Dipartimento di Ingegneria Laurea triennale in ingegneria meccanica



ALMA MATER STUDIORUM Università di Bologna

## Analisi Microstrutturale e caratterizzazione meccanica di provini realizzati tramite processo di Additive Manufacturing partendo da una miscela di polveri di WCCo e Stellite

Candidato: Giacomo Damiani Relatore: Prof.ssa Erica Liverani

Anno accademico 2023/2024 III sessione di laurea

## Abstract

L'evoluzione della civiltà umana è fortemente legata ai progressi tecnologici che hanno costantemente ridefinito il nostro modo di vivere, lavorare e innovare. Dalla rivoluzione agricola alla rivoluzione industriale, ogni era ha visto l'introduzione di tecnologie che hanno trasformato la società. Nel contesto contemporaneo, l'additive manufacturing emerge come una delle innovazioni più significative. Questa tecnologia non solo promette di rivoluzionare la produzione industriale, ma offre anche nuove possibilità nella personalizzazione e nella riduzione dei tempi di sviluppo. Questa tesi si concentra sull'analisi delle caratteristiche di durezza, trazione e composizione microstrutturale di provini realizzati mediante tecniche di additive manufacturing. Sono stati prodotti provini di stellite come lega principale e WCCo come elemento alligante variabile in percentuale. La durezza dei campioni è stata misurata attraverso prove standardizzate, come la prova di durezza Vickers, mentre la composizione microstrutturale è stata esaminata utilizzando tecniche di microscopia ottica ed elettronica a scansione (SEM). I risultati ottenuti hanno permesso di identificare il comportamento dei vari provini al variare della percentuale di elementi alliganti presenti all'interno e dell'effetto di un trattamento termico, osservando composizioni microstrutturali e valori di durezza differenti. Questa tesi fornisce una valutazione importante riguardo questo tipo di materiale, ottenendo trend di risultati significativi per un possibile futuro utilizzo.

## Introduzione

Negli ultimi anni, l'additive manufacturing ha assunto un ruolo di primo piano nel panorama delle tecnologie avanzate di produzione. Questa tecnica rivoluzionaria ha trasformato il modo in cui vengono progettati e realizzati i componenti, permettendo di superare i limiti tecnologici della produzione tradizionale, costosa e poco efficiente. La tecnologia dell'additive manufacturing consente la costruzione di oggetti attraverso la deposizione successiva di strati di materiale, aprendo la strada a possibilità senza precedenti nella realizzazione di geometrie complesse e strutture interne che sarebbero altrimenti impossibili da ottenere. Ciò ha permesso un notevole incremento della libertà progettuale permettendo agli ingegneri di sviluppare soluzioni innovative che rispondono meglio alle esigenze specifiche di diverse industrie, come quella aerospaziale, automotive, biomedica e molte altre.

L'additive manufacturing non solo rivoluziona i processi produttivi, ma permette anche una riduzione significativa degli sprechi di materiale, essendo un processo addittivo e non sottrattivo. Questo non è solo un vantaggio economico, ma ha anche un impatto positivo sull'ambiente, riducendo l'uso di risorse e i rifiuti generati. Inoltre, la possibilità di realizzare prototipi funzionali in tempi brevi consente alle aziende di accelerare i cicli di sviluppo del prodotto, riducendo il time-to-market e migliorando la competitività sul mercato globale.

Un altro aspetto cruciale dell'additive manufacturing è la possibilità di personalizzare le proprietà dei materiali utilizzati. Grazie alla deposizione strato su strato, è possibile controllare la microstruttura del materiale in modo molto preciso, ottenendo così caratteristiche meccaniche e fisiche ottimizzate per specifiche applicazioni. Questo approccio ha permesso lo sviluppo di materiali con una combinazione unica di resistenza, leggerezza, durabilità e altre proprietà desiderabili che non sarebbero ottenibili con i metodi di produzione tradizionali.

La ricerca presentata in questa tesi nasce come evoluzione di un progetto precedente, focalizzato sull'ottimizzazione della resistenza all'usura di una lama agricola utilizzata per la movimentazione del terreno. Questo progetto iniziale aveva l'obiettivo di migliorare le performance della lama attraverso l'applicazione di un rivestimento protettivo (coating) basato su un materiale specifico. I risultati ottenuti hanno evidenziato caratteristiche meccaniche e di resistenza molto promettenti, suggerendo una possibile applicazione del materiale non solo come rivestimento, ma anche come lega metallica a pieno titolo. Questo spostamento di focus rappresenta un passo importante nel campo della ricerca sui materiali poiché indica la possibilità di sviluppare leghe innovative con proprietà personalizzate, capaci di rispondere a esigenze specifiche in ambienti di lavoro particolarmente gravosi.

Per la realizzazione dei campioni metallici utilizzati in questa ricerca è stata adottata la tecnologia di Selective Laser Melting (SLM). La SLM è una delle tecniche più avanzate nell'ambito dell'additive manufacturing per metalli e si basa sulla fusione selettiva di polveri metalliche mediante un laser ad alta potenza. Questo processo permette la costruzione di componenti strato su strato con un elevato grado di precisione geometrica e controllo microstrutturale. La SLM è particolarmente adatta per la produzione di componenti complessi e ad alte prestazioni, come quelli impiegati nei settori aerospaziale, automobilistico e medicale dove le proprietà del materiale e la precisione di tradizionali di produzione di leghe metalliche. In particolare, permette la creazione di strutture interne complesse, come griglie o reticoli, che contribuiscono a ridurre il peso del componente senza comprometterne la resistenza. Inoltre, la SLM consente di combinare diversi materiali in un singolo componente, creando leghe o materiali compositi con proprietà gradualmente variabili, un aspetto di grande interesse per l'ingegneria dei materiali avanzati.

L'obiettivo principale di questa ricerca è la caratterizzazione della lega ottenuta mediante SLM, con un focus specifico sulle proprietà meccaniche e microstrutturali. La caratterizzazione è stata condotta attraverso prove di durezza, prove di trazione e analisi micrografica su campioni con diverse geometrie (cubetti e provini di trazione). Il materiale di base utilizzato è la stellite, una lega nota per la sua eccellente resistenza all'usura e alla corrosione, alla quale è stato aggiunto un apporto variabile di WCCo (carburi di tungsteno) nelle percentuali di 0%, 5% e 10%.

L'inclusione di WCCo è stata studiata per comprendere come influisce sulle proprietà globali della lega, in particolare sulla sua durezza e resistenza. Successivamente alla produzione mediante SLM, i provini sono stati sottoposti a un trattamento termico specifico, consistente nel riscaldamento fino a 850°C con mantenimento per 180 minuti, seguito da un raffreddamento in aria. Questo processo è stato implementato con l'obiettivo di rimuovere le tensioni residue interne e migliorare l'omogeneità della microstruttura.

## Stato dell'arte

In questa sezione saranno analizzati studi presenti in letteratura con l'obiettivo di confrontare i dati riportati con quelli ottenuti nel presente lavoro di tesi. Il confronto con la letteratura consente di contestualizzare i risultati e di identificare eventuali punti di miglioramento o conferme rispetto a ricerche precedenti, contribuendo così al progresso delle applicazioni industriali di rivestimenti avanzati.

L'applicazione più comune dell'aggiunta di WC-Co a una matrice di stellite è rappresentata dai processi di coating, finalizzati a incrementare la durezza superficiale del materiale. Questo miglioramento consente una maggiore resistenza all'usura e alla corrosione superficiale, caratteristiche fondamentali in applicazioni critiche, come nei settori industriali ad alta usura o in ambienti corrosivi.

Di seguito, verranno analizzati due articoli scientifici significativi per determinare la durezza superficiale media dei campioni testati e valutare le relazioni tra microstruttura e proprietà meccaniche. I risultati ottenuti da questi studi saranno poi confrontati con quelli misurati durante la discussione dei risultati.

Nel primo studio preso in esame [6] viene analizzata la fabbricazione di rivestimenti compositi MMC di Stellite 6 rinforzati con WC-12Co (10%, 20%, 30%) tramite Directed Energy Deposition (DED) con laser. Lo studio valuta l'influenza dei parametri di processo su porosità, microstruttura, rugosità, durezza e comportamento termico. Per il presente lavoro di tesi, l'attenzione è rivolta principalmente a microstruttura e durezza. Poiché quest'ultima è strettamente correlata alla microstruttura, saranno analizzati i valori di durezza per ottenere un confronto chiaro e significativo.

I profili di microdurezza mostrano un incremento significativo in funzione del contenuto di WC-12Co nelle MMC, con un aumento del 60% e 57% rispetto alla Stellite 6 per le misurazioni longitudinali e trasversali. La microdurezza si mantiene costante nel deposito con variazioni minime tra rivestimenti superficiali e sezioni trasversali attribuibili alla distribuzione dei precipitati di carburo. Il campione MMC 70-30, con il maggior contenuto di WC-12Co, raggiunge il valore di microdurezza più elevato (917,5 HV), evidenziando l'efficacia del rinforzo rispetto ad altri studi simili.

HV (average)					
Longitudinal direction of coating Transversal direction of coating Cross-section of c					
Stellite 6	534.9	527.1	498.2		
MMC 90-10	615.2	602.2	613.4		
MMC 80–20	760.7	747.2	733.0		
MMC 70–30	887.5	917.5	880.7		

Tabella 1. Valori medi di durezza HV per diversi campioni.

Come si può osservare dalla (Tabella 1), il campione MMC 70-30 ottiene il valore più alto di durezza in tutte le direzioni, a conferma dell'efficacia del rinforzo. È importante sottolineare che tecnologie diverse di deposizione possono portare alla formazione di microstrutture differenti e, di conseguenza, a variazioni significative della durezza. Il secondo studio [4] si è focalizzato sulla valutazione di rivestimenti Stellite-6/WC-6Co ottenuti tramite laser analizzandone la resistenza all'usura sia a temperatura ambiente (RT) che a 600 °C. I rivestimenti realizzati con onda continua (CW) hanno evidenziato una maggiore durezza (785-843 HV) e resistenza all'usura rispetto a quelli

con onda pulsata (PW), grazie a una più efficace diffusione di W e C nella matrice. Questi rivestimenti si sono dimostrati particolarmente efficaci nel prolungare la vita dei componenti metallici.



Figura 1. Risultati di durezza dei rivestimenti Stellite-6/WC-6Co.

Gli studi analizzati evidenziano come l'aggiunta di WC-12Co e l'impiego di tecnologie laser avanzate migliorino significativamente le proprietà meccaniche e di resistenza all'usura dei rivestimenti a base di Stellite. In particolare, la maggiore diffusione di W e C nella matrice gioca un ruolo cruciale nel determinare la durezza e l'uniformità del rivestimento. Questi risultati costituiscono una base comparativa fondamentale per il presente lavoro che mira a verificare l'influenza di percentuali variabili di WC-Co sulle proprietà microstrutturali e meccaniche di provini realizzati tramite SLM. Il presente lavoro di tesi si distingue dalla letteratura analizzata sia per la tecnologia utilizzata, sia per il materiale impiegato. A differenza di molti studi focalizzati esclusivamente sulla deposizione di rivestimenti (coating), questo studio utilizza la tecnologia SLM per la produzione di leghe caratterizzate da diverse percentuali di WC-Co. Ciò ha permesso di ampliare le conoscenze sugli effetti delle microstrutture generate e sulle loro proprietà meccaniche. Questo approccio consente di valutare in modo più approfondito l'influenza delle percentuali di rinforzo sulla durezza e sulla microstruttura con risultati che possono contribuire allo sviluppo di nuovi materiali ad alte prestazioni. [4] [6]

## Indice

A	bstra	act	1
In	trod	uzione	3
St	ato (	dell'arte	5
1	Par	noramica generale	1
	1.1	Produzione Provini	1
	1.2	Prova di Trazione	5
	1.3	Preparazione dei campioni	7
	1.4	Test di durezza	12
	1.5	Analisi Microscopica	15
<b>2</b>	$\mathbf{Ris}$	ultati	<b>21</b>
	2.1	Prova di Trazione	21
	2.2	Test di Durezza	28
	2.3	Analisi Metallografica	37
3	$\mathbf{Dis}$	cussioni	47
4	Сот	nclusioni	51
Bi	blio	grafia	53
Ri	ingra	aziamenti	55

# **1** Panoramica generale

## 1.1 Produzione Provini

La produzione additiva, comunemente nota come stampa 3D, si basa su un insieme di tecnologie che consentono la fabbricazione di componenti aggiungendo materiale strato dopo strato, anziché rimuoverlo come nei processi di produzione sottrattiva.



Figura 1.1. Step per ottenere il manufatto da un disegno digitale. Immagine estratta da industriaitaliana.it

Queste tecnologie coprono una vasta gamma di approcci e possono essere suddivise in diverse categorie, ciascuna delle quali si differenzia per il meccanismo attraverso cui viene costruito ogni singolo strato. Figura 1.2



Figura 1.2. Tecnologie di additive manufacturing. Immagine estratta da dmgmori.com

In questo contesto, la fusione a letto di polvere, che è al centro di queste analisi, si distingue come una delle tecnologie più avanzate e versatili per la produzione di componenti metallici complessi. In questo processo, un fascio di energia altamente focalizzato viene utilizzato per fondere particelle di polvere disposte strato per strato, creando gradualmente la forma desiderata. La fonte di energia può essere un fascio di elettroni o, più comunemente, un laser, come nel caso specifico di questo lavoro. Il processo viene talvolta indicato con nomi diversi in base alla natura della fusione della polvere e al materiale utilizzato. I termini più noti per descrivere questo processo sono la sinterizzazione laser selettiva (SLS) e la fusione laser selettiva (SLM). Tuttavia, quando si tratta di materiali metallici, si parla più precisamente di sinterizzazione laser diretta dei metalli (DMLS) o fusione laser diretta dei metalli (DMLM), evidenziando il fatto che il processo coinvolge direttamente la fusione del metallo.

Il principio di funzionamento di un tipico processo SLS o SLM inizia con l'alimentazione della polvere all'interno di una tramoggia o di un letto erogatore. Un meccanismo di dosaggio solleva una quantità controllata di polvere sopra il livello desiderato. Successivamente, un sistema di distribuzione, composto da un raschietto rigido, una spatola morbida o un rullo, stende uno strato sottile e uniforme di polvere sulla superficie di lavorazione, garantendo una base uniforme per la fusione laser (Figura 1.3).



Figura 1.3. Schema di funzionamento SLM. Immagine estratta da springer.com

Questo strato ha uno spessore variabile generalmente compreso tra 10 e 100  $\mu$ m, a seconda delle specifiche del componente e del materiale utilizzato. In alcuni casi, la polvere può essere fornita da una tramoggia posizionata al di sopra della superficie di costruzione, migliorando ulteriormente il controllo del processo.

Una volta distribuito lo strato di polvere, il fascio laser viene focalizzato su aree selettive della superficie, seguendo un percorso preciso che corrisponde alla geometria della sezione trasversale del componente da costruire. Il fascio laser fonde o sinterizza la polvere in queste aree, creando una solida connessione tra le particelle e formando la sezione del pezzo desiderata. I laser utilizzati nei sistemi per materiali metallici sono tipicamente laser a fibra, che operano a lunghezze d'onda comprese tra 1,06 e 1,08  $\mu$ m. Questi laser sono in grado di fornire potenze nell'ordine di centinaia di watt, permettendo di fondere in modo efficiente anche materiali metallici ad alta temperatura di fusione[15].

Il processo viene ripetuto strato dopo strato fino a completare il componente finale. Uno dei vantaggi chiave della fusione a letto di polvere è la capacità di creare geometrie complesse che sarebbero difficili o impossibili da ottenere con tecniche di produzione tradizionali. Inoltre, la possibilità di realizzare parti direttamente in metallo riduce la necessità di assemblaggi multipli, riducendo così il peso complessivo e migliorando le prestazioni meccaniche della parte.

Per prevenire l'ossidazione dei metalli durante il processo di fusione, che potrebbe compromettere le proprietà meccaniche del componente, la fusione a letto di polvere viene generalmente eseguita in un ambiente controllato. Questo viene ottenuto tramite l'uso di gas inerti, come l'azoto o l'argon, che creano un'atmosfera a basso contenuto di ossigeno attorno alla polvere e al pezzo in costruzione. Questo accorgimento è particolarmente importante quando si lavorano metalli reattivi come il titanio o le leghe di alluminio, che potrebbero ossidarsi rapidamente ad alte temperature[7].

Per lo scopo della tesi sono state prodotte due geometrie differenti.

La prima consiste in un cubo (Figura 1.4), semplice e di dimensioni ridotte per verificare il comportamento post-stampa nelle varie percentuali di WCCo e verificarne appunto la stampabilità.

La seconda geometria prodotta è quella di Figura 1.5. Tramite questa geometria sarà poi possibile andare a caratterizzare il materiale mediante la prova di trazione.

I provini scelti per la successiva prova di trazione sono stati trattati termicamente per ridurre la difettologia e le tensioni residue interne che aumentavano all'aumentare della percentuale di WCCo.



Figura 1.4. Rappresentazione CAD del provino di forma cubica



Figura 1.5. Rappresentazione CAD del provino di forma standardizzata

### 1.2 Prova di Trazione

Una volta ottenuti i provini con la geometria e composizione desiderata, si procede con la caratterizzazione di questi. Il test di trazione è una prova di caratterizzazione quasi statica con lo scopo di determinare le caratteristiche principali del materiale, il carico di snevramento e di rottura, la deformazione a rottura e il modulo di elasticità:

- Carico di snervamento: la tensione alla quale il materiale inizia a deformarsi plasticamente.
- Resistenza alla trazione: il valore massimo di tensione che il materiale può sopportare.
- Deformazione a rottura: il grado di allungamento del provino al momento della rottura.
- Modulo di elasticità: rappresenta la rigidità del materiale nella fase elastica.



Figura 1.6. Schema di una macchina per la prova di trazione. Immagine tratta da arwmisure.it

Durante la prova di trazione il provino viene lentamente stirato dalla macchina fino al punto di rottura, in un processo che permette di osservare in modo controllato il comportamento del materiale. Si passa dalla fase elastica, in cui il materiale tornerebbe alla lunghezza originale se il carico fosse rimosso, fino alla fase plastica, quando comincia a deformarsi permanentemente. Questo momento cruciale, noto come punto di snervamento, rappresenta il "limite" del materiale, il punto in cui inizia a cedere sotto il carico. In Figura 1.7 viene rappresentato un andamento tipico di un materiale metallico sottoposto ad una forza di trazione e plottato su un grafico attraverso le misure di un trasduttore di posizione posto sulle parti mobili della macchina, di una cella di carico e di un estensometro [10].



Strain - stress diagram for mild steel

Figura 1.7. Grafico tipico sforzo-deformazione di un acciaio

Prima di svolgere questa operazione è stato necessario "tabbare" i provini con un materiale più "tenero" (alluminio) tramite una colla bi-componente, per poter ottenere un afferraggio ottimale e quindi una distribuzione di tensione ideale. Questo processo aggiuntivo è stato necessario dopo aver testato il primo provino: la durezza superficiale del provino era talmente elevata, come verrà dimostrato nei capitoli successivi, che l'afferraggio della macchina per la prova di trazione, non riusciva a bloccare efficacemente il provino, e quindi si è notato sin da subito uno scivolamento tra provino e afferraggi. Con l'applicazione di un materiale più tenero nella zona di "presa", il problema è stato risolto senza alcuna alterazione dei risultati finali.

Sono stati trazionati 5 provini conteneti il 5% di WCCo, e un solo provino contenete il 10% di WCCo. Questa scelta deriva dal fatto che la produzione di provini al 10% di WCCo, è risultata particolarmente difficile proprio a causa delle tensioni residue che si generavano. Ciò ha comportato la formazione di micro e macro cricche sulla maggior parte dei provini, rendendo quindi impossibile eventuali caratterizzazioni di questo tipo.

#### 1.3 Preparazione dei campioni

Finita la parte di caratterizzazione mediante la prova di trazione, inizia la fase di preparazione dei provini per i test successivi, ovvero la prova di durezza e l'analisi micrografica.

Per prima cosa occorre sezionare i provini tramite un processo di troncatura, per estrapolare da questi, ciò che va analizzato in un secondo momento. Il processo di troncatura viene fatto tramite una troncatrice. Figura 1.8



Figura 1.8. Troncatrice da laboratorio metallografico. Immagine estratta da www.microconsult.it

Le troncatrici metallografiche sono ampiamente utilizzate nell'analisi microstrutturale poiché permettono il cosiddetto "Taglio Freddo". Questo metodo previene alterazioni nella struttura del materiale dovute a incrudimento o riscaldamento garantendo inoltre un'alta planarità e una finitura superficiale ottimale del campione [8].

In funzione del materiale da sezionare, si sceglie l'opportuna lama troncatrice. Essendoci carburi di tungsteno all'interno della lega metallica da tagliare è ovvio pensare di scegliere la lama più resistente in possesso.

Una volta sezionati, con la logica di mettere in evidenza alcune caratteristiche di interesse (ad esempio la sezione lungo la direzione di stampa, e trasversale ad essa), si passa ad una seconda fase della preparazione dei provini, ovvero l'inglobatura.

Durante questa fase, il campione viene incapsulato in un guscio di plastica, preparandolo per le operazioni successive di levigatura e lucidatura. L'inglobamento facilita spesso la manipolazione del campione, specie se questo ha dimensioni ridotte o forme complesse, permettendo di ottenere risultati più accurati. Questo processo offre una protezione aggiuntiva per campioni delicati, come materiali morbidi, fragili o porosi, preservando bordi e strati superficiali, inclusi rivestimenti e strati marginali. L'inglobamento consente inoltre di combinare più campioni in un unico blocco, velocizzando e semplificando le fasi successive. Esistono due tipi di inglobamento, a caldo e a freddo, che non sono processi concorrenti ma si sovrappongono per specifiche applicazioni. I fattori principali nella scelta del composto per l'inglobamento includono durezza, resistenza all'abrasione, ritiro e resistenza chimica [9].

È fondamentale che il materiale di inglobamento presenti un basso ritiro durante la solidificazione e una buona adesione al campione; in caso contrario, si creano spazi tra campione e materiale inglobante, causando arrotondamento dei bordi, accumulo e deposito di materiali di levigatura e lucidatura [11].



Figura 1.9. Inglobatrice a caldo. Immagine estratta da www.microcontrolnt.com

Il principio di funzionamento dell'inglobatore sta nel riempire la camera di fusione contenente i provini troncati con una resina in polvere, e avviare lo strumento, aspettando che raggiunga i valori di temperatura e pressione impostati.



Figura 1.10. Componenti dell'inglobatore. Immagine estratta da www.qatm.it

In questa fase è fondamentale posizionare correttamente i provini nell'apposito basamento del macchinario. Finito il processo di polimerizzazione della resina, si avvia in maniera automatico un circuito di raffreddamento per la dissipazione del calore dei diversi organi coinvolti. Dissipato tutto il calore è possibile estrarre il componente ottenuto.

A questo punto rimangono le ultime due fasi di preparazione dei provini per ottenere il risultato desiderato.

Terminato il processo di inglobatura, necessaria per aver una miglior maneggevolezza dei provini, si passa ad un altro processo fondamentale, che è la lucidatura.

Il processo di lucidatura è uno dei più delicati, poichè l'obbiettivo è quello di eliminare tutte le impurezze superficiali dei vari provini sezionati, e ottenere una superficie " a specchio" necessaria per l'analisi al microscopio e la prova di durezza micro vickers. Questa fase viene svolta tramite una lucidatrice, e una serie di dischi con rugosità differenti e panni con granolumetria differente.



Figura 1.11. Lucidatrice per campioni metallografici. Immagine estratta da benetlab.com

Si parte da granulometrie maggiori, quindi dischi più ruvidi, e si procede gradualmente verso granulometrie minori, utilizzando dischi e panni più lisci per ottenere una finitura più raffinata. In questa fase è fondamentale applicare al provino una forza normale alla superficie del disco o panno, in modo tale da aver una lucidatura omogenea su tutta la superficie, e non rischiare "avvallamenti" dovuti ad una distribuzione non omogenea delle forze, che comporterebbe l'impossibilità di visualizzare in modo ottimale il provino al microscopio a causa di una differente rifrazione della luce.

L'ultima fase per la preparazione del provino consiste in un attacco elettrochimico, chiamata incisione elettrolitica.

L'incisione elettrolitica metallografica è una tecnica fondamentale nella preparazione dei campioni per l'analisi microscopica poiché permette di generare il contrasto ottico necessario a visualizzare la microstruttura, la quale non è generalmente visibile dopo la lucidatura. La visibilità della microstruttura, specialmente in luce polarizzata, dipende dalla composizione del materiale e dal tipo di reticolo cristallino: metalli con reticolo BCC e FCC (come acciaio, alluminio, rame e cromo) richiedono incisione per visualizzare la microstruttura, mentre materiali con reticolo HCP (come titanio  $\alpha$  e cobalto) possono mostrare la loro microstruttura anche allo stato lucido, quindi senza la necessità di ricorrere a trattamenti chimici o elettrochimici[12].



Figura 1.12. Schema di un setup standard per l'attacco elettrochimico. Immagine estratta da www.delmet.it

I metodi di incisione elettrolitica sono basati su reazioni elettrochimiche e in alcuni casi su processi termici o chimici. Durante l'incisione elettrolitica ossidativa, si verifica una reazione redox tra un componente del reagente e il campione metallico, che comporta una diversa velocità di ossidazione in base all'orientamento cristallografico e alle caratteristiche della struttura del grano, generando così rilievi visibili al microscopio. Il reagente utilizzato all'interno di questa tesi è l'acido cloridico, il nome commerciale è murakami, scelto data la presenza di tungsteno all'interno del materiale. I parametri della prova sono riportati in (Tabella 1.1)[2].

%WCCo	5	10
Tempo	$5 \mathrm{s}$	$5 \mathrm{s}$
Tensione	$2.5 \mathrm{V}$	2.2 V

Tabella 1.1. Parametri utilizzati in questo elaborato a T= amb

La preparazione elettrolitica offre diversi vantaggi rispetto ai metodi chimici convenzionali, come la velocità di rimozione superiore e la possibilità di produrre superfici esenti da deformazioni, rivelando la microstruttura in modo più accurato.

#### 1.4 Test di durezza

Tutti i passaggi precedentemente descritti convergono in due analisi fondamentali che stanno alla base di questa tesi, il test di micro durezza vickers e l'analisi metallografica. La durezza è una caratteristica del materiale, non una proprietà fisica fondamentale. Varia in base a fattori come il metodo di prova, il carico applicato, la geometria del penetratore e del campione. Tra i metodi di prova, quelli statici sono i più diffusi, distinguendosi in metodi di misurazione della profondità (es. Rockwell) e ottica (es. Brinell, Vickers). Figura 1.13

Citando la definizione proposta da Adolf Martnes nel 1900: "La durezza è la resistenza di un corpo all'indentazione di un altro corpo (più duro)" [13]

In altre parole, quando si fissa un carico (forza) e un determinato penetratore, più piccola è l'indentazione, più duro è il materiale. Il valore di durezza dell'indentazione si ottiene misurando la profondità o l'area dell'indentazione.



## Prove di durezza

Parametri relativi alle principali prove di durezza

**Figura 1.13.** Principali tipologie di prove di durezza con le caratteristiche fondamentali. Immagine estratta da slideplayer.it

Le prove di durezza, largamente utilizzate per testare i metalli, sono apprezzate per la rapidità e la bassa invasività, lasciando solo un'impronta superficiale. Queste prove aiutano a collegare la durezza ad altre proprietà del materiale e a prevedere il comportamento sotto stress, offrendo anche un'opzione pratica per il controllo qualità. Le prove di durezza sono essenziali nella ricerca e sviluppo dei materiali, supportando l'analisi, la diagnosi e il miglioramento dei materiali in ambiti industriali e di controllo qualità, e contribuiscono all'analisi dei danni e alla differenziazione di materiali nelle applicazioni industriali. In questo elaborato ci si concentrerà sulla prova di durezza Vickers, definita secondo la norma ISO 6507, in particolare la micro-Vickers data la ridotta dimensione delle sezioni dei vari provini [14].

Il primo aspetto della prova vickers riguarda il penetratore, formato da una piramide a base quadrata i cui lati opposti si incontrano all'apice con un angolo di  $\alpha = 136^{\circ}$ . Il penetratore viene applicato al provino con una forza di 1 Kgf e mantenuto in posizione per un tempo prestabilito di 15 s.



Figura 1.14. Durometro micro-vickers. Immagine estratta da sermacsrl.com

La durezza del materiale viene calcolata attraverso questa formula:

$$HV = 1.854 * F/((d1 + d2)/2)^2$$

dove d1 e d2 sono le diagonali principale dell'impronta impressa sulla superficie(Figura 1.15), e vengono misurate direttamente sul durometro (Figura 1.14), o in un secondo momento attraverso un microscopio ottico.



Figura 1.15. Impronta tipica di una prova Vickers. Immagine estratta da affri.it

Il test di durezza Vickers è sicuramente il più trasversale tra i vari test di durezza disponibili, poichè può essere utilizzato sia su materiale duri, che su materiali teneri grazie alla geometria del penetratore che impedisce lo "sprofondamento" del penetratore in un materiale tenero. Inoltre date le ridotte dimensioni, si può considerare come un test non distruttivo.

Lo svantaggio principale consiste nella preparazione superficiale del provino. Come descritto precedentemente, il provino deve presentare una superficie perfettamente liscia e lucida, cosa non facile da ottenere [5].

#### 1.5 Analisi Microscopica

L'ultima fase di questa ricerca, consiste nell'analizzare le micro-strutture interne dei vari provini sezionati e preparati opportunamente. Questo è uno dei processi più importanti poichè permette di esplorare e capire il motivo di alcuni comportamenti dei materiali metallici, correlando i dati ottenuti dalle prove svolte con un riscontro visivo. Per poter fare ciò è necessario l'utilizzo di un microscopio metallografico. Figura 1.16



Figura 1.16. Microscopio metallografico. Immagine estratta da geass.com

Il funzionamento del microscopio metallografico differisce dal microscopio comune per via del campione metallico usato.

A differenza dei microscopi classici, quello metallografico non "lavora" per assorbimento della luce che attraversa il campione, ma funziona per riflessione della luce sul campione, essendo il campione un materiale non trasparente. Tramite il microscopio metallografico, sarà quindi possibile vedere i costituenti di una lega, grani, bordi grani ecc. attraverso la differenza di riflessione delle strutture interne[16].

Inoltre esistono altri metodi per poter valutare al meglio la struttura interna del materiale, e consistono nell'utilizzare tecniche di contrasto:

• Campo chiaro: È una tecnica standard per l'analisi dei materiali. Crepe, pori, fasi non metalliche e prodotti di ossidazione sono osservabili senza attacco chimico, grazie al comportamento riflettente diverso rispetto al metallo base.

- Campo scuro: Utilizzato principalmente nella microscopia dei materiali non metallici, offre vantaggi anche nella caratterizzazione dei metalli, come nella valutazione di rivestimenti colorati (es. lacca o plastici) su substrati metallici.
- Contrasto di polarizzazione: Utilizzato principalmente per materiali con struttura reticolare esagonale, come titanio, zinco e magnesio. Anche l'alluminio e le sue leghe possono essere analizzati in luce polarizzata se attaccati elettroliticamente.
- Fluorescenza: Applicabile nella microscopia di metalli, sfrutta materiali che emettono luce visibile a una diversa lunghezza d'onda rispetto a quella di eccitazione. Polveri fluorescenti come EpoDye, miscelate con resina epossidica trasparente durante l'inglobamento, penetrano nei pori e nelle fessure; sotto luce blu, queste aree appaiono illuminate di giallo-verde, facilitando l'identificazione di difetti.

In questo elaborato ci si concentrerà in particolare su due tecniche, campo chiaro e luce polarizzata. Figura 1.17 e Figura 1.18



Figura 1.17. Immagine ottenuta al microscopio metallografico con la tecnica del campo chiaro



Figura 1.18. Immagine ottenuta al microscopio metallografico con la tecnica del contrasto polarizzato

Per indagare al meglio la struttura e composizione interna del materiale in esame, si ricorre all'utilizzo di microscopi più avanzati e più costosi chiamati microscopi elettronici a scansione (SEM). Figura 1.19



Figura 1.19. Microscopio elettronico a scansione. Immagine tratta da m-s.it

La microscopia elettronica sfrutta l'interazione tra un fascio di elettroni e gli atomi che compongono il campione in esame (Figura 1.20), e permette di generare immagini con ingrandimenti molto elevati superando il limite risolutivo della microscopia ottica potendo in alcuni casi raggiungere risoluzioni a livello atomico. Quando si osserva un oggetto non è possibile distinguere due punti che siano separati da una distanza inferiore alla lunghezza d'onda ( $\lambda$ ) della sonda utilizzata. Nella microscopia ottica, il limite fisico è dato dalla  $\lambda$  della luce visibile, che è nell'ordine di alcune centinaia di nanometri. Poiché il microscopio elettronico utilizza elettroni, i quali hanno una  $\lambda$  molto inferiore rispetto ai fotoni (circa tre ordini di grandezza più piccola), il limite risolutivo del microscopio elettronico a scansione (SEM) risulta molto più elevato, permettendo di raggiungere risoluzioni nell'ordine dei nanometri [1].





Grazie a questa tecnologia si riescono a ottenere immagini con una qualità nettamente superiori rispetto alle immagini ottenute con il microscopio ottico. Inoltre è possibile fare ulteriori analisi sul materiale in esame, come per esempio individuare la composizione chimica del metallo e mappando per esempio la distribuzione di precipitati o altri materiali sul metallo base.



Figura 1.21. Esempio di immagine ottenuta tramite tecnologia SEM su un provino di Stellite + 5%<br/>di WCCo



Figura 1.22. Esempio di immagine ottenuta tramite tecnologia SEM su un provino di Stellite+10%<br/>di WCCo

# 2

## Risultati

Di seguito verranno riportati i risultati ottenuti dal caso di studio organizzati in ordine cronologico secondo l'esecuzione delle prove. Si partirà dai risultati della prova di trazione, il primo test effettuato, per poi passare alle prove successive.

#### 2.1 Prova di Trazione

Sono stati esaminati e caratterizzati quattro provini di stellite con il 5% di WC-Co tramite prova di trazione. Per il primo test è stata utilizzata una cella di carico da 100 kN. Tuttavia, sulla base dei risultati ottenuti, si è deciso di utilizzare una cella di carico da 20 kN per i successivi tre provini, migliorando la sensibilità della misura.

Al fine di garantire coerenza e comparabilità dei dati, verranno presentati esclusivamente i risultati derivanti dalle prove di trazione effettuate con la cella di carico da 20 kN.

Di seguito verranno riportati e analizzati i punti salienti dei grafici tensione-deformazione ottenuti dalle prove di trazione. Saranno elencati i valori principali rilevati, quali la tensione di rottura ( $\sigma_r$ ), la tensione di snervamento ( $\sigma_s$ ), l'allungamento percentuale ( $\epsilon$ ) e il modulo di elasticità (E).

#### PROVINO 1:

A seguito dell'elaborazione dei dati ottenuti tramite la prova di trazione, utilizzando il software Matlab, è stato possibile ricavare la curva tensione-deformazione riportata in Figura 2.1:



Figura 2.1. Grafico Tensione-Deformazione elaborato tramite Matlab

Dal grafico è possibile ricavare diverse informazioni. In primo luogo, il valore della tensione di rottura ( $\sigma_r$ ) è determinato come il massimo valore di tensione raggiunto durante la prova, risultando pari a 1090,8 MPa. In secondo luogo, l'allungamento percentuale può essere calcolato moltiplicando per 100 il valore della deformazione ( $\epsilon$ ) misurato sull'asse delle ascisse. Si ottiene quindi un allungamento pari a 0,96%. Già da una prima analisi, è possibile dedurre che il materiale testato appartiene alla categoria delle leghe metalliche caratterizzate da un'elevata resistenza a trazione. Il valore di  $\sigma_r$  risulta infatti particolarmente alto, confermando la capacità del materiale di sopportare carichi significativi prima della rottura. Tuttavia, l'allungamento percentuale estremamente contenuto evidenzia una bassa duttilità, suggerendo che il materiale presenta una scarsa capacità di deformarsi plasticamente prima di raggiungere il limite di rottura.

A questo punto si è passati alla determinazione della tensione di snervamento ( $\sigma_s$ ). Per ottenere questo dato, è stato necessario elaborare i dati nel seguente modo: è stata identificata la zona di deformazione lineare nel grafico tensione-deformazione e, da questa, è stata ricavata una linea di tendenza che rappresenta il comportamento elastico del materiale. Successivamente, tale linea è stata traslata parallelamente sull'asse delle deformazioni di un valore pari allo 0,2%.

Questo valore di traslazione deriva dalla definizione convenzionale di tensione di snervamento, che rappresenta la sollecitazione in corrispondenza di uno scostamento dalla proporzionalità pari allo 0,2% della lunghezza iniziale del provino. Implementando questa procedura nel codice Matlab, è stato possibile ottenere il grafico riportato in Figura 2.2, che consente di identificare il punto di snervamento con precisione.



Figura 2.2. Grafico Tensione-Deformazione con linea di tendenza traslata per la determinazione della tensione di snervamento  $(\sigma_s)$ 

Da questo grafico risulta che la tensione di snervamento ( $\sigma_s$ ) sia pari a 886 MPa, valore determinato dall'intersezione tra la curva tensione-deformazione e la linea di tendenza traslata dello 0,2%.

Questo valore rappresenta il limite oltre il quale il materiale inizia a deformarsi plasticamente, perdendo il comportamento elastico lineare. È un parametro fondamentale per valutare la capacità del materiale di resistere a carichi senza subire deformazioni permanenti.

L'analisi evidenzia che la lega testata possiede una tensione di snervamento relativamente elevata, confermando un'ottima resistenza elastica. Tuttavia, il ridotto intervallo tra  $\sigma_s$  (886 MPa) e  $\sigma_r$  (1090,8 MPa) suggerisce che il materiale ha una limitata capacità di deformarsi plasticamente prima della rottura, caratteristica tipica di leghe metalliche ad alta resistenza ma con bassa duttilità, confermando il risultato di deformazione  $\epsilon$  visto prima.

Inoltre, dal grafico è possibile ricavare il modulo di elasticità (o modulo di Young, E), utilizzando l'equazione della retta associata alla zona di deformazione elastica lineare. L'equazione della retta è : y = 263154x - 457,57 dove y rappresenta la tensione ( $\sigma$ ) in MPa e x la deformazione ( $\epsilon$ ) adimensionale. Il modulo di Young corrisponde al coefficiente angolare della retta, ovvero al rapporto tra la variazione di tensione e la variazione di deformazione nella fase elastica. Pertanto, il modulo di elasticità del materiale risulta: E = 263154MPa = 263, 15GPa.

Questo valore rappresenta una misura della rigidità del materiale e conferma l'elevata resistenza elastica della lega testata. Il risultato è in linea con materiali metallici ad alta resistenza, indicandone un'elevata capacità di sopportare deformazioni elastiche senza subire danni permanenti.

Dopo aver analizzato in dettaglio i risultati del primo provino, si riportano di seguito i grafici e i valori principali relativi agli altri provini testati. Per evitare ripetizioni, verranno descritti solo eventuali differenze o dettagli specifici rispetto al primo provino. I grafici tensione-deformazione e le rispettive analisi (tensione di rottura  $\sigma_r$ , tensione di snervamento  $\sigma_s$ , allungamento percentuale  $\epsilon\%$  e modulo di elasticità E) sono stati elaborati seguendo lo stesso metodo descritto in precedenza. PROVINO 2:



Figura 2.3. Grafico Tensione-Deformazione elaborato tramite Matlab



Figura 2.4. Grafico Tensione-Deformazione con linea di tendenza traslata per la determinazione della tensione di snervamento ( $\sigma_s$ )

Da questi grafici si può notare come i valori di interesse siano in linea con quelli riscontrati nel primo provino, in particolare si ottiene:  $\sigma_r$ = 1098 MPa  $\sigma_s$ = 920 MPa  $\epsilon\%$ =1.2%

L'equazione della retta associata al tratto lineare è: y = 212401x - 402,54 da cui si ricava il modulo di Young E = 212GPa.Questo valore risulta coerente con il risultato precedente.

Infine, alla stessa maniera si espongono i grafici e risultati ottenuti dalla terza prova di trazione.

PROVINO 3:



Figura 2.5. Grafico Tensione-Deformazione elaborato tramite Matlab



Figura 2.6. Grafico Tensione-Deformazione con linea di tendenza traslata per la determinazione della tensione di snervamento  $(\sigma_s)$ 

Anche in questo caso si nota che i valori ottenuti sono del tutto in linea con quelli precedenti: $\sigma_r$ = 1112 MPa  $\sigma_s$ = 914 MPa  $\epsilon\%$ =1.5% Il modulo di Young, ricavato dall'equazione della retta associata al tratto lineare, risulta pari a E = 206 GPa

Di seguito verrà fornita una tabella riassuntiva dei risultati delle prove di trazione eseguite sui vari provini:

Cella di carico	Provino	$\sigma_r(MPa)$	$\sigma_s(MPa)$	$\epsilon\%$	E(GPa)
20kN	1	1090	886	0,95	263
20kN	2	1098	920	1,2	212
20kN	3	1112	914	1,5	206
Media		1100	906	1,2	227

#### 2.2 Test di Durezza

Le prove di durezza rappresentano un metodo fondamentale per la caratterizzazione meccanica dei materiali, poiché permettono di determinare la resistenza di una superficie alla deformazione permanente sotto un carico applicato. Nel contesto di questa tesi, queste analisi assumono particolare rilevanza per valutare l'effetto delle diverse percentuali di WC-Co sulla lega di stellite.

In particolare, le prove di durezza consentono di:

- Valutare l'omogeneità del materiale, individuando eventuali variazioni locali legate alla microstruttura.
- Correlare i risultati con le proprietà meccaniche ottenute dalle prove di trazione, fornendo una visione complessiva delle prestazioni del materiale.

Di seguito verranno riportati i risultati delle prove di durezza ottenuti su due diverse configurazioni geometriche: provini e cubetti. Entrambe le configurazioni sono state analizzate con percentuali variabili di WC-Co, al fine di comprendere le relazioni tra composizione del materiale, geometria del campione e durezza misurata. PROVINO CON 5% DI WC-Co:

Si ricorda che i provini con il 5% di WC-Co sono stati sottoposti a trattamento termico e successivamente a una prova di trazione. L'importanza di queste informazioni sarà meglio evidenziata nell'analisi dei dati e nella relativa discussione nel capitolo successivo. I test di durezza su questo provino sono stati eseguiti in due aree preselezionate. La prima zona di analisi è il "basamento" del provino, corrispondente alla porzione utilizzata per l'afferraggio nella macchina di trazione. Questa area è stata scelta in quanto non soggetta a deformazioni durante il test di trazione. La seconda zona, invece, si trova nel tratto utile del provino, una regione che ha subito una deformazione, seppur non significativa. In entrambe le analisi, l'indagine è stata condotta sulla sezione del provino. Di seguito si riporta il grafico ottenuto sul basamento (HV1) Figura 2.7, il grafico ottenuto dal tratto utile (HV2) Figura 2.8 e la combinazione dei due grafici Figura 2.9



Figura 2.7. Valori di durezze ottenuti da un provino con il 5% di WCC<br/>o sul basamento



**Figura 2.8.** Valori di durezze ottenuti da un provino con il 5% di WCC<br/>o sul tratto utile



Figura 2.9. Confronto tra le durezze del basamento e del tratto utile (HV1 vs. HV2)

Nei grafici sopra riportati, i valori di durezza HV si collocano in una fascia medio-alta, indicando che il materiale testato presenta buone proprietà di resistenza all'usura. Analizzando il grafico di Figura 2.7, si possono osservare delle variazioni nei valori di durezza, caratterizzate da picchi e valli, che riflettono probabilmente delle microvariabilità nel materiale o nel processo di misurazione. Tuttavia, calcolando la media dei valori, si ottiene un valore di durezza medio di HV1 = 554. È importante sottolineare che questa misura non è in alcun modo influenzata dalla prova di trazione, in quanto il basamento del provino, essendo la zona di afferraggio durante il test, non ha subito deformazioni significative. Ciò garantisce che il valore di durezza ottenuto rappresenti esclusivamente le proprietà intrinseche del materiale nella sua condizione originaria.

Per quanto riguarda la Figura 2.8, si nota un incremento nei valori di durezza rispetto al basamento, con una media di HV2 = 647. Questo aumento potrebbe essere attribuito alla leggera deformazione subita dal materiale nella zona del tratto utile, ovvero la parte del provino che è stata sottoposta a sollecitazioni meccaniche durante il test di trazione. Questa differenza tra i valori di durezza è particolarmente evidente nel grafico di Figura 2.9, dove sono sovrapposti i dati di HV1 e HV2. In questo grafico, si osserva chiaramente che i valori di durezza in corrispondenza della zona del tratto utile (HV2) sono superiori rispetto a quelli del basamento (HV1). Questa differenza suggerisce che la deformazione plastica localizzata nel tratto utile ha influito sull'indurimento del materiale, conferendo una maggiore durezza in questa zona rispetto a quella non deformata.

Dai dati e grafici appena citati, si ottiene un valore di durezza medio del provino con il

5% di WC-Co di HV = 600. Valore da tenere in considerazioni per future analisi. PROVINO CON 10% DI WC-Co:

In questa sezione sono presentati i risultati dei test di durezza effettuati su due provini realizzati con una lega di stellite arricchita con il 10% di WC-Co. Si ricorda inoltre che i provini sono stati sottoposti a trattamento termico, ma non a prove di trazione. Di seguito si riportano i grafici ottenuti dai valori di durezza misurato sul primo provino. La prima serie di misurazioni (HV1) è stata effettuata sul "basamento" del provino superficialmente (Figura 2.10), mentre la seconda (HV2) è stata effettuata in una sezione del tratto utile (Figura 2.11).



Figura 2.10. Durezze HV1 del provino 1 con 10% di WC-Co: superficie del basamento

Dal grafico riportato (Figura 2.10), si osserva nuovamente la presenza di picchi e valli nelle misurazioni. Tuttavia, rispetto ai valori di durezza rilevati nel provino con il 5% di WC-Co, in questo caso si registra un valore medio di durezza pari a HV1 = 658, quindi superiore.

Nel grafico sottostante (Figura 2.11) si può osservare una maggiore costanza dei valori di durezza nella sezione del tratto utile. Inoltre, il valore medio di durezza risulta pari a HV2 = 714, significativamente più elevato rispetto a quello rilevato sulla superficie dello stesso provino.



Figura 2.11. Durezze HV2 del provino 1 con 10% di WC-Co: sezione del tratto utile

Nel grafico di Figura 2.12, viene riportato il confronto tra le durezze HV1 e HV2, mettendo in evidenza la differenza riscontrata tra superficie del basamento e sezione del tratto utile. Il valore di durezza medio quindi del provino 1  $(HV_1)$  è:  $HV_1 = 686$ .



Figura 2.12. Durezze HV1 vs HV2 del provino 1 con 10% di WC-Co: confronto tra la superficie del basamento e la sezione del tratto utile

Data la differenza tra HV1 e HV2, si è deciso di effettuare ulteriori misurazioni

per calcolare una media di durezza globale più precisa per la lega di stellite con il 10% di WC-Co. Nel grafico in Figura 2.13 è rappresentato l'andamento delle durezze superficiali, di sezione trasversale e longitudinale di un secondo provino chiamato HV3. Il valore di durezza medio HV3 = 719.



Figura 2.13. Durezze HV3 del provino 2 con 10% di WC-Co misurate sulla superficie, sulle sezioni trasversali e longitudinali

Grazie a quest'ultima misurazione è stato possibile confrontare tutte le misurazioni effettuate (Figura 2.14) e determinare il valore medio di durezza per i provini con il 10% di WC-Co, pari a HV = 697.



Figura 2.14. Confronto tra le HV1, HV2, HV3

Concluse le analisi delle durezze nei provini, si procede con lo studio delle durezze nei cubetti di materiale. L'analisi inizia con le misurazioni effettuate su un cubetto di stellite pura (0% di WC-Co) per poi passare ai cubetti contenenti il 5% e il 10% di WC-Co. Questi valori saranno confrontati con quelli precedenti, al fine di creare un trend che sarà introdotto e analizzato nel prossimo capitolo.

CUBETTO 0% DI WC-Co:

Il grafico riportato in Figura 2.15 mostra l'andamento delle durezze in un campione di stellite pura, non sottoposto a trattamento termico. Il valore medio di durezza rilevato su questo campione è HV = 507, un risultato interessante ma inferiore rispetto a quelli ottenuti nei campioni precedenti.



Figura 2.15. Durezze HV del cubetto con 0% di WC-Co

CUBETTO 5% DI WC-Co:

Nel grafico sottostante (Figura 2.16) è rappresenta la durezza del campione a cubetto contente il 5% di WC-Co. Il valore di durezza medio misurato è HV = 666.



Figura 2.16. Durezze HV del cubetto con 5% di WC-Co

#### CUBETTO 10% DI WCCO:

L'ultimo grafico rappresenta l'andamento delle durezze in un campione a cubetto

contenente il 10% di WC-Co. La durezza media misurata per questo campione è HV = 620.



Figura 2.17. Durezze HV del cubetto con 10% di WC-Co

Di seguito sono riportate due tabelle che sintetizzano tutti i risultati ottenuti dalle prove di durezza micro-Vickers, rispettivamente sui provini e sui cubetti.

PROVINI	5% DI WC-Co	10% DI WC-Co
HV	600	697

CUBETTI	0% DI WC-Co	5% DI WC-Co	10% DI WC-Co
HV	507	666	620

Tutti questi valori saranno utilizzati per delineare un trend che descriva il comportamento del materiale in funzione della percentuale di WC-Co. Questa tendenza consentirà di comprendere meglio l'influenza della composizione sulla durezza e sulle proprietà meccaniche complessive del materiale analizzato.

## 2.3 Analisi Metallografica

In questa sezione saranno presentati i risultati relativi all'analisi microstrutturale dei campioni, effettuata tramite microscopio ottico (OM) e microscopio elettronico a scansione (SEM). L'obiettivo è indagare l'influenza della composizione (percentuali variabili di WC-Co) e del trattamento termico sulla microstruttura dei materiali realizzati. Per garantire un confronto completo, l'analisi microstrutturale include:

- Cubetti non trattati termicamente (0%, 5%, 10% WC-Co): per osservare la microstruttura originaria e valutare la distribuzione iniziale dei rinforzi e delle fasi.
- Provini trattati termicamente (5% e 10% WC-Co): per analizzare gli effetti del trattamento termico sulla solubilizzazione del WC-Co e sulla formazione di eventuali fasi precipitate.

Le osservazioni tramite OM permetteranno una panoramica generale delle fasi presenti e delle caratteristiche principali della microstruttura, mentre l'analisi SEM fornirà dettagli più specifici, come:

- La morfologia e la distribuzione dei rinforzi WC-Co.
- La composizione chimica locale, per identificare la presenza di precipitati e la loro evoluzione con il trattamento termico.

Questa analisi fornirà una base essenziale per interpretare le proprietà meccaniche e discutere l'influenza della composizione e del trattamento termico sui materiali studiati. Microscopio Ottico:

In Figura 2.18 è possibile notare la struttura del cubetto con lo 0% di WC-Co, quindi rappresenta la struttura della matrice di stellite base. Sono inoltre evidenti le pozze dei vari passaggi della stampa (Figura 2.18a), caratteristica tipica dell'additive. Non si segnalano grosse difettologie, e sembra una struttura pulita. Inoltre è possibile visualizzare l'accrescimento dei grani in Figura 2.18b tramite la luce polarizzata.



(a) Pozze di stampa al centro del cubetto di Stellite(b) Accrescimento dei grani nel cubetto di Stellite con 0% di WC-Co.

Figura 2.18. Osservazione metallografica del cubetto Stellite 0% WC-Co.

Nell'immagine sottostante (Figura 2.19a) è possibile notare la presenza di precipitati di WC-Co che tendono a bruciarsi e diventare scuri a seguito di un attacco elettro-chimico. Anche tramite luce polarrizata è possibile vedere una differenza nell'accrescimento dei grani con zone in cui sembra esserci un accumulo di carburo di tungsteno (Figura 2.19b).



(a) Sezione centrale del cubetto 5% WC-Co(luce(b) Sezione centrale bassa del cubetto 5% WC-Co normale).
 (luce polarizzata).

Figura 2.19. Osservazione metallografica del cubetto 5% WC-Co.

L'effetto citato poco fa, è ancora più visibile nella Figura 2.20a. Si vede chiaramente la diffusione dei carburi di tungsteno, con la presenza di zone più scure ed altre più chiare. Inoltre, in Figura 2.20b anche due striature diagonali che potrebbero rappresentare un imperfezione di stampa.



(a) Sezione centrale del cubetto 10% WC-Co (luce(b) Sezione centrale del cubetto 10% WC-Co (luce normale). polarizzata).

Figura 2.20. Osservazione metallografica del cubetto 10% WC-Co.

In Figura 2.21, grazie al trattamento termico, si può notare anche la struttura dei grani oltre che delle concentrazioni di carburi. Da una prima impressione i grani risultano piccoli, quindi significa elevate proprietà meccaniche.



(a) Sezione interna del provino 5% WC-Co (luce(b) Sezione bassa del provino 5% WC-Co (luce ponormale). larizzata).

Figura 2.21. Osservazione metallografica del provino 5% WC-Co.

Ragionamento del tutto simili si possono fare sulla struttura di Figura 2.22. Seguendo il trend precedente, anche in questo caso, essendoci il 10% di WC-Co, la presenza di

#### zone scure aumenta notevolmente.



(a) Sezione sinistra del provino 10% WC-Co (luce(b) Sezione alta del provino 10% WC-Co (luce norpolarizzata). male).



#### SEM:

Tramite l'utilizzo del microscopio a scansione elettronica, è stato possibile indagare la distribuzione dei carburi di tungsteno sulla matrice base di stellite. Di seguito verranno presentate le immagini relative ai cubetti e provini con diverse percentuali di WC-Co. In tutti i campioni analizzati, è stata osservata la distribuzione dei carburi di tungsteno, che varia in funzione della percentuale di WC-Co e del trattamento termico applicato. Ulteriori osservazioni sono necessarie per determinare con precisione come la percentuale di WC-Co e il trattamento termico influenzano la solubilizzazione e la dispersione dei carburi.

Come si osserva dalla Figura 2.23, è possibile confermare, tramite il microscopio ottico, quanto descritto precedentemente. Nel cubetto non trattato termicamente, costituito unicamente da stellite base, si evidenzia, anche tramite SEM, la presenza esclusiva della matrice base, senza tracce di carburi di tungsteno. Inoltre, analizzando una porzione ridotta del campione, non si rilevano difetti di stampa, a conferma della corretta esecuzione del processo di fabbricazione. Questo suggerisce che le tensioni residue interne non superano il limite di rottura del materiale.



Figura 2.23. Cubetto con 0% di WC-Co. Immagine ottenuta al SEM

Inoltre, sempre tramite SEM, è stata eseguita un'analisi spettrometrica sul materiale per individuarne gli elementi principali costituenti. Nella Tabella 2.1 sono riportati i valori ottenuti analizzando la porzione di materiale visibile in Figura 2.23. La matrice di stellite presenta come elemento principale il cobalto (Co), caratterizzato da percentuali di diffusione elevate. Anche il cromo (Cr) è presente in quantità significative, mentre il molibdeno (Mo) rappresenta solo il 5,62% della massa totale. I risultati riportati in tabella sono espressi in percentuale di massa atomica.

Cubetto 0% di WC-Co				
	$\mathbf{Cr}$	Со	Mo	
01	28.5	65.87	5.62	

Tabella 2.1. Composizione del cubetto con 0% di WC-Co

In Figura 2.24 si osserva la presenza di cluster di tungsteno non solubilizzati nella matrice base. A supporto di questa osservazione, si nota anche una microcricca all'interno di uno di questi cluster, indicativa di elevate tensioni residue localizzate. Questo comportamento può essere attribuito alle proprietà intrinseche del tungsteno, che è un materiale caratterizzato da elevata durezza



Figura 2.24. Cubetto con 5% di WC-Co. Immagine ottenuta al SEM

Per verificare se i carburi di tungsteno si sono parzialmente solubilizzati nella matrice di stellite, è necessario eseguire un'analisi spettrometrica anche in questo caso. L'analisi viene effettuata in tre aree specifiche: la prima e la terza (51 e 53) sono localizzate sui carburi e nelle loro immediate vicinanze, mentre la seconda (52) viene eseguita in una zona neutra, lontana dai carburi. I risultati riportati in Tabella 2.2 confermano chiaramente quanto descritto.

Cubetto 5% di WC-Co					
	W				
$5\ 1$	12.89	50.44	36.66		
52	32.66	64.58	2.75		
53	2.59	9.42	87.97		

Tabella 2.2. Composizione del cubetto con 5% di WC-Co

Considerazioni analoghe a quelle precedentemente esposte possono essere applicate al cubetto mostrato in Figura 2.25. Anche in questo caso si osserva la presenza di carburi di tungsteno non solubilizzati nella matrice di stellite. I dati riportati in Tabella 2.3 confermano tale osservazione, mostrando un'elevata concentrazione di tungsteno (W) nei precipitati, a fronte di una concentrazione più bassa nella matrice base.



Figura 2.25. Cubetto con 10% di WC-Co. Immagine ottenuta al SEM

Cubetto 10% di WC-Co					
	Ο	Cr	Со	W	
101	0.79	25.03	55.17	18.99	
102	1.11	29.71	63.29	5.23	
103	3.89	6.55	20.7	68.83	

Tabella 2.3. Composizione del cubetto con 10% di WC-Co

In Figura 2.26 è possibile osservare l'immagine del provino contenente il 5% di WC-Co. Rispetto al cubetto, è evidente una maggiore omogeneità nella distribuzione dei carburi di tungsteno. Sebbene siano ancora visibili due piccoli cluster di carburi, l'immagine appare comunque significativamente più pulita rispetto a quelle precedenti.



Figura 2.26. Provino con 5% di WC-Co. Immagine ottenuta al SEM

Provino 5% di WC-Co					
	0	$\mathbf{Cr}$	Со	W	
101	1.56	29.77	65.43	3.25	

Tabella 2.4. Composizione del provino con 5% di WC-Co

Infine, nell'ultima immagine (Figura 2.27), che rappresenta il provino contenente il 10% di WC-Co, è evidente la difficoltà nel produrre provini con elevate percentuali di carburo di tungsteno. Anche dopo un trattamento termico, i cluster di tungsteno rimangono molto evidenti, così come le difettologie presenti all'interno del provino, le quali compromettono gravemente le prestazioni meccaniche. Dalla Tabella 2.3, si nota una presenza di tungsteno molto elevata nell'area analizzata, confermando la difficoltà nella gestione di tali percentuali di rinforzo.



Figura 2.27. Provino con 10% di WC-Co. Immagine ottenuta al SEM

Provino 10% di WC-Co				
	$\mathbf{Cr}$	Со	$\mathbf{W}$	
101	32.52	58.35	9.13	

Tabella 2.5. Composizione del provino con 10% di WC-Co

# **3** Discussioni

L'obiettivo di questa tesi è stato caratterizzare le proprietà meccaniche e microstrutturali di leghe a base di Stellite con percentuali variabili di WC-Co, prodotte mediante tecnologia SLM. I risultati offrono una panoramica interessante sull'influenza della composizione chimica e del trattamento termico, con implicazioni sia teoriche che applicative. Di seguito si analizzano i principali dati raccolti.

Prova di trazione:

I provini con il 5% di WC-Co hanno mostrato un ottima resistenza alla trazione, con valori di carico di snervamento ( $\sigma$ s) e carico di rottura ( $\sigma$ r) rispettivamente di 906 MPa e 1100 MPa in media. Tuttavia, la duttilità limitata, evidenziata da allungamenti percentuali intorno all'1,2%, suggerisce un comportamento fragile, coerente con la presenza di carburi duri all'interno del materiale. Per contestualizzare questi risultati, è interessante confrontarli con i valori tipici riportati in letteratura per leghe di Stellite 21. Senza trattamento termico, le leghe di Stellite 21 mostrano valori medi di snervamento intorno a 274 MPa e di rottura che variano tra 381 MPa e 575 MPa. Tuttavia, per la stessa lega sottoposta a trattamento termico (HIP), i valori di resistenza alla trazione possono arrivare a 710 MPa - 1030 MPa, con limiti di snervamento compresi tra 275 MPa e 300 MPa [3]. I risultati ottenuti per i provini al 5% di WC-Co superano i valori di riferimento per la Stellite 21, evidenziando l'effetto positivo dell'aggiunta di carburi di tungsteno sulla resistenza meccanica. Questo miglioramento è ottenuto a scapito della duttilità, coerentemente con l'introduzione di fasi dure all'interno del materiale. Diversamente, l'unico provino al 10% di WC-Co sottoposto a prova di trazione ha registrato valori molto bassi, con un carico di rottura intorno a 300 MPa. Questo risultato è attribuibile alla presenza di micro e macro cricche visibili anche a occhio nudo, motivo per cui tali dati non sono stati inclusi nella discussione dettagliata della tesi. Tali osservazioni sono un primo passo verso la confermano delle attese: un aumento della frazione di WC-Co migliora le proprietà meccaniche ma rende estremamente complessa la produzione.

Prove di durezza:

I risultati di durezza confermano il trend previsto: l'incremento della percentuale di WC-Co porta a un aumento della durezza media, con valori pari a 507 HV per la Stellite pura, 600 HV per il 5% di WC-Co e 697 HV per il 10%. Nei provini al 5%, si osserva un

fenomeno di incrudimento locale nella zona deformata durante la prova di trazione, con un aumento dei valori di durezza. Ciò suggerisce che la deformazione, seppur limitata, abbia provocato variazioni nella microstruttura.

I cubetti, invece, hanno registrato valori di durezza inferiori rispetto ai provini trattati termicamente, evidenziando l'importanza del trattamento termico nel migliorare la distribuzione dei carburi e l'omogeneità microstrutturale, come confermato dalle immagini SEM.

Un aspetto interessante, che richiede ulteriori approfondimenti, è il comportamento della durezza nei cubetti di Stellite pura (0% WC-Co). Dalla Figura 2.15, emerge un andamento sistematico delle misurazioni, con una progressione graduale verso valori più elevati da un lato all'altro del cubetto. Questo schema, esclusivo dei campioni senza WC-Co, potrebbe dipendere dai parametri di stampa o da anomalie locali durante la fabbricazione.

Microstruttura:

Le analisi SEM e OM evidenziano una distribuzione quasi omogenea dei carburi di tungsteno nei provini, più uniforme rispetto ai cubetti, ma comunque caratterizzata dalla presenza di cluster di carburi rigidi nei campioni al 10%. Sebbene questi cluster risultino meglio distribuiti nei provini grazie al trattamento termico, essi possono rappresentare una possibile causa di fragilità strutturale, favorendo l'insorgere di cricche sotto sollecitazione. La maggiore concentrazione di carburi nei campioni al 10% è coerente con i risultati di durezza, confermando l'effetto positivo del trattamento termico sull'uniformità della microstruttura. Tuttavia, le immagini rivelano che i campioni al 5% presentano una microstruttura più regolare e priva di difetti significativi, mentre quelli al 10% mostrano imperfezioni, come striature diagonali, probabilmente attribuibili a problemi di fusione delle polveri durante la stampa.

Confronto con la letteratura:

I risultati ottenuti nel presente lavoro mostrano diverse analogie con quanto riportato in letteratura, confermando l'influenza significativa delle percentuali di WC-Co sulla microstruttura e sulle proprietà meccaniche. Si osserva infatti che le proprietà meccaniche, come la durezza e la resistenza a trazione, migliorano con l'aumentare della percentuale di WC-Co. Tuttavia, tale incremento comporta anche una maggiore complessità nei processi di produzione e stampa, portando alla formazione di difetti, come cluster di carburi e imperfezioni di fusione, che possono compromettere le proprietà finali del materiale.

I valori di durezza ottenuti sono in linea con quelli riportati in letteratura, confermando il ruolo cruciale della microstruttura nel determinare le prestazioni meccaniche del materiale. Di conseguenza, anche la tensione di rottura tende a crescere con l'aumento della percentuale di WC-Co, grazie alla maggiore presenza di carburi rigidi che migliorano la resistenza complessiva. Tuttavia, è evidente che l'ottimizzazione dei parametri di processo SLM e dei trattamenti post-produzione risulta fondamentale per ridurre i difetti e massimizzare le prestazioni meccaniche.

## 4 Conclusioni

In questa tesi sono state studiate le proprietà meccaniche e microstrutturali di leghe a base di Stellite con percentuali variabili di WC-Co (0%, 5%, 10%) prodotte tramite tecnologia SLM evidenziando i vantaggi e le sfide legate all'utilizzo di questa tecnologia per materiali avanzati.

I provini con il 5% di WC-Co hanno mostrato un buon equilibrio tra resistenza e durezza, con valori di carico di snervamento e rottura elevati, seppur accompagnati da una limitata duttilità, segno di un comportamento fragile legato alla presenza di carburi. Al contrario, i campioni al 10% di WC-Co hanno evidenziato significative difficoltà di produzione, con cricche e difetti che ne hanno compromesso le prestazioni meccaniche. La durezza, come atteso, aumenta con la percentuale di WC-Co, raggiungendo i valori più alti nei provini trattati termicamente. Questo dimostra l'importanza del trattamento termico nel migliorare l'omogeneità della microstruttura e la distribuzione dei carburi, sebbene nei campioni al 10% persistano cluster di carburi rigidi che favoriscono la formazione di cricche.

Confrontando i risultati con la letteratura, emerge che, mentre i rivestimenti a base di Stellite e WC-Co si comportano bene con elevate frazioni di carburi, la produzione di materiali in massa tramite SLM richiede parametri ottimizzati per evitare difetti strutturali.

In definitiva, questa ricerca conferma il potenziale della SLM nella produzione di leghe avanzate, ma evidenzia anche la necessità di ulteriori studi per migliorare la qualità dei campioni e superare le difficoltà legate alle alte percentuali di WC-Co.

Ottimizzare i parametri di stampa e studiare nuovi trattamenti post-processo rappresentano le principali direzioni per il futuro sviluppo di queste leghe.

## Bibliografia

- ALFATEST. Microscopia elettronica a scansione (sem), 2024. Accessed on Month Day, Year.
- [2] Delmet. Il processo di lucidatura elettrochimica, 2024. Accessed on Month Day, Year.
- [3] Deloro. Stellite<sup>™</sup> alloys, 2024. Accessed on Month Day, Year.
- [4] Christian Félix-Martínez, Juan Manuel Salgado-López, Aldo López-Martínez, Luis Daniel García-Salas, Juan González-Carmona, and Celso Eduardo Cruz-González. Microstructure, hardness, and wear resistance at room and high temperature of stellite-6/wc-6co coatings deposited by laser cladding process. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 130(7):3355–3371, 2024.
- [5] Hardnesstesters. Prova di durezza vickers, 2024. Accessed on Month Day, Year.
- [6] Viridiana Humarán-Sarmiento, Enrique Martínez-Franco, Christian Félix-Martínez, and Angel-Iván García-Moreno. Directed energy deposition of stellite 6/wc-12co metal matrix composite. Surface and Coatings Technology, page 131021, 2024.
- [7] Mojtaba Jalali, Kaivan Mohammadi, Mohammad R Movahhedy, Farzad Karimi, Sayed Khatiboleslam Sadrnezhaad, Stanislav V Chernyshikhin, and Igor V Shishkovsky. Slm additive manufacturing of niti porous implants: a review of constitutive models, finite element simulations, manufacturing, heat treatment, mechanical, and biomedical studies. *Metals and Materials International*, 29(9):2458–2491, 2023.
- [8] Microconsult. Macchine, 2024. Accessed on Month Day, Year.
- [9] Microcontrol. Inglobamento, 2024. Accessed on Month Day, Year.

- [10] ARW MISURE. Prove di forza! utilizziamo il dinamometro, 2024. Accessed on Month Day, Year.
- [11] QATM. Inglobamento metallografico, 2024. Accessed on Month Day, Year.
- [12] QATM. Preparazione elettrolitica metallografica, 2024. Accessed on Month Day, Year.
- [13] ZWICK ROELL. Prove di durezza e metodi per prove di durezza, 2024. Accessed on Month Day, Year.
- [14] ZWICK ROELL. Prove di durezza vickers secondo iso 6507 / astm e384, 2024.
  Accessed on Month Day, Year.
- [15] Thomas G Spears and Scott A Gold. In-process sensing in selective laser melting (slm) additive manufacturing. Integrating Materials and Manufacturing Innovation, 5(1):16–40, 2016.
- [16] Zatalab. Il microscopio: nozioni, differenze e curiosità, 2024. Accessed on Month Day, Year.

## Ringraziamenti

Con la conclusione di questa tesi, si chiude un capitolo importante della mia vita accademica, un percorso fatto di sfide, sacrifici e grandi soddisfazioni. Tuttavia, nessun traguardo si raggiunge da soli, ed è con profonda gratitudine che voglio dedicare queste righe a chi mi ha accompagnato e sostenuto lungo questo viaggio.

Innanzitutto, desidero ringraziare la mia relatrice, Prof.ssa Erica Liverani, per la sua guida preziosa, i suoi consigli puntuali e la disponibilità dimostrata durante l'attività laboratoriale e la stesura di questa tesi. Un sentito ringraziamento va anche all'Ing. Proli per il supporto tecnico e le straordinarie competenze messe a disposizione durante le prove sperimentali.

Un pensiero speciale va alla mia famiglia: ai miei genitori e a mia sorella, che sono stati e saranno sempre un pilastro fondamentale nella mia vita. Grazie per essere stati al mio fianco in ogni momento, per avermi supportato con pazienza durante questi anni e per aver sempre creduto in me.

Un ringraziamento particolare ai miei nonni, per la loro saggezza e il loro incrollabile incoraggiamento, che mi hanno sostenuto anche dopo ogni esame non andato come speravo.

Desidero ringraziare anche i miei amici e colleghi, con cui ho condiviso non solo le sfide e le difficoltà, ma anche i momenti di gioia e soddisfazione. La vostra presenza ha reso più leggere le giornate più dure e più significativi i successi raggiunti insieme.

Un ringraziamento va inoltre a tutte le persone che, in un modo o nell'altro, hanno fatto parte di questo percorso. Ognuno di voi, con il proprio contributo, ha arricchito la mia esperienza, lasciando un segno indelebile lungo il cammino che mi ha portato fin qui. Infine, desidero ringraziare me stesso per la determinazione e la convinzione dimostrate

in ogni scelta intrapresa, per aver affrontato le difficoltà con resilienza e per non aver mai smesso di credere in me fino al raggiungimento di questo importante traguardo.

A tutti voi, grazie per aver fatto parte di questo viaggio.