccanica è la lucidatura elettrochimica, in questa operazione viene usata una cella elettrolitica dove il campione funge da anodo e si ha un catodo di acciaio inossidabile, nella configurazione classica entrambi sono immersi in una soluzione acquosa acida. Per effetto del passaggio preferenziale di corrente in corrispondenza delle porzioni in rilievo della rugosità si ha dissoluzione più rapida delle creste rispetto alle gole della superficie. La lucidatura elettrolitica si applica sulle leghe che sono difficilmente lappabili per via meccanica, non si presta invece per la lucidatura di strutture con più fasi. [37]

4.3.5 Pulizia

Le fasi di pulizia sono spesso frequenti durante la preparazione metallografica di un campione metallico. Si può fare una distinzione tra superfici pulite fisicamente e chimicamente. La pulizia fisica implica la rimozione di sporco, grasso o altri detriti, mentre la pulizia chimica implica la rimozione di qualsiasi contaminante. Qualsiasi operazione di pulizia dovrebbe sempre iniziare con le soluzioni più semplici e delicate, ad esempio acqua e sapone, alcool o acetone. Se queste si rivelano inadeguate, si possono provare varie soluzioni acquose acide diluite o soluzioni detergenti neutre o basiche. Per rimuovere polvere o sporco, l'acqua è adeguata, ma una miscela di circa il 10% di alcool in acqua può essere più efficiente. La pulizia ad ultrasuoni è lo strumento di pulizia più efficace per l'uso di routine, questo metodo produce una maggiore flessibilità di funzionamento, particolarmente indicato per le superfici porose nella quale si possono intrappolare detriti prodotti durante la troncatura metallografica. Un'altra tecnica di pulizia utilizzata è lo sgrassaggio a vapore indicato per la rimozione di olio e grasso. [37]

4.3.6 Attacco chimico

Per molti materiali la microstruttura viene rivelata solo mediante l'applicazione di un appropriato mordenzante per ottenere una condizione di contrasto nettamente delineata. L'attacco chimico è fondamentalmente un processo di corrosione controllata risultante dall'azione elettrolitica tra aree superficiali di diverso potenziale. Il campione deve essere selezionato e accuratamente pulito prima della mordenzatura, in seguito sarà preparato un mordenzante soddisfacente e la tecnica di mordenzatura più efficace. Sono disponibili molte tecniche per produrre una condizione "attaccata" adatta per l'esame della microstruttura. Le soluzioni più comunemente impiegate prevedono un attacco chimico standard, vengono anche utilizzati altri metodi come l'anodizzazione, l'attacco elettrolitico e potenziostatico. Le tecniche che utilizzano il calore, come la colorazione a caldo o l'attacco termico, sono utili e hanno un'ampia applicabilità. La tecnica di deposizione di un film ad interferenza viene utilizzata per rendere più visibili i costituenti microstrutturali, questi film sono prodotti per colorazione a caldo ma possono essere realizzati anche con altri metodi, ad esempio per contrasto con gas, per incisione a tinta, o per deposizione da vapore di un materiale non assorbente ad alto indice di rifrazione. [37]

La miriade di soluzioni chimiche utilizzate è stata sviluppata principalmente attraverso sperimentazione, con qualche aiuto fornito forse dalla conoscenza del comportamento alla corrosione del materiale in questione. L'attacco avviene per azione elettrolitica alle variazioni strutturali sulla superficie del campione, questa attività elettrolitica deriva da eterogeneità fisiche o chimiche locali che rendono alcune caratteristiche anodiche e altre catodiche nelle specifiche condizioni di attacco. Gli agenti di attacco chimico producono contrasto metallografico sia per sfaccettatura del cristallo (cioè, attacco dei grani prevalente su

determinati orientamenti cristallografici) generando gradini ai bordi dei grani e differenze di riflettività, o per attacco ai bordi dei grani o di fase producendo solchi. La dissoluzione selettiva è più difficile da ottenere poiché richiede una reazione chimica preferenziale, si può ottenere per irruvidimento della fase di interesse o per colorazione preferenziale della fase. Con i metalli puri e le leghe monofase si produce un potenziale tra grani diversamente orientati, tra bordi grano e interno grano, tra fasi impure e matrice, o dovuto ai gradienti di concentrazione nella lega. Con le leghe bifase o multifase sono presenti differenze di potenziale anche tra le fasi di diversa composizione. Queste differenze nel potenziale vengono utilizzate per produrre una dissoluzione controllata rivelando la struttura dovuto alla differenza nella velocità di attacco. [37]

Gli agenti chimici di solito hanno tre componenti principali: un agente corrosivo (come acido cloridrico, solforico, fosforico o acetico), un modificatore (come alcol o glicerina) che riduce la ionizzazione, e un ossidante (come perossido di idrogeno, Fe^{3+} , o Cu^{2+}). In alcuni mordenzanti un componente svolge due di queste funzioni, come l'acido nitrico nella soluzione "Nital" (una delle più comuni soluzioni utilizzate per la mordenzatura di campioni in acciaio, Tab. 4.3). Negli agenti di attacco elettrolitico la corrente applicata agisce come ossidante. Poiché l'attacco comporta una dissoluzione controllata, l'ossidazione deve essere controllata, e questo ruolo di controllo è attribuito all'ossidante che regola la reazione. Piccoli cambiamenti nel potere ossidante di un reagente possono alterare notevolmente la velocità di dissoluzione. Gli agenti di attacco chimico vengono utilizzati immergendo il campione e agitandolo delicatamente o tamponando il campione solitamente a temperatura ambiente. Il campione deve essere agitato delicatamente in modo che i prodotti di reazione non si depositino sulla superficie e producano un attacco irregolare. Il tempo di attacco è solitamente determinato empiricamente sebbene in situazioni ben definite, come nell'attacco elettrolitico, i tempi specificati producano generalmente risultati accettabili. Se l'attacco non si verifica durante l'immersione il campione deve essere rimosso e tenuto sotto acqua calda per alcuni secondi, il campione dovrebbe quindi essere asciugato e ripetuto il contatto con l'agente mordenzante. [37]

Tabella 4.3: Principali soluzioni utilizzate nell'attacco chimico degli acciai. [36]

Denominazione convenzionale	Composizione chimica	Modalità d'uso
Nital 2	2 cm ³ HNO ₃ , 98 cm ³ C ₂ H ₅ OH (alcol etilico).	D'uso generale per leghe ferrose. Per acciai a bassa % di C.
Pical 4	4 g ac. picrico, 96 cm ³ C ₂ H ₅ OH (etanolo).	Per leghe ferrose: attacca la martensite e le strutture sferoidizzate. Adatto per ghise ad eccezione di quelle ferritiche.
Cloruro ferrico	10 g FeCl ₃ , 30 cm ³ HCl, 120 cm ³ H ₂ O.	Per acciai inossidabili, ottoni e bronzi.

4.4 Microscopia Ottica

Sebbene siano ora a disposizione di un ricercatore numerosi sofisticati strumenti metallografici elettronici, il microscopio ottico rimane il dispositivo più utilizzato nell'analisi dei campioni.

Mentre il microscopio elettronico a trasmissione (TEM) e il microscopio elettronico a scansione (SEM) superano due dei limiti più importanti del microscopio ottico, vale a dire la risoluzione e la profondità di campo, non hanno ridotto l'importanza del microscopio ottico. In qualsiasi studio sui materiali, la procedura più saggia è iniziare dal livello macroscopico prima di procedere al dettaglio microscopico e submicroscopico. La microscopia ottica ha numerose applicazioni, le applicazioni più importanti sono la determinazione delle strutture presenti e la densità della massa del metallo. Queste osservazioni sono di importanza pratica perché hanno una forte influenza sul comportamento del materiale. I metodi di microscopia per migliorare il contrasto includono l'uso di illuminazione in campo scuro, luce polarizzata, contrasto di fase, metodi di interferenza e filtri. Il microscopio ottico (Fig. 4.9) è stato progettato combinando varie lenti per risolvere e rivelare i dettagli fini della microstruttura del campione in esame. I microscopi sono progettati per lavorare con luce incidente riflessa o con luce trasmessa. [37]



Figura 4.9: Microscopio ottico. [36]

Esistono due tipi fondamentali di microscopi metallurgici: il microscopio verticale e il microscopio invertito (Le Chatelier), dove i termini verticale e invertito si riferiscono all'orientamento della faccia del campione lucidato che viene esaminato. In ogni caso, la superficie del campione deve essere parallela al piano del microscopio per evitare una continua rifocalizzazione dell'immagine durante lo spostamento del tavolino. I vari componenti del microscopio ottico sono descritti nelle sezioni che seguono. [37]

4.4.1 Sistema di Illuminazione

Sono presenti diverse sorgenti, le più comuni sono [37]:

- *Lampada a filamento di tungsteno a bassa tensione.* Questa fonte a basso costo di luce di media intensità è ampiamente utilizzata nei microscopi da banco per la visualizzazione in campo chiaro, campo scuro, luce polarizzata, interferenza e contrasto di fase. Questo

sistema è ideale per la visualizzazione ma non per la fotomicrografia poiché sono necessari lunghi tempi di esposizioni a causa della sua intensità limitata.

- *Arco al carbonio*. Questo sistema è ampiamente utilizzato grazie all'estrema intensità dell'arco che si stabilisce tra gli elettrodi di carbonio, ed essendo lo spettro molto simile a quello della luce solare. L'elevata intensità luminosa fornisce una buona illuminazione per l'esame in campo scuro, obliquo, a luce polarizzata e a contrasto di fase.
- *Arco allo xeno*. La sorgente allo xeno ha uno spettro simile al visibile adatto per la fotomicrografia a colori. Dopo un breve riscaldamento, l'emissione luminosa è sufficientemente costante per quasi tutti i lavori, però, l'intensità della luce può essere variata solo attraverso l'uso di filtri.
- *Lampada al quarzo-iodio*. Questo sistema rappresenta un miglioramento rispetto alla lampada ad incandescenza ed è caratterizzato da un'elevata temperatura del colore, un'elevata intensità e una durata relativamente lunga. Poiché non è un tipo di lampada ad arco, l'intensità della luce può essere controllata semplicemente variando la corrente.
- *Lampada ad arco di zirconio*. Questa è un'eccellente fonte di luce ad alta intensità e presenta un'uscita molto stabile. Lo spettro luminoso è soddisfacente per la fotomicrografia a colori.
- *Lampada ai vapori di mercurio*. Si tratta di una sorgente luminosa di intensità medio-alta con lunghezza d'onda più importante sul verde intenso a 546 nm. Con questa tipologia di illuminazione è facilmente ottenibile una radiazione monocromatica.

4.4.2 Sistema del condensatore

Una lente regolabile, priva di aberrazione sferica, è posta davanti alla sorgente di illuminazione per focalizzare la luce in un punto desiderato del percorso ottico. Un diaframma di campo viene solitamente posizionato davanti alla lampada, o al condensatore di campo, per ridurre al minimo l'abbagliamento interno, i riflessi di luce multipli all'interno del microscopio. Regolando l'apertura del diaframma è possibile migliorare il contrasto dell'immagine, ciò varia l'intensità e l'angolo del cono della luce che entra nella lente dell'obiettivo. Se il diaframma di apertura è troppo grande il contrasto risulta scarso, se è troppo piccolo c'è una perdita di nitidezza a causa degli effetti di diffrazione. [37]

4.4.3 Filtri della luce

I filtri sono spesso necessari per modificare la luce per un esame visivo ottimale. I filtri a densità neutra riducono l'intensità dell'illuminazione attraverso lo spettro visibile senza modificare sensibilmente la distribuzione spettrale. I filtri selettivi, di assorbimento o di interferenza, alterano la luce per fornire correzioni a adeguate lunghezze d'onda. Questi filtri possono essere utilizzati per aumentare il contrasto tra fasi di colore diverse. I filtri polarizzatori trasmettono solo luce che oscilla in una direzione, esistono polarizzatori a prisma e filtri a film di assorbimento selettivo (Polaroid). I polarizzatori a prisma trasmettono dal 40 al 50% della luce incidente e producono una direzione di polarizzazione molto netta, mentre, il tipo a pellicola ad assorbimento selettivo trasmette dal 20 al 35% della luce incidente. Una lastra a tinta sensibile può essere utilizzata in combinazione con filtri polarizzatori per fornire un rilevamento molto sensibile della birifrangenza o della doppia rifrazione. [37]

4.4.4 Obiettivo

La lente dell'obiettivo costituisce l'immagine primaria del campione e, quindi, è l'elemento più critico del microscopio. L'obiettivo raccoglie quanta più luce possibile proveniente da qualsiasi

punto del campione e combina questa luce per formare l'immagine. L'apertura numerica (NA) è una misura della capacità di raccolta della luce dell'obiettivo ed è definita come:

$$NA = n \times \sin \alpha$$

Dove n è l'indice di rifrazione minimo dei vari materiali tra il campione e la lente dell'obiettivo e α è il semiangolo della lente anteriore dell'obiettivo.

Gli obiettivi ad immersione in olio sono utili nella metallografia perché forniscono un mezzo semplice per ottenere una migliore risoluzione. Con obiettivi aerei la NA dell'obiettivo non può superare il valore di 0,95, per ottenere un NA più elevato è necessario utilizzare obiettivi ad immersione in olio. L'aumento del parametro NA induce un miglioramento della risoluzione.

La distanza di lavoro è rappresentata dalla distanza tra la superficie anteriore della lente dell'obiettivo e il campione. Genericamente all'aumentare del potere di ingrandimento dell'obiettivo la distanza di lavoro diminuisce. [37]

4.4.5 Oculari

La funzione principale dell'oculare è di ingrandire l'immagine primaria prodotta dall'obiettivo. Un'immagine virtuale del campione si forma ad una distanza di circa 250 mm dall'occhio. Gli oculari sono spesso dotati di reticoli che vengono utilizzati per localizzare, misurare, contare o confrontare strutture; la misurazione viene effettuata posizionando l'oggetto da dimensionare tra due linee parallele di cui una mobile. Il tipo di oculare e l'ingrandimento devono essere abbinati a quelli dell'obiettivo, se è necessaria una maggiore profondità di campo è possibile ottenere un miglioramento utilizzando un oculare ad alto ingrandimento con un obiettivo a bassa potenza con un alto NA. L'ingrandimento totale è, quindi, il prodotto dell'ingrandimento della lente dell'obiettivo M_0 e dell'oculare M_e . Posizionando un sistema di "zoom" tra l'obiettivo e l'oculare si dovrebbe includere nell'equazione dell'ingrandimento totale un fattore di correzione:

$$M_p = M_0 \times M_r \times M_e \times \frac{D}{250}$$

Dove: M_p = ingrandimento totale proiettato, M_r = fattore di zoom, D = distanza di proiezione (oculare-pellicola) [mm].

Se la distanza proiettata è maggiore di 250 mm, l'immagine verrà ingrandita proporzionalmente, qualora invece la distanza proiettata fosse inferiore a 250 mm l'immagine verrà ridotta proporzionalmente. [37]

4.5 Microscopia elettronica (Scanning Electron Microscopy - SEM)

Il microscopio elettronico a scansione (SEM) consente l'osservazione e la caratterizzazione di materiali organici e inorganici eterogenei su scale micrometriche (μm) e nanometriche (nm). La popolarità del SEM deriva dalla sua capacità di ottenere immagini tridimensionali delle superfici di una gamma molto ampia di materiali. Nel SEM l'area da esaminare, o il microvolume da analizzare, viene irradiato con un fascio di elettroni finemente focalizzato che può seguire una griglia sulla superficie del campione, per formare l'immagine, o può essere statico per ottenere un'analisi puntuale. I tipi di segnali prodotti dall'interazione del fascio di elettroni con il campione includono elettroni secondari (SE), elettroni retrodiffusi (BSE), raggi X caratteristici e altri fotoni di varie energie. Questi segnali sono ottenuti da volumi di emissione specifici all'interno del campione e possono essere utilizzati per esaminare molte caratteristiche del campione (topografia superficiale, cristallografia, composizione, ecc.). I segnali di imaging di maggiore interesse sono gli elettroni secondari e gli elettroni retrodiffusi.

L'emissione degli elettroni secondari è confinata ad un volume molto piccolo nell'intorno all'area di impatto del fascio, ciò permette di ottenere immagini con una risoluzione che si avvicina alla dimensione del fascio di elettroni focalizzato. L'aspetto tridimensionale delle immagini è dovuto alla grande profondità di campo del microscopio elettronico a scansione e all'effetto di rilievo delle ombre dal contrasto tra il segnale degli elettroni secondari e retrodiffusi. Nel SEM vengono emessi anche raggi X caratteristici a causa del bombardamento degli elettroni, la loro analisi può fornire sia un'identificazione qualitativa che quantitativa degli elementi presenti. Il segnale dal campione proviene da un volume di diametro nominale $1\ \mu\text{m}$ e profondità $1\ \mu\text{m}$ in condizioni operative normali. Una delle ragioni principali per l'utilità del SEM è l'alta risoluzione che può essere ottenuta, la risoluzione strumentale generica risulta dell'ordine di $1 - 5\ \text{nm}$ ($10 - 50\ \text{\AA}$). I componenti principali del SEM sono la colonna elettronica e la console di controllo (Fig. 4.10), supportati da un sistema di deflessione a bobine elettromagnetiche. [39]

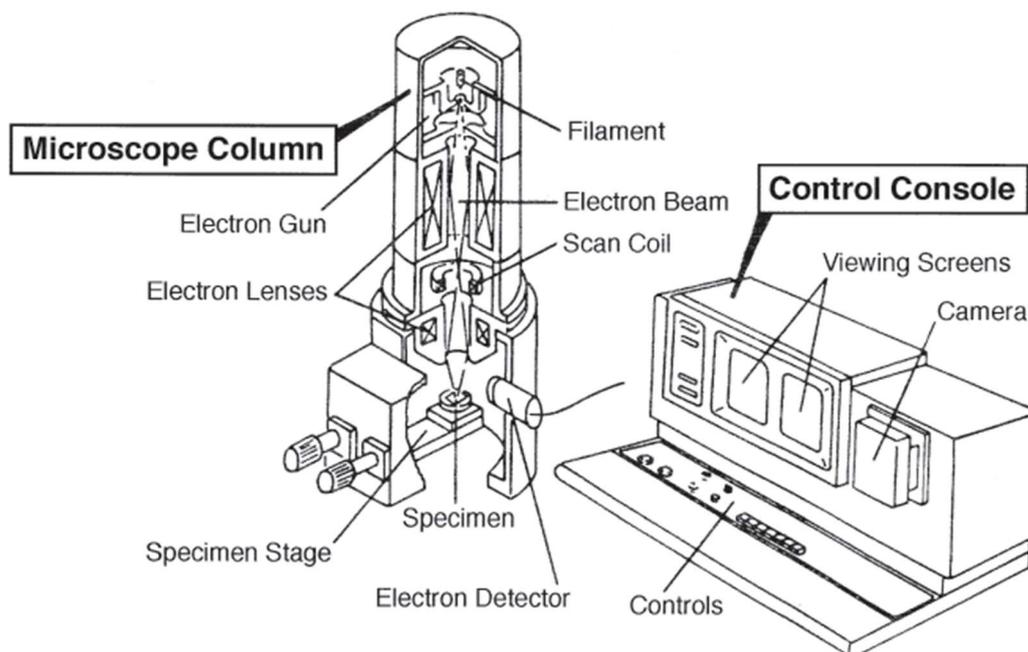


Figura 4.10: Componenti principali del SEM, console e colonna elettronica. [39]

4.5.1 Colonna elettronica

La colonna elettronica è costituita da un cannone elettronico e due o più lenti elettroniche, che influenzano il percorso degli elettroni che viaggiano lungo un tubo in vuoto. La base della colonna è solitamente occupata da pompe a vuoto che producono un vuoto di circa $10^{-4}\ \text{Pa}$. Il cannone elettronico genera elettroni e li accelera a un'energia nell'intervallo di $0,1 - 30\ \text{keV}$. La dimensione del fascio è focalizzabile attraverso le lenti elettroniche, mostrate schematicamente nella Figura 4.11. La maggior parte dei SEM può produrre un fascio di elettroni sul campione con una dimensione inferiore a $10\ \text{nm}$ ($100\ \text{\AA}$). Il fascio uscente interagisce con il campione per una profondità di circa $1\ \mu\text{m}$ e genera i segnali utilizzati per formare l'immagine. [39]

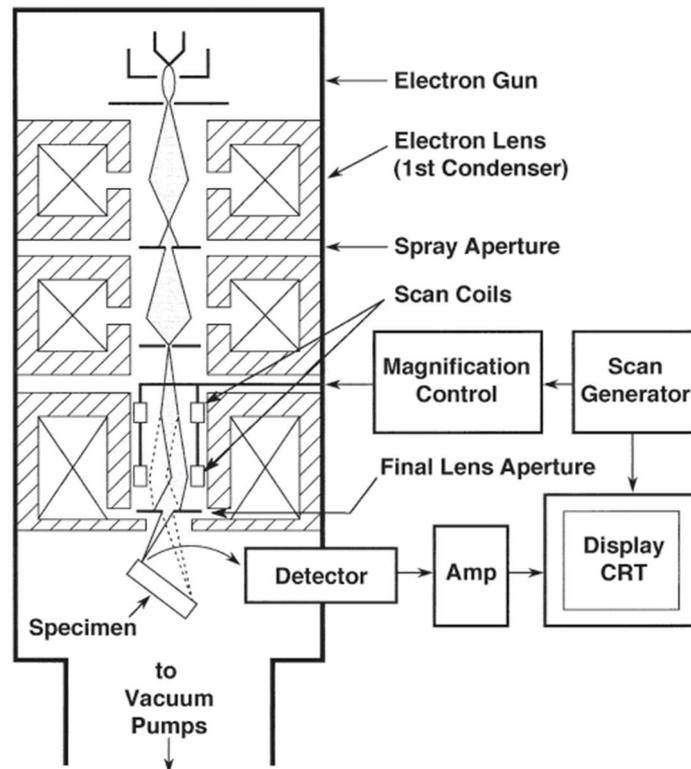


Figura 4.11: Schematizzazione della colonna elettronica. [39]

4.5.2 Console di controllo

La console di controllo è costituita da uno schermo di visualizzazione a tubo catodico (CRT), dalle manopole e dalla tastiera del computer che controllano il fascio di elettroni. L'immagine acquisita viene formata punto per punto, l'elettronica del sistema di rilevamento converte i segnali in variazioni di intensità punto per punto sullo schermo di visualizzazione e produce un'immagine. I segnali SE e BSE vengono raccolti quando viene applicata una tensione positiva allo schermo del collettore situato davanti al rivelatore. Con una tensione negativa sullo schermo del collettore viene catturato un segnale BSE puro, questo dovuto alla bassa energia degli SE che quindi vengono respinti. Gli elettroni catturati dallo scintillatore/fotomoltiplicatore vengono quindi amplificati per la visualizzazione sul CRT di visualizzazione. [39]

4.5.3 Sistema di deflessione

Il sistema di deflessione fa sì che il fascio si sposti in una serie di posizioni discrete lungo una linea e poi lungo un'altra linea al di sotto della prima, e così via, finché sul campione non viene generato un "raster" rettangolare di scansione. Due coppie di bobine di deflessione elettromagnetica (bobine di scansione) vengono utilizzate per far scorrere il fascio lungo il campione. La prima coppia di bobine devia il fascio fuori dall'asse ottico del microscopio e la seconda coppia lo piega indietro nel punto di rotazione della scansione. L'ingrandimento M dell'immagine è il rapporto tra la lunghezza del raster sullo schermo di visualizzazione e la lunghezza corrispondente del raster sul campione. Quando l'operatore richiede un aumento dell'ingrandimento dell'immagine, le bobine di scansione vengono eccitate in minor modo cosicché il raggio sia deviato lungo una distanza minore del campione, questo fattore dipende anche dalla distanza di lavoro. [39]

I parametri sulla quale si controlla la creazione del fascio di elettroni sono la tensione di accelerazione e la corrente di emissione. Il controllo della lente del condensatore determina sia la quantità di corrente del fascio disponibile che la sua dimensione minima, mentre il controllo della lente dell'obiettivo consente di focalizzare il fascio in modo si trovi esattamente sulla superficie del campione. Per valorizzare al meglio le immagini rilevate dal campione vengono forniti controlli del segnale etichettati come contrasto (o "livello scuro") e luminosità atti a ridurre o espandere l'intensità visualizzata. [42]

4.6 La Durezza

Nel suo senso più generale, la durezza implica la resistenza alla deformazione. Applicata ai metalli, la durezza è una misura della resistenza alla deformazione plastica, cioè permanente, come sarebbe determinata in una prova di trazione uniassiale. Non sorprende, quindi, che la durezza possa essere correlata sia alla resistenza allo snervamento che alla resistenza alla trazione. La durezza ha anche altre connotazioni: resistenza alla graffiatura, resistenza al taglio, capacità di tagliare materiali più morbidi, fragilità, smorzamento elastico, resistenza all'usura, malleabilità, ritenzione magnetica e così via. Dal classico test di durezza va differenziato il test di microdurezza, termine ampiamente impiegato in letteratura per descrivere le prove di durezza di materiali con bassi carichi applicati, un termine più preciso è test di durezza a microindentazione. [37]

In linea di principio quando un oggetto duro viene premuto sulla superficie di un materiale più morbido, con una forza sufficiente, si produce una impronta avente dimensione dipendente dall'entità della forza applicata e dalla durezza del materiale testato. Il valore della durezza può essere facilmente calcolato dal carico applicato e dall'area proiettata dell'impronta in termini di una pressione in unità Newton (o chilogrammi) su millimetro quadrato. Il tempo di mantenimento del carico durante il processo di indentazione è un fattore importante poiché può verificarsi del creep, questo si può osservare a temperatura ambiente durante l'indentazione di metalli a basso punto di fusione o in molti metalli testati ad alta temperatura. Nella prova dei metalli duri a temperatura ambiente il creep è trascurabile. Quando si verifica il creep durante l'indentazione l'operatore deve consentire al penetratore di raggiungere l'equilibrio prima di rimuovere il carico. Anche la velocità di caricamento può influenzare il valore della durezza, Neville ([40]) afferma che nella prova Vickers la durezza aumenta al diminuire della velocità di caricamento. [37]

4.6.1 Prova di Durezza Vickers

Nel 1925 per testare metalli troppo duri per il test di Brinell, Smith e Sandland introdussero l'uso di un penetratore in diamante di forma piramidale a base quadrata (Fig. 4.12). [37]

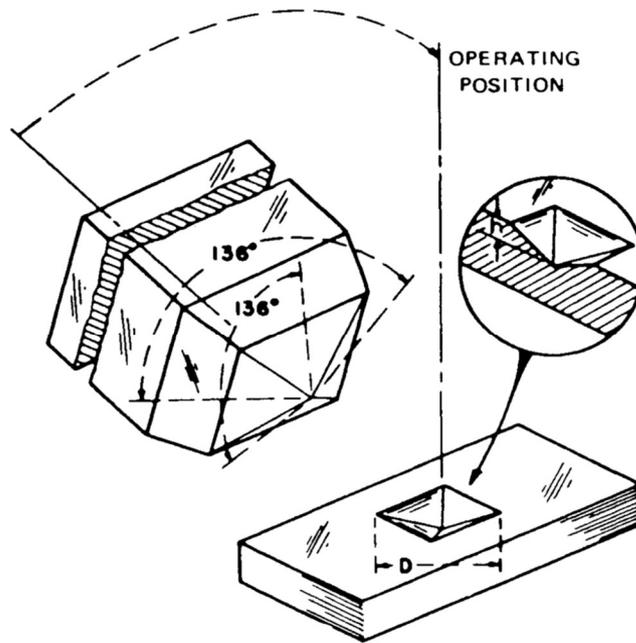


Figura 4.12: Punta e impronta prodotte in una prova Vickers. [37]

La punta della piramide presenta un angolo di 136° tra le facce opposte, angolo che consente di ottenere valori di durezza nell'ordine di grandezza simili a quelli ottenibili nelle prove Brinell. Nel test Vickers standard si impiegano carichi da 1 a 120 N con il carico più comune pari a 10 N. Nell'effettuare la prova, il carico deve essere applicato in modo uniforme senza urti e tenuto a contatto per 10-15 s. Dopo la rimozione del carico, vengono misurate entrambe le diagonali dell'impronta e il valore medio viene utilizzato per calcolare HV mediante la seguente equazione [37]:

$$HV = \frac{2 \times L \times \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{d^2}$$

Dove: d = media delle diagonali [mm], L = carico [N], α = angolo della punta.

La specifica ASTM E92 contiene le tabelle con i valori di durezza rapportati alla dimensione media delle diagonali e al carico applicato, che coprono la gran parte delle combinazioni di carico e diagonale media. Ci sono campioni in cui la diagonale misurata è differente dai valori tabulati, in tal caso si impiega la calcolazione precedentemente esposta. Si può identificare una relazione tra la pressione di snervamento media e il valore di durezza HV tramite la seguente equazione [37]:

$$P_m = \frac{HV}{0,9272}$$

I valori di durezza HV sono espressi allo stesso modo dei valori HB. Ad esempio, 350 HV 30 significa che la durezza Vickers misurata è 350 ed è stato applicato un carico di 30 N. Se il tempo di carico impiegato è maggiore dei soliti 15s, ad esempio 60s, la durezza verrebbe scritta come 350 HV 30/60. Tempi di mantenimento più lunghi sono comunemente impiegati quando si testano leghe a basso punto di fusione nella quale si presentano fenomeni di creep. Per effettuare il test la superficie del campione deve essere levigata o lucidata e posta perpendicolarmente all'asse del penetratore altrimenti si introducono errori (anche sino al 10%) nella determinazione del valore di durezza, l'inclinazione produce impronte non simmetriche e un movimento laterale tra il campione e il penetratore. La finitura superficiale del campione da

testare è più influente man mano che il carico applicato diminuisce. La distorsione può derivare da diversi fattori, in un metallo pesantemente lavorato a freddo, ad esempio, possono verificarsi increspature che si traducono in un incurvamento dei bordi. Poiché le diagonali vengono utilizzate per calcolare l'area della superficie piramidale l'area di un'impronta convessa rilevata sarà inferiore di quella effettiva e la durezza apparirà maggiore di quella reale. Un altro requisito è che il campione sia sufficientemente spesso in modo che il carico applicato non produca segni o rigonfiamenti sul lato posteriore del campione, secondo la ASTM E92 si raccomanda che lo spessore del campione sia almeno 1,5 volte la lunghezza della diagonale media. Nella norma vengono dettate ulteriori distanze da rispettare come la distanza minima dal centro al bordo tra impronte adiacenti generalmente raccomandata pari a 2,5 volte la diagonale media. Le stesse considerazioni sono genericamente fatte per la prova di microindentazione che segue la stessa formulazione e le raccomandazioni dimensionale della normativa ASTM E92. [37]

Il valore della durezza HV risulta indipendente dal carico di prova, ciò è valido fintanto che le dimensioni dell'impronta sia sufficientemente grande in rapporto alla grana cristallina, situazione valida sempre per prove di macro-durezza. Esiste una forte dipendenza del valore di durezza con la dimensione dell'impronta quando questa diventa comparabile con la dimensione della grana cristallina (legato alla proliferazione di dislocazioni indotte dai gradienti di deformazione che vengono imposti al materiale durante il processo di indentazione). La durezza misurata può essere considerata indipendente dal valore del carico applicato quando la profondità dell'impronta supera un certo valore di soglia (che varia al variare del materiale). Al contrario, quando invece, la profondità di penetrazione è inferiore al valore di soglia le misure di durezza diventano fortemente dipendenti dalle dimensioni dell'impronta stessa, tanto che il valore della misura può risultare anche due o tre volte più alto del valore ottenuto mediante un macroindentatore. [41]

4.6.2 Durezza negli acciai (AISI H13 e AISI 304)

Per gli acciai è possibile stimare il valore della durezza totale in base alla concentrazione degli elementi alliganti. Il carbonio è un elemento molto influente sulla durezza del materiale, la correlazione è osservabile in Figura 4.13. A causa della crescente tendenza di parte dell'austenite a essere trattenuta in modo permanente durante la tempra, gli acciai ad alto tenore di carbonio mostrano spesso una durezza ridotta (il carbonio è un forte stabilizzante dell'austenite), causando un allargamento della regione ad alto contenuto di carbonio di questa curva. [5]

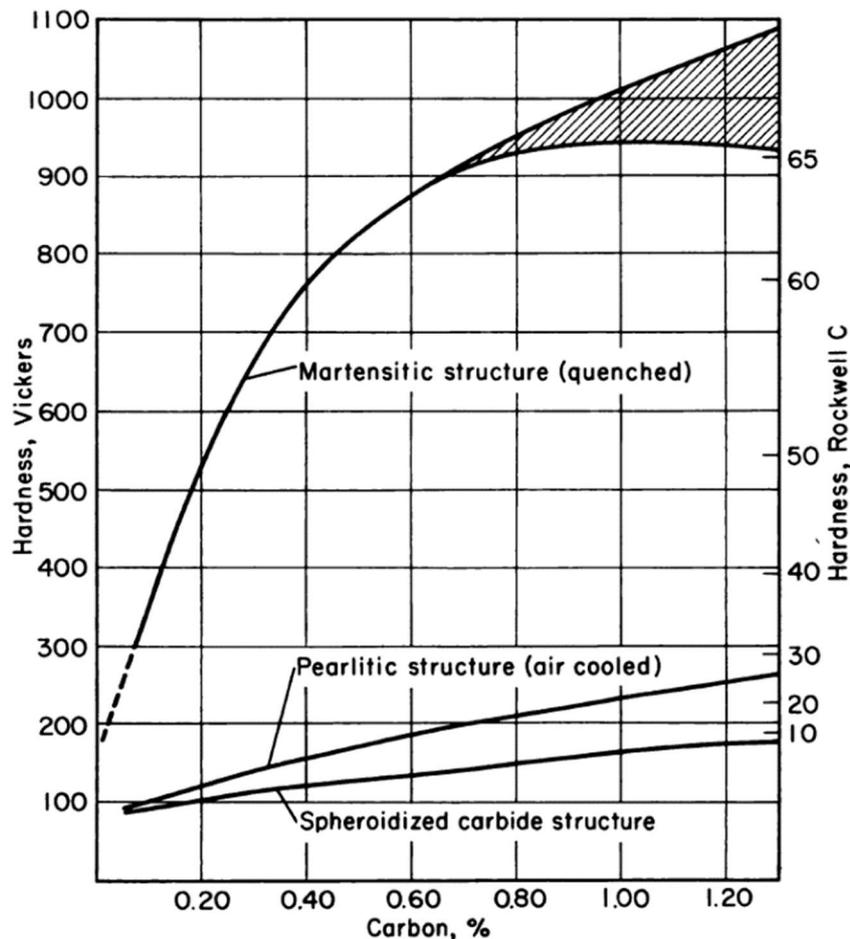


Figura 4.13: Durezza degli acciai al carbonio in funzione del contenuto di carbonio wt e della microstruttura presente. [42]

In letteratura ([42]) si è riscontrato che provini in AISI H13 generati attraverso processo SLM mostrano durezza significativamente differenti a seconda della temperatura di preriscaldamento del letto di polvere. Le parti prodotte senza preriscaldamento possiedono una struttura quasi completamente martensitica registrando valori di durezza molto elevati di 894 ± 48 HV. Ad una temperatura di preriscaldamento di 200°C il modello di diffrazione XRD mostra una frazione maggiore di austenite trattenuta e valori di durezza leggermente inferiori. Per una temperatura di preriscaldamento di 400°C , essendo la temperatura di trasformazione martensitica di circa 350°C , il diagramma CCT suggerisce la formazione di bainite; in questo caso la durezza è inferiore al preriscaldamento a 200°C . Un esempio del valore di microdurezza per la struttura bainitica e perlitica è mostrato in Figura 4.14.

Mechanical Properties

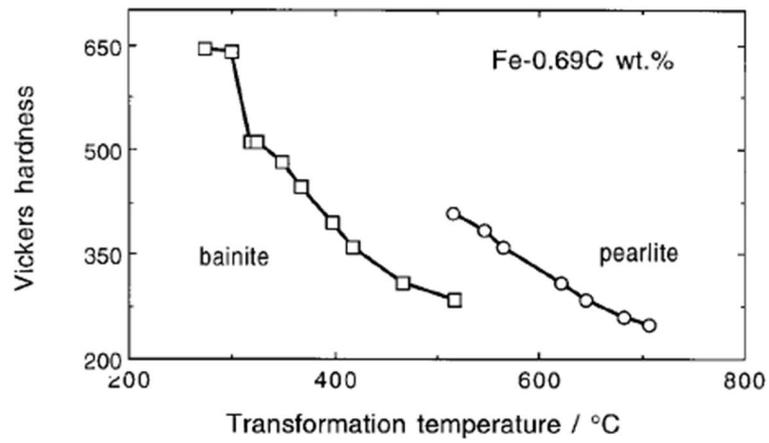


Figura 4.14: Valori di microdurezza di acciai al carbonio presentanti una struttura con mix di struttura bainitica e perlitica. [8]

5. Risultati sperimentali

L'obiettivo centrale dell'attività sperimentale descritta in questa tesi è stato quello di studiare, chimicamente e fisicamente, dei campioni in acciaio AISI H13 stampati su un supporto di AISI 304 mediante tecnologia EBM in funzione dei parametri di processo adottati.

A tale scopo sono state prodotte diverse serie di campioni dalle quali sono stati scelti campioni caratteristici dai quali iniziare la caratterizzazione. Dei campioni analizzati sono state valutate:

- la porosità residua influente sulla densità del componente;
- un parametro denominato “ondulazione interfacciale”, che tiene conto dello scostamento della linearità dell'interfaccia tra i due materiali dal piano del basamento;
- la struttura generatasi nei campioni, evidenziando le caratteristiche microstrutturali con un attacco chimico;
- la microdurezza nella zona interfacciale, evidenziandone graficamente l'andamento;
- il gradiente diffusionale, con andamento grafico della diffusione degli elementi tra i due materiali;
- la precipitazione di carburi avvenuta a bordo grano e all'interno dei grani.

Per determinare la qualità delle superfici sono state utilizzate tecniche di microscopia ottica ed elettronica, a tal fine i campioni scelti ed analizzati dovranno esporre una superficie perfettamente a specchio. I provini analizzati perciò sono stati opportunamente preparati metallograficamente, gli step di lucidatura sono stati effettuati eseguendo un costante schema di lavoro con carte nell'ordine 180 → 320 → 600 → 800 → 1000 → 2500, e infine l'uso di panni con paste da 3 μm, prima, e 1 μm poi.

Le diverse serie analizzate sono state denominate Job1, Job3, Job4 e Job5, da cui seguiranno le diverse classificazioni dei provini adottati. Una vista dall'alto delle piastre prodotte, a titolo di esempio, è osservabile in Figura 5.1.

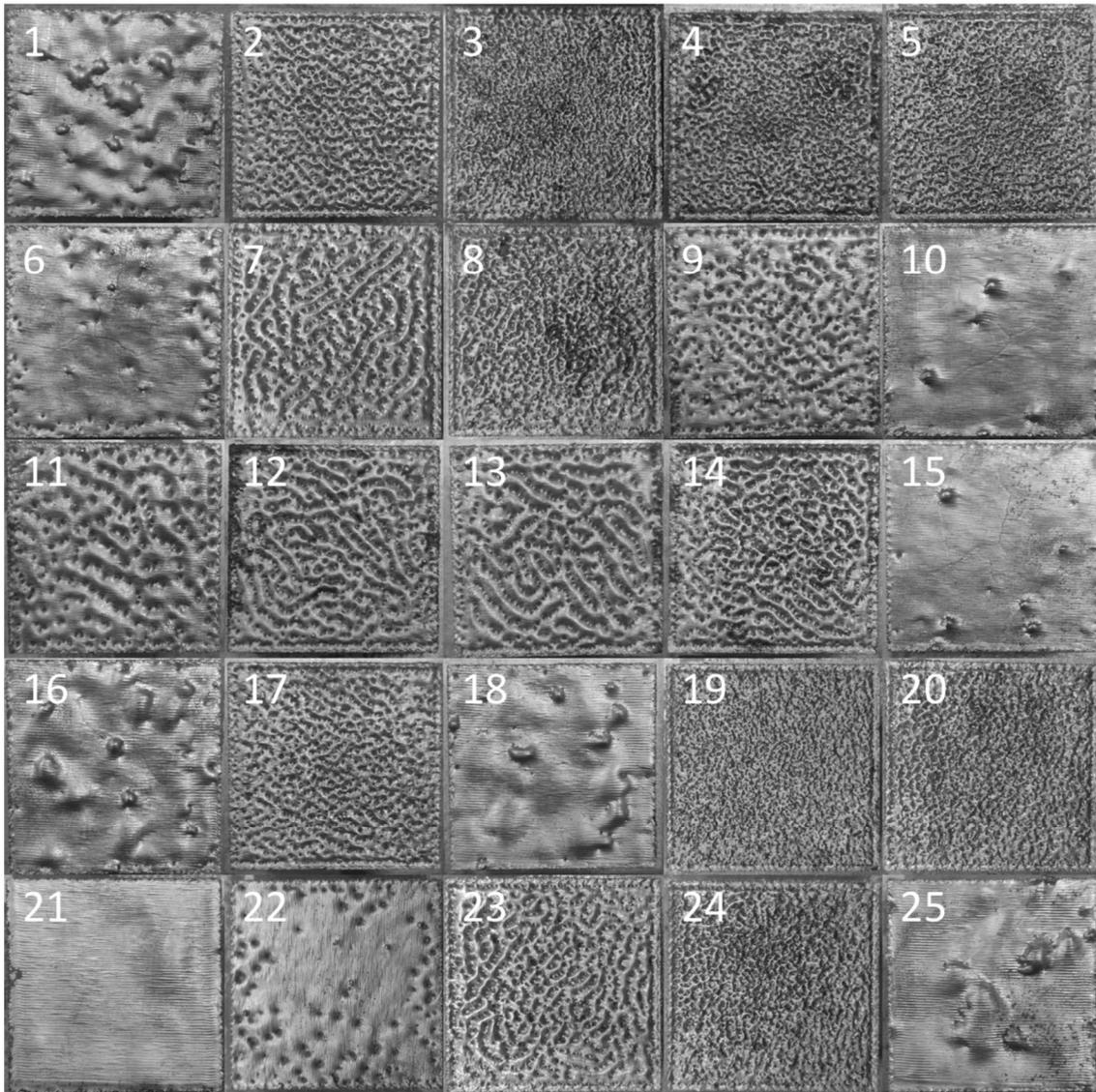


Figura 5.8: Vista dall'alto della piastra del Job1.

In un precedente lavoro di tesi il Job1 è stato ideato al fine di determinare la finestra di lavoro, mentre i successivi presentano delle estremizzazioni dei parametri al fine di valutare l'influenza dei parametri sulle proprietà finali del componente stampato. I parametri di processo utilizzati nelle varie fabbricazioni sono mostrati, per le diverse serie, nelle tabelle dalla 5.1 alla 5.4.

Tabella 5.4: Set di parametri della serie Job1.

Job1	PL [μm]	FO [mA]	v [mm/s]	I [mA]	LO [mm]	LE [J/mm]	AE [J/mm ²]
1	30	15	1000	10	0,2	0,60	3,00
2	30	15	2000	10	0,2	0,30	1,50
3	30	15	3000	10	0,2	0,20	1,00
4	30	15	4000	10	0,2	0,15	0,75
5	30	15	2500	10	0,2	0,24	1,20
6	30	35	1000	10	0,2	0,60	3,00
7	30	15	1500	10	0,2	0,40	2,00
8	30	15	2000	10	0,2	0,30	1,50
9	30	15	1666,67	10	0,2	0,36	1,80
10	30	15	666,67	10	0,2	0,90	4,50
11	30	15	1000	10	0,2	0,60	3,00
12	30	15	1333,33	10	0,2	0,45	2,25
13	30	15	1250	10	0,2	0,48	2,40
14	30	15	1500	10	0,2	0,40	2,00
15	30	15	750	10	0,2	0,80	4,00
16	30	15	1500	10	0,2	0,40	2,00
17	30	25	2000	10	0,2	0,30	1,50
18	30	25	1000	10	0,2	0,60	3,00
19	30	25	3000	10	0,2	0,20	1,00
20	30	25	2000	10	0,2	0,30	1,50
21	30	35	500	10	0,2	1,20	6,00
22	30	35	1000	10	0,2	0,60	3,00
23	30	35	1500	10	0,2	0,40	2,00
24	30	35	2000	10	0,2	0,30	1,50
25	30	25	666,67	10	0,2	0,90	4,50

Tabella 5.5: Set di parametri della serie Job3.

Job3	PL [μm]	FO [mA]	v [mm/s]	I [mA]	LO [mm]	LE [J/mm]	AE [J/mm ²]
1	30	35	800	8	0,1	0,60	6,00
2	30	35	1600	8	0,1	0,30	3,00
3	30	35	2400	8	0,1	0,20	2,00
4	30	35	400	8	0,1	1,20	12,00
5	30	35	800	8	0,1	0,60	6,00
6	30	35	1200	8	0,1	0,40	4,00
7	30	35	533,33	8	0,1	0,90	9,00
8	30	35	800	8	0,1	0,60	6,00
9	30	35	800	8	0,3	0,60	2,00
10	30	35	1600	8	0,3	0,30	1,00
11	30	35	400	8	0,3	1,20	4,00
12	30	35	800	8	0,3	0,60	2,00
13	30	35	1200	8	0,3	0,40	1,33
14	30	35	266,67	8	0,3	1,80	6,00
15	30	35	533,33	8	0,3	0,90	3,00
16	30	35	800	8	0,3	0,60	2,00

Tabella 5.6: Set di parametri della serie Job4.

Job 4	PL [μm]	FO [mA]	v [mm/s]	I [mA]	LO [mm]	LE [J/mm]	AE [J/mm ²]
1	30	35	800	8	0,1	0,60	6,00
2	30	35	1600	8	0,1	0,30	3,00
3	30	35	2400	8	0,1	0,20	2,00
4	30	35	400	8	0,1	1,20	12,00
5	30	35	800	8	0,1	0,60	6,00
6	30	35	1200	8	0,1	0,40	4,00
7	30	35	533,33	8	0,1	0,90	9,00
8	30	35	800	8	0,1	0,60	6,00
9	30	35	800	8	0,3	0,60	2,00
10	30	35	1600	8	0,3	0,30	1,00
11	30	35	400	8	0,3	1,20	4,00
12	30	35	800	8	0,3	0,60	2,00
13	30	35	1200	8	0,3	0,40	1,33
14	30	35	266,67	8	0,3	1,80	6,00
15	30	35	533,33	8	0,3	0,90	3,00
16	30	35	800	8	0,3	0,60	2,00
17	30	35	400	8	0,2	1,20	6,00
18	30	35	266,67	8	0,3	1,80	6,00
19	30	35	333,33	8	0,2	1,44	7,20
20	30	35	333,33	8	0,3	1,44	4,80
21	30	35	333,33	8	0,25	1,44	5,76
22	30	35	400	8	0,25	1,20	4,80
23	30	35	266,67	8	0,25	1,80	7,20
24	30	35	266,67	8	0,3	1,80	6,00
25	30	35	400	8	0,15	1,20	8,00

Tabella 5.7: Set di parametri della serie Job5.

Job 5	PL [μm]	FO [mA]	v [mm/s]	I [mA]	LO [mm]	LE [J/mm]	AE [J/mm ²]
1	30	35	800	8	0,15	0,60	4,00
2	30	35	1600	8	0,15	0,30	2,00
3	30	35	2400	8	0,15	0,20	1,33
4	30	35	400	8	0,15	1,20	8,00
5	30	35	800	8	0,15	0,60	4,00
6	30	35	1200	8	0,15	0,40	2,67
7	30	35	533,33	8	0,15	0,90	6,00
8	30	35	400	8	0,2	1,20	6,00
9	30	35	266,67	8	0,3	1,80	6,00
10	30	35	1600	8	0,3	0,30	1,00
11	30	35	400	8	0,3	1,20	4,00
12	30	35	333,33	8	0,2	1,44	7,20
13	30	35	333,33	8	0,3	1,44	4,80
14	30	35	266,67	8	0,3	1,80	6,00
15	30	35	533,33	8	0,3	0,90	3,00
16	30	35	800	8	0,3	0,60	2,00

Tra il grande numero di campioni presenti si è iniziato lo studio dalla valutazione dei parametri per cui il campione prodotto presenti una idoneità strutturale, ovvero l'identificazione della finestra di lavoro. Della serie Job1, presentate 25 campioni, sono stati selezionati provini caratteristici che presentassero peculiari geometrie, qualità interfacciali, e valori peculiari di LE e AE. Questi campioni sono evidenziati in Tabella 5.1.

Dalle prime analisi effettuate sono stati selezionati, in seguito, ulteriori campioni dalle serie di lavorazioni successive al fine di approfondire le analisi sull'influenza che i parametri hanno sul componente generato dal processo di fabbricazione additiva. Questi campioni scelti sono evidenziati nelle rispettive Tabelle 5.2, 5.3 e 5.4.

5.1 Caratterizzazione attraverso microscopia ottica: misura della porosità ed ondulazione

Una volta che i campioni sono stati lucidati, attraverso la cattura delle immagini con il microscopio ottico è stato possibile valutare il grado di porosità residua nei campioni e lo scostamento dell'interfaccia dalla linea di origine, valutato secondo il "parametro di ondulazione". Il parametro di ondulazione è stato calcolato sommando, in valore assoluto, l'area descritta dalla linea base della piastra e la oscillazione dell'interfaccia dividendo poi il tutto per la lunghezza dell'interfaccia. Un esempio di oscillazione descritto precedentemente è osservabile in Figura 5.2 dove la linea rossa rappresenta la linea base della piastra.

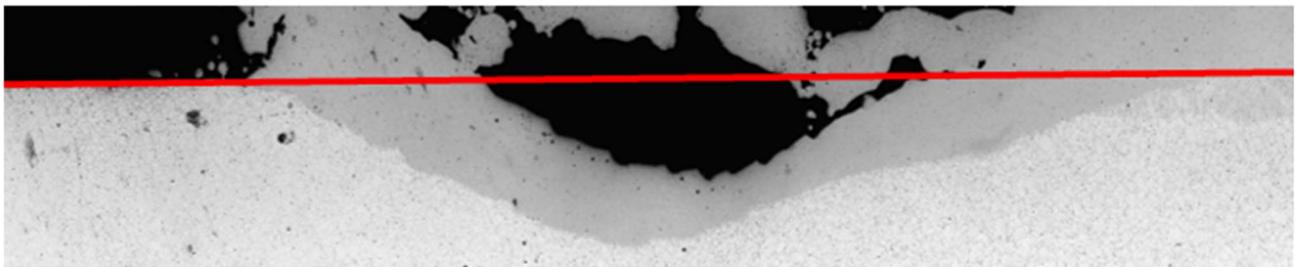


Figura 5.9: Esplicazione del fenomeno di ondulazione.

Queste rilevazioni sono state effettuate tramite l'utilizzo di un programma di elaborazione digitale delle immagini di nome *ImageJ*. I parametri di seguito trattati sono: la porosità interfacciale (PI), la porosità valutata nella regione stampata (PH13), la dimensione media dei pori (Amp), e il parametro di ondulazione (PO).

5.1.1 Analisi dei campioni della serie Job1

In Figura 5.1 è osservabile la vista dall'alto della piastra Job1. In Tabella 5.5 sono mostrati i risultati delle analisi effettuate sui campioni della serie Job1.

Tabella 5.8: Tabella riepilogativa dei risultati registrati dalle analisi della serie Job1.

Campione	PI [%]	PH13 [%]	Amp [μm^2]	PO [μm]	LE [J/mm]	AE [J/mm ²]
J1_1	12,06	19,89	1590,63	319,01	0,60	3,00
J1_2	2,39	3,52	895,14	103,61	0,30	1,50
J1_4	13,82	21,94	5097,20	109,37	0,15	0,75
J1_5	11,42	15,06	4566,54	405,31	0,24	1,20
J1_6	6,81	10,01	1174,03	134,24	0,60	3,00
J1_9	12,40	14,93	2298,18	389,51	0,36	1,80
J1_11	7,38	10,66	1279,68	205,89	0,60	3,00
J1_12	5,11	6,90	507,63	0,00	0,45	2,25
J1_13	4,59	7,81	1335,66	443,10	0,48	2,40
J1_17	5,36	8,26	1522,53	284,33	0,30	1,50
J1_21	0,25	0,53	52,22	0,00	1,20	6,00
J1_22	1,24	2,09	563,29	172,16	0,60	3,00

Per questa serie di campioni i parametri mantenuti costanti sono la dimensione del letto di polvere (parametro che rimarrà costante anche nelle serie prodotte in seguito), il line offset e l'intensità di corrente del fascio, mentre i parametri varianti sono il focus offset e la velocità di scanning. Analizzando i valori di porosità mostrati in Tabella 5.5 si può stabilire una tendenza generale di maggiore densificazione con l'aumento del parametro energetico AE, questo trend viene meno nei casi di bassa AE rendendo non ripetibili i risultati registrati. Rimane comunque evidente che, qualora l'energia risulti particolarmente bassa la porosità corrispondente sarà alta a causa di mancanza di fusione come nel caso del campione J1_4 (Fig. 5.3).

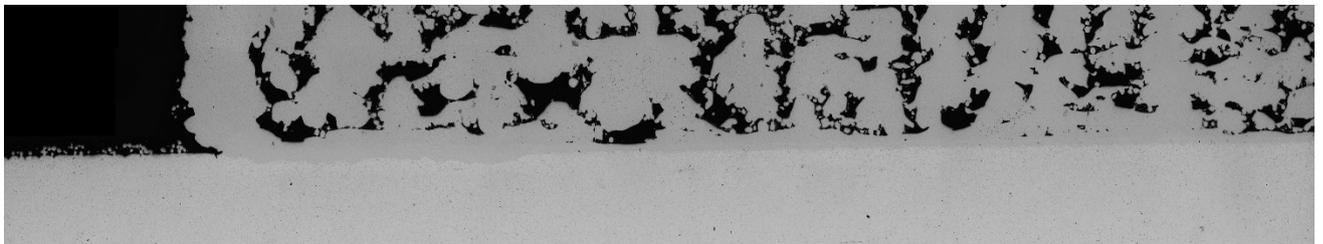


Figura 5.10: Interfaccia campione J1_4.

In Figura 5.4 è mostrato un grafico a dispersione dei punti dei risultati ottenuti dalle analisi d'immagini, viene provvista inoltre una linearizzazione dei risultati ottenuti con equazione della retta e varianza.

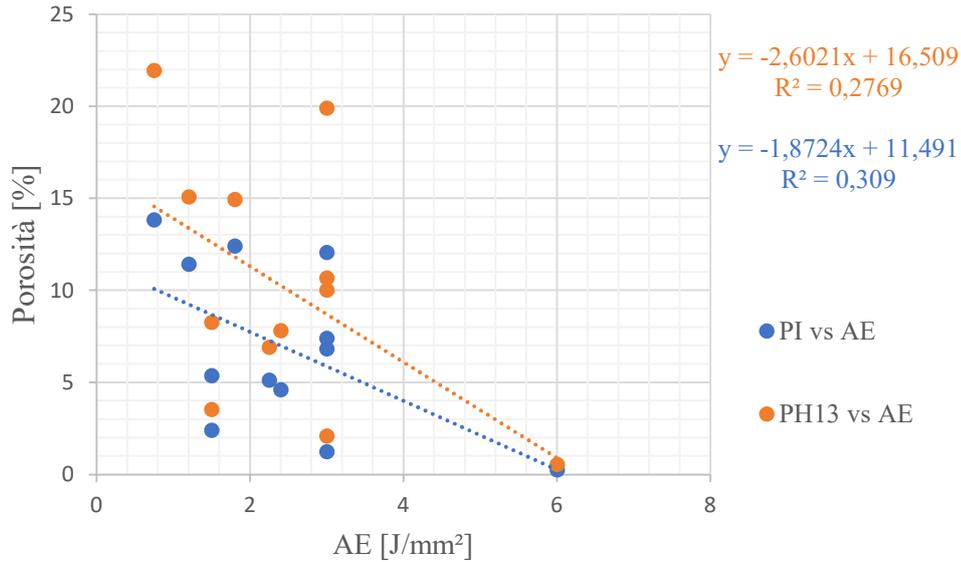


Figura 5.11: Dispersione dei valori di PI e PH13 in funzione del parametro AE.

Si può affermare, analizzando gli andamenti dei parametri PI e PH13, come la parte maggiormente interessata alla presenza di pori sia quella stampata durante il processo. Va inoltre tenuta presente la grande variabilità dei risultati riscontrati per i campioni presentanti AE bassi, indicativa di una non ripetibilità dei risultati ottenuti.

L'andamento del parametro di ondulazione PO osservabile in Figura 5.5 presenta anch'esso una instabilità dei risultati registrati per bassi valori di AE, si osserva però un andamento tendenzialmente decrescente all'aumentare dell'energia. Il parametro PO potrebbe essere influenzato dalla velocità di scanning con cui si osserva un decremento all'abbassare della velocità.

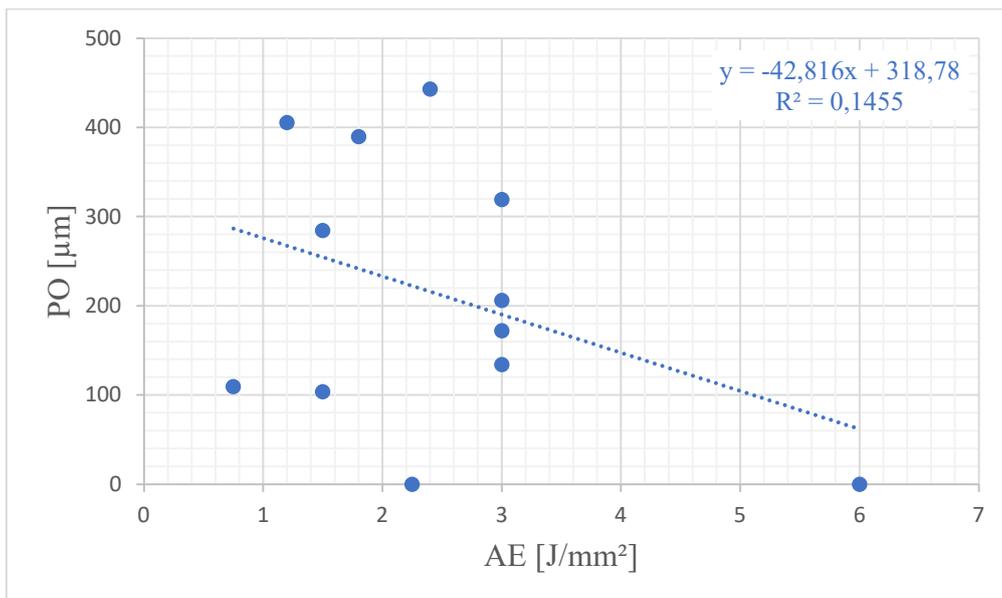


Figura 5.12: Dispersione dei valori di PO in funzione del parametro AE.

Dalle immagini si è potuto inoltre constatare che la presenza di porosità influenza la generazione del melt pool inducendo un'ondulazione più pronunciata non solo nella piastra in AISI 304 ma anche nel volume stampato. Un comportamento pronunciato di questo genere si è osservato nel campione J1_5 mostrato in Figura 5.6.



Figura 5.13: Interfaccia del campione J1_5.

Da queste analisi si è potuto stringere il campo di ricerca dei parametri ottimali per la stampa di un AISI H13, difatti i parametri impiegati sui campioni J1_21 e J1_22 registrano i minori valori di porosità residua e del parametro di ondulazione. Da questa scelta, per le serie di lavorazioni successive, si è impostato un nuovo parametro fisso ovvero il Focus Offset (FO) a 35mhA. In Figura 5.7 e 5.8 sono mostrate le interfacce dei campioni J1_21 e J1_22.



Figura 5.14: Interfaccia del campione J1_21.



Figura 5.15: Interfaccia del campione J1_22.

5.1.2 Analisi dei campioni della serie Job3

In Figura 5.9 è osservabile la vista dall'alto della piastra Job3.



Figura 5.16: Vista dall'alto della piastra del Job3.

Le serie successivamente analizzate, come la presente, sono caratterizzate da un livello di materiale stampato molto inferiore rispetto a quello del primo caso; infatti, i processi di stampa sono stati interrotti per analizzare specificatamente la zona interfacciale. Nonostante i campioni risultino da una lavorazione incompleta si è stabilito che la loro analisi è utile alle finalità di questo lavoro di tesi, si tenga comunque conto che queste serie di parametri non sono ideali per la stampa del caso in esame. Sono stati quindi selezionati campioni aventi parametri simili a quelli dei campioni ideali della serie di produzione Job1.

È stato stabilito, da misurazione attraverso il software ImageJ, che lo strato apportato presenta uno spessore di circa 600 micron, equivalente alla deposizione di 20 layer.

In Tabella 5.6 sono mostrati i risultati ottenuti dai campioni scelti della serie Job3 prodotti attraverso il programma di analisi digitale precedentemente nominato. In questa tabella, come nelle successive, le caselle barrate sono corrispondenti a casi in cui non è stato possibile effettuare una misurazione affidabile.

Tabella 5.9: Tabella riepilogativa dei risultati registrati dalle analisi della serie Job3.

Campione	PI [%]	PH13 [%]	Amp [μm^2]	PO [μm]	LE [J/mm]	AE [J/mm ²]
J3_1	0,37	0,45	39,21	0,00	0,60	6,00
J3_2	16,72	32,91	3895,87	0,00	0,30	3,00
J3_4	0,30	0,40	33,10	/	1,20	12,00
J3_11	0,80	1,57	120,41	84,06	1,20	4,00
J3_12	6,53	6,19	700,26	62,65	0,60	2,00
J3_14	0,25	0,38	62,90	60,43	1,80	6,00
J3_15	0,46	0,73	60,33	53,99	0,90	3,00

Partendo dal campione J1_21 sono stati selezionati i campioni J3_11 e J3_4 aventi lo stesso valore di line energy (LE) ma differente LO, così da constatarne l'influenza. Come si evince dai valori di porosità paragonati in Tabella 5.7 si deduce che un LO minore induca una maggior densificazione della parte stampata in H13 e un livello di porosità contenuto anche all'interfaccia. La porosità all'interfaccia e nella parte in H13 è in ogni caso molto simile per i campioni J3_4 e J1_21, mentre cambia in modo marcato nel campione J3_11 (valore di LO triplicato).

Tabella 5.10: Tabella riepilogativa dei risultati in funzione del LO.

Campione	LE [J/mm]	LO [mm]	PI [%]	PH13 [%]	PO [μ m]
J3_4	1,20	0,10	0,30	0,40	/
J1_21	1,20	0,20	0,25	0,53	0,00
J3_11	1,20	0,30	0,80	1,57	84,06

I valori registrati per entrambi i campioni risultano bassi, segno di una buona densità del prodotto stampato. L'interfaccia tra il supporto e la parte in H13, per questi campioni (Fig. 5.10 e Fig. 5.11), presenta buona coesione con assenza di porosità grossolane o cricche, come si osserva invece nel caso del campione J1_21, probabilmente indotto da una cricca propagata nella zona di contatto con la polvere slegata.

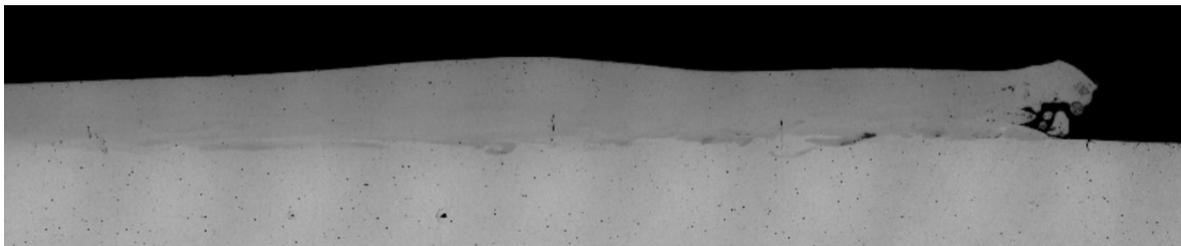


Figura 5.17: Interfaccia del campione J3_4.



Figura 5.18: Interfaccia del campione J3_11.

Il campione J3_1 presenta parametri simili al J3_4 ad eccezione della velocità di scanning, ciò induce un aumento dei parametri energetici AE e LE per il campione J3_4 il che si traduce in un leggero aumento della densità della regione stampata.

Partendo, invece, dalle impostazioni del campione J1_22 sono stati selezionati i provini J3_1 e J3_12 presentanti uguale valore di line energy (LE) ma line offset differenti. Anche in questo caso si osserva l'abbassamento del livello di porosità con la diminuzione del parametro LO (valori paragonati in Tabella 5.8).

Tabella 5.11: Tabella riepilogativa dei risultati in funzione del LO.

Campione	LE [J/mm]	LO [mm]	PI [%]	PH13 [%]	PO [μ m]
J3 12	0,60	0,30	6,53	6,19	62,65
J1 22	0,60	0,20	1,24	2,09	172,16
J3 1	0,60	0,10	0,37	0,45	0,00

Dai campioni preselezionati come ottimali sono stati scelti dei campioni presentanti un valore di AE simile. Il campione J3_14 è uno di questi, il quale presenta un basso livello di porosità confrontabile con quello del provino J1_21.

Va comunque sottolineato che queste lavorazioni siano state parziali per cui non sarebbe idoneo scegliere queste combinazioni di parametri di lavoro come quelli ottimali per il processo di stampa in sé. Si tenga conto che i valori più bassi di porosità per questa piastra sono stati registrati per i campioni J3_4 e J3_14, i quali presentano un valore delle energie AE e LE paragonabili con quelli del campione J1_21. A confronto del J1_22, aventi stesso valore del parametro AE, sono stati presi in considerazione i campioni J3_2 e J3_15 che presentavano tra di essi un valore molto differente della velocità di scansione. Confrontando i risultati registrati, Tabella 5.9, si può stabilire che un abbassamento della velocità di scanning induca una diminuzione della porosità del manufatto.

Tabella 5.12: Tabella riepilogativa dei risultati in funzione di v.

Campione	AE [J/mm ²]	v [mm/s]	PI [%]	PH13 [%]	PO [μ m]
J3 2	3,00	1600,00	16,72	32,91	0,00
J1 22	3,00	1000,00	1,24	2,09	172,16
J3 15	3,00	533,33	0,46	0,73	53,99

5.1.3 Analisi dei campioni della serie Job4

In Figura 5.12 è osservabile la vista dall'alto della piastra Job4.

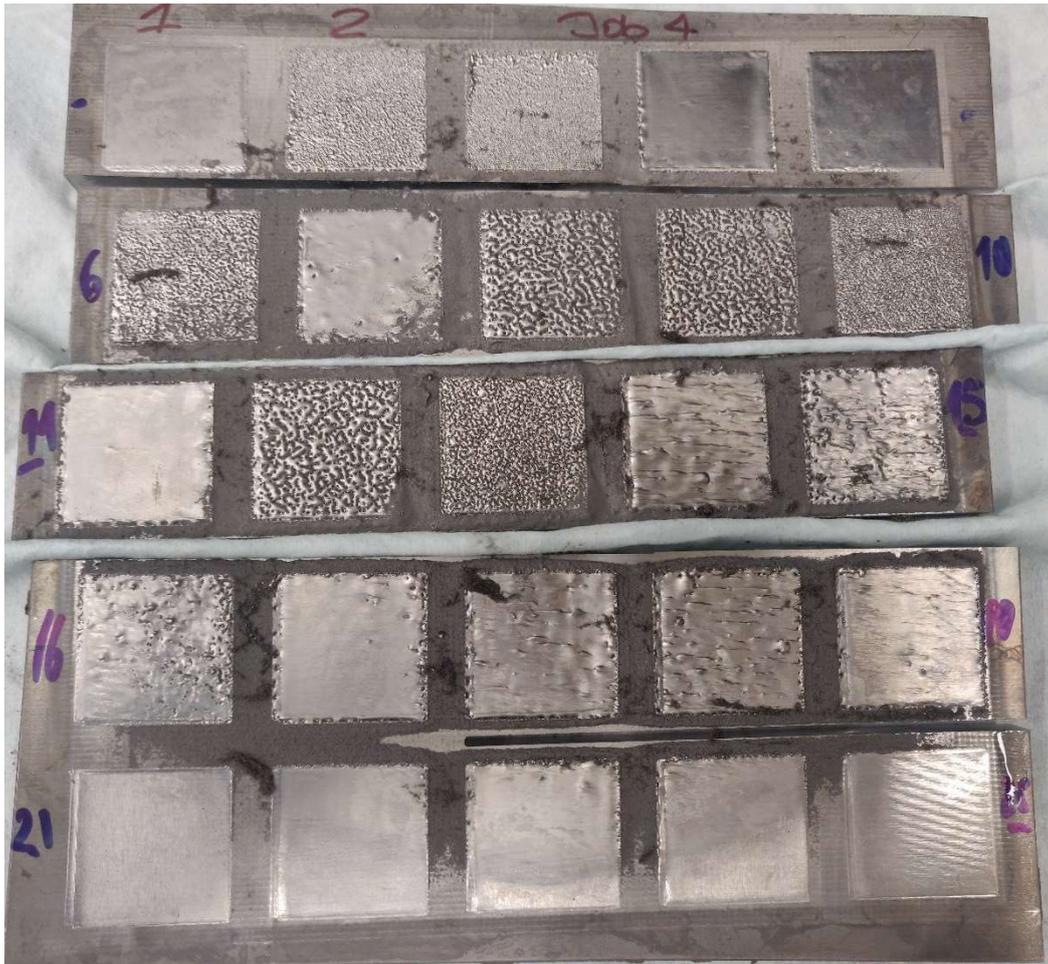


Figura 5.19: Vista dall'alto della piastra del Job4.

Per questa serie di campioni sono stati selezionati campioni presentanti gli stessi parametri di campioni precedentemente analizzati, questo al fine di ridurre al minimo gli errori delle analisi. Nella fattispecie i campioni analizzati sono: J4_1 (= J3_1), J4_4 (= J3_4), J4_11 (= J3_11), J4_12 (= J3_12), J4_14 e J4_18 (= J3_14), J4_15 (= J3_15). Oltre ai precedentemente elencati è stato preso in considerazione il campione J4_22, il quale presenta il valore del parametro energetico LE simile ai casi analizzati in Tabella 5.7 con differenza del LO che presenta un valore intermedio a quelli dei campioni analizzati prima. Si è scelto di analizzare anche il campione J1_17 presentante parametri energetici uguali al J1_21; infine si è preso in considerazione il campione J4_19 mostrante una superficie superiore piana e liscia, aspetto valutato di interesse per l'analisi in quanto, come osservato in altri studi del gruppo di ricerca, collegato con il livello complessivo di densificazione raggiunto.

In Tabella 5.10 sono osservabili i risultati delle analisi di questi campioni.

Tabella 5.13: Tabella riepilogativa dei risultati registrati dalle analisi della serie Job4.

Campione	PI [%]	PH13 [%]	Amp [μm^2]	PO [μm]	LE [J/mm]	AE [J/mm ²]
J4 1	0,56	/	49,97	0,00	0,60	6,00
J4 4	0,34	0,08	49,93	86,11	1,20	12,00
J4 11	0,56	0,24	58,31	92,56	1,20	4,00
J4 12	19,76	27,77	2453,07	30,35	0,60	2,00
J4 14	0,35	0,14	65,06	0,00	1,80	6,00
J4 15	3,53	6,82	518,32	7,70	0,90	3,00
J4 17	1,68	2,71	111,77	0,00	1,20	6,00
J4 18	0,19	0,02	29,77	118,60	1,80	6,00
J4 19	0,25	0,05	33,45	76,82	1,44	7,20
J4 22	0,31	0,10	67,42	59,38	1,20	4,80

Analizzando i diversi dati precedentemente esposti si è constatato che:

- Il campione J4_1 avente parametri uguali al J3_1 presenta simili valori di porosità interfacciale e parametro di ondulazione. Questo valida, perciò, i precedenti valori ottenuti.
- Il campione J4_4 avente parametri uguali al J3_4 presenta valori simili di porosità differenziandosi per una più bassa percentuale di pori nello stampato di H13. In questo campione si è osservato una discreta ondulazione dell'interfaccia.
- Il campione J4_11 avente parametri uguali al J3_11 presenta un parametro di ondulazione pressoché simile, mentre per quanto riguarda i valori di porosità si ha una discrepanza dei parametri di porosità nello stampato in AISI H13, più alto nel caso del campione J3_11. Osservando l'interfaccia dei campioni si può dire che il valore calcolato per il campione J3_11 sia non veritiero per effetto di macroporosità riscontrate nelle vicinanze del bordo dello stampato che causano l'incremento ingente del valore di porosità. Sempre dall'osservazione delle interfacce si può stabilire come la densità bulk dell'AISI H13 dei due campioni sia simile e quindi i valori calcolati per il J4_11 siano maggiormente rappresentativi.
- Il campione J4_12 avente parametri uguali al J3_12 presentano un simile parametro di ondulazione mentre permane la presenza di un'alta porosità, valore maggiormente pronunciata nel campione J4_12 che presenta una dimensione maggiore dello stampato.
- I campioni J4_14 e J4_18, presentanti parametri uguali al J3_14, mostrano simili valori di porosità dell'interfaccia e dello stampato. Si osserva però una discrepanza nel parametro di ondulazione indotto da errori di analisi e ricombinazione delle immagini, si imputa che il valore di ondulazione registrato per il campione J3_14 risulti maggiormente affidabile rispetto a quelli desunti per questi campioni.
- Il campione J4_15 avente parametri uguali al J3_15 presenta differenze in entrambi i parametri di paragone. La lieve discrepanza nel parametro di ondulazione è imputabile ad errori intrinseci al metodo di misurazione adottato, mentre i valori di porosità nel campione J4_15 sono fortemente influenzati dalla presenza di porosità generate sul bordo dello stampato. In base a ciò si stabilisce una coerenza maggiore dei valori di porosità registrati per il campione J3_15.
- Il campione J4_17, presentante parametri molto simili al campione J1_21, registra una discrepanza nel valore calcolato di porosità, probabilmente a causa di un problema di adesione tra i diversi layer depositi.

- Il campione J4_19, come ipotizzato in partenza, presenta dei valori di PI, PH13 e PO discretamente bassi. Si tenga in considerazione la vicinanza tra i valori dei parametri di lavoro di questo campione e del J1_21.
- Il campione J4_22 presenta parametri simili al campione J1_21 con leggero aumento del parametro di line offset da 0,2 a 0,25 mm. Come risultato si osserva un abbassamento complessivo dei valori di porosità ma un aumento del parametro di ondulazione che rimane comunque un fenomeno non molto pronunciato.

5.1.4 Analisi dei campioni della serie Job5

In Figura 5.13 è osservabile la vista dall'alto della piastra Job5.

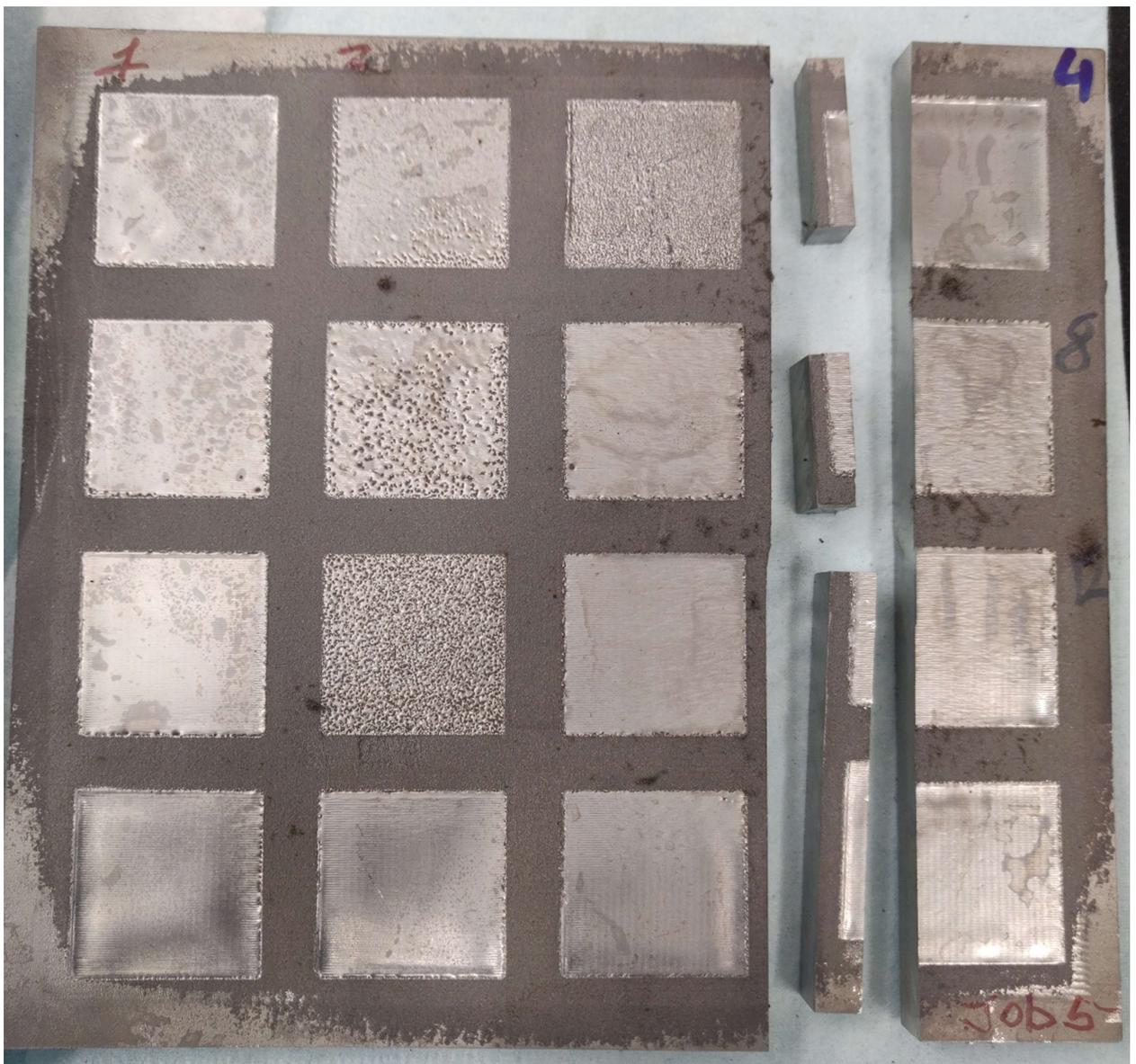


Figura 5.20: Vista dall'alto della piastra del Job5.

In questa serie di campioni sono stati analizzati il campione J5_4, il quale presenta un valore di LE uguale ai precedentemente analizzati in Tabella 5.7 e il parametro LO intermedio, il J5_8

simile al J4_17 presentante stessi valori di LE e AE del campione J1_21, ed infine il J5_12 avente dei parametri uguali al campione J4_19. I risultati delle analisi effettuate sono mostrati in Tabella 5.11.

Tabella 5.14: Tabella riepilogativa dei risultati registrati dalle analisi della serie Job5.

Campione	PI [%]	PH13 [%]	Amp [μm^2]	PO [μm]	LE [J/mm]	AE [J/mm ²]
J5_4	0,27	0,07	53,97	0,00	1,20	8,00
J5_8	0,33	0,05	36,66	65,45	1,20	6,00
J5_12	0,38	0,04	38,87	70,97	1,44	7,20

Il campione J5_4 presenta valore energetico uguale ai campioni J1_21, J3_4, J3_11 e J4_22, aventi tutti un valore incrementale del parametro LO. In Tabella 5.12 si può osservare un riassunto da cui non si identifica un chiaro andamento del livello di porosità in funzione del parametro LO. In tutti i casi studiati la porosità mantiene comunque un valore basso e assolutamente accettabile.

Tabella 5.15: Tabella riepilogativa di risultati in funzione del LO.

Campione	LE [J/mm]	LO [mm]	PI [%]	PH13 [%]	PO [μm]
J3_4	1,20	0,10	0,30	0,40	/
J5_4	1,20	0,15	0,27	0,07	0,00
J1_21	1,20	0,20	0,25	0,53	0,00
J4_22	1,20	0,25	0,31	0,10	59,38
J3_11	1,20	0,30	0,80	1,57	84,06

Il campione J5_8 avente parametri uguali al J4_17 presenta bassa porosità comparabile con quella registrata per il campione J1_21, si registra un valore maggiore del parametro di ondulazione.

Il campione J5_12 presenta parametri identici al campione J4_19, in questo caso i valori di porosità e ondulazione registrati risultano molto simili e perciò valutati congruenti per il set di parametri utilizzato per questi campioni.

5.1.5 Attacco chimico delle superfici dei campioni

L'attacco chimico è stato adoperato al fine di evidenziare la struttura cristallina prodotta nella regione stampata in AISI H13 e le fasi presenti nella zona interfacciale utilizzando una soluzione di Nital2 (soluzione di etanolo al 2% di acido nitrico). Dalle prime analisi effettuate sulla serie Job1 si evince che la struttura dell'AISI H13 prevede la generazione principalmente di due strutture, confermate in seguito dalle prove di durezza, una riconducibile a strutture bainitiche e una a strutture martensitiche, Figura 5.14.

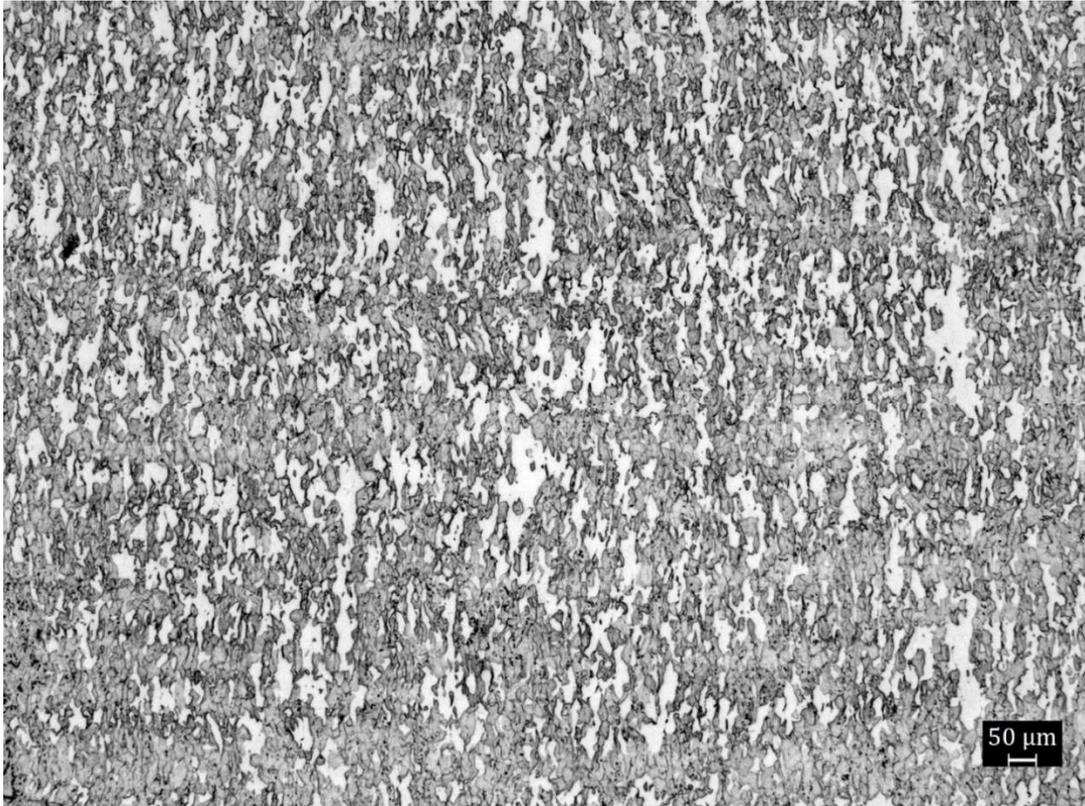


Figura 5.21: Microscopia ottica della struttura cristallina della regione in AISI H13 osservata per la serie Job1.

La percentuale delle due caratteristiche microstrutturali è anche influenzata dalla integrità dell'interfaccia, questo si può notare dalla Figura 5.15 dove la presenza della porosità ha favorito la formazione di un quantitativo maggiore di struttura martensitica, probabilmente dovuto alla minore diffusione, nella zona, di elementi proveniente dall'AISI 304.

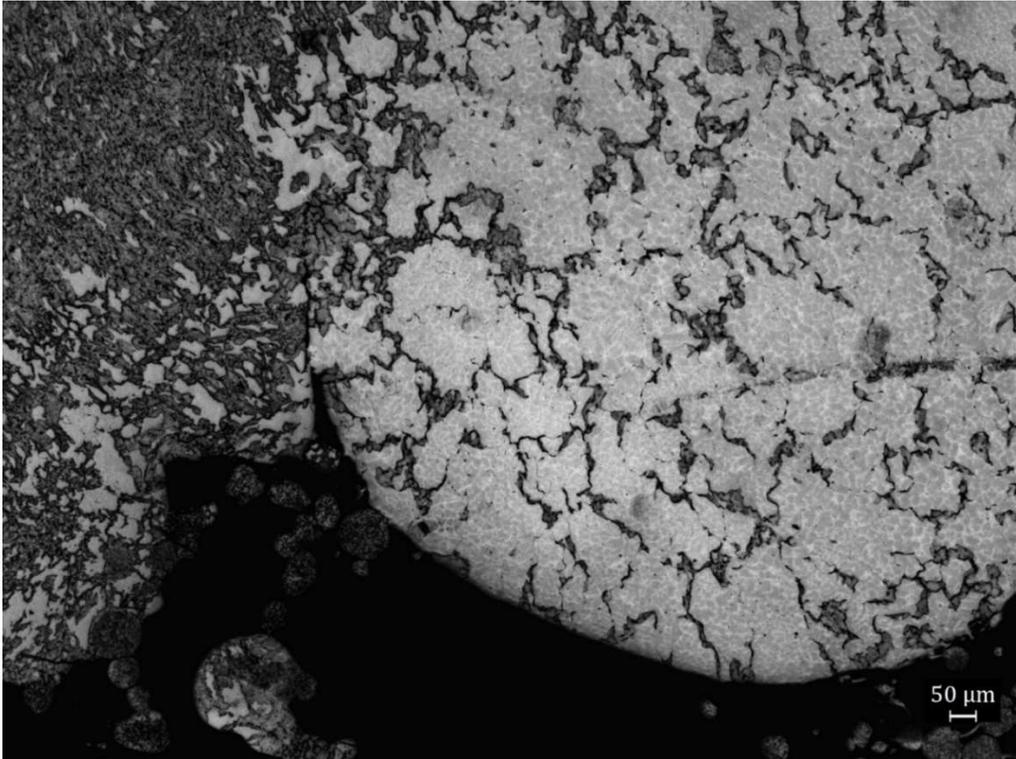


Figura 5.22: Particolare sull'effetto dei pori sulla microstruttura nella regione stampata.

Questa struttura si osserva anche nei casi dei Job3, Job4 e Job5, che nonostante il basso livello depositato, presentano un mix delle due caratteristiche microstrutturali anche se con maggiore frazione di quella martensitica, ciò indotto dalla storia termica più breve alla quale sono stati mantenuti queste serie di campioni. Quanto detto è osservabile dalle Figure 5.16, 5.17 e 5.18.

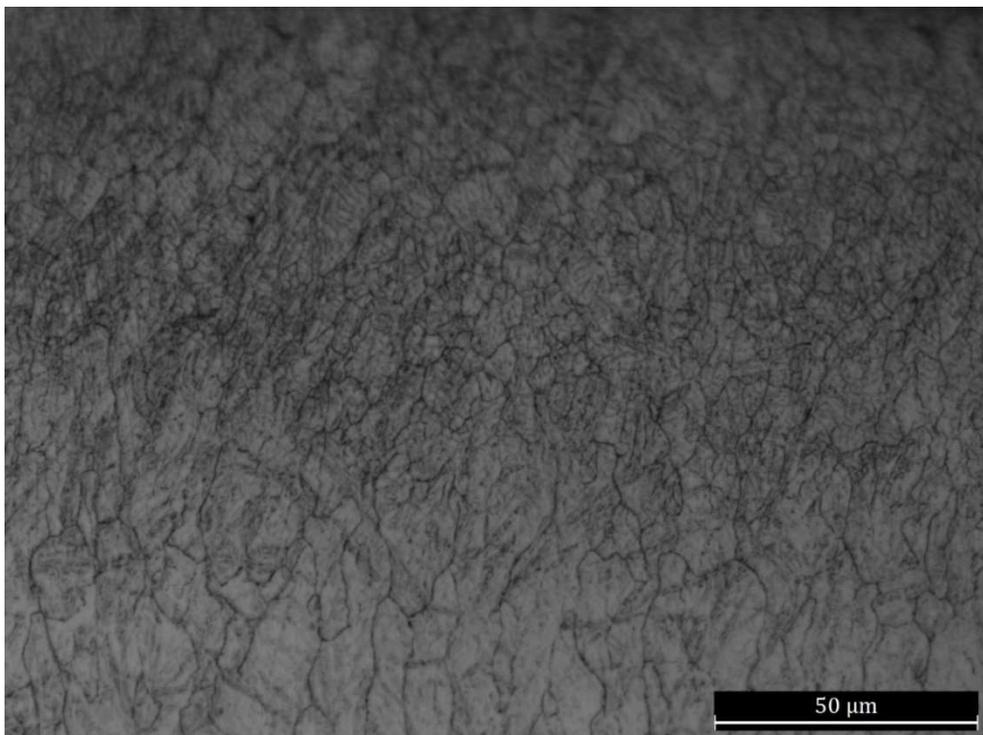


Figura 5.23: Microscopia ottica della struttura cristallina della regione in AISI H13 osservata per la serie Job3.

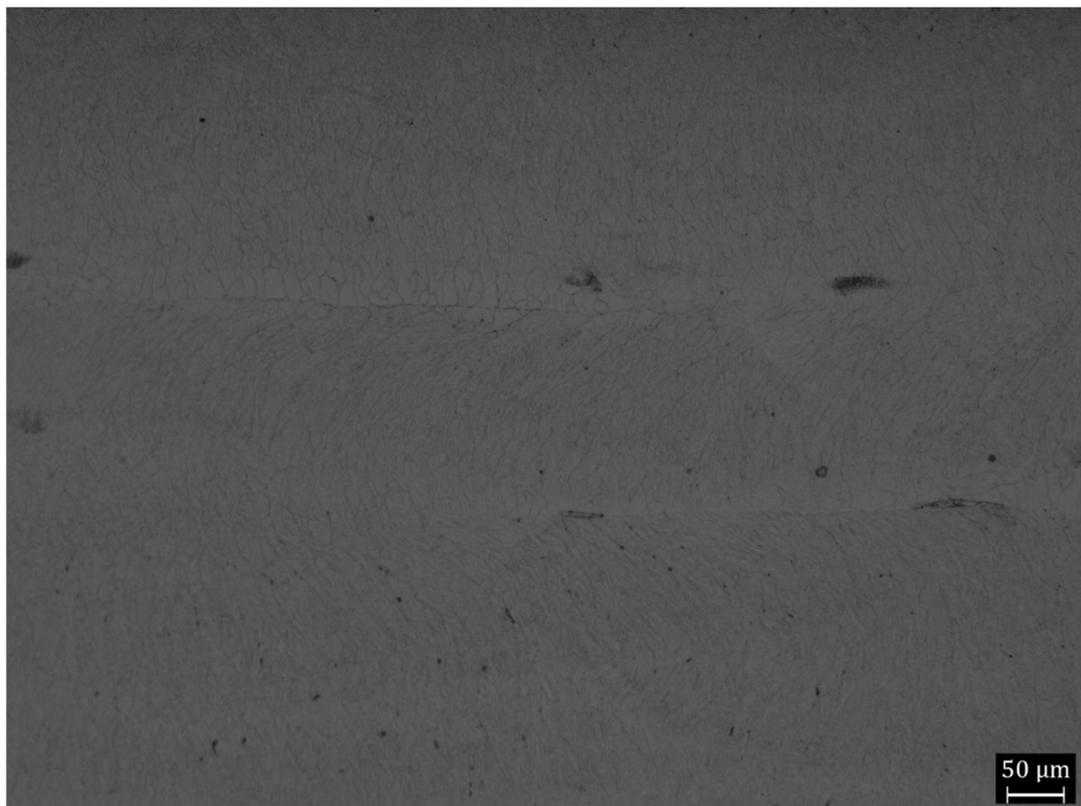


Figura 5.24: Microscopia ottica della struttura cristallina della regione in AISI H13 osservata per la serie Job4.

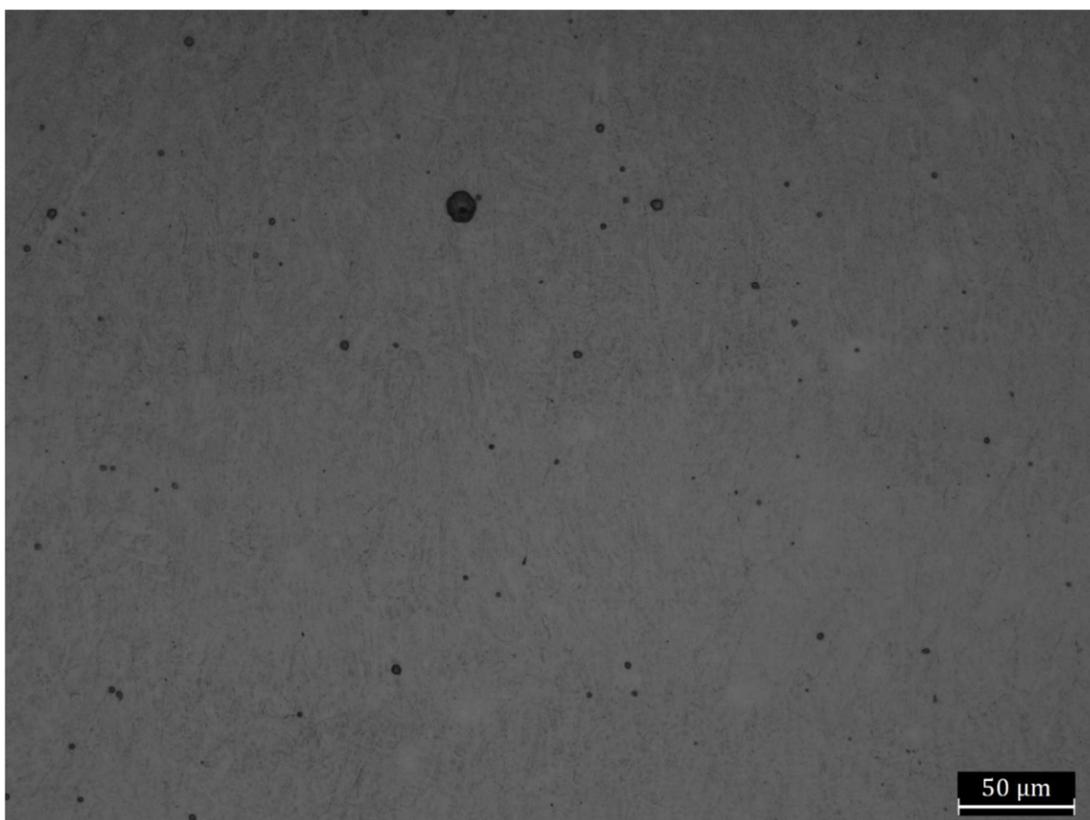


Figura 5.25: Microscopia ottica della struttura cristallina della regione in AISI H13 osservata per la serie Job5.

Nella Figura 5.17 è inoltre chiaramente visibile la direzione di solidificazione instaurata nel manufatto e l'alternarsi dei diversi layer fusi, in questo caso non perfettamente adesi come rimarcato dalla presenza di una netta linea di demarcazione e porosità residue.

All'interfaccia si osserva una stratificazione di differenti porzioni di materiale, oltre a quelle dei singoli AISI 304 e AISI H13, di cui non è possibile stabilire a priori la composizione attraverso osservazioni al microscopio ottico. Tra queste zone si osservano fenomeni di rimescolamento e stratificazioni come osservabile dalle seguenti figure prese a campione dalle serie di produzione.

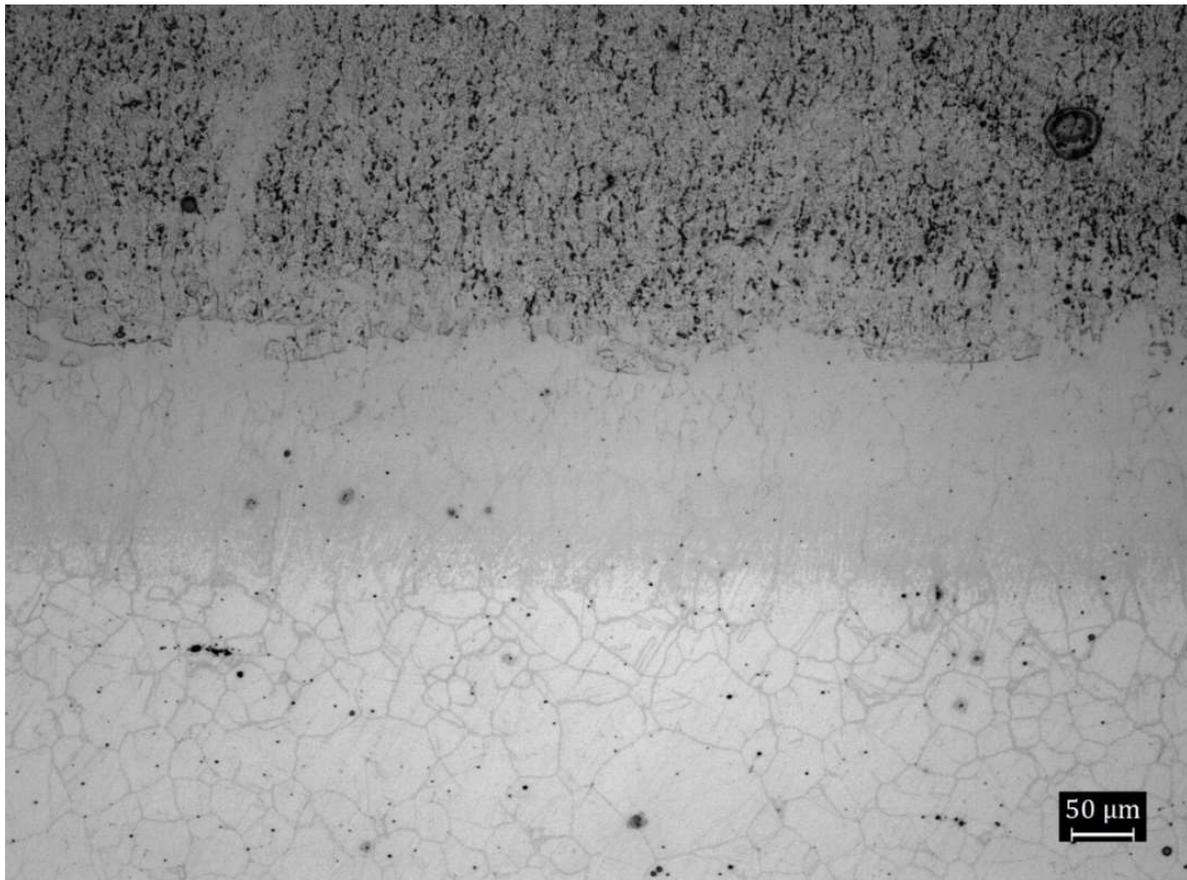


Figura 5.26: Fenomeno di stratificazione osservato all'interfaccia dei campioni per la serie Job1.

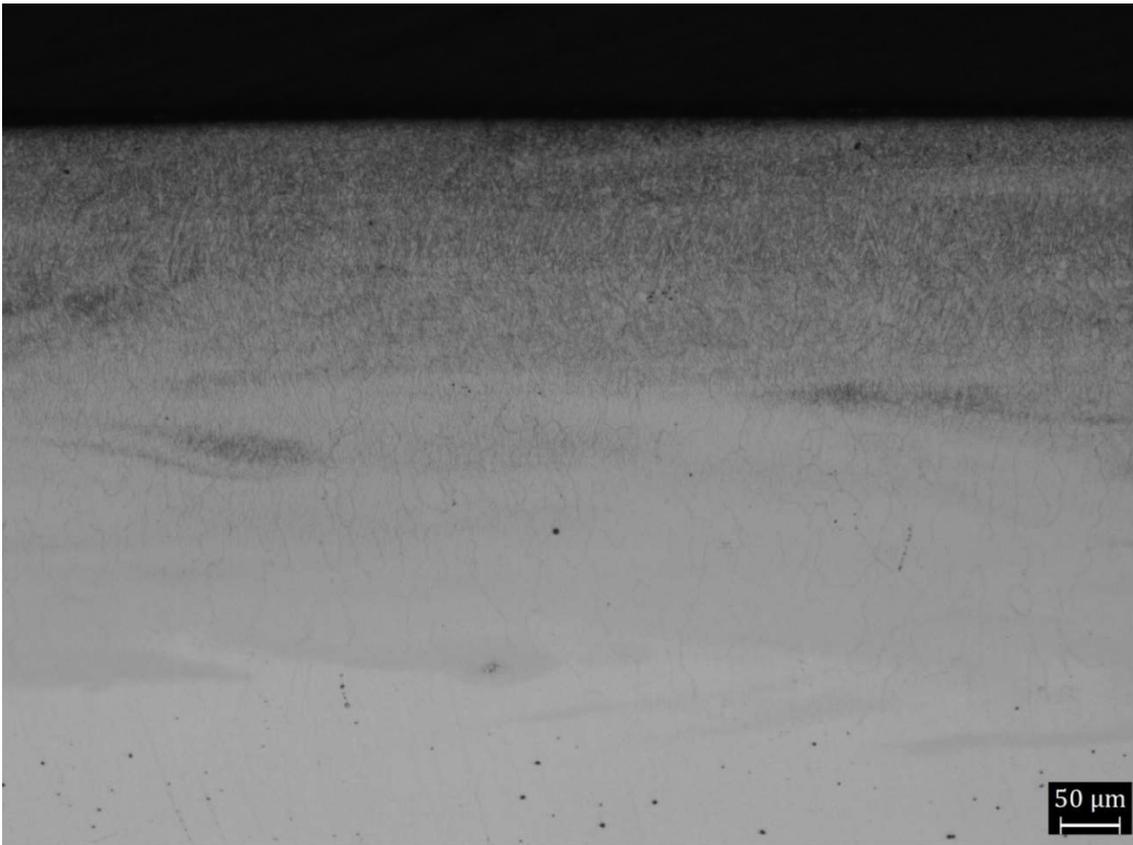


Figura 5.27: Fenomeno di stratificazione osservato all'interfaccia dei campioni per la serie Job3.

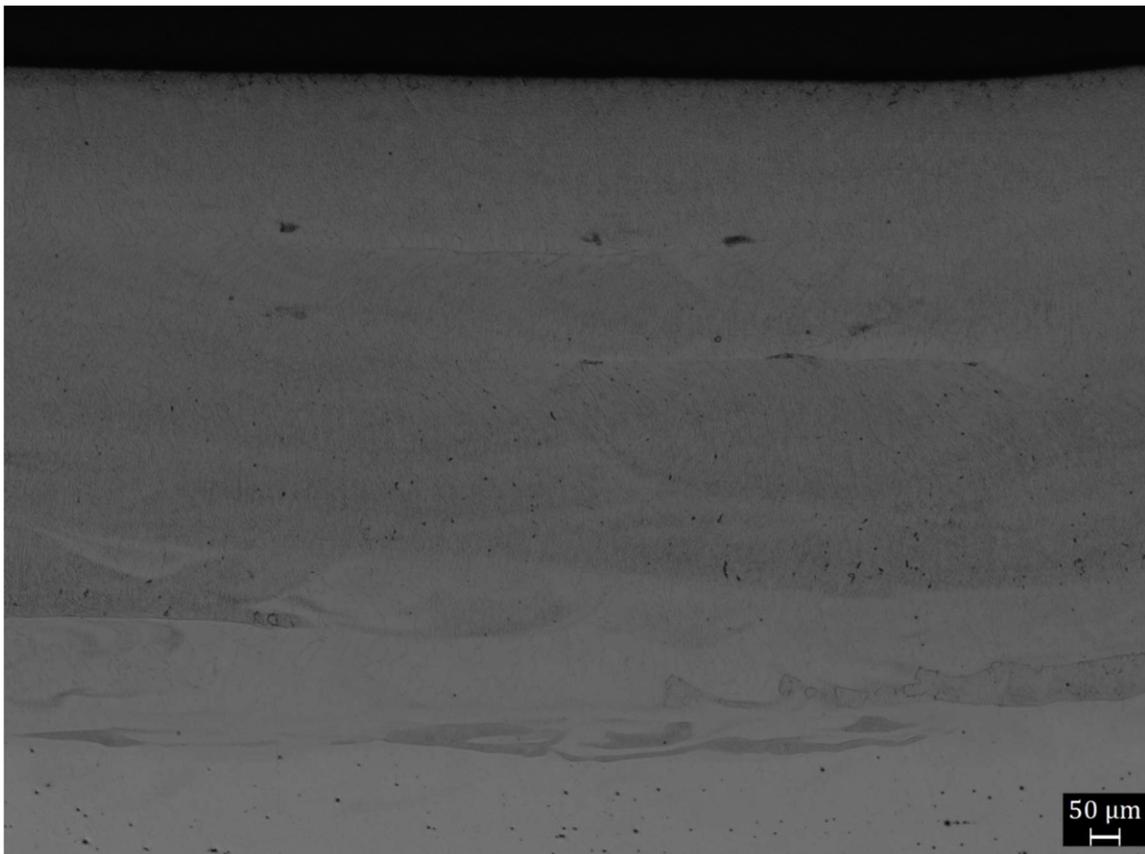


Figura 5.28: Fenomeno di stratificazione osservato all'interfaccia dei campioni per la serie Job4.

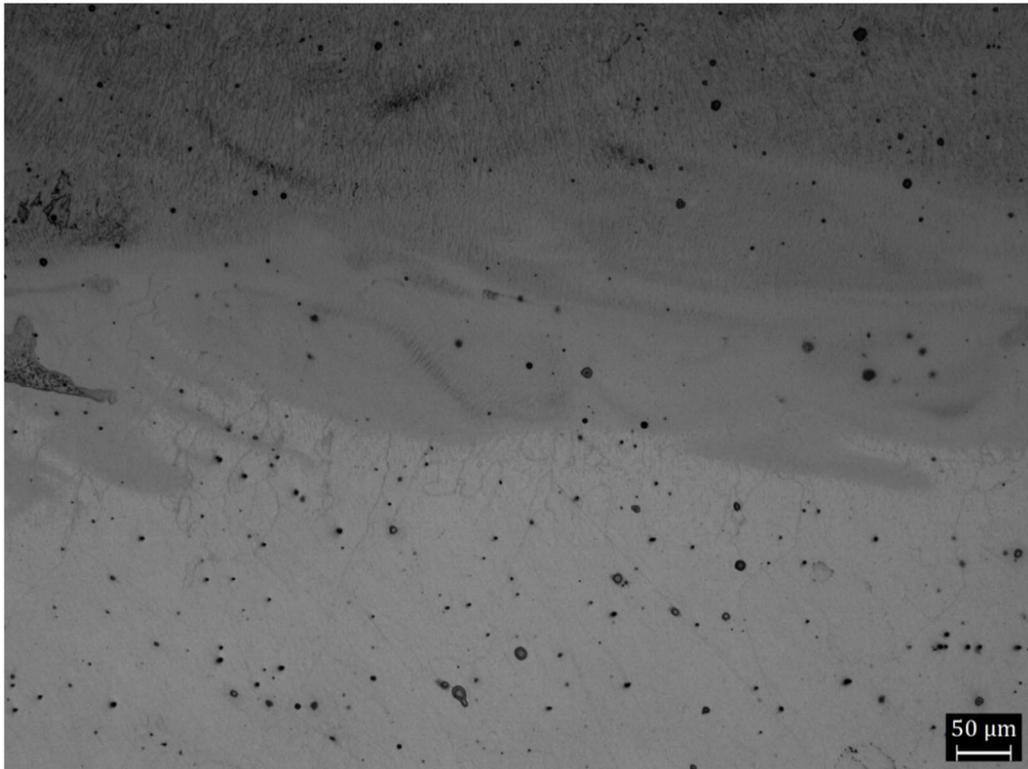


Figura 5.29: Fenomeno di stratificazione osservato all'interfaccia dei campioni per la serie Job5.

Dalle immagini si osserva che nelle zone di doppio strato interfacciale si presenta una miscelazione dei due acciai e si denota una struttura aghiforme, osservabile attraverso ingrandimenti dell'ordine dal 200x in su dalle Figure 5.23 e 5.24. Queste aree a composizione mista di caratteristiche microstrutturali presentano però crescita preferenziale non in una singola direzione ma lungo diverse direzioni, tanto da renderne complesso l'attacco e l'opacizzazione. In Figura 5.25 si osserva la memoria della segregazione riscontrata in prossimità dell'interfaccia nei casi di campioni altamente porosi.

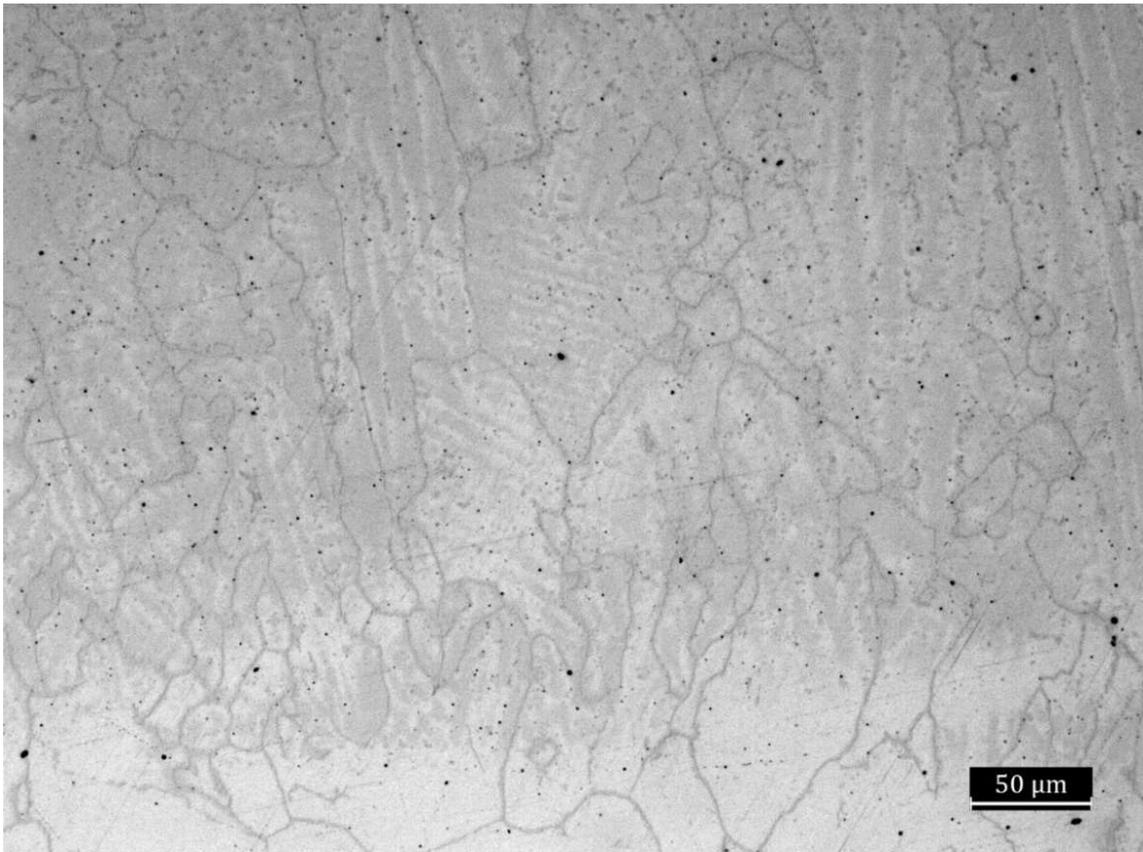


Figura 5.30: Particolare ad ingrandimento 200x sulla microstruttura osservata all'interfaccia.

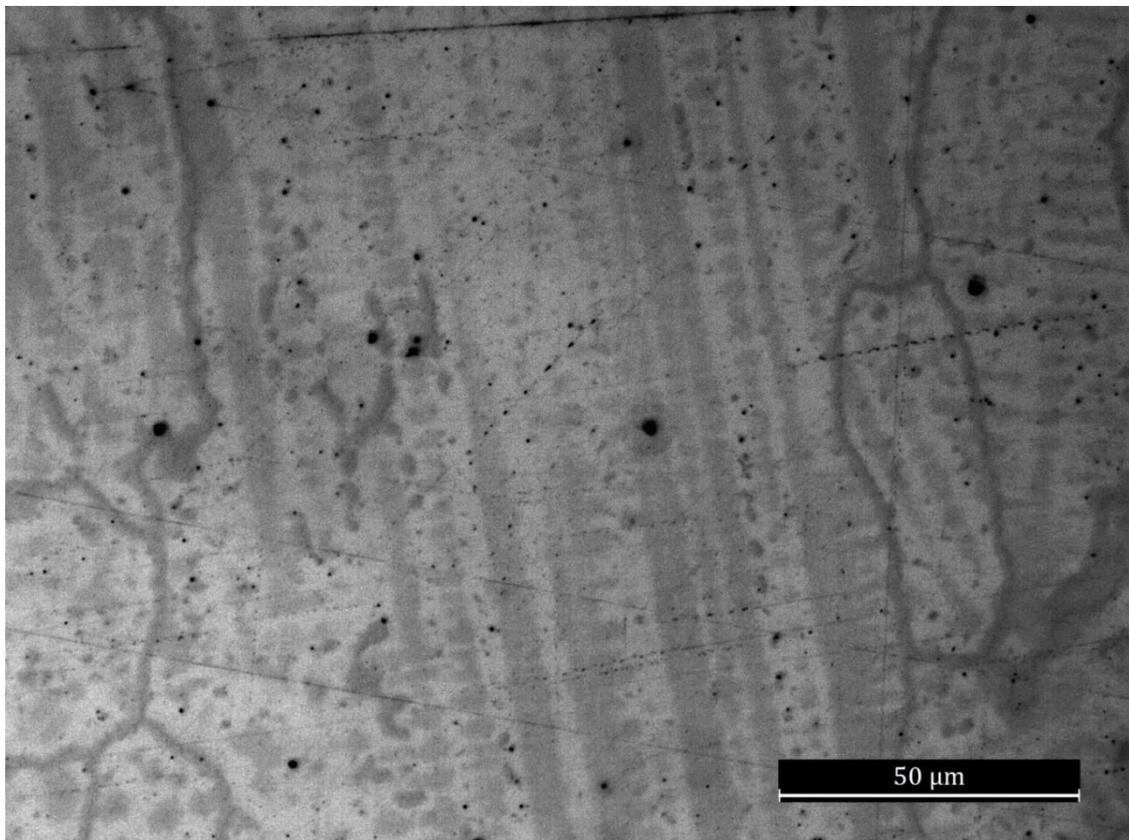


Figura 5.31: Particolare ad ingrandimento 500x sulla microstruttura osservata all'interfaccia.

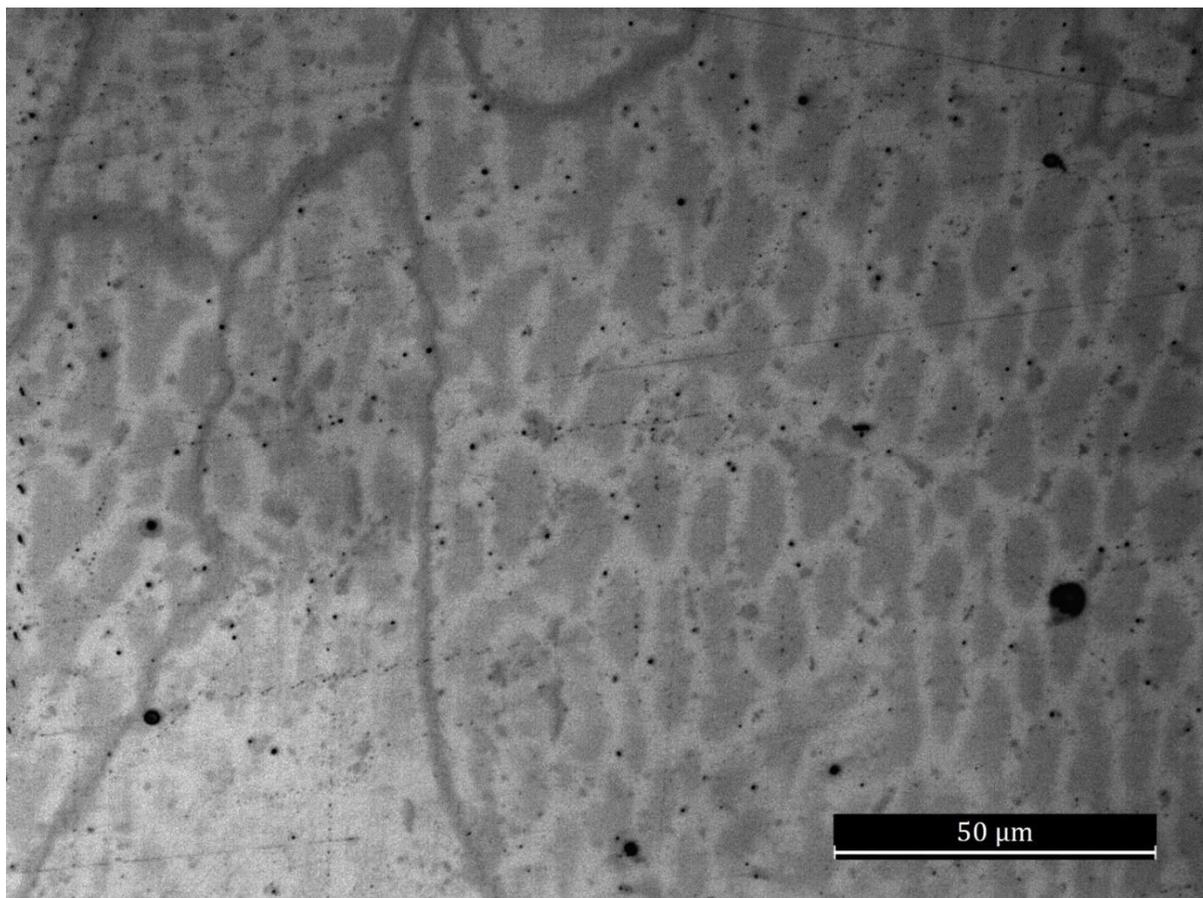


Figura 5.32: Particolare ad ingrandimento 500x sulla microstruttura osservata all'interfaccia.

5.2 Analisi di microdurezza Vickers

Le analisi di microdurezza sono state effettuate su due campioni provenienti da due serie di lavorazione differenti. La motivazione sta nel fatto che si è scelto di analizzare, oltre all'andamento del parametro di durezza nell'intorno dell'interfaccia, anche l'effetto che la diversa storia termica impartita abbia avuto sull'intero materiale stampato. In Figura 5.26 è mostrata la storia termica rilevata attraverso delle termocoppie collegate al piano di stampa, curve quindi indicative del flusso termico impartito ai campioni.

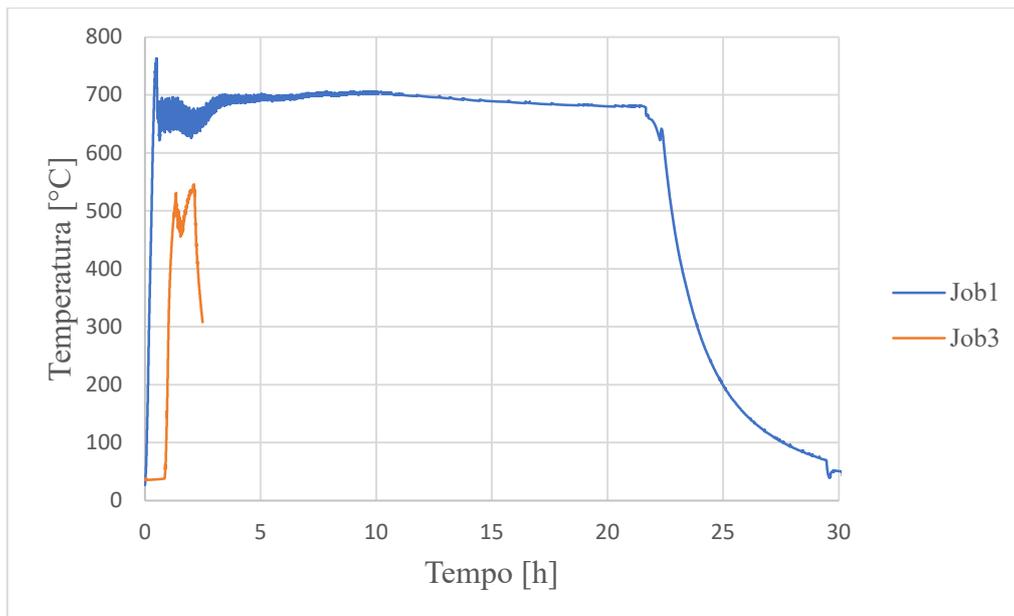


Figura 5.33: Storia termica alla quale sono state soggette le serie di fabbricazione Job1 e Job3.

I campioni sono stati selezionati secondo il criterio di maggiore densità e idoneità della superficie ad essere indentata. Per tali ragioni i campioni selezionati sono il J1_21, presentate i parametri ottimali, e il J3_11 che registra un valore discreto di porosità e una dimensione dello strato stampato adatto all'indentazione.

Le prove sono state effettuate nell'intorno dell'interfaccia coprendo una griglia 3 x 7 (esempio di griglia in Figura 5.27), con distanziamento di 250 μm tra le diverse impronte così da evitare l'influenza della deformazione subita del materiale dalle impronte circostanti. Il carico applicato per l'indentazione è stato di 0,3 N con un tempo di mantenimento del carico di 15 s (valore rilevato sperimentalmente da prove a campione eseguite sul materiale). Il rilevamento della dimensione delle diagonali delle impronte, necessarie per la misura del parametro di durezza, è stato effettuato in primo momento direttamente dal microdurometro e in un secondo momento attraverso analisi digitale delle immagini prese attraverso microscopia ottica, per confermarne la corretta valutazione.

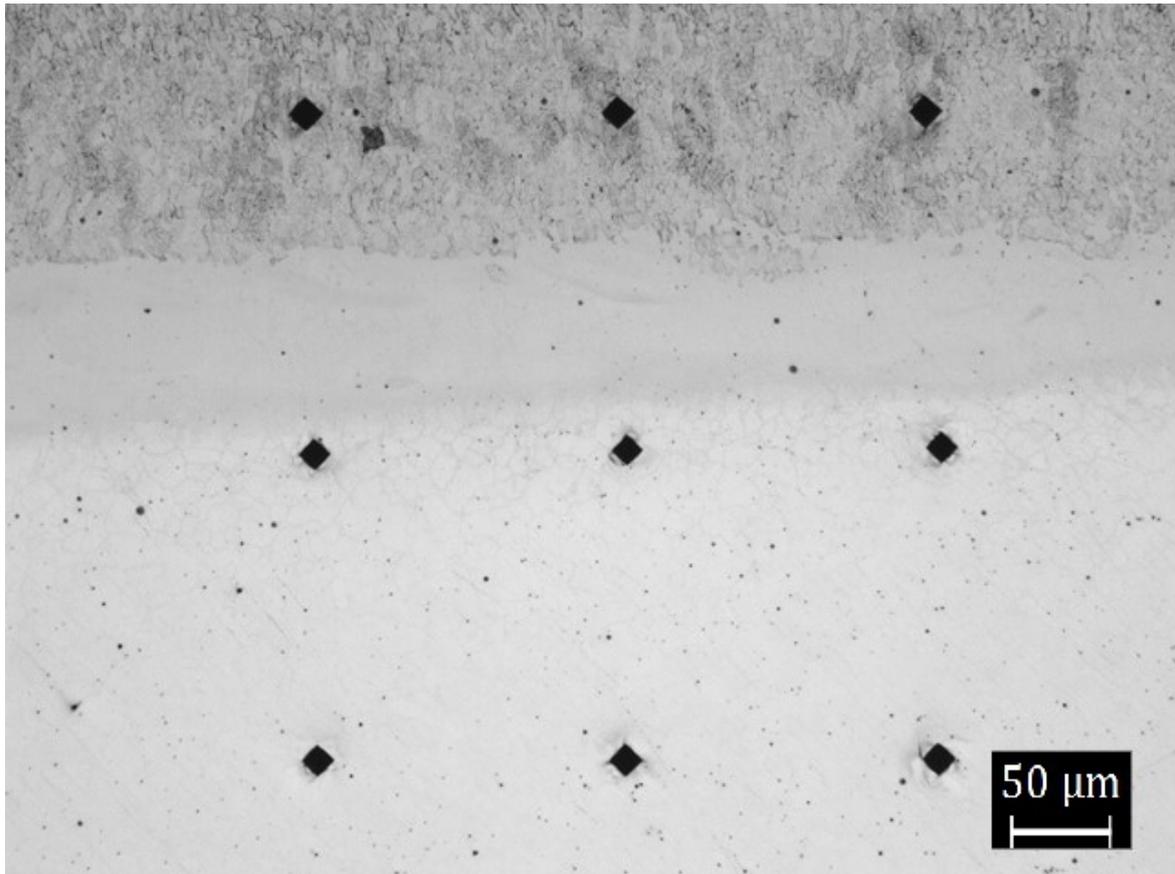


Figura 5.34: Esempio di griglia di indentazione eseguita durante le prove di microdurezza Vickers.

I risultati registrati da queste analisi sono riportati in Tabella 5.13 dove sono mostrati il valore medio di durezza calcolato e quello di deviazione standard per entrambi i campioni. La numerazione utilizzata presenta una chiara corrispondenza tra la fila 1 con il materiale AISI 304, la fila 7 con il materiale AISI H13, mentre la fila 4 è quella di interesse nella zona stratificata dell'interfaccia dei due materiali prima citati. I valori riportati nelle altre righe corrispondono a zone di transizione fra queste aree.

Tabella 5.16: Risultati registrati dalle prove di microdurezza per i campioni J1_21 e J3_11.

	J1 21		J3 11	
Fila	HV Medio	St. dev.	HV Medio	St. dev.
1	197,97	7,89	207,10	6,24
2	208,73	3,35	203,53	3,55
3	231,23	8,90	202,30	1,85
4	407,73	15,31	263,53	3,35
5	430,77	13,19	513,13	28,65
6	318,10	64,36	521,53	7,67
7	183,30	12,75	542,97	11,18

Una presentazione grafica dei valori di durezza media e deviazione standard registrati sono mostrati in Figura 5.28.

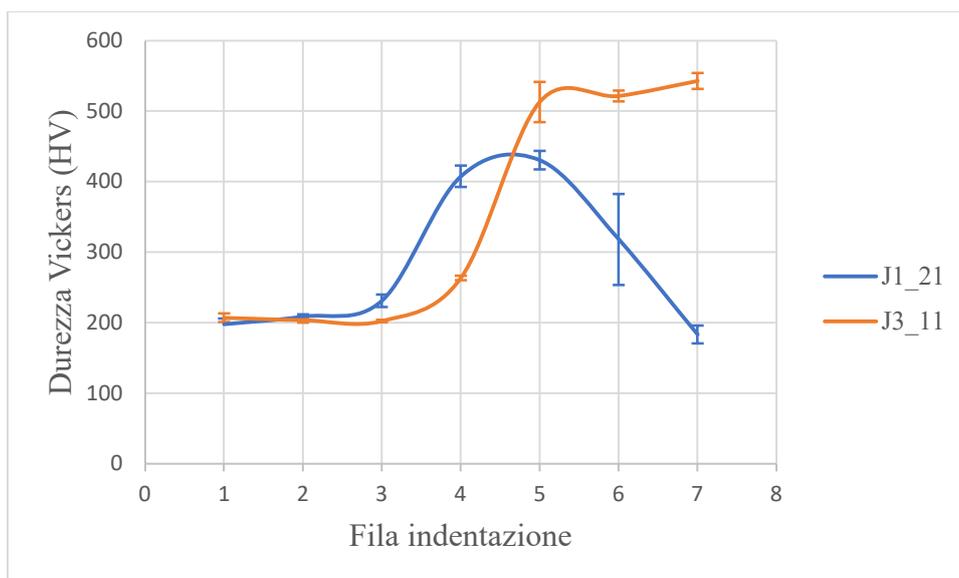


Figura 5.35: Graficazione dei risultati ottenuti dalle prove di microdurezza dei campioni J1_21 e J3_11.

Dai dati ottenuti, come ci si aspettava, si osserva un aumento graduale del valore di durezza passando dalla piastra in AISI 304 alla regione stampata in AISI H13. Questo aumento risulta essere repentino nel caso del campione J3_11 imputabile al minore tempo di permanenza in temperatura che ha permesso di rallentare la diffusione degli elementi, facendo perseverare il proprio valore di durezza dei singoli materiali, e generando una struttura quasi completamente martensitica. Per il campione J1_21 si osserva un tendenziale aumento della durezza che però registra dei tratti altalenanti con il valore di picco massimo inferiore a quello registrato per il campione J3_11. Inoltre, si osserva un'ampia deviazione standard per il campione J1_21 (in corrispondenza della fila 6) indicativo della presenza di diverse caratteristiche microstrutturali. Per il campione J3_11 i valori registrati di durezza sono tipici della martensite (che presenta valori di durezza nel range 500 - 650 HV), mentre per il campione J1_21 si può ipotizzare la presenza di un mix di strutture martensitica e bainitica (che da letteratura presenta valori di durezza dell'ordine di 250 – 400 HV). [8] [30] [43]

5.3 Microscopia elettronica: Analisi composizionale

In questa sezione sono espone le analisi effettuate sui campioni J1_21 e J3_11 al microscopio elettronico. Lo scopo di queste analisi è la valutazione della diffusione avvenuta all'interfaccia dei materiali e la caratterizzazione dei precipitati generati durante il processo produttivo nelle varie regioni del materiale. A tale scopo i campioni precedentemente inglobati in una matrice polimerica termoindurente sono stati estratti e inglobati in una matrice elettroconduttrice. Il presente paragrafo verrà articolato nello studio dei due campioni, nelle diverse zone stratificate, e un sottoparagrafo finale di comparazione della diffusione avvenuta tra i due materiali per i campioni analizzati.

5.3.1 Analisi composizionali del campione J1_21

Il presente campione visualizzato attraverso microscopia elettronica, mostrato in Figura 5.27, si presenta con un'evidente differenza microstrutturale tra le stratificazioni precedentemente evidenziate dalla microscopia ottica.

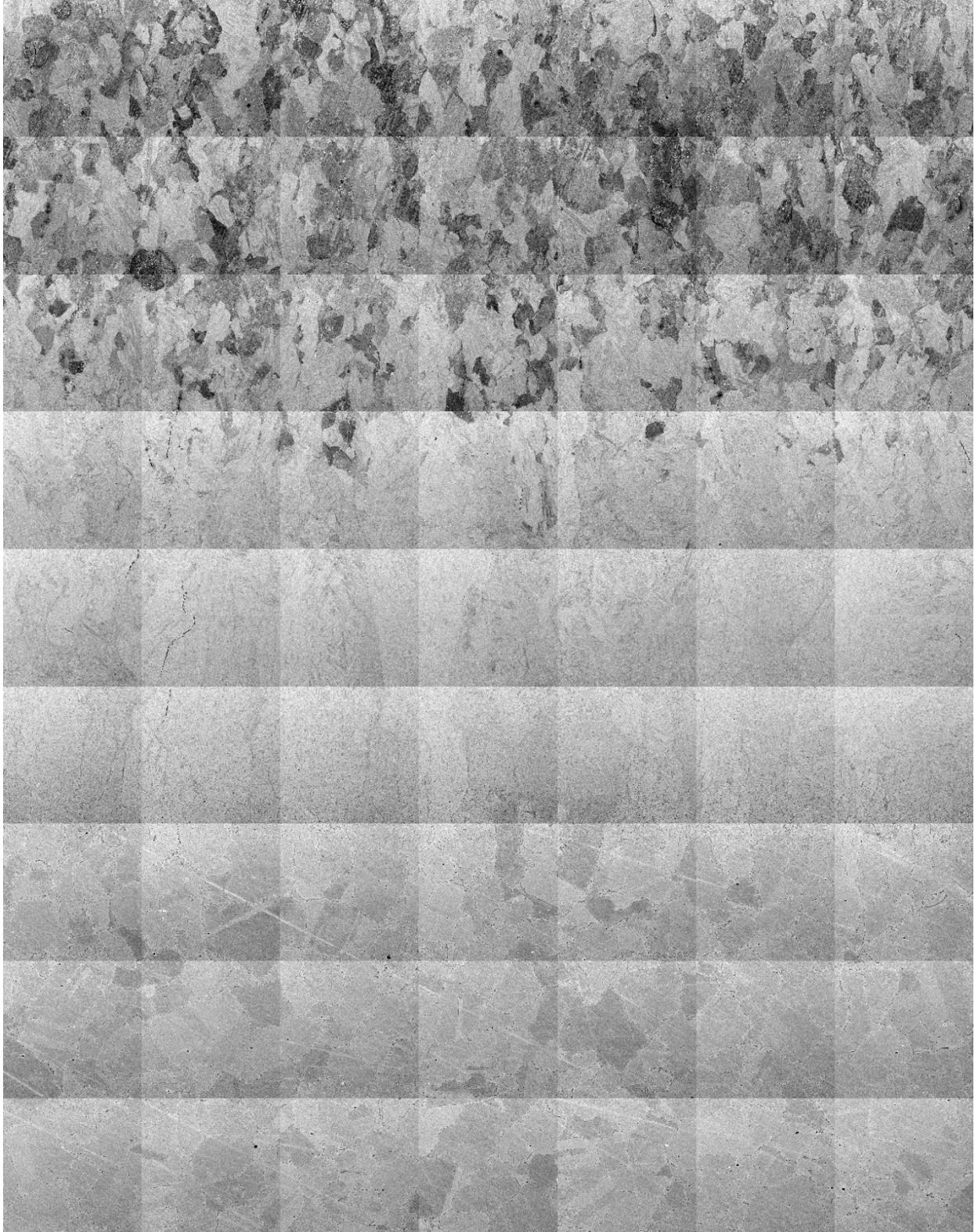


Figura 5.36: Microstruttura del campione J1_21 osservata al SEM.

- Analisi nella zona di competenza dell'acciaio tradizionale (AISI 304)

Nella piastra in acciaio tradizionale vengono identificati prevalentemente a bordo grano carburi di cromo. Quanto detto è osservabile dall'analisi di superficie in Figura 5.30, con relative mappature degli elementi mostrate di seguito nella Figura 5.31, e dalla scansione di linea di Figura 5.32a che registra il segnale EDS mostrato in Figura 5.32b.

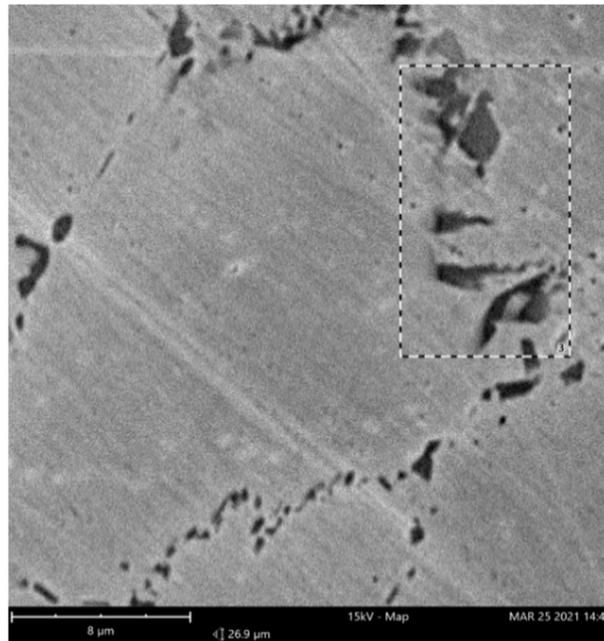


Figura 5.37: Analisi di superficie nell'AISI 304 del campione J1_21.

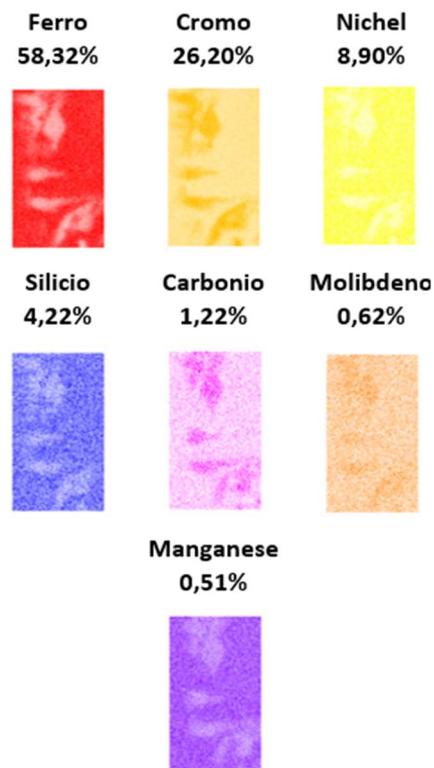


Figura 5.38: Mappatura degli elementi (a.c.%) presenti dell'analisi superficiale di Figura 5.30.

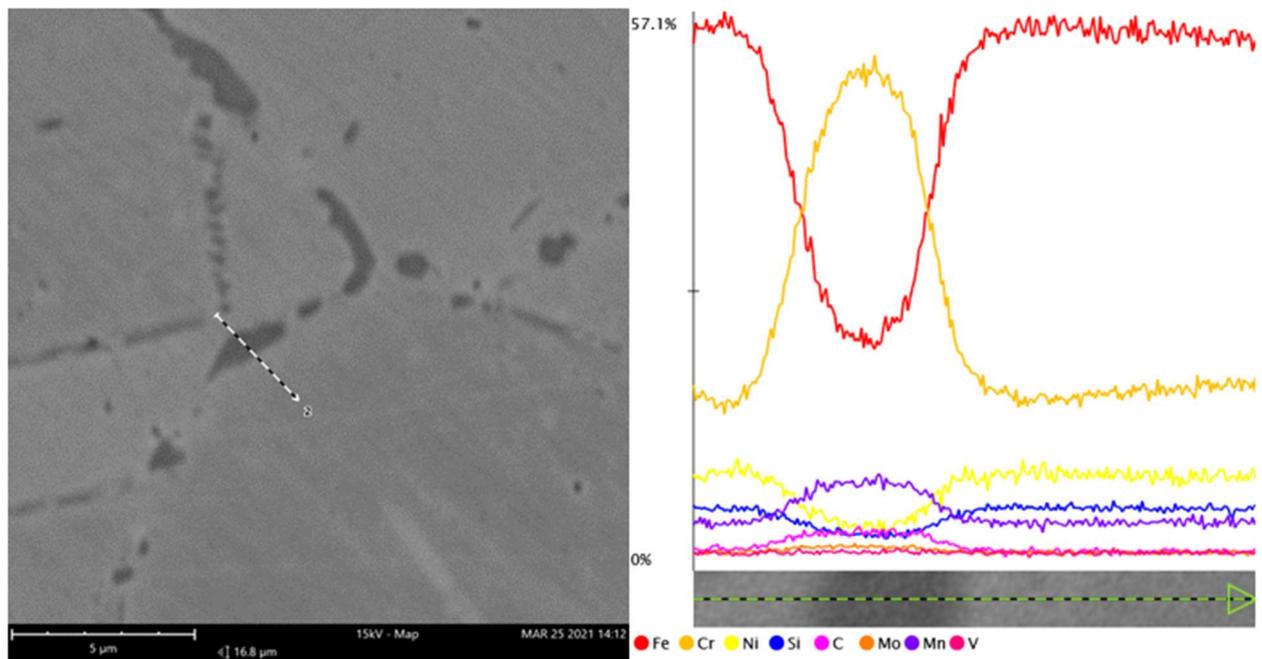


Figura 5.39: (a) analisi di linea nell'AISI 304 del campione J1_21, (b) segnale EDS registrato.

Spostandosi in direzione dell'interfaccia si iniziano a presentare a bordo grano i carburi di molibdeno e vanadio, elementi assenti nell'AISI 304 che si presentano invece a seguito della diffusione di questi elementi dall'AISI H13. In Figura 5.33 sono mostrate le ubicazioni delle analisi puntuali effettuate per stabilire la presenza di questi carburi, mentre in Tabella 5.14 sono riportate le concentrazioni registrate.

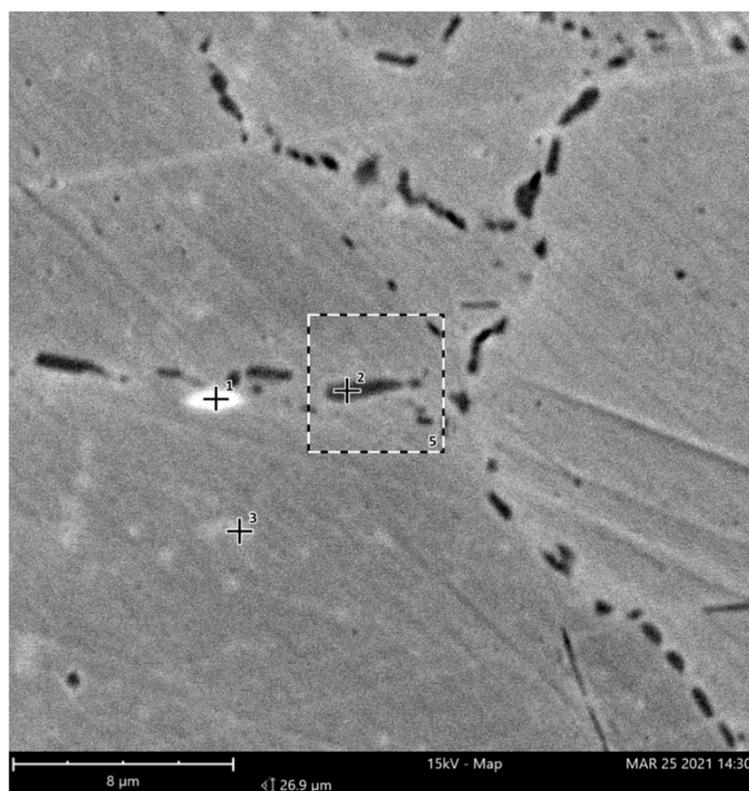


Figura 5.40: Analisi puntuali nell'AISI 304 in prossimità dell'interfaccia del campione J1_21.

Tabella 5.17: Concentrazione atomica delle analisi dei punti di Figura 5.33.

Elemento	Punto 1	Punto 2	Punto 3
Fe	60,71	32,55	63,11
Cr	18,06	57,24	21,82
Ni	9,85	3,42	9,83
V	5,16	0,08	0,06
Si	5,08	1,81	4,35
Mo	0,56	1,17	0,17
Mn	0,53	0,39	0,60
Cr	0,05	3,33	0,06

Si può inoltre identificare che i carburi di vanadio siano fortemente luminosi a differenza di quelli del cromo che presentano una colorazione più scura.

- Analisi nella zona interfacciale

In questa zona si osserva un aumento della frazione di carburi di vanadio e molibdeno che si presentano anche come carburi misti. I carburi di cromo, in questa zona, si presentano di forma aciculare e non solo in corrispondenza del bordo grano. Quest'ultimi sono evidenziati dall'analisi locale presentata in di Figura 5.34 che genera le mappature mostrate in Figura 5.35.

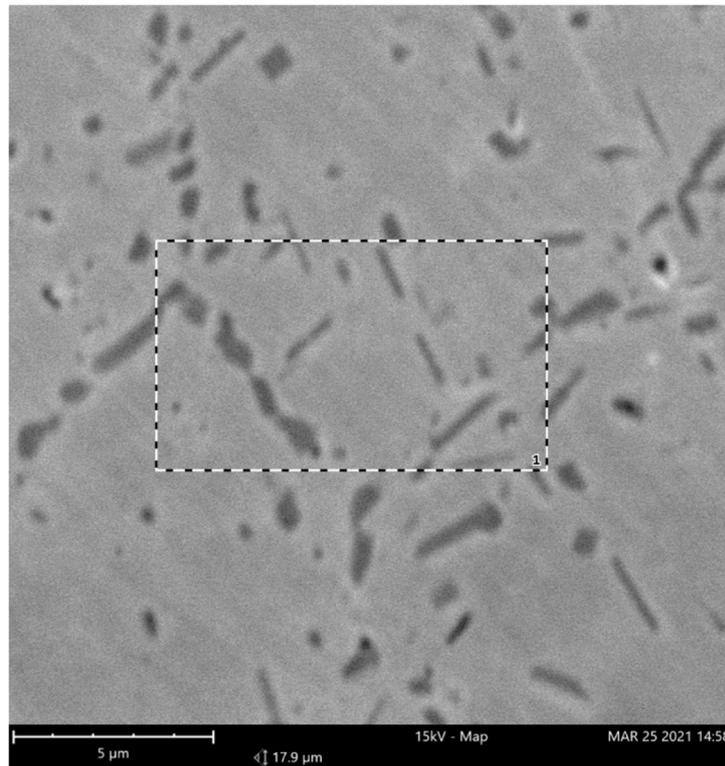


Figura 5.41: Analisi di superficie nell'interfacciale del campione J1_21.

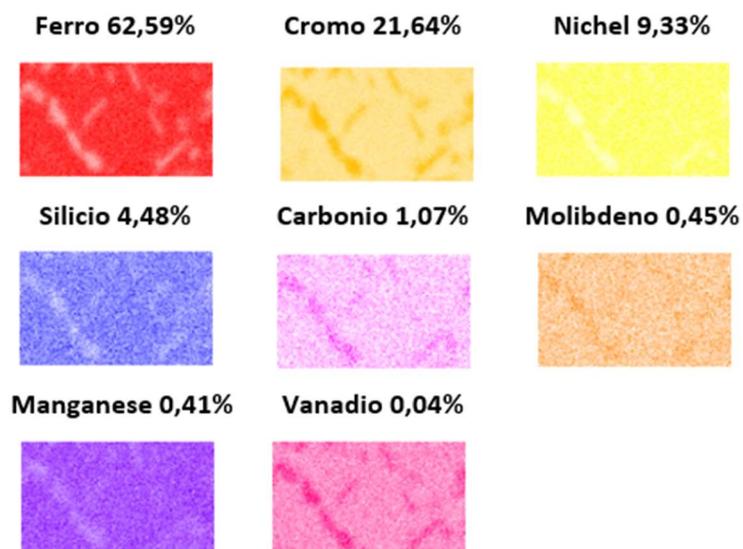


Figura 5.42: Mappatura degli elementi (a.c.%) presenti dell'analisi superficiale di Figura 5.34.

Dalle analisi puntuali di Figura 5.36 vengono invece mostrati i precipitati formati nell'interfaccia in una zona limitrofa alla piattaforma, mentre in Figura 5.37 quelli presenti in una più vicina al materiale stampato. Le concentrazioni di queste analisi sono mostrate rispettivamente in Tabella 5.15 e Tabella 5.16.

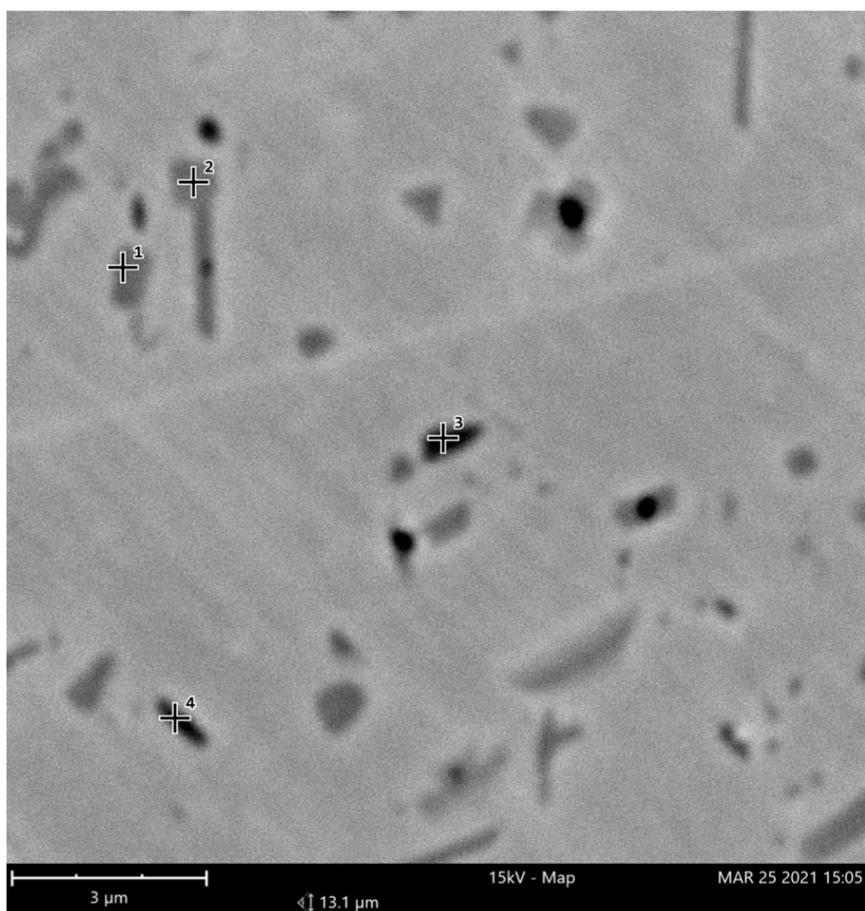


Figura 5.43: Analisi puntuali nell'interfaccia del campione J1_21.

Tabella 5.18: Concentrazione atomica delle analisi dei punti di Figura 5.36.

Elemento	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4
Cr	54,24	49,73	47,94	35,88
Fe	35,78	38,88	41,38	51,84
Ni	3,36	4,41	5,26	7,08
C	2,99	3,26	0,62	0,48
Si	1,89	2,16	3,12	3,36
Mo	1,28	1,21	0,70	0,45
Mn	0,29	0,26	0,23	0,39
V	0,18	0,09	0,76	0,52

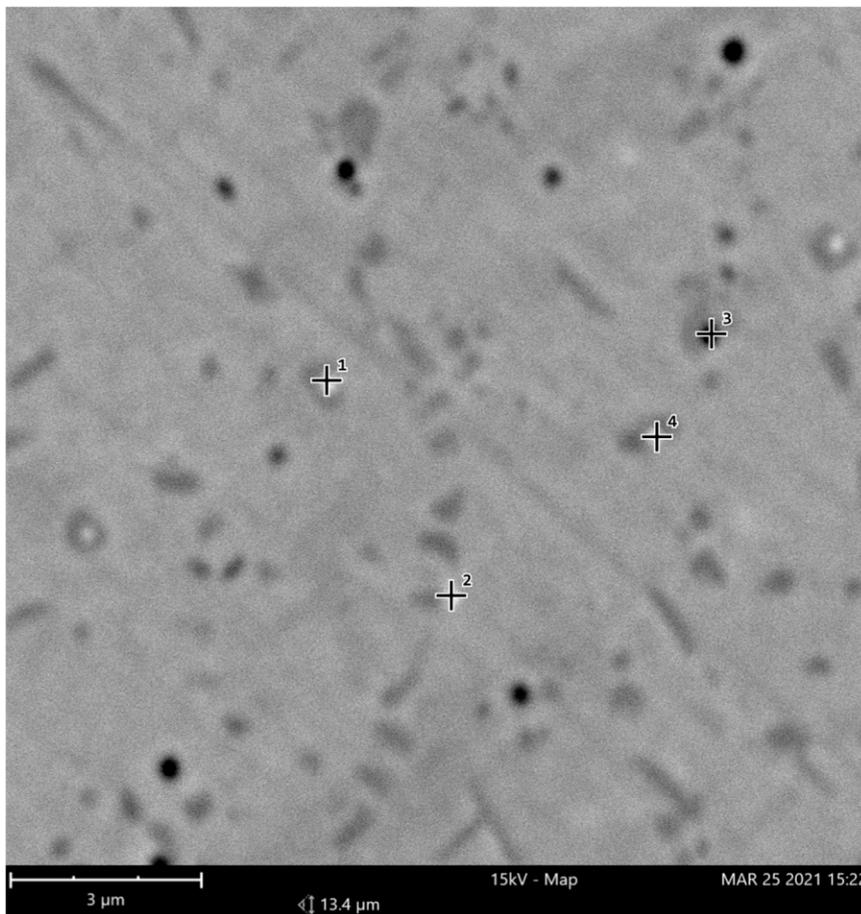


Figura 5.44: Analisi puntuali nell' interfaccia del campione J1_21.

Tabella 5.19: Concentrazione atomica delle analisi dei punti di Figura 5.37.

Elemento	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4
Cr	45,96	32,86	39,51	39,46
Fe	41,22	54,04	47,73	46,24
Ni	4,06	5,53	4,81	4,54
C	2,48	1,04	2,84	2,69
Si	2,16	3,45	2,18	2,53
Mo	2,03	1,40	1,91	1,64
V	1,84	1,37	1,02	0,99
Mn	0,14	0,32	0,00	0,16
Cu	0,11	0,00	0,00	0,00

Si denota, come detto precedentemente, che l'avvicinarsi alla zona composta da AISI H13 tenda ad aumentare il quantitativo di precipitati di vanadio e molibdeno.

- Analisi nella zona di competenza dell'acciaio AISI H13

In questa zona si osserva la presenza di carburi misti di cromo, vanadio e molibdeno. Quanto stabilito è osservabile dall'analisi di superficie di Figura 5.38 di cui vengono mostrate le mappature in Figura 5.39. In questa scansione si osserva un accumulo di silicio nelle aree interessate alla presenza dei carburi, ciò può essere scaturito dall'errore della strumentazione dovuto alla vicinanza dei picchi del silicio con quelli del molibdeno, o dovuto alla formazione del composto intermetallico MoSi_2 .



Figura 5.45: Analisi di superficie nell'AISI H13 del campione J1_21.

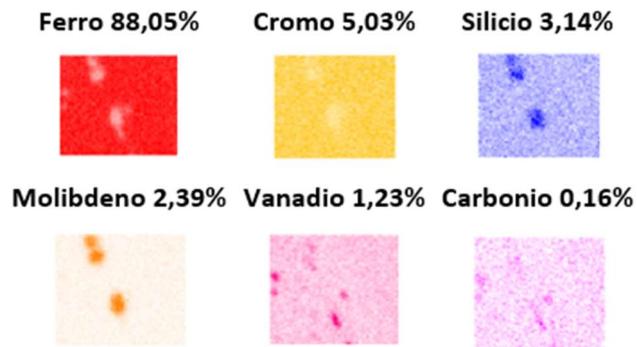


Figura 5.46: Mappatura degli elementi (a.c.%) presenti dell'analisi di superficie di Figura 5.38.

5.3.2 Analisi composizionali del campione J3_11

Anche per questo campione si evidenzia attraverso microscopia elettronica la stratificazione avvenuta nell'intorno dell'interfaccia, mostrata in Figura 5.40.

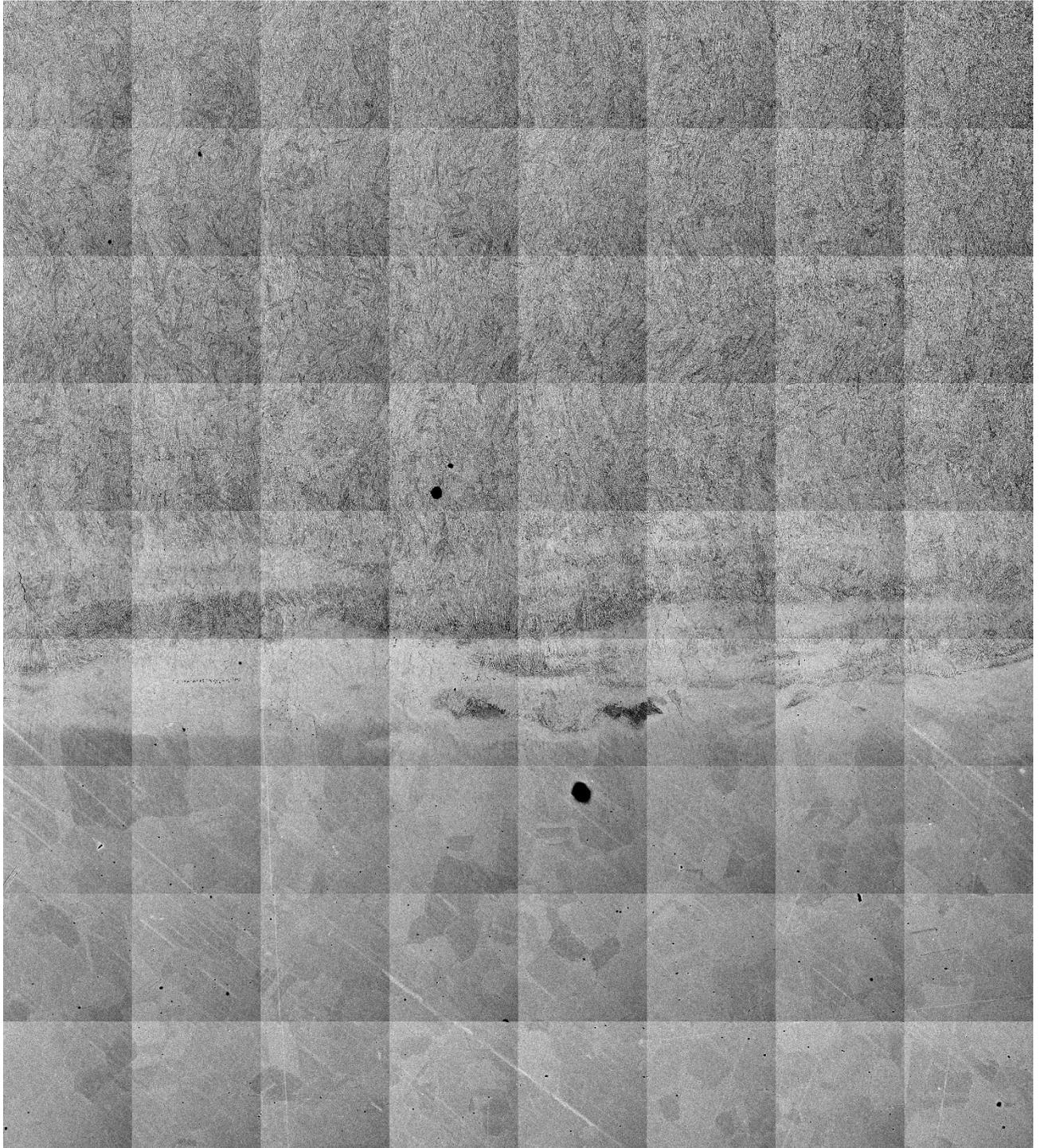


Figura 5.47: Microstruttura del campione J3_11 osservata al SEM.

- Analisi nella zona di competenza dell'acciaio tradizionale (AISI 304)

In quest'area, come in precedenza, si è rilevata prettamente la presenza di carburi di cromo. Questi carburi si presentano in minor numero, ciò imputabile al basso tempo di permanenza in temperatura alla quale è stato soggetto il campione che non ha permesso una minore diffusione rispetto al caso del campione J1_21. Di seguito è mostrata, in Figura 5.41, un'analisi di superficie nell'AISI 304 che conferma quanto detto, di cui vengono mostrate le mappature in

Figura 5.42. In questo caso si osserva la probabile presenza di un carburo misto di cromo e vanadio prodotto per effetto diffusivo dal materiale stampato.

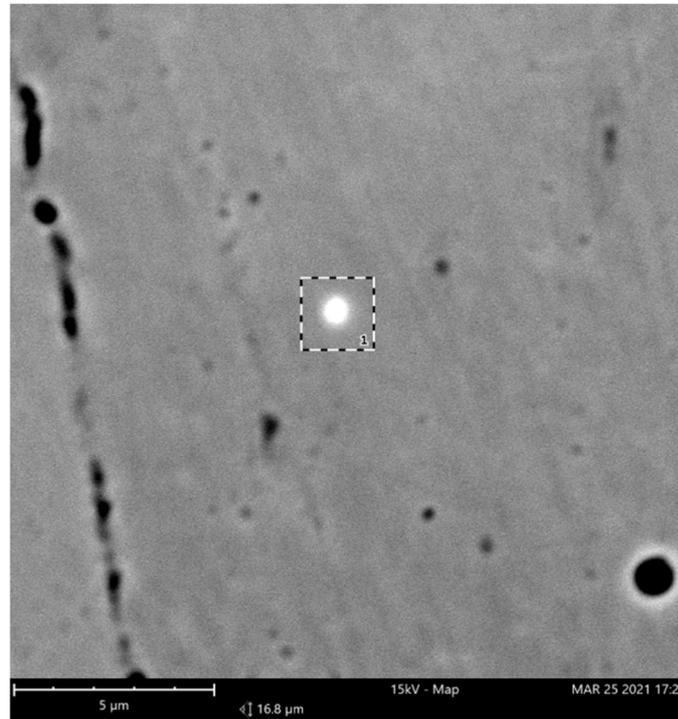


Figura 5.48: Analisi di superficie nell'AISI 304 del campione J3_11.

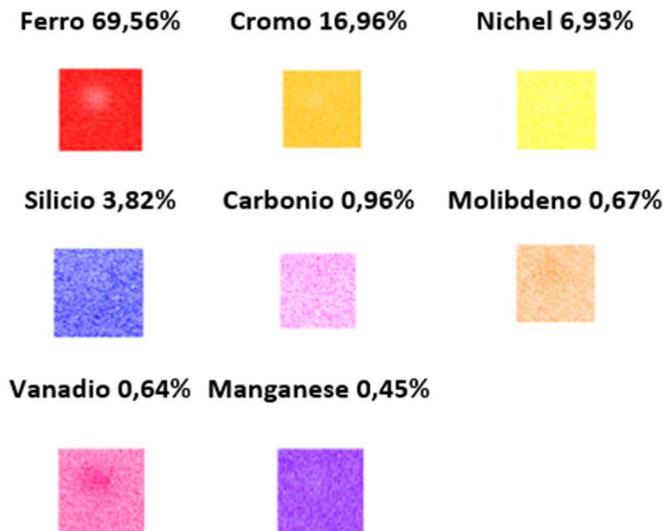


Figura 5.49: Mappatura degli elementi (a.c.%) presenti dell'analisi di superficie di Figura 5.41.

- Analisi nella zona interfacciale

Nella zona interfacciale si denotano striature che appaiono nell'immagine elettronica chiare alternate con altre di parvenza scure, come osservabile dalla Figura 5.43a. Eseguendo una scansione di linea di questa zona, Figura 5.43b, si deduce la presenza di rimescolamento tra porzioni del materiale della piastra e di quello del materiale stampato, identificabili attraverso

il segnale del cromo che raggiunge agli estremi valori tipici dell'AISI H13 mentre nella mezzeria dei valori standard per l'AISI 304.

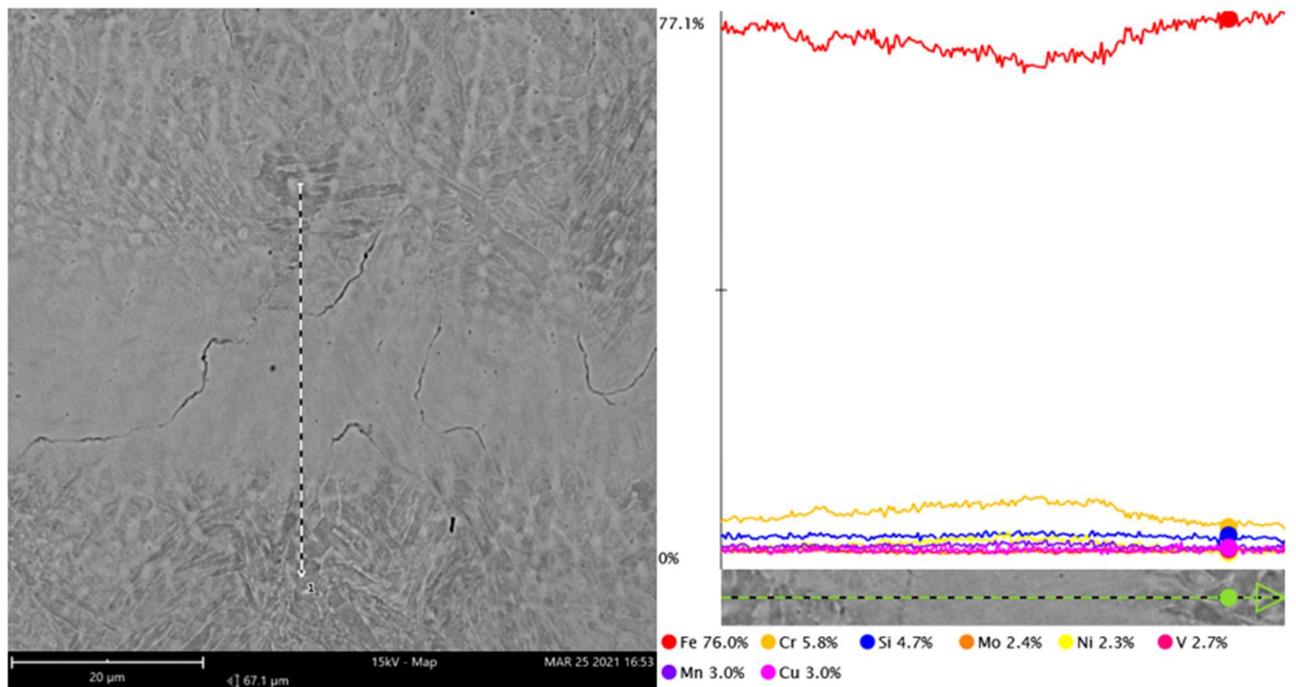


Figura 5.50: (a) analisi di linea nell'interfaccia del campione J3_11, (b) segnale EDS registrato.

Per quanto riguarda la generazione di precipitati si osserva, dalla analisi di superficie di Figura 5.44, la presenza di carburi misti di cromo, vanadio e molibdeno anche se in quantitativo inferiore rispetto al campione J1_21. Le mappature di questa analisi sono mostrate in Figura 5.45.

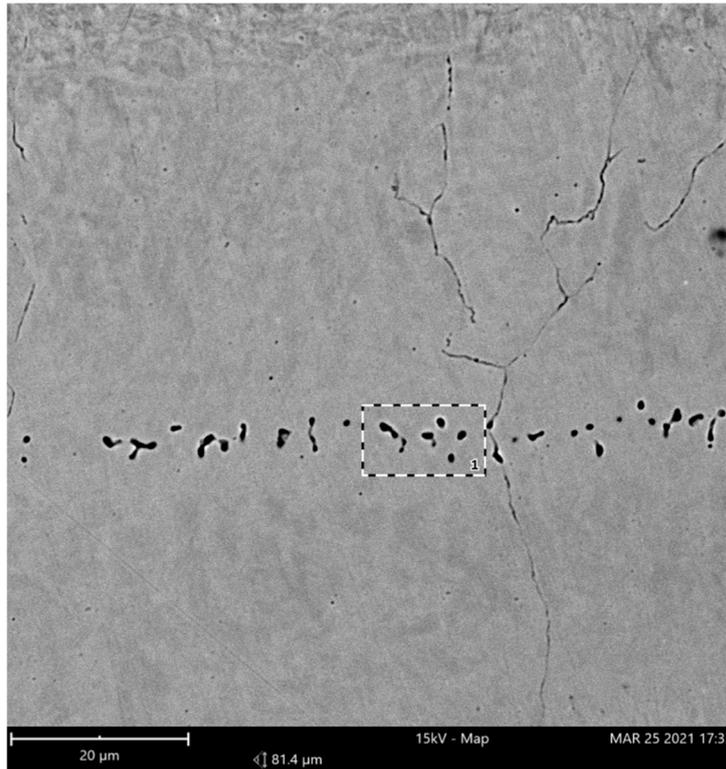


Figura 5.51: Analisi di superficie nell'interfaccia del campione J3_11.

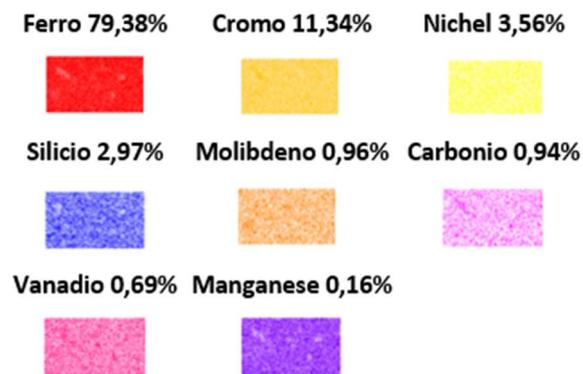


Figura 5.52: Mappatura degli elementi (a.c.%) presenti dell'analisi di superficie di Figura 5.45.

- Analisi nella zona di competenza dell'acciaio AISI H13

Dalle analisi si riscontra un inizio del fenomeno di segregazione degli elementi che formeranno i carburi caratteristici, come verificato dalle analisi puntuali e di superficie effettuate di Figura 5.46 di cui sono riportate le concentrazioni dei punti in Tabella 5.17 e le mappature in Figura 5.47.

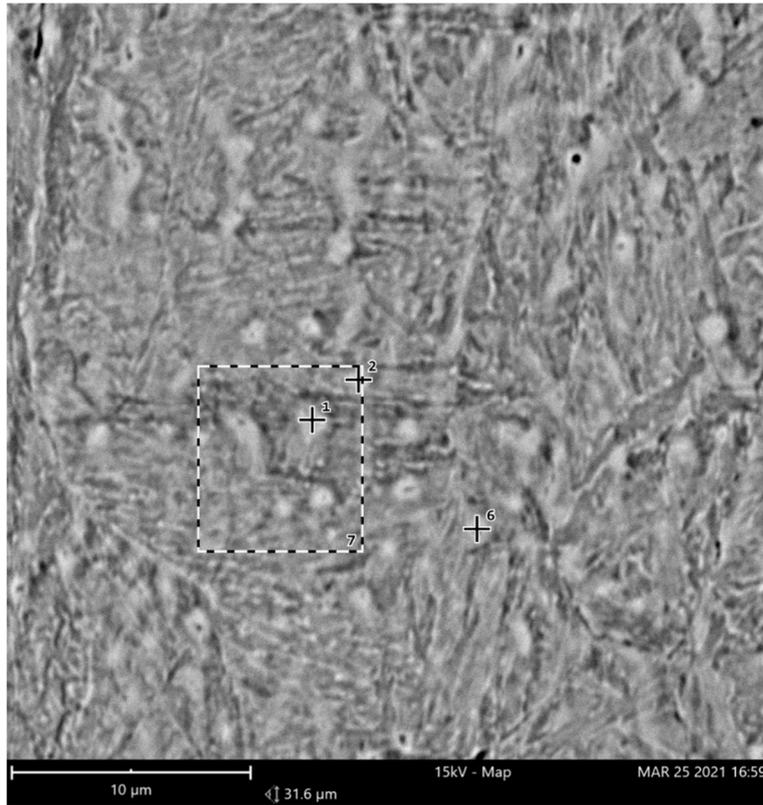


Figura 5.53: Analisi puntuali e di superficie nell'AISI H13 del campione J3_11.

Tabella 5.20: Concentrazione atomica delle analisi dei punti di Figura 5.46.

Elemento	Punto 1	Punto 2	Punto 6
Fe	84,38	86,07	88,42
Cr	7,40	6,10	5,68
Mo	2,68	2,86	2,62
Si	2,55	1,79	1,67
V	2,53	1,78	1,18
C	0,46	1,41	0,42
Ni	0,00	0,00	0,00

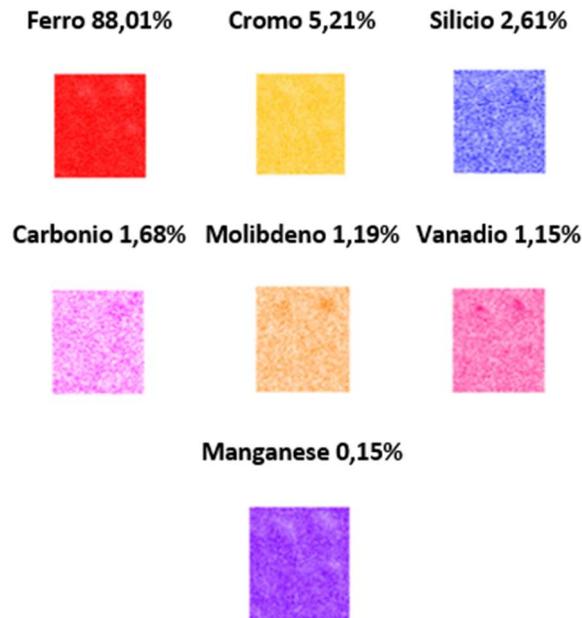


Figura 5.54: Mappatura degli elementi (a.c.%) presenti dell'analisi di superficie di Figura 5.46.

Fattore importante da denotare è l'assenza di nichel rilevata sia nell'area di analisi che dalle analisi puntuali, indicativo del basso effetto diffusivo avvenuto per questa serie di fabbricazione.

5.3.3 Comparazioni delle analisi diffusionali dei campioni

Attraverso queste analisi si è voluto valutare il gradiente diffusionale avvenuto nei campioni soggetti a differenti storie termiche. Di analisi di linea, atte a valutare il profilo diffusionale all'interfaccia, ne sono state effettuate svariate per entrambi i campioni in analisi di cui sono state scelte quelle presentanti maggiore stabilità del segnale e coerenza composizionale. In queste analisi gli elementi monitorati ritenuti maggiormente indicativi per valutare la diffusione avvenuta tra i due materiali sono cromo, nichel e vanadio presentanti una maggiore differenza della percentuale in peso tra i due acciai. In Figura 5.48a e Figura 5.48b sono mostrate le analisi effettuate, rispettivamente, sul campione J1_21 e J3_11 avvenute su una distanza di analisi di circa 550 μm per il primo e circa 200 μm per il secondo.

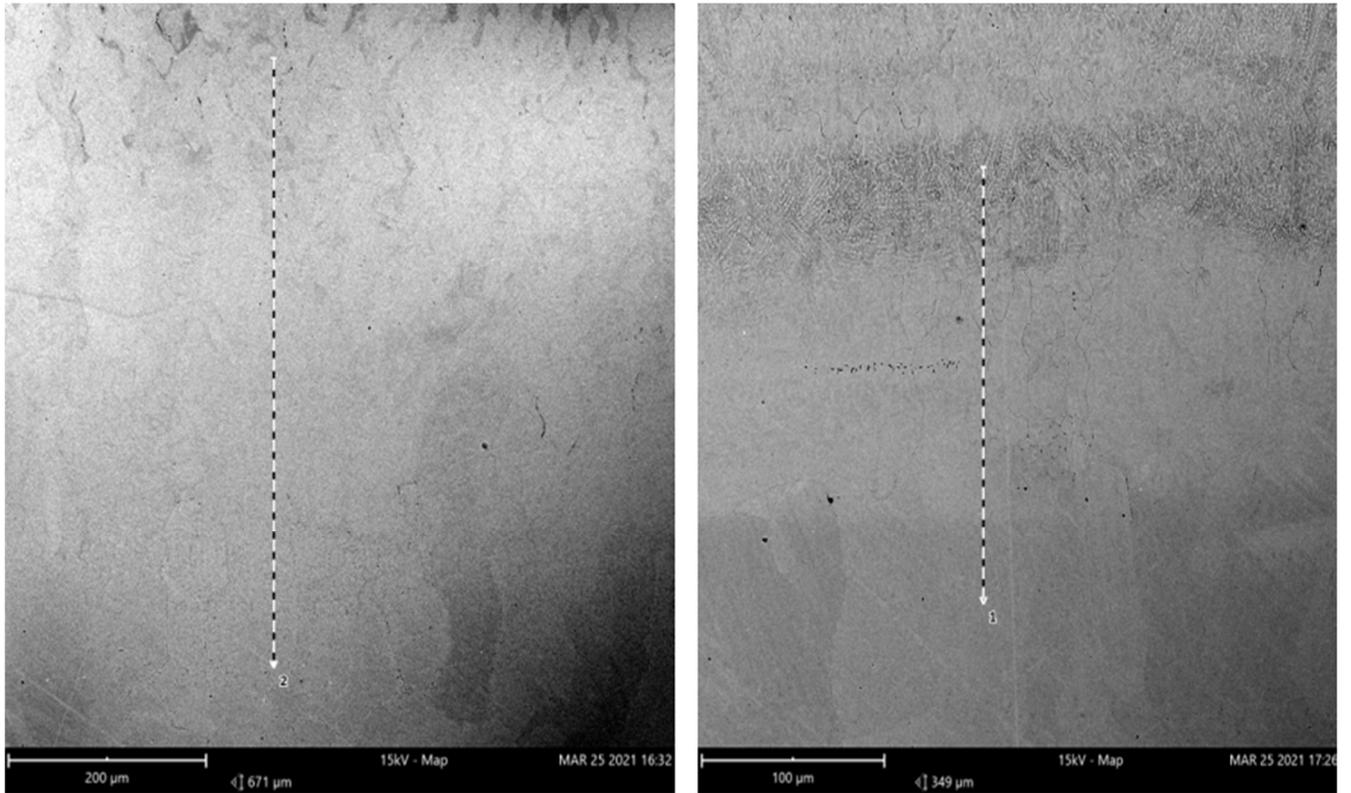


Figura 5.55: Analisi di linea nell'interfaccia dei campioni J1_21 (a) e J3_11 (b).

I dati registrati sono riportati nei grafici nelle figure seguenti in cui vi è una linearizzazione della tendenza di queste curve al fine di valutarne la pendenza e la varianza del segnale. Si tenga conto che nella rappresentazione dei dati lo 0 è indicativo di punti in prossimità alla regione stampata e muovendosi verso destra si entra nel campo di appartenenza del materiale della piastra.

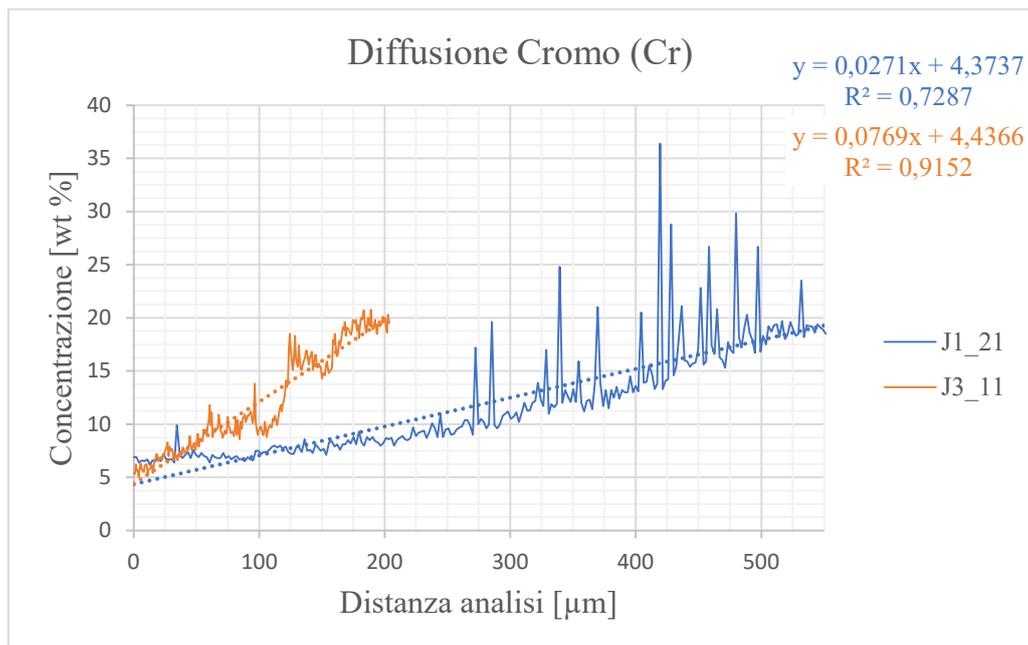


Figura 5.49: Diffusione del cromo avvenuta all'interfaccia dei campioni J1_21 e J3_11.

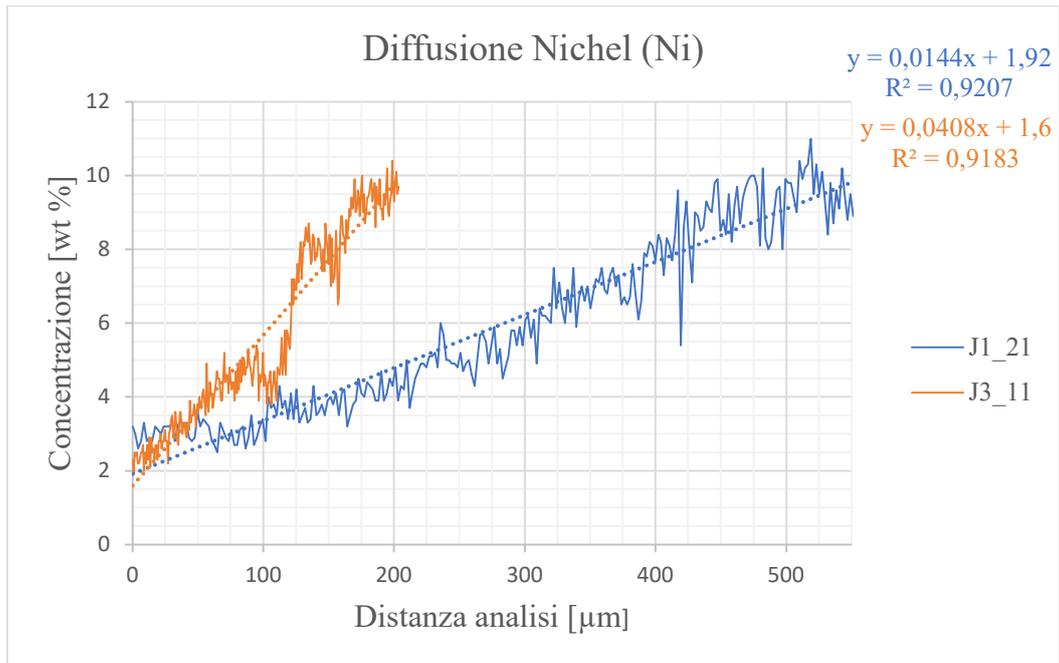


Figura 5.560: Diffusione del nichel avvenuta all'interfaccia dei campioni J1_21 e J3_11.

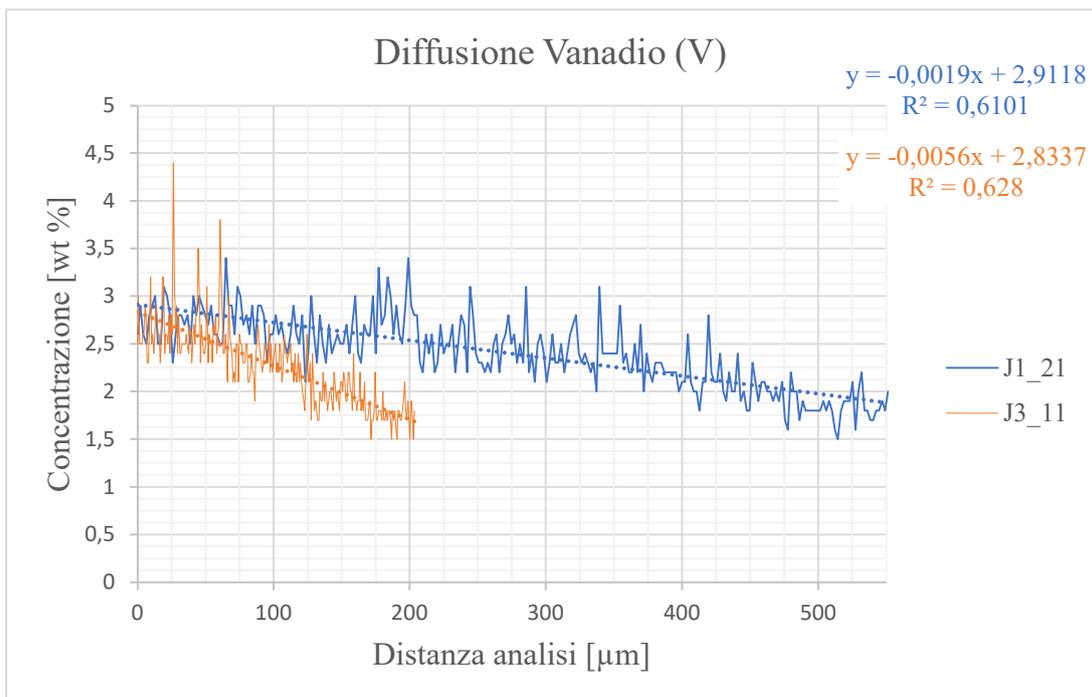


Figura 5.571: Diffusione del vanadio avvenuta all'interfaccia dei campioni J1_21 e J3_11.

Comparando i grafici si può osservare come nel caso del J3_11 rispetto al J1_21 si osservi una inclinazione maggiore della linearizzazione dei dati, significativo della minor diffusione avvenuta per il campione della serie Job3 causato dal minor tempo trascorso ad elevata temperatura.

5.3.4 Prospettiva per la ricerca: “Distanza di non relazione”

Essendo l’AISI H13 un acciaio comunemente utilizzato per la produzione di inserti per utensili da taglio si può supporre che una volta perfezionato il processo di stampa per questo materiale, ad esempio attraverso i parametri stabiliti ottimali in questo lavoro di tesi de J1_21, sia possibile creare questa tipologia di manufatti attraverso produzione additiva. A tale fine si è pensato di introdurre questo parametro che identifica quella distanza per cui non si osservi l’influenza della piattaforma nel materiale stampato, e oltre la quale che quindi questo presenti le percentuali caratteristiche dell’AISI H13.

È possibile valutare questa distanza dalle analisi diffusionali di linea tramite un semplice calcolo utilizzando l’equazione della retta. In questa valutazione non sono stati presi in considerazione gli elementi tendenti a segregare che diffondono con un meccanismo differente, prendendo invece come rette di paragone quelle degli elementi presentanti il maggiore delta tra i due materiali, ovvero ferro e nichel.

Tenendo conto di essi si raggiunge la condizione precedentemente stabilita per una lunghezza di circa 750 μm , oltre questa distanza dalla piattaforma, con i parametri di processo del J1_21, si incontrerà del materiale in AISI H13 non alterato.

5.4 Prospettiva per la ricerca: Trattamento termico

I campioni sottoposti al trattamento termico sono stati ulteriormente analizzati, come in precedenza, stabilendo integrità strutturale, analisi di durezza e analisi chimica all’interfaccia. La loro denominazione è esplicitata mediante la Figura 5.52.

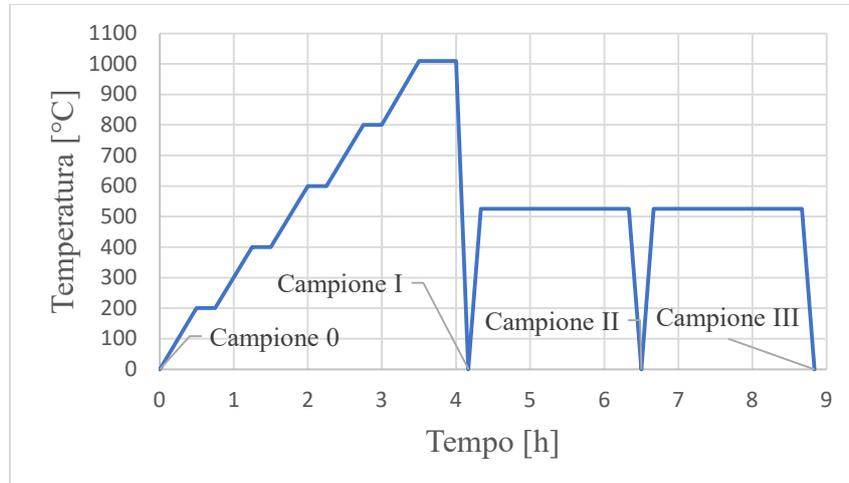


Figura 5.52: Esplicitazione dei provini trattati termicamente del campione J1_21.

5.4.1 Misura di porosità e del parametro di ondulazione

In Tabella 5.18 sono evidenziati i risultati ottenuti dalle analisi di immagini prelevate dai campioni trattati termicamente.

Tabella 5.21: Tabella riepilogativa dei risultati registrati dalle analisi dei campioni trattati termicamente.

Campione	PI [%]	PH13 [%]	Amp [μm^2]	PO [μm]
J1 21 (0)	0,25	0,53	52,22	0,00
J1 21 (I)	0,24	0,31	2,58	0,00
J1 21 (II)	0,56	1,32	5,12	0,00
J1 21 (III)	0,58	0,36	3,33	0,00

Ciò che si può dedurre è che l'effetto indotto dal trattamento termico sia trascurabile sia per quanto riguarda il parametro PO, di valore pressoché immutato dal campione non trattato, che per quanto riguarda i parametri di porosità PI e PH13, che non registrano grosse variazioni. Il valore dell'area media dei pori invece risulta abbassarsi nei casi seguenti al campione (0), dovuto probabilmente ad una rilevazione in una sezione caratterizzata da porosità più pronunciata per il primo caso.

5.4.2 Analisi di microdurezza Vickers

L'analisi di microdurezza per questa serie di campioni ha previsto la metodologia di indentazione seguendo una griglia 5x8 nell'intorno dell'interfaccia con le impronte distanziate di una distanza di 150 μm , mentre il carico applicato di 0,1 N con mantenimento per 15 secondi. In Tabella 5.19 vengono mostrati il valore medio della durezza e deviazione standard registrati per ogni campione. Seguendo la numerazione delle file, quella interessata alla zona interfacciale corrisponde alla fila 6, mentre le misure delle file "AISI 304" e "AISI H13" sono state registrate in porzioni del materiale lontane dall'interfaccia così da non risentirne dell'influenza di essa.

Tabella 5.22: Risultati registrati dalle prove di microdurezza per i campioni trattati termicamente.

Campione	J1_21 (0)		J1_21 (I)		J1_21 (II)		J1_21 (III)	
Fila	HV Media	St.dev	HV Media	St.dev	HV Media	St.dev	HV Media	St.dev
AISI 304	197,62	9,69	199,52	8,51	199,82	4,56	198,64	8,91
1	199,58	3,88	202,28	2,81	197,56	8,55	205,40	6,57
2	207,36	6,36	207,72	6,32	209,96	8,08	213,64	6,10
3	212,74	9,34	215,36	6,10	204,38	6,27	213,26	16,13
4	233,84	6,55	216,90	7,03	214,86	16,98	214,40	6,24
5	300,83	12,69	241,52	5,47	245,48	6,93	250,00	10,07
6	366,42	10,63	237,63	9,68	380,97	9,51	300,53	41,24
7	375,02	7,96	435,40	23,80	413,68	10,25	394,42	20,27
8	352,80	78,54	454,64	18,04	456,68	20,17	439,94	10,18
AISI H13	276,78	21,35	502,90	55,35	510,24	16,99	504,70	13,16

Una visione grafica di questi risultati registrati è visibile in Figura 5.53.

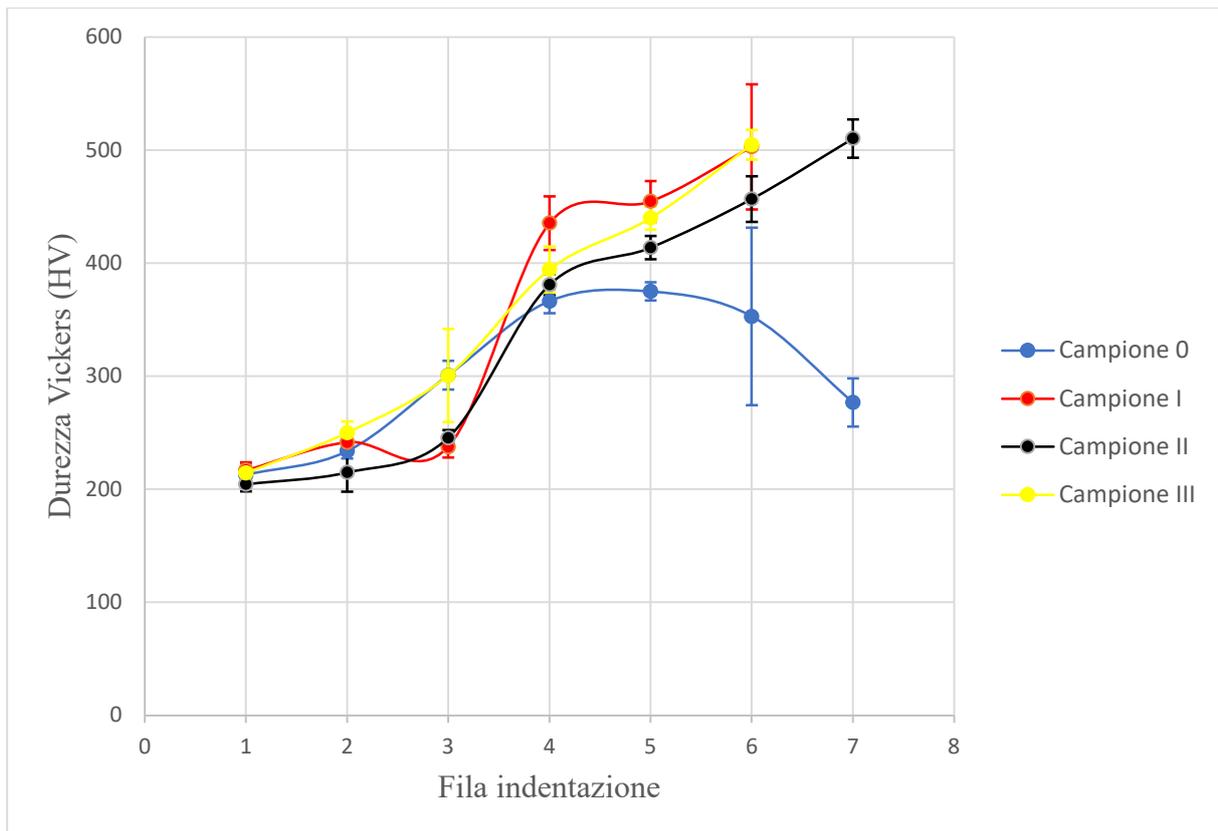


Figura 5.53: Visualizzazione grafica degli andamenti delle microdurezze per i campioni trattati termicamente.

Osservando gli andamenti risultanti dall'analisi si può stabilire che il trattamento termico in tutti i casi tenda a ridurre la deviazione standard dei risultati registrati, indicativo della omogenizzazione microstrutturale nella zona interfacciale, nel campione (0) invece la presenza del mix di strutture bainitico-martensitico induceva un valore di durezza irregolare tra le diverse indentazioni. Il campione (I) presenta la pendenza maggiore registrata della curva nella zona di interfaccia. Questo deriva non dall'effetto diffusivo degli elementi ma dalla generazione di maggiore struttura cristallina martensitica nel materiale stampato a seguito della tempra. Le curve dei campioni (II) e (III) presentano invece un progressivo abbassamento della curva, indicativo del rinvenimento della martensite nel materiale. A seguito del secondo trattamento di rinvenimento, il campione (III) presenta una pendenza del tutto analoga al campione (0). Occorre però notare che, al di là della pendenza nella zona attraverso l'interfaccia, la durezza finale raggiunta dal materiale H13 bulk dopo i due rinvenimenti è molto alta e confrontabile con quella di tempra a testimonianza che, dopo trattamento termico, si possano ottenere prestazioni ottimali con l'H13 fabbricato per via additiva.

5.4.3 Analisi composizionali: Microscopia elettronica

In sede di analisi sono state effettuate analisi puntuali, prettamente al fine di stabilire i composti presenti in sito, analisi di superfici, per evidenziare la distribuzione degli elementi in una superficie di interesse, e analisi di linea per evidenziare l'andamento diffusivo principalmente nell'intorno dell'interfaccia. Di quest'ultime, effettuate con lo scopo di analisi diffusionale all'interfaccia, sono forniti dei grafici di paragone a fine paragrafo.

- Campione 0: Non trattato termicamente

Da analisi puntuale nella piastra in una zona distante dall'interfaccia (Fig. 5.54) si può dedurre come ai bordi di grano ci sia nucleazione di carburi di cromo, osservabile dall'analisi seguente.

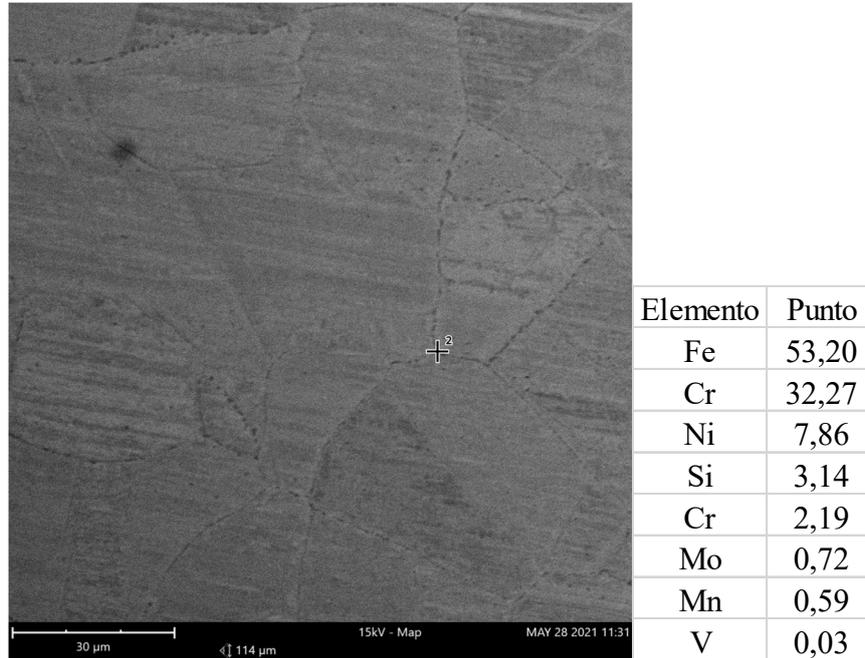


Figura 5.54: Analisi puntuale nell'AISI 304 del campione J1_21 (0) e concentrazione atomica.

Analizzando puntualmente nella regione di competenza del materiale stampato, in Figura 5.55, si può stabilire la presenza di carburi di molibdeno e vanadio dalle concentrazioni mostrate in Tabella 5.20.

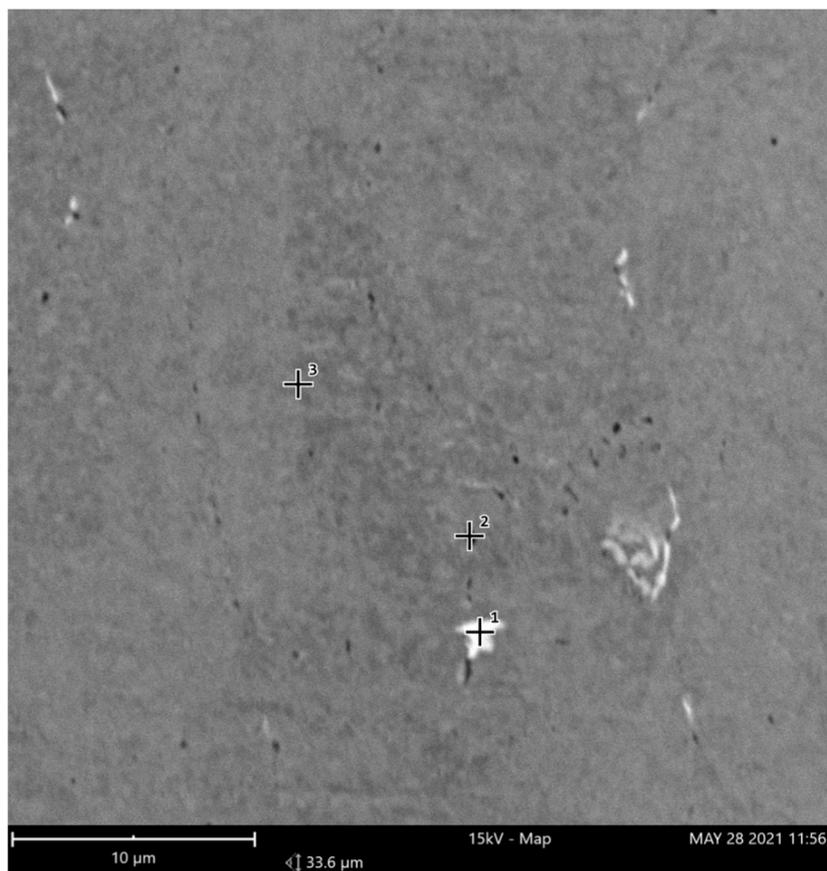


Figura 5.55: Analisi puntuali nell'AISI H13 del campione J1_21 (0).

Tabella 5.23: Concentrazione atomica delle analisi dei punti di Figura 5.55.

Elemento	Punto 1	Punto 2
Fe	53,72	55,58
Mo	24,47	5,89
Si	8,82	1,64
Cr	6,43	5,27
C	4,28	4,72
V	2,28	22,90
Mn	0,00	4,00

- Campione I: Austenitizzato e temprato in aria

Dalla scansione lineare effettuata sull'interfaccia mostrata in Figura 5.56 si rileva la presenza di un picco profondo di caduta del segnale relativo al ferro, in concomitanza con l'aumento dei picchi relativi al vanadio e al carbonio. Questo risultato è indicativo sulla presenza di carburi di vanadio come esplicitato dalla tabella che mostra i valori percentuali degli elementi nell'intorno del picco evidenziato.

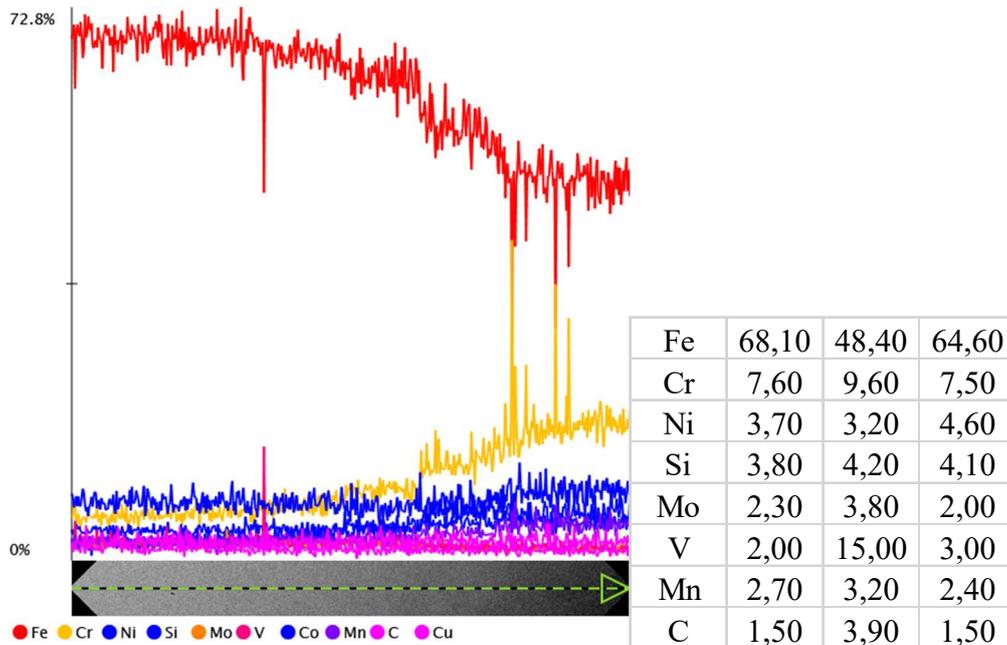


Figura 5.56: Analisi di linea del campione J1_21 (I) con tabella delle concentrazioni atomiche nell'intorno del picco evidenziato.

Il segnale lineare del cromo identifica svariati picchi spostandosi in direzione della piattaforma, indicativo della presenza dei carburi di cromo.

Da analisi puntuali nella zona stampata (Fig 5.57) di cui sono riportate le percentuali in Tabella 5.21, si può dire che in corrispondenza del Punto 1 vi sia la presenza di carburi misti di molibdeno (in percentuale maggiore), vanadio e cromo, mentre in corrispondenza del Punto 3 si possono dedurre la presenza di carburi misti di vanadio (in percentuale maggiore), molibdeno e cromo. Osservando le percentuali del punto 1 si riscontra un'alta presenza di silicio, che sembra avere una preferenziale diffusione nelle aree con presenza di carburi di molibdeno.

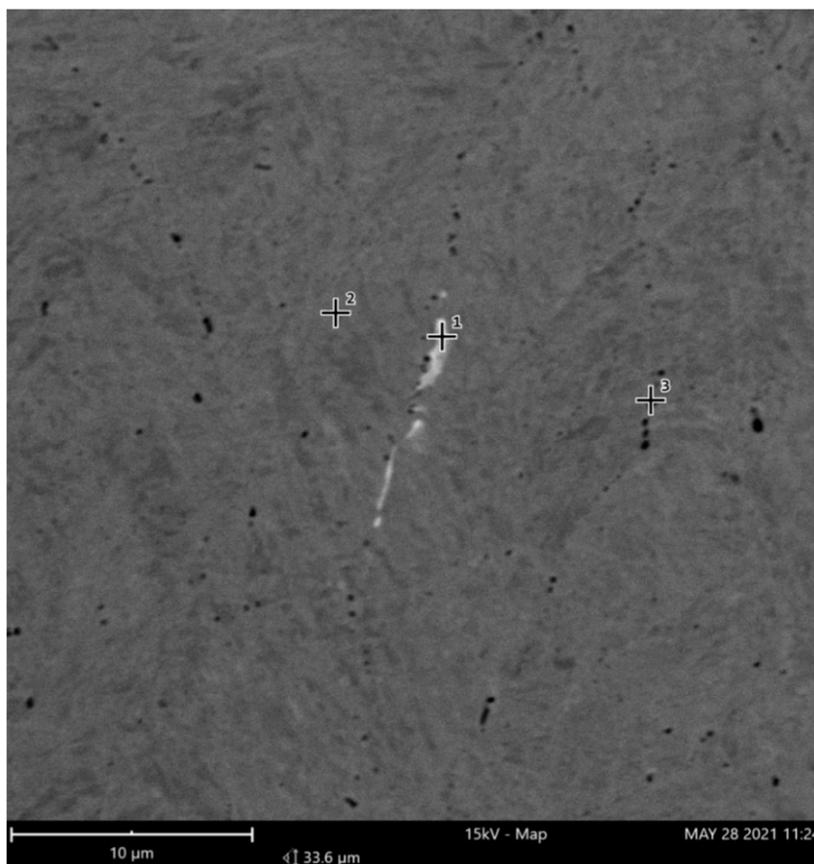


Figura 5.57: Analisi puntuali nell'AISI H13 del campione J1_21 (I).

Tabella 5.24: Concentrazione atomica delle analisi dei punti di Figura 5.58.

Elemento	Punto 1	Punto 3
Fe	71,96	61,10
Mo	13,60	24,05
Cr	5,68	5,43
Si	4,81	4,60
V	2,37	3,03
C	1,50	1,74
Mn	0,07	0,04

- Campione II: Singolo rinvenimento

Dalle analisi puntuali nell'AISI H13 di Figura 5.58 e Figura 5.59 si riscontra la presenza di carburi di molibdeno e vanadio, quelli di molibdeno in presenza maggioritaria come osservabile dai valori riportati nelle tabelle. Si osserva, inoltre, la presenza anche qui di alta diffusione di silicio in proporzione con la presenza di carburi di molibdeno.

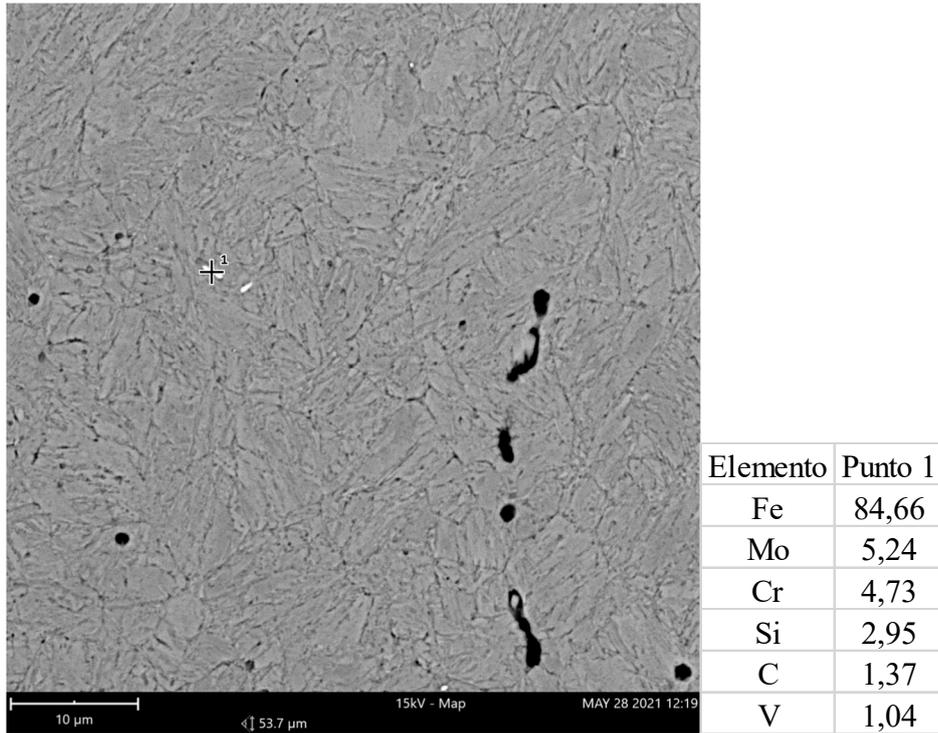


Figura 5.58: Analisi puntuale nell'AISI H13 del campione J1_21 (II) e concentrazione atomica.

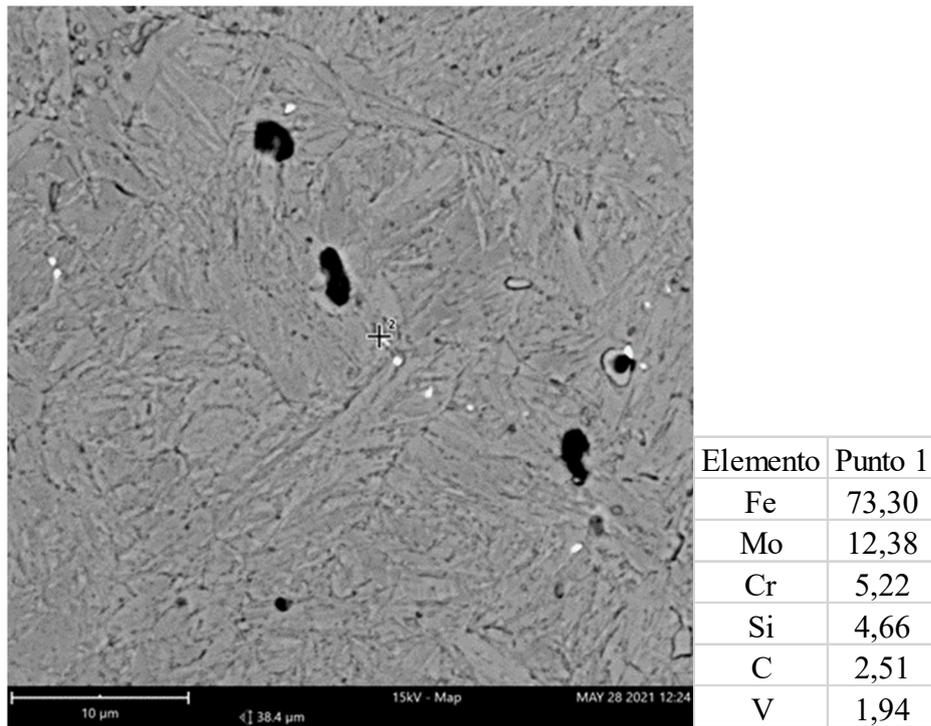


Figura 5.59: Analisi puntuale nell'AISI H13 del campione J1_21 (II) e concentrazione atomica.

Nella zona di interfaccia, attraverso l'analisi di linea di Figura 5.60a, si osserva la presenza di carburi di cromo presentanti una forma aciculare, comprovati dagli andamenti del segnale EDS di Figura 5.60b.

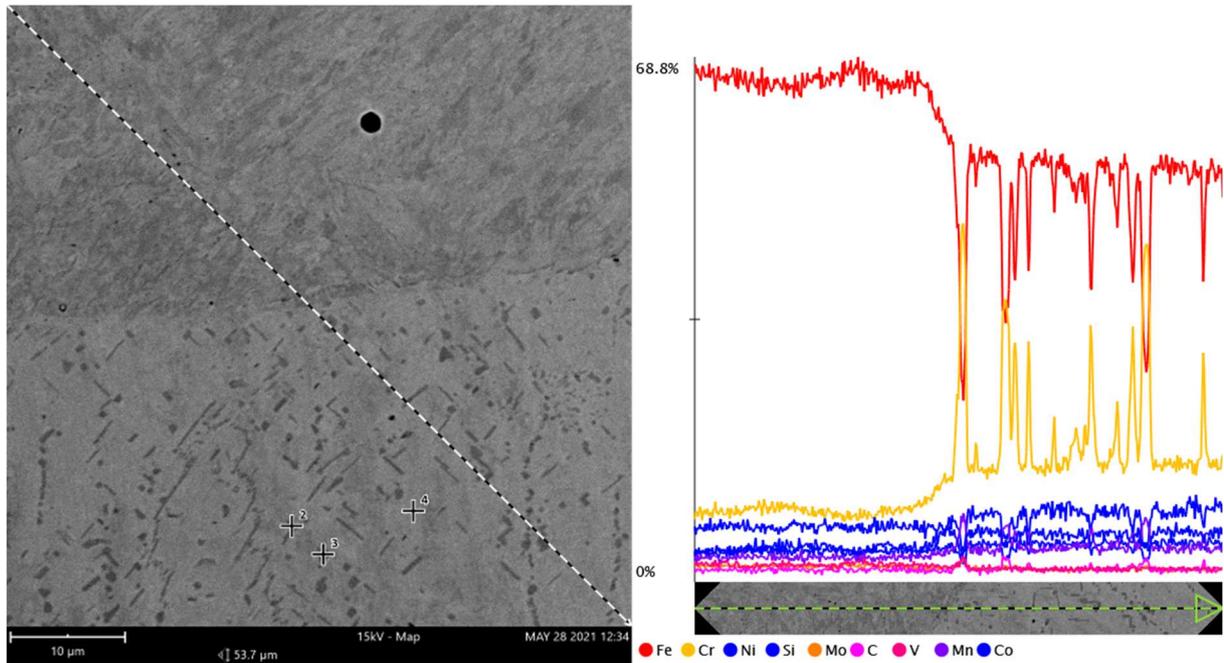


Figura 5.580: (a) analisi di linea nell'interfaccia del campione J1_21 (II), (b) segnale EDS registrato.

Presenza dei carburi di cromo e molibdeno nella zona interfacciale rilevati anche dall'analisi puntuale di Figura 5.61 che produce le concentrazioni atomiche mostrate in tabella.

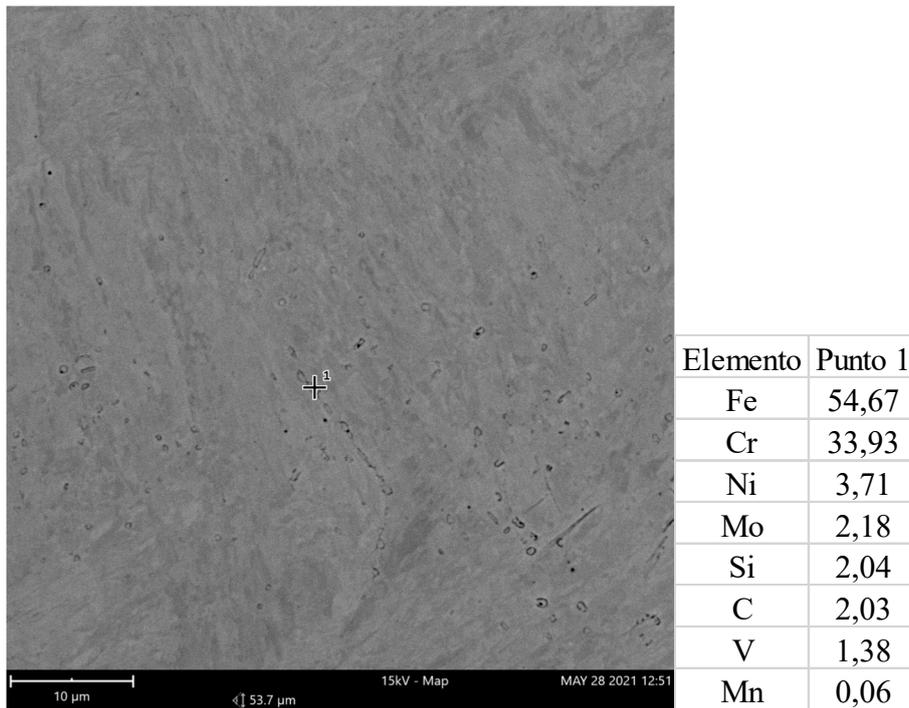


Figura 5.591: Analisi puntuale nell'interfaccia del campione J1_21 (II) e concentrazione atomica.

- Campione III: Doppio rinvenimento

Da analisi nella zona stampata lontano dall'interfaccia, di Figura 5.62, si stabilisce la presenza di carburi misti di molibdeno, vanadio, e cromo con alta concentrazione percentuale di carbonio dai valori di concentrazione atomica esposti in Tabella 5.22.

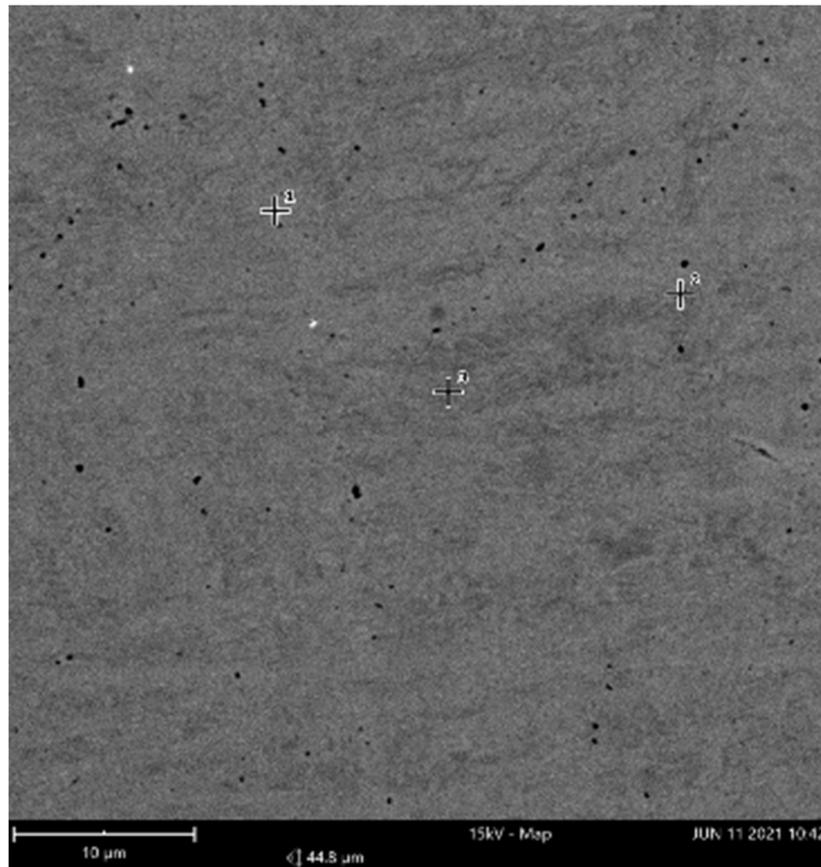


Figura 5.602: Analisi puntuali nell'AISI H13 del campione J1_21 (III).

Tabella 5.25: Concentrazione atomica degli elementi presenti delle analisi dei punti di Figura 5.62.

Elemento	Punto 1	Punto 2
Fe	75,19	67,09
Mo	6,05	9,78
Cr	6,93	6,56
V	3,20	1,74
Si	3,69	7,63
C	4,93	2,22

Questi precipitati si osservano anche nelle analisi in seguito svolte in prossimità dell'interfaccia, evidenziate dalle Tabelle 5.23 e 5.24 che fanno riferimento, rispettivamente, alle Figure 5.63 e 5.64.

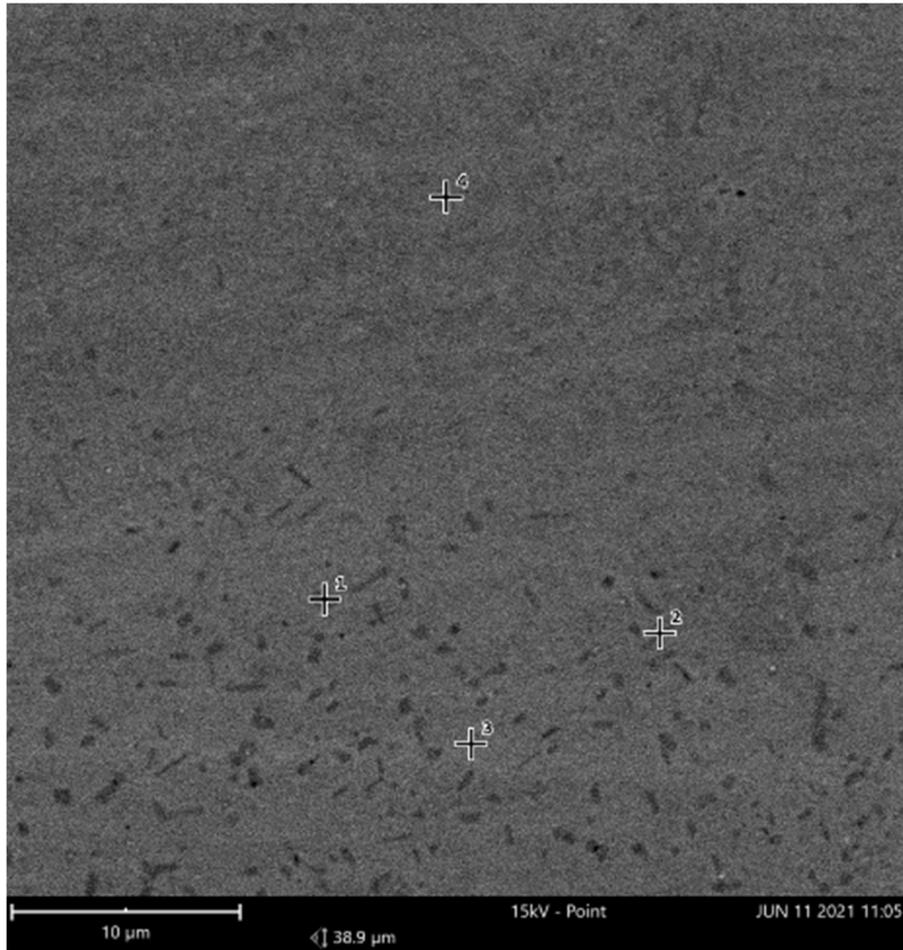


Figura 5.613: Analisi puntuale nell'interfaccia del campione J1_21 (III).

Tabella 5.26: Concentrazione atomica degli elementi presenti delle analisi dei punti di Figura 5.63.

Elemento	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4
Fe	46,80	61,52	65,58	70,95
V	0,88	0,32	0,35	0,38
Cr	34,04	20,52	14,92	12,52
Mo	1,73	0,71	0,53	0,51
Ni	4,14	5,77	7,69	5,12
Si	2,03	3,42	4,14	3,38
C	10,38	7,74	6,77	7,14

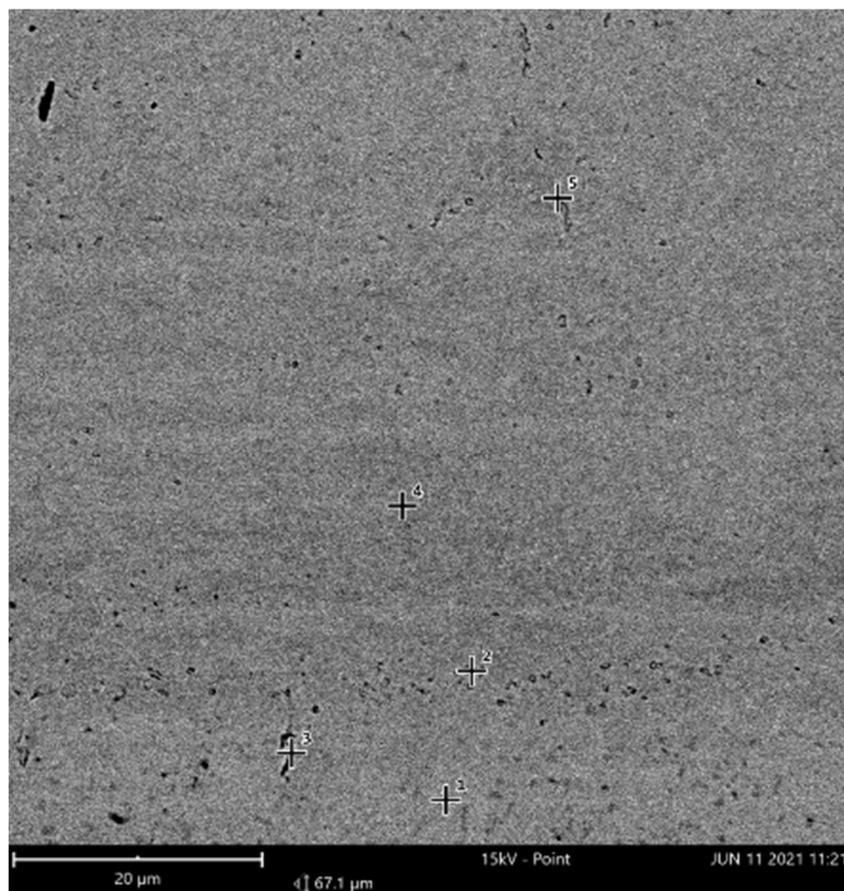


Figura 5.624: Analisi puntuale nell'interfaccia del campione J1_21 (III).

Tabella 5.27: Concentrazioni atomiche degli elementi presenti delle analisi dei punti di Figura 5.64.

Elemento	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5
Fe	60,74	69,51	62,80	74,70	66,91
V	0,34	0,59	0,66	0,76	0,92
Cr	20,56	16,17	21,67	9,60	17,58
Mo	0,82	1,04	1,05	0,90	1,21
Ni	6,57	5,32	5,77	3,31	4,28
Si	3,79	3,08	3,46	3,29	2,83
C	7,18	4,30	4,60	7,45	6,26

- Confronto dell'andamento diffusionale tra i vari step di trattamento.

Di seguito, da Figura 5.65 a Figura 5.68, sono riportati i profili diffusionali all'interfaccia degli elementi maggiormente caratteristici, e aventi un segnale affidabile, delle due leghe nei diversi step di trattamento; per ogni curva sono mostrate una sua linearizzazione identificando l'equazione della retta e la varianza dei rispettivi valori. Di analisi di linea, atte a valutare il profilo diffusionale all'interfaccia, ne sono state effettuate svariate per ogni campione all'interno delle quali sono state scelte quelle presentanti maggiore stabilità del segnale e coerenza composizionale con i materiali. Si tenga conto che nella rappresentazione dei dati lo 0 è indicativo di punti in prossimità alla regione stampata e muovendosi verso destra si entra nel campo di appartenenza del materiale della piastra.

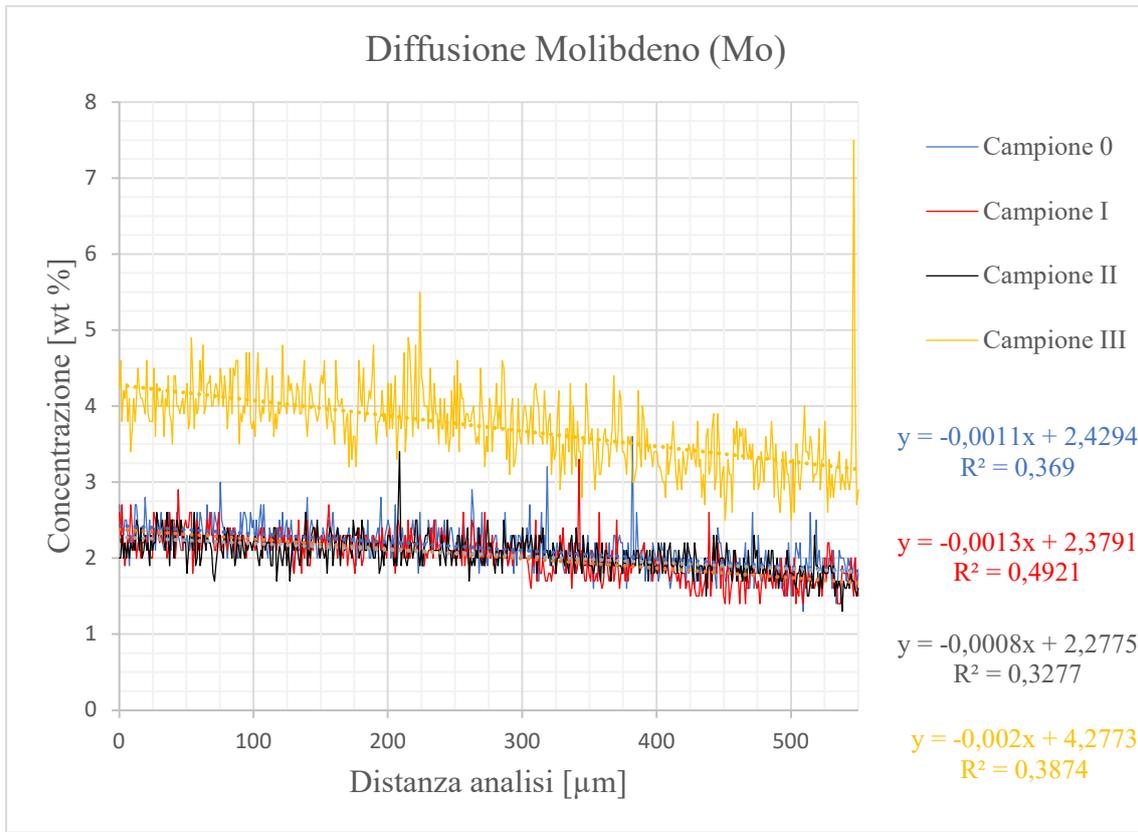


Figura 5.65: Diffusione del molibdeno avvenuta all'interfaccia dei campioni trattati termicamente.

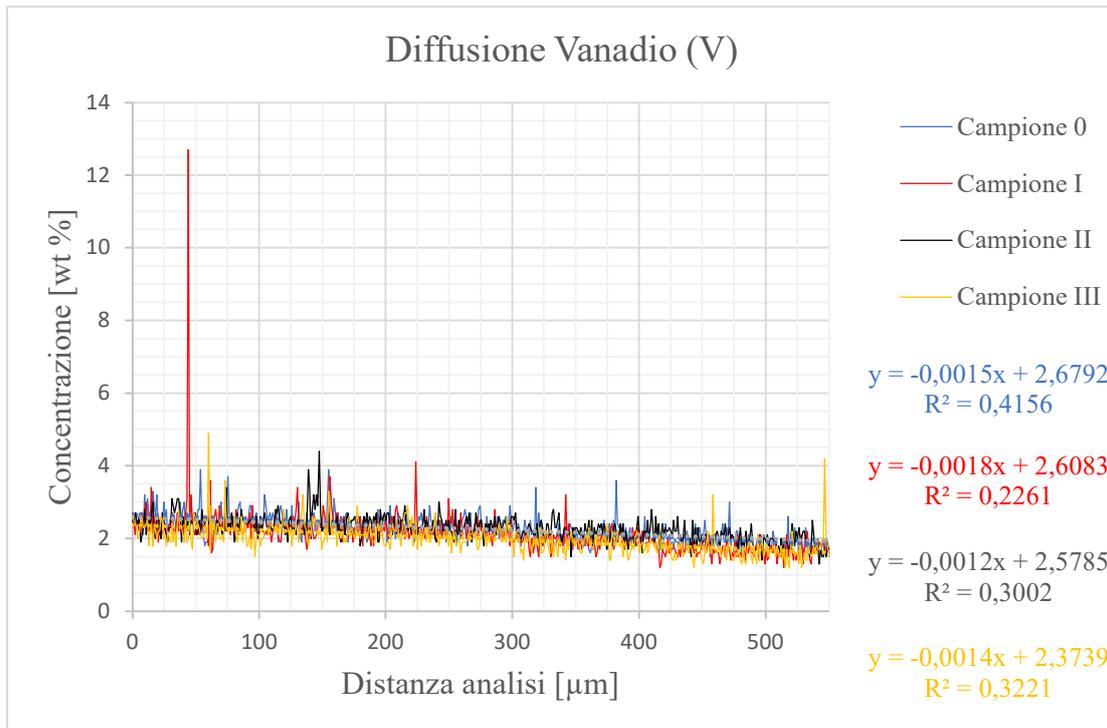


Figura 5.636: Diffusione del vanadio avvenuta all'interfaccia dei campioni trattati termicamente.

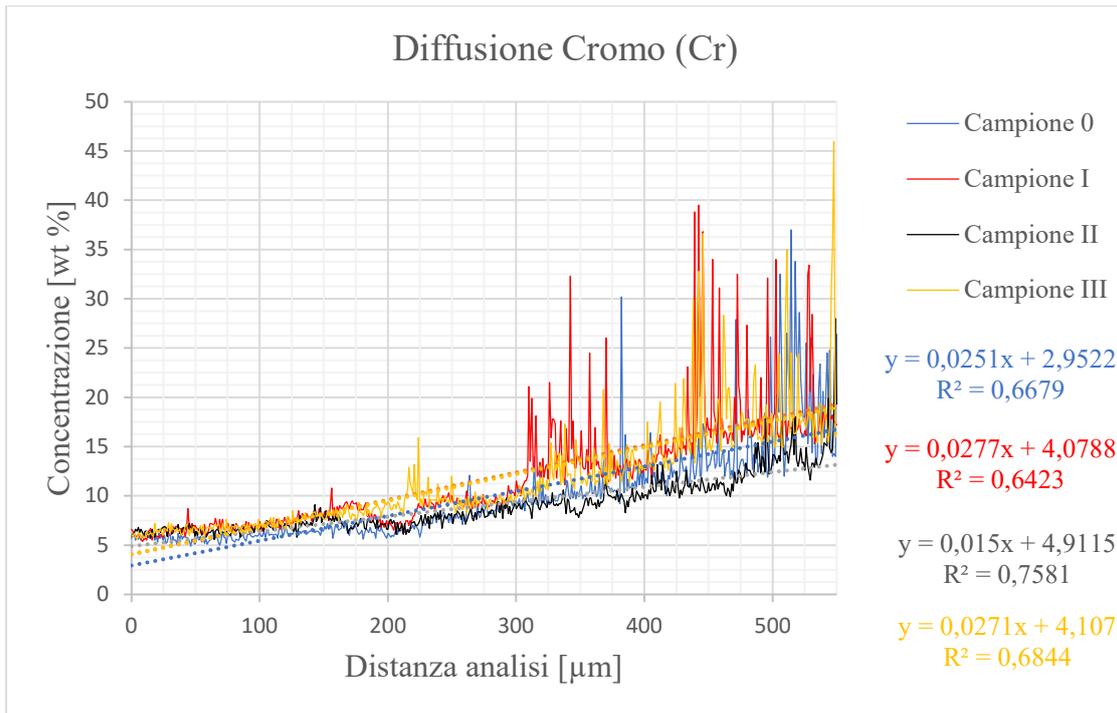


Figura 5.67: Diffusione del cromo avvenuta all'interfaccia dei campioni trattati termicamente.

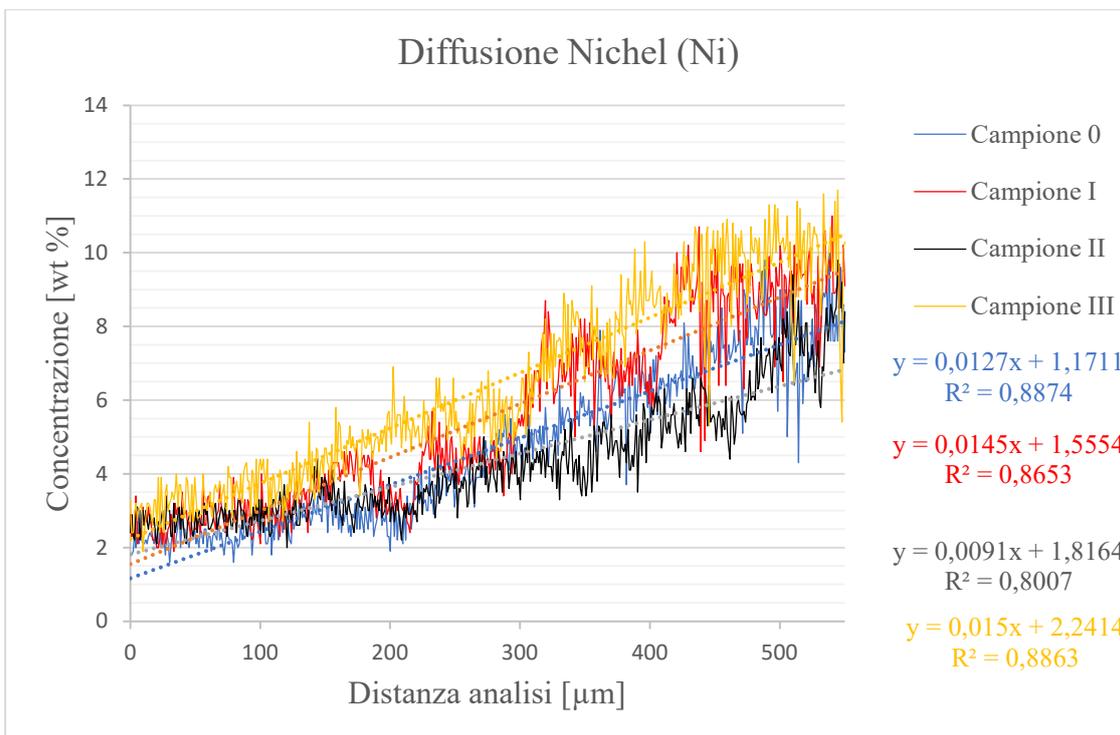


Figura 5.68: Diffusione del nichel avvenuta all'interfaccia dei campioni trattati termicamente.

Analizzando gli andamenti delle curve si denota come gli elementi pesanti non presentano una grossa differenza diffusiva, sia come gradiente che come concentrazione, tra i diversi step di trattamento. Questo potrebbe essere imputato ad una insufficiente energia termica somministrata necessaria a far diffondere gli atomi.

Per quanto riguarda gli atomi piccoli, come silicio e carbonio, nell'ultimo step di trattamento si è osservato abbassamento della concentrazione atomica nel materiale bulk con arricchimento di questi ultimi nelle aree di precipitazione dei carburi o comunemente a bordo di grado. Il comportamento è stato riscontrato anche nelle altre analisi effettuate sullo stesso campione. Questo arricchimento è sovrapposto ad un aumento in lega della concentrazione atomica del molibdeno, imputabile ad una dissoluzione dei carburi formatisi durante lo step produttivo e di tempra. Per quanto riguarda la pendenza delle curve degli elementi principali, esse presentano un valore abbastanza simile tra i vari campioni per ogni elemento analizzato indicativo di una stabilizzazione del fenomeno diffusivo.

6. Conclusioni

Dai risultati sperimentali registrati si può concludere che è possibile generare componenti anche in materiali inusuali come l'AISI H13 attraverso tecnologia additiva EBM. Si è infatti stabilito che il campione denominato J1_21 presentasse le caratteristiche ideali definite per un prodotto stampato, ovvero maggiore densità del componente prodotto e adesione dello stampato al substrato. A conclusione delle osservazioni microstrutturali ottiche e delle prove di durezza si può stabilire che, all'interfaccia del campione si presenti un effetto rimarcato di rimescolamento dei due materiali con un'evidente stratificazione degli stessi presentanti un blend delle caratteristiche microstrutturali tipiche degli acciai duri, ovvero bainite e martensite di cui quella maggiormente presente dipende in via generale dalla storia termica impartita al provino. Dalle analisi composizionali si è osservato un marcato fenomeno diffusivo tra i due materiali, identificativo della formazione di un buon legame tra gli stessi. Si è inoltre osservata una estesa precipitazione di composti duri, all'interno e a bordo grano, di carburi prettamente di cromo, vanadio e molibdeno, sia nella forma di carburi di singoli elementi sia di carburi misti come riportato anche in altre fonti bibliografiche (vedi capitolo 2).

Quanto studiato e riportato apre le porte ad un'ipotetica prototipazione rapida di componenti che necessitano la fabbricazione in AISI H13, come utensili per stampo, parti di stampo stesso ecc. A tal proposito è stato calcolato un parametro, denominato "distanza di non relazione" per cui non si osservi interazione chimica tra gli elementi del supporto e il materiale stampato, pensato nell'ottica di "staccare" il componente prodotto dalla piastra in sicurezza di assenza dell'influenza del substrato. A tal proposito si potrebbe aprire una strada futura nella ricerca per la progettazione della forma del pezzo di supporto del componente stampato, ciò garantendo una dimensione minima dei supporti ma presentante un efficace sostegno al componente stampato e scambio termico. Come analizzato in questa tesi, un'altra possibilità per ulteriori studi nasce dallo studio di un trattamento termico ottimale al fine di migliorare l'interfaccia tra i due materiali o della dissoluzione dei precipitati riscontrati a bordo grano qualora si stampasse un materiale multistrato generato con i due diversi acciai.

7. Bibliografia

- [1] H. I. A. V. F. Zackay, *Decomposition of austenite by diffusional processes*. New York: Interscience Publishers, 1962.
- [2] F. Hengsbach *et al.*, “Inline additively manufactured functionally graded multi-materials: microstructural and mechanical characterization of 316L parts with H13 layers,” *Prog. Addit. Manuf.*, vol. 3, no. 4, pp. 221–231, 2018, doi: 10.1007/s40964-018-0044-4.
- [3] R. E. Smallman and A. H. W. Ngan, “Mechanical properties II — Strengthening and toughening,” *Phys. Metall. Adv. Mater. Eng.*, pp. 385–446, 2007, doi: 10.1016/b978-075066906-1/50010-x.
- [4] S. R. Kalpakjian, S. Schmid, *Manufacturing Engineering and Technologies*. New Jersey: Pearson Prentice Hall, 2010.
- [5] H. W. Bain, Edgar ; Paxton, *Alloy elements in steel*. Ohio: Metals Park, 1961.
- [6] A. K. Sinha, *Physical metallurgy handbook*. New York: McGraw-Hill, 2003.
- [7] G. Parrish, *Carburizing*. USA: ASM International, 1999.
- [8] H. Bhadeshia, *Bainite in steel; Transformations, Microstructure and Properties*. London: Carlton House Terrace, 2001.
- [9] H. Danninger, R. de Oro Calderon, and C. Gierl-Mayer, “Powder Metallurgy and Sintered Materials,” *Ullmann’s Encycl. Ind. Chem.*, pp. 1–57, 2017, doi: 10.1002/14356007.a22_105.pub2.
- [10] <https://www.open.edu/openlearn/science-maths-technology/engineering-technology/manupedia/direct-metal-deposition-dmd>
- [11] S. M. Thompson, L. Bian, N. Shamsaei, and A. Yadollahi, “An overview of Direct Laser Deposition for additive manufacturing; Part I: Transport phenomena, modeling and diagnostics,” *Addit. Manuf.*, vol. 8, pp. 36–62, 2015, doi: 10.1016/j.addma.2015.07.001.
- [12] H. A. Almeida, *Progress in Digital and Physical Manufacturing-Proceedings of ProDPM’19*. Vascio Editors.
- [13] J. Mazumder, A. Schifferer, and J. Choi, “Direct materials deposition: designed macro and microstructure,” *Mater. Res. Soc. Symp. - Proc.*, vol. 542, pp. 51–63, 1999, doi: 10.1557/proc-542-51.
- [14] <https://www.makerbot.com/stories/design/top-5-3d-printing-applications/>.
- [15] S. Legutko, “Additive techniques of manufacturing functional products from metal materials,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 393, no. 1, 2018, doi: 10.1088/1757-899X/393/1/012003.
- [16] J. Sedlak *et al.*, “Production of prototype parts using direct metal laser sintering technology,” *Acta Polytech.*, vol. 55, no. 4, pp. 260–266, 2015, doi: 10.14311/AP.2015.55.0260.
- [17] P. Wang, W. J. Sin, M. L. S. Nai, and J. Wei, “Effects of processing parameters on surface roughness of additive manufactured Ti-6Al-4V via electron beam melting,” *Materials (Basel)*, vol. 10, no. 10, pp. 8–14, 2017, doi: 10.3390/ma10101121.
- [18] M. S. D. L. Bourell, W. Frazier, H. Kuhn, *Additive Manufacturing Processes*. Amsterdam: ASM International, 2020.

- [19] <https://kcgcollege.ac.in/pdf/mech/study materials/UCM ME 6004/UNIT-5-EBM-min-min.pdf>.
- [20] L. E. Murr and S. M. Gaytan, *Electron Beam Melting*, vol. 10. Elsevier, 2014.
- [21] D. Cormier, O. Harrysson, and H. West, “Characterization of H13 steel produced via electron beam melting,” *Rapid Prototyp. J.*, vol. 10, no. 1, pp. 35–41, 2004, doi: 10.1108/13552540410512516.
- [22] C. Botero *et al.*, “Additive Manufacturing of a Cold-Work Tool Steel using Electron Beam Melting,” *Steel Res. Int.*, vol. 91, no. 5, pp. 2–7, 2020, doi: 10.1002/srin.201900448.
- [23] P. Karimi, C. Schnur, E. Sadeghi, and J. Andersson, “Contour design to improve topographical and microstructural characteristics of Alloy 718 manufactured by electron beam-powder bed fusion technique,” *Addit. Manuf.*, vol. 32, no. November 2019, p. 101014, 2020, doi: 10.1016/j.addma.2019.101014.
- [24] M. Jamshidinia and R. Kovacevic, “The influence of heat accumulation on the surface roughness in powder-bed additive manufacturing,” *Surf. Topogr. Metrol. Prop.*, vol. 3, no. 1, 2015, doi: 10.1088/2051-672X/3/1/014003.
- [25] A. Averardi, C. Cola, S. E. Zeltmann, and N. Gupta, “Effect of particle size distribution on the packing of powder beds: A critical discussion relevant to additive manufacturing,” *Mater. Today Commun.*, vol. 24, no. January, p. 100964, 2020, doi: 10.1016/j.mtcomm.2020.100964.
- [26] https://publik.tuwien.ac.at/files/publik_263735.pdf.
- [27] A. M. Rausch, V. E. Küng, C. Pobel, M. Markl, and C. Körner, “Predictive Simulation of Process Windows for Powder Bed Fusion Additive Manufacturing: Influence of the Powder Bulk Density,” *Materials (Basel)*, vol. 10, no. 10, 2017, doi: 10.3390/ma10101117.
- [28] Marco Boniardi; Andrea Casaroli, “Gli acciai inossidabili.pdf,” 2014, [Online]. Available: www.lucefin.com.
- [29] <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=9107>.
- [30] <http://www.qiluspecialsteel.com/high-definition-for-h13-tool-steel-1-2344-x40crmov5-1-sk61-hot-work-steel-factory-for-greece.html>.
- [31] <https://www.vacfurnace.com/h13-tool-steel-heat-treatment-technology/>.
- [32] <https://www.hudsonsteel.com/technical-data/steelH3#:~:text=H13 Tool Steel is a,in hot work tooling applications>.
- [33] M. Kang, G. Park, J. G. Jung, B. H. Kim, and Y. K. Lee, “The effects of annealing temperature and cooling rate on carbide precipitation behavior in H13 hot-work tool steel,” *J. Alloys Compd.*, vol. 627, pp. 359–366, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.11.189.
- [34] A. Ning, H. Guo, X. Chen, and M. Wang, “Precipitation behaviors and strengthening of carbides in H13 steel during annealing,” *Mater. Trans.*, vol. 56, no. 4, pp. 581–586, 2015, doi: 10.2320/matertrans.M2014452.
- [35] A. Sheikh, T. Pervez, R. Siddiqui, and S. Qamar, “Heat treatment of a hot-work die steel,” *Arch. Mater. Sci. Eng.*, vol. 28, no. 8, pp. 503–507, 2007.
- [36] <http://www.skyward-gs.com/it/metallografia/>.
- [37] G. F. Vander Voort, *Metallography, Principles and Practice*. New York: McGraw-Hill, 1999.
- [38] <https://www.directindustry.it/prod/presi/product-87039-823115.html>.
- [39] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. 2017.

- [40] [Neville, N. G.: 'Indentation Hardness Testing,' 7. Aust. Inst. Met., vol. 12, no. 4,1967, pp. 292-298.].
- [41] L. Susmel and D. Taylor, "Sulla stima di macro, micro e nano-durezza di materiali metallici mediante analisi elasto-plastiche agli elementi finiti," *Frat. ed Integrita Strutt.*, vol. 19, pp. 37–50, 2012, doi: 10.3221/IGF-ESIS.19.04.
- [42] R. Mertens, B. Vrancken, N. Holmstock, Y. Kinds, J. P. Kruth, and J. Van Humbeeck, "Influence of powder bed preheating on microstructure and mechanical properties of H13 tool steel SLM parts," *Phys. Procedia*, vol. 83, pp. 882–890, 2016, doi: 10.1016/j.phpro.2016.08.092.
- [43] M. Narvan, K. S. Al-Rubaie, and M. Elbestawi, "Process-structure-property relationships of AISI H13 tool steel processed with selective laser melting," *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 14, pp. 1–20, 2019, doi: 10.3390/ma12142284.

Ringraziamenti

Eccomi arrivato al momento più difficile della scrittura della tesi, ebbene sì per me è uno dei momenti più difficili perché non so mai cosa scrivere. Scrivendo ovviamente mi salta in mente qualcosa, sono o no un mago dell'improvvisazione? Da chi partire con i ringraziamenti? Penseranno che il primo citato sia il più importante? Ovviamente non è per quello.

Inizio allora ringraziando il Professore Daniele Ugues, persona stimata e figura di riferimento spesso nel mio corso accademico. Ringrazio poi il dottorando Cristian Ghibaud, spero di non essere stato un eccessivo peso durante questo tempo trascorso assieme durante il lavoro di tesi e la sua stesura.

Ringrazio i miei compagni di studi, per essermi stati a fianco. Mi ha davvero spronato il conoscere le vostre diverse culture e ideologie. Tra di loro vorrei citare Silvia, bhe da perfetti sconosciuti ad arrivare due persone capaci di sostenersi senza bisogno di chiederlo. Molto probabilmente senza di lei non sarei stato capace di arrivare sino a questo punto, una spalla con cui confidarmi e una compagna disponibile sempre a darmi manforte (cosa che spero sia stata anche per lei così).

Ringrazio ovviamente i miei genitori e la mia famiglia, sia inteso nel nucleo familiare che nel senso della famiglia allargata, loro hanno sempre e comunque continuato a supportarmi in questo percorso molto spesso alternato a grosse salite e capitolomboli destabilizzanti. Questo sembra essere l'epilogo del mio percorso accademico, ovviamente continuerò a potenziare le mie conoscenze, ma a termine di tutto ciò spero che voi possiate essere fieri di vostro figlio. Gran parte del percorso fatto lo è stato con in mente un solo obiettivo, rendere la mia famiglia orgogliosa ed essere un monito dei geni che porto con me, che nonostante si possa partire da zero, come agricoltori, non vuol dire che non si valga nulla, anzi.

Detto ciò, credo debba ringraziare anche me stesso, le mie disavventure e la mia tenacia. Questo percorso ha contribuito fortemente a temprare il mio animo, in linea con la tesi aggiungerei, e si spera mi abbia concesso quella crescita necessaria a fare i prossimi passi che dovrebbe essere tra i più difficili.

Direi di averne scritte abbastanza, chiedo solo di EVITARE di leggere questi ringraziamenti, se proprio ci tenete a farlo evitate di essere nei miei paraggi o guardarmi in viso, grazie e arrivederci.

Adriano Miccoli.