

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

Caratterizzazione di campioni in acciaio AISI 316L prodotti tramite tecnologia Direct Energy Deposition



Relatori

Prof.ssa Mariangela LOMBARDI

Prof. Daniele UGUES

Candidato

Marzia Carazzone

Ottobre 2018

Indice

1. Introduzione	1
2. Background	3
2.1 Direct Energy Deposition (DED)	3
2.1.1 Le polveri	4
2.1.2 Parametri di processo	4
2.1.3 Ottimizzazione dei parametri di processo	7
2.1.4 Microstruttura	8
2.1.5 Difetti dovuti alla tecnologia DED	9
2.1.6 Ossidazione	11
2.1.7 Proprietà meccaniche	12
2.1.8 Resistenza a corrosione	15
2.2 Acciaio inossidabile austenitico AISI 316L	20
3. Materiali e metodi	23
3.1 Polveri	23
3.2 Macchina DED	24
3.3 Campioni	26
3.4 Caratterizzazione dei campioni	28
3.4.1 Analisi della porosità e dell'ossidazione	28
3.4.2 Caratterizzazione microstrutturale	29
3.4.3 Prove meccaniche - Microdurezza	30
3.4.4 Resistenza alla corrosione - Nebbia salina	31
4. Risultati e discussione	33
4.1 Analisi della porosità	33
4.2 Analisi dell'ossidazione	39
4.3 Analisi microstrutturale	46

4.4	Analisi micro-durezza Vickers	51
4.5	Analisi della resistenza a corrosione in nebbia salina	56
5.	Conclusioni	66
6.	Bibliografia	68

Sommario

Con la nascita e l'evoluzione delle tecniche di Additive Manufacturing (AM) si può giungere all'ottenimento del prodotto finale desiderato evitando i passaggi di fusione del materiale o di colata in stampo. La sua peculiarità è quindi il suo punto di maggiore interesse è la possibilità di ottenere un oggetto partendo dal disegno CAD per poi realizzare il solido tramite l'aggiunta progressiva di materiale strato per strato. Tale caratteristica contraddistingue questo insieme di processi dai tradizionali sottrattivi permettendo il raggiungimento di elevati gradi di complessità e personalizzazione accoppiati ad un significativo risparmio di materiale di partenza. L'Additive Manufacturing sta prendendo sempre più piede in numerosi settori, dall'aerospaziale al biomedico, dall'oreficeria al dentale.

Questa tesi si pone come obiettivo quello di studiare le principali caratteristiche di campioni in acciaio inossidabile AISI 316L ottenuto tramite Direct Energy Deposition. I campioni in esame sono stati realizzati nel laboratorio (ARM lab-DTI) di SUPSI, Scuola Universitaria Professionale della Svizzera Italiana, tramite un sistema Laserdyne 430.

Il presente lavoro si divide in cinque capitoli: il primo fornisce un quadro generale circa le caratteristiche e le peculiarità principali delle tecniche additive, il secondo si focalizza sulla tecnologia di Direct Energy Deposition e sull'acciaio AISI 316L, il terzo capitolo illustra le attività sperimentali svolte e le strumentazioni utilizzate a tal fine, il quarto si occupa della spiegazione e della discussione dei risultati a seguito delle analisi condotte sui campioni in esame, infine, nell'ultimo capitolo si stilano le conclusioni circa l'intero lavoro di tesi e si definiscono le linee guida per un possibile futuro lavoro.

1. Introduzione

Quando si parla di Additive Manufacturing si fa riferimento a quella classe di processi di produzione di componenti che prevedono l'impiego di una tecnologia di tipo, appunto, additiva, che si contrappone alla tradizionale sottrattiva dove l'oggetto viene ricavato partendo da un blocco massivo. Questa tecnologia prevede, infatti, l'ottenimento di un prodotto finito tramite la progressiva deposizione di strati di materiale partendo da un file CAD 3D senza dover ricorrere all'utilizzo di stampi [1]. Negli ultimi decenni l'interesse nei confronti di questa tecnologia innovativa è ampiamente incrementato grazie ai vantaggi ed alle numerose possibilità ad essa legati; dà, infatti, spazio ad una maggiore libertà nell'ideazione del pezzo estendendo la gamma di geometria e complessità realizzabile in un tempo abbastanza limitato. La storia di questa tecnologia non è, perciò, così longeva; le sue radici sono da ritrovare nella prototipazione rapida ed in particolare nella *Stereolitografia* (SLA), che permette di ottenere un oggetto in plastica tramite la polimerizzazione progressiva di successivi strati di una resina fotopolimerica indotto dall'esposizione alla radiazione UV focalizzata sul liquido grazie ad un sistema di specchi [2].

Successivamente grazie allo sviluppo tecnologico è stato possibile realizzare un oggetto plastico tramite una stampa tridimensionale; in seguito, si pensò di indirizzare queste tecniche verso i materiali metallici pervenendo così a quei processi che ora rispondono al nome di Additive Manufacturing.

Nei primi anni '90 *Carl Deckard* e *Joe Beaman* svilupparono le idee del loro collega *Chuck Hull* relative alla stereolitografia ed apportando alcune modifiche giunsero all'ottenimento del brevetto per la tecnologia SLS, *Selective Laser Sintering* [3]. In questo caso, il materiale di partenza era il Nylon, cioè sostituirono al liquido una polvere, che, in quanto solida, non necessita di un supporto e questo consentì una serie di vantaggi a livello pratico. Contemporaneamente *Scott Crump* sperimentò una nuova tecnologia di stampa 3D ovvero la *Fused Deposition Modeling* (FDM) che prevede l'estrusione di un filamento polimerico riscaldato da una resistenza e la solidificazione di questo strato dopo strato dando forma all'oggetto. Queste prime tecnologie di stampa 3D erano inizialmente indirizzate alla sola realizzazione di oggetti in plastica partendo da soluzioni polimeriche ed il grado di precisione e raffinatezza di questi era davvero basso; per questo l'impiego di queste nuove tecnologie era limitato al campo della prototipazione rapida.

Nella seconda metà degli anni 1990, una serie di attori si sono affacciati al mondo della stampa 3D presentando evoluzioni sia a livello tecnologico sia a livello di materiali utilizzati, grazie a ciò si rese possibile accoppiare queste nuove tecnologie alle polveri metalliche che portò ad una vera rivoluzione industriale nell'ambito della produzione di oggetti [1]. Successivamente, infatti, i ricercatori tedeschi del Fraunhofer Institute, diedero il via al metodo del *Selective Laser Melting*, così per la prima volta, il mondo della stampa 3D conobbe la possibilità di produrre oggetti metallici veramente solidi, caratterizzati da un livello di densità che poco aveva da invidiare all'industria tradizionale; infatti si riuscì a fondere polveri di metallo e ad ottenere oggetti con una densità circa pari al 98% [3]. Il passo decisivo verso le odierne tecnologie di Additive Manufacturing fu compiuto nel 2005 grazie ad *Adrian Bowyer* con l'invenzione della prima stampante 3D auto-replicante [3].

I principali passi compiuti nel tempo nell'evoluzione della stampa 3D verso la produzione additiva sono riassunti in Figura 1.1 [4].

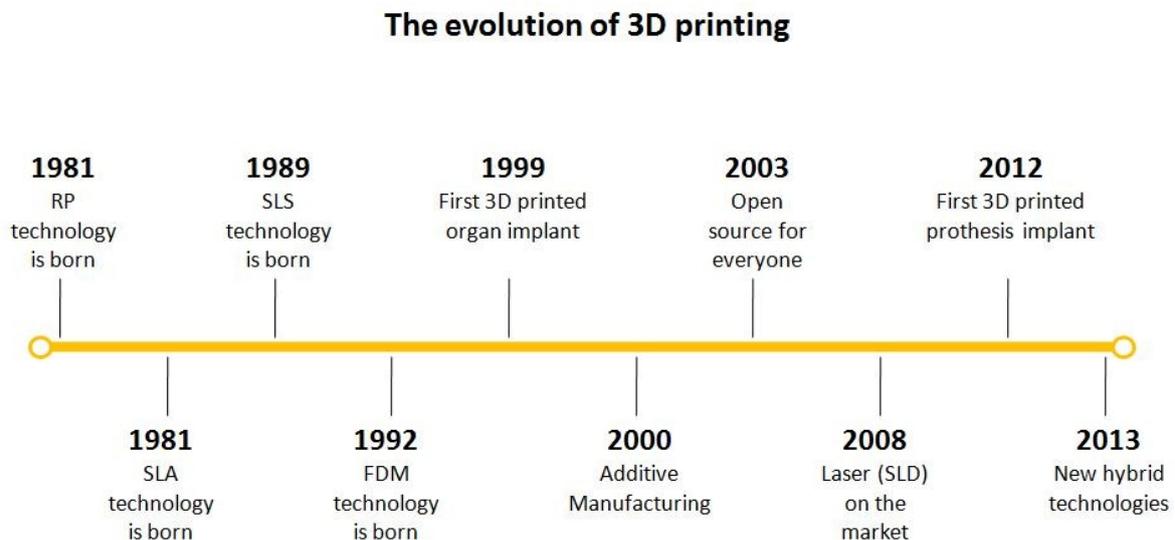


Figura 1.1: Evoluzione della stampa 3D [4].

Le tecnologie di produzione additiva offrono diversi vantaggi nella realizzazione di oggetti, tra i quali [5]:

- geometrie molto complesse anche nella superficie interna di un oggetto;
- elevati livelli di personalizzazione;
- collegamento diretto dall'idea dell'oggetto alla produzione di esso;
- assenza di strumenti quali utensili da taglio e stampi;
- riduzione del peso delle strutture ottenibili;
- maggior utilizzo della materia prima di partenza;
- breve durata del ciclo di produzione: si possono ottenere oggetti complessi in poche ore: il ciclo totale considerando anche eventuali operazioni post-processo può durare qualche giorno o una settimana, nell'ambito di produzione di pochi pezzi, lasso di tempo inferiore se confrontato con il ciclo produttivo delle tecnologie tradizionali che può addirittura richiedere mesi [5].

È necessario, comunque, valutare i limiti di questa tecnologia in modo da poterla sfruttare al meglio [5]:

- dimensioni: dipendono dalla tecnologia di AM adottata (di cui si discuterà in seguito in questo testo), ma in ogni caso sono dettate dal macchinario utilizzato. Nelle tecnologie che prevedono l'utilizzo di un letto di polveri, le massime dimensioni ottenibili dipendono, appunto, dalla grandezza di questo; in alcuni processi di questo tipo le dimensioni standard sono 250x250x250 mm. Con le tecnologie di deposizione diretta si possono raggiungere dimensioni leggermente superiori ma comunque ad oggi il massimo nel caso di produzione di oggetti metallici è dell'ordine del mezzo metro cubo [5];
- materiali adatti: la gamma disponibile, benché oggetto di numerosi studi, è ancora limitata; le leghe non saldabili non possono essere utilizzate ed inoltre un'altra limitazione è dettata dalla necessità di ottenere il materiale in forma di polvere;
- produzione di serie: per quanto riguarda la produzione massiva di grandi lotti questa tecnologia non risulta per nulla competitiva con i processi tradizionali;
- proprietà del materiale: sono caratterizzate da una forte anisotropia e perciò l'integrità e l'affidabilità strutturale sono seriamente danneggiate e compromesse.

Ad oggi esistono principalmente due macroclassi di tecnologie di Additive Manufacturing ovvero *Powder Bed Fusion* (PBF) and *Direct Energy Deposition* (DED). Nella prima, una fonte energetica che può essere un fascio laser o elettronico, promuove la fusione selettiva di una regione di polveri appartenente ad un letto mentre la DED prevede la fusione delle polveri durante la loro stessa deposizione. Questi processi differiscono per alcuni aspetti ma è possibile identificare alcune tappe comuni [5]:

- rappresentazione dell'oggetto mediante software CAD (Computer Aided Design);
- conversione del file CAD in file STL (Standard Tessellation Design) che permette la discretizzazione del disegno;
- trasferimento del file sul macchinario;
- impostazione della posizione, dell'orientamento e della dimensione pezzo;
- impostazione dei parametri di processo;
- costruzione del componente;
- separazione dalla piattaforma di costruzione e rimozione di eventuale materiale in eccesso (ad esempio supporti o eccessi di polvere non processata);
- possibili trattamenti secondari come operazioni aggiuntive di rifinitura, trattamenti termici o rilasci delle tensioni residue in modo da garantire l'integrità e mantenere la forma e la dimensione;
- applicazione del pezzo finito per il suo utilizzo.

Le macroclassi di cui si è appena discusso, sono conosciute con diverse terminologie; infatti, le tecnologie di Powder Bed Fusion includono diversi processi di stampa come Direct metal laser sintering (DMLS), Electron beam melting (EBM), Selective heat sintering (SHS), Selective laser melting (SLM) and Selective laser sintering (SLS). Per quanto riguarda i processi di deposizione diretta, la tecnologia conosciuta come Direct Energy Deposition ricopre una gamma di terminologie differenti come Laser engineered net shaping, Direct light fabrication, Direct Metal Deposition, 3D laser cladding.

2. Background

2.1 Direct Energy Deposition (DED)

Questa Tesi si pone come obiettivo quello di studiare ed analizzare dei campioni massivi ottenuti tramite la tecnologia DED. Appare, perciò, doveroso innanzitutto spiegare e descrivere in generale quello che è il processo. Come già in precedenza asserito, a differenza delle tradizionali tecniche sottrattive che conducono al prodotto finale tramite l'eliminazione di parti di materiali partendo da un blocco massivo di metallo per mezzo di utensili, l'Additive Manufacturing permette di ottenere un componente tramite una deposizione layer-by-layer. Nella tecnologia DED ciò è reso possibile grazie alla simultanea somministrazione di polveri metalliche e di energia che proviene solitamente da un fascio laser, ma può anche derivare da un fascio elettronico o da un arco elettrico.

Si può schematizzare una macchina DED come in Figura 2.1 [6]:

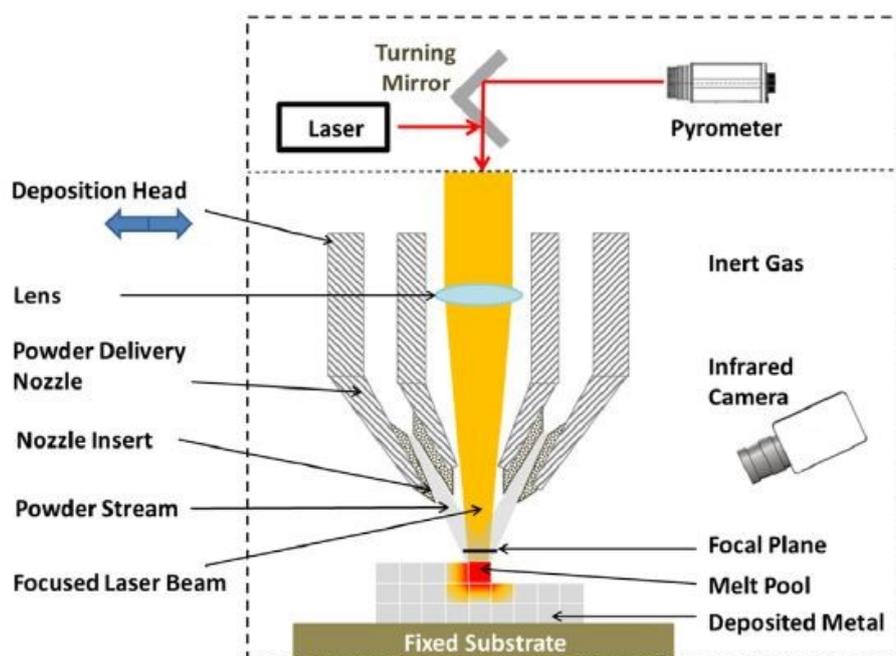


Figura 2.1: Rappresentazione di una tipica macchina DED [6].

Le polveri vengono insufflate tramite un sistema di ugelli per mezzo di un gas di trasporto (*carrier gas*). Contemporaneamente viene generata ed immessa la fonte energetica ovvero il fascio laser e convogliato verso la regione da processare grazie alla presenza di un sistema di lenti convesse. È necessario posizionare gli ugelli correttamente in modo tale che il flusso di polveri incontri la sorgente nel modo più adeguato, se l'energia termica è sufficiente le particelle vengono fuse e si viene a formare la pozza di fusione (*melt pool*) ovvero una regione dove il metallo si trova allo stato liquido.

Una volta depositato il singolo strato, il substrato (composto da un materiale simile a quello della polvere metallica) sulla quale avviene la costruzione viene abbassato oppure alzato a seconda del funzionamento del macchinario tramite un meccanismo di controllo in modo da poter processare lo strato di polveri successivo.

A causa delle elevate temperature di lavorazione dei metalli, la probabilità che si verifichi ossidazione è elevata; per contrastare ciò viene insufflata anche un'atmosfera protetta costituita da un gas inerte, solitamente Argon. La quantità di ossigeno tollerata varia a seconda del materiale che si sta trattando e dell'applicazione finale del componente ma solitamente sono considerate accettabili concentrazioni pari a 2-3 ppm [6].

Per la maggior parte dei sistemi DED si utilizza un laser Nd-YAG (ovvero generato da granato di ittrio ed alluminio drogato con specifiche quantità di neodimio, erbio e cerio) con un'energia che può variare tra 1 e 5 kW mentre il diametro dell'ugello è dell'ordine di qualche millimetro. Può essere utilizzato un fascio laser proveniente da qualsiasi sorgente, anche quelli di tipo CO₂ purché siano caratterizzati da un'energia sufficiente per promuovere la fusione delle polveri; dalle prove sperimentali si è evinto che in termini di efficienza risulta essere

più performante la prima tipologia di laser menzionata perché si verifica una minor riflessione della radiazione [6].

In ogni caso è fondamentale utilizzare una sorgente energetica adatta tale per cui la lunghezza d'onda ad essa associata sia compatibile con i valori di assorbanza del materiale cosicché l'energia venga assorbita e non persa poiché questo abbasserebbe l'efficienza ed aumenterebbe i costi di processo.

2.1.1 Le polveri

Le polveri utilizzate sono solitamente ottenute tramite processi di gas atomizzazione e mostrano una granulometria tra i 10-100 μm ed una forma pressoché sferica perché questa è caratterizzata da una miglior scorrevolezza ed inoltre permette di imprigionare una minor quantità di gas inerte andando così a diminuire la porosità del prodotto finale.

La portata di polveri rilasciata dall'ugello varia a seconda del diametro di questo e dei parametri di processo ma solitamente si permane in un intervallo pari a 1-10 g/min, mentre il tempo che intercorre con la deposizione del layer successivo può variare tra 0 e 1000 s [6].

Non è possibile utilizzare tutti i tipi di materiali, ad esempio le polveri caratterizzate da un'elevata riflettività e conducibilità termica non sono adatte perché riflettono il fascio laser ed in alcuni casi possono provocare il danneggiamento dei materiali. Per questa ragione alcune leghe di alluminio e di rame risultano difficili da processare tramite questa tecnica di produzione.

Le proprietà e le caratteristiche finali del componente dipendono fortemente dalla qualità delle polveri utilizzate, dalla loro composizione chimica, dalla loro morfologia e dalla percentuale di porosità presente.

2.1.2 Parametri di processo

La microstruttura di un oggetto ottenuto tramite DED è molto influenzata dalla storia termica che subisce e dalle condizioni di processo in cui si lavora. In questa particolare tecnica, inoltre, sono davvero molteplici i parametri coinvolti. Per una maggiore chiarezza sono stati riassunti nello schema sottostante in Figura 2.2:



Figura 2.2: Principali parametri di processo influenti nella tecnologia DED.

I parametri di processo determinano l'intensità energetica che giunge alle polveri, la forma della pozza di fusione e perciò i gradienti termici che si vengono a creare.

Uno dei parametri che più influenzano le caratteristiche finali è la *potenza del fascio laser*: infatti, questa ha un enorme impatto sulla presenza dei difetti e sul loro ammontare nel prodotto finito. Il fascio laser deve essere sufficientemente potente da promuovere la fusione localizzata della polvere. Solitamente si tratta di potenze comprese in un range di 100-5000 W, mentre la velocità relativa tra substrato e fascio laser è dell'ordine di 1-20 mm/s [6]. La portata di polveri è in genere pari a 1-10 g/min ma la reale quantità di polveri che raggiunge la pozza di fusione varia a seconda della direzione di scanning utilizzata, ovvero in base a come vengono posizionati rispettivamente l'ugello da cui vengono insufflate le polveri e il fascio laser [6]. A seconda di ciò l'iniezione delle polveri può essere di fronte, in linea o dietro rispetto lo spot del laser, come mostrato in Figura 2.3:

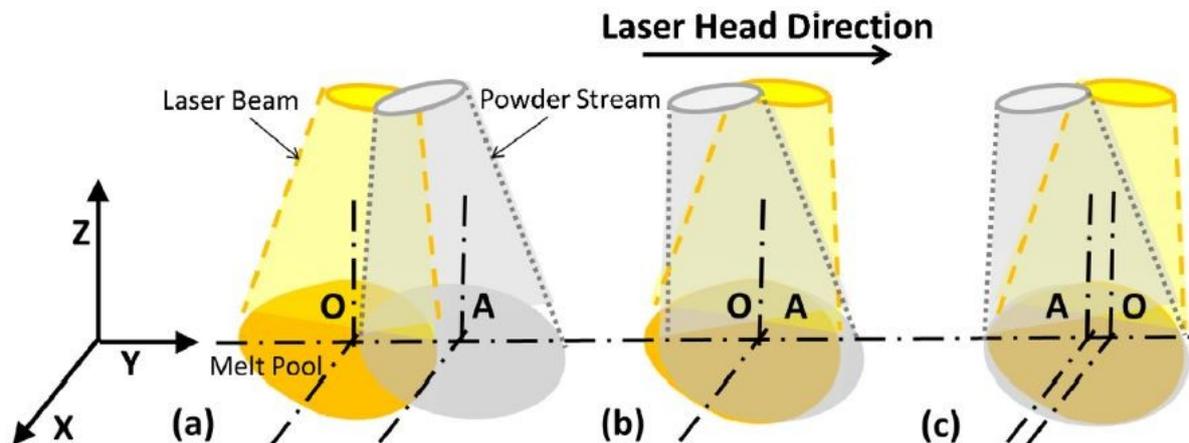


Figura 2.3: Posizioni relative tra lo spot del laser e quello delle polveri: a) davanti, b) in linea, c) dietro [7].

Le ombre mostrano la sovrapposizione dei due fasci e si può notare che nella prima configurazione la quantità di polveri iniettata nella pozza di fusione è minore, mentre nelle ultime due in alcuni casi le polveri possono andare a colpire il layer precedentemente formato e non la pozza di fusione venendo così scalzate all'indietro a causa dell'impatto; perciò si ha una maggior quantità di polveri che raggiungono la melt pool quando il flusso di polveri è posizionato leggermente dietro rispetto al fascio laser [7]. Per mantenere un approvvigionamento costante di polveri è necessario studiare e trovare una combinazione adatta tra la portata e la velocità di scanning durante la deposizione degli strati. Ad oggi, però, a causa dell'enorme complessità associata alla fisica ed alla dinamica di questo processo, non si trovano in letteratura degli studi esaustivi circa il controllo ottimale di questi due parametri [7]. La quantità di polveri che raggiungono la pozza di fusione dipende, infatti, anche dall'accoppiamento del flusso di polveri con quello del gas di protezione: se la velocità di quest'ultimo è maggiore allora si otterranno layer con uno spessore più elevato a causa del maggior approvvigionamento di polveri; però è necessario trovare un compromesso perché se si incrementa troppo la velocità del gas di trasporto si può verificare il rimbalzo delle polveri sulla superficie della pozza.

Per quanto riguarda la *velocità di scansione*, questa è inversamente proporzionale all'energia incidente sul materiale: se questa cresce allora l'energia che sopraggiungerà alle polveri sarà inferiore e conseguentemente la zona fusa sarà ridotta e perciò soggetta ad un raffreddamento più rapido. Se, invece, la velocità è bassa allora il tempo di permanenza della sorgente su una determinata porzione di polveri sarà più elevato e perciò maggiori le conseguenze sul materiale [8].

Un altro parametro molto importante da definire è l'*hatching distance* ovvero la distanza tra i centri di due pozze di fusione contigue poiché ha un effetto sul grado di sovrapposizione (*overlapping*) di due zone fuse adiacenti. La sovrapposizione non è un parametro che si può impostare direttamente, ma deriva, appunto, dall'*hatching distance* ed è di fondamentale importanza perché se studiato correttamente consente di diminuire la possibile formazione di delaminazioni e di ottenere pezzi più omogenei. La porosità, infatti, varia linearmente con la distanza tra due linee di scansione; in particolare all'aumentare dell'*hatching distance* si nota un incremento della porosità nell'oggetto poiché si ottiene un grado di sovrapposizione molto basso e perciò alcune polveri potrebbero non essere interessate dal fenomeno di fusione [9].

Un certo grado di sovrapposizione tra linee di scansione sullo stesso piano, perciò, è fondamentale ma è necessario prestare attenzione anche lungo la direzione verticale di costruzione assicurandosi che lo spessore

dello strato appena depositato sia inferiore rispetto all'altezza della pozza di fusione in modo da poter così raggiungere un buon grado di densità.

La *strategia di scansione* più comune prevede la suddivisione di ogni strato in due zone: il contorno ed il centro. Questi vengono sintetizzati in due momenti differenti, solitamente il contorno (*contour*) viene realizzato precedentemente tramite un'unica traccia in modo da conferire una migliore rifinitura superficiale ed una buona accuratezza dimensionale. Per quanto riguarda il centro, ovvero il *fill*, si possono adottare differenti percorsi del fascio laser. Il tracciato, che promuove la fusione selettiva delle polveri, influenza molto la microstruttura del prodotto finito soprattutto in termini di tensioni residue [7]. Sono state sviluppate e sperimentate varie tipologie di patterns di deposizione; le più comuni sono schematizzate in Figura 2.4 in modo da poterle visualizzare in maniera più immediata: a) raster (uni-direzionali), b) bi-directional (bi-direzionali), c) offset-out, d) offset-in ed e) fractal:

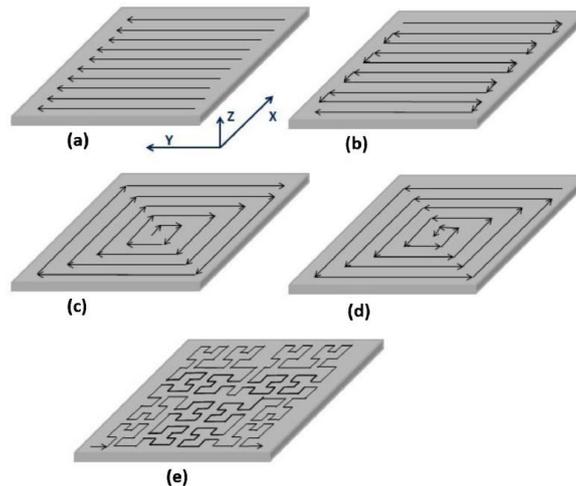


Figura 2.4: Differenti patterns di deposizione [7].

Risulta utile variare l'angolo tra le direzioni delle tracce tra i vari strati per minimizzare le tensioni residue. Diversi studi ed esperimenti hanno dimostrato che la strategia che conduce ad un minor effetto di distorsione nel pezzo è la *fractal* seguita dall'*offset-out* e dall'*offset-in*, mentre la *raster*, nonostante sia molto utilizzata per via della sua semplicità in termini di realizzazione determina un alto grado di distorsione [10]. Nella Figura 2.5 è mostrato il livello finale di distorsioni ottenuto da studi condotti dalla Fondazione di Scienze Naturali della Cina a seconda della diversa strategia di deposizione utilizzata [10]: nell'immagine a) è stata adottata una strategia raster parallela all'asse z, nella b) raster parallela all'asse x, nella c) offset-in, nella d) offset-out e nella e) fractal.

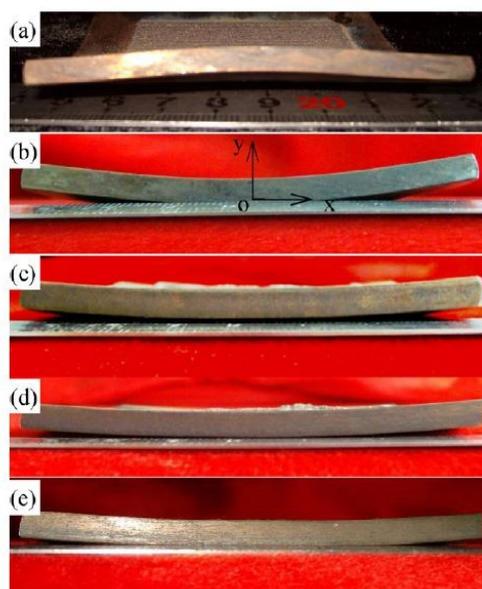


Figura 2.5: Effetto della strategia di scanning utilizzata sulle distorsioni finali [10].

Questo effetto di distorsione è una conseguenza del non uniforme riscaldamento seguito da raffreddamento che si verifica durante il processo e produce deformazioni plastiche ed elastiche a causa della mancata corrispondenza tra dilatazioni e contrazioni termiche tra la zona della pozza di fusione e quelle adiacenti.

La scelta del percorso del fascio laser in ogni caso non dipende strettamente dalla geometria e dalla forma del futuro oggetto ma può essere dettata dal minor consumo energetico e dalla maggior precisione che si possono ottenere.

Le dimensioni, la capacità termica e la temperatura iniziale del substrato hanno anch'essi un'importante influenza su quelle che saranno le proprietà del prodotto che tramite la deposizione layer-by-layer sta "crescendo" su esso. Per un dato materiale ed oggetto è stato dimostrato che l'utilizzo di un substrato più sottile permette un raffreddamento più rapido portando così all'ottenimento di una microstruttura più fine. Riscaldare il substrato fino ad una temperatura prossima a quella di fusione risulta essere una buona prassi perché permette una diminuzione delle distorsioni termiche e del rischio di formazione di cricche.

2.1.3 Ottimizzazione dei parametri di processo

Il processo DED è una tecnologia di produzione in rapida espansione che trova applicazioni in quei campi in cui è richiesta un'elevata complessità strutturale [11]. L'Additive Manufacturing applicato al mondo dei metalli è ancora una forma relativamente nuova di produzione e perciò al fine di poter usufruire delle possibilità ad essa legate è necessario acquisire una buona conoscenza e consapevolezza delle dinamiche e di come le condizioni di lavoro influenzino le caratteristiche ultime dell'oggetto [11]. Un'accurata selezione dei parametri di processo è determinante al fine di realizzare un componente in grado di soddisfare i requisiti di prestazione [11]. L'obiettivo è realizzare un oggetto caratterizzato dal minor numero possibile di difetti così da poter minimizzare anche le operazioni di post-trattamento che incidono in maniera rilevante sul costo finale oltre che sul tempo di produzione.

Solitamente la determinazione di range di parametri ottimali avviene tramite la ripetizione di molteplici esperimenti che richiedono ingenti investimenti sia in termini di costi sia temporali.

Un approccio ampiamente diffuso prevede l'utilizzo di mappe di processo, dove vengono considerati i cinque parametri primari ovvero la potenza della sorgente energetica, la velocità del fascio, la portata di materiale in polvere, la temperatura del substrato su cui verrà depositato il materiale e, infine, la geometria del componente [12]. Nella tecnologia DED, tra quelli menzionati, la potenza del fascio assorbita e la velocità rappresentano i parametri di maggior importanza. Queste variabili, infatti, determinano la quantità di energia che perviene al sistema. Per questo motivo la maggior parte delle mappe di processo è costruita tracciando sull'asse x la velocità e sull'asse y la potenza [12]. Gli output possono essere i requisiti richiesti come la densità, la finitura superficiale, l'accuratezza dimensionale, la tensione di snervamento e la velocità di deposizione [11]. Al fine di poter valutare i requisiti richiesti è necessario prevedere le dimensioni della pozza di fusione grazie a dei software di simulazione [11].

A questo punto si può optare per un approccio che prevede la somma ponderata dei requisiti oppure per un metodo che permette l'ottenimento di una finestra di processo nello spazio P-V nella quale sono soddisfatti i requisiti richiesti [11]. D. Clymer, J. Beuth and J. Cagan hanno costruito una mappa di processo considerando alcuni requisiti di densità, finitura superficiale, accuratezza dimensionale, tensione di snervamento per un oggetto in acciaio AISI 316L ed hanno ottenuto la finestra di processo in Figura 2.6.

La regione in verde corrisponde alle combinazioni di potenza del fascio e velocità di scansione per cui i requisiti risultano soddisfatti, un'ulteriore richiesta può essere quella di minimizzare il tempo di processo aumentando la velocità di costruzione. A tal fine è necessario spostarsi verso l'alto nello spazio del grafico Potenza-Velocità permanendo in ogni caso all'interno della zona di colore verde in modo da garantire le caratteristiche richieste e da accelerare il processo di costruzione [11].

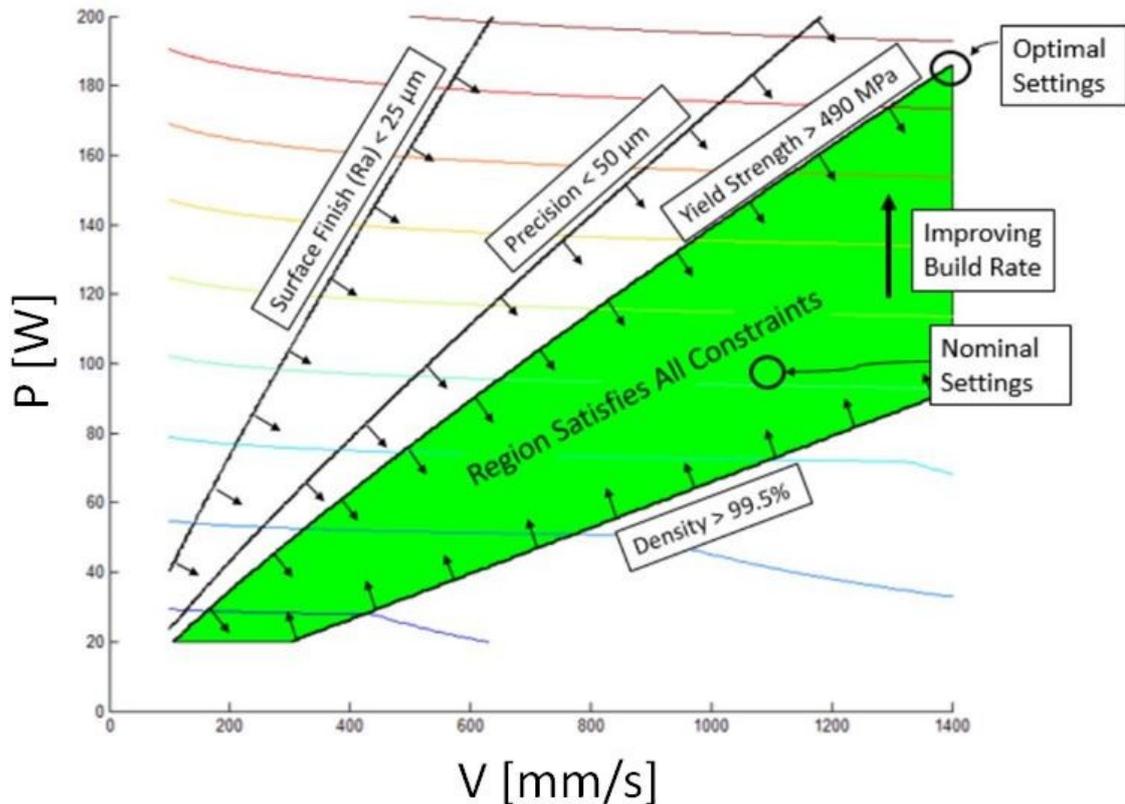


Figura 2.6: Mappa di processo SLM per un oggetto in acciaio 316L ed i relativi requisiti [11].

Le mappe di processo, però, soffrono di alcuni punti deboli e non risultano completamente affidabili. Per poter semplificare lo studio del processo e ridurre a due i parametri coinvolti è necessario attuare alcune assunzioni e semplificazioni. La più costrittiva tra queste riguarda la geometria del componente in costruzione. Le mappe sono costruite considerando oggetti costituiti da strati sottili ed univocamente per geometrie piene e semplici [12]. Ciò, però, è nettamente in contrasto con la ragione principe per cui si nutre molto interesse nei confronti di questa tecnologia ovvero la possibilità di poter creare prodotti caratterizzati da forme e profili complessi servendosi di pochi step di produzione.

C'è ancora, perciò, molto lavoro da fare nell'ambito della conoscenza e comprensione delle correlazioni tra i parametri di processo selezionati e le caratteristiche ottenibili in modo da poter ampliare ed estendere ad un maggior numero di campi il mercato dell'Additive Manufacturing.

2.1.4 Microstruttura

La microstruttura dell'oggetto ottenuto tramite Additive Manufacturing, come già asserito in precedenza, è molto influenzata da alcuni parametri di processo come la potenza del laser, la direzione di formazione e la distanza tra strato e fascio. In letteratura scientifica sono reperibili diversi studi che si concentrano sull'analisi della chimica e della microstruttura poiché esse hanno un ingente impatto sulle proprietà meccaniche [13][14].

Il fenomeno che si verifica durante il processo DED può essere schematizzato come una rapida coalescenza localizzata tra le polveri seguita da una ugualmente veloce solidificazione della pozza di fusione, possibile grazie alla ridotta massa di materia allo stato liquido ed alla potenza del fascio laser. Questa condizione genera una microstruttura molto fine, addirittura dieci volte più fine di quella ottenibile attraverso un processo di casting convenzionale [15]. Il metallo allo stato liquido è sempre in contatto con la fase solida poiché la solidificazione avviene in maniera direzionale lungo l'asse di movimentazione del fascio energetico, come conseguenza di ciò si ottiene una microstruttura anisotropa, caratterizzata da una crescita epitassiale diretta dal fondo verso la parte superiore della pozza. Poiché la componente del gradiente di temperatura lungo la direzione verticale è maggiore di quella lungo l'orizzontale, si ottiene una struttura dendritica e si possono notare solitamente grani più fini con

dendriti primarie nella zona più prossima alla piattaforma, a causa del rapido smaltimento grazie alla presenza del substrato. Nella zona centrale, invece, si riscontra la presenza di grani equiassici più grossolani con formazione di dendriti più estese in lunghezza e larghezza e con braccia di dendriti secondarie a causa della possibile rifusione di una stessa porzione di materiale; infine spostandosi verso la parte superiore si ritorna ad avere una struttura più fine conseguenza della più elevata velocità di raffreddamento grazie alla sostanziale perdita di calore per radiazione e convezione. La microstruttura è influenzata da alcuni parametri di processo come la potenza del laser e la strategia di scansione in misura differente; infatti, se si analizza la dimensione della spaziatura delle braccia dendritiche, diversi studi hanno riportato che questa aumenta all'aumentare della potenza del laser, come conseguenza del fatto che l'elevata energia termica che viene trasferita dal laser diminuisce la velocità di solidificazione permettendo così alle dendriti di crescere per un tempo maggiore [15].

2.1.5 Difetti dovuti alla tecnologia DED

L'ottimizzazione dei processi permette di diminuire e cercare di ridurre al minimo l'ammontare dei difetti nel prodotto finale ottenuto.

I difetti più tipici che si possono trovare in un oggetto ottenuto tramite questa tecnologia sono:

- porosità ed inclusioni;
- cricche e delaminazioni;
- distorsioni dovute a stress residui.

Le proprietà meccaniche di un componente sono influenzate in maniera ingente dal livello di porosità presente, solitamente esse diminuiscono con l'aumentare del numero di pori; perciò è molto importante controllare il valore di densità relativa pervenuto in modo da garantire la sopravvivenza dell'oggetto una volta sottoposto alla sua applicazione finale.

Uno dei principali limiti di questa tecnologia è, infatti, l'integrità strutturale del componente, che è strettamente correlata alla resistenza statica ed a fatica. Le cause della formazione di pori sono molteplici ed esse determinano anche la morfologia del poro che si verrà a creare. Analizzando i campioni si possono trovare pori indotti da gas che sono caratterizzati da una forma regolare e sferica; questi derivano dal possibile imprigionamento di gas nelle polveri o dalla presenza di umidità in esse che, con l'aumentare della temperatura durante il processo, conduce alla vaporizzazione dell'idrogeno. Le porosità indotte dal processo, invece, si mostrano come pori non regolari, con una forma tipicamente allungata lungo una direzione e sono la conseguenza di una mancata fusione di alcune parti del layer dovuta ad una non corretta selezione dei parametri di processo [16]. Quest'ultime nascono tipicamente quando l'energia applicata non è sufficiente e perciò non si raggiunge una fusione completa. Un'ulteriore possibile causa della formazione di pori da processo è la formazione di bolle di liquido, ovvero il fenomeno del balling, conseguenza di una scarsa bagnabilità tra substrato e la goccia depositata che induce alla sferoidizzazione del liquido.

Queste due tipologie sono distinguibili nella microstruttura di un oggetto perché presentano forme molto differenti; le prime sono caratterizzate da una forma sferica mentre le seconde da un profilo irregolare come si può notare in Figura 2.7:

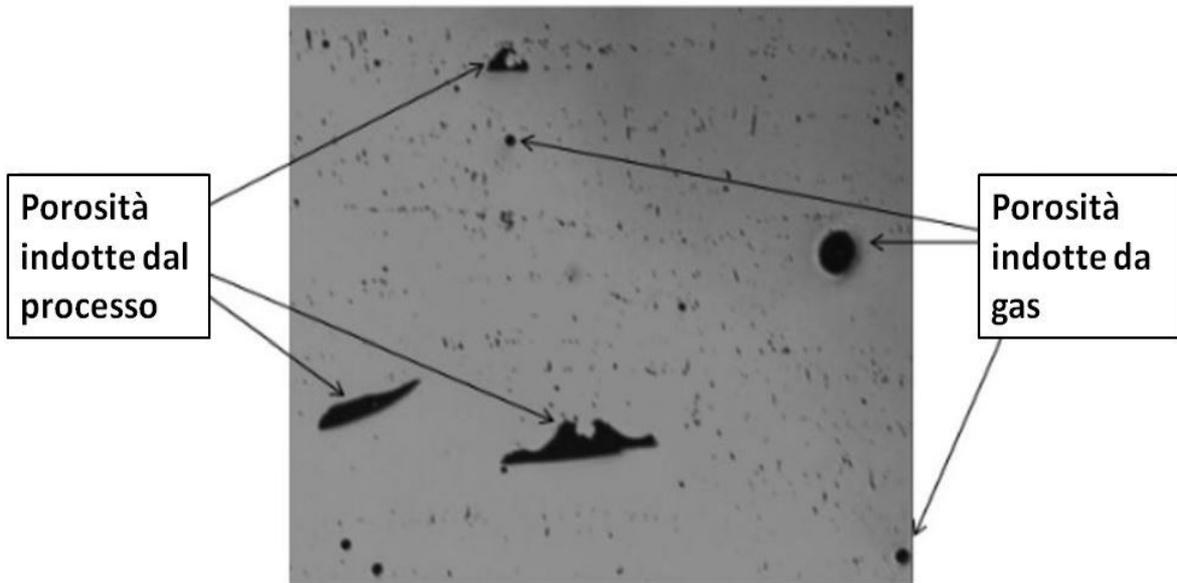


Figura 2.7: Tipiche tipologie di porosità presenti in campioni DED [16].

Si possono distinguere, inoltre, i pori di keyhole contraddistinti da una profondità più elevata perché dovuti ad una scelta di parametri troppo aggressivi che conducono alla formazione di una pozza di fusione caratterizzata da un'altezza importante che, quindi, si solidifica in modo anomalo creando questa tipologia di pori. È stata trovata una correlazione tra la combinazione della densità di energia (data dal rapporto tra la potenza del laser e il prodotto tra la velocità del laser, l'hatch spacing e lo spessore del layer) con la velocità di scansione e la percentuale di porosità nell'oggetto ed è descritta dal grafico riportato in Figura 2.8:

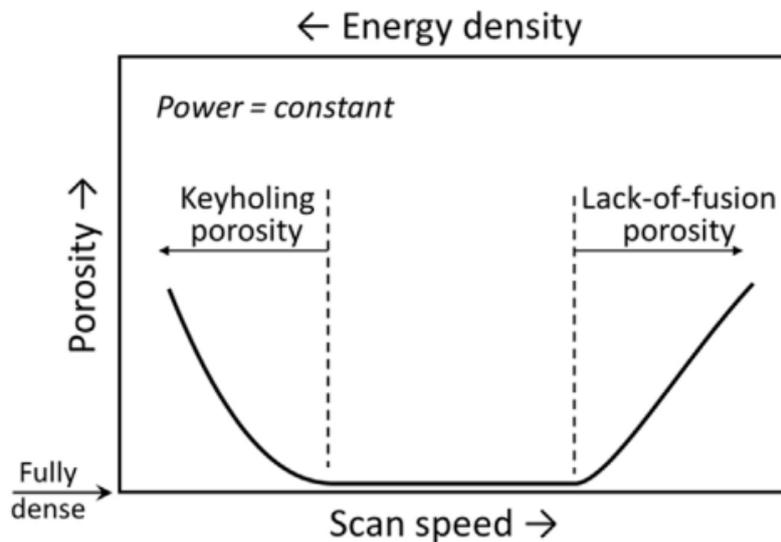


Figura 2.8: Correlazione tra formazione pori e parametri di processo impostati [17].

Per elevati valori di densità di energia e bassi di velocità di scansione vi è la formazione di pori di keyhole, la porosità raggiunge un plateau minimo per valori medi di densità energetica e riprende poi ad incrementare quando si ha una velocità elevata accoppiata ad una densità di energia bassa; ciò è dovuto alla formazione di pozze di fusione dove non si è verificata una fusione completa. Questa fusione non completa è conseguenza di una non sufficiente sovrapposizione di pozze adiacenti; questo scenario si presenta quando l'altezza della zona sovrapposta è minore dello spessore dello strato. I pori, infatti, si concentrano in quelle zone dove la morfologia della pozza di fusione risulta essere differente da quella tipica in un determinato processo; è, perciò, importante cercare di mantenere le dimensioni delle pozze circa costanti considerando il fatto che esse dipendono dalla

potenza assorbita dalle polveri, dalla velocità di movimentazione del fascio e dalle proprietà termiche del materiale quali la conduttività e la diffusività.

Selezionando in maniera sapiente i parametri e studiando al meglio il processo si può controllare la formazione di pori, ma in ogni caso è da tenere in considerazione il fatto che si otterrà un elemento caratterizzato da una microporosità residua e non denso al 100%.

Un altro scenario molto plausibile nella microstruttura di oggetti ottenuti tramite DED è la formazione di cricche; queste nascono come conseguenza degli elevati stress termici a cui il materiale è sottoposto durante tutto il processo e la possibilità che queste si presentino cresce con l'aumentare della potenza e dell'energia del fascio a causa della creazione di gradienti termici sempre più critici e repentini. La delaminazione si verifica quando viene meno la coesione tra successivi layer con conseguente separazione di essi; è un difetto a cui non si può porre rimedio nemmeno con trattamenti successivi. La causa di ciò è da ricercarsi in una possibile non completa fusione delle polveri o nella non sufficiente ri-fusione dello strato sottostante.

Un altro fenomeno particolarmente comune è la permanenza di stress residui dopo la lavorazione a causa degli elevati gradienti termici; è un fenomeno da controllare perché ha un effetto negativo sulle proprietà meccaniche, può condurre ad un cambiamento dell'orientazione dei grani ed inoltre origina distorsioni geometriche nel pezzo allontanandone la forma da quella desiderata. Gli stress residui sono degli stress che permangono nella struttura anche una volta che la sollecitazione è stata rimossa; se questa supera localmente la tensione di snervamento del materiale, allora si avrà deformazione plastica e perciò irrecuperabile, mentre se è maggiore del carico a rottura si formeranno delle cricche. Solitamente, negli oggetti prodotti tramite DED si riscontrano tensioni residue di compressione nel centro mentre ai bordi stati tensionali, ma comunque con una concentrazione maggiore lungo l'interfaccia substrato-primi strati [16]. Essendo questi indotti da riscaldamento e raffreddamento differenziati localmente all'interno del pezzo durante o dopo la solidificazione, si possono attuare alcuni accorgimenti in modo da minimizzarne l'effetto: ad esempio è possibile scegliere un supporto caratterizzato da un'elevata inerzia termica, utilizzare la strategia di scansione ad isole, ridurre la porosità residua, utilizzare un substrato con una temperatura maggiore a quella ambiente oppure agire sulle temperature di processo. Infatti se si abbassa la temperatura operativa si avrà un maggior gradiente termico tra le polveri e la pozza di fusione e perciò l'insorgere di stress residui maggiori.

2.1.6 Ossidazione

Un fenomeno ricorrente che si verifica nella costruzione di oggetti tramite DED è l'ossidazione della pozza di fusione. Le temperature in gioco, infatti, sono così elevate da indurre la formazione d'inclusioni non-metalliche finemente disperse all'interno della matrice di acciaio [18]. Il fascio laser irradia una porzione di materiale e, nel caso di acciai inossidabili austenitici 316L, la temperatura di lavoro raggiunge in pochi secondi un picco pari a 2300K [18].

Nonostante il tempo di permanenza su una stessa regione d'interesse sia davvero limitato, è comunque sufficiente perché avvenga un'interazione tra la pozza di fusione e le molecole di ossigeno presenti nell'atmosfera di lavoro o nel flusso del gas di shielding. Conseguentemente si possono osservare particelle d'inclusioni di ossido finemente disperse all'interno del componente [18]. La selezione di condizioni di processo ottimali permette di evitare la creazione di questa tipologia d'inclusioni. Esse, infatti, possono agire da punto di origine della formazione di una cricca una volta che l'oggetto si trova in esercizio e perciò essere causa di una violenta riduzione della capacità di resistenza a fatica ed inoltre possono accelerare i processi degradativi del materiale [18]. Nonostante queste "controindicazioni", le particelle di ossido possono essere oggetto d'interesse in quanto hanno la capacità di promuovere la nucleazione eterogenea e quindi di rifinire una struttura ed inoltre possono agire da inibitori di crescita del grano durante possibili trattamenti di annealing ostacolando l'espansione dei grani [18]. La metallurgia dell'ossido è una strategia volta a promuovere la formazione di tali inclusioni non-metalliche in modo tale da permettere un rafforzamento dell'acciaio in termini di proprietà meccaniche [18].

I processi di colata convenzionali usati per la produzione dell'acciaio presentano molti ostacoli nella realizzazione di componenti caratterizzati da una microstruttura contenente particelle di ossidi finemente disperse; le tecnologie di Additive Manufacturing possono, invece, trovare una risposta a queste problematiche grazie alla peculiare elevata velocità di raffreddamento [18].

Il contenuto di ossigeno negli oggetti realizzati mediante DED è fortemente influenzato dai parametri di processo adottati. D.R. Eo et al hanno caratterizzato queste inclusioni in termini di distribuzione e di dimensione media e la loro evoluzione in funzione della modifica di alcune condizioni come la potenza laser e la velocità di scanning utilizzando polveri di acciaio austenitico inossidabile 316L [18]. Tramite i loro studi, essi hanno riscontrato un'interessante correlazione tra il contenuto di ossigeno e l'intensità del fascio laser; mentre la velocità parrebbe non influenzare in termini di percentuale e di distribuzione, bensì in termini di dimensione delle particelle di inclusioni. Essi hanno confrontato il contenuto di ossigeno in ppm in componenti ottenuti ad intensità del fascio

laser crescenti ed hanno notato una proporzione diretta tra questi. Il campione, infatti, ottenuto con un'intensità pari a $56,3 \text{ W/mm}^2$ era caratterizzato da un contenuto di ossigeno pari a 504 ppm, il secondo realizzato a $72,9 \text{ W/mm}^2$ da 607 ppm, mentre l'ultimo che è stato costruito impostando un'intensità pari a 725 W/mm^2 ha evidenziato un contenuto di ossigeno molto elevato pari a 994 ppm [18]. Per quanto riguarda l'effetto dell'incremento della velocità di scanning, invece, D.-R. Eo et al hanno riscontrato una diminuzione del diametro medio delle particelle delle inclusioni [18]. Ciò è correlato al fatto che aumentando la velocità, il tempo di permanenza diminuisce e perciò le inclusioni hanno minor possibilità di espandersi e di crescere. In ogni caso le dimensioni delle particelle di inclusioni che si formano durante i processi DED sono estremamente ridotte se confrontate con quelle ottenute tramite i processi convenzionali infatti sono caratterizzate da un raggio medio inferiore al micron, come riportato in Figura 2.9.

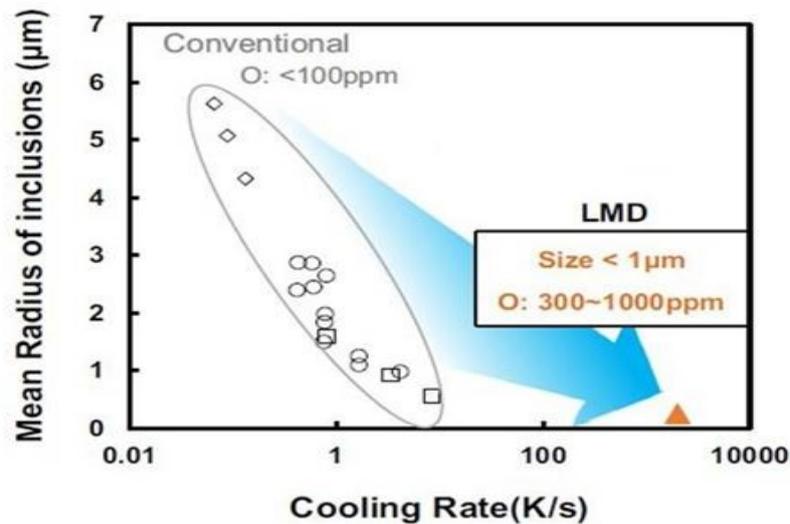


Figura 2.9: Dimensione media delle inclusioni non- metalliche in funzione della velocità di raffreddamento tipica di alcuni processi produttivi [18].

Come si può evincere dal grafico, i componenti realizzati tramite DED sono caratterizzati da un numero più elevato di inclusioni ma aventi dimensione media inferiore. Ciò conferma che queste inclusioni possono agire come rafforzanti per dispersione dal momento che sono in grado di ostacolare e di rallentare i moti delle dislocazioni aumentando così la durezza del componente in questione e spostando a valori più elevati il carico a rottura [18].

2.1.7 Proprietà meccaniche

La valutazione delle proprietà meccaniche ha una fondamentale importanza nella progettazione di un componente in quanto permette di prevedere se il materiale in questione sarà adatto ad una determinata applicazione o se invece fallirà.

In letteratura scientifica si possono trovare numerosi studi dove vengono confrontate le proprietà meccaniche di componenti ottenuti tramite DED con i valori raggiunti dai pezzi processati con le tecnologie tradizionali [19]. È stato notato che solitamente con la tecnologia DED si possono ottenere proprietà più performanti; in Tabella 2.1 si riportano le proprietà meccaniche di leghe commerciali prodotte tramite DED e tecnologie tradizionali:

Materiale	Carico a rottura [MPa]		Carico a snervamento [MPa]		Allungamento a rottura [%]	
	Wrought	DED	Wrought	DED	Wrought	DED
316 SS	586	758	234	434	50	46
316L SS	480	540-560	170	330-345	40	35-43
TC-18	1157	1147-1188	1119	1095	14	4,5-5,75
AISI H-13	1725	1703	1448	1462	12	1-3
Ti-6Al-4V	931	896-1000	855	827-965	10	1-16
IN-718	1379	1400	1158	1117	20	16
IN-625	834	931	400	614	37	38
IN-600	660	731	285	427	45	40
IN-738	1095	1200	950	870	6,5	18

Tabella 2.1: Confronto proprietà meccaniche tra materiali prodotti tramite DED e materiali ottenuti dalle tecnologie tradizionali [19].

La ragione dell'incremento delle proprietà meccaniche è da ritrovare nella particolare microstruttura che si ottiene: infatti, se si analizzano gli oggetti ottenuti tramite deposizione additiva di strati si possono notare dei grani molto fini a causa dell'elevata velocità di raffreddamento a cui sono soggetti [19].

Se si osserva l'allungamento a rottura, invece, è evidente che questo diminuisce, probabilmente a causa della micro-porosità sempre presente e delle inclusioni di ossidi. Le proprietà meccaniche sono molto influenzate dalla direzione di costruzione degli strati: infatti, a causa dell'elevato grado di anisotropia di questa microstruttura a strati si ottengono risultati più performanti se si analizza il materiale in direzione parallela agli strati, mentre lungo la perpendicolare solitamente si riscontrano valori inferiori.

Per quanto riguarda la durezza, anch'essa è influenzata positivamente dall'utilizzo di questa tecnologia, ed infatti è incrementata. Se si analizza il suo andamento lungo la direzione di crescita, si possono notare valori di durezza Vickers più elevati vicino all'interfaccia con il substrato e nella parte finale a causa di più rapidi raffreddamenti che risultano in una microstruttura più fine, mentre nella zona centrale si hanno dei cicli di fusione e rifusione degli strati e quindi come un susseguirsi di tempra ed invecchiamento che conducono alla formazione di grani più grossolani.

Diversi studi ed analisi effettuati su campioni di acciaio AISI 316L ottenuto tramite la tecnologia di DED hanno rilevato un andamento decrescente della microdurezza allontanandosi dal substrato come riportato in Figura 2.10 [13].

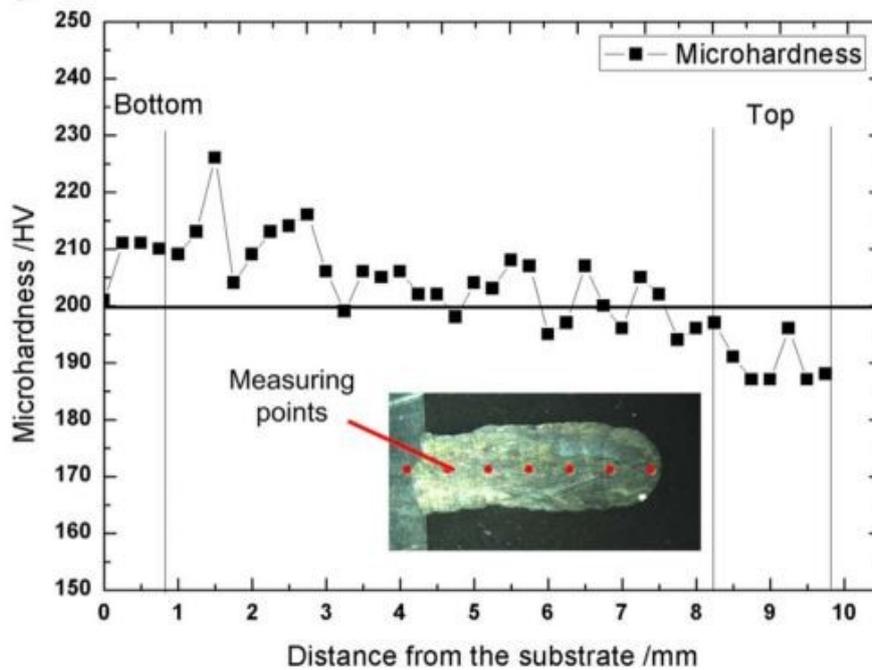


Figura 2.10: Tipico profilo di microdurezza di un campione di acciaio 316L [13].

Come si evince dal grafico, i risultati più performanti si dispongono negli strati vicini alla piattaforma ciò è dovuto al miglior smaltimento di calore che qui si verifica grazie alla presenza del substrato e perciò alla formazione di una microstruttura ancora più fine. Nella zona centrale la maggior parte dei valori ottenuti supera la durezza del substrato, allontanandosi da esso i valori decrescono a causa dei diversi gradienti termici con conseguente formazione di una struttura colonnare più grossolana. Alla fine del pezzo, l'andamento non rispecchia quanto asserito prima e quanto riportato in letteratura scientifica, forse per via della microstruttura non uniforme e anche a causa della strettissima correlazione tra funzionamento della macchina/parametri di processo e caratteristiche ottenute.

La modifica, infatti, di alcuni parametri di processo influenza molto i valori di microdurezza che si otterranno; ad esempio è stato notato che all'aumentare della potenza relativa al laser si verifica una diminuzione di questa proprietà a causa della minor velocità di raffreddamento [15]. Effetto opposto, invece, per quanto riguarda la velocità di scanning (Figura 2.11):

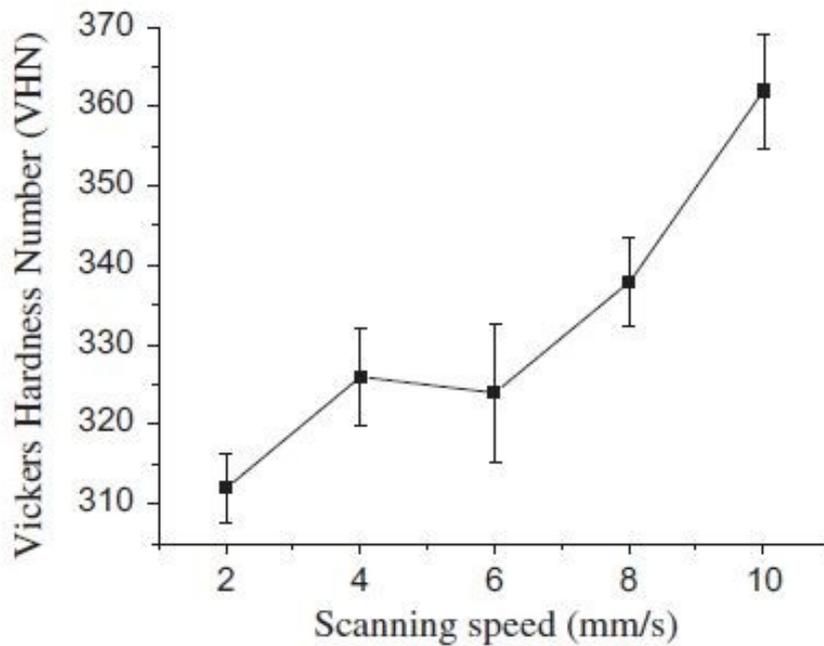


Figura 2.11: Profilo microdurezza in funzione della velocità di scanning [15].

Per velocità sempre più elevate incrementa anche la durezza perché il tempo di interazione tra il laser e le polveri diminuisce e ciò determina una diminuzione della quantità di energia che arriva in termini di unità di tempo e di spazio che si traduce in una minore estensione della pozza di fusione e quindi in un miglior smaltimento di calore.

2.1.8 Resistenza a corrosione

La corrosione è un fenomeno degradante dei materiali innescato da reazioni chimiche ed elettrochimiche che avvengono all'interfaccia tra la superficie del metallo e l'ambiente circostante. Una volta che le reazioni sono attivate, si verifica un progressivo decadimento delle caratteristiche e delle proprietà del componente, dovuto al fatto che i suoi costituenti si combinano con gli agenti corrosivi creando dei prodotti [20]. È un processo spontaneo nei metalli poiché tende a riportarli nel loro stato termodinamicamente più stabile ovvero sottoforma di ossido; infatti, in natura la maggior parte di essi si presenta all'interno di minerali in forma combinata e soprattutto nello stato ossidato [21]. La conoscenza e lo studio di questi fenomeni sono molto importanti e da non sottovalutare dato il loro effetto catastrofico a livello tecnologico ed economico sui componenti che ne sono affetti. Gli acciai inossidabili rappresentano una scelta strategica quando si ha a che fare con ambienti aggressivi grazie la loro eccellente capacità di resistere alla corrosione e forse proprio per questo motivo essa rappresenta la loro più tipica forma di degrado in esercizio [20]. Questa proprietà di resistenza è legata a doppio filo alla cinetica anodica caratteristica degli acciai inossidabili: questi, infatti, sono dei materiali passivabili ovvero in grado di formare in determinate condizioni uno strato superficiale di ossido che li protegge dall'attacco da parte dell'ambiente circostante [21]. La capacità di formare uno strato protettivo superficiale deriva dalla presenza in lega di un'elevata quantità di cromo (superiore al 12%) che, in presenza di ossigeno, promuove la formazione di una sottile pellicola costituita prevalentemente da ossidi ed idrossidi di cromo (Cr_2O_3 $\text{Cr}(\text{OH})_3$) [20]. Questi non sono gli unici costituenti del film protettivo caratteristico degli acciai inox, infatti, tramite analisi XPS è stata messa in evidenza anche la presenza di ferro e molibdeno, sempre sotto forma di ossidi, mentre il nichel tende ad accumularsi all'interfaccia tra il film passivo ed il substrato d'acciaio [20]. Questa pellicola è insolubile e ben aderente alla superficie ed inoltre essendo spessa qualche nanometro è trasparente alla radiazione luminosa, l'ossidazione avviene in maniera spontanea e naturale in ambienti neutri ossidanti [20]. In Figura 2.12 è riportata un'immagine illustrativa dello strato passivante che si viene a formare sulla superficie degli acciai inossidabili.

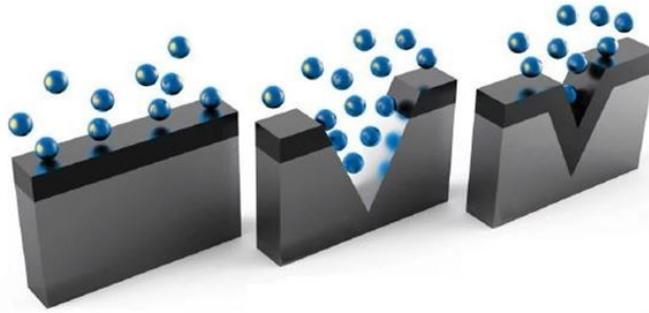


Figura 2.12: Tipica pellicola passiva su un generico acciaio inossidabile [22].

Questa loro capacità di auto-passivarsi è confermata dall'andamento che si ottiene su un grafico in cui in ascissa vi è la densità di corrente in scala logaritmica ed in ordinata i valori di potenziale, come mostra la Figura 2.13.

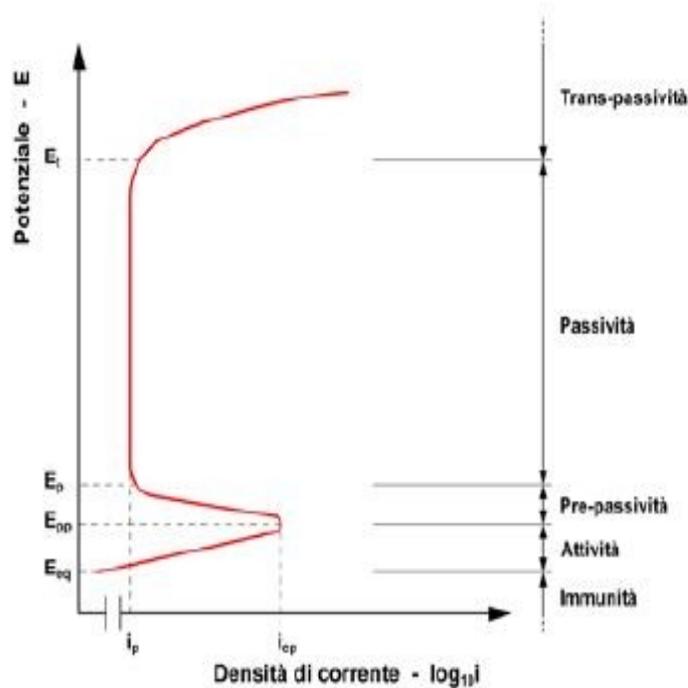


Figura 2.13: Schematizzazione della caratteristica anodica di un generico acciaio inossidabile [20].

È possibile distinguere diverse zone caratterizzate da comportamenti differenti [21]:

- *Zona di Immunità:* l'acciaio non è intaccato da alcun tipo di fenomeno corrosivo in quanto termodinamicamente stabile;
- *Zona di Attività:* giungendo al valore di potenziale E_{eq} , ovvero il potenziale di corrosione, l'acciaio si comporta come un acciaio tradizionale, infatti, la velocità di corrosione cresce con l'aumentare del potenziale;
- *Zona di Pre-passività:* dopo che la corrente ha raggiunto un massimo valore critico (i_{cp}) in corrispondenza del potenziale di passivazione primario E_{pp} , inizia a scendere molto rapidamente grazie alla formazione dello strato di ossido protettivo, stabilizzandosi ad un valore molto basso e quasi impercettibile (i_p);
- *Zona di Passività:* è compresa tra il potenziale di passività e quello di transpassività ed è caratterizzata da un andamento costante della densità di corrente e perciò da una velocità di corrosione trascurabile grazie alla protezione superficiale fornita dallo strato passivante;
- *Zona di transpassività:* l'andamento si mantiene costante per valori di potenziali crescenti fino al punto di break-down o transpassivazione momento in cui ha inizio la dissoluzione del film di ossido di cromo e si palesano forme di corrosione di tipo localizzato proprio in corrispondenza dei punti in cui l'ambiente circostante ha aggredito chimicamente lo strato protettivo.

Un altro fenomeno caratteristico che può verificarsi è quello della *ripassivazione*, ovvero se si mantiene il materiale ad un potenziale vicino al limite inferiore della zona di passività e si rimuove lo strato di ossido si nota un rapido incremento della densità di corrente che torna però ad avvicinarsi al valore di minimo i_p grazie alla formazione spontanea di un nuovo film di ossido di cromo. Questa capacità di riformarsi decade, però, progressivamente nel tempo fino a scomparire.

Esistono diverse tipologie di corrosione, in particolare si possono distinguere due modalità a seconda del livello di superficie interessato dalla degradazione: la *corrosione generalizzata* si verifica quando la zona anodica e quella catodica coincidono ed interessano l'intera superficie, mentre con *corrosione localizzata* si fa riferimento a quei processi degradanti dove l'area catodica e quella anodica sono distanti e può manifestarsi in differenti modi ad esempio sottoforma di cricche o pits [23]. A differenza della prima che risulta essere più facilmente controllabile e prevedibile, la corrosione localizzata è molto pericolosa perché caratterizzata da un'elevata velocità. La *corrosione per vaiolatura*, nota più frequentemente con il termine inglese *pitting*, appartiene a quest'ultima tipologia ed è molto comune negli acciai inossidabili a causa della lacerazione locale che si può verificare all'interno dello strato protettivo, ad esempio a causa del contatto con elementi fortemente attivanti come gli ioni cloruro (Cl⁻) o fluoruro (F⁻) [23]. Quando un oggetto è affetto da questo tipo di corrosione la sua superficie si ricopre di puntinature o vaioli, come quelli in Figura 2.14, caratterizzati da un cratere (zona anodica) circondata da un alone (zona catodica):

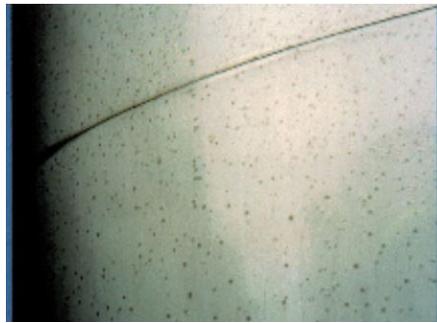


Figura 2.14: Superficie di un generico acciaio inossidabile affetta da pitting [24].

Come precedentemente asserito, è la morfologia di corrosione più subdola perché si manifesta unicamente con la comparsa di queste tipiche "puntinature", caratterizzate da dimensioni talmente ridotte che sono visibili solo a distanza ravvicinata dall'occhio umano.

In superficie i vaioli nello stato primordiale sono estesi per poche decine di micron, ma sotto la superficie del metallo, la cavità si espande ed ingrandisce compromettendo la funzionalità del pezzo e la sua integrità strutturale[23].

La pericolosità del pitting è correlata al fatto che si può manifestare anche nel campo di passivazione dell'acciaio. Addentrandosi maggiormente nel meccanismo e nella cinetica di questo fenomeno si possono riconoscere due fasi differenti [23]:

1. *Fase di Innesco*: a causa dell'azione aggressiva dei cloruri, lo strato passivo del metallo è indebolito in corrispondenza di irregolarità o inclusioni non metalliche e conseguentemente si forma il pit;
2. *Fase di Propagazione*: una volta che l'attacco è innescato, si instaura una corrente di macrocoppia tra le aree dove lo strato di ossido è stato danneggiato, con dissoluzione del metallo, e le aree passive, con comportamento catodico [23]. In questo modo il pit si espande ed aumenta sempre di più le sue dimensioni.

La fase di propagazione è governata e accelerata dallo sviluppo di due reazioni [23]:

- Reazione di ossidazione all'anodo (ovvero nella parte bassa del pit) seguita dalla formazione di ioni M^{n+} ;
- Reazione di riduzione al catodo ovvero nella zona limitrofa alla cavità dove si verifica la riduzione dell'ossigeno.

Si può schematizzare il processo come in Figura 2.15 [25]:

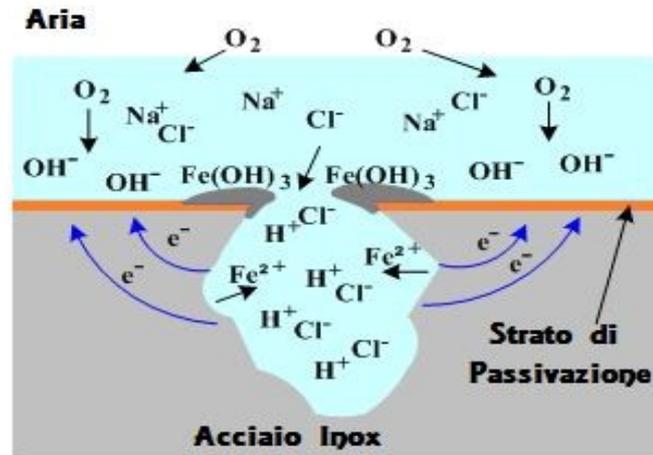


Figura 2.15: Meccanismo di corrosione per pitting in un generico acciaio inossidabile [25].

A causa della differenza di dimensioni tra la zona anodica e quella catodica, la corrosione è caratterizzata da una cinetica elevata ed inoltre è auto-catalitica a causa della formazione dei prodotti di corrosione che contribuiscono a rendere ancora più aggressivo l'ambiente circostante [23]. Un'altra peculiarità di questo meccanismo degradante è legata al fatto che dopo la formazione, il pit non tende ad espandersi sulla superficie del metallo, ma a penetrare al suo interno [23].

Fino ad ora sono stati discussi in modo generico i meccanismi di corrosione ed il comportamento degli acciai inossidabili in un ambiente aggressivo, ma può essere estremamente interessante esaminare la resistenza a corrosione di un acciaio ottenuto tramite le tecniche di Additive Manufacturing. Gli acciai inossidabili, come precedentemente asserito, vengono utilizzati in ambienti ostili dove altri tipi di materiali non potrebbero sopravvivere; nel caso in cui i processi di Additive Manufacturing, a causa delle condizioni e delle modalità di costruzione, conducano ad un componente incapace di resistere ad ambienti chimicamente aggressivi allora risulterebbe inutile accoppiarle alla produzione di oggetti in acciaio inox. In letteratura scientifica, purtroppo, non è disponibile molto materiale a riguardo ed inoltre convivono idee contrastanti: secondo articoli più datati la resistenza a corrosione degli acciai ottenuti tramite tecnologie additive è inferiore rispetto a quella di acciai prodotti con le tradizionali tecnologie. Recenti studi, però, hanno portato alla luce un incremento della resistenza a corrosione nei primi [26]–[28].

Qi Chao et al. sostengono che le particelle di solfuro di manganese abbiano un ruolo da protagonista nella corrosione degli oggetti in acciaio 316L prodotti mediante le tradizionali tecnologie di colata poiché determinano una diminuzione della concentrazione di cromo nelle regioni limitrofe [26]. Analizzando dei campioni composti del medesimo materiale ma prodotti attraverso la tecnologia SLM, essi hanno evidenziato una minor presenza ed una riduzione della taglia delle particelle di solfuro. Questa riduzione in termini di distribuzione e di dimensione delle particelle è conseguenza dei rapidi fenomeni di fusione seguiti da altrettanto celeri fenomeni di raffreddamento che occorrono durante le tecniche di Additive Manufacturing. Grazie a ciò si verifica un incremento della resistenza a corrosione rispetto all'acciaio tradizionale [26].

L'incremento di resistenza a corrosione è stato confermato dalle prove di Polarizzazione Potenziodinamica Ciclica (CPP) realizzate su dei campioni in acciaio 316L ottenuto tramite tecnologia tradizionale ed additiva (SLM). Entrambe le tipologie di campioni sono stati posti a contatto con una soluzione con concentrazione molare 0,6 M di cloruro di sodio (NaCl) a temperatura ambiente (25°C) [26].

I risultati ottenuti sono raccolti in Figura 2.16.

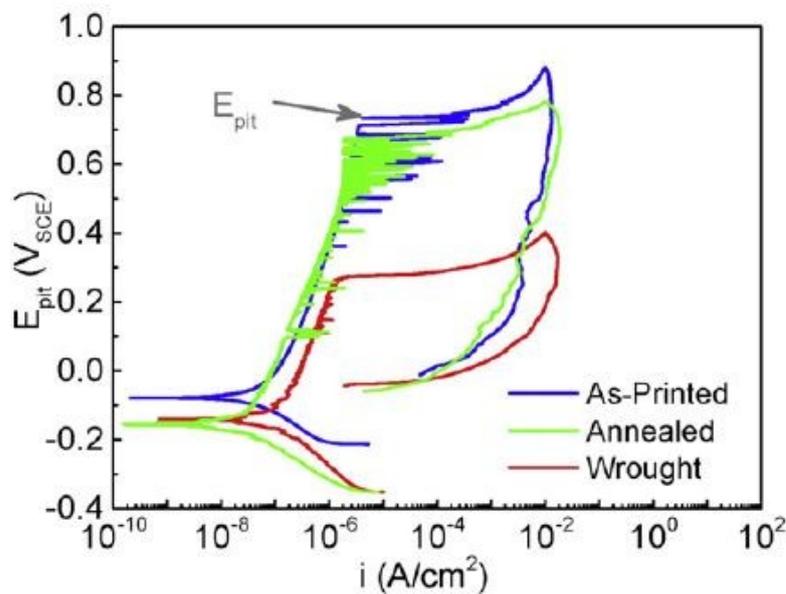


Figura 2.16: Curve di Polarizzazione Potenziodinamica Ciclica per campioni di acciaio ottenuti tramite SLM, campioni ottenuti con SLM e sottoposti a trattamento termico e campioni ottenuti con tecnologia tradizione in 0,6 M NaCl [26].

Si può notare che entrambe le curve sono caratterizzate dalla finestra di passivazione tipica del comportamento attivo-passivo degli acciai inossidabili, ma nel caso dei campioni ottenuti tramite SLM l'effetto è ampliato, ovvero l'azione protettiva dello strato ossidato permane anche per valori di potenziali superiori. Il potenziale di pitting (E_{pit}), ovvero il valore di potenziale in corrispondenza del quale si verifica la rottura del film protettivo, inoltre è molto più elevato nel caso dei campioni prodotti con SLM rispetto a quello raggiunto dai campioni lavorati tradizionalmente [26]. Si può notare, inoltre, che la resistenza a corrosione aumenta in modo molto più significativo se si paragonano i risultati ottenuti dalle prove sui campioni ottenuti tramite SLM e tecnologie sottrattive; mentre l'effetto dato dal trattamento termico è meno marcato.

In questo studio la ragione di questa migliore performance a livello di resistenza alla corrosione è stata imputata alla formazione di secondi fasi all'interno del campione SLM aventi forme molto più regolari e di dimensioni inferiori che quindi rallentano il fenomeno della formazione di pits [26].

Lo stesso tipo di andamento è stato rilevato da Stewart et al.; essi hanno eseguito lo stesso tipo di test su campioni di acciaio 316L ma con una soluzione 0,1 M [27]. Anche in questo caso la finestra di passivazione per i campioni ottenuti tramite SLM è apparsa più estesa ed il picco relativo al potenziale di pitting spostato verso valori più elevati [27]. Analizzando la microstruttura degli acciai è stato notato che le dimensioni delle particelle di solfuro di manganese grazie al rapido raffreddamento erano così ridotte da non poter agire come punto di nucleazione per il pitting [27].

A. Hemmasian Etefagh e S. Guo studiando la resistenza a corrosione di campioni ottenuti tramite SLM riscontrarono anch'essi un aumento di questa rispetto a campioni dello stesso acciaio lavorati tradizionalmente; inoltre eseguendo un trattamento termico per rilassare gli stress residui, inevitabili nei processi di Additive Manufacturing, notarono un ulteriore miglioramento del comportamento dell'acciaio se esposto ad un ambiente aggressivo [28].

Dopo aver raccolto i risultati dalle prove di resistenza alla corrosione condotti con una soluzione al 3,5% in peso di NaCl a temperatura ambiente, si è notato una diminuzione della densità di corrente e perciò della velocità di corrosione ed un contemporaneo spostamento del potenziale di corrosione verso valori più positivi per i campioni ottenuti tramite SLM rispetto a quelli lavorati tradizionalmente [28]. In questo studio, la ragione è stata imputata all'assenza della fase martensitica; infatti, i campioni tradizionali contengono fase austenitica e martensitica come conseguenza della deformazione plastica a cui sono soggetti durante i processi di lavorazione mentre quelli AM solo la prima. La martensite è deteriorante per il comportamento a corrosione dei materiali ed inoltre, a causa dell'aumento della densità di dislocazioni e degli stress interni che conseguono alla sua formazione, intacca la capacità di passivazione della superficie [28].

In letteratura scientifica, però, sono reperibili articoli che sostengono e provano la peggior resistenza a corrosione degli oggetti in acciaio 316L prodotti mediante tecnologie di Additive Manufacturing [29].

Trelewicz et al, hanno effettuato dei test di Polarizzazione Potenziodinamica Ciclica su campioni in acciaio 316L realizzati tramite il processo SLM e su campioni del medesimo materiale ma lavorati tradizionalmente.

Entrambe le tipologie di campioni sono state esposte ad una soluzione con concentrazione molare 0,1 M di NaCl [29]. I risultati ottenuti hanno registrato ed evidenziato una minor capacità di passivazione ed un aumento della densità di corrente anodica per i campioni SLM. Ciò risulta in una peggior resistenza a corrosione. Questo peggioramento è stato attribuito ai fenomeni di micro-segregazione che interessano il molibdeno durante la costruzione del campione tramite SLM. Il molibdeno viene aggiunto nella composizione degli acciai inossidabili in quanto contribuisce alla formazione dello strato passivante ed inoltre crea un layer intermetallico Mo-Ni che si posiziona direttamente a contatto con la superficie del metallo incrementando l'effetto di protezione e schermatura impedendo l'attacco da parte di anioni come i cloruri [29]. La micro-segregazione del molibdeno a bordo di grano, perciò, altera la distribuzione di questo elemento all'interno della microstruttura. Questa distribuzione eterogenea ostacola i fenomeni che conducono alla formazione dello strato passivante e quindi agevola il verificarsi di attacchi corrosivi localizzati [29].

Nel mondo scientifico, perciò, convivono ancora idee contrastanti riguardo il comportamento in ambienti chimicamente aggressivi di componenti metallici ottenuti tramite la deposizione layer-by-layer. Per queste ragioni è molto interessante e necessario cercare di andare più in profondità e sviscerare il fenomeno con altri studi.

2.2 Acciaio inossidabile austenitico AISI 316L

Nella famiglia degli acciai inossidabili, quelli austenitici rappresentano la categoria maggiormente utilizzata e prodotta grazie alla loro eccellente capacità di resistere a condizioni ambientali aggressive, in particolare alla corrosione, combinata a buone proprietà meccaniche. Sono ampiamente impiegati in diversi settori come quello alimentare, chimico, petrolchimico ed anche nell'industria aerospaziale. Con il termine acciai inossidabili austenitici normalmente ci si riferisce a quelle leghe ferro-cromo-nichel con contenuti di cromo dal 12% al 30% e di nichel dal 7% al 35% [30]. Questa loro caratteristica composizione ne determina la struttura austenitica, siccome per questa tipologia di acciai non esistono punti di trasformazione a temperature inferiori di quella ordinaria [30]. Un elemento che condizionò molto l'evoluzione di questa categoria di acciai fu il carbonio; i primi acciai inossidabili austenitici contenevano in media una percentuale di carbonio pari a 0,25% e proprio a causa di questo elevato tenore di carbonio risultavano estremamente sensibili alla corrosione intergranulare [30]. Per ridurre od eliminare il manifestarsi di fenomeni corrosivi si iniziarono ad attuare degli accorgimenti e delle modifiche a livello innanzitutto della composizione chimica pervenendo così agli odierni acciai inossidabili austenitici resistenti alla corrosione [30]. La prima accortezza adottata fu quella di diminuire il contenuto di carbonio in modo da poter attenuare il pericolo di precipitazione di carburi. Negli anni seguenti si pensò inoltre di aggiungere alla composizione chimica anche tenori dell'ordine di 2-3% di molibdeno in modo da incrementare ulteriormente la resistenza alla corrosione. Operando queste migliorie si arrivò all'origine dell'acciaio 316L; questo si differenzia dal "cugino" 316 per l'ancora inferiore tenore di carbonio (intorno allo 0,03%) che permette l'attenuazione della possibile combinazione di esso con il cromo che risulta perciò libero di formare lo strato passivante di ossido di cromo che fornisce la protezione dalla corrosione [30].

L'acciaio 316L oltre ad esibire, come già affermato in precedenza, un'ottima capacità di resistenza ad ambienti aggressivi, è dotato anche di un'elevata durezza e tenacità ed inoltre è facilmente lavorabile, forgiabile e saldabile [31]. Le principali proprietà meccaniche di un acciaio 316L prodotto mediante tecnologia convenzionale sono riportate di seguito in Tabella 2.2:

Modulo Elastico (E)	200 GPa
Tensione a rottura (σ_r)	570-590 MPa
Tensione a snervamento (σ_s)	280-290 MPa
Allungamento % a rottura	40%
Durezza	215 HB

Tabella 2.2: Proprietà meccaniche AISI 316L prodotto tramite tecnologia convenzionale [31].

In genere, i pezzi in questo tipo di materiale sono prodotti per casting, estrusione o forgiatura; queste tecnologie, però, non permettono di raggiungere elevati livelli di complessità nella geometria dei componenti se non attraverso lunghe e costose lavorazioni successive per asportazione di truciolo. Questa limitazione e l'impiego sempre maggiore dell'acciaio 316L in sempre più numerosi campi commerciali hanno avvicinato l'acciaio inossidabile austenitico al mondo delle tecnologie di Additive Manufacturing. In particolar modo il processo DED rappresenta una soluzione strategica al fine di ottenere pezzi con un'intricata forma grazie alla sua caratteristica modalità di costruzione che prevede la deposizione di strati successivi di materiale.

In letteratura scientifica sono reperibili diversi articoli che focalizzano la loro attenzione verso la microstruttura di campioni di acciaio 316L ottenuto tramite DED o in generale con tecniche additive. Ad esempio, M. Ziętała et al. [14] hanno studiato la microstruttura di un acciaio 316L prodotto tramite Direct Energy Deposition. Dalle immagini ottenute al microscopio raccolte in Figura 2.17, essi notarono una struttura a grana fine con isole di grani allungati lungo la direzione di dissipazione di calore; le regioni composte da grani allungati hanno una dimensione circa pari a 200-400 micron mentre i grani equiassici si estendono per circa 5 micron. Un'altra peculiarità che riscontrarono durante le analisi fu la presenza di fase ferritica delta lungo i bordi di grano. Attraverso una mappatura della distribuzione delle fasi ottenuta tramite EBSD, infatti, notarono la presenza della fase austenitica con struttura FCC in quantità dominante rispetto alla fase ferritica BCC che invece è limitata nelle zone bordo di grano, nonostante le preventive analisi sulle polveri rivelarono la sola presenza di fase austenitica [14]. La presenza di questa seconda fase è invece nulla nelle strutture degli acciai inossidabili austenitici ottenuti attraverso le tradizionali tecnologie [14].

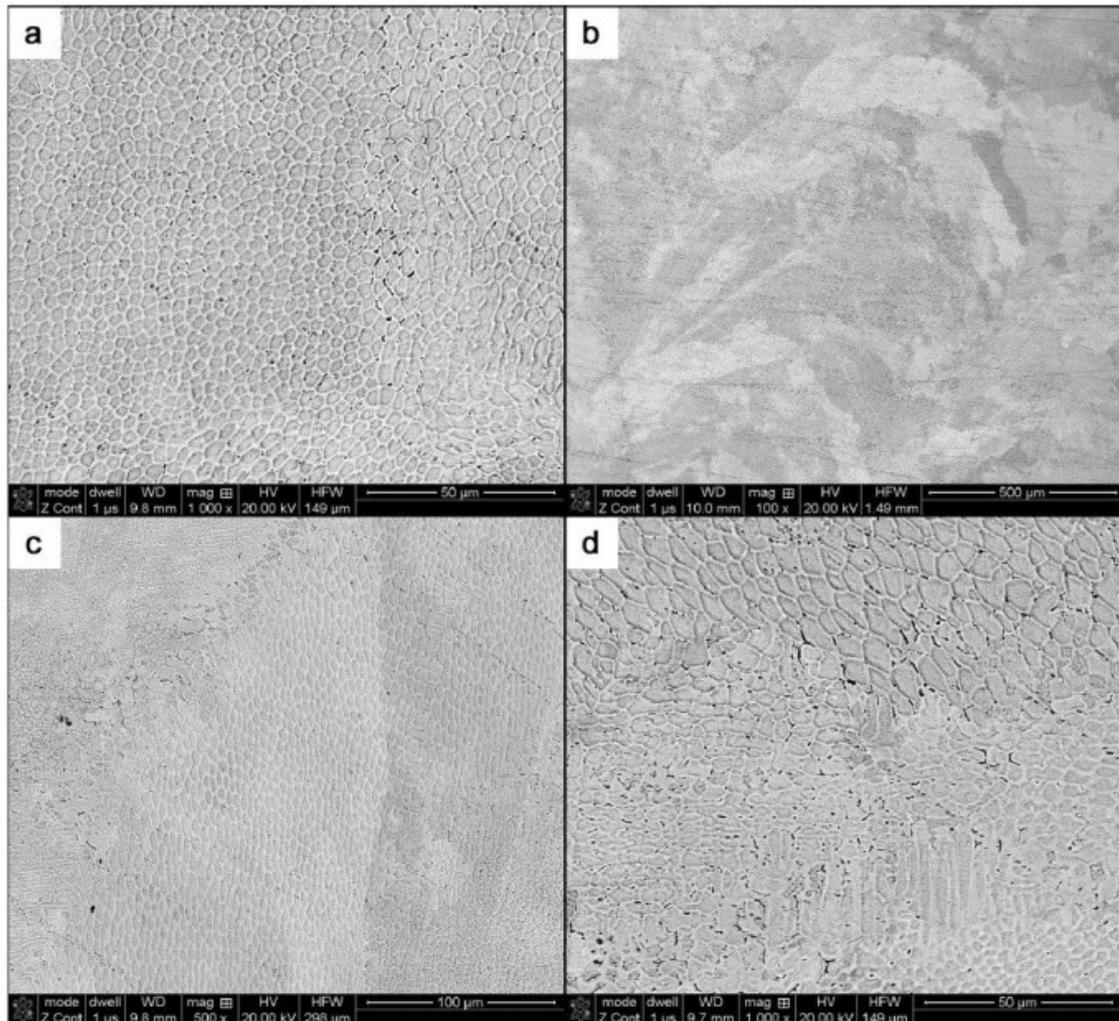


Figura 2.17: Microstruttura di un campione in acciaio 316L prodotto tramite DED: struttura a grana fine (a), isole di grani allungati (b e c) e grani fini con dimensioni circa di 5 micron [14].

La microstruttura di un acciaio inossidabile austenitico ottenuto con questa tecnologia è differente da quella caratteristica di un oggetto dello stesso materiale lavorato tradizionalmente; il primo, infatti, presenta una struttura metallografica anisotropa caratterizzata dalla presenza di grani molto fini. Questo, ovviamente, ha un riscontro anche sulle proprietà meccaniche del componente. M. Ziętała et al. [14] effettuarono delle prove meccaniche in modo da poter verificare le proprietà sia lungo la direzione perpendicolare che lungo quella parallela rispetto alla direzione di costruzione. Per quanto riguarda la direzione perpendicolare trovarono un valore medio di 289 ± 16 HV mentre per quella parallela di 272 ± 35 HV. In ogni caso essi risultano essere superiori ai valori raggiunti da un pezzo composto dallo stesso tipo di acciaio ottenuto, però, tramite lavorazioni tradizionali e sottoposto inoltre a trattamento termico (215-225 HV) [14]. Il motivo di questo incremento delle proprietà meccaniche è da ritrovarsi nella struttura a grani fini e nella maggior concentrazione di dislocazioni [14].

3. Materiali e metodi

3.1 Polveri

Le polveri di acciaio inossidabile AISI 316L utilizzate sono state ottenute tramite atomizzazione gas e prodotte da LPW Technology Ltd.. La composizione chimica è quella riportata in Tabella 3.1.

Elemento	C	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	P	S	Si	Fe
% in peso	<0,03	17,5-18,0	<0,50	<2,0	2,25-2,50	12,5-13,0	<0,025	<0,01	<0,75	Bal.

Tabella 3.1: Composizione chimica delle polveri di acciaio austenitico inossidabile 316L.

Tramite un microscopio SEM sono state raccolte alcune immagini a diversi ingrandimenti e sono state riportate in Figura 3.1; come si può osservare le particelle di polvere hanno una forma approssimativamente sferica e vi è la presenza di alcune polveri satelliti.

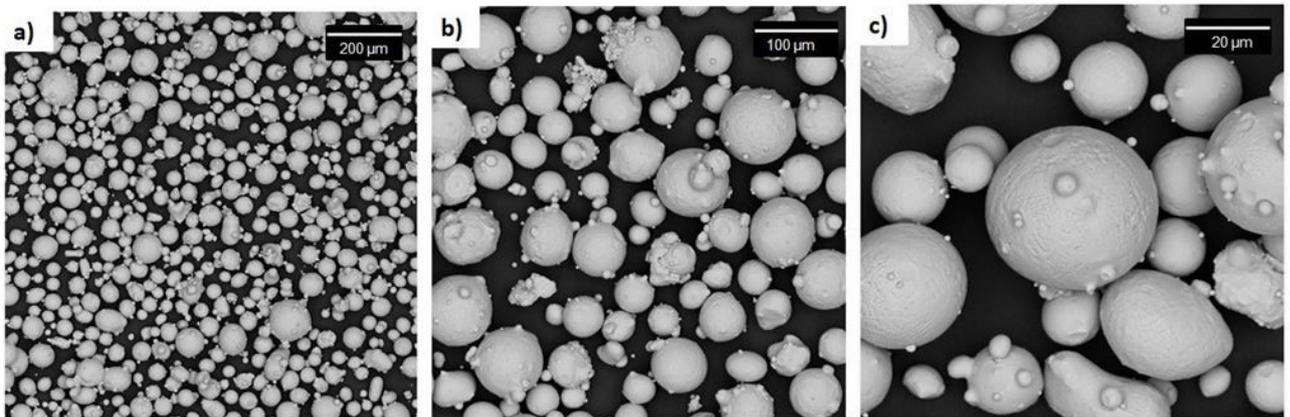


Figura 3.1: Immagini al SEM delle polveri di AISI 316L, a) 300 X, b) 800 X e c) 2000 X.

Sono state scattate, inoltre, alcune immagini delle polveri in cross section con un ingrandimento 500 X e sono riportate in Figura 3.2.

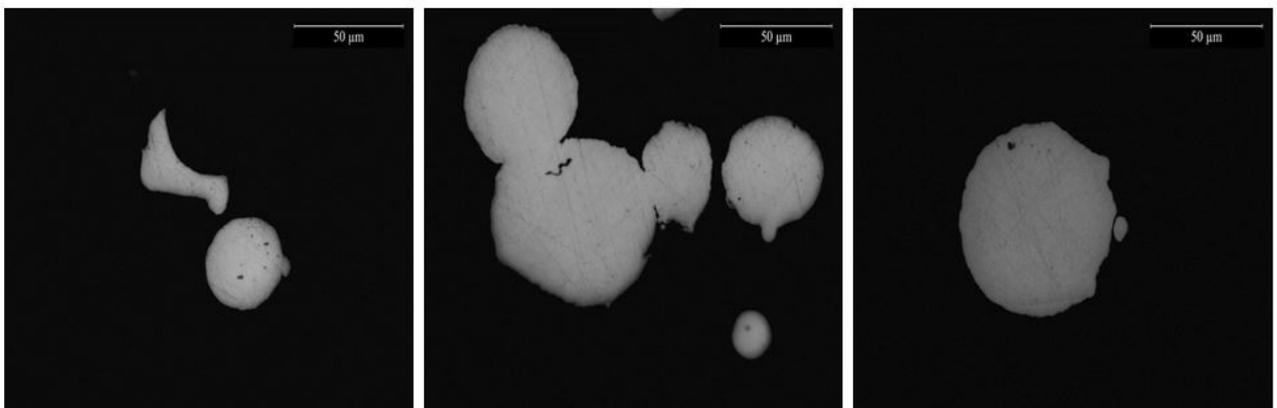


Figura 3.2: Immagini al SEM delle polveri in cross section di AISI 316L.

Come si può osservare, all'interno delle polveri sono presenti alcune porosità che permeeranno nell'oggetto finale; infatti, la porosità residua nei campioni ottenuti tramite DED può essere conseguenza ed eredità dei pori presenti nella polvere di partenza.

La microstruttura delle polveri è stata caratterizzata in seguito ad un attacco chimico con la soluzione Kalling. Dalle immagini (Figura 3.3) è possibile notare che la microstruttura che le caratterizza è fine ed omogenea, infatti non si rilevano differenti strutture all'interno della stessa particella. Un'ulteriore peculiarità è l'assenza di una direzione preferenziale e definita lungo le quali le dendriti si articolano, infatti queste appaiono adirezionate.

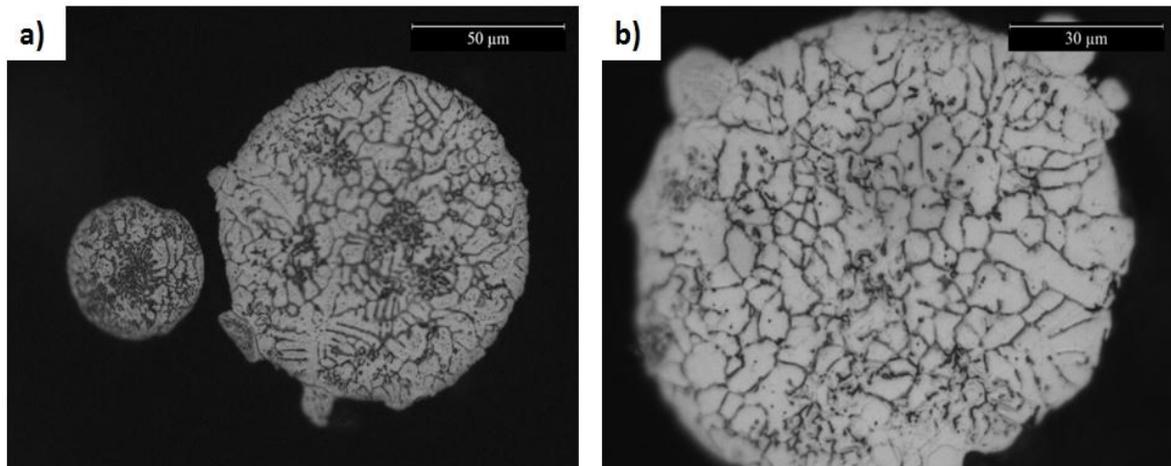


Figura 3.3: Immagini al SEM in seguito ad attacco chimico a differenti ingrandimenti: a) 200 X, b) 1000 X.

3.2 *Macchina DED*

I campioni di acciaio inossidabili austenitico AISI 316L analizzati in questa Tesi sono stati realizzati nel laboratorio (ARM lab - DTI) della Scuola Universitaria Professionale della Svizzera Italiana (SUPSI) utilizzando come macchina DED il modello Laserdyne 430 (Figura 3.4). La Laserdyne 430 è un sistema di elaborazione laser a 3 assi con movimento verticale (lungo l'asse z) sulla testa di deposizione e caratterizzata da velocità massima di avanzamento X/Y pari a 15 m/min. Le principali caratteristiche di questo macchinario DED sono state raccolte in Tabella 3.4. La sorgente del laser è un fascio laser Convergent Photonics CF1000 con una potenza massima laser pari a 1000 W e caratterizzato da una lunghezza d'onda di 1070 nm. La testa di deposizione a quattro ugelli e con possibilità di movimento sui tre assi è prodotta dalla società Optemec, come il miscelatore e l'erogatore delle polveri. I campioni sono stati costruiti utilizzando argon con purezza 4,6 come gas di schermatura e trasporto, con una portata pari a 4 l/min.

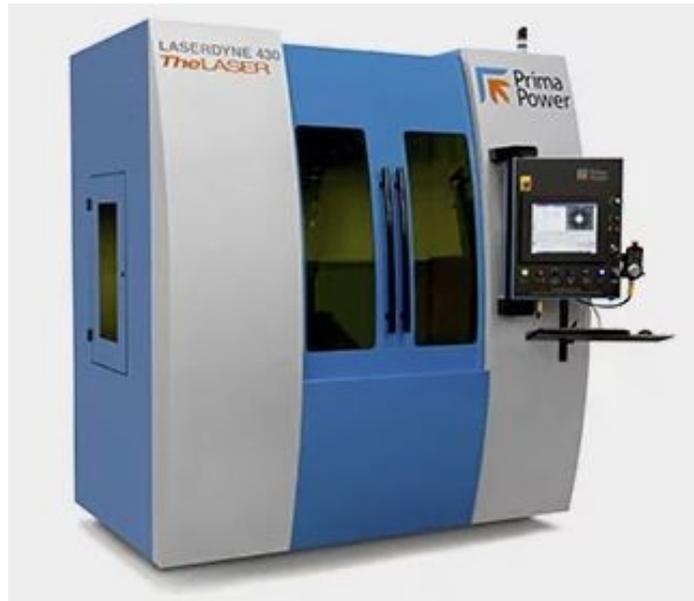


Figura 3.4: Laserdyne 430 [32].

Travel	X axis	585 mm
	Y axis	408 mm
	Z axis	508 mm
	BeamDirector 3	900 degrees continuous motion in C axis
		300 degrees continuous motion in D axis
Position speed	X and Y axes	15 m/min
	Z axis	15 m/min
	BeamDirector 3	0-90 rpm
Accuracy	X, Y, Z axes	12,5 µm bi-directional
	BeamDirector 3	± 6 arcseconds
Resolution	BeamDirector 3	0,0005 degree
Repeatability	X, Y, Z axes	12,5 µm bi-directional
	BeamDirector 3	within 6 arcseconds
Minimum programmable increment		2,5 µm
Table load capacity		250 kg

Tabella 3.1: Caratteristiche Laserdyne 430[33].

3.3 Campioni

I campioni analizzati in questa Tesi sono stati realizzati su piattaforme di acciaio inossidabile austenitico AISI 316L. Essi hanno la forma di parallelepipedi aventi altezze diverse e sono stati costruiti impostando differenti combinazioni dei parametri di processo. SUPSI ha realizzato cinque batterie di campioni ottenuti con diverse combinazioni, nel presente lavoro ci si è soffermati sull'analisi dei campioni della batteria A e D caratterizzati da differenti parametri di processo. In Figura 3.5 si mostrano le piattaforme A e D mentre in Tabella 3.3 sono raccolti i parametri impostati nella macchina DED per entrambe le batterie di campioni.

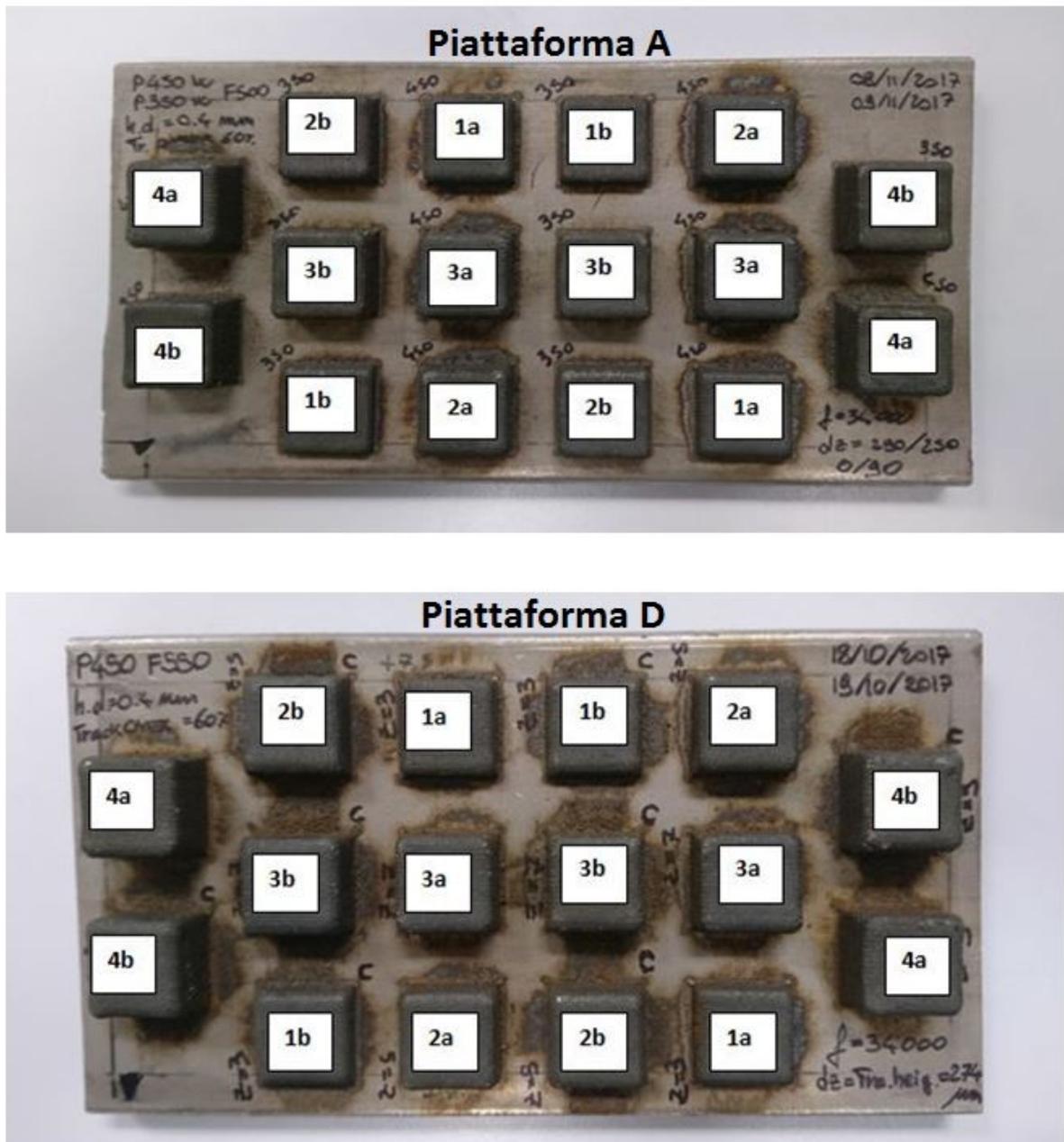


Figura 3.5: Immagine relativa ai campioni delle piattaforme A e D.

Campione [Piattaforma A]	P [W]	F [mm/min]	dz%	raster angle	contour	Altezza finale nominale [mm]
1a	450	550	100%	0/90	no	3
2a	450	550	100%	0/90	no	5
3a	450	550	100%	0/90	no	7
4a	450	550	100%	0/90	no	9
1b	450	550	90%	0/90	yes-normal	3
2b	450	550	90%	0/90	yes-normal	5
3b	450	550	90%	0/90	yes-normal	7
4b	450	550	90%	0/90	yes-normal	9

Campione [Piattaforma D]	P [W]	F [mm/min]	dz%	raster angle	contour	Altezza finale nominale [mm]
1a	450	500	100%	0/90	no	3
2a	450	500	100%	0/90	no	5
3a	450	500	100%	0/90	no	7
4a	450	500	100%	0/90	no	9
1b	350	500	100%	0/90	no	3
2b	350	500	100%	0/90	no	5
3b	350	500	100%	0/90	no	7
4b	350	500	100%	0/90	no	9

Tabella 3.2: Parametri di processo relativi alla Piattaforma A e D.

Nomenclatura

P: potenza laser

F: velocità di scansione

dz: spessore nominale dello strato durante la costruzione

raster angle: angolo di deposizione di un layer

contour: bordi di ogni parte realizzata

normal contour: per ogni strato, il contorno viene depositato prima del riempimento

3.4 Caratterizzazione dei campioni

I campioni in acciaio inossidabile austenitico AISI 316L sono stati caratterizzati in termini di porosità, percentuale di ossidi ed analisi microstrutturale presso i laboratori DISAT del Politecnico di Torino. Le prove di microdurezza e le analisi inerenti il comportamento dei campioni all'esposizione alla nebbia salina sono, invece, state eseguite nella sede di Alessandria.

3.4.1 Analisi della porosità e dell'ossidazione

Per eseguire le analisi della porosità si è seguita la seguente procedura:

- taglio trasversale dei campioni;
- lucidatura;
- osservazione al microscopio ottico;
- analisi della porosità.

Le fasi vengono descritte in maniera più esaustiva di seguito.

Il primo passo da compiere è quello del taglio, operazione che consente di separare i campioni dagli altri all'interno della piattaforma e di dividerli ognuno in metà lungo la direzione trasversale. Per realizzare ciò è stata utilizzata una troncattrice "Remet TR 100S" (Figura 3.6):



Figura 3.6: Troncattrice Remet TR 100S.

È una macchina utensile dotata di un motore elettrico che permette la rotazione di una lama a disco in cermet. È provvista, inoltre, di ugelli per l'immissione di liquido refrigerante e lubrificante sul punto di contatto lama - campione in modo da raffreddare il disco ed asportare materiale generato dal taglio così da diminuire la formazione di scintille. I campioni alloggiavano in un opportuno sistema e sono mantenuti in posizione da apposite morse.

Successivamente si è proceduto con la lucidatura dei campioni, fase che permette di ottenere una superficie lucida che brilla di luce riflessa. Con questa fase si possono rimuovere i residui dovuti alla fase di troncamento fino a pervenire ad una superficie con una rifinitura superficiale a specchio. Si è proceduto posizionando la superficie dei campioni su un disco rotante dotato di carta abrasiva di grana progressivamente minore in modo da aumentare il grado di rifinitura superficiale. Si sono utilizzate carte abrasive al carburo di silicio con granulometria progressiva da 800 fino a 4000, successivamente per ottenere la superficie lucidata a specchio ci si

è serviti di opportuni panni in cotone sui quali è stata cosparsa una specifica pasta diamantata con particelle da 3 ed 1 micron ed un lubrificante DP - blu. Durante il processo di lucidatura il disco rotante è irrorato di acqua tramite un piccolo rubinetto posto su di esso in modo da evitare un eccessivo riscaldamento e per "catturare" i frammenti di materiale che si creano. I campioni sono ruotati di 90° ad ogni passaggio per migliorare la rifinitura superficiale. A lucidatura ultimata, i campioni sono stati lavati con acqua e successivamente con etanolo ed infine asciugati tramite aria compressa.

A preparazione ultimata, i campioni sono pronti per essere osservati al microscopio. È stato utilizzato un microscopio ottico LEICA DMI 5000 (Figura 3.7), una volta impostata la corretta condizione in termini di fuoco, sono state scattate molteplici immagini in direzione orizzontale e verticale sulla superficie del campione.



Figura 3.7: Microscopio ottico LEICA DMI 5000.

Per potere analizzare la porosità delle sezioni dei campioni in acciaio AISI 316L è stato utilizzato il software ImageJ, un programma informatico di elaborazione digitale di immagini. È necessario innanzitutto caricare le immagini scattate al microscopio, impostare il corretto formato d'immagine e successivamente rimuovere eventuali imperfezioni dovute ad una non perfetta lucidatura o ad una pulitura non del tutto esaustiva. Una volta operata questa procedura si sfrutta la funzione "Threshold" che permette di evidenziare le porosità che vengono colorate di rosso, di seguito tramite la funzione "Analyze" è possibile ottenere una tabella che riporta la percentuale di porosità.

Le analisi sono state realizzate su un diverso numero di immagini con un ingrandimento di 100 X a seconda dell'altezza del campione considerato: sono state raccolte 21 immagini per i campioni aventi un'altezza nominale finale pari a 3 mm, 28 per i campioni da 5 mm, 35 per quelli da 7 mm ed infine 42 immagini per i campioni alti 9 mm. Per ogni campione sono state scattate 7 foto della superficie lungo la stessa altezza. Sono state anche scattate immagini ad ingrandimenti maggiori (500 X) per effettuare, invece, un'analisi circa l'ossidazione che si verifica sulla superficie del campione.

3.4.2 Caratterizzazione microstrutturale

Le prove di caratterizzazione microstrutturale sono state eseguite esclusivamente su i campioni 4a della piattaforma A e 4a e 4b delle piattaforme D, ovvero quelli aventi altezza pari a 9 mm. Per poter osservare alcune caratteristiche quali forma e la dimensione dei grani, inclusioni ed orientazioni microstrutturali è necessario realizzare un attacco chimico sulla superficie dei campioni. In questo caso è stata utilizzata una soluzione di cloruro rameico ovvero la soluzione Kalling composta da acido cloridrico, cloruro rameico ed alcol etilico al

95%. I campioni sono stati immersi in un becher contenente la soluzione per pochi secondi (non oltre 5 secondi), una volta terminato l'attacco che permette di colorare la ferrite lasciando inalterata l'austenite, si è interrotta l'azione del reagente passando i campioni sotto un getto di acqua corrente e successivamente li si è asciugati tramite un getto di aria calda (asciugacapelli). Una volta terminata quest'operazione, sono state scattate alcune immagini tramite l'utilizzo del medesimo microscopio ottico LEICA DMI 5000.

3.4.3 Prove meccaniche - Microdurezza

Le prove di durezza Micro-Vickers sono state realizzate utilizzando il micro-Vicker indentatore Leica VMHT (Figura 3.8) disponibile nella sede del Politecnico ad Alessandria:



Figura 3.8: Indentatore micro-Vicker Leica VMHT.

Le prove sono state effettuate sui campioni 4a e 2a della piattaforma A e sui campioni 4a e 4b della piattaforma D; per migliorare la planarità della superficie i campioni sono stati inglobati con una resina epossidica rossa e lucidati fino ad una carta abrasiva con granulometria 2400. Per poter stabilire il carico da utilizzare in modo che questo non interferisca con la misura e non la influenzi, è stata realizzata una curva di taratura utilizzando carichi sempre più elevati. Inizialmente si è applicato un carico di 25gf, successivamente si è aumentato il carico in maniera progressiva: 50gf, 100gf, 200gf, 500gf, 1000gf. Le misure sono state effettuate lungo la direzione orizzontale dato che risulta essere quella meno sensibile ai fenomeni che intercorrono durante i processi di costruzione fino all'ottenimento di un andamento costante della durezza. In Figura 3.9 si riporta in grafico quanto detto.

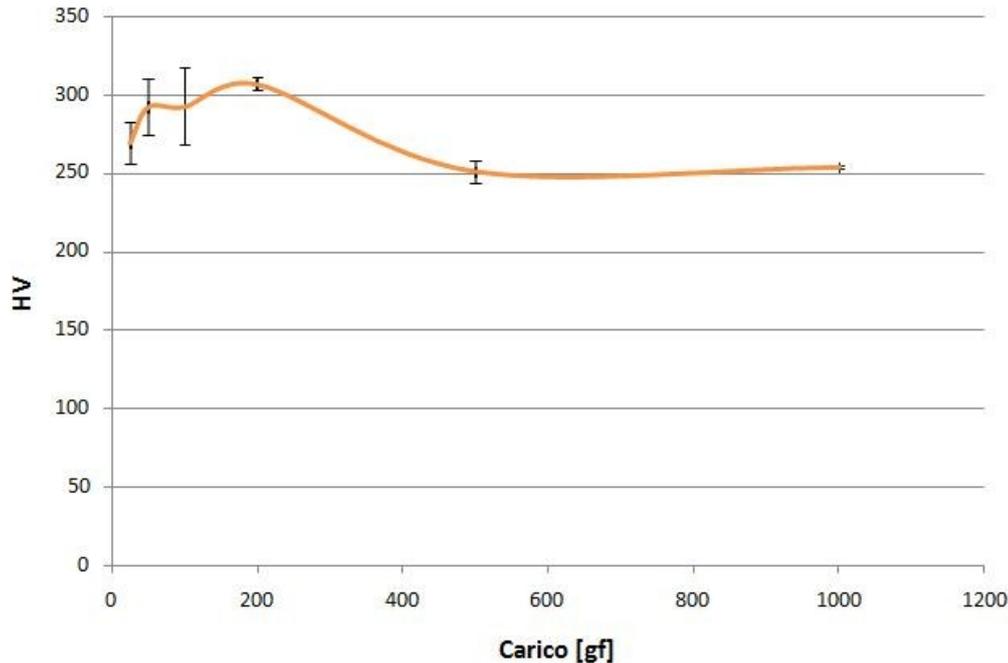


Figura 3.9: Taratura microdurometro per poter trovare il valore di carico in gf necessario.

Come si evince dal grafico, applicando carichi uguali o superiori a 500 gf, le indentazioni restituiscono valori di durezza stabili, e dalla ridottissima incertezza. Per questa ragione, le successive prove sono state realizzate utilizzando un carico di 500 gf applicato per 15 secondi. I valori di micro - durezza sono stati ottenuti tramite un software di analisi di immagine compilato in ambiente Labview realizzato internamente al politecnico di Torino. Tale software, noto il carico applicato, misura automaticamente le diagonali delle impronte e le converte di valori di durezza Vickers (HV).

3.4.4 Resistenza alla corrosione - Nebbia salina

Per verificare la resistenza dei campioni ai fenomeni di corrosione si sono realizzate delle prove in nebbia salina nella sede di Alessandria del Politecnico di Torino. La prova in nebbia salina è un test standardizzato utilizzato per verificare che un prodotto sia conforme a determinate specifiche qualitative o per raccogliere informazioni sulla sua resistenza a corrosione in questo tipo di ambiente. Il test consiste nel disporre i campioni in un'apposita camera all'interno della quale viene nebulizzata la soluzione salina di prova (5% NaCl) ad una temperatura di 35°C. La nebbia prodotta permette di ricreare un ambiente fortemente corrosivo. La soluzione salina da utilizzare deve rispondere a diverse caratteristiche; deve, infatti, essere preparata dissolvendo 5 ± 1 parti di cloruro di sodio, contenente al massimo lo 0,3 % in massa d'impurità, in 95 parti di acqua (ASTM D1193). Gli alogenuri come bromuri, fluoruri e ioduri devono essere presenti in quantità inferiore allo 0,1% in massa, l'ammontare di rame non deve superare gli 0,3 ppm ed inoltre è necessario verificare che non siano aggiunti degli agenti per impedire l'agglomerazione del cloruro di sodio in quanto potrebbero agire come inibitori dei fenomeni corrosivi. Il pH della soluzione salina deve essere tale che una volta nebulizzata all'interno della camera a 35°C si trovi in un range da 6,5 a 7,2.

Le prove sono state realizzate sui campioni 4a provenienti dalla Piattaforma A e sui campioni 4a e 4b dalla piattaforma A e D, ovvero quelli con altezza nominale finale pari a 9 mm. Essi sono stati lucidati con una carta abrasiva con granulometria 800 e posizionati all'interno della camera su un supporto in modo da formare un angolo compreso tra i 15° e i 30° rispetto alla direzione verticale secondo la normativa che vige e non a contatto tra loro. La prova è durata in totale 96 ore; l'insorgenza di fenomeni corrosivi è stata valutata interrompendo la prova ad intervalli di tempo regolare. Successivamente, una volta terminate 48 ore, altri quattro campioni sono stati introdotti in modo da valutare l'effetto della nebbia salina su campioni realizzati modificando alcuni parametri.

Primo fra tutti, al fine di valutare l'impatto dell'atmosfera nella quale i campioni sono stati costruiti sono stati introdotti:

- un campione costruito in atmosfera protettiva tramite una "turkey bag";
- un campione realizzato in atmosfera e protetto con uno "shielding ring";

Entrambe le superfici sono state lucidate con una carta abrasiva di granulometria 800.

Sono stati introdotti, inoltre, le altre due metà disponibili dei campioni 4a e 4b della piattaforma D con differenti gradi di finitura superficiale in modo da capire se questa possa modificare la resistenza a corrosione. Il primo è stato lucidato in maniera molto grossolana utilizzando solamente una carta abrasiva con granulometria 130; il secondo, invece, è stato lucidato a specchio praticando sulla sua superficie il passaggio di tutte le carte abrasive fino al panno di cotone con la pasta diamantata da 1 micron.

Una volta terminati i cicli di prova, i campioni sono stati lavati tramite ultrasuoni ed introdotti in una camera di condizionamento per un'ora a 23°C e con una percentuale di umidità pari al 50%.

Al termine del test, il grado di corrosione dei campioni è stato valutato misurando l'eventuale perdita di peso di questi ultimi con una bilancia di precisione e mediante documentazione fotografica eseguita con il video-microscopio digitale Leica DVM 2000 (Figura 3.10), che non presenta i tradizionali oculari, ma utilizza una fotocamera digitale direttamente collegata ad un Pc per acquisire le micrografie.



Figura 3.10: Microscopio digitale Leica DVM 2000.

4. Risultati e discussione

In questo capitolo si riportano e si discutono i risultati ottenuti durante lo svolgimento dell'attività sperimentale.

4.1 Analisi della porosità

Sono state realizzate delle analisi riguardo alla percentuale di porosità all'interno dei campioni ottenuti tramite DED per valutare se questa sia influenzata dai parametri di processo impostati nella macchina ed in che misura.

L'indagine si è soffermata sull'effetto delle condizioni di percentuale di overlapping, velocità di scansione e di potenza.

Analizzando i vari campioni si è riscontrata la presenza di porosità da processo, caratterizzate da un profilo irregolare, e porosità indotte da gas contraddistinte, invece, da una forma regolare e sferica.

In Figura 4.1 si riportano entrambe le tipologie di porosità:

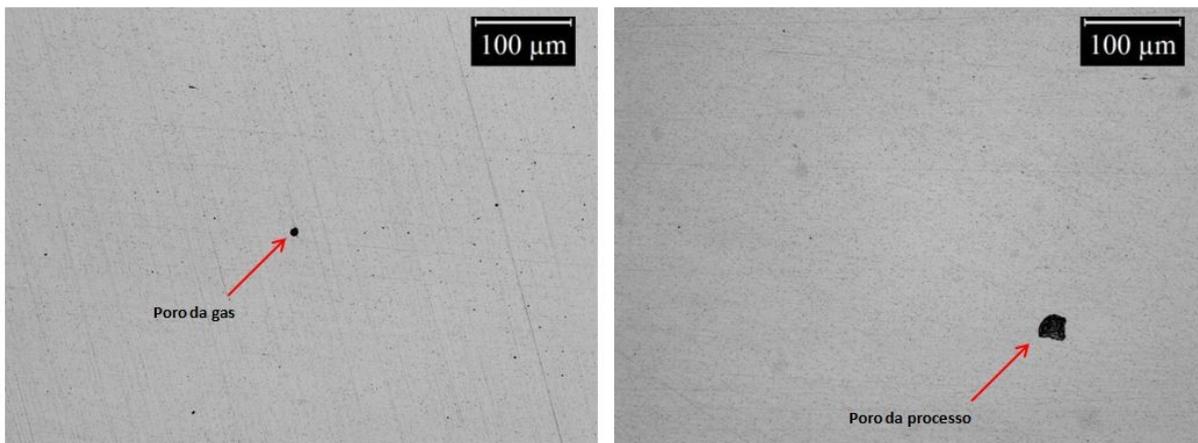


Figura 4.1: Poro indotto da gas nel campione 3a piattaforma A e poro da processo nel campione 2a piattaforma D.

Per ogni batteria di campioni costruiti con combinazioni di parametri differenti, si è calcolata la percentuale di porosità avvalendosi del software ImageJ. Si riportano inizialmente i risultati ottenuti per le diverse batterie per poi svolgere in seguito un confronto complessivo.

I primi campioni ad essere stati analizzati tramite il microscopio ottico sono stati quelli appartenenti alla piattaforma A, costruiti impostando lo stesso valore di potenza laser e di velocità di scansione ma con differente altezza media del singolo layer e perciò con percentuali relative all'overlapping diverse.

Per quanto riguarda i campioni 1a, 2a, 3a e 4a appartenenti alla piattaforma A si è ottenuto il seguente grafico (Figura 4.2).

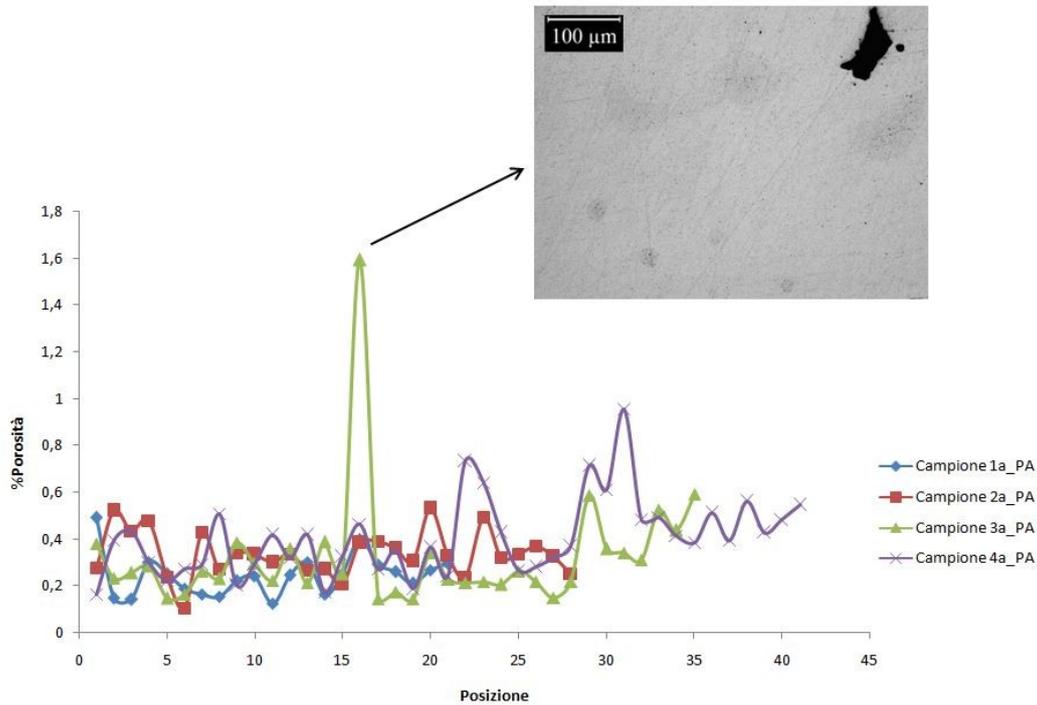


Figura 4.2: Andamento percentuale porosità dei campioni 1a, 2a, 3a, 4a della piattaforma A.

Come si può notare, non si è riscontrato un andamento lineare significativo, ma, piuttosto, si evidenzia un'oscillazione tra valori minimi intorno allo 0,2% e valori massimi di circa 0,7- 0,8%. Il campione 3a mostra un particolare ed inusuale picco pari a 1,593% dovuto alla presenza di un poro di dimensioni abbastanza importanti (riportato in Figura 4.2) probabilmente dovuto ad un non corretto funzionamento dell'intero processo.

In Figura 4.3 si riporta lo stesso tipo di grafico ottenuto, invece, per i campioni 1b, 2b, 3b e 4b della piattaforma A; anche in questo caso non si evince alcun trend bensì un'oscillazione dei valori di percentuale di porosità tra un minimo di 0,05% ed un massimo di 0,45%, valori inferiori rispetto a quelli riscontrati nella batteria precedente.

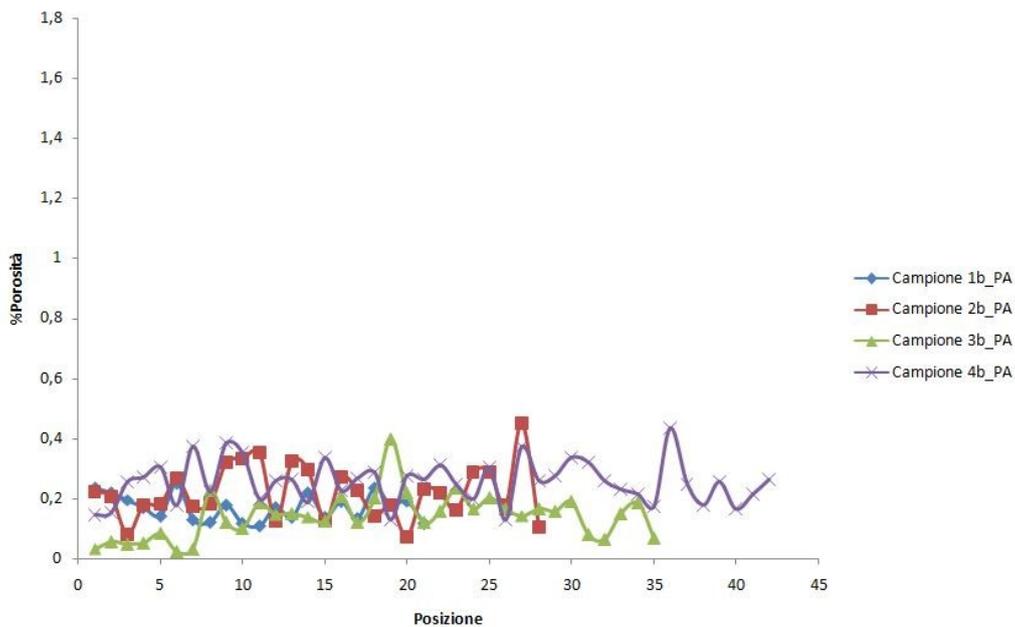


Figura 4.3: Andamento percentuale porosità dei campioni 1b, 2b, 3b, 4b della piattaforma A.

Rispetto ai risultati ottenuti per i campioni di tipo a, l'oscillazione dei valori risulta essere molto più limitata e controllata.

Successivamente sono stati analizzati i campioni appartenenti alla piattaforma D; questi sono stati costruiti con differenti combinazioni di potenza e di velocità di scansione tra loro e rispetto ai precedenti.

Per i campioni di tipo a si è ottenuto il seguente grafico (Figura 4.4):

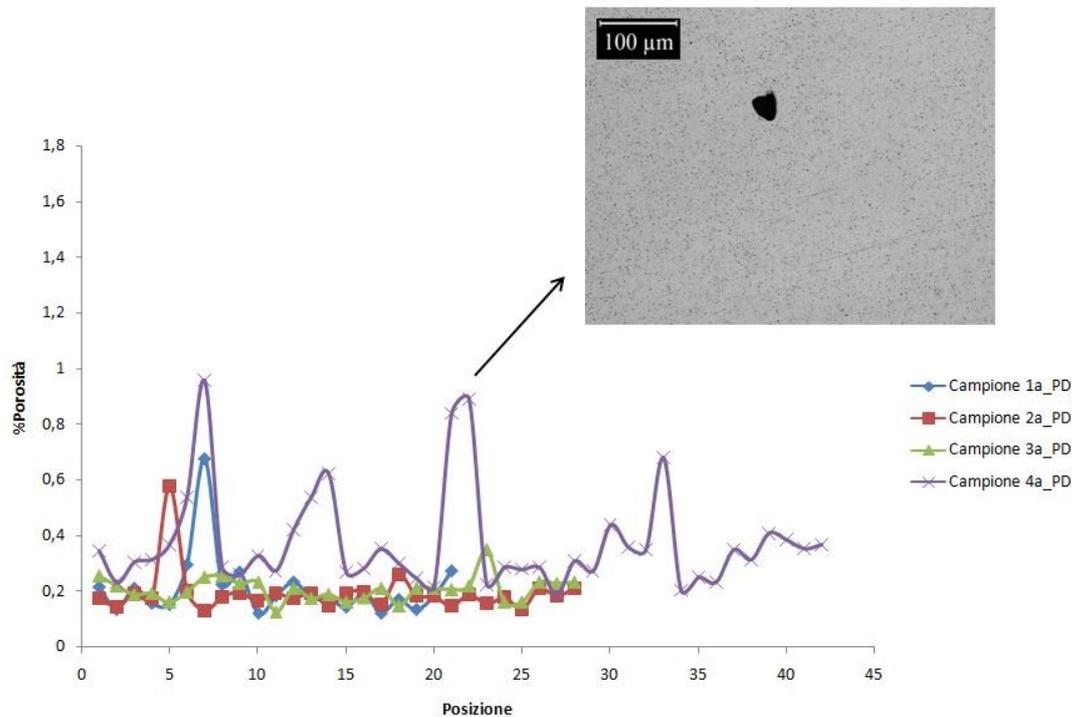


Figura 4.4: Andamento percentuale porosità dei campioni 1a, 2a, 3a, 4a della piattaforma D.

Come si può notare l'andamento dei campioni con altezza nominale finale inferiore è piuttosto regolare e si svolge tra valori 0,2% e 0,3% di porosità con un'eccezione per quanto riguarda il campione 2a che presenta un unico picco di circa 0,6%. Il campione 4a, invece, ovvero quello alto 9 mm, presenta un andamento molto irregolare caratterizzato da numerosi picchi dovuti alla presenza di pori. È stata affiancata al grafico un'immagine rappresentativa della tipologia di pori che si sono riscontrati in corrispondenza dei picchi di percentuale porosità (Figura 4.4). In ogni immagine si è rilevata la presenza di pori di processo caratterizzati da un profilo irregolare aventi dimensioni differenti in ogni picco.

Per i campioni b della piattaforma D si sono riscontrate problematiche durante l'analisi della porosità del campione 2b; infatti è stato possibile realizzare lo studio solamente su 7 immagini ovvero quelle relative alla prima fascia di materiale più prossima alla piattaforma in quanto le restanti parti mostravano evidenti e numerosi difettosità difficilmente distinguibili tra ossidi e pori.

Se si osserva il grafico in Figura 4.5, si evince che anche in questo caso i campioni con altezze pari a 3 e 5 mm mostrano un andamento più regolare caratterizzato da un valore medio di porosità intorno a 0,18-0,19%; risultato molto incoraggiante perché basso; mentre il campione con dimensione lungo z maggiore mostra nuovamente un andamento più irregolare caratterizzato da massimi più elevati e conseguentemente da un valore medio di percentuale di porosità più importante. Anche il campione 3b alto 7 mm presenta un andamento irregolare con alcuni picchi tra 0,3-0,35% ma in modo più contenuto.

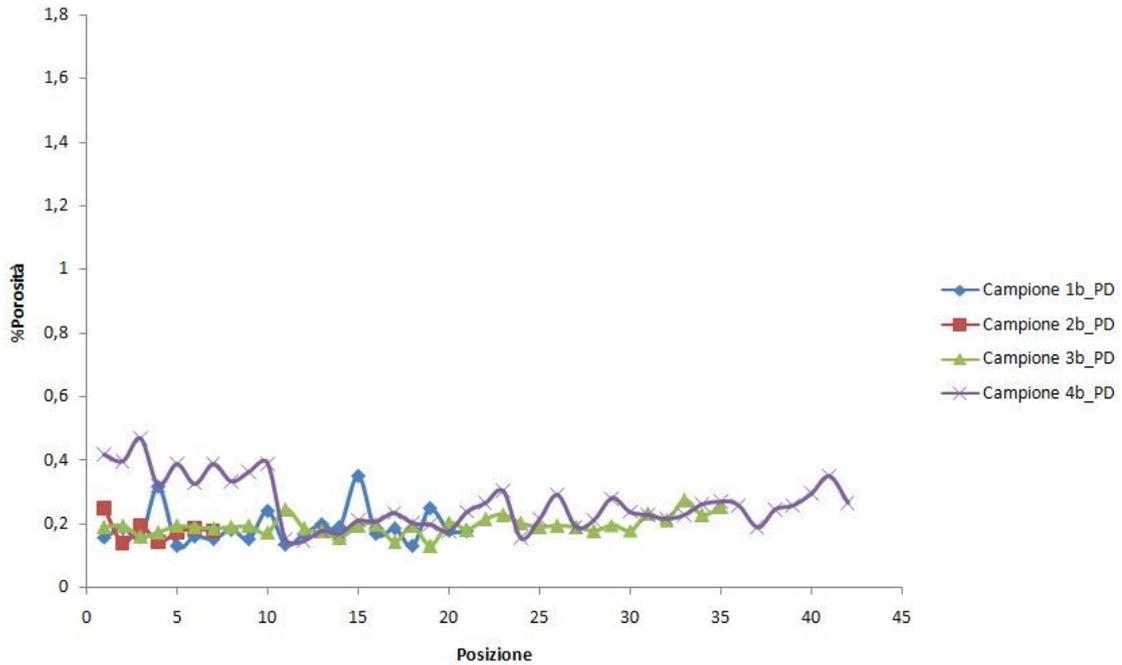


Figura 4.5: Andamento percentuale porosità dei campioni 1b, 2b, 3b, 4b della piattaforma D.

In questi termini la valutazione dell'influenza dei parametri di processo sulla porosità dei campioni è di difficile interpretazione; per questa ragione si è realizzata la media della percentuale di porosità per ogni campione e successivamente si è pervenuti ad un valore medio per ogni batteria di campioni. In tutte queste operazioni si è introdotta anche la funzione di deviazione standard.

I risultati ottenuti sono raccolti nella Tabella 4.1 di seguito riportata.

Campione	P[W]	F[mm/min]	dz%	contour	%Porosità media	Deviazione standard
1a_PA	450	550	100%	no	0,244	0,089
2a_PA	450	550	100%	no	0,338	0,097
3a_PA	450	550	100%	no	0,324	0,250
4a_PA	450	550	100%	no	0,406	0,165
					0,328	0,150
1b_PA	450	550	90%	sì	0,170	0,045
2b_PA	450	550	90%	sì	0,220	0,090
3b_PA	450	550	90%	sì	0,140	0,075
4b_PA	450	550	90%	sì	0,256	0,072
					0,197	0,070
1a_PD	450	500	100%	no	0,211	0,118
2a_PD	450	500	100%	no	0,193	0,080
3a_PD	450	500	100%	no	0,207	0,043
4a_PD	450	500	100%	no	0,374	0,181
					0,246	0,106
1b_PD	350	500	100%	no	0,189	0,057
2b_PD	350	500	100%	no	0,181	0,037
3b_PD	350	500	100%	no	0,195	0,020
4b_PD	350	500	100%	no	0,265	0,080
					0,208	0,051

Tabella 4.1: Dati relativi alla percentuale di porosità media dei campioni.

Nell'istogramma di seguito (Figura 4.6) si riporta in grafico quanto ottenuto:

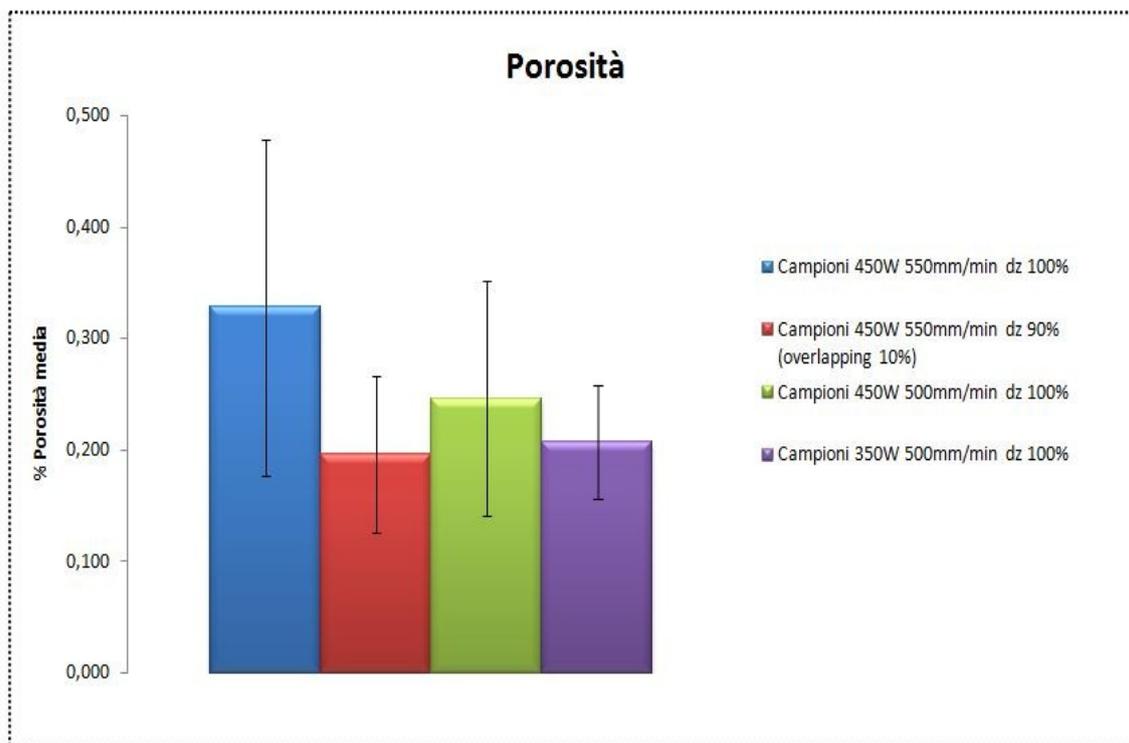


Figura 4.6: Valori porosità media per le diverse batterie di campioni.

Se si confrontano i valori raggiunti dalle prime due batterie di campioni, ovvero quelli appartenenti alla piattaforma A, si può notare che i primi quattro campioni presentano una porosità più elevata. I campioni in esame sono stati realizzati impostando le medesime condizioni di potenza laser e di velocità di scansione; ciò che è stato modificato durante la costruzione è, invece, la realizzazione del contour, effettuata solamente sui campioni di tipo b della piattaforma A, ed il valore di dz% ovvero lo spessore nominale dello strato.

Per i campioni di tipo a, il dz% è pari a 100%, per quelli di tipo b 90%, ciò significa che quest'ultimo corrisponde al 90% dell'altezza media relativa del single layer dei campioni di tipo a e perciò con un overlapping lungo la direzione z pari al 10%. La potenza laser è stata mantenuta inalterata e conseguentemente nel caso del layer più fine una certa porzione dell'energia del fascio laser è stata impiegata nella rifusione dello strato precedentemente depositato.

Probabilmente la realizzazione dei contorni dei campioni precedentemente alla costruzione del fill ha un effetto stabilizzante e conduce all'ottenimento di campioni più densi.

La porosità media dei campioni di tipo a costruiti impostando un'altezza del layer maggiore è pari a 0,328%, mentre quella relativa ai campioni di tipo b ottenuti con un layer caratterizzato da dimensioni inferiori è minore, precisamente equivale a 0,197%. La medesima tipologia di correlazione è stata riscontrata dagli studiosi A.N. Chatterjee et al. [9] durante la caratterizzazione di campioni di acciaio a basso tenore di carbonio realizzati tramite Selective Laser Melting.

Questa correlazione può essere conseguenza del fatto che impostando uno spessore dello strato maggiore, la penetrazione del fascio laser lungo l'intera altezza del layer può risultare difficoltosa e, quindi, può essere causa di una non completa fusione delle particelle di metallo portando così alla creazione di pori [9].

Quando la polvere interagisce con il fascio laser ed inizia a fondere, a causa dell'elevata tensione superficiale tende a formare bolle sferiche di liquido [9]. Se, perciò, si mantiene costante la potenza laser ma si modifica lo spessore dello strato si ottengono bolle di liquido caratterizzate da dimensioni superiori per valori di dz maggiori e quindi un reticolo di pori più espansi interconnessi [9].

Se ci si concentra sui risultati ottenuti per i campioni appartenenti alla piattaforma D, si può notare che i campioni realizzati impostando una potenza laser maggiore mostrano una percentuale media di porosità più elevata rispetto a quella ottenuta per i campioni di tipo b, in cui la potenza laser è stata fissata ad un valore di 350 W.

La causa potrebbe essere da imputare all'eventuale formazione di pori di keyhole. Impostando una potenza elevata, infatti, si può generare una pozza di fusione molto estesa caratterizzata da una dimensione lungo la direzione z molto elevata che potrebbe causare il collasso di una porzione superiore della pozza intrappolando dei vuoti che risulteranno in porosità (Figura 4.7).

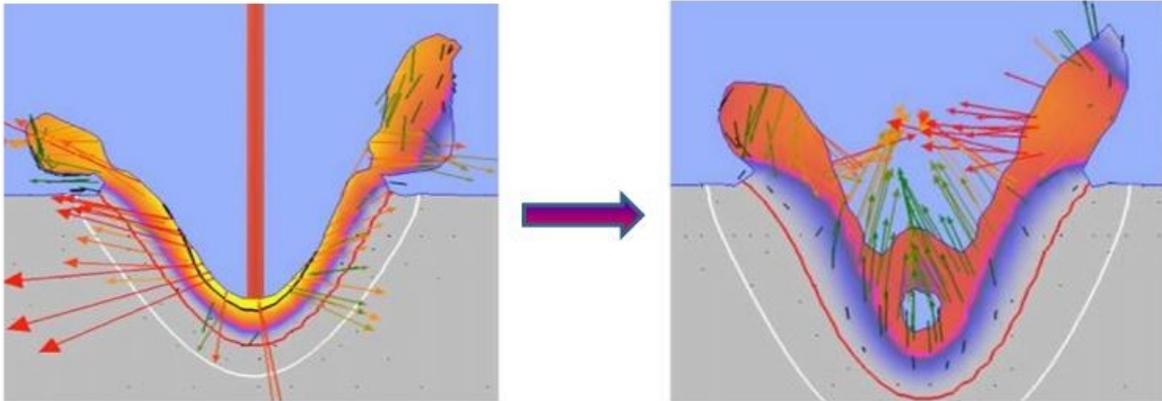


Figura 4.7: Immagine rappresentativa del fenomeno di formazione di pori keyhole [34].

Confrontando tutte le tipologie di campioni, si nota che a livello di densità i campioni più performanti sono quelli di tipo b sia della piattaforma A e di quella D. Nel primo caso, infatti, grazie alla costruzione tramite strati caratterizzati da uno spessore minore, le condizioni di processo risultano essere più stabili e perciò conducono alla formazione di una quantità inferiore di pori. Il secondo caso, invece, l'impiego di una potenza inferiore ha permesso di evitare il verificarsi di fenomeni "turbolenti" garantendo un grado di densità migliore.

4.2 Analisi dell'ossidazione

Le superfici dei campioni analizzati sono caratterizzate dalla presenza di particelle di ossido. Durante la costruzione degli strati progressivi, infatti, si verifica l'interazione tra la portata di polveri ed il fascio laser e la temperatura raggiunge valori molto elevati sfiorando picchi di circa 2000°C [14]. Il raggiungimento di temperature così elevate induce la formazione e la dispersione di inclusioni non-metalliche all'interno della matrice di acciaio 316L.

Lo scopo ultimo è quello di indagare l'effetto delle condizioni di processo sulle caratteristiche qualitative e quantitative delle particelle di ossido che si formano e, se presenti, di rinvenire possibili correlazioni.

In Figura 4.8, si riportano due immagini relative alla superficie ossidata dei campioni 4a e 4b della piattaforma A. Questi campioni sono stati realizzati con le medesime condizioni di potenza laser e velocità di scansione ma con differente spessore dello strato.

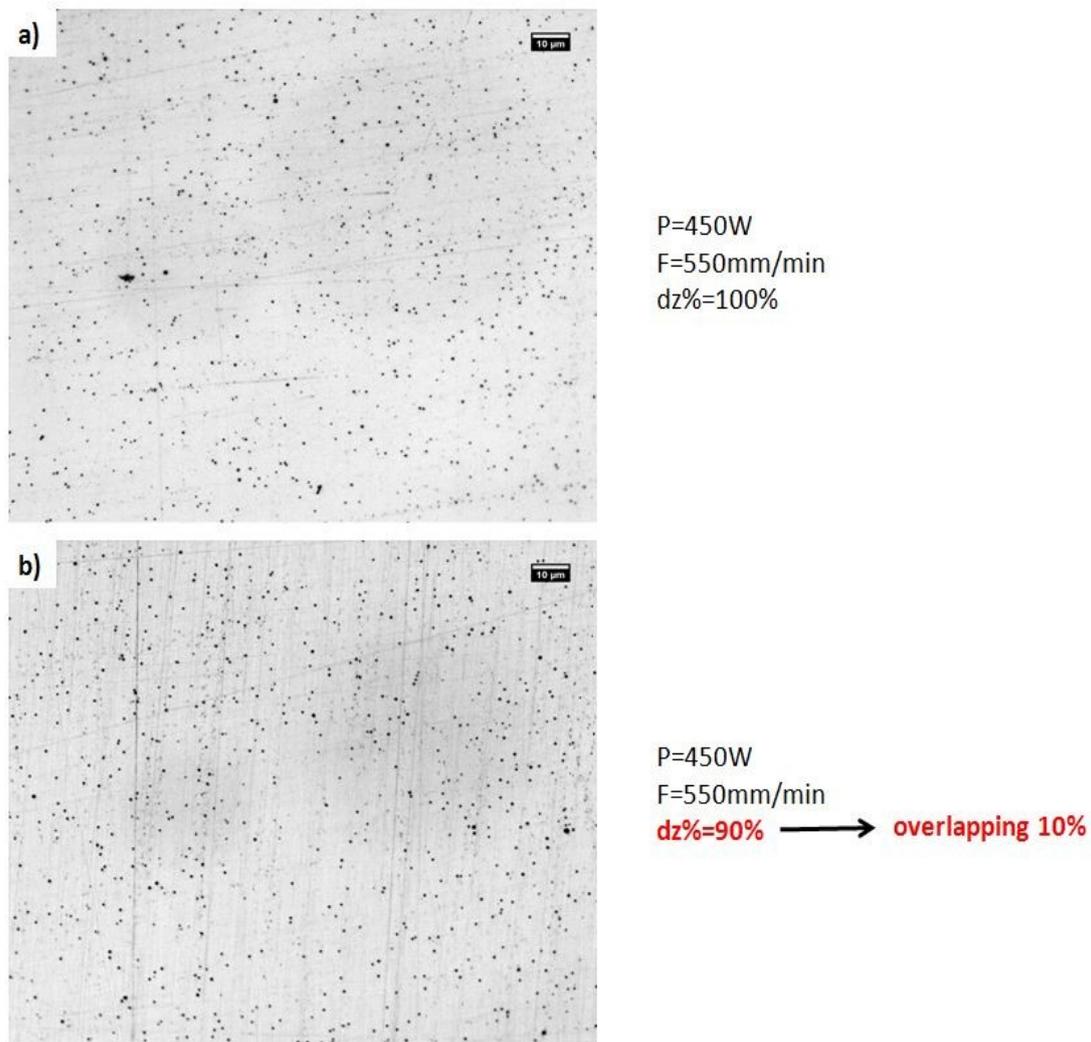


Figura 4.8: Ossidi sulla superficie del campione a) 4a_PA e del campione b) 4b_PA.

Osservando la Figura 4.8, è possibile notare che gli ossidi relativi al campione 4b_PA sono caratterizzati da dimensioni maggiori. Il campione 4b_PA è stato realizzato con un overlapping del 10% lungo la direzione z e perciò durante il passaggio del fascio laser si è verificata la rifusione di una porzione di materiale, in questo modo la temperatura del sistema è stata elevata per un lasso di tempo maggiore favorendo, così, la crescita degli ossidi. Ciò ha avuto un effetto anche sulla percentuale di ossidi registrata: infatti se si considera la percentuale di ossidi media calcolata per la batteria di campioni di tipo a della piattaforma A e quella relativa ai campioni b della piattaforma A si può notare che i secondi raggiungono livelli di ossidazione più elevati come mostrato nell'istogramma in Figura 4.9 e in Tabella 4.2.

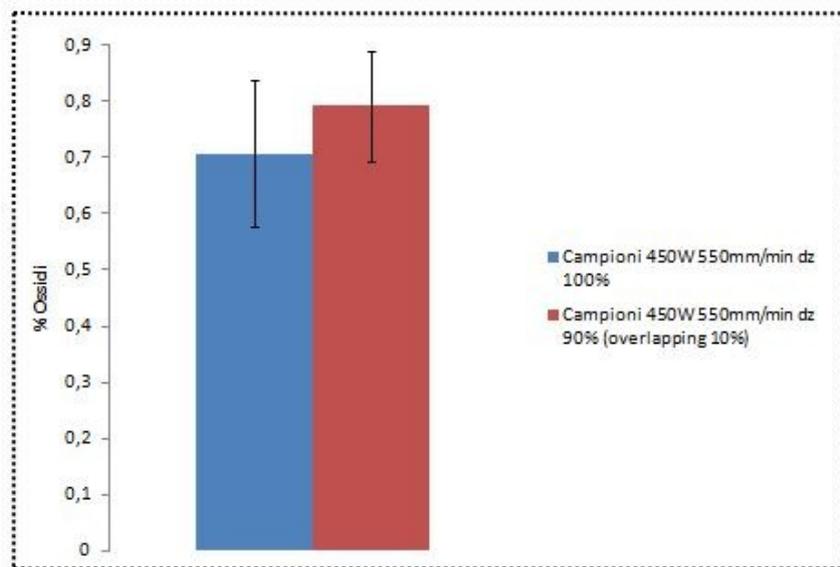


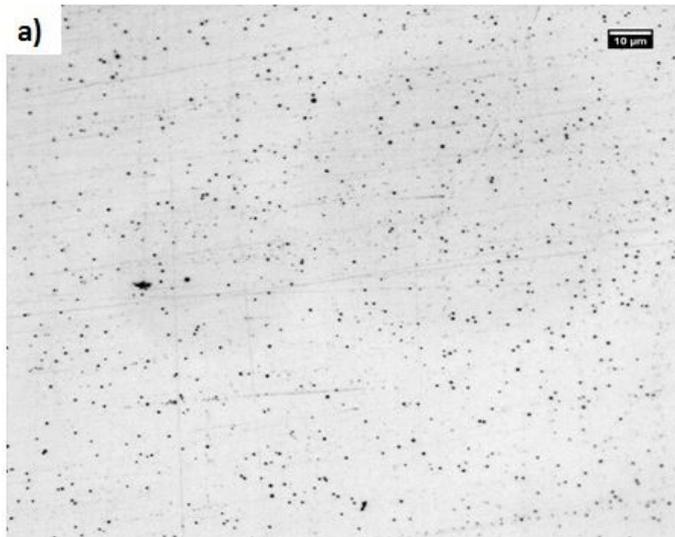
Figura 4.9: Istogramma relativo alla percentuale di ossidi per i campioni a della piattaforma A (rettangolo blu) e per i campioni b della piattaforma A (rettangolo rosso).

Campioni	P[W]	F[mm/min]	dz%	contour	%Ossidi media	Deviazione standard
Tipologia a Piattaforma A	450	550	100%	no	0,707	0,130
Tipologia b Piattaforma A	450	550	90%	sì	0,792	0,099

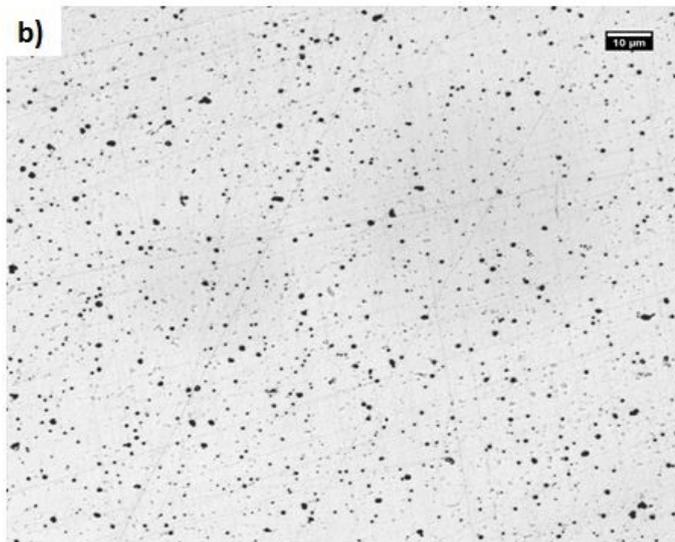
Tabella 4.2: Percentuale di ossidi dei campioni tipologia a e b della piattaforma A.

Successivamente si è analizzato l'effetto della velocità di scansione impostata sulla dimensione e sulla distribuzione degli ossidi.

Osservando la Figura 4.10 è evidente come gli ossidi dei campioni realizzati con un valore di velocità di scanning inferiore siano caratterizzati da dimensioni superiori rispetto ai campioni realizzati con una velocità di scansione pari a 550 mm/min.



P=450W
F=550mm/min
dz%=100%



P=450W
F=500mm/min
dz%=100%

Figura 4.10: Ossidi presenti sulla superficie del campione a) 4a_PA e del campione b) 4a_PD.

Diminuire la velocità di scansione significa aumentare il tempo di interazione tra le polveri ed il fascio laser e perciò aumentare il tempo durante il quale la temperatura è molto elevata; in questo modo la crescita degli ossidi è favorita; infatti, come si può osservare dalla Figura 4.10, gli ossidi presenti sulla superficie del campione realizzato con una velocità di scansione inferiore ($F=500$ mm/min) sono caratterizzati da dimensioni più elevate e da una forma più irregolare.

Aumentando il tempo di interazione tra il materiale ed il fascio laser non solo è favorita la crescita degli ossidi ma anche il fenomeno di ossidazione. La percentuale media di ossidi per i campioni di tipo a della piattaforma D è pari a 0,779%, superiore a quella registrata per i campioni a della piattaforma A realizzati con una velocità superiore pari a 550 mm/min (0,707%).

In Figura 4.11 ed in Tabella 4.3 si riportano i dati ottenuti per i campioni appartenenti alla piattaforma A ed i campioni a della piattaforma D.

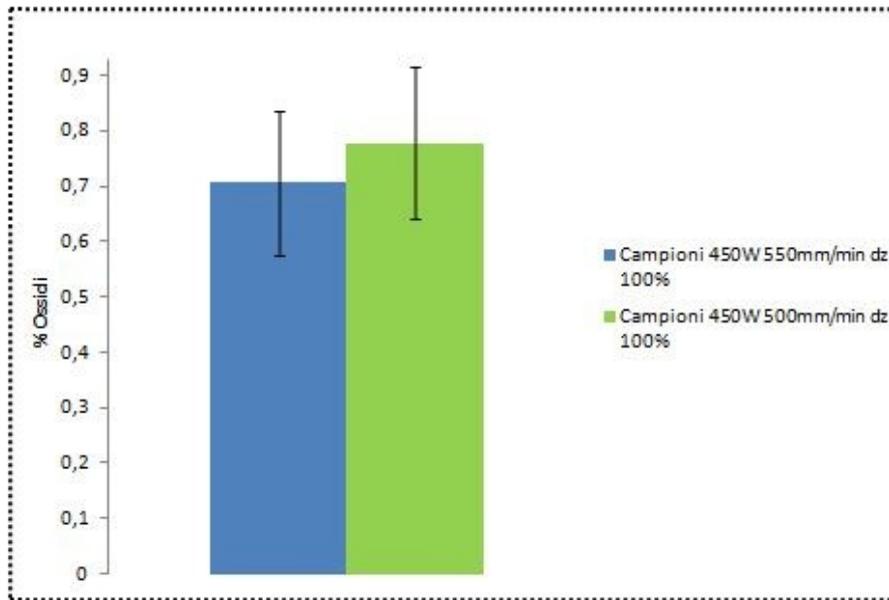


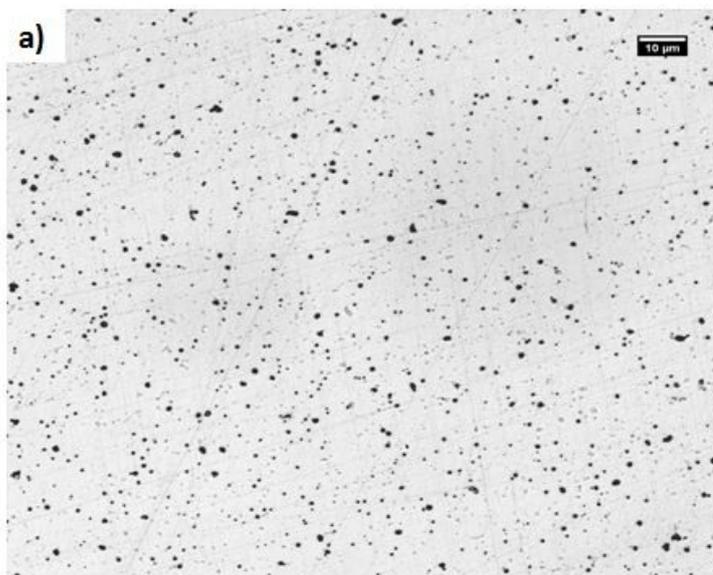
Figura 4.11: Istogramma relativo alla percentuale di ossidi per i campioni a della piattaforma A (rettangolo blu) e per i campioni a della piattaforma D (rettangolo verde).

Campioni	P[W]	F[mm/min]	dz%	contour	%Ossidi media	Deviazione standard
Tipologia a Piattaforma A	450	550	100%	no	0,707	0,130
Tipologia a Piattaforma D	450	500	100%	no	0,779	0,138

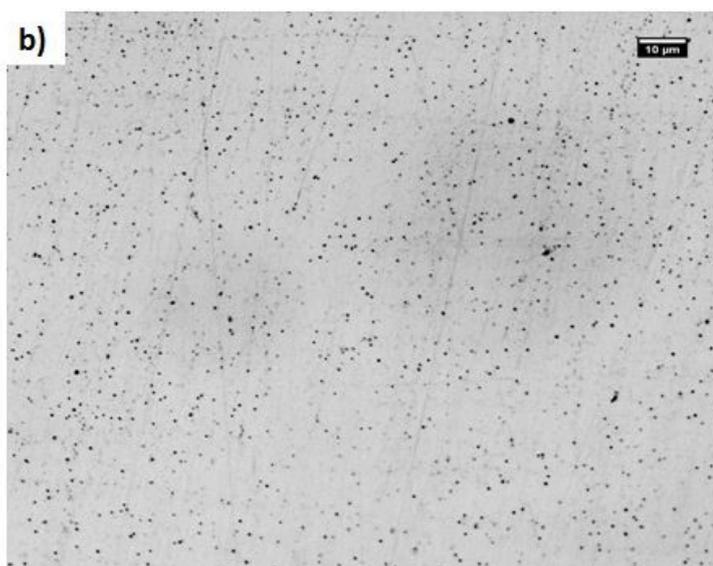
Tabella 4.3: Percentuale di ossidi dei campioni a piattaforma A e a della piattaforma D.

Infine si è analizzato l'effetto della potenza del fascio laser.

Le dimensioni degli ossidi formatosi in condizioni di potenza laser inferiore sono minori (Figura 4.12) rispetto a quelle dei campioni realizzati con una potenza pari a 450 W. Questa riduzione delle dimensioni è dovuta al fatto che diminuendo la potenza del fascio laser si verifica anche una conseguente riduzione dell'apporto energetico per unità di tempo e di spazio; in questo modo l'ossidazione e la crescita degli ossidi è sfavorita a causa delle condizioni di temperatura inferiori.



P=450W
F=500mm/min
dz%=100%



P=350W
F=500mm/min
dz%=100%

Figura 4.12: Ossidi presenti sulla superficie del campione a) 4a_PD e del campione b) 4b_PD.

A differenza degli altri casi esaminati in cui è stata riscontrata la stessa tipologia di correlazioni parametro-dimensione degli ossidi e parametro-distribuzione degli ossidi, qui ciò non è stato rispettato. La percentuale media di ossidi dei campioni b della piattaforma D, infatti, mostra un valore più elevato, seppur di poco, se confrontato con quanto ottenuto per i campioni a della medesima piattaforma.

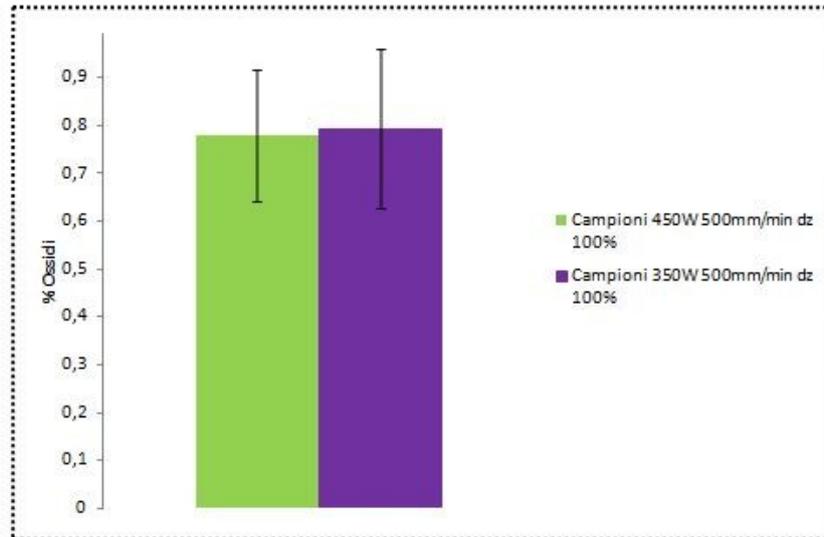


Figura 4.13: Istogramma relativo alla percentuale di ossidi per i campioni a della piattaforma D (rettangolo verde) e per i campioni b della piattaforma D (rettangolo viola).

Campioni	P[W]	F[mm/min]	dz%	contour	%Ossidi media	Deviazione standard
Tipologia a Piattaforma D	450	500	100%	no	0,779	0,138
Tipologia b Piattaforma D	350	500	100%	no	0,793	0,167

Figura 4.14: Percentuale di ossidi dei campioni a e b della piattaforma D.

Come precedentemente affermato, il livello di ossidazione raggiunto dai campioni b della piattaforma D è superiore rispetto a quello caratteristico dei campioni di tipo a (Figura 4.13). La differenza non è elevata, i valori, infatti, discostano l'uno dall'altro per 0,014% (Tabella 4.14).

Questo risultato ha confutato le previsioni e le aspettative. La motivazione di tale comportamento potrebbe risiedere in un eventuale malfunzionamento dello shielding gas durante la costruzione dei campioni b; oppure la spiegazione potrebbe essere correlata al fatto che nel range di parametri di processo considerato l'effetto della variazione della potenza laser non risulta essere preponderante.

In seguito si riporta un grafico (Figura 4.15) al fine di confrontare i livelli di percentuale media di ossidi raggiunti in tutte le casistiche considerate.

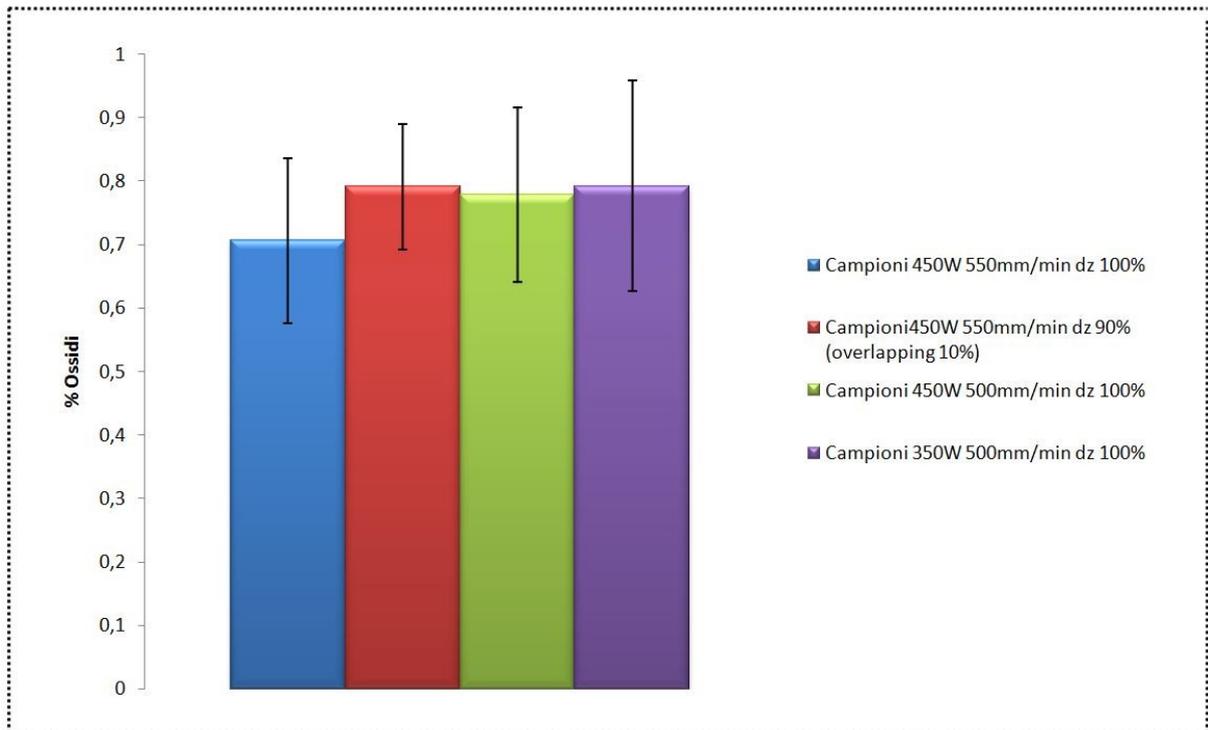


Figura 4.15: Percentuali medie degli ossidi delle quattro batterie di campioni analizzate.

Osservando il grafico in Figura 4.15, è possibile verificare che i campioni caratterizzati da un minor livello di ossidazione sono i campioni di tipo a della piattaforma A. Le restanti batterie di campioni mostrano valori di percentuali medie di ossidi prossimi l'uno all'altro, mentre il primo si discosta di molto. È stato perciò ipotizzato che l'effetto della variazione dello spessore dello strato di costruzione sia molto importante se confrontato con quello di modifica della potenza laser o della velocità di scanning.

4.3 Analisi microstrutturale

In questa fase sono stati analizzati i campioni caratterizzati da un'altezza nominale finale pari a 9 mm. Dopo aver realizzato l'attacco chimico, a causa dell'azione selettiva e della differente velocità di reazione, si è riscontrata la co-presenza di differenti strutture metallografiche. La microstruttura è, infatti caratterizzata da zone scure (ferrite) circondate da regioni di colore più chiaro (austenite), come mostrato in Figura 4.16.

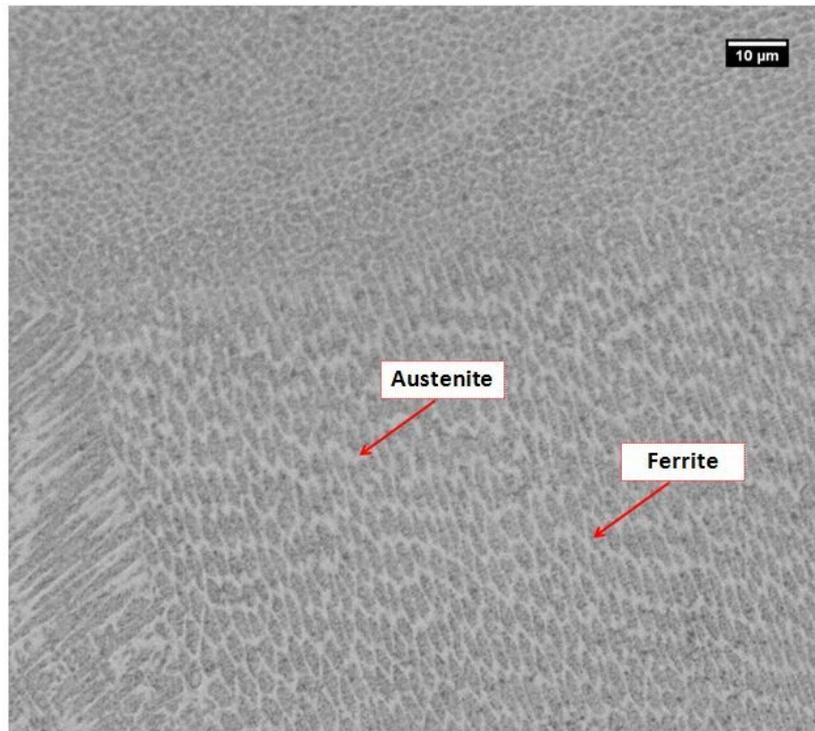


Figura 4.16: Co-presenza delle fasi austenitica e ferritica.

La presenza e la formazione delle fasi ferritiche ed austenitiche durante la solidificazione è confermata dal risultato che si ottiene dal Diagramma di Schaeffler, strumento grafico che permette di individuare, a seguito di una rapida solidificazione, la struttura metallurgica degli acciai inossidabili a temperatura ambiente analizzando la percentuale in peso degli elementi in lega.

A tal fine è stata considerata la composizione chimica delle polveri di acciaio 316L utilizzate per costruire i campioni, riportata in Tabella 4.4 in modo da poter calcolare il valore di cromo equivalente (Cr_{eq}) e quello del nichel equivalente (Ni_{eq}).

Elemento	C	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	P	S	Si	Fe
% in peso	<0,03	17,5- 18,0	<0,50	<2,0	2,25- 2,50	12,5- 13,0	<0,025	<0,01	<0,75	Bal.

Tabella 4.4: Composizione chimica delle polveri utilizzate per la costruzione dei campioni.

Le grandezze Cr_{eq} e Ni_{eq} rappresentano rispettivamente la sommatoria degli elementi ferritizzanti e quella degli elementi austenitizzanti e sono l'ascissa e l'ordinata del Diagramma di Schaeffler. In questo caso si sono ottenuti i seguenti valori: $Cr_{eq} = 21,625$ e $Ni_{eq} = 14,9$; il punto individuato da queste due coordinate è contrassegnato nel Diagramma di Schaeffler di Figura 4.17 con un cerchietto rosa. Come si può notare esso si posiziona nella zona ferrite-austenite con una percentuale della fase ferritica tra 0% in peso e 5% in peso.

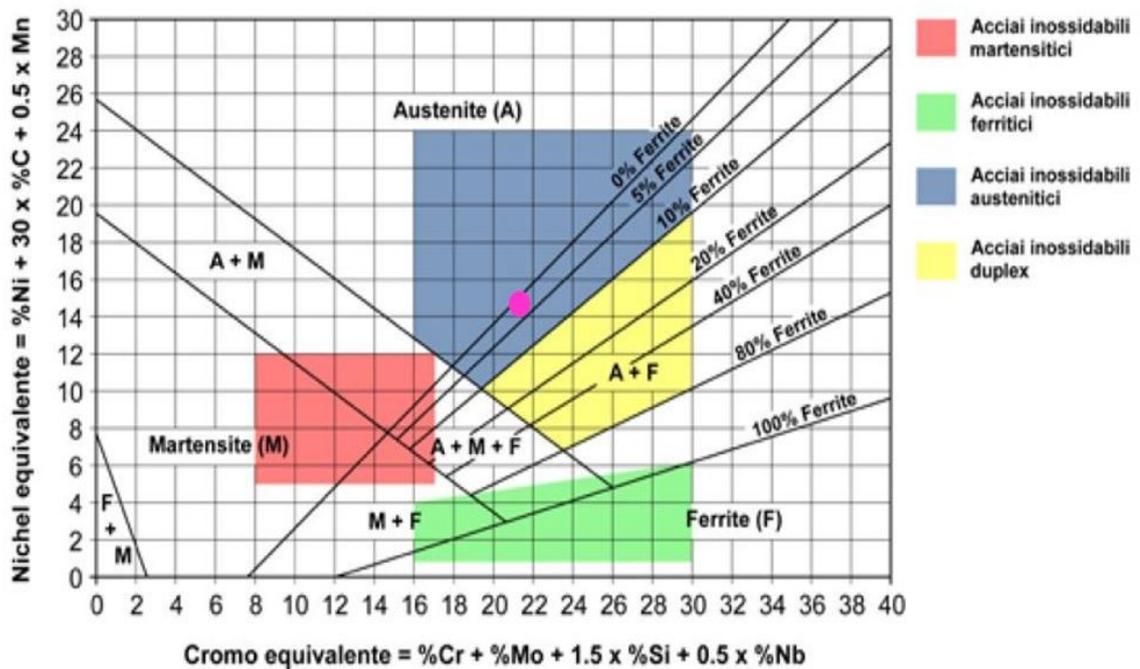


Figura 4.17: Diagramma di Schaeffler con indicazione relativa alla struttura metallica dell'acciaio in questione (cerchio rosa).

Durante la crescita dell'oggetto, la temperatura e le velocità di raffreddamento subiscono delle variazioni e ciò determina la convivenza di differenti microstrutture all'interno dello stesso campione.

In prossimità della piattaforma, grazie all'elevata velocità di solidificazione dovuta al performante smaltimento di calore dato dalla presenza del substrato, è presente una struttura caratterizzata da grani fini equiassici. Allontanandosi dalla piattaforma e soffermandosi sulla zona centrale, si trovano grani caratterizzati da dimensioni maggiori e si formano dendriti a causa della rifusione dovuta al passaggio del fascio laser che rappresenta una stimolazione di tipo termico per la crescita del grano. Questa regione, inoltre, non è prossima alla piattaforma o al contatto con l'atmosfera esterna e perciò il percorso di smaltimento di calore risulta molto più complicato e rallentato, per questo motivo è caratterizzata da una microstruttura grossolana.

A livello della sommità del campione, invece, si torna ad osservare la presenza di grani equiassici abbastanza fini grazie all'elevata perdita di calore per fenomeni di convezione e radiazione che si verificano per il contatto con l'atmosfera esterna.

Questa peculiarità è stata riscontrata per la microstruttura di tutti i campioni analizzati. Di seguito si riportano, quindi, immagini rappresentative delle tre zone sopra discusse osservate per il campione 4a_PD (Figura 4.18).

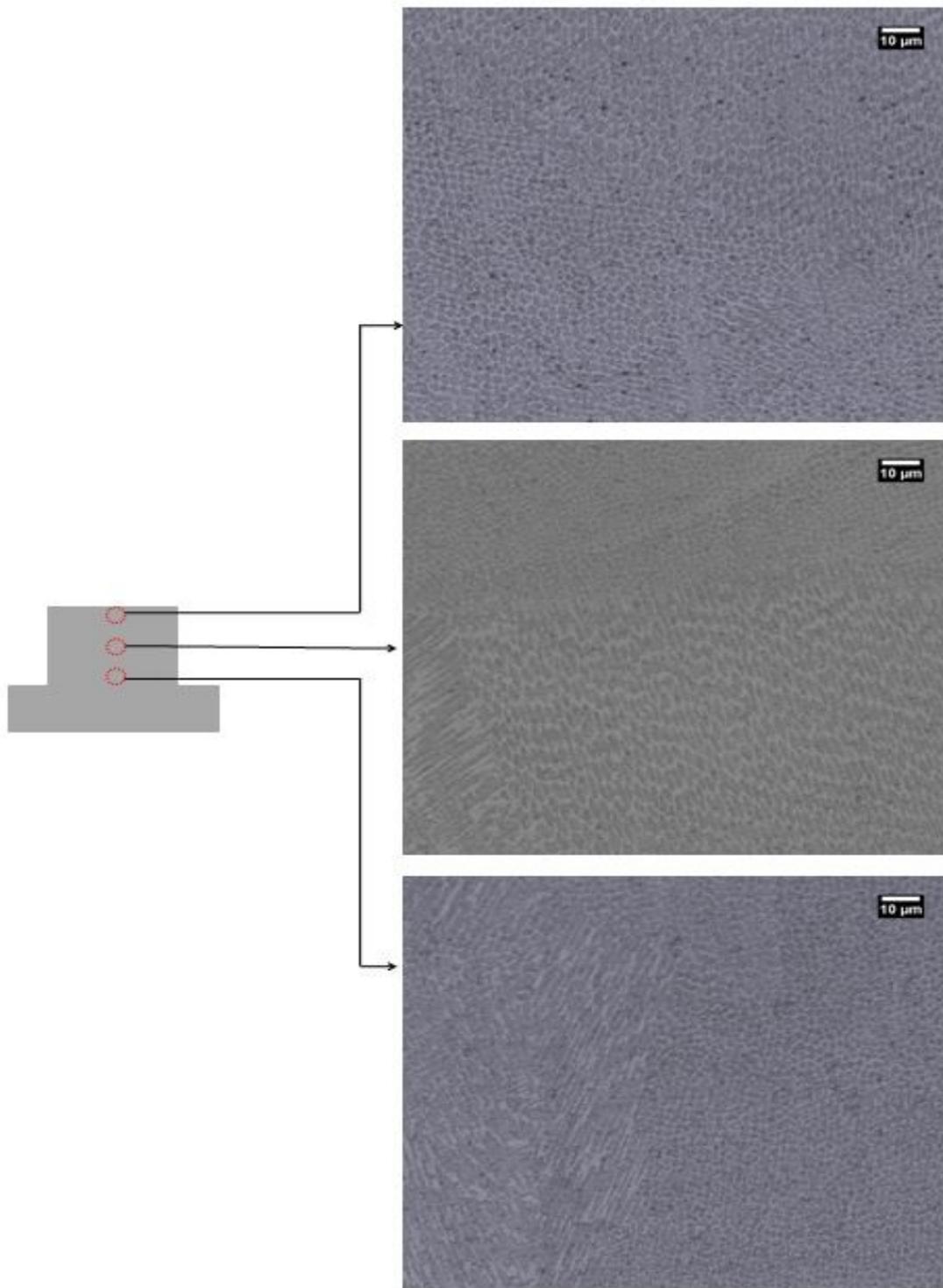


Figura 4.18: Immagini rappresentative della microstruttura della zona prossima alla piattaforma, della zona centrale e della zona in corrispondenza della sommità del campione ad ingrandimento 500X.

Sono state scattate immagini relative alle medesime regioni fino ad ora discusse ma ad un ingrandimento maggiore e sono riportate in Figura 4.19.

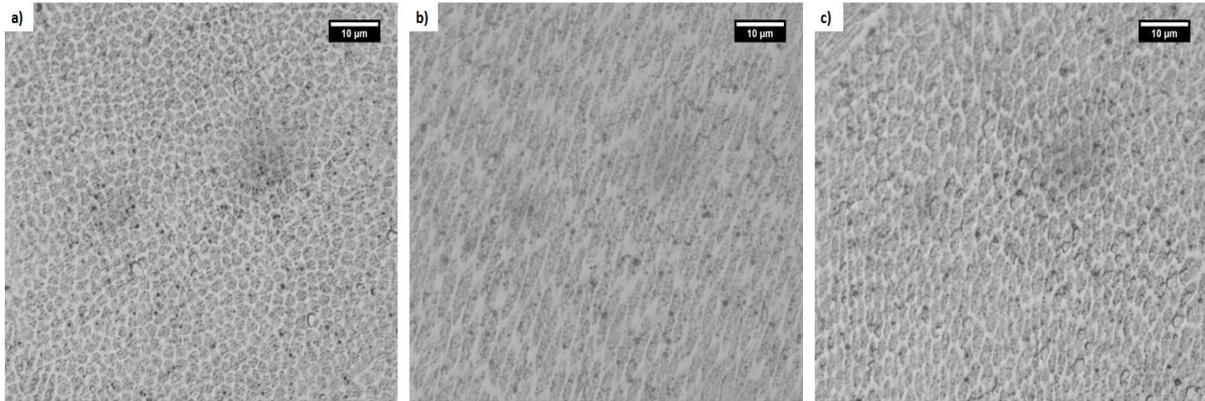


Figura 4.19: Immagini ad ingrandimento 1000X: a) zona prossima a substrato, b) zona centrale, c) zona in sommità.

Osservando Figura 4.19 a) e c), è possibile notare che in prossimità della piattaforma lo smaltimento di calore è più efficace e più rapido rispetto a quanto avviene nella regione più lontana dal substrato: infatti qui i grani equiassici sono caratterizzati da dimensioni superiori.

Successivamente l'analisi si è concentrata sull'effetto dei parametri di processo sulla microstruttura risultante osservando al Microscopio Ottico la regione centrale del campione.

A tal fine, per evidenziare l'effetto della variazione di velocità di scansione sono state analizzate le microstrutture dei campioni 4a_PA e 4a_PD. I campioni sono stati realizzati impostando medesime condizioni di potenza laser ($P=450$ W) ma con valori differenti di velocità di scansione: il primo con $F=550$ mm/min, invece il secondo campione con $F=500$ mm/min. I risultati ottenuti sono riportati in Figura 4.20.

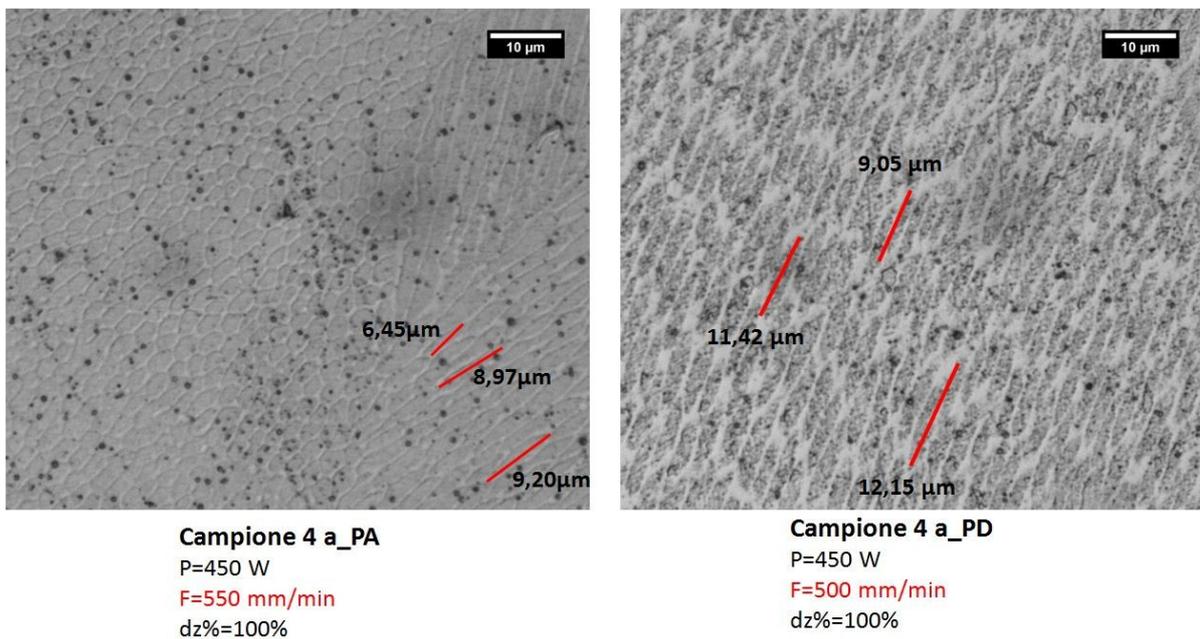


Figura 4.20: Microstrutture campioni 4a_PA e 4a_PD nella zona centrale.

Le dendriti del campione 4a_PD, ovvero quello realizzato da una velocità di scansione minore, sono caratterizzate da una lunghezza maggiore e la microstruttura in generale appare più grossolana se confrontata con quella del campione 4a_PA. Al fine di facilitare il confronto, sono stati misurati alcuni grani colonnari. La media dei grani misurati per il campione 4a_PA è di circa $8,21$ μm , per il campione 4a_PD, invece, è pari a $10,87$ μm .

Questa differenza tra le due medie è conseguenza della riduzione della velocità di scanning. Una velocità di scansione maggiore determina un minor tempo di stazionamento del fascio laser su una stessa porzione di polveri, da ciò ne consegue che l'energia per unità di tempo e di spazio è minore e permette un incremento della velocità di solidificazione.

È stato, in seguito, analizzata l'influenza della potenza del fascio laser osservando i campioni 4a_PD e 4b_PD. Questi sono caratterizzati dalla medesima velocità di scansione (500 mm/min) ma da potenza laser decrescente, infatti, per il campione 4a_PD è stata impostata una potenza pari a 450W mentre per il 4b_PD P=350W.

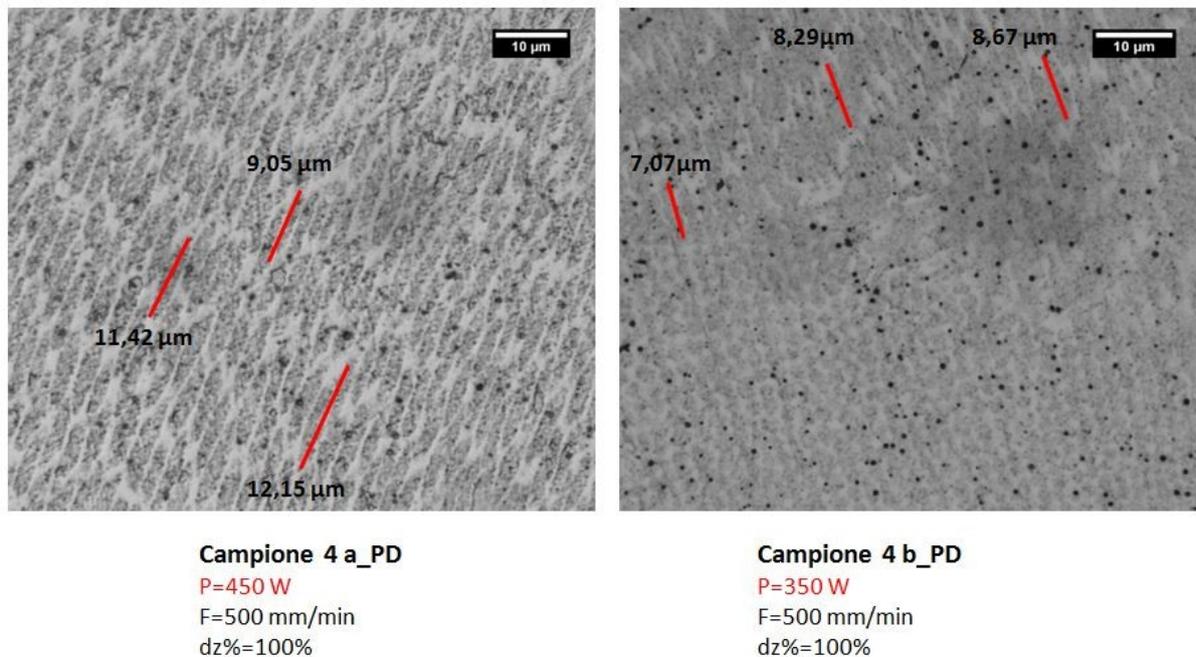


Figura 4.21: Microstruttura campioni 4a_PD e 4b_PD.

In questo caso si nota un effetto opposto come conseguenza della diminuzione della potenza laser rispetto a quello riscontrato con la riduzione della velocità di scansione. Come nel caso precedente, si è calcolata la media della lunghezza di alcuni grani colonnari. Da Figura 4.21 è evidente che i grani del campione 4a_PD sono caratterizzati da una lunghezza maggiore, con una media delle tre misure pari a 10,87 μm; per il campione 4b_PD, invece, 8,01 μm.

La riduzione della potenza laser determina una diminuzione della quantità di energia in gioco per unità di tempo e di spazio e perciò la velocità di raffreddamento e di solidificazione è favorita e ciò si risolve in una microstruttura meno grossolana.

In conclusione, la microstruttura di campioni realizzati tramite DED è caratterizzata da un elevato grado di anisotropia ed è molto influenzata dalle condizioni di parametri di processo.

4.4 *Analisi micro-durezza Vickers*

I test meccanici di micro-durezza Vickers sono stati condotti sui campioni 4a della piattaforma A e 4a e 4b della piattaforma D al fine di poter valutare l'influenza e l'effetto delle condizioni di processo sulle proprietà meccaniche. Per ogni campione si è realizzata una sorta di griglia di misure considerando in totale 27 indentazioni sia lungo la direzione orizzontale sia lungo la verticale come mostrato in Figura 4.22.

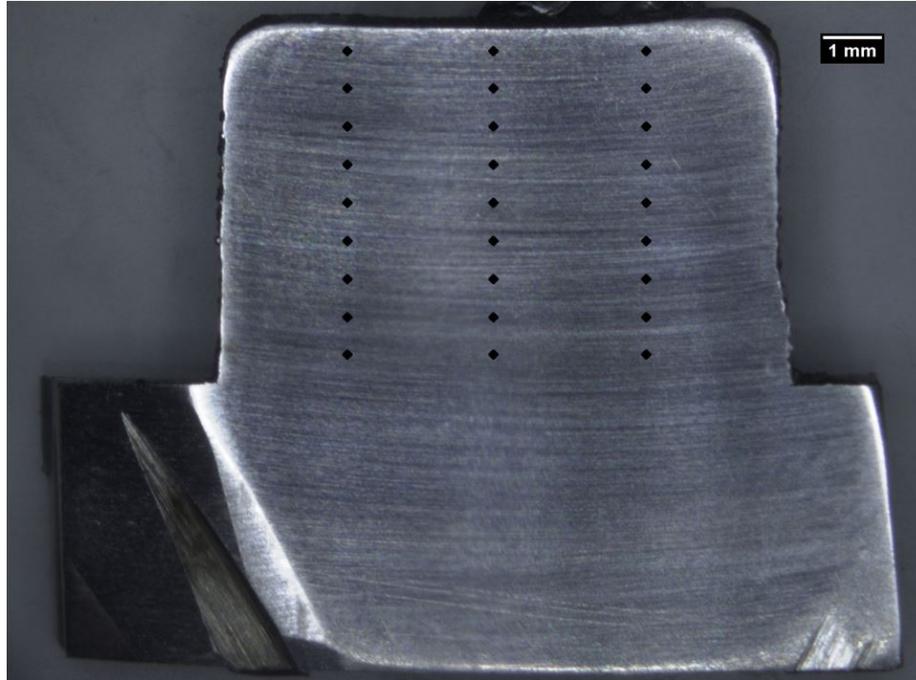


Figura 4.22: Griglia di indentazioni realizzate sui campioni con altezza nominale pari a 9 mm.

È stato, inoltre, analizzato il campione 2a_PA in modo da verificare un'ipotetica correlazione tra l'altezza dei campioni ed i valori di microdurezza raggiunti. Per quest'ultimo campione, avendo dimensioni inferiori, si è realizzata la medesima griglia di indentazioni ma con un totale di 15 misure.

Analizzando i primi due campioni, ovvero il campione 4a della piattaforma A (P=450 W F=550 mm/min) ed il 4a della piattaforma D (P=450 W e F=500 mm/min), si è potuto valutare l'effetto della velocità di scansione, invece, l'influenza della potenza del fascio laser è stata studiata tramite le prove sui campioni 4a (P=450 W F=500 mm/min) e 4b (P=350 W F=500 mm/min) della piattaforma D.

I valori di micro-durezza Vickers ottenuti per i tre campioni e le mappe che ne derivano sono riportati in Figura 4.23.

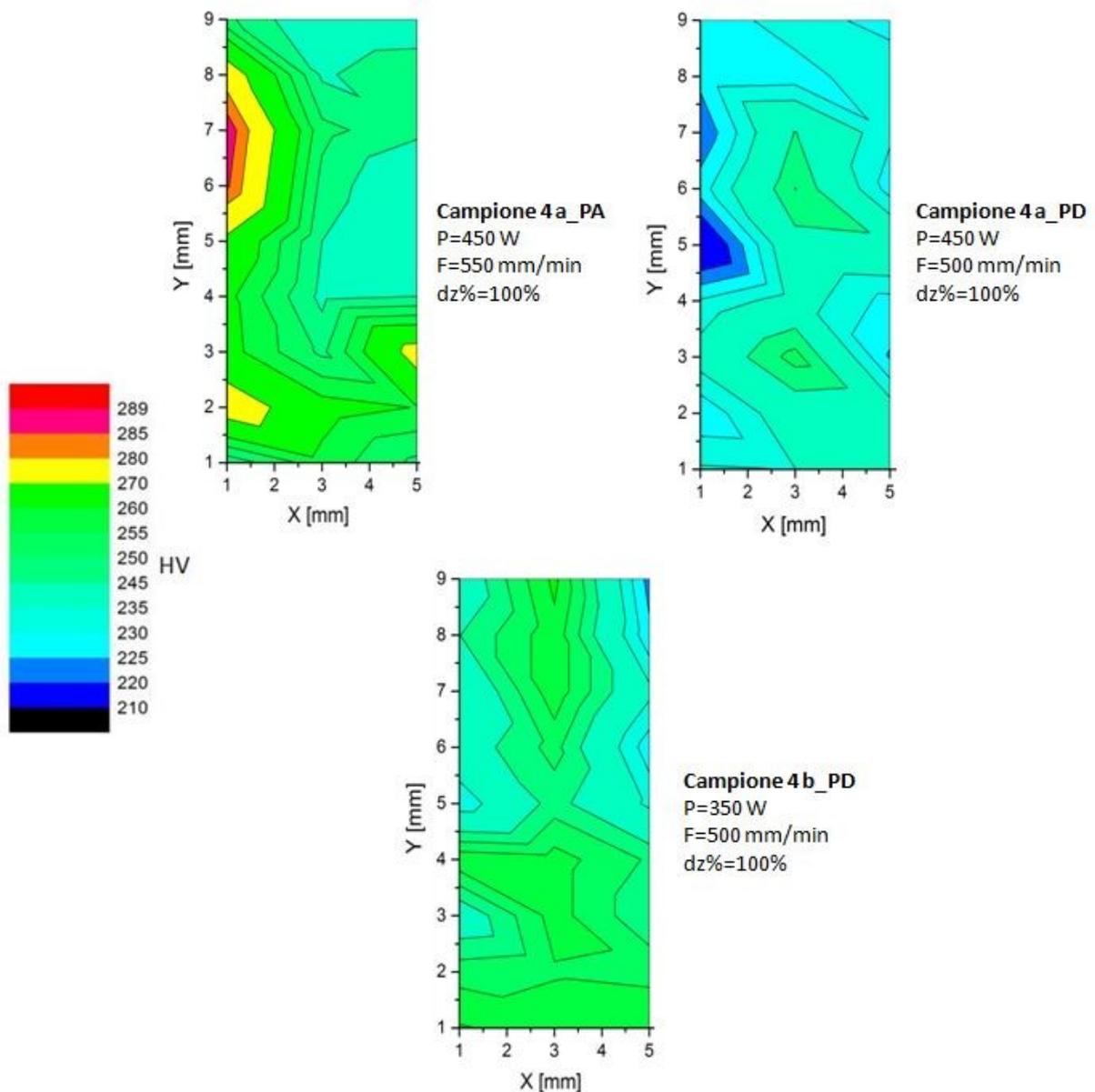


Figura 4.23: Mappa microdurezza Vickers dei campioni 4a_PA, 4a_PD e 4b_PD.

Come mostrato in Figura 4.23, incrementando la velocità di scansione, il campione 4a appartenente alla piattaforma A costruito con una velocità pari a 550 mm/min è caratterizzato da valori di durezza più elevati rispetto a quelli raggiunti dal campione 4a della piattaforma D realizzato impostando le stesse condizioni di potenza laser ($P=450$ W) ma con una velocità di scansione inferiore pari a 500 mm/min. Questa differenza deriva dalle diverse microstrutture che caratterizzano i campioni; infatti, incrementando la velocità di scansione diminuisce il tempo d'interazione tra le polveri ed il fascio laser e perciò i grani hanno una minor tendenza all'accrescimento risultando in una struttura più fine.

Focalizzando l'attenzione sulle mappe relative ai campioni 4a_PD e 4b_PD della Figura 4.23, è possibile analizzare l'effetto della variazione della potenza del fascio laser sulle performance di durezza ottenibili. I campioni 4a e 4b appartenenti alla piattaforma D sono stati costruiti con le medesime condizioni di velocità di scansione ma con potenze laser decrescenti: il primo con $P=450$ W ed il secondo con $P=350$ W. L'effetto è opposto a quello osservato per la velocità di scansione: infatti, con la diminuzione della potenza associata al fascio laser si riscontra un miglioramento nelle caratteristiche di durezza del campione. Ciò è conseguenza del fatto che a regimi superiori di potenza laser, l'energia che colpisce il campione è maggiore per unità di tempo e spazio. La pozza di fusione che si crea è, perciò, caratterizzata da dimensioni superiori sia in termini di espansione superficiale che in termini di profondità; pertanto questa estensione di regione di calore ha un effetto

di riduzione della velocità di solidificazione che conduce all'ottenimento di una microstruttura caratterizzata da una grana più grossolana.

Come asserito in precedenza, si è realizzata la prova meccanica anche sul campione 2a_PA per poter valutare l'effetto dell'altezza nominale finale del campione sulle performance di durezza raggiungibili. In Figura 4.24 si riporta la media ottenuta sulla totalità delle misure.

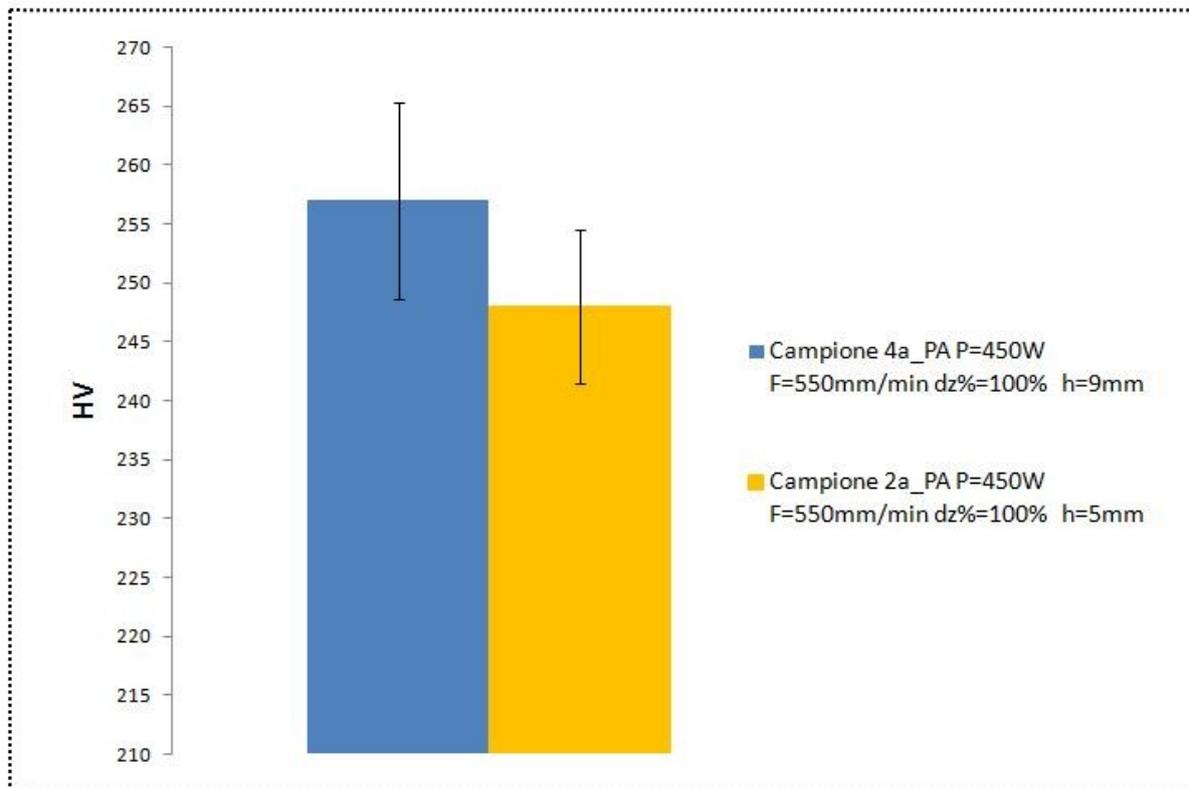


Figura 4.24: Effetto dell'altezza nominale dei campioni sul valore medio di microdurezza ottenibile.

Per il campione caratterizzato da un'altezza nominale finale pari a 9 mm si è registrato un valore medio pari a 257 HV, il campione 2a_PA avente altezza uguale a 5 mm ha mostrato, invece, un valore medio di 248 HV. La ragione di questo scostamento può risiedere nel fatto che durante la costruzione del primo campione, essendo questa caratterizzata da un numero di passaggi del fascio laser maggiore, può verificarsi una sorta di trattamento termico che affina ulteriormente la grana incrementando così i valori di microdurezza ottenibili. Una conferma di quanto appena asserito è data dall'ultimo valore di durezza registrato, ovvero quello al termine del campione, infatti, in entrambi i casi valgono circa 240 HV.

Una peculiarità in comune a tutti i casi analizzati è l'andamento dei valori di durezza; infatti, allontanandosi dalla piattaforma si verifica una riduzione di questi come mostrato in Figura 4.25.

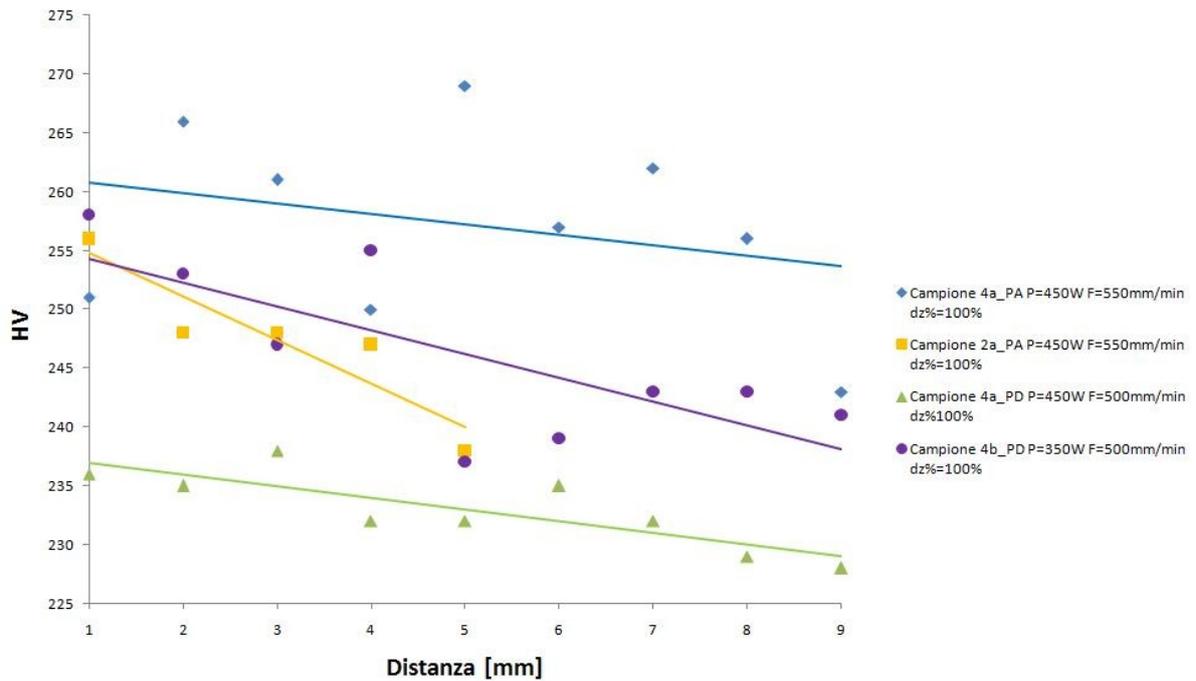


Figura 4.25: Andamento decrescente della microdurezza per i campioni 4a_PA (linea blu), 2a_PA (linea arancione), 4a_PD (linea verde) e 4b_PD (linea viola).

Osservando la linea di tendenza lineare caratteristica dei quattro campioni (Figura 4.25), si nota un andamento decrescente allontanandosi dal substrato. I valori più elevati, infatti, si registrano nelle zone in prossimità della piattaforma poiché in corrispondenza di queste regioni la microstruttura è caratterizzata da grani con dimensioni ridotte in quanto, grazie alla vicinanza al substrato, lo smaltimento di calore è ottimizzato e perciò la velocità di solidificazione è massima.

Nella regione centrale i risultati ottenuti sono leggermente inferiori a causa della struttura più grossolana e caratterizzata dalla presenza di dendriti come conseguenza della ri-fusione di una stessa porzione di materiale al passaggio del fascio laser che quindi non permette una sufficientemente elevata velocità di raffreddamento.

Nella zona finale dei campioni si registra un'ulteriore riduzione di durezza a causa della struttura caratterizzata dalla presenza di dendriti più grossolane per via delle velocità di raffreddamento inferiori.

Una volta raccolti i valori per realizzare la mappa di durezza, si è proseguito nel valutare la media totale. I risultati ottenuti sono raccolti nell'istogramma che segue in Figura 4.26.

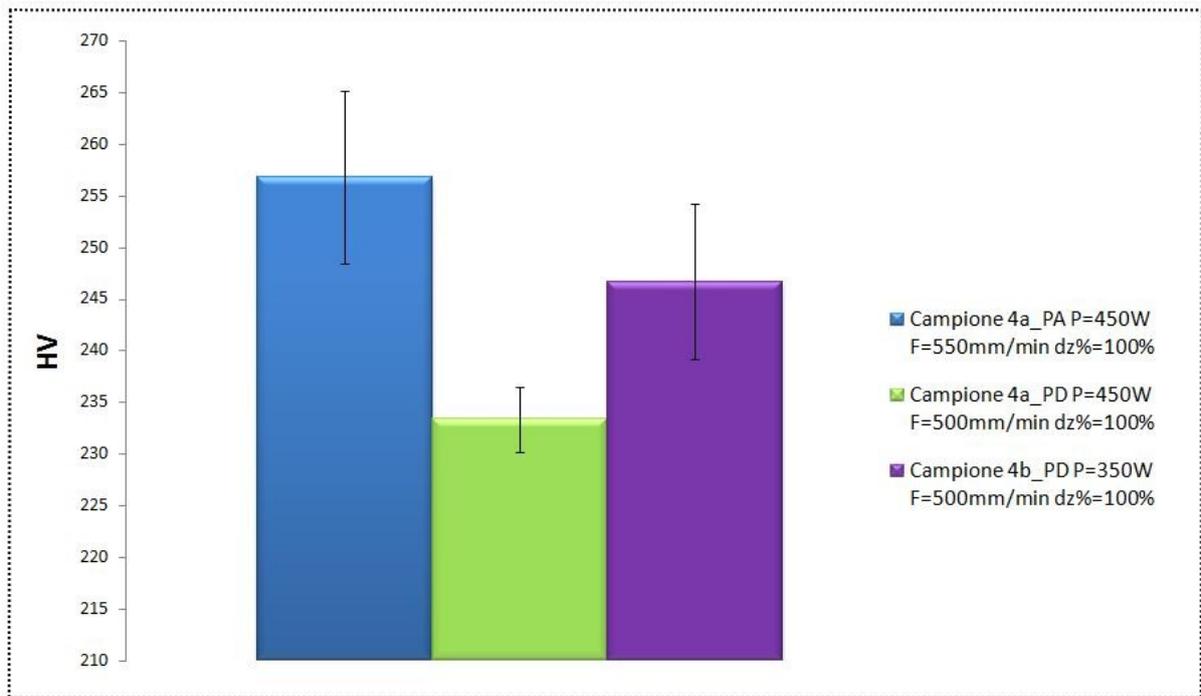


Figura 4.26: Media totale dei valori di microdurezza per il campione 4a_PA (rettangolo blu), 4a_PD (rettangolo verde) e 4b_PD (rettangolo viola).

Come discusso in precedenza, i valori di durezza superiori si riscontrano per il campione realizzato con una velocità di scansione superiore a parità di potenza (campione 4a_PA) e per quello costruito con una potenza inferiore ma con la medesima velocità (campione 4b_PD). Dai risultati ottenuti, inoltre, si osserva il fatto che l'effetto della velocità di scansione è più importante di quello della potenza laser.

In ogni caso, le performance meccaniche ottenute per i tre campioni sono soddisfacenti e superiori a quelle caratteristiche di oggetti costruiti in acciaio 316L mediante processi convenzionali e tradizionali di colata che invece mostrano valori di durezza circa pari a 225 HV [35].

4.5 Analisi della resistenza a corrosione in nebbia salina

La degradazione dei campioni prodotti tramite tecnologia DED è stata valutata in termini di perdita di peso (analisi quantitativa) e a livello qualitativo fotografando gli stessi campioni dopo intervalli di tempo prestabiliti.

Inizialmente, dopo averli pesati, sono state introdotte all'interno della camera nella quale è stata nebulizzata la soluzione salina di prova entrambe le metà (denominate a e b per distinguerle) dei campioni 4a della piattaforma A e dei campioni 4a e 4b della piattaforma D con le superfici lucidate con una carta abrasiva con grana 800, per un totale di sei campioni.

Una volta terminate le prime 24 ore di prova, si è proseguito con l'analisi dei campioni. In Tabella 4.5 si riportano le pesate.

Campione	P [W]	F [mm/min]	dz%	Lucidatura	Peso a 0 h [g]	Peso dopo 24 h [g]	Differenza tra i pesi [g]
4a_PA a	450	550	100%	800	15,699	15,698	0,001
4a_PA b	450	550	100%	800	31,831	31,825	0,006
4a_PD a	450	500	100%	800	17,913	17,906	0,007
4a_PD b	450	500	100%	800	29,070	29,062	0,008
4b_PD a	350	500	100%	800	22,465	22,463	0,002
4b_PD b	350	500	100%	800	29,817	29,815	0,002

Tabella 4.5: Pesate antecedenti e successive a 24 h di prova in nebbia salina.

Se si focalizza l'attenzione sulle colonne della Tabella 4.5 riguardanti le pesate antecedenti e successive alla prova, è possibile constatare che non si è verificata un'ingente perdita di peso, infatti le variazioni in questi termini si limitano alla terza cifra decimale.

Quanto appena asserito è stato riscontrato anche a livello qualitativo tramite le immagini ad ingrandimento 50 X scattate con l'utilizzo del microscopio digitale. In Figura 4.27 si riportano le immagini rappresentanti le superfici dei campioni prima di essere sottoposti alla prova ed in Figura 4.28 in seguito alle 24 ore di prova.

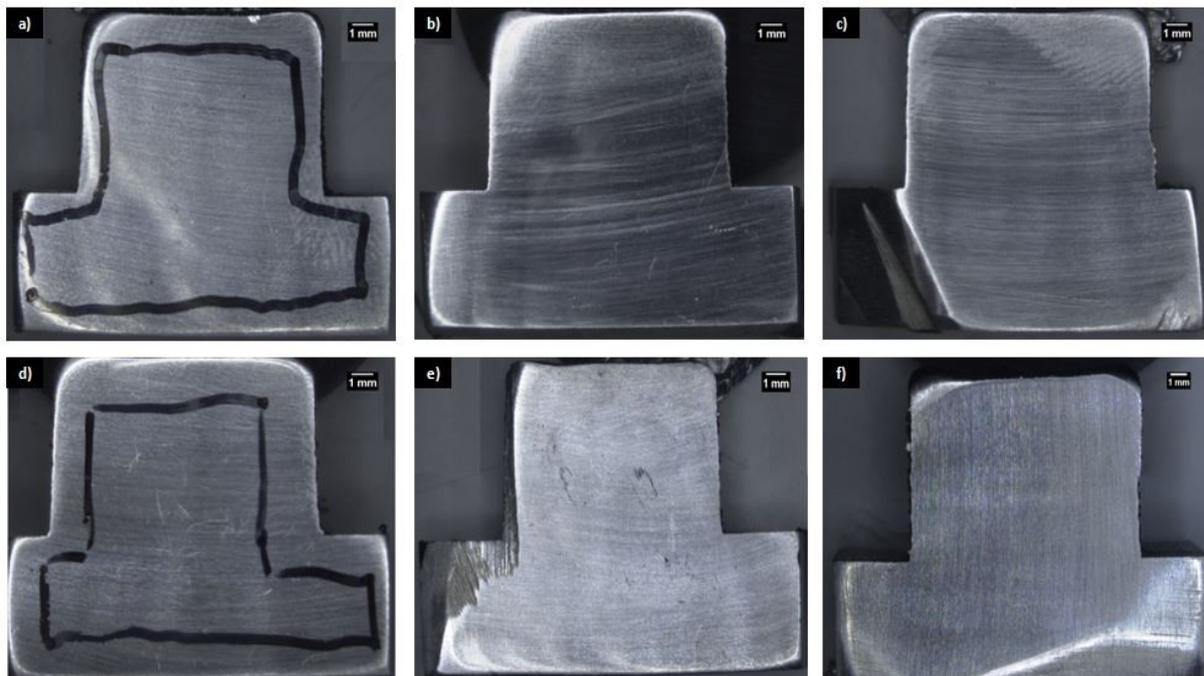


Figura 4.27: Immagini ad ingrandimento 50X dei campioni prima della prova in nebbia salina: a) 4a_PA a, b) 4a_PA b, c) 4a_PD a, d) 4a_PD b e) 4b_PD a e f) 4b_PD b.

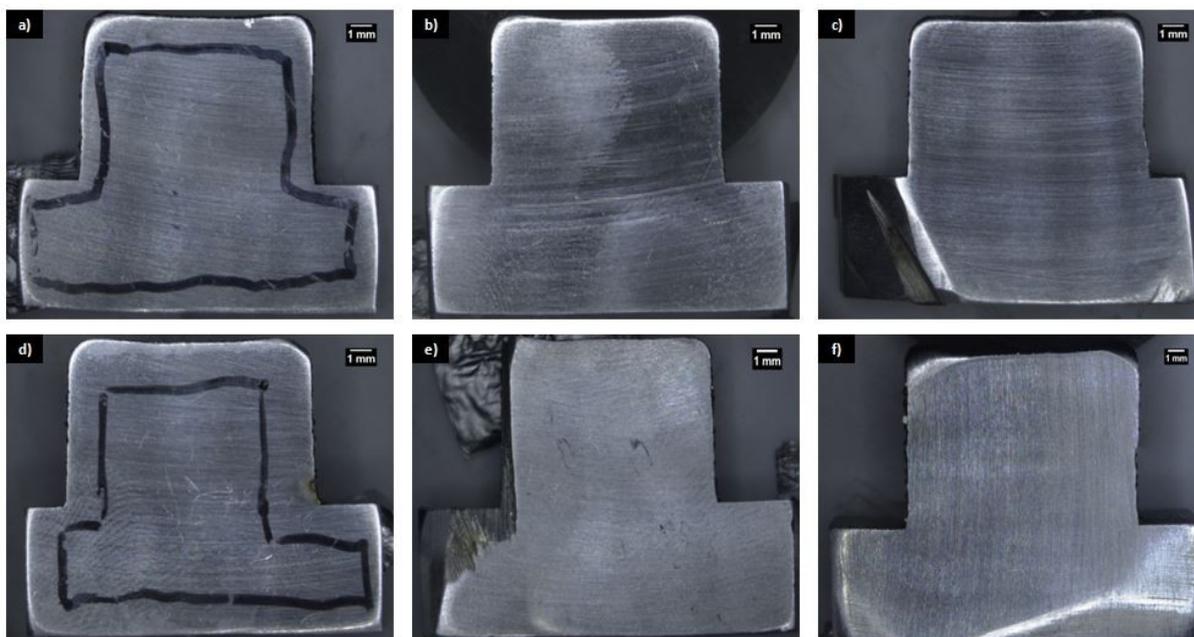


Figura 4.28: Immagini ad ingrandimento 50X dei campioni in seguito a 24h in nebbia salina: a) 4a_PA a, b) 4a_PA b, c) 4a_PD a, d) 4a_PD b e) 4b_PD a e f) 4b_PD b.

Osservando le immagini dei vari campioni si può notare è stata riscontrata una difettosità sulla superficie del campione 4a_PD b in prossimità dell'angolo a destra.

I campioni sono stati, poi, inseriti nuovamente all'interno della camera di prova e sottoposti ad un ulteriore ciclo di 24 ore. È stato ripetuto il medesimo iter di analisi ed in Tabella 4.6 si riportano le pesate dei campioni che hanno subito in totale 48 ore di prova in nebbia salina.

Campione	P [W]	F [mm/min]	dz%	Lucidatura	Peso a 24 h [g]	Peso a 48 h [g]	Differenza tra i pesi [g]
4a_PA a	450	550	100%	800	15,698	15,696	0,002
4a_PA b	450	550	100%	800	31,825	31,824	0,001
4a_PD a	450	500	100%	800	17,906	17,905	0,001
4a_PD b	450	500	100%	800	29,062	29,056	0,006
4b_PD a	350	500	100%	800	22,463	22,461	0,002
4b_PD b	350	500	100%	800	29,815	29,815	0

Tabella 4.6: Pesate dei campioni rispettivamente in seguito a 24 e 48 ore di prova.

Come si può osservare, anche in questo caso non si sono verificate importanti variazioni di peso, che infatti, risultano limitate nuovamente alla terza cifra decimale. A livello qualitativo non è stato riscontrato alcun tipo di variazione rispetto ad i risultati ottenuti in seguito alle 24 ore di cui precedentemente discusso.

Come in precedenza, il campione 4a_PD b ha mostrato evidenti segni di fenomeni di corrosione localizzati (Figura 4.29).

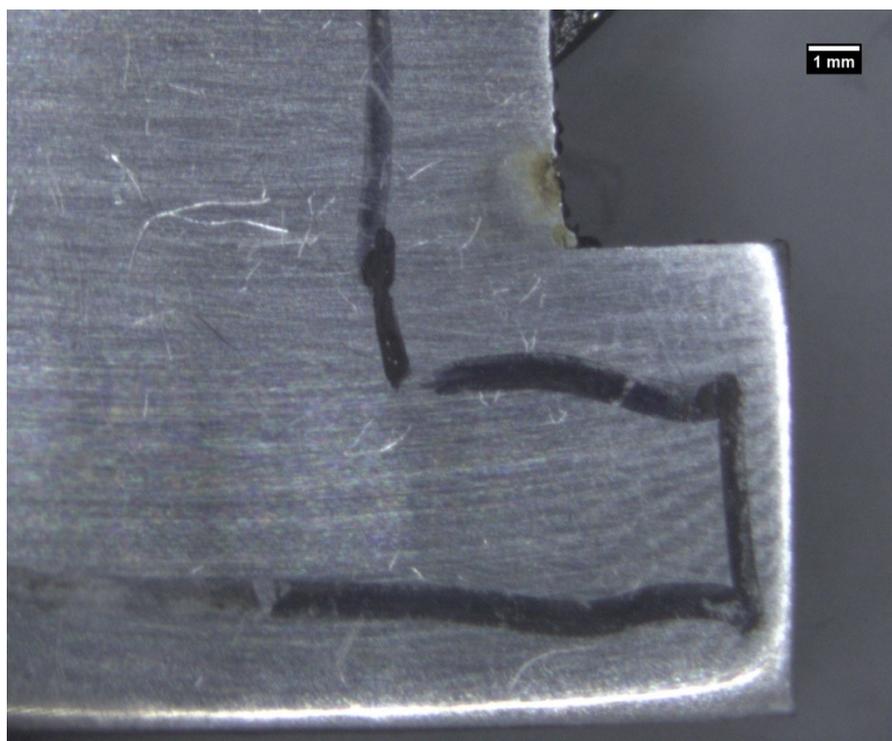


Figura 4.29: Immagine zoom sul fenomeno localizzato di corrosione formatosi sul campione 4a_PD b (ingrandimento 50X).

In seguito sono stati introdotti nell'analisi nuovi campioni: due campioni appartenenti alle medesime batterie fino ad ora studiate e discusse ma con superfici lucidate in maniera differente (il primo con carta 130 grit ed il secondo con pasta diamantata da 1 μm) in modo da poter valutare se la rifinitura superficiale giochi un ruolo importante a livello di fenomeni corrosivi che possono intercorrere.

Sono stati aggiunti, inoltre, due ulteriori campioni differenti dagli altri: il primo (campione 1T) costruito in atmosfera protettiva tramite una "turkey bag" ed il campione 2S realizzato in atmosfera e protetto con uno "shielding ring"; entrambe le superfici sono state lucidate con una carta abrasiva di granulometria 800 in modo da poter valutare in maniera univoca l'effetto dell'atmosfera nel quale i campioni sono stati costruiti. I quattro campioni appena descritti sono stati sottoposti al test in nebbia salina per un tempo di 48 ore; oltre a questi sono stati inseriti nuovamente i campioni discussi precedentemente che avevano subito 48 ore di prova pervenendo ad un tempo totale pari a 96 ore. Non è stato riscontrato un chiaro ed evidente trend tra i parametri ed il comportamento a corrosione.

L'iter di analisi seguito è stato il medesimo, perciò, in Tabella 4.7 si riportano i pesi dei campioni.

Campione	P [W]	F [mm/min]	dz%	Lucidatura	Peso a 48 h [g]	Peso a 96 h [g]	Differenza tra i pesi [g]
4a_PA a	450	550	100%	800	15,696	15,693	0,003
4a_PA b	450	550	100%	800	31,824	31,822	0,002
4a_PD a	450	500	100%	800	17,905	17,904	0,001
4a_PD b	450	500	100%	800	29,056	29,055	0,001
4b_PD a	350	500	100%	800	22,461	22,460	0,001
4b_PD b	350	500	100%	800	29,815	29,814	0,001

Campione	Lucidatura	Peso a 0 h [g]	Peso a 48 h [g]	Differenza tra i pesi [g]
4a_PD_rough	130	31,048	31,046	0,002
4b_PD	1 μm	31,913	31,912	0,001
1T (Turkey Bag)	800	36,813	36,812	0,001
2S (Shielding ring)	800	29,719	29,714	0,005

Tabella 4.7: Pesì dei campioni in seguito al secondo ciclo di 48 ore di prova.

Soffermandosi sulle colonne relative ai pesi dei campioni antecedenti alla prova ed una volta prelevati dalla camera del test di nebbia salina si può notare che non si sono verificate importanti perdite di peso. Il risultato è nuovamente confermato a livello visivo dalle immagini scattate con l'utilizzo del microscopio digitale. Per quanto riguarda i primi sei campioni, ovvero quelli sottoposti ad un test caratterizzato dalla durata totale di 96 ore, non si sono verificate ulteriori differenze rispetto quelle riscontrate in seguito a 24 ore che vedevano la formazione di un fenomeno localizzato di corrosione nell'angolo destro del campione 4a_PD b.

È stato ritenuto interessante, perciò, cercare di andare più in profondità soffermandosi sul campione 4a_PD b, ovvero il campione che aveva mostrato segni evidenti di corrosione già a partire dalle prime 24 ore di prova. La regione corrosa è stata analizzata tramite l'utilizzo di un Microscopio Elettrico a Scansione accoppiato ad un sistema di microanalisi EDS in modo da poter raccogliere ulteriori informazioni circa la composizione chimica della zona di interesse.

In Figura 4.30 si riporta l'immagine ottenuta, è possibile identificare due possibili punti di inizio corrosione segnalati con delle frecce di colore rosso.

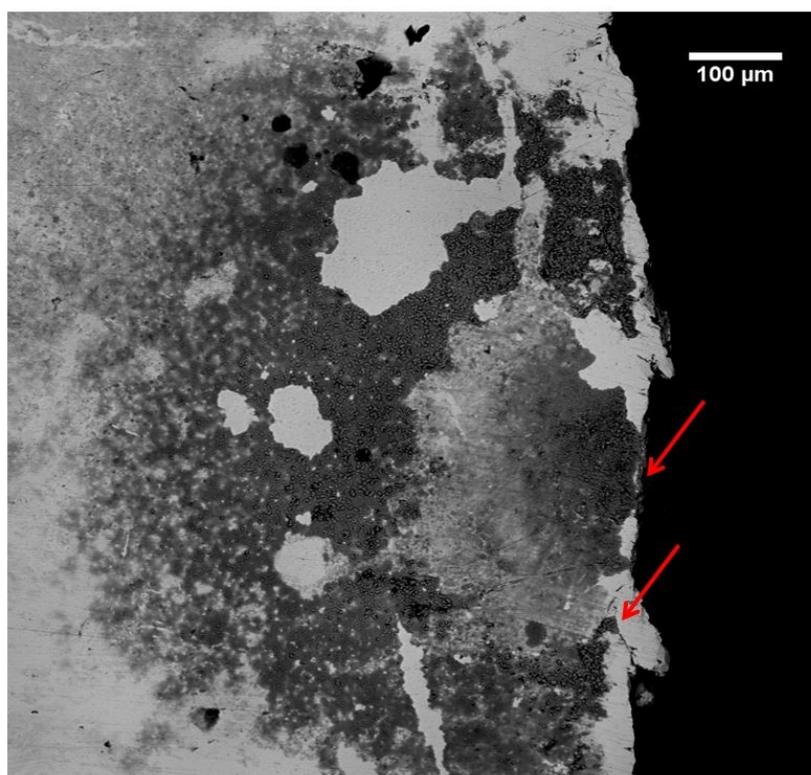


Figura 4.30: Immagine raffigurante i due possibili punti di innesco corrosione del campione 4a_PD b.

Il fenomeno corrosivo in questo campione sembra aver avuto inizio dalle due zone di colore scuro indicate dalle frecce rosse (Figura 4.30). In Figura 4.31 si riporta un'immagine raffigurante il secondo punto di innesco ad ingrandimento superiore in modo da rendere più visibile la zona.

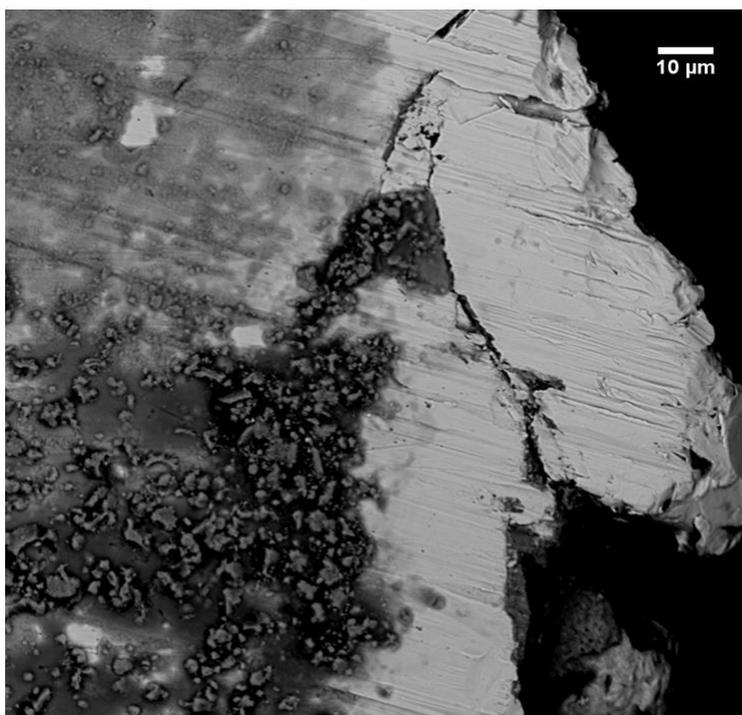


Figura 4.31: Immagine ad ingrandimento 2000X raffigurante il secondo punto di innesco.

In Figura 4.31 si osserva che il fenomeno corrosivo ha avuto inizio nella zona di colore scuro in corrispondenza di un difetto di superficie.

Di seguito si riportano le analisi EDS ottenute.

In riferimento alla Figura 4.30, è stata costruita una mappa EDS riportata in Figura 4.32.

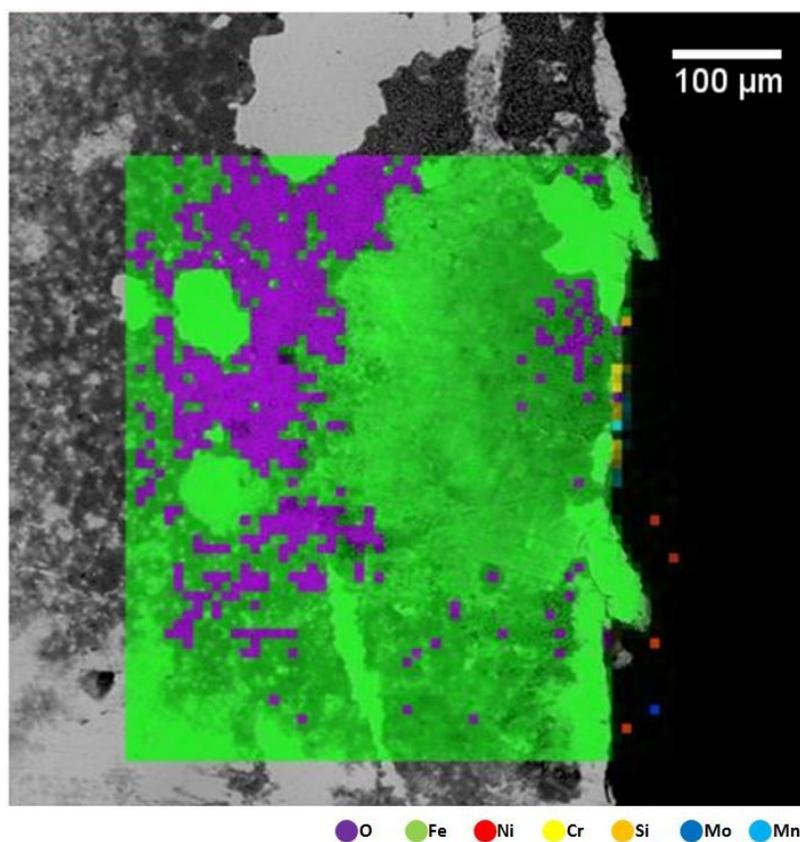


Figura 4.32: Mappa EDS dei due punti di innesco di corrosione e zona limitrofa.

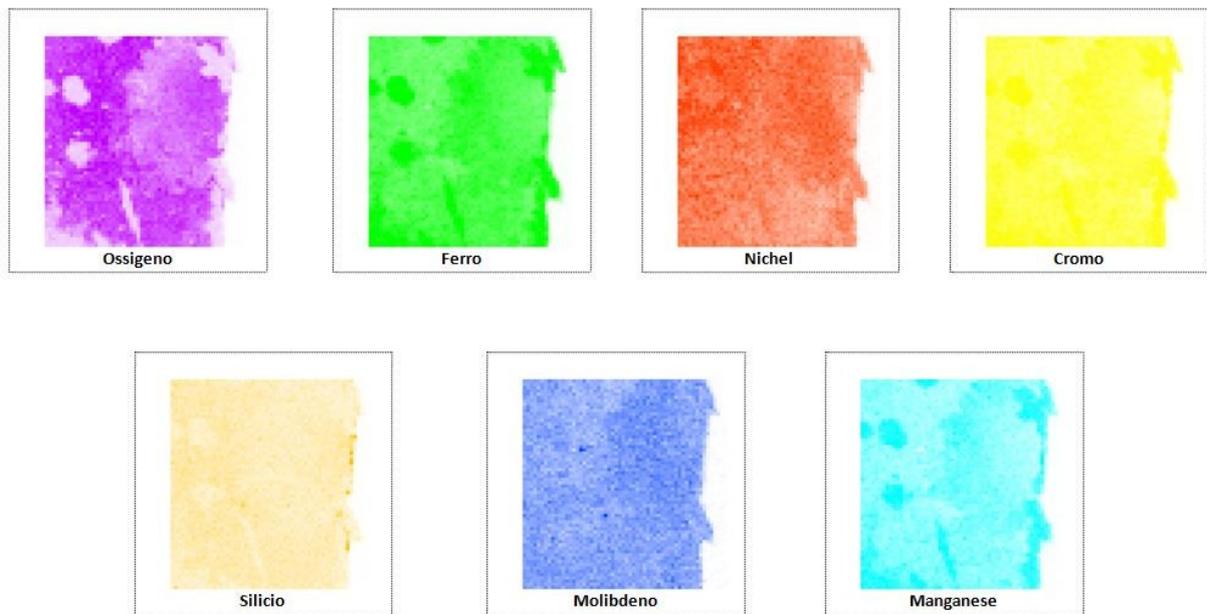
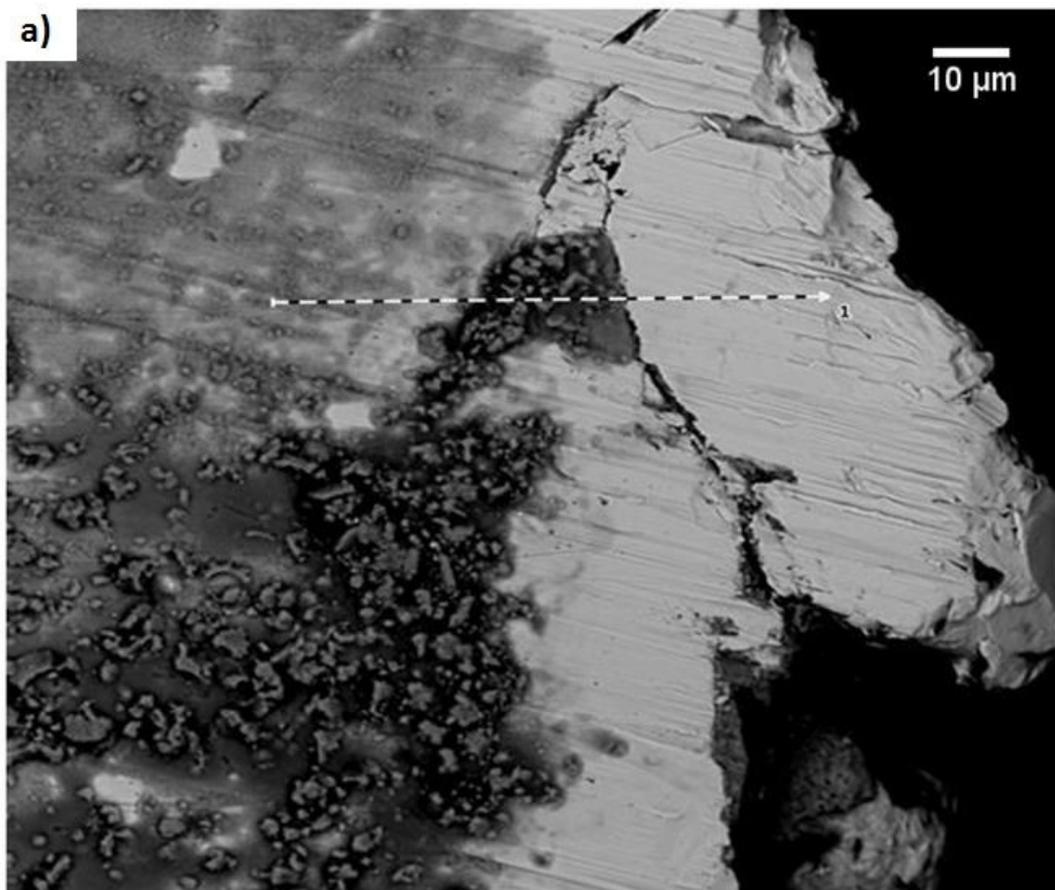


Figura 4.33: Concentrazione di O, Fe, Ni, Cr, Si, Mo e Mn nell'area evidenziata in Figura 4.32.

Osservando le Figure 4.32 e 4.33, è possibile notare che nelle zone prossime alla parete laterale del campione, in prossimità dei due punti di innesco, si verifica un incremento di ossigeno, nichel, silicio e manganese ed un contemporaneo impoverimento di altri elementi come il cromo ed il ferro.

In seguito, è stata condotta un'analisi linescan che interseca la zona di colore scuro caratteristica del secondo punto di innesco di corrosione analizzato.



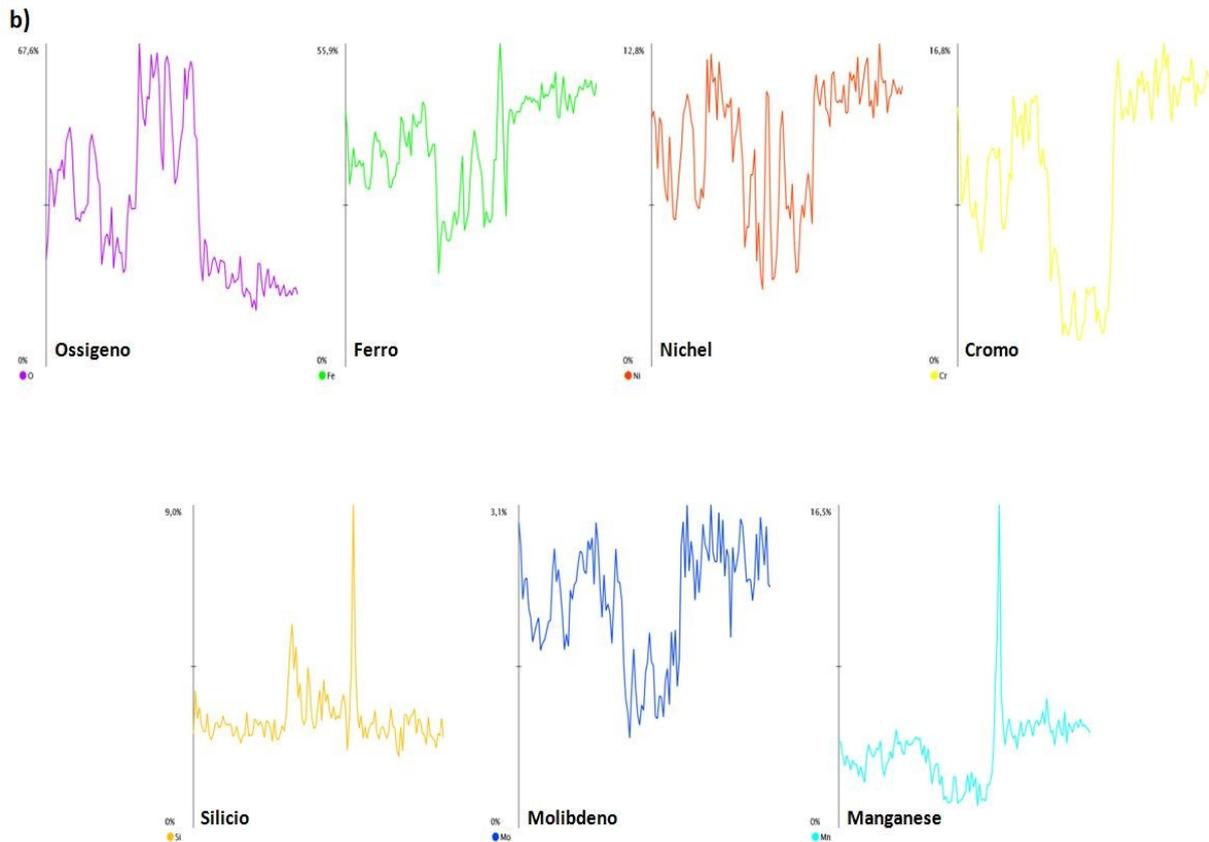


Figura 4.34: a) analisi linescale e b) concentrazione relativa di O, Fe, Ni, Cr, Si, Mo e Mn.

L'analisi linescan e le corrispettive concentrazioni degli elementi chimici (Figura 4.34) confermano quanto asserito in precedenza durante il commento dei risultati circa la mappa EDS (Figura 4.32). I fenomeni degradanti di corrosione hanno inizio in corrispondenza delle zone scure fotografate dove si riscontrano picchi di ossigeno, silicio e manganese. In questo caso, perciò, i siti più favorevoli di nucleazione dei fenomeni localizzati di corrosione corrispondono a regioni ricche di ossidi di silicio e manganese.

Nel caso dei campioni inseriti nella fase successiva ed esposti alla soluzione salina nebulizzata per un totale di 48 ore, sono stati osservati fenomeni degradanti di corrosione solamente nel campione 4a_PD_rough ovvero quello caratterizzato da una lucidatura con una carta abrasiva avente una grana pari a 130 e perciò con una rifinitura superficiale molto grossolana.

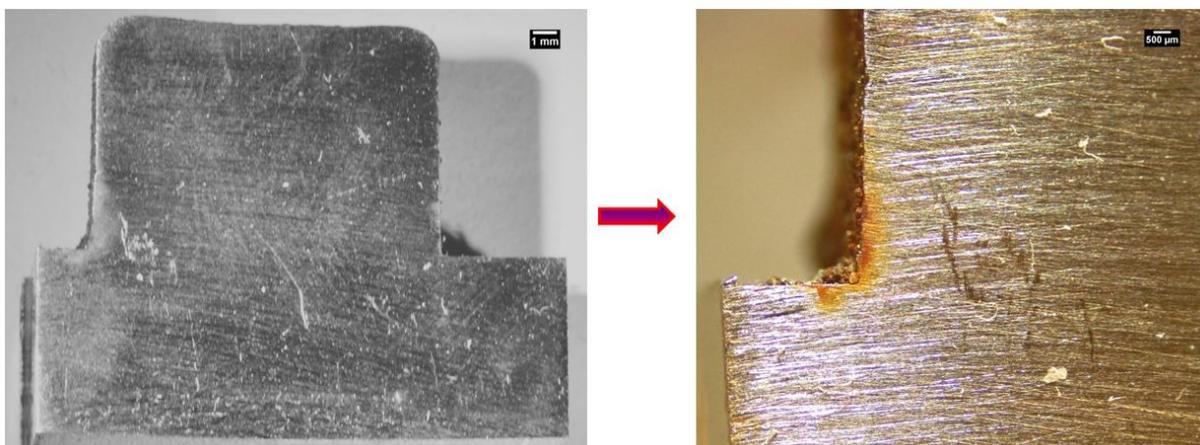


Figura 4.35: Immagine del campione 4a_PD_rough e relativo zoom sul punto di innesco corrosione.

Osservando la Figura 4.35 è possibile notare che il fenomeno di corrosione ha nuovamente interessato la zona prossima all'angolo retto che si forma tra il substrato ed il campione costruito tramite DED. Come in precedenza, si è proseguito analizzando il campione in questione tramite un Microscopio Elettrico a Scansione e successivamente si è realizzata una mappa EDS in modo da poter raccogliere ulteriori informazioni circa la composizione chimica della zona corrosa.

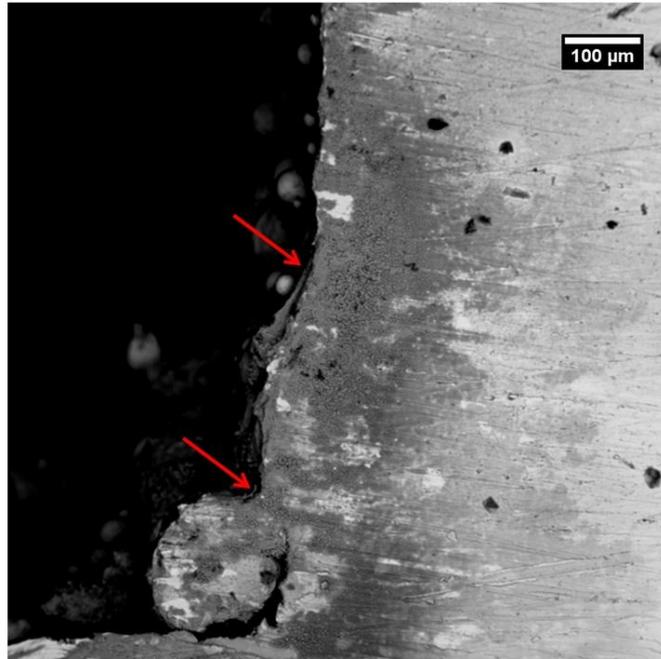


Figura 4.36: Immagine raffigurante i due possibili punti di innesco corrosione del campione 4a_PD_rough.

In Figura 4.36 si individuano due regioni di colore scuro, possibili siti di nucleazione di corrosione. Per facilitare l'osservazione è stata scattata un'immagine a maggior ingrandimento sul punto di inizio corrosione formatosi verso la parte bassa del campione (Figura 4.37).

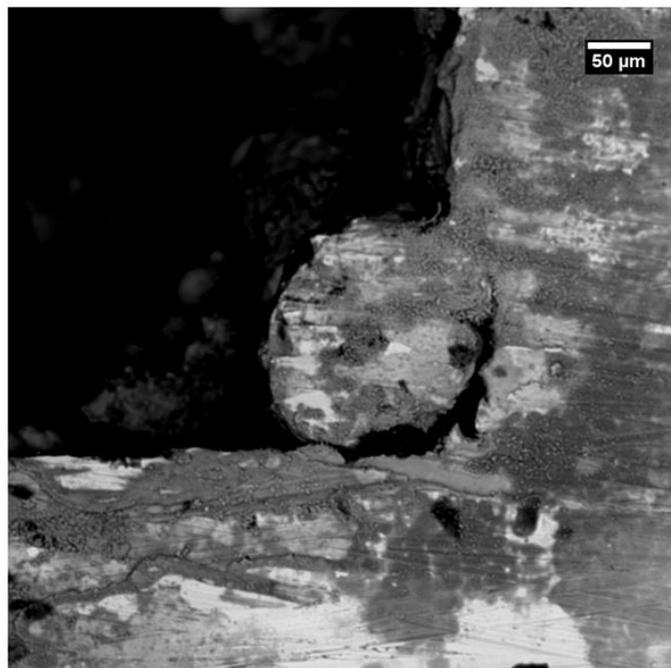


Figura 4.37: Immagine ad ingrandimento 500X raffigurante il secondo punto di innesco.

Come asserito in precedenza, è stata realizzata una mappa EDS della zona interessata ed è riportata in Figura 4.38.

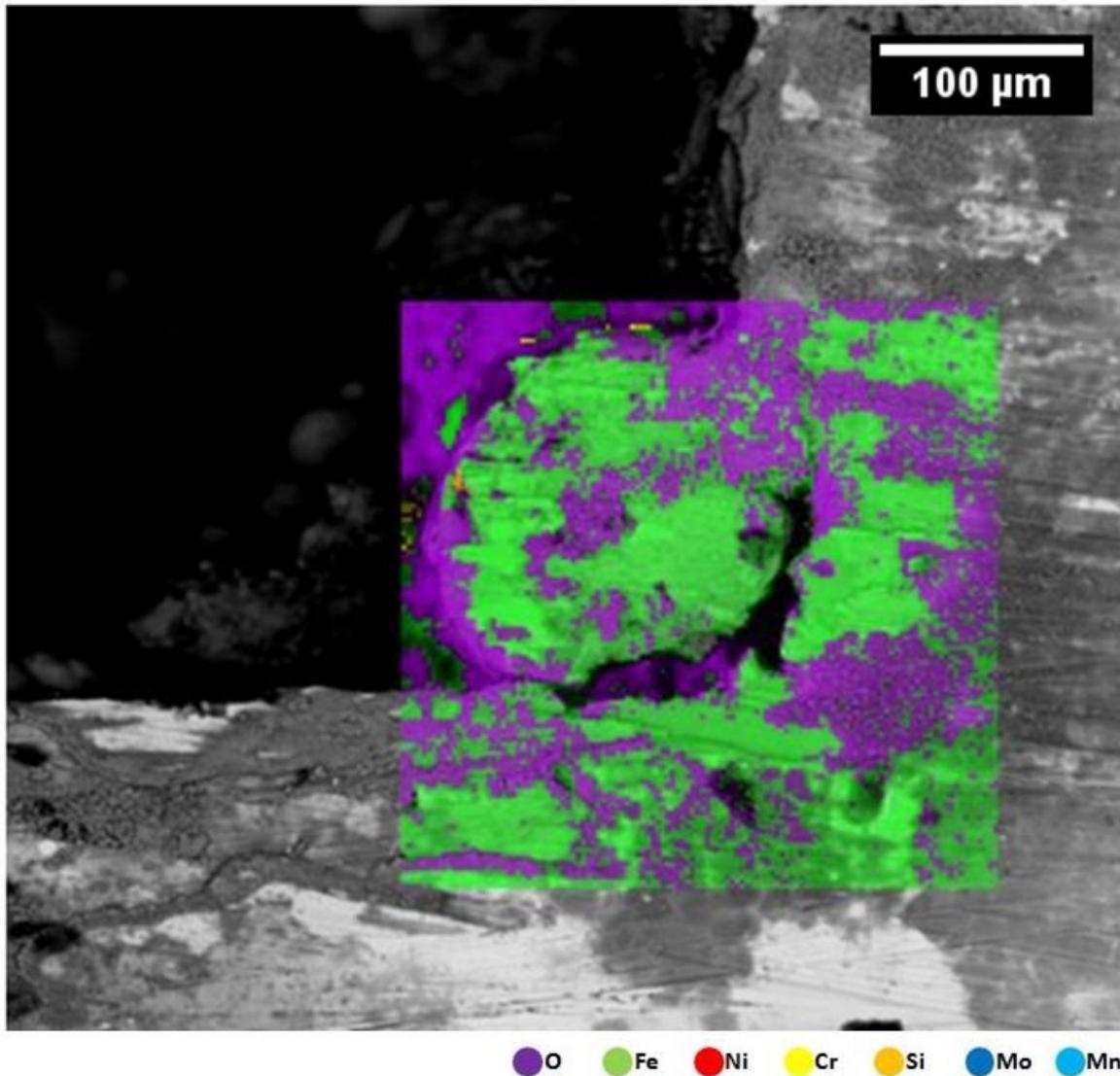


Figura 4.38: Mappa EDS del punto di innesco di corrosione.

Se si osservano le concentrazioni dei singoli elementi chimici nella zona evidenziata (Figura 4.39), si possono notare alcune differenze con il caso analizzato in precedenza.

In prossimità della zona di colore scuro che corrisponde al sito di nucleazione del fenomeno corrosivo, si verifica un aumento della concentrazione di ossigeno, nichel e manganese ma non si registra un arricchimento di silicio come, invece, nel caso del punto di innesco del campione 4a_PD b.

Per quanto riguarda la concentrazione di cromo, anche in questo caso si nota un impoverimento di questo elemento seppur in maniera più lieve.

La formazione delle zone localizzate corrose e perciò l'innesco di fenomeni corrosivi in entrambi i casi considerati coincide con zone ricche di inclusioni non metalliche in quanto queste possono interferire con la crescita dello strato protettivo passivante inducendone la costruzione anomala e fragile in corrispondenza di essi.

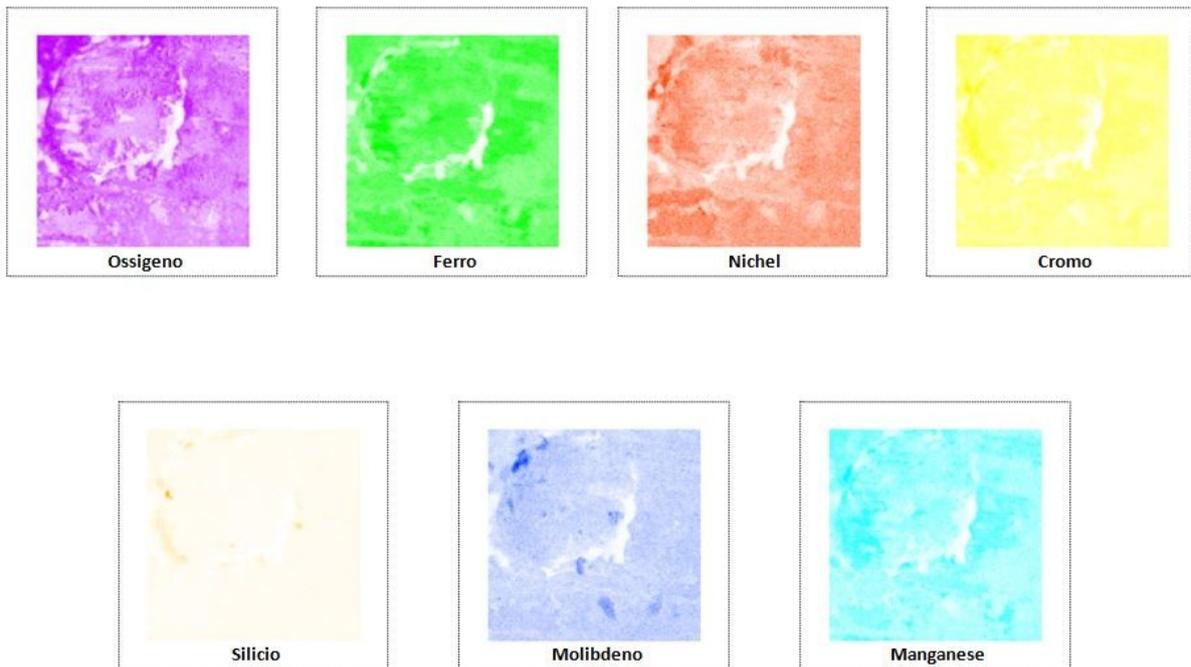


Figura 4.39: Concentrazione di O, Fe, Ni, Cr, Si, Mo e Mn nell'area evidenziata in Figura 4.37.

Nel caso del campione 4a_PD_rough un contributo all'innesco dei fenomeni corrosivi può essere correlato al grado di rifinitura superficiale. L'acciaio inossidabile austenitico 316L è un materiale caratterizzato da una buona resistenza alla corrosione grazie alla propria capacità di formare uno strato uniforme costituito prevalentemente da ossido di cromo che permette di proteggere la superficie sottostante dall'interazione con l'ambiente circostante. Al fine di poter essere efficace, questo strato deve presentarsi uniforme ed omogeneo. La superficie del campione lucidato in modo grossolano è caratterizzata dal susseguirsi di valli contraddistinte da profondità differenti e la distribuzione di queste depressioni potrebbe disturbare la crescita dello strato di ossido protettivo che quindi non presenterà più la propria capacità di agente schermante. Inoltre, una superficie caratterizzata da rugosità e da una non perfetta condizione di planarità può favorire l'accumulo ed il deposito dei prodotti di corrosione agevolando l'innesco di fenomeni corrosivi. Una superficie caratterizzata da depressioni profonde, quindi, richiede un potenziale di attivazione di corrosione minore rispetto ad una superficie liscia [36]. Per queste ragioni una superficie rugosa è caratterizzata dalla presenza di un maggior numero di siti favorevoli all'innesco di fenomeni corrosivi e quindi risulta essere più suscettibile ad un ambiente chimicamente aggressivo.

In entrambi i casi, i fenomeni di corrosione localizzati si sono manifestati sui campioni 4a_PD, ovvero i campioni costruiti con una potenza laser pari a 450W ed una velocità di scansione uguale a 500 mm/min. La rugosità superficiale è anch'essa correlata ad i parametri di processo selezionati. Ad un incremento della potenza combinato ad una riduzione della velocità di scansione corrisponde un aumento della rugosità superficiale [37]. Confrontando i parametri di costruzione per il campione 4a_PD rispetto a quelli impostati per le altre batterie di campioni, è evidente come corrispondano alla situazione di incremento potenza e diminuzione della velocità di scansione. Ne consegue che il grado di rugosità relativo a questi campioni sia superiore poiché è correlato alla presenza di particelle non fuse o fuse in modo improprio che rimangono "aggrappate" alla superficie, condizione favorita dalla combinazione di parametri adottata [37].

Osservando la Figura 4.30 e 4.37, pare che i fenomeni di corrosione abbiano avuto inizio proprio in corrispondenza di queste particelle parzialmente fuse attaccate alla superficie durante il processo DED.

In genere, i componenti metallici prodotti tramite DED subiscono dei trattamenti superficiali prima di essere indirizzati alla loro applicazione finale; uno sviluppo futuro potrebbe, quindi, essere quello di analizzare la resistenza alla corrosione dei campioni privi di rugosità superficiale al fine di concentrarsi e poter capire cosa accada nel bulk.

In conclusione i campioni hanno mostrato una buona capacità di resistenza alla corrosione ma risulta necessario effettuare ulteriori test al fine di raggiungere una miglior conoscenza e consapevolezza dell'impatto delle condizioni di processo sul comportamento di oggetti ottenuti tramite DED in ambienti chimicamente aggressivi.

5. Conclusioni

In questo lavoro di Tesi si è indagato sulle possibili correlazioni tra i parametri di processo impostati durante il processo DED ed il loro effetto sulle caratteristiche finali riscontrate nei campioni.

Analizzando i campioni in termini di porosità, sono state trovate due tipologie differenti di pori: pori da gas e pori da processo. Le batterie di campioni analizzate hanno mostrato delle microporosità, la percentuale di questa porosità è apparsa correlata, a parità degli altri parametri di processo, alla percentuale di Δz ed inoltre anche alla potenza del fascio laser. Analizzando, infatti, i campioni costruiti con medesime condizioni di potenza laser e di velocità di scansione ma differente percentuale di Δz , è stato registrato un incremento della porosità nei campioni caratterizzati da un Δz pari a 100%. Questa proporzionalità diretta tra porosità e $\Delta z\%$ può essere conseguenza del fatto che aumentando lo spessore dello strato, il fascio laser deve processare una quantità di materiale superiore ma mantenendo la medesima potenza. Ciò potrebbe risultare difficoltoso, soprattutto lungo l'intero spessore dello strato e perciò condurre alla formazione di porosità.

Anche l'incremento di potenza laser ha mostrato avere un effetto negativo sulla porosità, infatti, aumentando la potenza è possibile che si formi una pozza di fusione caratterizzata da una profondità anomala ed un successivo collasso di materiale con conseguente intrappolamento di vuoti.

La superficie dei campioni è apparsa interessata dalla formazione di numerose inclusioni non-metalliche. Il processo DED è caratterizzato, infatti, dal raggiungimento di temperature di processo molto elevate che possono causare fenomeni di ossidazione. Durante l'analisi di questi ossidi, sono state trovate correlazioni tra i parametri impostati e la dimensione e la distribuzione di queste particelle. Per quanto riguarda la dimensione, le inclusioni dei campioni costruiti con medesime condizioni di potenza e velocità ma minor $\Delta z\%$ risultano più estese. Selezionare un $\Delta z\%$ inferiore significa, infatti, rifondere una medesima porzione di materiale e perciò incrementare ulteriormente la temperatura agevolando la crescita degli ossidi. A parità di altre condizioni, anche una riduzione della velocità di scansione si traduce in un aumento delle dimensioni degli ossidi. La riduzione di questi due parametri ha condotto anche ad un aumento della percentuale degli ossidi.

A parità di velocità di scansione e di $\Delta z\%$, è stato registrato un aumento delle dimensioni delle inclusioni non metalliche in risposta ad un incremento di potenza. L'effetto di quest'ultima, però, è meno critico se confrontato con quello della velocità di scansione.

I campioni prodotti mediante tecnologia DED sono caratterizzati da una microstruttura anisotropa e peculiare. A causa, infatti, dei rapidi e repentini cambiamenti di gradienti di temperatura e perciò delle elevate velocità di solidificazione, all'interno di un medesimo campione convivono differenti microstrutture. Allontanandosi dalla piattaforma si incontra innanzitutto una zona caratterizzata dalla presenza di grani equiassici, successivamente una regione costituita da grani columnari e infine si torna ad avere una microstruttura con grani equiassici. Il susseguirsi di queste microstrutture differenti è dovuto al diverso grado di smaltimento di calore, infatti, nelle zone prossime al substrato e alla sommità del campione la dissipazione è più efficace.

Anche per questa caratteristica è stata riscontrata una correlazione con i parametri impostati. A parità delle altre condizioni, un incremento della potenza o una riduzione della velocità di scansione significano un aumento dell'energia in gioco per unità di tempo e spazio che ostacola lo smaltimento di calore e conduce alla formazione di grani columnari caratterizzati da una dimensione maggiore nella zona centrale del campione.

Passando alle caratteristiche meccaniche, è stato registrato un miglioramento in termini di microdurezza Vickers per tutti i campioni a confronto con i risultati raggiunti dai componenti realizzati mediante convenzionale tecnologia di colata. La ragione di questo incremento è legata alla microstruttura caratteristica dei componenti prodotti tramite DED che risulta essere dieci volte più fine. Con la diminuzione della dimensione dei grani aumenta la superficie dei bordi di grano e perciò gli ostacoli al moto delle dislocazioni con conseguente incremento della durezza. È stato registrato un incremento dei valori di durezza nei campioni costruiti a parità degli altri parametri di processo, con una potenza minore o con una velocità di scansione maggiore perché determinano la formazione di una microstruttura più fine. In ogni caso, l'anisotropia della microstruttura si riflette nell'andamento di questa caratteristica meccanica i cui valori decrescono allontanandosi dal substrato.

Infine, è stata studiata la resistenza a corrosione dei campioni ottenuti tramite DED. L'acciaio AISI 316L trova largo impiego in quegli ambienti caratterizzati da un'elevata aggressività chimica poiché, grazie alla sua peculiare capacità di auto-passivarsi, riesce a "sopravvivere". L'intento era quello di verificare se i fenomeni che avvengono durante la costruzione dei campioni tramite questa tecnologia potessero intaccare questa capacità protettiva. Al termine dei cicli di prova in nebbia salina, i campioni 4a_PD lucidati con una carta abrasiva da 800 e 130 grit hanno mostrato segni di corrosione localizzata. In entrambi i casi, il fenomeno degradante si è verificato in prossimità dell'angolo del campione tra i primi strati depositati e la fine della piattaforma.

I campioni in questione sono stati costruiti con potenza pari a 450 W e velocità di scansione uguale a 500 mm/min, quindi in condizioni di massima densità di energia rispetto agli altri campioni. Questa combinazione di massima potenza e minima velocità determina un incremento della rugosità, inoltre aumenta la probabilità che particelle fuse in modo improprio rimangano attaccate alla superficie. In entrambi i casi, infatti, pare che la corrosione abbia avuto inizio proprio in corrispondenza di questi difetti superficiali dovuti a particelle rimaste aggrappate alla superficie che appaiono, inoltre, ricche di ossidi superficiali.

Le condizioni di rugosità superficiali hanno un impatto sulla resistenza a corrosione degli oggetti, infatti, le depressioni profonde, che caratterizzano le superfici rugose, agevolano l'innescare di fenomeni di corrosione poiché in corrispondenza di queste si accumulano i prodotti di corrosione e perciò il potenziale di attivazione è caratterizzato da valori minori. La corrosione dei campioni 4a_PD potrebbe essere, quindi, correlata alle condizioni di parametri di processo che hanno promosso la formazione di questi difetti superficiali e quindi di siti di nucleazione.

In conclusione, come sviluppi futuri, un aspetto interessante da approfondire riguarda la resistenza dei campioni prodotti tramite DED a corrosione al fine di poter sfruttare al meglio le possibilità legate a questa tecnologia.

6. Bibliografia

- [1] T. Rayna and L. Striukova, "From rapid prototyping to home fabrication: How 3D printing is changing business model innovation," *Technol. Forecast. Soc. Change*, vol. 102, pp. 214–224, 2016.
- [2] E. Depero, "Materiali e stampa 3D : una nuova rivoluzione industriale," pp. 63–66, 2014.
- [3] "<https://www.objectsmag.it/storia-completa-della-stampa-3d/> [Accessed: 12-Apr-2018]." .
- [4] S. Ed and E. Della, "Storia ed evoluzione della stampa 3d," pp. 2016–2019, 2018.
- [5] EPMA, "Introduction to additive manufacturing technology, a guide for designers and engineers," *Eur. Powder Metall. Assoc.*, pp. 28–34, 2015.
- [6] 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.
- [7] N. Shamsaei, A. Yadollahi, L. Bian, and S. M. Thompson, "An overview of Direct Laser Deposition for additive manufacturing; Part II: Mechanical behavior, process parameter optimization and control," *Addit. Manuf.*, vol. 8, pp. 12–35, 2015.
- [8] Y. Bai, Y. Yang, D. Wang, and M. Zhang, "Influence mechanism of parameters process and mechanical properties evolution mechanism of maraging steel 300 by selective laser melting," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 703, no. April, pp. 116–123, 2017.
- [9] A. N. Chatterjee, S. Kumar, P. Saha, P. K. Mishra, and A. Roy Choudhury, "An experimental design approach to selective laser sintering of low carbon steel," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 136, no. 1–3, pp. 151–157, 2003.
- [10] J. Yu *et al.*, "Influence of laser deposition patterns on part distortion, interior quality and mechanical properties by laser solid forming (LSF)," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, no. 3, pp. 1094–1104, 2011.
- [11] D. Clymer, J. Beuth, and J. Cagan, "Additive Manufacturing Process Design," *Solid Free. Fabr. Proc.*, no. V, pp. 1976–1984, 2016.
- [12] J. Beuth *et al.*, "Process mapping for qualification across multiple direct metal additive manufacturing processes," *Proc. Solid Free. Fabr. Symp.*, no. January, pp. 655–665, 2013.
- [13] X. Xu, G. Mi, Y. Luo, P. Jiang, X. Shao, and C. Wang, "Morphologies, microstructures, and mechanical properties of samples produced using laser metal deposition with 316L stainless steel wire," *Opt. Lasers Eng.*, vol. 94, no. September 2016, pp. 1–11, 2017.
- [14] M. Ziętała *et al.*, "The microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of 316 L stainless steel fabricated using laser engineered net shaping," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 677, pp. 1–10, 2016.
- [15] K. Zhang, S. Wang, W. Liu, and X. Shang, "Characterization of stainless steel parts by Laser Metal Deposition Shaping," *Mater. Des.*, vol. 55, pp. 104–119, 2014.
- [16] W. J. Sames *et al.*, "The metallurgy and processing science of metal additive manufacturing The metallurgy and processing science of metal additive manufacturing," *Int. Mater. Rev.*, vol. 6608, no. March, pp. 23–26, 2016.
- [17] M. Tang, P. C. Pistorius, and J. L. Beuth, "Prediction of lack-of-fusion porosity for powder bed fusion," *Addit. Manuf.*, vol. 14, pp. 39–48, 2017.
- [18] D. R. Eo, S. H. Park, and J. W. Cho, "Inclusion evolution in additive manufactured 316L stainless steel by laser metal deposition process," *Mater. Des.*, vol. 155, pp. 212–219, 2018.
- [19] C. Selcuk, "Laser metal deposition for powder metallurgy parts," *Powder Metall.*, vol. 54, no. 2, pp. 94–99, 2011.
- [20] Boniardi Marco and C. Andrea, *Gli acciai inossidabili*. 2014.
- [21] P. Pietro, *Corrosione e protezione dei materiali metallici [Volume 1]*, Seconda ed. 2010.
- [22] I. A. Newsletter *et al.*, "Passivazione dell'acciaio inox," pp. 1–9, 2018.
- [23] P. Pietro, *Corrosione e protezione dei materiali metallici [Volume 2]*, Seconda ed. 2010.
- [24] V. Boneschi and M. Boniardi, "Gli acciai inox e la resistenza alla corrosione," *Lamiera*, 2008.
- [25] P. C. È, "Pren – cosa è?," pp. 1–11, 2018.

- [26] Q. Chao *et al.*, “On the enhanced corrosion resistance of a selective laser melted austenitic stainless steel,” *Scr. Mater.*, vol. 141, pp. 94–98, 2017.
- [27] G. Sander *et al.*, “On The Corrosion and Metastable Pitting Characteristics of 316L Stainless Steel Produced by Selective Laser Melting,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 6, pp. C250–C257, 2017.
- [28] A. Hemmasian Etefagh and S. Guo, “Electrochemical behavior of AISI316L stainless steel parts produced by laser-based powder bed fusion process and the effect of post annealing process,” *Addit. Manuf.*, vol. 22, no. May, pp. 153–156, 2018.
- [29] J. R. Trelewicz, G. P. Halada, O. K. Donaldson, and G. Manogharan, “Microstructure and Corrosion Resistance of Laser Additively Manufactured 316L Stainless Steel,” *Jom*, vol. 68, no. 3, pp. 850–859, 2016.
- [30] W. Nicodemi, *Acciai e leghe non ferrose*, Seconda ed. 2008.
- [31] C. Servizi, O. Speciali, R. Agenti, and P. Area, “http://www.ravaniacciai.it/aisi_316l/listtables_it_101.aspx. [Accessed: 22-May-2018].,” pp. 8–9, 2018.
- [32] PrimaPower, “Brochure Laserdyne 430.” .
- [33] PrimaIndustrie, “Brochure Laserdyne 430.” .
- [34] S. A. Khairallah, A. T. Anderson, A. Rubenchik, and W. E. King, “Laser powder-bed fusion additive manufacturing: Physics of complex melt flow and formation mechanisms of pores, spatter, and denudation zones,” *Acta Mater.*, vol. 108, pp. 36–45, 2016.
- [35] C. Approssimative and C. O. N. Altre, “nome Rodacciai X2CrNiMo17-12-2 nome Rodacciai,” vol. 2005, no. 1, pp. 1–2, 2007.
- [36] S. M. Lee, W. G. Lee, Y. H. Kim, and H. Jang, “Surface roughness and the corrosion resistance of 21Cr ferritic stainless steel,” *Corros. Sci.*, vol. 63, pp. 404–409, 2012.
- [37] S. Pal, H. R. Tiyyagura, I. Drstvenšek, and C. S. Kumar, “The effect of post-processing and machining process parameters on properties of stainless steel PH1 product produced by direct metal laser sintering,” *Procedia Eng.*, vol. 149, no. June, pp. 359–365, 2016.

Ringraziamenti

Ed eccomi qui, alla fine di questo lungo e appassionante percorso; stento ancora a crederci ma è vero, è finita un'era.

Dopo tanti sacrifici sono riuscita a portare a termine questa esperienza che mi ha dato tanto a livello professionale ma anche personale.

I miei ringraziamenti vanno alla Professoressa Mariangela Lombardi ed al Professore Daniele Ugues.

Un grazie speciale lo dedico ad Alberta Aversa che con grande pazienza si è sempre mostrata disponibilissima ad aiutarmi.

E per ultimi, ma non per importanza come si suol dire, ringrazio Mamma, Papà, mio fratello Ale, Filippo, gli amici di sempre e quelli "nuovi" per avermi supportato lungo tutto il percorso ma soprattutto sopportato, cosa per nulla semplice.