



Ricerca di Sistema elettrico

Leghe metalliche per additive manufacturing per applicazioni nel campo dello scambio termico: realizzazione campioni e testing (LA 3.6)

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

Lega metallica per additive manufacturing per applicazioni nel campo dello scambio termico: realizzazione campioni e testing

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

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità 2021

Obiettivo: *Sistema Elettrico*

Progetto: 'Materiali di Frontiera per usi energetici'

Linea di attività: *LA3.6 Processi di produzione di polveri metalliche per AM: produzione di polveri ottimizzate e realizzazione campioni per testing*

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	3
1 INTRODUZIONE.....	4
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	6
3 CONCLUSIONI.....	21
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	22

Sommario

Le attività sperimentali della presente linea di attività sono state incentrate sulla caratterizzazione della nuova lega ferritica progettata e prodotta nella precedente annualità. La lega è stata progettata per resistere alla corrosione in ambiente corrosivo alcalino per un utilizzo nella realizzazione di componenti per macchine ad assorbimento con ciclo acqua-ammoniaca. Tra i parametri di progettazione della lega è stata infatti considerata anche la conducibilità termica per la realizzazione di scambiatori di calore. Queste macchine possono essere utilizzate in impianti per il condizionamento degli ambienti che utilizzano il calore generato ad esempio in un impianto solare termico. Sono stati quindi effettuati dei trattamenti termomeccanici al fine di cercare di modificare la microstruttura e in particolare la dimensione del grano ferritico. Sono stati quindi preparati dei campioni per le prove meccaniche ed effettuate indagini microstrutturali e analisi termiche. Sono stati condotte delle prove di corrosione in soluzione ammoniacale sia sulla lega forgiata che sui provini realizzati mediante additive manufacturing a temperatura ambiente e a 150°C. La lega prodotta ha una conducibilità superiore al doppio un coefficiente di dilatazione termica inferiore rispetto all'AISI 316. La lega inoltre presenta una composizione priva di nichel, che negli ultimi anni ha subito un notevole incremento di prezzo a tonnellata. La lega, che presenta un'ottima scorrevolezza, è stata utilizzata, come riportato nel report della LA 4.9, in processi additivi a letto di polvere per la realizzazione di campioni di prova.

1 Introduzione

Le macchine ad assorbimento con ciclo acqua-ammoniaca trovano applicazione nel settore della climatizzazione ambientale. L'interesse per queste macchine nasce dalla possibilità di accoppiarle con impianti di produzione di energia da fonti rinnovabili, in particolare l'energia termica necessaria al ciclo quale quella fornita da un campo solare termico. Queste macchine possono essere utilizzate sia per raffrescamento che per riscaldamento. Nel caso di utilizzo di campi solari per fornire il calore necessario al ciclo acqua-ammoniaca, è possibile utilizzare l'energia solare nella momento di massima produzione in contemporanea con il massimo utilizzo per il condizionamento degli ambienti. Questo consente da una parte di ottimizzare l'utilizzo dell'energia da fonti rinnovabili, e dall'altra di ridurre le emissioni di CO₂ con potenziali miglioramenti dei costi della bolletta.

A livello costruttivo la realizzazione delle macchine ad assorbimento con ciclo acqua-ammoniaca sono soggetti a fenomeni di corrosione, dovuta alle condizioni alcaline estreme create dal fluido di lavoro. All'interno di queste macchine i componenti critici sono gli scambiatori di calore, numerosi all'interno dell'impianto, che si trovano in condizioni diverse all'interno del processo.

L'attività prevede quindi da una parte la progettazione e la produzione di una nuova lega metallica con proprietà implementate di conducibilità termica e resistenza alla corrosione e dall'altra per la produzione di scambiatori di calore mediante processi additivi. Nel primo anno è stata infatti prodotta una lega ferritica inossidabile, priva di nichel, mediante un processo VIM (Vacuum Induction Melting). La lega è stata progettata anche con l'utilizzo di software di modellazione termodinamica che consentono di prevedere l'evoluzione delle diverse fasi nella lega in funzione della temperatura. La microstruttura di una lega condiziona le sue proprietà meccaniche e in particolare la formazione di fasi di Laves porta a un deterioramento delle proprietà meccaniche. La scelta del titanio come elemento in lega è stato dettato dalla sua elevata resistenza alla corrosione. Questo infatti tende a formare ossidi di passivazione in ambiente alcalino. Dall'altra parte è stato rimosso il nichel dalla composizione per evitare da una parte fenomeni di corrosione dovuti alla formazione di complessi in presenza di ammoniaca e dall'altra di ridurre l'utilizzo di questo elemento che negli ultimi cinque anni ha subito un incremento del costo a tonnellata pari a circa il 200% (vedi Figura 1).

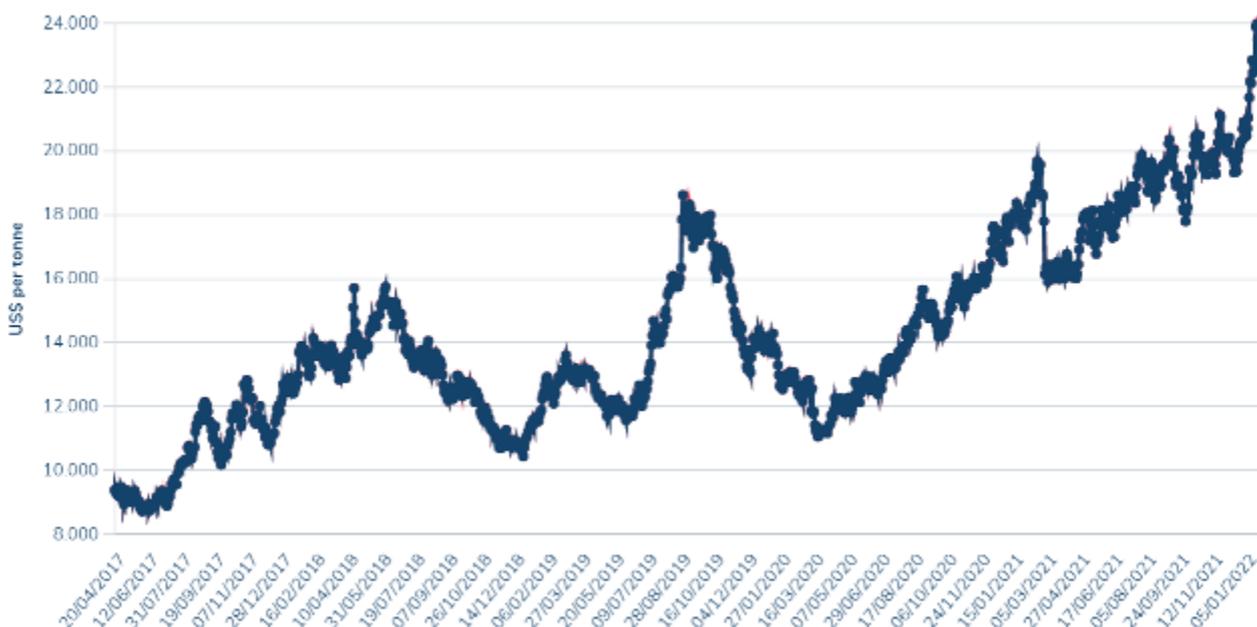


Figura 1: costo del nichel dal 2017 ad oggi (fonte London Metal Exchange)

La lega ferritica prodotta è stata successivamente gas atomizzata con l'intento di realizzare dei provini mediante processi di manifattura additiva. Nel presente rapporto viene quindi descritta l'attività prevista per l'ultimo anno del PTR 2019-2021 e verranno descritti i principali risultati ottenuti.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

Uno dei parametri più importanti da considerare nella stampa di componenti metallici in processi a letto di polvere è la sua scorrevolezza. Questa dipende da diversi fattori: morfologia delle particelle, dimensione e distribuzione, contenuto di umidità, porosità. Per la determinazione della scorrevolezza di una polvere è possibile effettuare diverse misure. Tra queste quella più utilizzata è quella basata sull'utilizzo di un imbuto calibrato, chiamato imbuto Hall, all'interno del quale viene fatta scorrere la polvere. Il parametro che è possibile determinare mediante questa misura è il tempo che impiega una determinata quantità di polvere a scorrere attraverso il foro dell'imbuto. Questa misura viene effettuata seguendo la norma ASTM B213, che definisce la modalità nella quale effettuare la misure e le dimensioni dell'imbuto [1]. Viene utilizzata in genere per verificare il comportamento di diversi lotti di polvere, visto che una scarsa scorrevolezza delle polveri potrebbe causare un malfunzionamento della strumentazione fino a causare il fallimento della stampa. La norma ASTM B964 prevede invece l'utilizzo dell'imbuto Carney che presenta un foro più largo rispetto all'imbuto Hall [2]. Altri metodi di misura considerano l'angolo a riposo del cono di polvere o misure reologiche quali i test di taglio in cella.

La misura di scorrevolezza con imbuto Hall è molto semplice. Dopo aver pesato una certa quantità di polvere, 50 grammi, questa viene versata all'interno dell'imbuto con il foro chiuso. Successivamente si libera il foro e si misura il tempo che impiega la polvere a uscire dall'imbuto. La misura viene ripetuta più volte e su più campioni della stessa polvere. Misure di scorrevolezza ripetute nel tempo mediante l'imbuto consentono di verificare il comportamento di una polvere e l'eventuale suo degrado dovuto a fenomeni di ossidazione, alla presenza di elevata umidità e al suo ripetuto utilizzo in impianti di manifattura additiva. Questi fenomeni inficiano il funzionamento delle macchine e la buona riuscita della stampa.



Figura 2: kit per la misura della scorrevolezza della polvere per tecnologie additive

Al fine di testare la scorrevolezza della polvere prodotta sono state quindi effettuate delle misure mediante imbuto Hall. Il valore ottenuto è pari a 16.34 secondi.

Per confronto sono riportati nella Tabella 1 alcuni valori di scorrevolezza per polveri per processi di additive manufacturing a letto di polvere.

Tabella 1: misure di scorrevolezza su diversi materiali

Materiale	Scorrevolezza mediante imbuto Hall (s)	Riferimento
AISI 316L (Matsuura)	28.6	[3]
AISI 316L (EOS)	20.0	[4]
Ti6Al4V (EOS)	39.3	[5]
Ti6Al4V (Concept Laser)	53.2	[5]
Ti6Al4V (SLM)	31.7	[5]
Ti6Al4V (Arcam)	21.8	[5]
Ti6Al4V (PA)*	12	[6]
Ti6Al4V (EIGA)*	23.6	[6]
Ti6Al4V (RFP)*	20.8	[6]

* PA = plasma atomization; EIGA = Electrode Induction-melting inert Gas Atomization; RFP = plasma rotation electrode process

Al fine di determinare il comportamento meccanico della lega ferritica prodotta sono stati effettuati dei trattamenti termomeccanici. L'intento è quello di ridurre la dimensione dei grani rispetto al fuso attraverso processi quali quelli di estrusione, forgiatura o laminazione, che comportano una notevole deformazione del materiale e una successiva fase di ricristallizzazione. Nonostante sia stata effettuata un'accurata ricognizione non è stato possibile trovare un'azienda che potesse effettuare un'estrusione a caldo partendo dalla barra di diametro 85 mm che è stata prodotta nell'annualità precedente, visti anche i costi di fermo impianto per la produzione di una quantità esigua di materiale, non sostenibili da aziende in fase produttiva. Per questo motivo si è deciso comunque di procedere con una forgiatura a caldo. Questo processo prevede il riscaldamento del campione seguito da una pressatura con deformazione dell'ordine del 40%.

In Figura 3 è mostrata la pressa utilizzata per la pressatura della barra in lega ferritica. E' inoltre visibile un particolare della pressa. In Figura 4 è invece visibile la barra dopo la pressatura. Non essendo possibile riscaldare durante la pressatura, la barra calda si raffredda velocemente anche a seguito dell'aumento della superficie di scambio. Questo ha comportato diversi trattamenti di riscaldamento e pressatura per arrivare alla deformazione desiderata del materiale. Lo strato grigio che si forma sulla superficie della barra pressata è ovviamente dovuta all'ossidazione superficiale, che alla temperatura di pre-riscaldamento (minimo 1000 °C), è rapida.

Al fine di determinare la microstruttura della lega, dopo il processo di pressatura, sono stati preparati dei campioni per le osservazioni metallografiche. I campioni sono stati prima inglobati a caldo in resina e successivamente preparati utilizzando inizialmente le carte abrasive con grit crescente, 600, 1200 e successivamente lucidando la superficie su panno e con pasta diamantata con dimensione dell'abrasivo 6, 1 e 0.25 µm. I campioni sono stati osservati sia mediante microscopia ottica che elettronica. La lega, nonostante il trattamento, presenta ancora un grano ferritico di dimensioni notevoli, dell'ordine del millimetro (Figura 5 **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**). Questo aspetto andrà tenuto in conto nel considerare le proprietà meccaniche successivamente misurate.



Figura 3: pressa utilizzata per la forgiatura della barra in lega ferritica e particolare.



Figura 4: immagine della barra dopo la pressatura

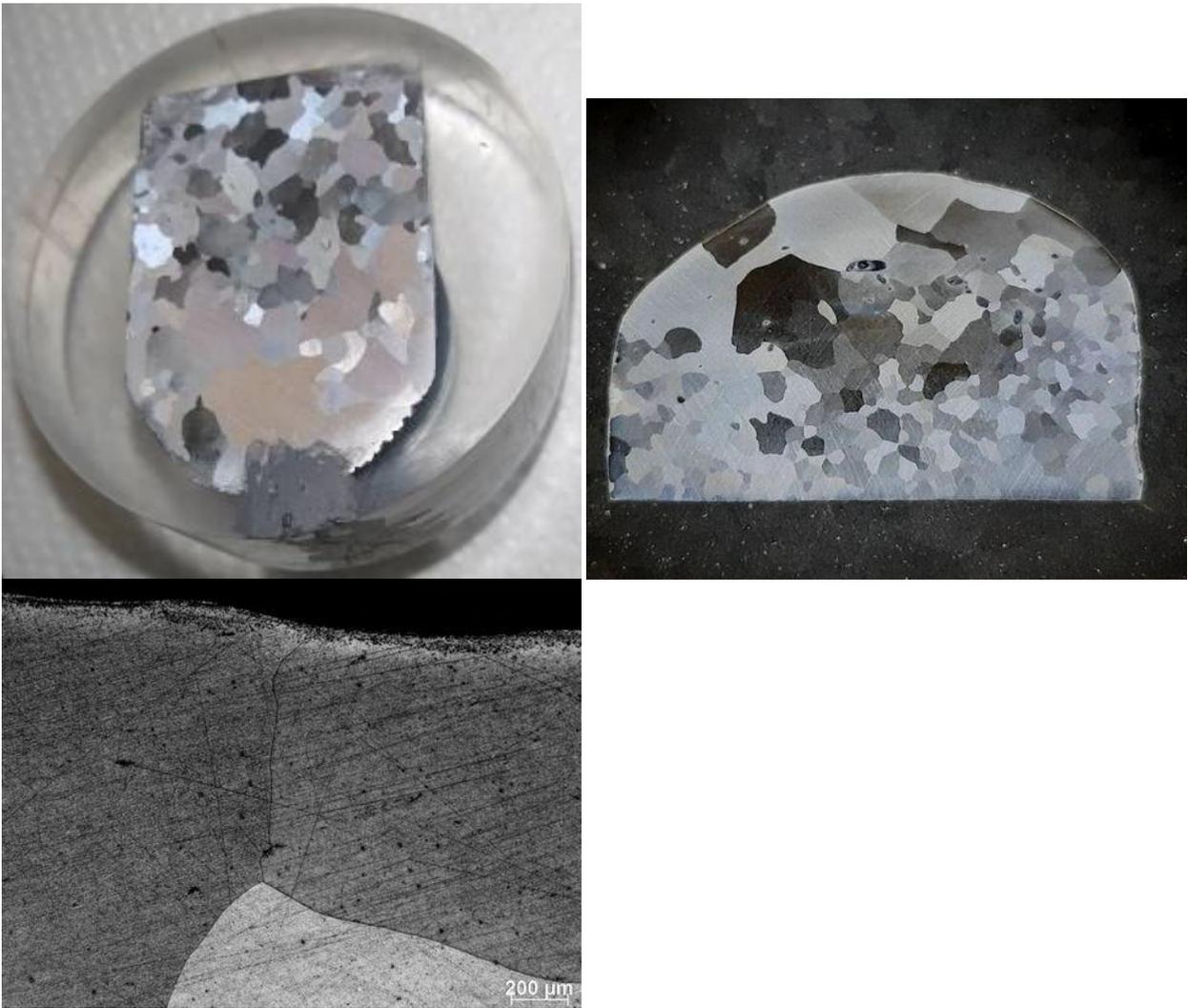


Figura 5: macrografie del campione di lega dopo inglobamento e preparazione metallografica.

In Figura 6 è riportato il diffrattogramma X della lega dopo il processo termo-meccanico. Nell'immagine sono riportate le riflessioni relative alla ferrite.

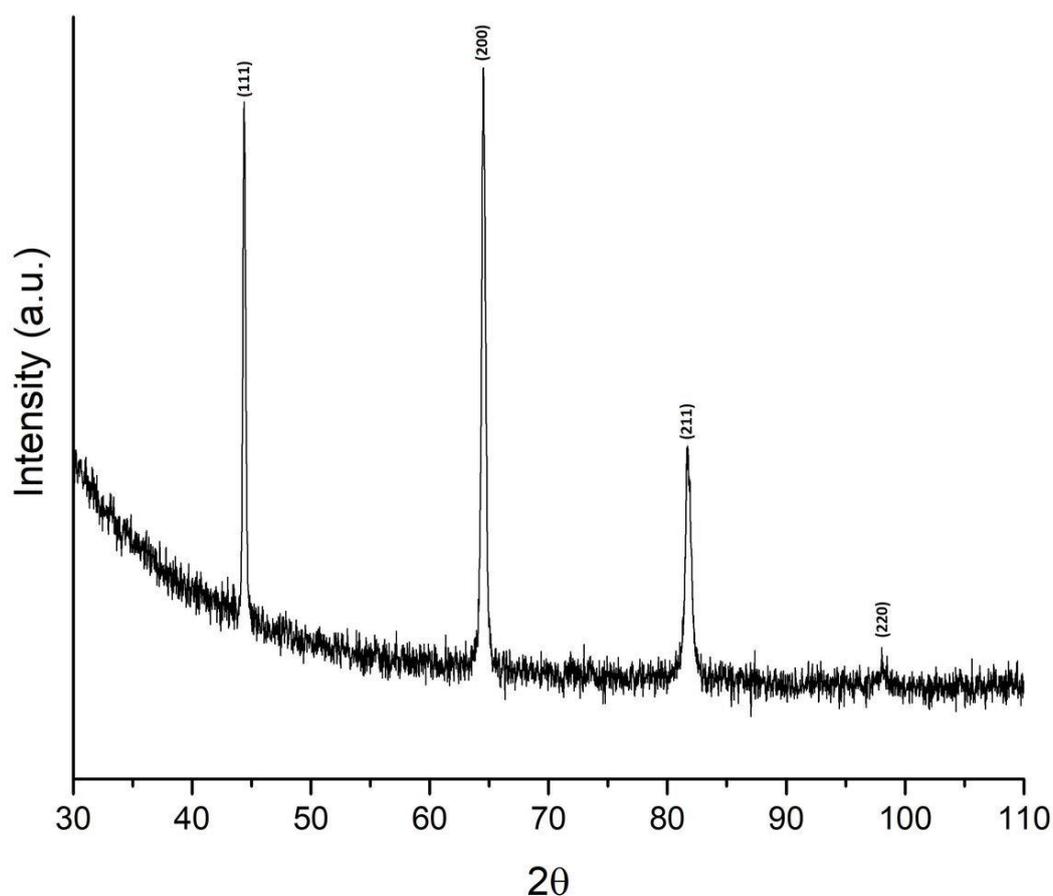


Figura 6: diffratogramma X della lega ferritica dopo trattamento termo-meccanico.

Al fine di valutare la resistenza meccanica della lega sono state effettuate delle prove di trazione su campioni cilindrici realizzati mediante lavorazioni meccaniche secondo la norma DIN-50125 (Figura 7). Le prove sono state effettuate sia a temperatura ambiente (23°C) che a 150°C. Sono stati inoltre effettuati delle prove di resilienza a temperatura ambiente (23°C) mediante pendolo di Charpy ISO V 10x10x55 mm³, secondo la norma UNI EN ISO 148. In Figura 8 e Figura 9 sono riportate la macchina per le prove di trazione e per le misure di resilienza rispettivamente.



Figura 7: provini di lega ferritica dopo pressatura per prove di trazione secondo la norma DIN-50125.



Figura 8: immagine della macchina utilizzata per le prove di trazione (sinistra) e del campione durante la prova (destra).



Figura 9: pendolo di Charpy utilizzato per le misure di resilienza.

I risultati delle prove meccaniche sono riportate nella Tabella 2.

Le prove meccaniche mostrano come la tensione di snervamento e la resistenza a trazione è prossima a quella di un acciaio inossidabile quale l'AISI 316, e in linea con altri acciai ferritici. Le prove di resilienza invece hanno dato valori molto bassi, simili a quelli di acciai inossidabili indurenti per precipitazione, quale ad esempio il 17-4 PH.

Tabella 2: risultati prove meccaniche su campioni di lega ferritica dopo forgiatura

Campioni	Sy Rp 0,2%		Su Rm		El.	R.A.
	Ksi	N/mm ²	Ksi	N/mm ²	A	Z
					%	%
T1	48,4	333,7	60,0	413,9	8,3	21,1
T2	44,8	309,0	62,0	427,5	-	-
T3	45,6	314,1	57,7	397,6	16,4	-
T1-150°	46,3	319,0	56,0	385,9	30,7	-
T2-150°	49,2	339,1	59,6	410,6	-	-
T3-150°	42,8	295,1	54,7	377,4	26,0	-

Charpy - V	
Impact Strength	
J	
T1c	7
T2c	11
T3c	10

Come già accennato in precedenza si ritiene che il processo termo-meccanico non abbia permesso di ottenere un adeguato affinamento del grano del fuso di partenza. Questo sicuramente influenza i risultati delle proprietà meccaniche in maniera negativa e quindi i valori ottenuti non possono essere rappresentativi

del materiale proveniente dal processo di Additive Manufacturing, le cui polveri possiedono una microstruttura estremamente fine. In Figura 10 è riportata l'immagine della zona di frattura del campione di lega ferritica sottoposta a prova di trazione. La sezione mostra una frattura fragile che sembra seguire, per dimensioni, i bordi grano.



Figura 10: zona di frattura del campione di lega ferritica sottoposta a prova di trazione

Come accennato i risultati delle prove meccaniche mostrano una bassa resilienza, con frattura fragile da clivaggio, e anche valori di resistenza a trazione limitati, penalizzati dal trattamento termo-meccanico non totalmente efficace. Anche i provini per le prove di trazione hanno mostrato un comportamento a frattura fragile da clivaggio. La microstruttura mostrata sopra con grani esplosi, il cui diametro è di qualche millimetro, è sicuramente responsabile di tale comportamento meccanico, oltre a eventuali precipitazioni, che possono essere responsabili della rottura fragile del campione a trazione.

Pertanto, su un campione lucidato a specchio fino alla pasta diamantata da $0.25\ \mu\text{m}$, dopo aver effettuato un leggerissimo attacco chimico (qualche secondo) con una soluzione tipo fluonitrico diluita quattro volte rispetto a quanto scritto nella norma ASTM E 407 – 99, il campione è stato osservato al FE-SEM, utilizzando il rivelatore In-Lens per gli elettroni secondari (alta risoluzione).

Lo studio della microstruttura dei campioni di lega ferritica ha permesso di individuare delle precipitazioni molto fini, con dimensione inferiore a $50\ \text{nm}$, disperse nella matrice. Queste precipitazioni sono presenti nel campione di lega ferritica dopo pressatura e trattato termicamente a 1050°C per 30 minuti per ottenere la ricristallizzazione dei grani dopo il trattamento termo-meccanico (trattamento di solubilizzazione, Figura 11-a).

La Figura 11 mostra la morfologia di tale precipitazione sia nella lega tal quale (a), sia nei campioni solubilizzati a temperatura più elevate, 1094°C e 1150°C per 30 min, rispettivamente immagini (b) e (c), preparati al fine di verificare se tali precipitati potessero essere messi in soluzione utilizzando temperature di solubilizzazione più alte rispetto a 1050°C per 30 min.

Come si vede qualitativamente dalle figure, nonostante l'aumento di temperatura, anche se è possibile apprezzare una riduzione della frazione volumetrica dei precipitati, non si è riusciti a dissolverli completamente.

A tutt'oggi, non è stato possibile identificare la composizione e la struttura cristallografica di detti precipitati, nonostante siano state effettuate:

- Repliche ed estrazioni per analisi TEM utilizzando lo stesso attacco (in questo caso elettrolitico) usato prima;

- Dissoluzione di circa 1.5 g su 4.5 g iniziali e successivo filtraggio per analisi con diffrazione di raggi X, utilizzando due diversi attacchi elettrolitici e precisamente il primo già utilizzato per l'analisi della precipitazione dell'acciaio EUFÈR 97/2 [7] e il secondo con lo stesso attacco elettrolitico utilizzato per le repliche ed estrazioni TEM.

Questo implica che l'individuazione dell'attacco elettrolitico per l'estrazione dei precipitati necessita di un tempo maggiore di messa punto. L'analisi di questi precipitati implica un'analisi TEM in film sottile, al momento non disponibile.

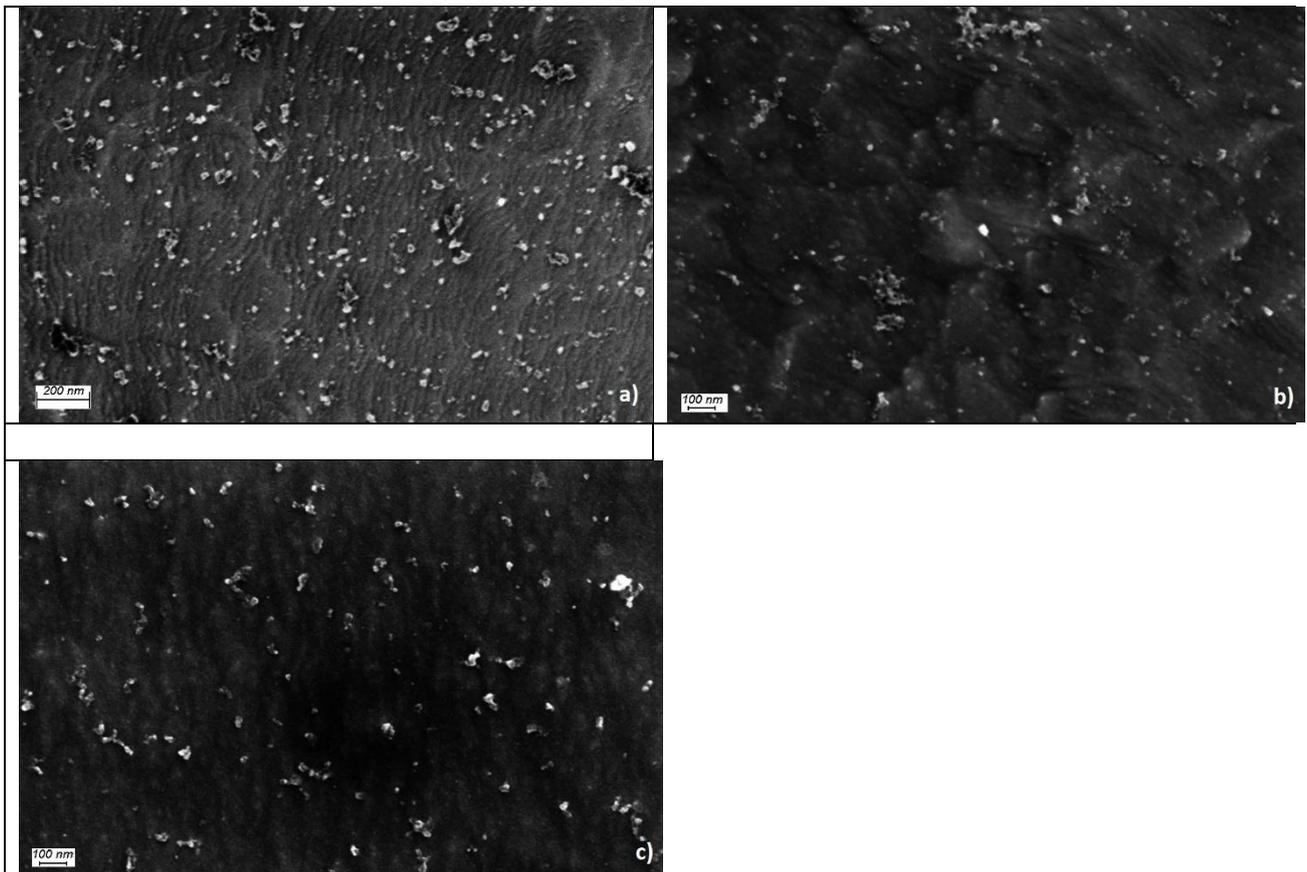


Figura 11: precipitazioni presenti nei campioni trattati termicamente a 1050, 1094 e 1150 per 30 minuti rispettivamente.

Al fine di determinare la dilatazione termica della lega ferritica è stata fatta una prova dilatometrica monitorando la deformazione tra la temperatura ambiente e 1000°C. In Figura 9 sono riportate le curve della prova dilatometrica sia nella fase di riscaldamento che di raffreddamento. Il valore di dilatazione termica estrapolato è pari a 1.07×10^{-5} . Il valore ottenuto è inferiore rispetto ad un acciaio inossidabile austenitico quale l'AISI 316, pari a 1.72×10^{-5} . Questi valori, che mostrano la diversa dilatazione termica tra un acciaio ferritico e austenitico sono in accordo con quanto riportato in letteratura per materiali simili [8]. E' possibile notare come un coefficiente di dilatazione lineare, della lega ferritica, inferiore rispetto a quello dell'AISI 316 si traduce in una riduzione degli stress termici, che vengono ulteriormente ridotti a seguito della riduzione dei salti termici derivanti dalla maggiore conducibilità termica della lega ferritica rispetto all'acciaio inossidabile.

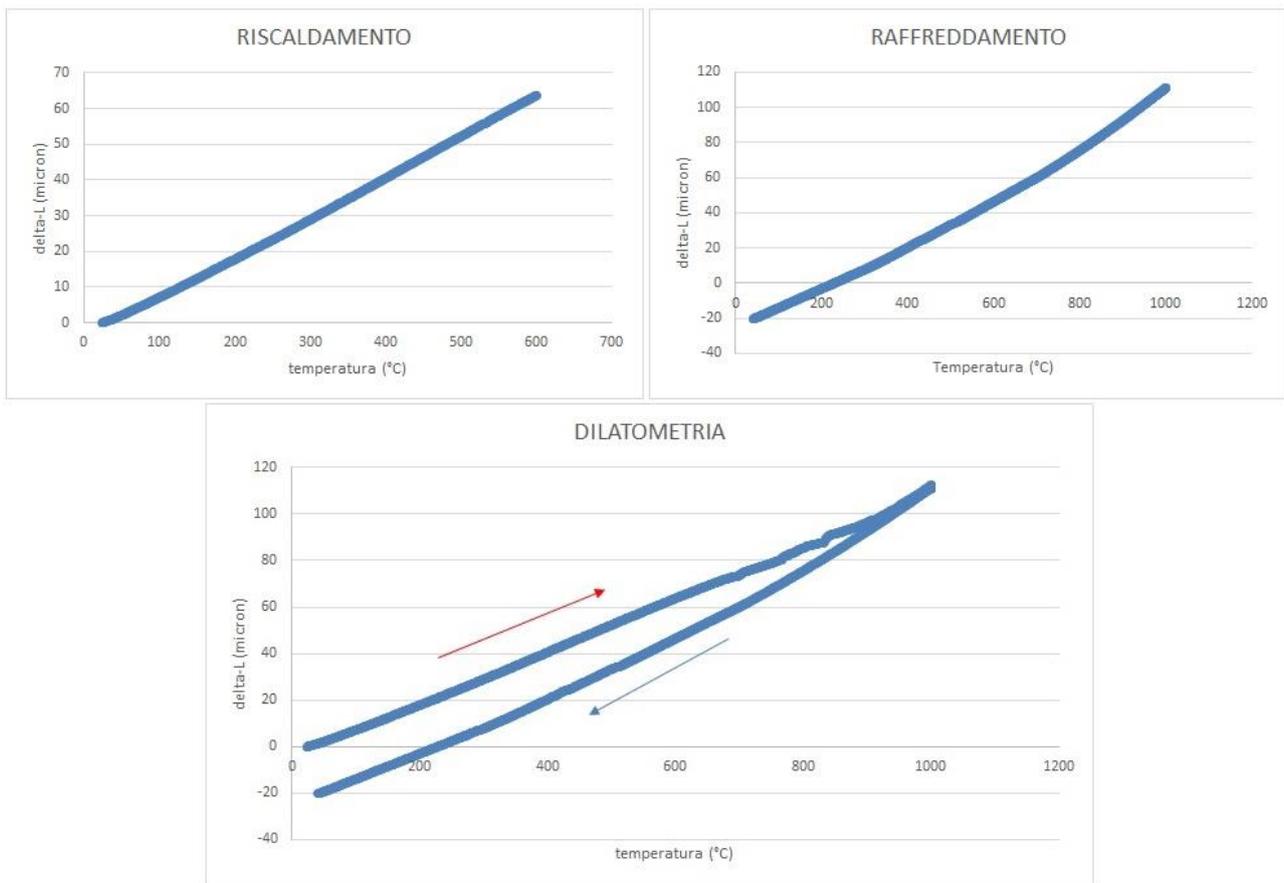


Figura 12: risultati della prova dilatometrica tra temperatura ambiente e 1000°C

Uno degli scopi principali di questa linea di attività era quello di realizzare una lega ferritica che avesse una conducibilità termica superiore a quella di un acciaio inossidabile di riferimento, l'AISI 316. Sono state quindi condotte delle misure di conducibilità termica utilizzando lo strumento TPS 500 S della Hot Disk (Figura 13). La misura viene effettuata interponendo un sensore, rivestito in kapton, che agisce sia come riscaldatore che come sonda per la misura della temperatura, posto tra due campioni identici con le facce piane, guance, come mostrato in Figura 13. La dimensione del campione deve essere adeguata alla misura che viene effettuata e in particolare alla potenza erogata dalla sonda. In questo caso sono state preparate due guance con base quadrata con dimensioni: 30x30x15 mm.



Figura 13: strumento per la misura della conducibilità termica e guance in lega ferritica con superficie rettificata sulle quali sono state effettuate le misure.

Sono state effettuate misure di conducibilità termica nell'intervallo di temperature 20 – 150 °C. I risultati di queste misure sono riportate in Figura 14. **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** Nella figura sono riportati anche i valori di riferimento presenti in letteratura relativi alla conducibilità termica dell'AISI 316 (Ref a [9], Ref b [10]) e 316L (Ref c [11]).

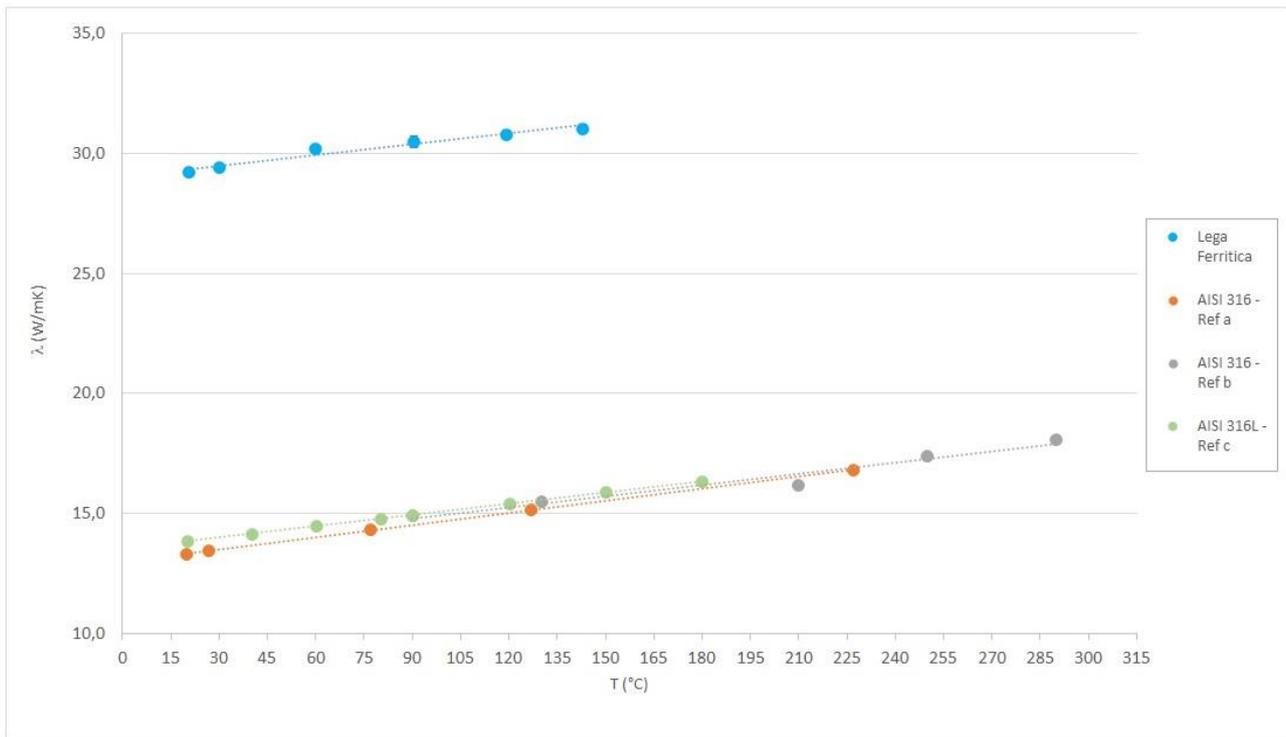


Figura 14: risultati delle misure di conducibilità termica effettuate sulla lega ferritica, nell'intervallo 20-150 °C in confronto con dati di letteratura relativi all'AISI 316.

E' stato possibile quindi definire la legge che correla la conducibilità termica della lega ferritica con la temperatura come riportato di seguito:

$$\lambda = 0.0148 \cdot T + 25.15$$

dove λ è la conducibilità termica, in W/mK, e T è la temperatura espressa, in K.

La conducibilità termica della lega ferritica è risultata essere pari a $29.24 \pm 0,09$ W/mK e a 31.08 ± 0.12 W/mK, rispettivamente a temperatura ambiente e a 150°C. Questi valore risultano doppi rispetto quello all'AISI 316 (pari a 12.97 W/mK a 0°C e 13.44 W/mK a 27°C) [9,10].

Al fine di valutare il comportamento della lega metallica in ambiente corrosivo alcalino sono state condotte delle prove di corrosione sia a temperatura ambiente che a 150°C. Sono stati testati sia i campioni di lega dopo pressatura che quelli prodotti mediante processo laser a letto di polvere. Le prove di corrosione sono state effettuate, a temperatura ambiente anche sulla polvere prodotta per gas atomizzazione.

I test sono stati effettuati secondo la seguente procedura: dopo aver sgrassato e lavato opportunamente i campioni, questi sono stati inseriti all'interno di bicchiere di teflon, riempito successivamente con una soluzione acqua-ammoniaca, con ammoniaca al 15% in volume. In Figura 15 sono visibili i campioni in lega ferritica, dopo processo termo-meccanico e quelli prodotti mediante DMLS utilizzati per le prove di corrosione. Le facce dei campioni sono state lucidati prima della prova.



Figura 15: immagine dei campioni prima delle prove di corrosione in soluzione acqua-ammoniaca.

I campioni sono stati inseriti all'interno del reattore, con valvola di sicurezza, che è stato successivamente serrato. I test sono durati 32 giorni. In Figura 16 è visibile il reattore utilizzato per le prove di corrosione, durante la fase di serraggio.

In Tabella 3 sono riportati i risultati delle prove di corrosione, in termini di perdita o acquisto in peso dei campioni, sia a temperatura ambiente che a 150°C. La bilancia utilizzata ha una sensibilità, nell'intervallo di misura, di 0.01 mg. I risultati dimostrano come la lega abbia una buona resistenza alla corrosione e nella maggior parte dei campioni sottoposti al test si è osservato un lieve aumento di peso, valor positivi del Δ peso, dovuto probabilmente alla formazione dell'ossido passivante sulla superficie dei campioni.



Figura 16: immagine del reattore per le prove di corrosione durante la fase di serraggio.

Tabella 3: risultati delle prove di corrosione in soluzione acqua ammoniacata a temperatura ambiente e a 150°C

AM	CAMPIONI	#	peso iniziale (g)	peso iniziale (g)	Volume campione (ml)	Δpeso (mg)	T prova (°C)
NO	guance lucidate	\	2,46611	2,46613	0,3245	-0,02	20
NO	guance lucidate	\\	2,45793	2,45778	0,3234	0,15	20
NO	guance lucidate	\\\	2,31839	2,31840	0,3051	-0,01	20
Si	cubetti	18	6,87456	6,87439	0,9045	0,17	20
Si	cubetti	6	6,80472	6,80421	0,8954	0,51	20
Si	cubetti	36	6,80893	6,80854	0,8959	0,39	20
NO	guance lucidate	\	2,49104	2,49108	0,3278	-0,04	150
NO	guance lucidate	\\	2,68685	2,68697	0,3535	-0,12	150
NO	guance lucidate	\\\	2,45030	2,45022	0,3224	0,08	150
Si	cubetti	27	6,89770	6,89757	0,9076	0,13	150
Si	cubetti	35	6,92346	6,92343	0,9110	0,03	150
Si	cubetti	37	6,92674	6,92697	0,9114	-0,23	150
NO	polvere	-	1,13617	1,13452	-	1,65	20

Dopo le prove di corrosione sono state analizzate le soluzioni mediante uno spettrofotometro. Nel caso della soluzione del test a temperatura ambiente non sono osservabili picchi nell'intervallo, 200-800 nm, mentre nella soluzione del test effettuato a 150 °C sono osservabili deboli picchi in posizione 274 nm e 372 nm, associabili con la presenza in soluzione di piccole quantità di ione cromato CrO_4^{2-} .

In Figura 17 sono riportate le immagini dei campioni dopo le prove di corrosione a temperatura ambiente e a 150°C.

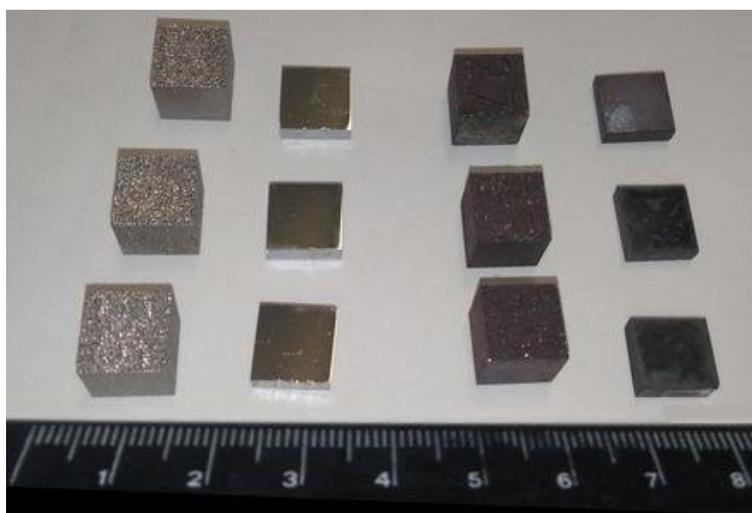


Figura 17: immagine dei campioni dopo le prove di corrosione in soluzione acqua-ammoniaca.

In Figura 18 sono invece riportate le immagini delle polveri di lega ferritica, ottenute mediante gas atomizzazione, prima e dopo la prova di corrosione a temperatura ambiente. Non sono visibili a livello morfologiche modifiche sostanziali tra i due campioni.

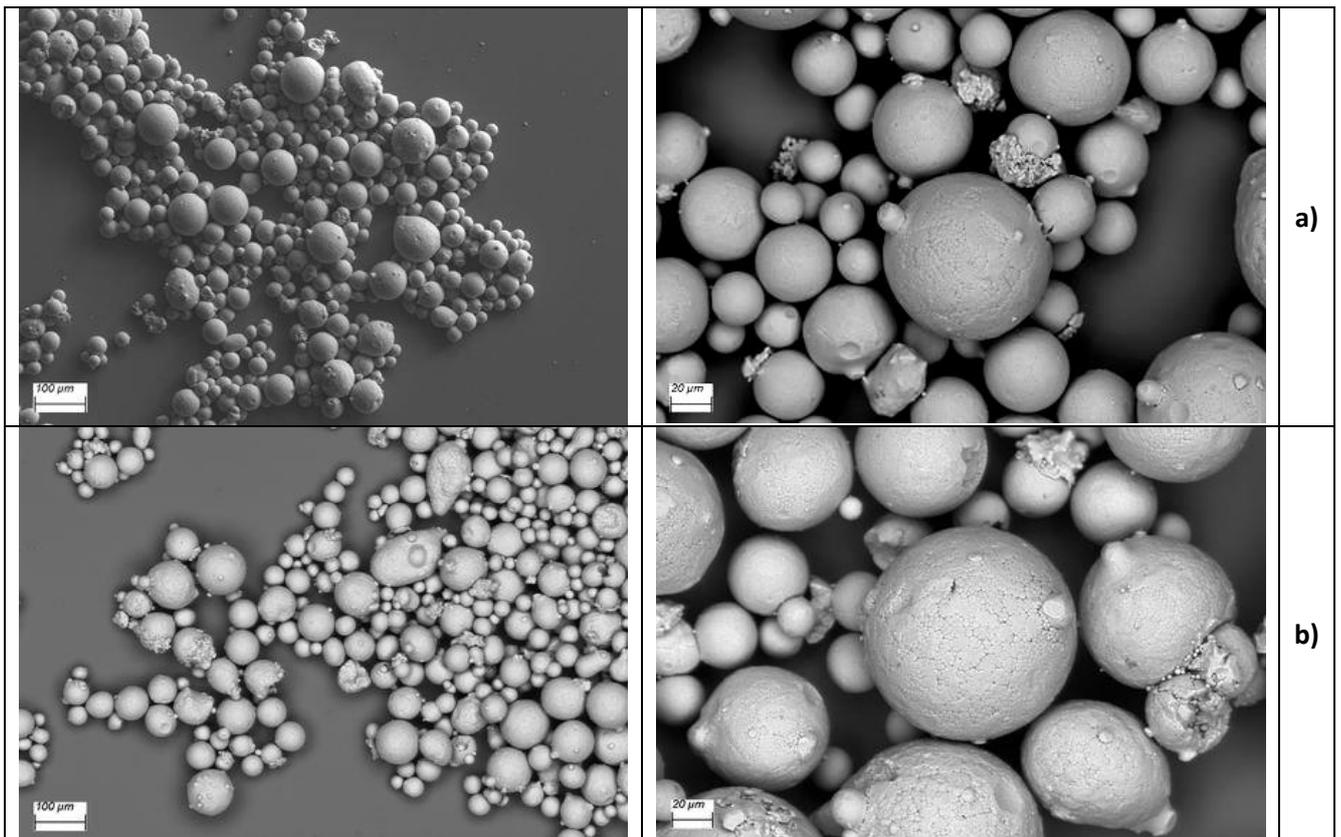


Figura 18: immagini delle polveri di lega ferritica ottenuta mediante gas atomizzazione prima e dopo i test di corrosione in soluzione acqua-ammoniaca a temperatura ambiente.

Con l'intento di verificare la possibilità di affinamento del grano, rispetto al fuso, è stato preparato un campione di lega, di forma cubica e dimensioni 1x1x1 cm. Viste le dimensioni esigue del campione è stato possibile deformare del 60% il campione mediante pressatura. Dopo la pressatura a freddo il campione è stato tagliato per ottenere due campioni da trattare termicamente a 1000 e a 1050 °C per 30 minuti (Figura 19).



Figura 19: campione cubico per pressatura a freddo

L'analisi della sezione di questi campioni ha permesso di verificare la possibilità di affinare il grano mediante la deformazione a freddo e successiva ricristallizzazione. In Figura 20 sono mostrate le sezioni dei campioni deformati a freddo e trattati rispettivamente a 1000°C, a sinistra, e a 1050°C, a destra. Le dimensioni dei grani secondo la norma ASTM E112 sono rispettivamente M14 e M13, e, a seguito del trattamento, si sono ridotti di un ordine di grandezza.

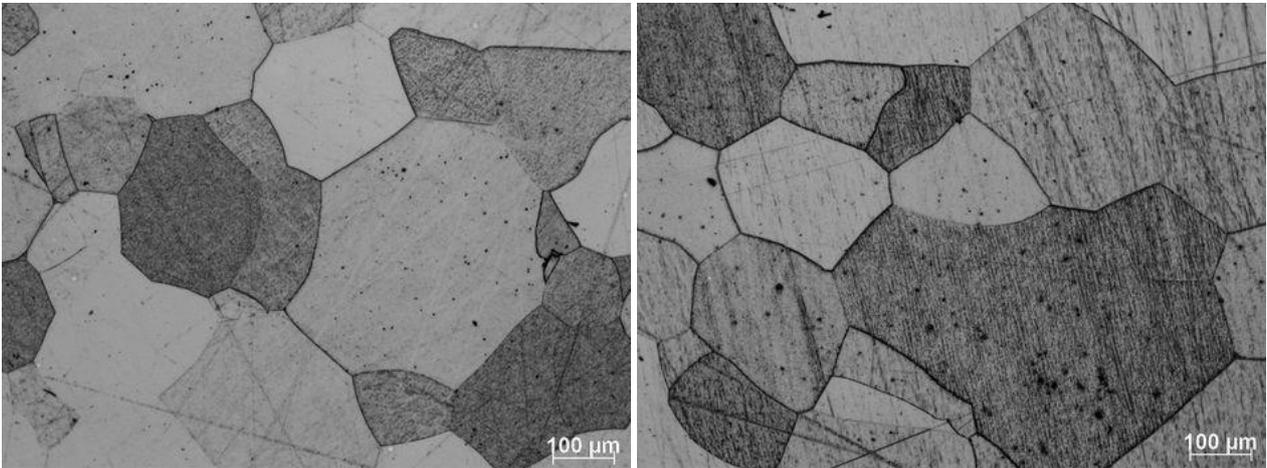


Figura 20: campioni deformati a freddo e successivamente trattati a 1000 °C, sinistra, e 1050 °C, destra, rispettivamente per 30 minuti.

3 Conclusioni

Nella precedente annualità è stata progettata una nuova lega ferritica resistente alla corrosione in ambiente fortemente alcalino, per un potenziale utilizzo nella realizzazione di componenti per macchine ad assorbimento con ciclo acqua-ammoniaca. La lega è stata progettata considerando la possibilità di eliminare il nichel dalla composizione. Questo elemento infatti oltre al problema della formazione di complessi in presenza di ammoniaca, ha visto negli ultimi 5 anni il raddoppio del suo costo a tonnellata.

E' stato inizialmente prodotto un lingotto della lega mediante processo VIM e successivamente è stata prodotta la polvere mediante un processo di gas atomizzazione, per un utilizzo in processi di manifattura additiva a letto di polvere. Nella presenta annualità la lega è stata caratterizzata dal punto di vista microstrutturale, del comportamento meccanico e termico e della resistenza alla corrosione in soluzione ammoniacale. Sono state infatti effettuate delle prove di corrosione in una soluzione acqua-ammoniaca al 15% sia a temperatura ambiente che a 150°C. Queste prove hanno mostrato una buona resistenza alla corrosione anche a 150°C, con una variazione del peso dei campioni, nei trentadue giorni di durata della prova, inferiore al milligrammo. Le prove mostrano come uno strato di passivazione si sia formato sulla superficie della lega. La lega ha una conducibilità termica pari a più del doppio di quella dell'AISI 316, ovvero circa 29 W/mK rispetto a 13.4 W/mK, e un coefficiente di dilatazione termica inferiore (1.07×10^{-5} rispetto a 1.72×10^{-5}). E' stata definita la legge che lega la conducibilità termica della lega ferritica prodotta con la temperatura. Inoltre le misure di scorrevolezza dimostrano come la lega prodotta in forma di polvere mediante gas atomizzazione sia idonea per un utilizzo in processi di stampa 3D a letto di polvere.

La lega ferritica progettata, di nuova composizione, si presta bene per applicazioni nel campo dello scambio termico e in particolare in ambienti corrosivi fortemente alcalini, e può essere quindi utilizzata per la realizzazione di componenti, quali gli scambiatori di calore, per macchine ad assorbimento con ciclo acqua-ammoniaca. Nella LA 4.9 la lega è stata utilizzata in processi additivi a letto di polvere per realizzare dei campioni di prova dopo aver ottimizzato i parametri di stampa.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] ASTM B213–17 Standard test methods for flow rate of metal powders using the hall flowmeter funnel. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2017. doi:<https://doi.org/10.1520/B0213-17>.
- [2] ASTM B964–16. Standard test methods for flow rate of metal powders using the carney funnel. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2017. doi:<https://doi.org/10.1520/b0964-16>.
- [3] Sarafan, S.; Wanjara, P.; Gholipour, J.; Bernier, F.; Osman, M.; Sikan, F.; Soost, J.; Amos, R.; Patnaik, P.; Brochu, M. Benchmarking of 316L Stainless Steel Manufactured by a Hybrid Additive/Subtractive Technology. *J. Manuf. Mater. Process.* 2022, 6, 30. <https://doi.org/10.3390/jmmp6020030>
- [4] J. Reijonen, R. Björkstrand, T. Riipinen, Z. Que, S. Metsä-Kortelainen, M. Salmi, Cross-testing laser powder bed fusion production machines and powders: Variability in mechanical properties of heat-treated 316L stainless steel, *Materials & Design*, Volume 204, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109684>.
- [5] A. Kirchner, B. Klöden, T. Weißgärber, B. Kieback, "Powders for Additive Manufacturing", *World PM2016 Proceedings – AM – Powder Characteristics*
- [6] Yun, Huang & Dong, Lu & Wang, Wu & Bing, Zhong & Xiangyun, Lu. (2018). Study on the flowability of TC4 Alloy Powder for 3D Printing. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 439. 042006. 10.1088/1757-899X/439/4/042006.
- [7] R. Coppola, D. Mirabile Gattia, L. Pilloni, MAT-2.2.3-T005-D002_Small-Angle Neutron Scattering (SANS), neutron and X-Ray diffraction characterization of advanced steels (2NPS4R v1.0), *Rapporto Tecnico EUROFUSION (2020)*
- [8] R.H. Bogaard, P.D. Desai, H.H. Li, C.Y. Ho, Thermophysical properties of stainless steels, *Thermochimica Acta*, Volume 218 (1993) Pages 373-393 [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(93\)80437-F](https://doi.org/10.1016/0040-6031(93)80437-F).
- [9] Chu, T.K., Ho, C.Y. (1978). Thermal Conductivity and Electrical Resistivity of Eight Selected AISI Stainless Steels. In: Mirkovich, V.V. (eds) *Thermal Conductivity 15*. Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-9083-5_12
- [10] Thomas W. Watson and Henry E. Robinson, Thermal conductivity of a sample of type 316 stainless steel, *National Bureau of Standards Report*, 1963, approved for public release by the Director of the National Institute of Standards and Technology (NIST) on October 9, 2015.
- [11] Kim, C.S. Thermophysical properties of stainless steels. United States: N. p., 1975. Web. doi:10.2172/4152287.