



Ricerca di Sistema elettrico

## Produzione di una lega metallica per additive manufacturing per applicazioni nel campo dello scambio termico (LA 3.5)

D. Mirabile Gattia, L. Pilloni, G. Corallo

Produzione di una lega metallica per additive manufacturing per applicazioni nel campo dello scambio termico

D. Mirabile Gattia, L.Pilloni, G. Corallo

Giugno 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità 2020

Obiettivo: *Sistema Elettrico*

Progetto: 'Materiali di Frontiera per usi energetici'

Linea di attività: *LA3.5 Processi di produzione di polveri metalliche per AM: ottimizzazione dei parametri di produzione*

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia, ENEA

## Indice

SOMMARIO.....	3
1 INTRODUZIONE.....	4
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI .....	5
3 CONCLUSIONI.....	20
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	21

## Sommario

Le attività sperimentali della presente annualità hanno previsto la produzione di una lega ferritica, mediante gas atomizzazione, e la caratterizzazione della lega dal punto di vista microstrutturale e termico. La lega prodotta è stata concepita con l'intento di utilizzarla all'interno di macchine ad assorbimento basate sul ciclo acqua-ammoniaca, in particolare per la realizzazione di scambiatori di calore, che sono tra i componenti più importanti e sollecitati all'interno di questo tipo di macchine. L'ambiente, fortemente alcalino, generato dalla soluzione acqua-ammoniaca causa infatti la corrosione di metalli e di leghe quali quelle a base rame e nichel. Una prima parte delle attività ha previsto la progettazione della lega, partendo dai risultati ottenuti nell'annualità precedente, anche mediante software di modellazione termodinamica. Una volta definita una specifica tecnica è stato prodotto, mediante gas atomizzazione un batch di circa 15 kg di polvere, con granulometria compresa tra 20 e 106 micron. La polvere è stata caratterizzata dal punto di vista microstrutturale (SEM e XRD), della scorrevolezza, della granulometria e sono state fatte delle prove di macinazione per la realizzazione di un acciaio a dispersione di ossidi (ODS).

# 1 Introduzione

Gli impianti di condizionamento degli ambienti basate su macchine ad assorbimento con ciclo acqua-ammoniaca hanno il vantaggio di poter utilizzare l'energia derivante dall'irraggiamento solare come sorgente primaria. In passato in ENEA è stato infatti realizzato un prototipo reversibile di macchina ad assorbimento da 18 kW con alimentazione ad acqua calda proveniente da un campo solare [1]. L'interesse in questo tipo di cicli, rispetto ad esempio a quello acqua-bromuro di litio, risiede nella possibilità di ridurre i tempi di ritorno dell'investimento delle tecnologie solar-cooling nelle applicazioni caldo-freddo, grazie al favorevole coefficiente di prestazione, COP, della pompa di calore ad azionamento termico che ne incrementa il risparmio energetico. Questi sistemi quindi portano anche a una riduzione della CO<sub>2</sub> emessa e all'incremento dell'uso delle fonti rinnovabili.

Tra i componenti più importanti di questo tipo di impianti ci sono gli scambiatori di calore, presenti in numero consistente. La soluzione acqua-ammoniaca all'interno di questo tipo di impianti crea delle condizioni particolarmente severe dal punto di vista della corrosione.

Partendo quindi da queste premesse ci si è concentrati sulla realizzazione degli scambiatori di calore utilizzando tecnologie additive. Questo tipo di tecnologie presenta aspetti interessanti dal punto di vista tecnologico quali: la possibilità di realizzare geometrie complesse, un potenziale risparmio energetico nella produzione dei componenti, un utilizzo più efficiente dei materiali, consentendo di creare oggetti "near-net-shape", con riduzione degli scarti di lavorazione. I processi di manifattura additiva sono un ventaglio di tecnologie: processi a letto di polvere, a deposizione diretta, sistemi a getto d'inchiostro, a filamento fuso, stereo-litografici etc.. Inoltre possono essere stampati diversi materiali: metallici, polimerici e compositi, ceramici. Negli ultimi anni queste tecnologie hanno avuto un enorme sviluppo sia con la realizzazione di macchine per la produzione che di adeguati materiali. Al momento il limite di questi sistemi produttivi risiede nella velocità di produzione, nelle ridotte dimensioni di stampa e nell'affidabilità dei componenti, in particolare in alcuni campi quali quello aeronautico, dove sono presenti stringenti normative e relativi requisiti tecnologici.

Le tecnologie additive possono essere pensate quindi come un'integrazione di quelle sottrattive e di fonderia, che presentano un'elevata maturità tecnologica e riproducibilità nella produzione dei componenti.

Al momento per le tecnologie additive non sono presenti sul mercato lo stesso numero di materiali che invece presentano le tecnologie tradizionali. E' di estremo interesse quindi lo sviluppo, l'effettuazione di prove di stampa e la qualifica di nuovi materiali per applicazioni particolari.

La presente attività è quindi focalizzata alla produzione di una nuova lega metallica, non presente attualmente in commercio, per un utilizzo in processi additivi che presenti da una parte una conducibilità termica maggiore rispetto agli acciai generalmente utilizzati in ambienti corrosivi, quali l'AISI 316, una buona resistenza alla corrosione in ambiente fortemente alcalino, una composizione nella quale siano assenti elementi quali il nichel, e che possa essere utilizzata in processi di manifattura additiva.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

Nella precedente annualità era stata valutata la resistenza alla corrosione in ambiente alcalino di alcune leghe metalliche [2]. Erano stati infatti riportati i diagrammi di Pourbaix, che definiscono la resistenza alla corrosione in ambiente acquoso, relativi ad alcune leghe di potenziale interesse per le applicazioni citate. Come riportato tra gli elementi che presentano una maggiore resistenza alla corrosione in ambiente alcalino, il titanio presenta, nei diagrammi di Pourbaix, una estesa regione di passività. Inoltre i potenziali necessari a innescare fenomeni di corrosione, in ambiente basico, sono estremamente elevati nel caso del titanio. Lo stesso vale per i potenziali necessari alla formazione di idruri. Il titanio viene passivato con uno strato di  $TiO_2$  e questo strato può resistere fino a circa  $300^\circ C$  in  $NH_3$ . Temperature maggiori non sono di interesse visto che l'ammoniaca tenderebbe a decomporsi in azoto e idrogeno.

Dall'altra parte materiali quali il rame e il nichel non possono essere utilizzati in ambiente ammoniacale a causa della rapida formazione di complessi e quindi di fenomeni corrosivi.

Oltre all'aspetto della corrosione l'altro parametro importante relativo ai materiali per la realizzazione di scambiatori di calore è la conducibilità termica. Per questo motivo si è deciso di produrre un acciaio ferritico, che presenta generalmente una conducibilità termica maggiore rispetto agli acciai.

La progettazione della lega metallica ha previsto l'utilizzo di software di modellazione termodinamica (ThermoCalc® e JMatPro) che simulano la composizione delle leghe in varie condizioni di temperatura e pressione. Sono state effettuate valutazioni dell'effetto della presenza del titanio sulla formazione delle fasi di Laves e sulle precipitazioni. Per concentrazioni elevate di titanio, superiori al 4%, la precipitazione delle fasi di Laves è notevole, inoltre la presenza di impurezze quali carbonio, azoto, ossigeno, fosforo e zolfo, deve essere evitata perché tendono a legare con il titanio, sottraendolo dalla soluzione solida.

Gli aspetti considerati per la progettazione della lega ferritica sono riportati di seguito:

- La lega dovrà resistere alla corrosione nell'ambiente acqua/ammoniaca presente nei sistemi per scambio termico;
- Dovrà presentare un'elevata resistenza meccanica in modo tale da poter ridurre, per quanto possibile, lo spessore delle pareti dello scambiatore di calore;
- Dovrà presentare una conducibilità termica implementata rispetto a quella di un acciaio inossidabile, quale l'AISI 316, in modo da aumentare il coefficiente di scambio termico.

In Figura 1 è riportata il diagramma delle fasi presenti nella lega ferritica con Ti al 2.5% in funzione della temperatura

2020.04.06.22.22.01

Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Cr = 14.0, Mass percent Ti = 2.5, Mass percent Si = 0.05, Mass percent C = 0.04, Mass percent N = 0.005, Mass percent O = 0.005, Mass percent P = 0.005

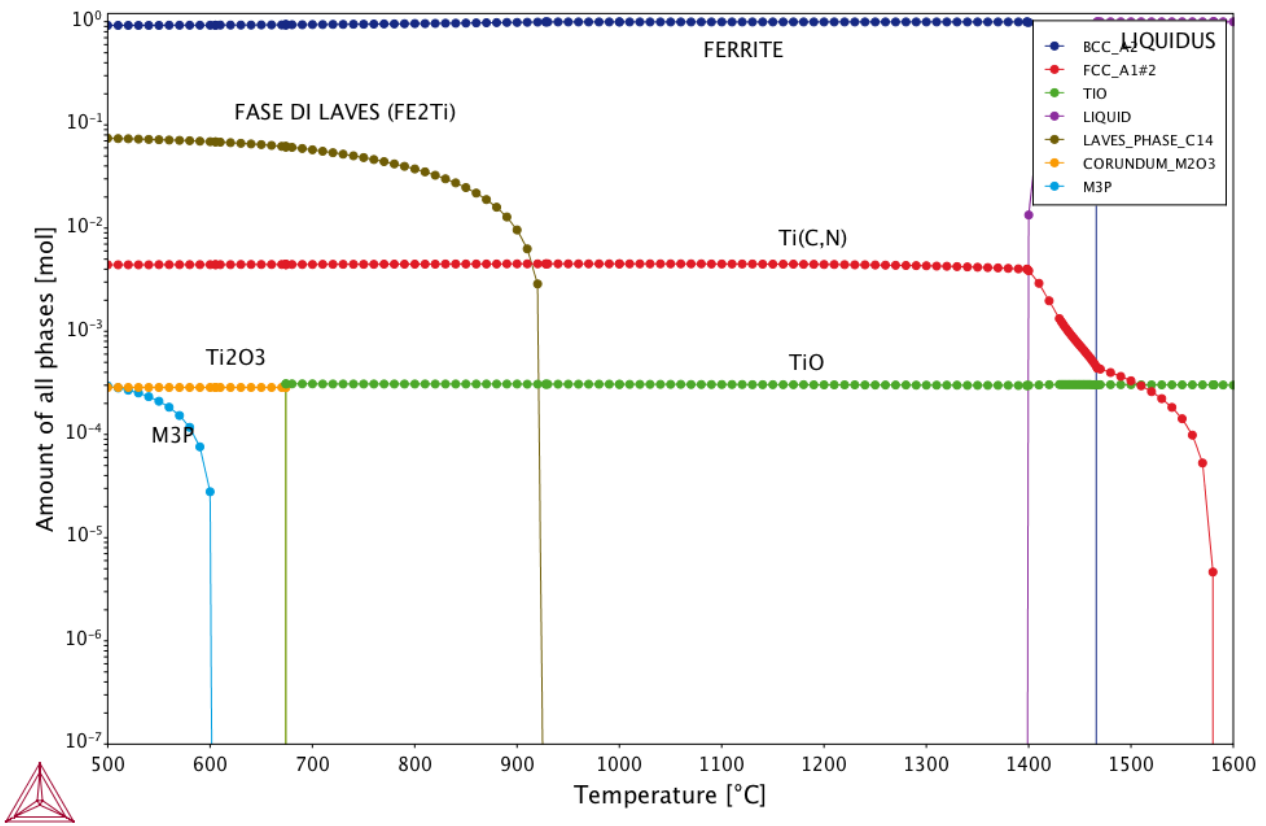


Figura 1: Stepped Calculation Graph (Thermocalc®) relativo alla composizione con Ti = 2.5%

Sulla base dei risultati ottenuti mediante i software di modellazione termodinamica e delle valutazioni fatte sulle diverse leghe, al fine di produrre la lega metallica ferritica è stata quindi preparata una specifica tecnica come riportata in Tabella 1.

Tabella 1: specifica tecnica per la produzione di un acciaio ferritico

Elemento	Min-Val (wt %)	Max-Val (wt %)	Target (wt %)
Cr	13.5	14.5	14
C		<0.04	a.l.a.p
Mn		<0.1	
Ti	2.0	3.0	2.5
W		<0.1	
Ta		<0.03	
Si		<0,1	
P		<0,006	a.l.a.p
S		<0,005	a.l.a.p
Ni		<0,1	
Mo		<0,5	
Nb		<0,03	
Al		<0.01	
B		<0.001	a.l.a.p
N		<0,008	a.l.a.p
O		<0,004	a.l.a.p



Co		<0,03	
Cu		<0,03	
Zr		<0,03	
Ce		<0,03	
As		<0,005	a.l.a.p
Sb		<0,005	a.l.a.p
Sn		<0,005	a.l.a.p
Fe			bal

La dicitura a.l.a.p. significa "As low as possible". In particolare I valori di C < 0.005, O < 50 ppm, N < 50 ppm, P < 60 ppm, S < 50 ppm sono ottenibili in colate VIM, fusione a induzione sottovuoto.

Mediante processo VIM è stato prodotto quindi un lingotto da 28 kg con una lunghezza pari a 650 mm e un diametro di 85 mm (Figura 2). La barra presenta un'estremità a cono per l'inserimento all'interno del gas atomizzatore, mentre nell'altra estremità è presente un foro per facilitarne la movimentazione.



**Figura 2: barra di lega ferritica prodotta mediante processo VIM**

La barra di lega metallica è stata successivamente utilizzata in un processo "Electrode Induction-Melting Inert Gas Atomization", EIGA, ovvero un processo di gas atomizzazione basato sulla fusione del materiale di base mediante induzione in ambiente inerte, con l'intento di ottenere una polvere di granulometria idonea all'utilizzo in processi di manifattura additiva a letto di polvere o a deposizione diretta. Il processo non prevede dunque l'utilizzo di crogiuoli. L'elettrodo viene inserito progressivamente nella camera di



atomizzazione facendolo ruotare all'interno dell'induttore. Un flusso di gas inerte ad alta pressione atomizza il fuso.

In Figura 3 è riportata l'immagine dell'impianto EIGA utilizzato per la produzione della polvere di lega ferritica. Sono stati prodotti circa 21 kg di polvere. Questa è stata successivamente setacciata consentendo di ottenere circa 15.5 kg di polvere con la granulometria desiderata, 20-106  $\mu\text{m}$ . I restanti 5.5 kg sono la somma delle quantità di polvere fuori misura, con dimensione inferiore a 20  $\mu\text{m}$  e superiore a 106  $\mu\text{m}$ . Dai quantitativi di polvere prodotta è possibile definire una resa pari a circa il 55% per la produzione della polvere secondo specifica e di circa il 76% per la produzione di una polvere gas atomizzata.



**Figura 3: impianto EIGA per produzione di polveri per processi additivi**

Il materiale può inoltre essere utilizzato, come carica, anche in processi di tipo ADAM (Atomic Diffusion Additive Manufacturing) o BMD (Bound Metal Deposition™) che prevedono l'estrusione di filamenti o bacchette di polimeri caricati, fino al 60% in peso, con particelle metalliche.

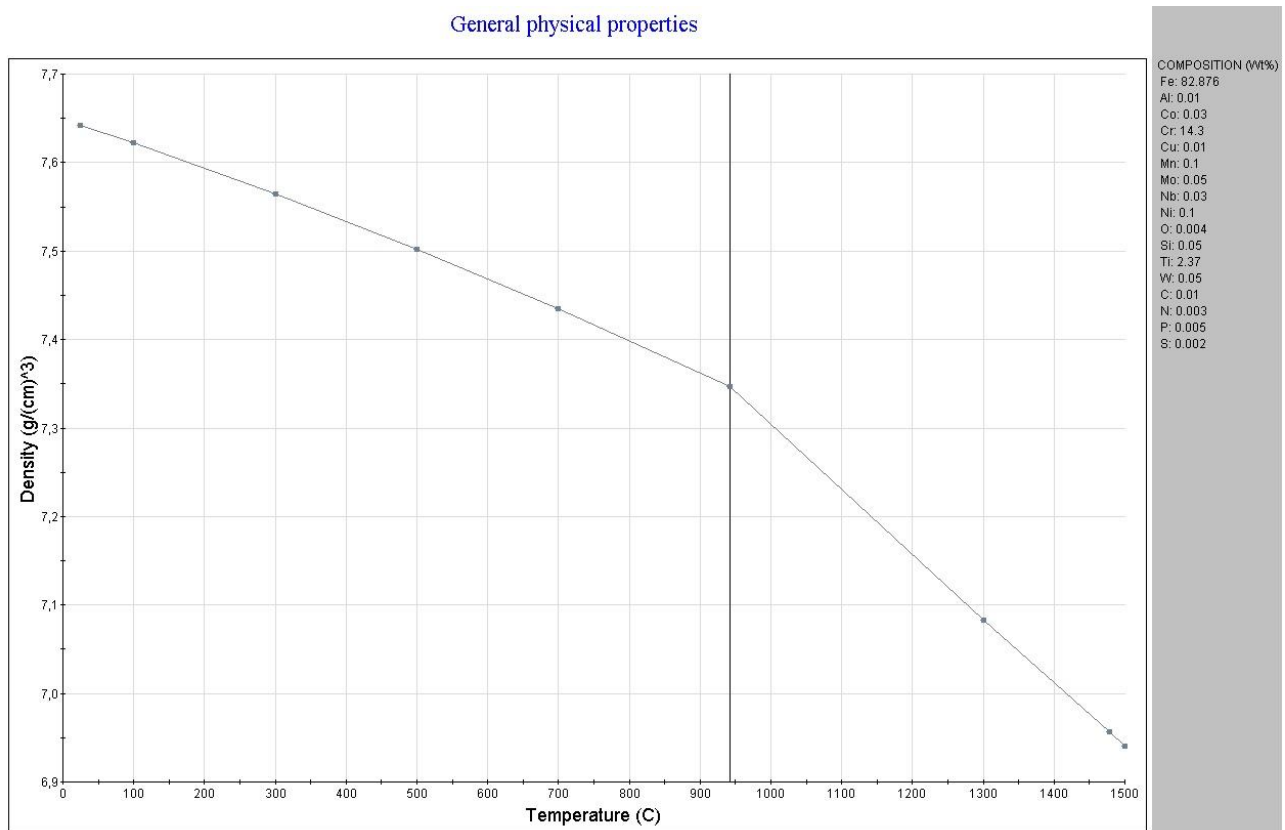
La polvere, prodotta a partire dalla barra cilindrica ottenuta tramite VIM, ha la seguente composizione chimica:

**Tabella 2: analisi chimica della polvere prodotta mediante gas atomizzazione**

C	0,01
Si	< 0,05
P	< 0,005
S	0,002
Cr	14,3
Mo	< 0,05
Nb	< 0,03
Al	< 0,01
B	< 0,0005
Ti	2,37
Zr	< 0,0005
Ni	< 0,1

Cu	< 0,01
W	< 0,05
Mn	< 0,1
Ta	< 0,03
Co	< 0,03
Ce	< 0,0005
Sn	< 0,0005
Sb	< 0,0005
As	< 0,0005
O	< 0,004
N	0,003
Fe	Balance

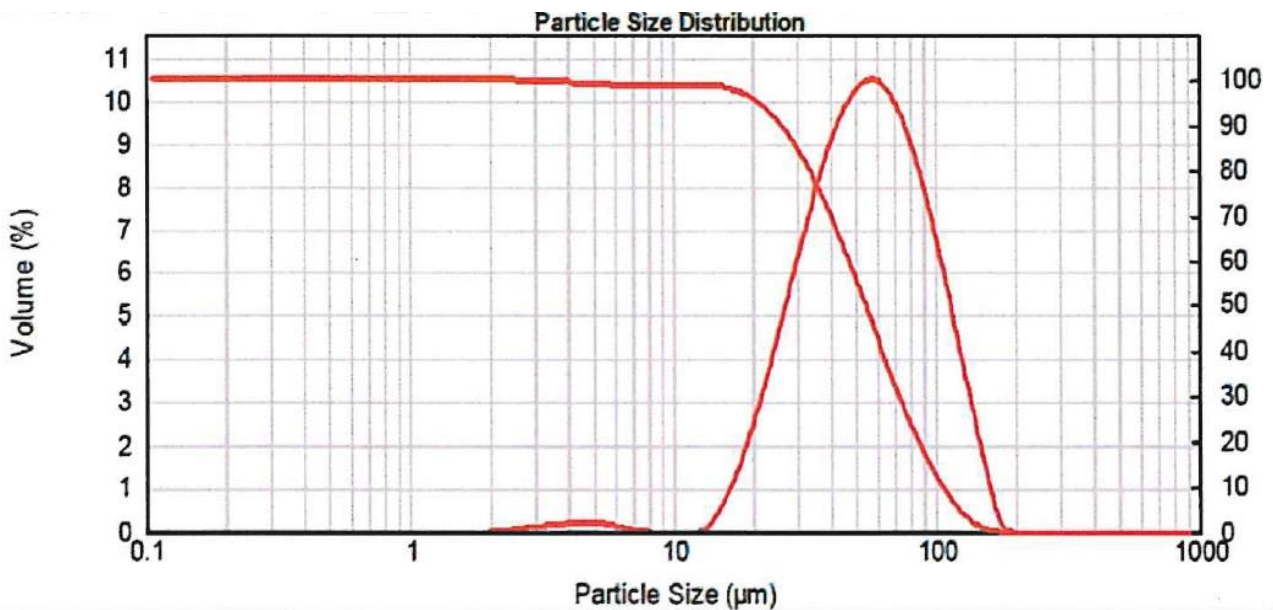
Sulla base della composizione chimica è stato possibile calcolare la densità teorica della lega, mediante il software di modellazione termodinamica JMatPro. Questa è risultata essere pari a 7.64 g/cm<sup>3</sup> a 25°C. La Figura 4 mostra il grafico relativo alla densità teorica della lega ferritica in funzione della temperatura nell'intervallo 25 – 1000°C. Questo valore sarà di riferimento e verrà confrontato, nella prossima annualità, con quello sperimentale ottenuto sui campioni di lega realizzati mediante le tecnologie additive.



**Figura 4: densità teorica della lega ferritica determinata con software di modellazione termodinamica JMatPro.**

L'analisi granulometrica è stata ottenuta sia mediante diffrazione laser sia mediante analisi per immagini. In Figura 5 è riportata la distribuzione granulometrica in volume delle particelle di polvere di lega ferritica, prodotta mediante gas atomizzazione, ottenuta mediante diffrazione laser. La tecnica prevede la dispersione, in genere mediante ultrasuoni, in un opportuno mezzo, delle particelle. Le particelle disperse vengono illuminate con un fascio laser, che attraversa un sistema di lenti, e successivamente si rileva la luce che ha subito fenomeni di scattering, che sono accentuati dalla presenza di particelle fini. E' possibile osservare

come la distribuzione sia compresa nell'intervallo richiesto, 20-106  $\mu\text{m}$ , con la presenza di una componente fine con dimensioni intorno a 4-5  $\mu\text{m}$ .



**Figura 5: Distribuzione granulometrica delle particelle di polvere lega ferritica, prodotta mediante gas atomizzazione, ottenute mediante diffrazione laser**

In Tabella 3 sono riportati i principali risultati dell'analisi di diffrazione laser sulle particelle di lega ferritica.

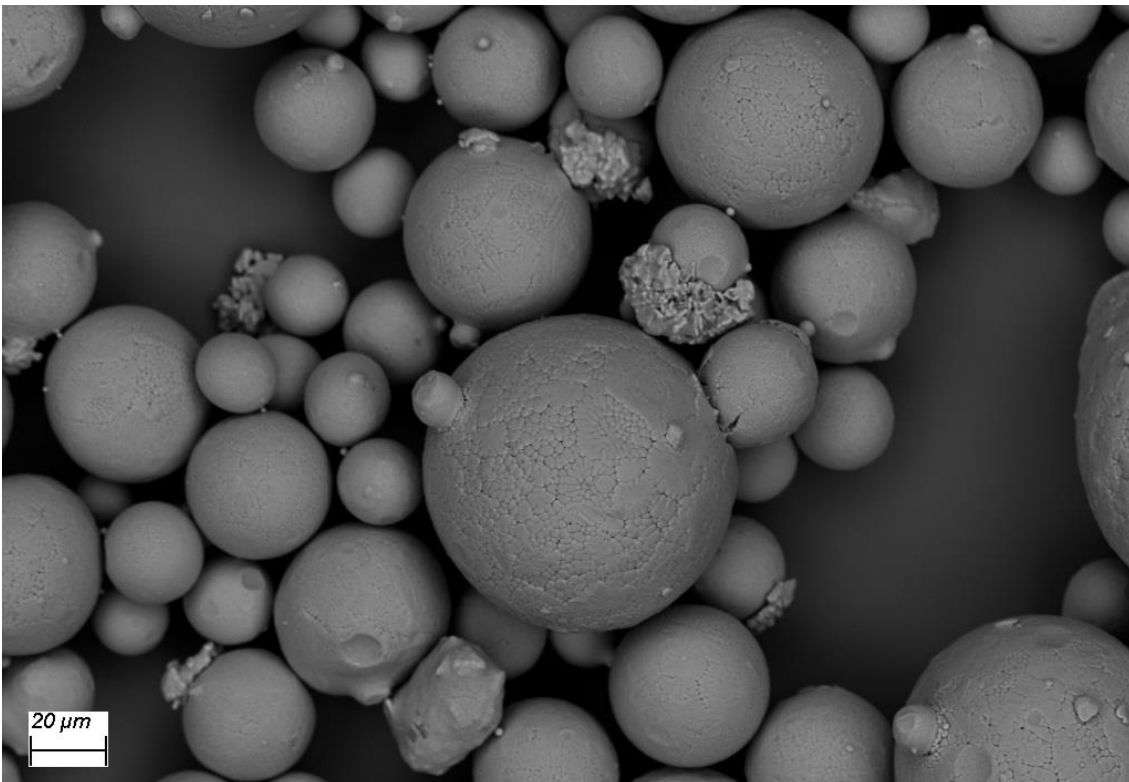
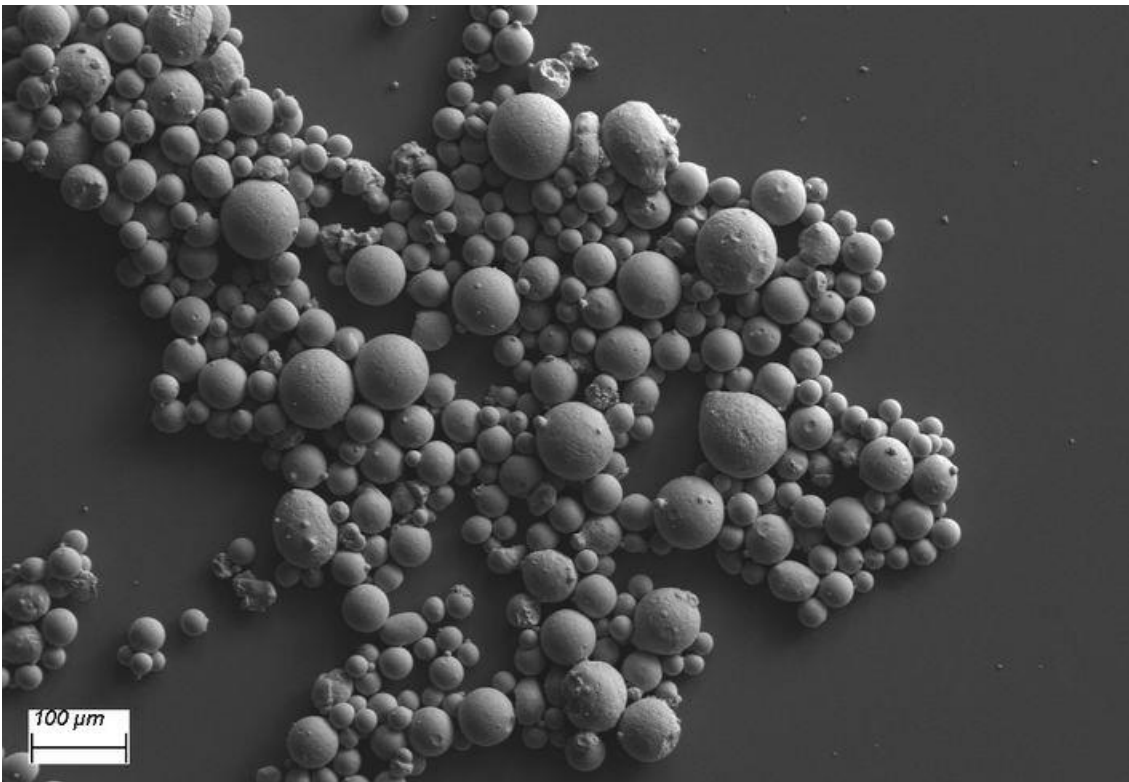
**Tabella 3: risultati analisi di diffrazione laser sulle particelle di lega ferritica prodotta mediante gas atomizzazione.**

d(0,1)	$\mu\text{m}$	$25,931 \pm 0,300$
d(0,5)	$\mu\text{m}$	$54,465 \pm 0,300$
d(0,9)	$\mu\text{m}$	$106,716 \pm 0,300$

I dati, determinati in automatico dallo strumento, descrivono le dimensioni massime delle particelle al di sotto del quale è presente la relativa percentuale di particelle nel campione. Un notevole scostamento di questi parametri consente facilmente di individuare l'eventuale presenza di particelle molto fini o grossolane in quantità notevoli nel campione.

Mediante Microscopia Elettronica a Scansione (SEM) e spettroscopia a dispersione di energia (EDS) sono state effettuati due tipi di analisi: analisi morfologica e analisi chimica. Inoltre è stato possibile determinare la distribuzione granulometrica delle particelle a partire dalle immagini acquisite.

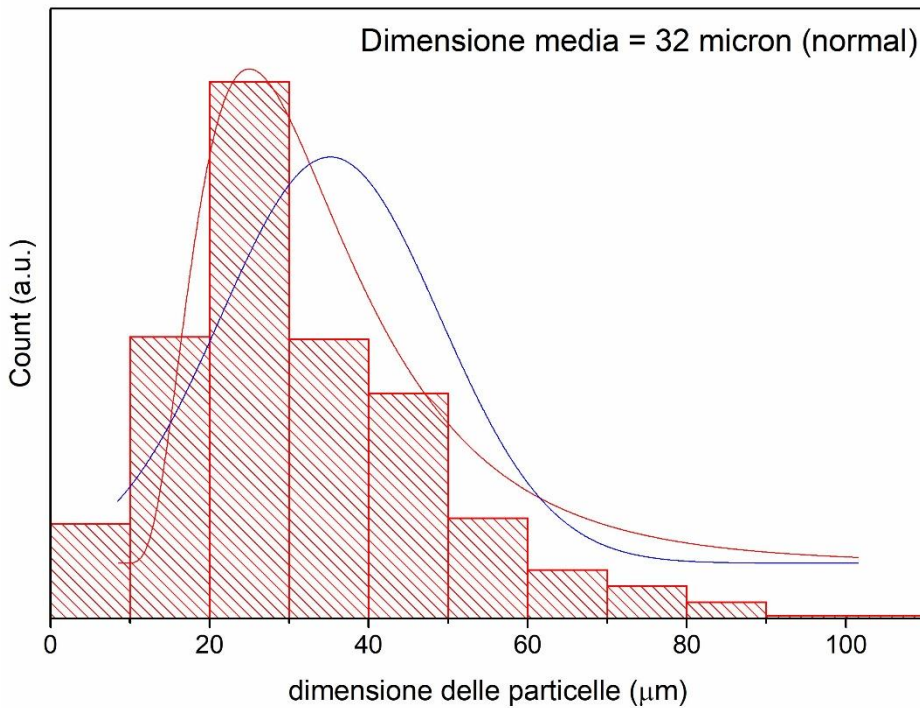
In Figura 6 sono riportate le immagini, a basso e alto ingrandimento, delle particelle di polvere di lega ferritica prodotta mediante gas atomizzazione. E' possibile notare come, nonostante il processo di gas atomizzazione permetta di produrre polveri di qualità idonea all'utilizzo in processi additivi a letto di polvere, sono presenti alcune particelle di forma non sferica e dei satelliti, ovvero delle particelle fini parzialmente fuse con particelle più grandi. Nel campione osservato è possibile notare come queste particelle difettose siano in numero esiguo rispetto al resto del campione. L'immagine SEM ad alto ingrandimento mostra la struttura dendritica delle particelle determinata dalla rapida solidificazione della goccia di metallo nella camera del gas atomizzatore.



**Figura 6: Immagini SEM a basso e alto ingrandimento delle particelle di lega ferritica prodotta mediante gas atomizzazione.**

In Figura 7 sono riportate le distribuzioni lognormale e normale delle particelle di polvere di lega ferritica ottenute mediante software che analizza le immagini acquisite al SEM. La dimensione media delle particelle risulta essere pari a 32  $\mu\text{m}$ .

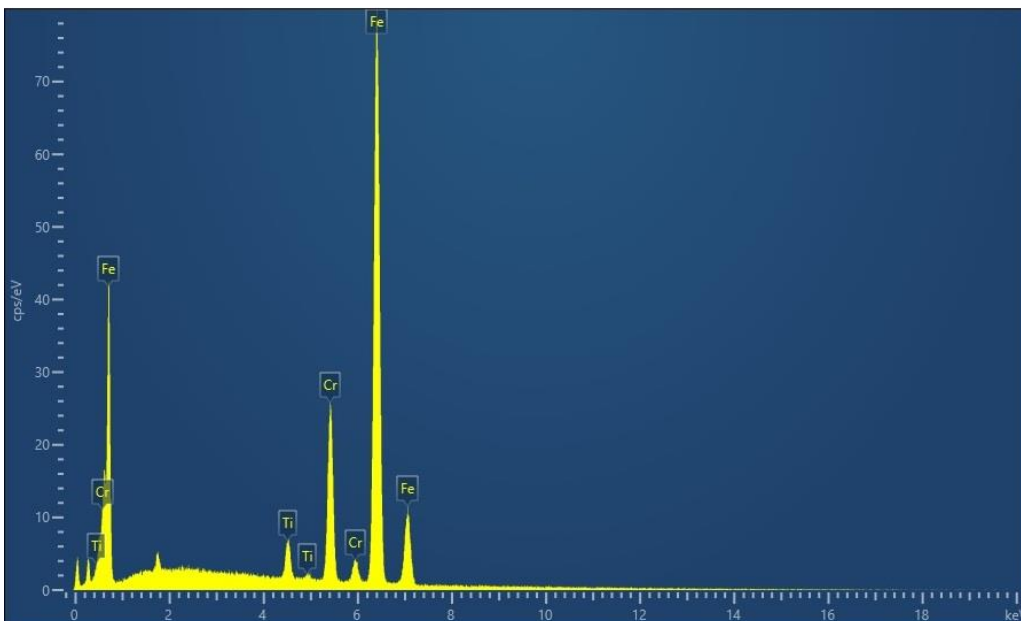




**Figura 7: distribuzione granulometrica delle particelle di lega ferritica ottenuta mediante software di analisi delle immagini acquisite al SEM.**

L'analisi EDS consente di valutare la composizione delle particelle di lega ferritica. E' stato inoltre possibile determinare come la composizione delle particelle di forma non sferica è analoga a quelle media della polvere e che la polvere non presenta contaminazioni.

In Figura 8 è riportato l'immagine di uno spettro EDS ottenuto mediante analisi in SEM delle particelle di lega ferritica. Lo spettro evidenzia la presenza dei tre elementi principali: Ti, Cr, Fe. Il picco della  $K\alpha$  del Si, a 1.7398 keV, è dovuto al portacampioni utilizzato.



**Figura 8: spettro EDS ottenuto dall'analisi in SEM delle particelle di lega**

In Tabella 4 sono riportati i risultati relativi alla composizione in percento in peso delle particelle, effettuato mediante EDS.

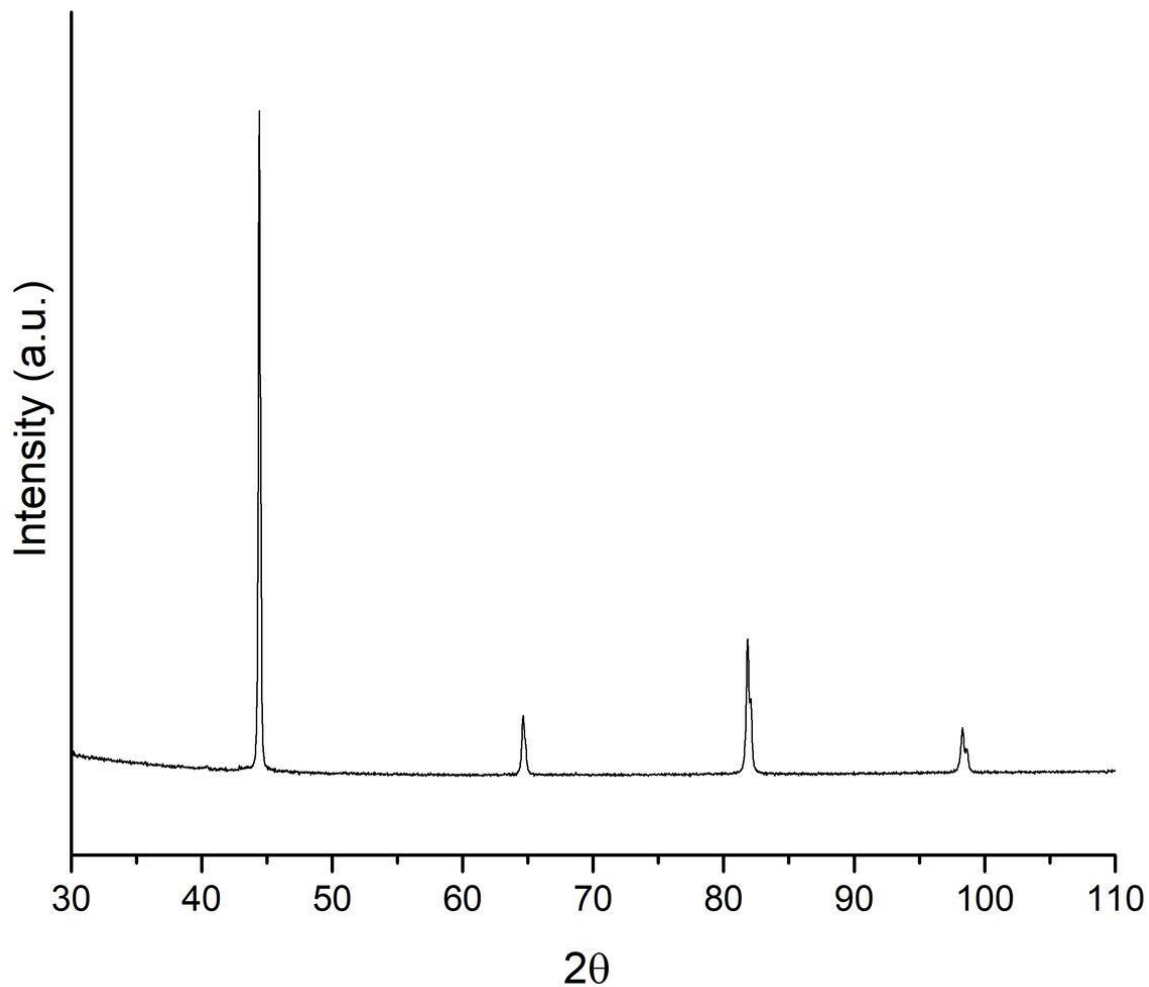
**Tabella 4: composizione delle particelle di lega ferritica ottenuta mediante EDS (in percento in peso).**

Statistiche	Ti	Cr	Fe
Max	3,86	15,78	82,81
Min	1,80	14,79	81,11
Media	2,49	15,36	82,15
Deviazione standard	0,34	0,20	0,33

Al fine di valutare le fasi cristalline presenti all'interno del campione di lega ferritica prodotta mediante gas atomizzazione è stata effettuata un'analisi mediante diffrazione di raggi X. L'analisi è stata condotta mediante un diffrattometro SmartLab Rigaku con radiazione incidente Cu  $\alpha$  operante a 40 kV e 30 mA nell'intervallo 30 – 110 2theta. Il diffrattometro presenta un rilevatore Veloce Multistrip a Stato Solido D/teX Ultra 250. Il diffrattogramma mostra la presenza della sola fase ferritica con le riflessioni (111), (200), (211) e (220), con i valori di 2theta crescenti.

Le analisi condotte dimostrano come la lega prodotta sia omogenea dal punto di vista della composizione chimica e delle fasi cristalline. Inoltre dai risultati ottenuti è possibile considerare un'ottima riproducibilità della lega prodotta mediante il processo di gas atomizzazione.

Nella prossima annualità verranno effettuate ulteriori indagini sulla nuova lega prodotta, con lo scopo di definirne il comportamento meccanico, termico e la sua effettiva resistenza alla corrosione. Inoltre verranno sviluppati i parametri per la stampa, mediante processi additivi a letto di polvere, della lega ferritica. L'attività sarà quindi alla base per la realizzazione, mediante tecnologie additive, di scambiatori di calore per applicazioni in ambiente alcalino fortemente corrosivo.



**Figura 9: diffrattogramma ottenuto mediante diffrazione di raggi X sulla polvere di lega ferritica prodotta mediante gas atomizzazione.**

Sono state fatte delle prove di macinazione per la realizzazione di un acciaio a dispersione di ossidi (ODS). Gli acciai di tipo ODS sono stati realizzati in passato con l'intento di migliorarne le caratteristiche meccaniche. Nei primi anni venti del ventesimo secolo sono stati effettuati i primi lavori sperimentali sui filamenti di tungsteno con torio per la realizzazione di tubi di raggi X [3]. Successivamente una matrice di alluminio è stata rinforzata mediante la dispersione di particelle di ossido di alluminio,  $Al_2O_3$ , in forma allungata. Più la distanza tra le particelle è ridotta, modificando la concentrazione di particelle disperse, e migliori erano le caratteristiche meccaniche. Già negli anni '60 è stato ipotizzato che il dispersoide può agire da barriera al movimento delle dislocazioni [4,5]. Studi più recenti hanno considerato l'utilizzo degli ODS in ambito nucleare, dove è richiesta un'elevata resistenza dei materiali sottoposti a elevati flussi neutronici. Avendo queste leghe una elevata resistenza al creep e all'ossidazione e corrosione ad alta temperatura potrebbero permettere di incrementare la temperatura di esercizio delle strutture del reattore, quale ad esempio il blanket, nei reattori a fusione [6,7]. Il meccanismo di rinforzo degli acciai ODS è legato principalmente alla presenza delle nanoparticelle di ossidi che bloccano le dislocazioni, implementandone le caratteristiche alle alte temperature, e, nel caso di materiale irraggiato, aumentano la probabilità di ricombinazione dei difetti puntuali indotti dall'irraggiamento neutronico [8]. La stabilizzazione della dimensione delle particelle di ossidi può essere ottenuta mediante l'aggiunta di alcuni elementi quali il Ti e l'Al per gli acciai ferritici nei quali è stato aggiunto ossido di ittrio. In questo caso è stata osservata la formazione di complessi quali  $Y_4Al_2O_9$  [9].



Tra gli ossidi utilizzati si possono menzionare, per le leghe ferrose, principalmente ossidi di alluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), di silicio ( $\text{SiO}_2$ ), ittrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), di niobio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), di titanio ( $\text{TiO}_2$ ) nelle due forme, rutilo e anatasio. La quantità di dispersoide che viene aggiunto in genere non supera l'1%.

La dispersione dell'ossido all'interno della matrice metallica può essere ottenuta in diversi modi: i) utilizzo di sistemi di miscelazione (blender) o mediante macinazione con sfere (ball milling); ii) impregnazione delle particelle con un sale precursore del metallo che verrà successivamente ossidato per ottenere un ossido; iii) diffusione di ossigeno nella matrice, in atmosfera ossidante a temperatura elevata, sfruttando la maggiore affinità degli elementi che devono formare l'ossido; iv) riduzione selettiva di una miscela di ossidi al fine di ottenere una matrice metallica e ossidi dispersi; v) utilizzo dei processi di alligazione meccanica con macinazione della matrice in presenza del dispersoide.

Nell'attività in corso è stata utilizzata la macinazione con sfere, ball milling, al fine di disperdere  $\text{Y}_2\text{O}_3$  all'interno della matrice di lega ferritica. Il processo ad elevata energia consente lo sminuzzamento delle particelle di polvere e la dispersione di particelle nanometriche all'interno.

Si ritiene preferibile evitare, dove possibile, l'utilizzo di sostanze quali i "phase control agent", PCA, che riducono l'agglomerazione delle polveri, nei processi di macinazione per polveri che devono trovare applicazione nella manifattura additiva, poiché queste causano una contaminazione delle particelle [10]. Nel caso del processo di stampa EBM, che avviene in vuoto, potrebbe facilitare la rimozione di composti volatili dalle particelle durante la stampa stessa. La presenza di composti contenenti carbonio sulla superficie delle particelle potrebbe causare sul componente fenomeni di corrosione intergranulare nel caso in cui, durante la fase di fusione e rapido raffreddamento, dei processi di stampa a letto di polvere e a deposizione diretta, si generassero carburi a bordo grano.

Il processo di macinazione è stato effettuato mediante un mulino SPEX 8000 in giare in acciaio temprato. Questo tipo di mulino permette un trattamento ad alta energia e consente tempi ridotti di trattamento. In Figura 10 è riportata l'immagine dello SPEX 8000 e delle giare utilizzate.

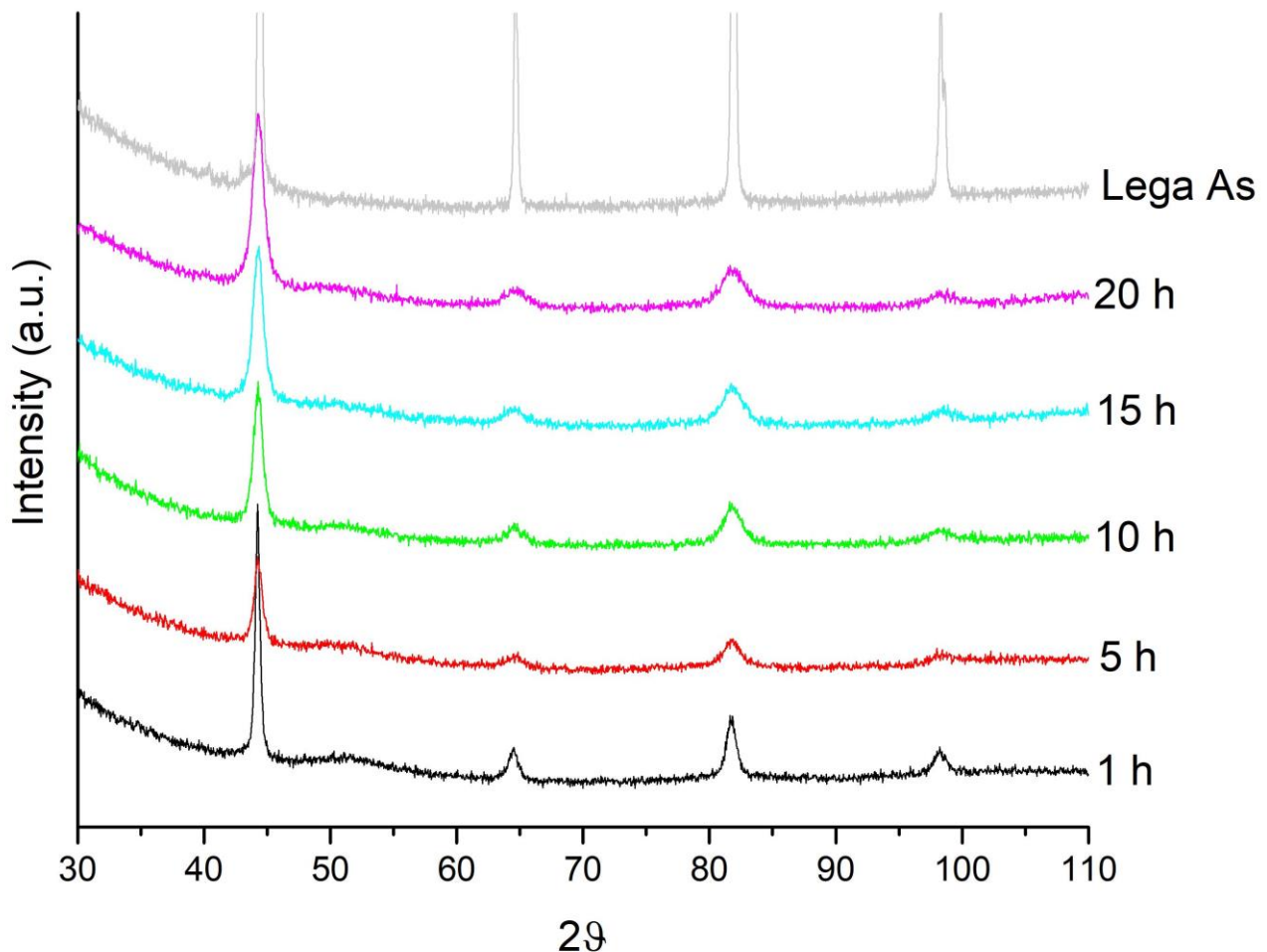


Figura 10: apparato e giare per la macinazione delle polveri (SPEX 8000)

In questo tipo di mulini i parametri che possono essere variati sono: tempo di macinazione, rapporto peso sfere/peso polvere, dimensione delle sfere, ambiente di macinazione.

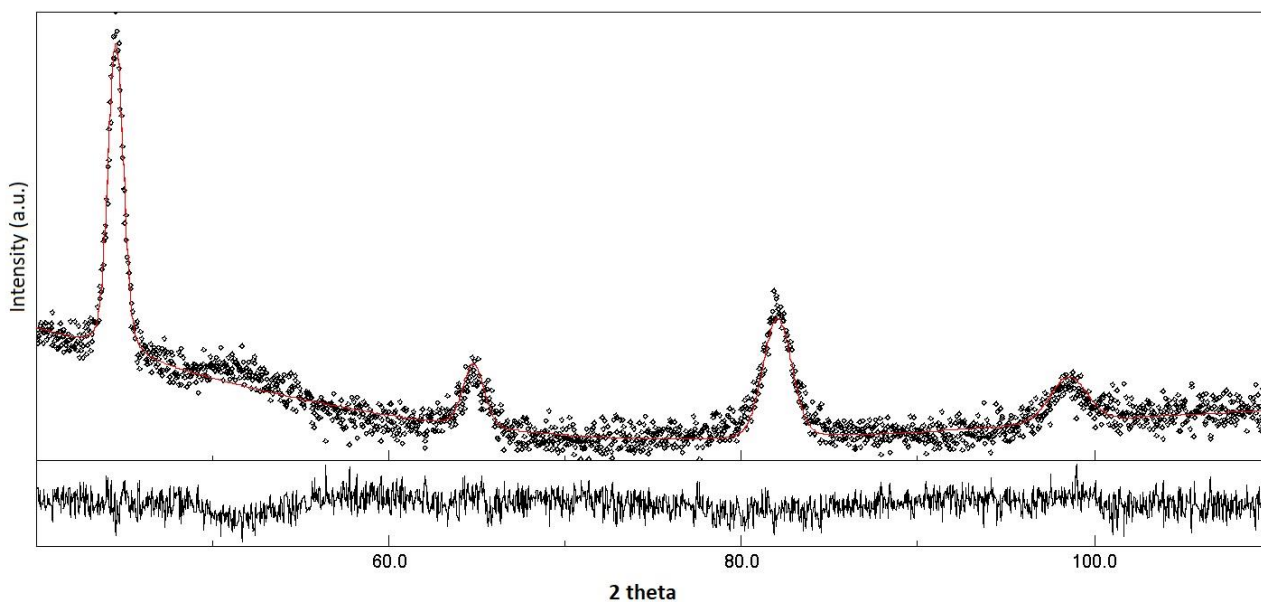
Le polveri sono state macinate con rapporto peso sfere/peso polvere pari a 10:1. Sono stati trattati quantitativi dell'ordine di qualche grammo. Le giare sono state caricate con le sfere e la polvere in una glove box con all'interno gas argon. Le giare presentano sulla flangia di chiusura una guarnizione che permette di evitare contaminazioni. Sono state effettuate macinazioni con tempi crescenti al fine di valutare da una parte la morfologia delle particelle e la dispersione dell'ossido, mediante microscopia elettronica a scansione, e dall'altra di valutare la formazione di fasi secondarie, rispetto a quella ferritica, e i parametri cristallografici, mediante diffrazione di raggi X.

In Figura 11 sono riportati i diffrattogrammi ottenuti mediante diffrazione di raggi X sui campioni ottenuti per diversi tempi di macinazione. Nel grafico è riportato anche il diffrattogramma del campione di polvere tal quale, non macinata (Lega as). L'indagine mostra come sia presente prettamente la fase  $\alpha$ -ferrite, nei limiti di risoluzione della tecnica.



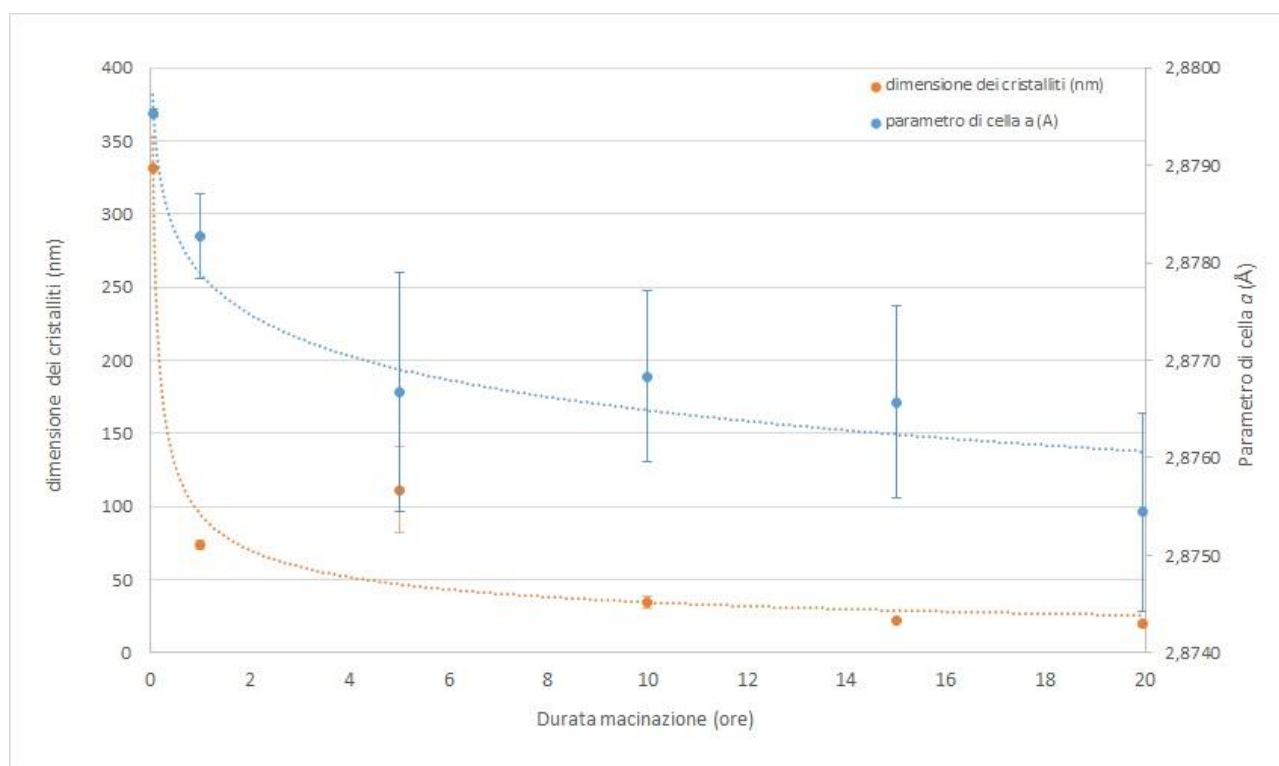
**Figura 11: diffrattogrammi ottenuti mediante diffrazione di raggi X sui campioni macinati per tempi diversi**

Mediante analisi di Rietveld (Figura 12) sono stati determinati i parametri di cella della fase  $\alpha$ -ferrite e la dimensione dei cristalliti.



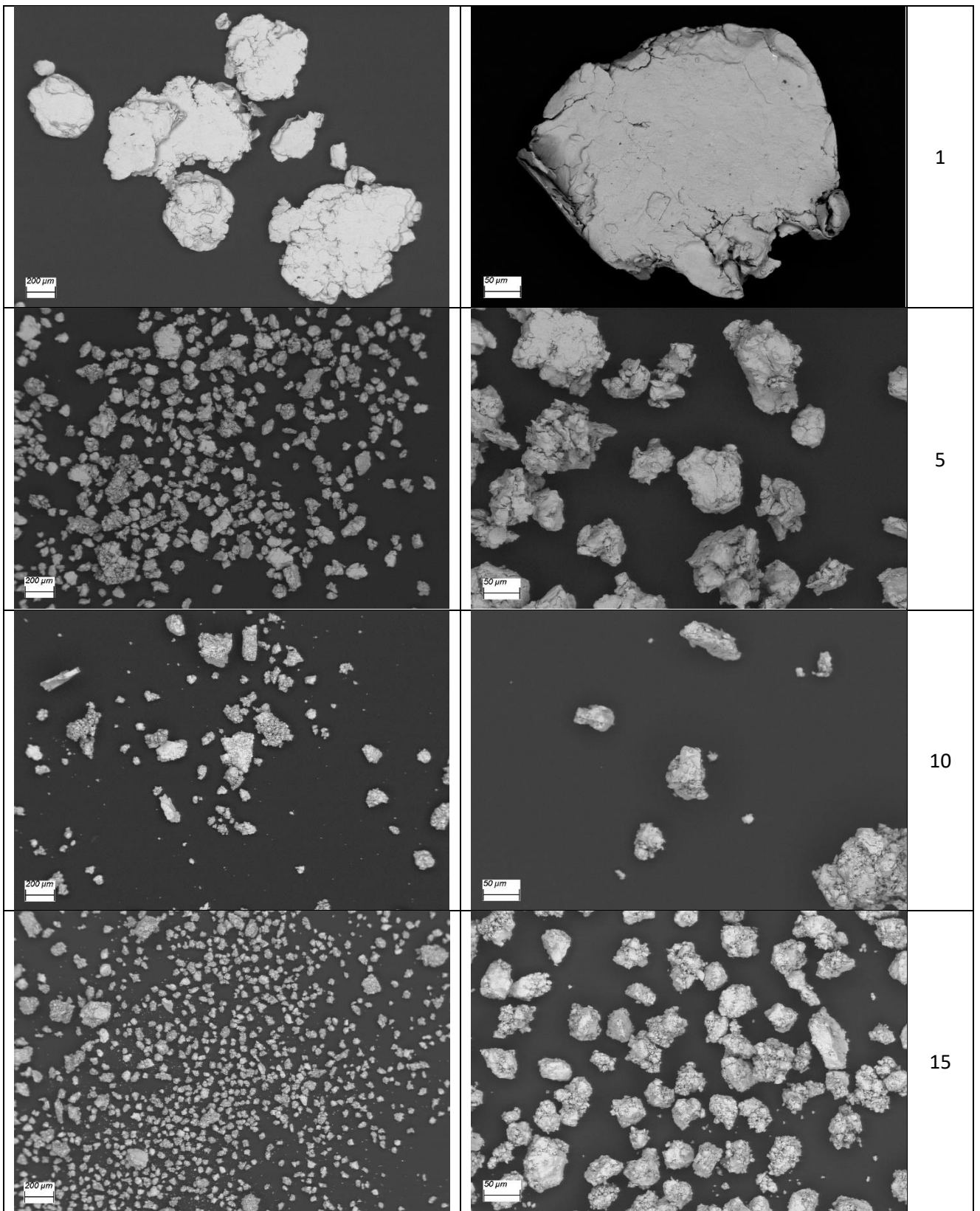
**Figura 12:** analisi Rietveld del diffrattogramma relativo al campione macinato 10 ore. In rosso il diffrattogramma calcolato e in basso è riportato il residuo derivante dall'analisi.

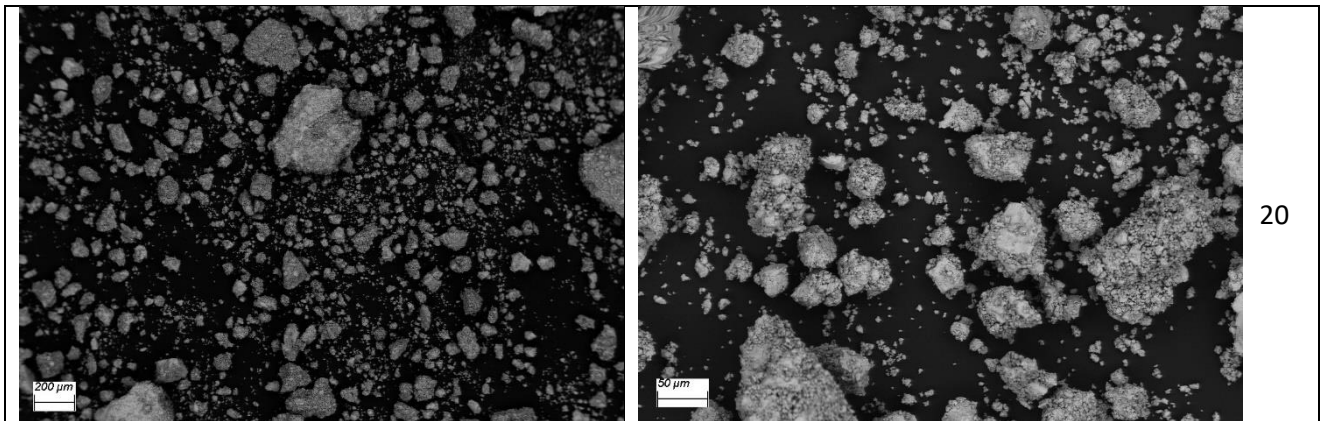
In Figura 13 sono riportati i risultati dell'analisi di Rietveld. Sono riportati, in funzione delle ore di macinazione, la dimensione dei cristalliti (in nm) e il parametro di cella  $a$  (in Å). I due parametri si riducono con l'aumentare delle ore di macinazione. Questo è legato alla deformazione della cella cristallina a causa del processo di macinazione ad alta energia.



**Figura 13:** risultati ottenuti dall'analisi dei diffrattogrammi effettuata mediante il metodo di Rietveld.

Le immagini acquisite mediante Microscopia Elettronica a Scansione dei campioni di polvere per diverse ore di macinazione sono riportate in Figura 14.





**Figura 14: immagini SEM delle particelle di polvere di lega ferritica al variare delle ore di macinazione.**

Le immagini mostrano come il processo di macinazione causi inizialmente un'agglomerazione delle particelle (1 ora) e successivamente un raffinamento della dimensione degli agglomerati che sembra raggiungere un valore ottimale dopo 15 ore. Proseguendo con la macinazione si ottiene nuovamente l'agglomerazione delle particelle. Le immagini mostrano come siano presenti in tutti i campioni degli agglomerati con dimensioni superiori a 106 micron e anche inferiori ai 20 micron. Questo significa che per un utilizzo all'interno di processi additivi, sarà necessario effettuare una setacciatura al fine di rimuovere le particelle con dimensioni fuori misura, a seconda del processo utilizzato. Come è possibile osservare dalle immagini la morfologia delle polveri non appare idonea per i processi additivi a letto di polvere, che richiedono una elevata sferoidicità delle particelle, ma potrebbe essere idonea nei processi di tipo ADAM o BMD, basati sull'estrusione di filamenti o bacchette di polimeri caricati per il 60% di particelle metalliche. I risultati ottenuti sono quindi incoraggianti per quanto riguarda la produzione di ODS mediante macinazione ad alta energia, ma nel proseguo delle attività verranno utilizzate, per la produzione di campioni mediante i processi a letto di polvere, le polveri ottenute mediante gas atomizzazione.

### 3 Conclusioni

L'attività sperimentale ha previsto la progettazione di una lega metallica di tipo ferritico per applicazione nel campo dello scambio termico. La lega è stata progettata anche mediante l'ausilio di software di modellazione termodinamica considerando il suo potenziale utilizzo, ovvero la realizzazione di scambiatori di calore, mediante manifattura additiva, per macchine ad assorbimento basate sul ciclo acqua-ammoniaca. Questo tipo di macchine, accoppiate con impianti basati su fonti di energia rinnovabile, quale ad esempio un campo solare, consentono di condizionare degli ambienti (solar cooling e heating). La progettazione della lega ha permesso di definire una specifica tecnica. Sulla base di questa specifica sono stati prodotti 15.5 kg di polvere con granulometria compresa nell'intervallo 20-106  $\mu\text{m}$ . La polvere è stata prodotta mediante un processo di gas atomizzazione partendo da una barra ottenuta mediante processo di fusione a induzione sotto vuoto (VIM). La polvere è stata caratterizzata sia mediante analisi chimiche, al fine di definirne la composizione, sia mediante indagini di tipo microstrutturale, mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) e diffrazione di raggi X (XRD). La distribuzione granulometrica delle particelle è stata effettuata sia mediante analisi automatizzata con diffrazione laser che mediante l'analisi di immagine. Queste indagini dimostrano che la polvere prodotta è una lega ferritica con composizione omogenea.

E' stata inoltre effettuata una campagna sperimentale volta al miglioramento della resistenza meccanica della lega, disperdendo, mediante macinazione, un ossido, in piccole percentuali in peso, all'interno della matrice metallica (ODS). Queste prove dimostrano come sia possibile raffinare la dimensione delle particelle e disperdere opportunamente l'ossido mediante macinazione. Le polveri prodotte potrebbero essere utilizzate all'interno di processi di tipo ADAM o BMD, con l'intento di implementare le caratteristiche meccaniche del componente finito.

Il materiale prodotto verrà ulteriormente caratterizzato nella prossima annualità nella quale è prevista anche lo sviluppo dei parametri di stampa mediante processi a letto di polvere.



## 4 Riferimenti bibliografici

---

- [1] Report RdS/2011/PR\_3.4/1 G.Corallo, A. Franchi, "Realizzazione di un prototipo reversibile di macchina ad assorbimento da 18 kW con alimentazione ad acqua calda da adibire al solar cooling and heating e prove sperimentali preliminari", 22/09/2011
- [2] D. Mirabile Gattia, L. Pilloni, G. Corallo, Sviluppo di lega metallica per additive manufacturing per utilizzo in applicazioni per scambio termico, RdS/PTR(2019)/184
- [3] W.D. Coolidge, Ductile tungsten, Trans Am Inst Elec Eng, 29 (1910) 961–965
- [4] R. Irmann, Sintered Aluminum with High Strength at Elevated Temperatures, Metallurgia, 46 (1952) 125
- [5] R. S. Goodrich, G. S. Ansell, Transmission Electron Microscopy of Three Recrystallized Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SAP-Type Alloys, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 230 (1964) 1372-1377
- [6] T. Kaito, T. Narita, S. Ukai, Y. Matsuda, High temperature oxidation behavior of ODS steels, Journal of Nuclear Materials, 329-333 (2004) 1388-1392
- [7] Hosemanna, H. T. Thau, A. L. Johnson, S.A.Maloy, N.Li, Corrosion of ODS steels in lead–bismuth eutectic, Journal of Nuclear Materials, 373 (2008) 246-253
- [8] S. Ukai, M. Fujiwara, Perspective of ODS alloys application in nuclear environments, J Nucl Mater 307-311 (2002) 749-757
- [9] L. L. Hsiung, M. J. Fluss, A. Kimura, Structure of oxide nanoparticles in Fe–16Cr MA/ODS ferritic steel, Materials Letters 64 (2010) 1782–1785
- [10] Z. Yao, W. Xiong, J. Qu, S. Lin, Role of A2 and A50 process on the oxide dispersion strengthened ferritic alloy fabricated by mechanical alloying, Materials and Design 32 (2011) 2821–2826