

# POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale

in Ingegneria Meccanica

Tesi di Laurea Magistrale

Caratterizzazione e ottimizzazione dei trattamenti termici sulla lega  
Ti-6Al-4V prodotta per Electron Beam Melting (EBM)



Relatore

Prof.ssa Sara Biamino

Candidato

Irene Nardone

Correlatori

Dott. Giulio Marchese

Ing. Alessandro Carrozza

Anno Accademico 2018/2019

*A mamma e papà,  
che mi avete fatto dono di un'infinita Alba.*

# INTRODUZIONE

Questo elaborato ha lo scopo di indagare la configurazione microstrutturale e il comportamento meccanico di provini di Ti-6Al-4V, realizzati tramite il processo additivo Electron Beam Melting (EBM) e sottoposti a diversi trattamenti termici. Dal momento che l'Additive Manufacturing (AM) è una tecnologia ancora giovane e in fase di sviluppo, sia da un punto di vista del processo che dei materiali utilizzati, si è voluto studiare uno tra i processi più consolidati della tecnologia, l'EBM, analizzando il materiale che maggiormente si presta ad essere lavorato con questo processo additivo, la lega Ti-6Al-4V.

Le leghe di titanio, godendo di ottime proprietà meccaniche, sono molto utilizzate in molteplici campi. Esse, però, presentano problemi di lavorabilità: alte temperature di taglio si verificano all'estremità dell'utensile dovute all'alta pressione di contatto e alla bassa conducibilità termica del materiale; elevata reattività chimica con gli utensili; modulo elastico relativamente basso. Pur presentando queste problematiche, il titanio e le sue leghe trovano importanti impieghi strutturali ad esemio in campo aerospaziale e navale, nella realizzazione di motori a turbina e in campo medico, di protesi. Si è quindi cercato un processo alternativo che potesse minimizzare i problemi di lavorazione.

La soluzione è stata individuata prima nell'adozione della metallurgia delle polveri, poi evoluta nei processi additivi. Tra tutti, quello che maggiormente conserva le proprietà del materiale è l'EBM.

L'elaborato prevede un'analisi dell'enorme sviluppo tecnologico che l'ambiente industriale sta vivendo definito come *Industria 4.0*.

Tra le innovazioni più rilevanti rientra l'AM, che lentamente si sta facendo spazio all'interno dei cicli produttivi, soprattutto a livello prototipale. Questa tecnologia utilizza ancora una ristretta varietà di materiali, che però riescono a ricoprire disparate applicazioni.

Tra i metalli che maggiormente vengono impiegati nelle tecnologie additive, è stata presa in considerazione la lega Ti-6Al-4V.

Una prima analisi ha individuato le possibili microstrutture che si possono formare con i processi tradizionali, per lo più casting, e il comportamento meccanico che manifesta la

lega nelle varie applicazioni. Si è proceduto in un secondo momento alla descrizione delle microstrutture ottenute sia dai provini as-built che dai diversi provini sottoposti ai trattamenti termici stabiliti. Una volta caratterizzata la lega da un punto di vista microstrutturale, si è resa necessaria l'analisi meccanica tramite prove di durezza e di trazione di ogni singolo caso studiato (as-built e post trattamento termico).

Al termine dell'analisi si sono messi a confronto i risultati ottenuti, evidenziando gli aspetti che contraddistinguono i diversi casi: considerando tutti i dati valutati dal lavoro (durezza, resistenza a trazione, dimensione dei grani e delle lamelle intergranulari), è stato possibile caratterizzare ciascun trattamento termico.

Nel realizzare i provini da analizzare sono stati effettuati più processi in macchina (Arcam A<sub>2x</sub>), per cui, seppur in maniera marginale rispetto a quello che è lo scopo del lavoro, si è potuto stabilire la ripetibilità del processo, in termini di porosità e di presenza di difetti e problematiche legate al processo in macchina.

Ovviamente, questo lavoro si focalizza su una piccola parte di quelle che sono tutte le possibili alternative ottenibili, combinando i parametri di processo con le diverse condizioni del trattamento termico. Di conseguenza il confronto eseguito è circoscritto alla casistica presa in considerazione. Seguiranno nuovi studi per approfondire ulteriormente il comportamento della lega in funzione della diversificazione del processo e del trattamento termico.

# Sommario

1. Introduzione.....	1
1.1 La quarta rivoluzione industriale.....	1
1.2 L'Additive Manufacturing.....	5
1.2.1 Storia dell'Additive manufacturing.....	7
1.2.2 Le tecnologie additive .....	8
1.2.3 Il ciclo dell'additive Manufacturing.....	12
1.3 Electron Beam Melting (EBM) .....	15
1.3.1 Cenni storici .....	15
1.3.2 La tecnologia .....	16
2. Lega di titanio Ti-6Al-4V.....	28
2.1 Il titanio .....	28
2.3 Trattamenti termici per la lega tradizionale.....	35
2.4 La lega Ti-6Al-4V in AM .....	39
2.4.1 Le polveri di Ti-6Al-4V .....	45
2.4.2 Trattamenti termici per la lega AM .....	49
2.4.3 Applicazioni della lega Ti-6Al-4V .....	57
3. Materiali e metodi .....	61
3.1 Polveri Ti-6Al-4V ELI .....	61
3.3 Macchina Arcam A <sup>2X</sup> .....	65
3.4 Preparazione dei provini.....	66
3.5 Metodologia di caratterizzazione dei provini .....	74
3.5.1 Analisi della porosità.....	74
3.5.2 Osservazione e calcolo della microstruttura.....	75
3.5.3 Calcolo della microstruttura .....	77
3.5.3.1 Calcolo dello spessore delle lamelle $\alpha$ .....	77
3.5.3.2 Calcolo della grandezza dei grani.....	80
3.5.3.3 Diffrazione a raggi-X.....	82
3.5.3.4 Prove di microdurezza Vickers.....	85
4. Presentazione dei risultati.....	90
4.1 Analisi della porosità.....	90
4.2 Osservazione della microstruttura .....	98
4.2.1 Trattamenti termici sub $\beta$ -transus.....	103

4.2.2 Trattamenti termici super $\beta$ -transus.....	111
4.3 Quantificazione della microstruttura .....	117
4.6 Analisi XRD.....	126
4.4 Analisi della durezza .....	134
CONCLUSIONI.....	138
BIBLIOGRAFIA.....	140
RINGRAZIAMENTI .....	<b>Errore. Il segnalibro non è definito.</b>

# 1 Introduzione

## 1.1 La quarta rivoluzione industriale

Quando si parla di Industria 4.0 (dal termine tedesco Industrie 4.0), ci si riferisce alla quarta rivoluzione industriale. Questo termine è stato utilizzato per la prima volta nel 2011 all'Hannover Messe, fiera tedesca sulle tecnologie industriali, durante la quale sono state proposte una serie di raccomandazioni per l'implementazione del Piano Industriale tedesco. Questo progetto si è trasformato in un processo di sviluppo internazionale come diretta conseguenza della digitalizzazione in campo produttivo. In un futuro prossimo le aziende saranno probabilmente più intelligenti ed efficienti e dovranno gestire in egual modo le risorse fisiche e quelle virtuali, perché facenti parte di un unico sistema di produzione aziendale.<sup>1</sup>

Industria 4.0 vuole indicare la quarta e, per ora, ultima fase dello sviluppo industriale<sup>2</sup>. Si sono infatti distinte quattro fasi del progresso industriale (visibili in Figura 1.1: Le quattro fasi del progresso industriale<sup>2</sup>):

1. Industria 1.0, si sviluppa alla fine del 1700 con la scoperta della macchina a vapore (1784). Questa invenzione ha rivoluzionato il modo di concepire i sistemi di produzione ma anche l'intera società, che si è ritrovata a dover riorganizzare il lavoro proprio a causa dell'introduzione di questa tecnologia.
2. Industria 2.0, figlia della scoperta dell'energia elettrica e dello sfruttamento del petrolio. Il loro utilizzo ha permesso di incrementare ulteriormente i livelli di meccanizzazione e di produzione. È grazie a questa rinnovata potenza che nella manifattura si afferma progressivamente quella catena di montaggio che inaugura l'era della produzione di massa.
3. Industria 3.0, sviluppatasi con l'introduzione nelle fabbriche delle ICT (Information and Communications Technology): elettronica e informatica incrementano i livelli di automazione non solo nell'ambito produttivo ma anche in quello organizzativo. Viene promossa la crescita dell'impresa permettendo agli utenti di creare, immagazzinare e scambiare informazioni con l'utilizzo di sistemi integrati di telecomunicazione (linee di comunicazione cablate e senza fili), di computer, delle tecnologie audio-video e dei relativi software.

4. Industria 4.0, molto probabilmente sarà il nuovo modello di produzione e gestione aziendale. Le aziende adotteranno l'uso di macchinari connessi al web, di robot, sensori, connessione alla rete e relativa programmazione in grado di rendere più flessibile la gestione dell'azienda e dei modelli produttivi. È un'industria che sfrutta le opportunità dei Big Data e dell'Internet of Things.



Figura 1.1: Le quattro fasi del progresso industriale <sup>2</sup>

L'andamento della domanda durante le diverse fasi dell'evoluzione del sistema industriale è illustrato in Figura 1.2 : Andamento della domanda in funzione della varietà produttiva <sup>3</sup>

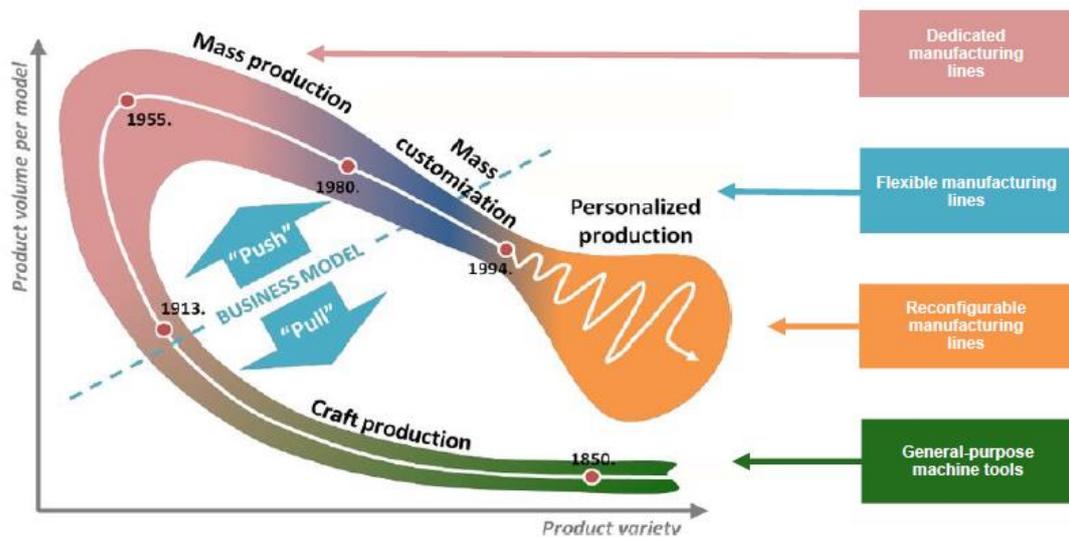


Figura 1.2 : Andamento della domanda in funzione della varietà produttiva <sup>3</sup>

Risulta evidente un ritorno alla produzione personalizzata che, però, richiede un nuovo approccio rispetto a quanto accadeva a metà dell'800 quando i volumi di produzione erano molto più bassi. L'industria 4.0 nasce proprio dalla necessità di affrontare questa elevata personalizzazione della domanda coinvolgendo comunque notevoli volumi di produzione; in particolare l'additive manufacturing è quella tecnologia che probabilmente permetterà di adempiere a questo compito.

L'industria 4.0 include una serie di nuove tecnologie produttive<sup>4</sup>:

- *Advanced manufacturing solutions*: l'utilizzo di sistemi di movimentazione dei materiali e dei semilavorati in maniera automatica e della robotica avanzata tramite robot collaborativi. Quest'ultimi sono in grado di adattarsi, comunicare e interagire tra loro e con i lavoratori tramite un controllo remoto.

- *Augmented reality*: sistemi di visione con realtà aumentata per supportare gli operatori nello svolgimento delle attività quotidiane.
- *Virtual industrialization*: mappe e prodotti virtuali per organizzare la produzione tramite simulazione, verifica e mappatura fisica. La simulazione avviene tra macchine interconnesse per ottimizzare i processi.
- *Horizontal and vertical integration*: integrazione e scambio di informazioni tra tutti i componenti che partecipano al processo produttivo.
- *New quality of connectivity*: connessione tra il mondo digitale e reale con un costante scambio di informazioni tra macchine, centri di lavoro e lavoratori, all'interno e all'esterno dell'azienda.
- *Cloud*: implementazione di tutte le tecnologie cloud come lo *storage online* delle informazioni o l'uso del *cloud computing* e di servizi esterni di analisi dati.
- *Cyber-security*: sicurezza delle informazioni e dei sistemi che non devono essere alterati dall'esterno a causa delle nuove interconnessioni. Il sistema IT, ossia un sistema di distribuzione che garantisce la continuità evitando disservizi che potrebbero causare gravi danni alla produzione, è connesso come un CPS alle macchine, ai sistemi di storage e ai fornitori.
- *Big Data Analytics*: tecniche di gestione di elevate quantità di dati attraverso sistemi aperti che permettono previsioni o predizioni. Esse sfruttano il cloud computing.
- *Additive manufacturing*: sistemi di produzione additiva che velocizzano i tempi di lavorazione e permettono di produrre pezzi unici con geometrie molto complesse.

Dall'analisi appena descritta ci si è resi consapevoli di essere coinvolti in un profondo cambiamento che, come è avvenuto nel passato, andrà a condizionare non solo gli aspetti legati ai processi produttivi, ma anche quelli riguardanti l'intera vita sociale. Cambierà il modo di lavorare, di formarsi professionalmente; di gestire le ore lavorative e di riposo; muterà il rapporto con le macchine e con i cicli di lavorazione.

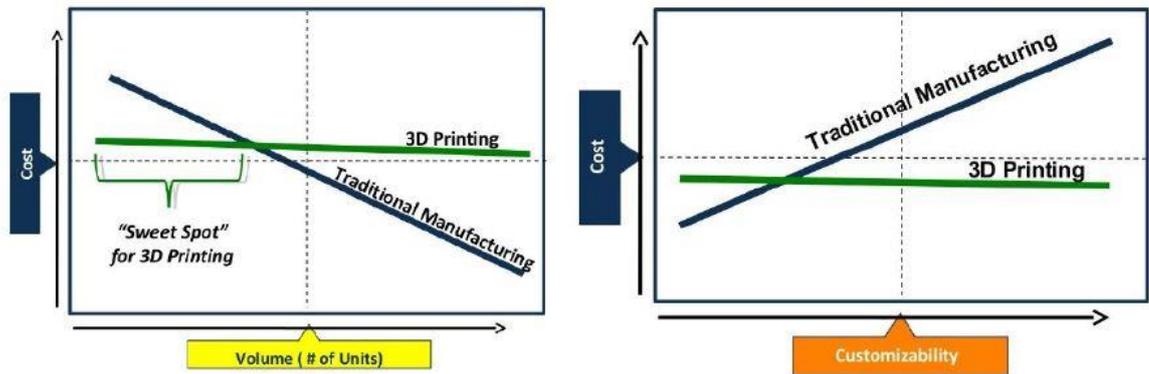
## 1.2 L'Additive Manufacturing

L'Additive Manufacturing (AM) è la tecnologia che permette in breve tempo, con una sola macchina e senza l'utilizzo di utensili, di realizzare componenti di geometria anche molto complessa, permettendo una riduzione dei tempi e costi rispetto alle tecnologie tradizionali. Inizialmente, viene realizzato il modello Computer-Aided Design (CAD) 3D, permettendo un'ampia libertà di progettazione e quindi elevata personalizzazione. Le macchine additive lavorano per strato, realizzando il componente sezione per sezione: questo processo può avvenire o per deposizione diretta del materiale o con processo definito "*a letto di polvere*" (Powder Bed Fusion, PBF).

L'AM è, al momento, un sistema industriale con volumi di lavoro e velocità di costruzione limitati, soprattutto nella lavorazione dei metalli; spesso richiede strutture di supporto per lo sviluppo del componente in macchina; il numero di materiali processabili è ristretto e i componenti ottenuti presentano finitura superficiale scarsa. D'altra parte, questa tecnologia permette di realizzare geometrie molto complesse (ammettendo i sottosquadri), attraverso un unico step produttivo; permette di realizzare parti integrate e design ergonomico con un'ampia libertà di progettazione. L'AM è in grado di funzionare con il minimo intervento dell'operatore e di assicurare adeguate prestazioni in termini di tolleranze dimensionali, rugosità superficiale e caratteristiche meccaniche. È quindi efficiente nel momento in cui si vogliono realizzare componenti molto complessi che giustifichino gli alti costi del materiale e del processo. Il vantaggio più grande offerto da questa tecnologia è l'alta complessità geometrica che non influisce sui costi: i tempi e i costi di processo sono legati sostanzialmente alle dimensioni del pezzo.<sup>5</sup>

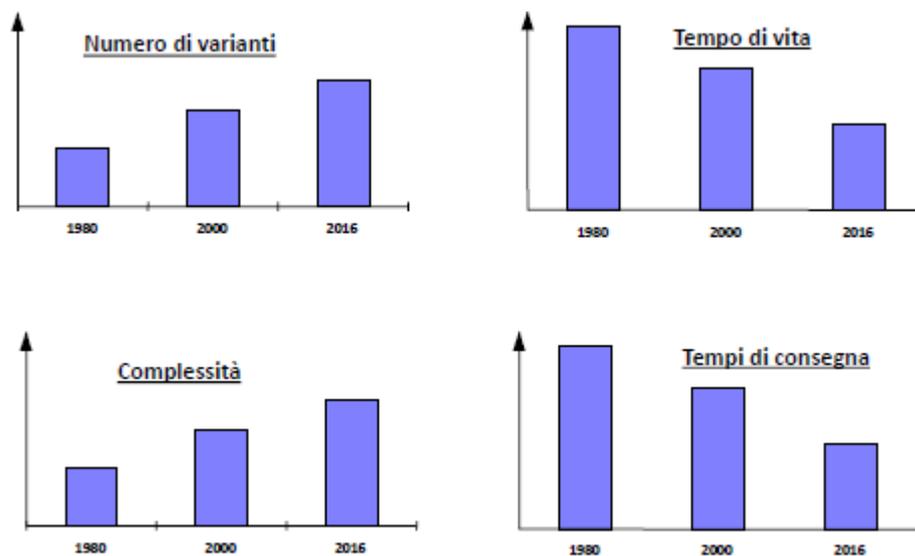
L'impatto sui costi di produzione ha, dunque, due differenti aspetti: i volumi di produzione e il livello di personalizzazione del prodotto. Se al crescere dei volumi di produzione l'AM risulta essere sempre meno conveniente, l'impatto dei costi legato invece alla personalizzazione e alla complessità geometrica è più basso rispetto alle tecnologie tradizionali: più il componente è complesso più l'AM è conveniente.<sup>6</sup>

Ciò viene mostrato in Figura 1.3:



**Figura 1.3: Andamento del costo del prodotto in funzione dei volumi di produzione e della complessità geometrica<sup>6</sup>**

Come mostrato in Figura 1.4, dagli anni '90 ad oggi, alcuni fattori caratterizzanti del mercato sono cambiati notevolmente, perché diverse sono le esigenze dei consumatori: alta personalizzazione, vita del componente sempre più ridotta per la voglia costante di cambiamento avallata dal consumismo; alta complessità dei prodotti e bassi tempi di consegna. Questi fattori riflettono l'esigenza di un rinnovamento dei sistemi produttivi per far fronte al nuovo mercato.



**Figura 1.4: Andamento dei parametri di mercato nel tempo<sup>7</sup>**

### 1.2.1 Storia dell'Additive manufacturing

L'AM ricopre una vasta gamma di processi che interessano diversi materiali quali: i polimeri, i ceramici e i metalli. I polimeri vengono solitamente processati in forma liquida tramite l'utilizzo di ugelli o resine fotopolimeriche; le tecnologie più rilevanti dei metalli sono la Powder Bed Fusion (PBF) e la Directed Energy Deposition (DED); per quanto riguarda i materiali ceramici si sfruttano processi di sinterizzazione.<sup>6</sup>

L'AM nacque quasi 30 anni fa come processo per preparare modelli. Il primo brevetto (1984)<sup>8</sup> ha visto lo sviluppo della Stereolitografia (SLA), presentato dal Dr Hull, poi fondatore della "3D Systems" in USA. Questo processo interessa i materiali plastici e sfrutta la fotopolimerizzazione di una resina tramite i raggi UV. Si ha così lo sviluppo della Prototipazione Rapida, rivolta a velocizzare la produzione di prototipi in polimero per il settore automotive.

La gestione dei processi di fotopolimerizzazione ha avuto una grande evoluzione: si sono studiati e compresi gli effetti dell'aggiunta di alcuni additivi al liquido contenente i monomeri, facilitando, così, la reazione di polimerizzazione e di aggregazione dei monomeri in presenza di radiazioni ultraviolette.

Il decennio successivo vede ampliarsi il campo di utilizzo della tecnologia: vengono prodotte le anime per fonderia precedentemente realizzate in sabbia (Rapid Casting, 1990) e gli inserti per stampi (Rapid Tooling, 1995). Dal 1990 al 2000 si è raffinata l'implementazione delle tecnologie che da concettuale diviene software.

Il nuovo millennio vede un profondo cambiamento della tecnologia: si incominciano a vedere sistemi capaci di operare su diversi materiali: si modificano, quindi, le condizioni operative al fine di permettere di lavorare diversi tipi di polimeri, fino ad arrivare ad applicare tale concetto a macchine capaci di fondere il metallo. Da qui l'evoluzione è stata sempre più veloce e rapida.

Le prime leghe metalliche lavorate sono state tutte quelle che avevano un'inerzia chimica nei confronti dei processi di ossidazione, perché avvenivano senza gas di copertura. Le prime macchine erano in grado di processare alcuni tipi di acciaio inossidabili e alcuni bronzi. Dal 2007 sono stati introdotti nuovi sistemi per garantire il processo in atmosfera controllata, usando gas inerti come Ar o He in modo da evitare l'ossidazione della lega metallica durante la fusione e solidificazione.

Problemi sono stati riscontrati nella lavorazione dei materiali ceramici. Essi sono caratterizzati da un modulo elastico  $E$  molto elevato e tipicamente una tensione di snervamento,  $\sigma_s$ , bassa (coincidente con la tensione di rottura  $\sigma_r$  poiché i ceramici incorrono nella rottura prima di arrivare a deformazione plastica). Di conseguenza, con una deformazione plastica  $\varepsilon$  molto piccola si creano delle tensioni interne maggiori del carico di rottura del materiale, compromettendo il pezzo. Un altro problema è rappresentato dal punto di fusione molto alto. I processi di formatura dei ceramici, infatti, avvengono, non per fusione del materiale, ma tramite processo di diffusione allo stato solido (sinterizzazione). Quest'ultimo richiede una potenza di energia locale molto alta. Tutto ciò pone in una situazione complicata, poiché, da un lato si hanno grosse difficoltà a gestire i materiali in macchina, e dall'altra poche macchine dispongono della potenza necessaria. La tendenza attuale è quella di adattare le macchine polimeriche utilizzando dei materiali polimerici che sono anche dei precursori dei materiali ceramici; esiste la possibilità di utilizzare delle resine che non necessariamente sono dei polimeri veri e propri, ma che hanno delle catene miste (ad esempio possono contenere del Si). Realizzato il pezzo in macchina, si dovrà mettere in forno e far eseguire tutti gli step di ceramizzazione classica: si otterrà così la trasformazione del polimero in ceramico.

## **1.2.2 Le tecnologie additive**

La necessità di utilizzare materiali diversi, di inseguire volumi produttivi crescenti con una personalizzazione sempre maggiore, è stata il motore dello sviluppo dei processi additivi. Molti processi sono stati introdotti sul mercato e molti altri stanno emergendo o sono ancora in fase di studio.

I processi additivi possono essere classificati sia in funzione del materiale, se viene utilizzato un metallo, un polimero o un ceramico, oppure in base al suo stato: solido-polvere, solido-massivo o liquido.

Si può fare, poi, una classificazione delle tecniche in funzione dell'utilizzo del sistema di AM:

- Modellatori concettuali: realizzazione di prototipi al solo scopo illustrativo del prodotto.
- Sistemi industriali per:
  - Prototipazione: funzionale, tecnica, di preserie.
  - Rapid casting.
  - Rapid tooling.
  - Rapid manufacturing.

Gli obiettivi di ciascuno sono ovviamente differenti così come il materiale impiegato per la costruzione e la tecnologia di fabbricazione.

La realizzazione dei prototipi rappresenta il 70% della fabbricazione additiva e solo il restante 30% è dato dalla produzione industriale.<sup>7</sup>

Nella Figura 1.5 è possibile osservare le principali classi di processi AM sviluppati a livello industriale. La classificazione è stata effettuata partendo dalla tipologia di materiale, procedendo verso la caratterizzazione del processo.

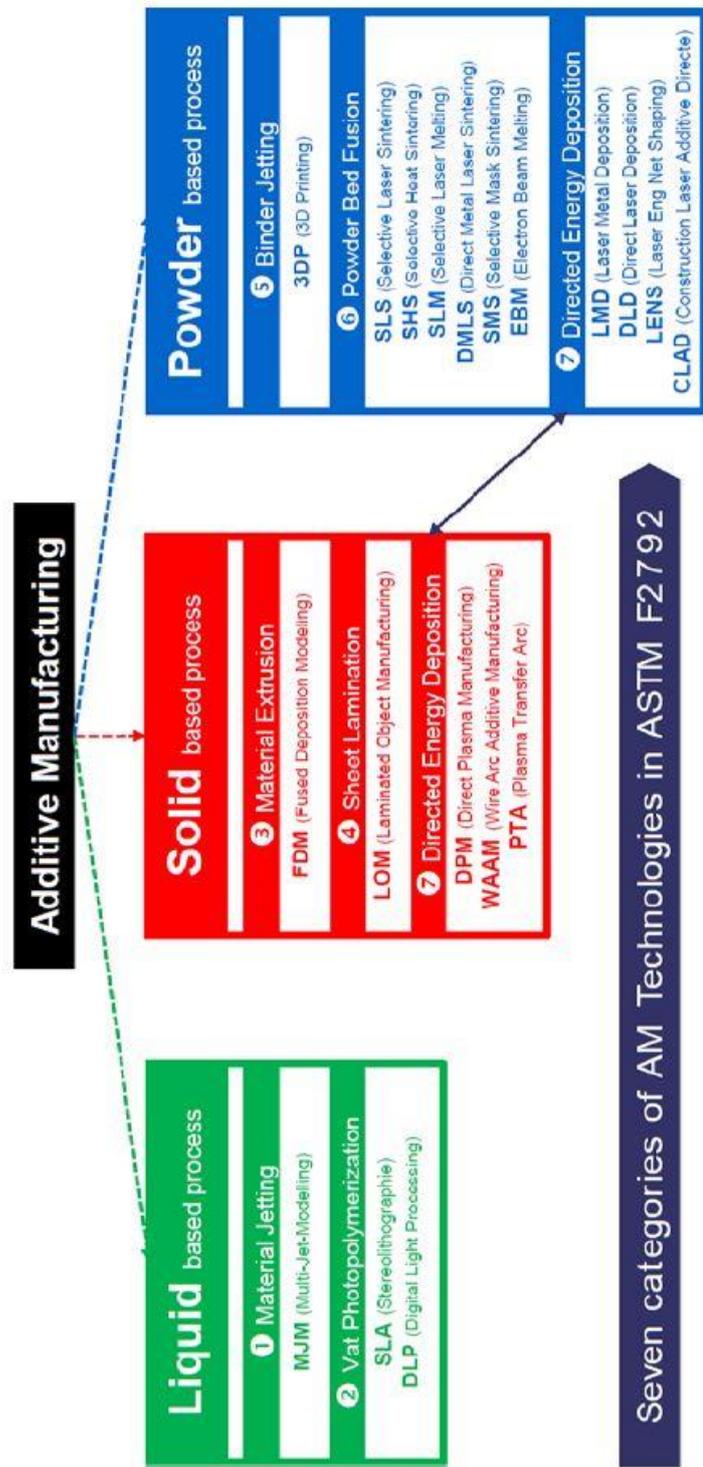
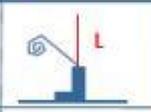


Figura 1.5: Classificazione dei processi di fabbricazione additiva<sup>6</sup>

Le tecniche oggi maggiormente studiate per la possibile produzione in serie di manufatti metallurgici sono le tecniche che sfruttano le polveri metalliche.

Le polveri metalliche vengono processate tramite due differenti tecnologie (mostrate in Figura 1.6): PBF (Powder Bed Fusion), LDT (Laser Deposition Technology). Le prime, sfruttando una sorgente laser (SLM) o un fascio di elettroni (EBM), fondono le polveri presenti su strati consecutivi. La deposizione diretta, invece, prevede la deposizione della polvere tramite un ugello, la quale viene fusa in loco, nel momento in cui viene depositata. Questa tecnologia risulta quindi adatta non solo per la realizzazione di componenti ex novo ma anche per le riparazioni.

	DEPOSITION			POWDER BED	
	LARGE SCALE DEPOSITION		FINE SCALE DEPOSITION	POWDER BED	
DESIGNATED ICON					
PICTURE					
DESCRIPTION	Deposition of wire fused using laser beam or plasma in a chamber to produce part		Deposition of wire fused using laser beam in a chamber to produce part	Deposition of powder fused using laser and local shielding to produce part	Laser beam selectively fuses powder on a bed in a chamber to produce part
APPLICATIONS	<ul style="list-style-type: none"> <li>• High material throughput deposition systems</li> <li>• Focus on Ti Large-scale pre-forms</li> <li>• Initial cost-driven introduction</li> <li>• Applications including large aero structure components</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Lower material throughput deposition systems</li> <li>• Focus on Ti and Ni alloys</li> <li>• Add-ons and features</li> <li>• High value component repair and modification</li> <li>• Broad range of medium-size components; fabrications</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Lowest material thru-put</li> <li>• Ti, Ni and steel alloys</li> <li>• Nearest-net</li> <li>• Intricate complex hi-value components</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Low material thru-put</li> <li>• Ti6-4</li> <li>• Highly net-shape</li> <li>• Small – medium prismatic</li> </ul>

**Figura 1.6: Differenza tra i processi a deposizione diretta e a letto di polvere<sup>6</sup>**

Le due tecnologie presentano profonde differenze che si riflettono sulla qualità e la geometria dei componenti realizzati. Se con i processi PBF è possibile realizzare geometrie anche molto complesse ma di dimensioni limitate, la deposizione diretta, al contrario, permette di costruire componenti di grandi dimensioni ma limitata complessità geometrica. Inoltre, il differente processo fusorio, insieme alle diverse velocità di raffreddamento, influenzano la microstruttura e i difetti del componente finale.

### 1.2.3 Il ciclo dell'additive Manufacturing

Di seguito viene illustrato a grandi linee l'iter di progettazione e produzione di un componente tramite tecnologia additive.

1. Generazione di un modello matematico CAD del disegno del componente da realizzare.
2. Utilizzo di un software per convertire il modello CAD in un file STL, che rappresenta tutte le superfici del pezzo tramite una mesh triangolare. La conversione permette alla macchina additiva di processare il modello 3D. È, inoltre, necessario eseguire l'operazione di *slicing*, che seziona il pezzo con piani paralleli fra loro e normali all'asse  $z$  della macchina coincidente con l'asse di sviluppo del pezzo; questa operazione è necessaria in quanto la macchina, disegnando su 2D il tridimensionale, avrà bisogno di conoscere la proiezione ortogonale di tutte le sezioni del componente.
3. Per poter processare in macchina un oggetto è necessario un ulteriore passaggio: bisogna capire come il materiale interagisce con il sistema in fase di crescita del componente. Realizzato il primo strato e avvenuta immediatamente la sua solidificazione, si adagia man mano il secondo strato e così via. Termicamente si ha la sovrapposizione graduale di strati che fondono e solidificano in brevissimo tempo; si generano delle tensioni residue che sono proporzionali alla dimensione del pezzo e al coefficiente di conducibilità termica,  $\alpha$ : maggiori sono le dimensioni del pezzo, maggiore è la contrazione che esso subisce e quindi maggiori sono le tensioni residue. La gestione di questo problema è estremamente complicata ed è proporzionale ad alcuni parametri del materiale come il modulo di Young,  $E$ : tanto più il materiale è rigido ( $E$  elevato), tanto più la deformazione elastica  $\varepsilon$ , che si genera per la variazione di temperatura, genera nel materiale una tensione  $\sigma$  elevata (come si evince dall'equazione 1.1).

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (1.1)$$

Se questa tensione supera localmente la tensione di rottura del materiale saranno presenti delle cricche. Si noti che a parità di  $\varepsilon$ , la  $\sigma$  è tanto più grande quanto più è grande  $E$ : è importante quindi gestire bene i materiali particolarmente rigidi. Questa sarà una questione ricorrente nei problemi della AM; per sopperire almeno parzialmente a questo problema si interviene sulla geometria e sull'orientazione conferite

al pezzo in macchina. Ad esempio, inclinando il componente in modo da minimizzare le tensioni residue nelle zone più sollecitate. Questo ci permette di gestire le tensioni che si andranno a formare durante il job.

Accanto alla scelta dell'orientazione del pezzo, è opportuno stabilire la presenza e la posizione dei supporti. I supporti hanno il compito di ancorare il modello sulla piattaforma di lavoro, di ottimizzare i flussi termici e di sostenere il pezzo durante la lavorazione. Al termine del processo i supporti verranno rimossi, manualmente o meccanicamente. Tutto questo rappresenta il **CAD MODEL PREPARATION**.

4. Segue il **SET UP** della macchina; esso ha un grande impatto sulla lavorazione, perché prevede la scelta, se la macchina lo permette, dei parametri di processo più adatti alla realizzazione del componente: spessore del layer, hatch distance, potenza del fascio, velocità dello scanner.

5. Una volta finito il pezzo segue la rimozione di quest'ultimo e se necessario un trattamento termico di distensione per ridurre le tensioni residue. (**PART REMOVAL**).

6. Una volta creato il pezzo avviene il **POST-PROCESSING**. Inizialmente si eliminano i supporti, quindi si gestiscono le proprietà interne e superficiali del pezzo. La maggior parte delle volte la finitura superficiale al termine di questi processi non è adatta all'applicazione finale. In particolare, la finitura superficiale dei polimeri è abbastanza buona o comunque facile da migliorare. Per i materiali metallici sono richieste frequentemente lavorazioni successive.

In generale:

- a) Il laser genera una finitura che nella maggior parte dei casi è accettabile.
- b) La deposizione diretta, al momento, genera una rugosità superficiale abbastanza alta richiedendo processi di finitura successivi.
- c) L'EBM genera una rugosità molto alta, maggiore del laser. Per questo motivo richiede l'asportazione di almeno 1 mm di materiale superficiale.<sup>9</sup>

Nella Tabella vengono confrontati parametri di processo e la qualità dei pezzi ottenuti tramite le tre principali tecnologie con cui viene lavorato il titanio.

**Tabella 1.1: Confronto tra le tecnologie PBF e DLT <sup>9</sup>**

ITEM	Laser based PBF (Ex: DMLS)	Electron beam based PBF (Ex:EBM)	Laser based Directed Energy Deposition (Ex: DMD)
Build envelop	Limited	Limited	Large and flexible
Beam size	Small, 0.3-0.5 mm	Small, 0.2-1mm	Large, 2-4 mm
Layer thickness	Small, 50-100 $\mu\text{m}$	Small, 100 $\mu\text{m}$	Large, 500-1000 $\mu\text{m}$
Build rate	Low	Low, 55-60 cm/h	High, 16-120 cm/h
Surface finish	Very good, Ra 9-12 $\mu\text{m}$ / Rz 35-40 $\mu\text{m}$	Good, Ra 25-35 $\mu\text{m}$	Coarse, Ra 20-50 $\mu\text{m}$ / Rz 150-300 $\mu\text{m}$ , depends on beam size
Residual stress	High	Minimal	High
Heat treatment	Stress relieve required, HIPing preferred.	Stress relieve not required, HIPing may/may not be performed	Stress relieve required, HIPing preferred
Chemistry	ELI grade possible, negligible loss of elements.	ELI grade possible, loss of Al need to be compensated in powder chemistry	ELI grade possible, negligible loss of elements
Build capability	Complex geometry possible with very high resolution. Capable of building hollow channels.	Complex geometry possible with good resolution. Capable of building hollow channels.	Relatively simpler geometry with less resolution. Limited capability for hollow channels, etc.
Repair/ Remanufacture	Possible only in limited applications (requires horizontal plane to begin remanufacturing)	Not possible	Possible (capable of adding metal on 3D surfaces under 5 + 1-axis configuration making repair solutions attractive)
Feature/ metal addition on existing parts	Not possible	Not possible	Possible. Depending on dimensions. Cladding is also possible.
Multi-material build or hard coating	Not possible	Not possible	Possible

Dal punto di vista microstrutturale, l'additive manufacturing, grazie all'immediata solidificazione, permette di creare strutture con grani molto fini. Non sempre, però, una struttura fine garantisce le caratteristiche meccaniche richieste per l'applicazione: essa, infatti, conferisce un'alta resistenza meccanica ma poca duttilità. Anche in questi casi sarà dunque necessario eseguire trattamenti termici successivi per ottenere le proprietà richieste.

Infine, si procede agli eventuali trattamenti estetici di fine processo quali: pittura, permanente colorazione delle superfici, metallizzazione a vuoto, sabbiatura, lucidatura.

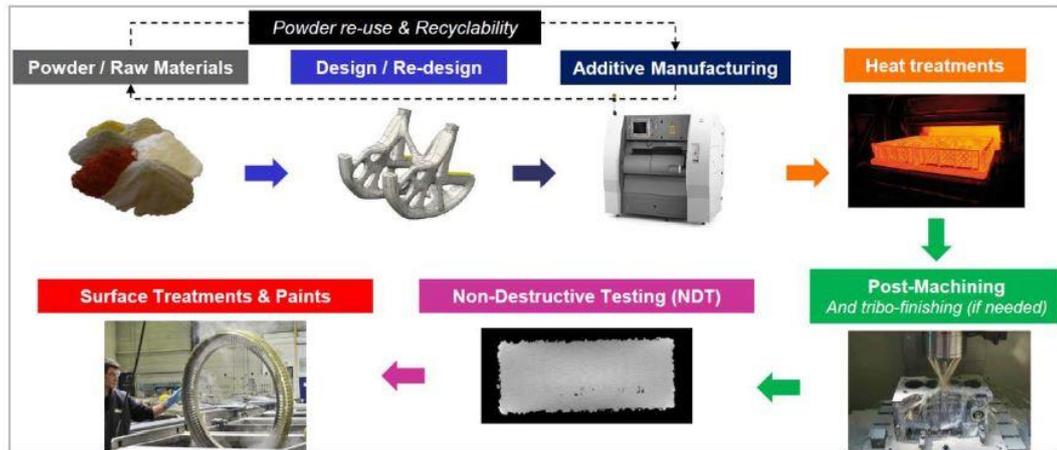


Figura 1.7: Ciclo della Fabbricazione additiva<sup>6</sup>

### 1.3 Electron Beam Melting (EBM)

Il lavoro si focalizza sullo studio di provini di Ti-6Al-4V realizzati tramite il processo EBM.

Questa tecnologia è, ad oggi, utilizzata solo dall'ARCAM, azienda svedese che sviluppò il processo nel 2003.

#### 1.3.1 Cenni storici

Lo sviluppo di questo processo nasce nel 1993, quando fu presentata una domanda per un brevetto che descriveva il principio della fusione di polvere elettricamente conduttiva, strato per strato, tramite un fascio di elettroni, per la produzione di componenti finiti.

Inizialmente gli studi sono stati realizzati in collaborazione con la Chalmers University of Technology di Göteborg; dal 1997 fu fondata *Arcam AB* che continuò lo sviluppo da sola, con l'obiettivo di sviluppare ulteriormente e commercializzare il processo brevettandolo.

L'applicazione principale che ha diffuso la tecnologia EBM è stata la realizzazione dell'impianto per anca *Fixa Ti-Por*; le applicazioni biomedicali sono state, infatti, l'oggetto di studio principale per l'utilizzo del processo. Si è continuato ad investire solo nel campo biomedico fin quando, nel 2009, Arcam ha rilasciato la macchina *Arcam A2x*, offrendo una camera di costruzione più adatta per la lavorazione di materiali ad alta temperatura e con volumi più grandi.

Arcam oggi ha installazioni in tutto il mondo, prevalentemente utilizzate in applicazioni aerospaziali e implantari.<sup>10</sup>

### 1.3.2 La tecnologia

Il processo EBM è una tecnologia additiva PBF, utilizzata per lavorare i metalli; la sua peculiarità è quella di utilizzare come sorgente non il laser, come la maggior parte degli altri processi che interessano i metalli, bensì un fascio di elettroni. Essi vengono emessi scaldando un filamento di materiale, solitamente tungsteno, a temperature di circa 2500°C; sono poi indirizzati e accelerati grazie alla presenza di due lenti elettromagnetiche (visibili in Figura 1.8): la prima focalizza il fascio al diametro desiderato, la seconda lo devia fino al punto da fondere sulla piattaforma.

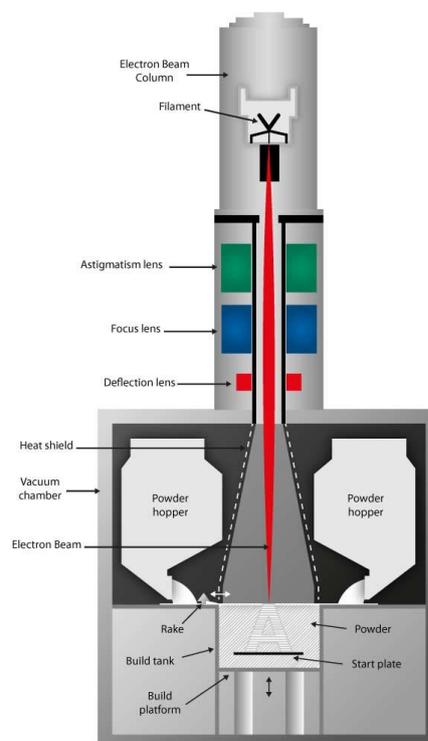
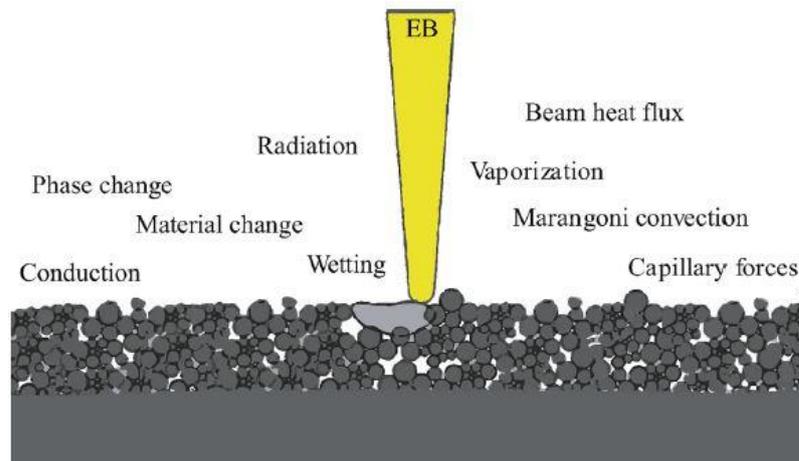


Figura 1.8: Schema della macchina EBM (ARCAM)<sup>11</sup>

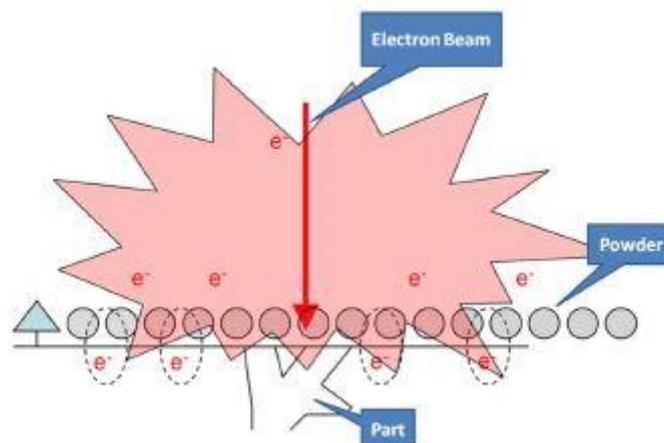
La corrente del fascio è controllata nell'intervallo 1-50 mA mentre il diametro può essere concentrato fino ad una dimensione di circa 0,1 mm.<sup>12</sup>

L'interazione tra fascio di elettroni e polvere è caratterizzata da una profondità di penetrazione più elevata di quella del fascio laser.



**Figura 1.9: Interazione del fascio con lo strato di polvere<sup>12</sup>**

Un fenomeno che si presenta nel momento in cui le particelle di polvere assorbono gli elettroni è la diffusione della polvere (visibile in Figura 1.10), causata dal guadagno di una carica negativa da parte della polvere stessa. Essa avviene quando la forza repulsiva delle particelle vicine, cariche negativamente, vince la forza di gravità e le forze di coesione: le particelle verranno rapidamente espulse dal letto di polvere, formando una nuvola di polvere. Inoltre, caricandosi negativamente, le particelle tenderanno a respingere gli elettroni provenienti dal fascio, incrementando il fenomeno diffusivo.<sup>13</sup>



**Figura 1.10: Nube di polvere che si genera al contatto tra lo strato e il fascio<sup>11</sup>**

È necessario, dunque, che la conduttività delle polveri sia alta abbastanza da non incrementare notevolmente la carica negativa del letto di polvere, e che la strategia di scansione eviti l'accumulo di regioni dello strato cariche negativamente. Di conseguenza la melt pool avrà dimensioni maggiori, creando flussi di calore più estesi; ciò determina delle variazioni sostanziali rispetto agli altri processi PBF con valori più elevati di dimensione media delle particelle, spessore dello strato e finitura superficiale.

È, dunque, indispensabile l'utilizzo di soli materiali conduttori per garantire un'interazione ottimale tra fascio e particelle.

Per poter ridurre il fenomeno si sfrutta, inoltre, il preriscaldamento dello strato di polvere: compattandosi si aumentano le forze di coesione tra le particelle limitandone la diffusione.

Il processo EBM permette di lavorare metalli alto fondenti grazie alle alte temperature raggiunte: si riescono a lavorare polveri metalliche quali il titanio (come il Ti-6Al-4V) o leghe CoCr.

Le polveri fornite dall'Arcam provengono da processi di gas-atomizzazione, che consentono di ottenere particelle adatte ad un processo PBF. È necessario che le particelle assumano: morfologia abbastanza sferica, alta flowability (circa 25 s / 50 g), buona densità di impacchettamento e granulometria all'interno di un limitato range al disotto dei 100  $\mu\text{m}$ . Un ulteriore parametro utile da conoscere è il valore minimo di energia di accensione delle particelle, ovvero la facilità di accensione delle polveri da parte di una scarica elettrica ed elettrostatica. È opportuno conoscere questo aspetto per poter manipolare con totale sicurezza il materiale. Per un sistema EBM è raccomandato l'utilizzo di particelle con dimensioni all'interno dell'intervallo 45-105  $\mu\text{m}$  con un'energia minima di accensione pari  $\geq 0.5 \text{ J}$ .<sup>14</sup>

Per ogni materiale processato Arcam certifica le polveri e i parametri di processo.

L'EBM è stato sfruttato per molti anni nelle applicazioni biomedicali, contando più di 50.000 pezzi prodotti. Negli ultimi anni sta guadagnando consenso all'interno del settore aerospaziale; per espandere il suo mercato l'ARCAM ha quindi introdotto nuovi materiali: ne è un esempio l'Inconel 718. Essa è una superlega nichel-cromo ideale per gli ambienti corrosivi e presenta eccellenti proprietà meccaniche ad alte temperature. Altri materiali ormai consolidati sono le leghe di titanio e di cobalto-cromo.<sup>11</sup>

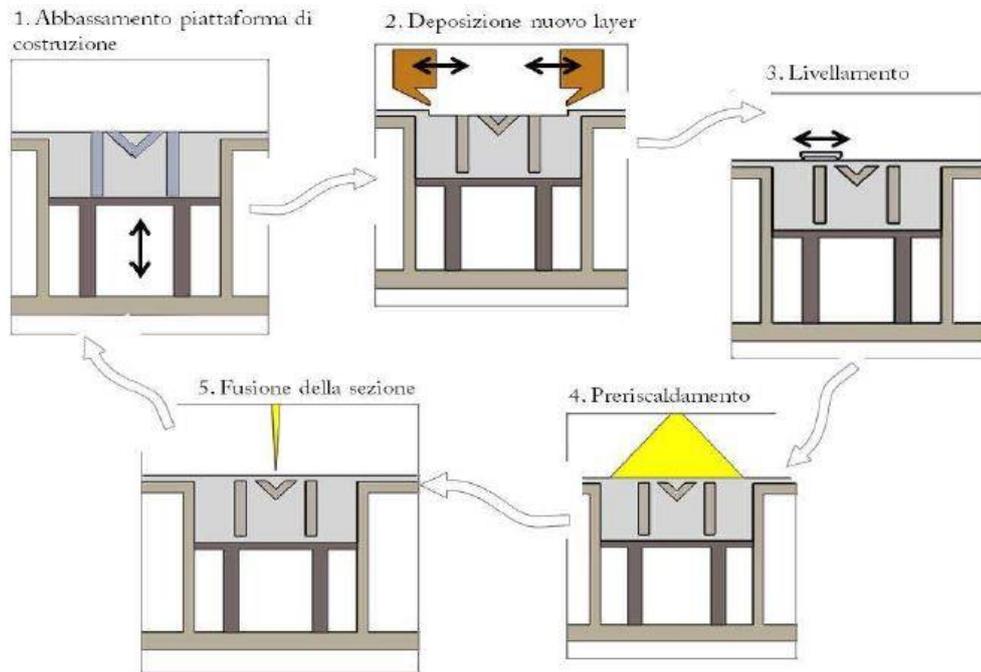
Di seguito i materiali forniti dall'azienda svedese di cui ha ottimizzato i parametri di processo in modo da produrre componenti densi:

- Titanium Ti6Al4V: lega ad alta resistenza meccanica e alla corrosione e basso peso specifico. Trova applicazione nell'industria aerospaziale, navale e automobilistica grazie alle buone proprietà meccaniche abbinate a un basso peso. Per l'elevata resistenza alla corrosione viene largamente utilizzata anche nel settore chimico.
- Titanium Ti6Al4V ELI: oltre alle proprietà meccaniche comuni alla lega tradizionale Ti6Al4V, si aggiunge un limitatissimo contenuto di ossigeno, azoto, carbonio e ferro risultando più duttile e quindi di più facile lavorabilità; presenta inoltre una maggiore resistenza alla frattura. I campi di utilizzo sono i medesimi della Ti6Al4V, includendo applicazioni criogeniche e un maggior utilizzo nel settore navale grazie alla sua ancora maggiore resistenza alla frattura da corrosione.
- Titanium Grade 2: lega meno pregiata tra quelle di titanio utilizzate in EBM. Gode comunque di elevate proprietà meccaniche e di resistenza alla corrosione, abbinate a un basso peso specifico.
- Cobalt-Chrome: dotata di ottima resistenza meccanica e alla corrosione e di ottima biocompatibilità, viene utilizzata in campo biomedicale e aeronautico.

Come mostrato in Figura 1.11, le polveri vengono caricate in macchina all'interno degli *hopper* posti ai lati del fascio; essendo presenti durante tutto il job, le polveri come i contenitori, saranno sottoposte a dei cicli termici. La caduta delle polveri avviene dall'alto; una volta depositate, un sistema sparge la polvere in modo omogeneo sulla building platform (piattaforma di lavoro). Lo spessore dello strato di polvere viene ottimizzato in base alla natura del materiale. La polvere risulta sparsa e compattata solo dal sistema di rastrellamento; di conseguenza lo spessore del layer risulta essere 2-3 volte più grande di quanto dovrebbe essere. Una volta sottoposto il letto di polvere ad un preriscaldamento seguendo una sequenza line-by-line, il fascio di elettroni inizierà a fondere il materiale. Quando la polvere è fusa, il layer raggiunge lo spessore corretto. Una volta ultimata la fusione dello strato, la piattaforma viene abbassata di una distanza equivalente allo spessore dello strato (0.05-0.2 mm). Un nuovo layer sarà pronto per essere depositato e fuso.

Una volta completato l'intero job, avverrà un raffreddamento della camera tramite un flusso di elio; la durata dipenderà dalle dimensioni e dal materiale del componente.<sup>11</sup>

Gli step del processo vengono illustrati in maniera semplificativa in Figura 1.11.



**Figura 1.11: Ciclo di lavorazione di una macchina EBM** <sup>7</sup>

Un'ulteriore particolarità dell'EBM è la presenza di un preriscaldamento che permetta una parziale sinterizzazione dello strato della polvere (non possono essere, dunque, utilizzate leghe basso-fondenti); esso viene ottenuto tramite defocalizzazione del fascio: bassa potenza e alta velocità di scansione.

Il preriscaldamento ha un impatto positivo sul componente finale: da una parte, compattando le polveri dell'intero strato, si crea un sostegno per il componente in sviluppo e ciò favorisce una riduzione dei supporti, la cui rimozione può portare delle complicazioni; dall'altra si riduce il gradiente termico tra pozza fusa e strati solidificati. Avere un gradiente termico minore aiuta a ridurre gli stress residui, e quindi riduce la necessità di trattamenti termici al termine del processo. La lenta solidificazione del materiale, al contrario del processo freddo SLM, permette ai grani di crescere maggiormente, ottenendo una microstruttura più grossolana che gode di un maggiore allungamento a rottura.<sup>13</sup>

Al fine di comprendere pienamente il processo EBM, è importante conoscere i fattori che ne influenzano la qualità del job. Essi possono essere riassunti come segue:<sup>12</sup>

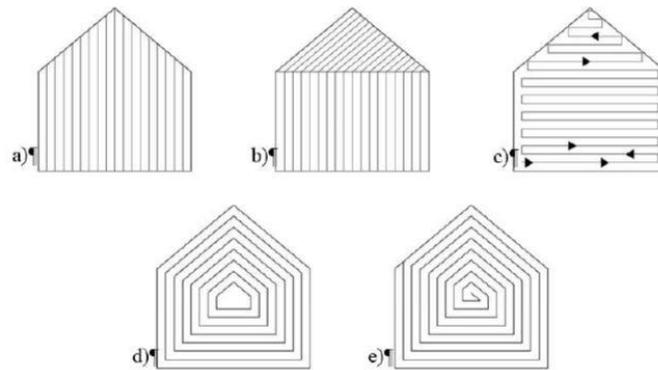
- *Tensione di accelerazione del fascio;*
- *intensità della corrente del fascio;*
- *focus offset*, ovvero la corrente addizionale che viene utilizzata dalla lente elettromagnetica per focalizzare il fascio;
- *spessore del layer;*
- *scan speed*, che può essere impostata tramite una funzione. Si introduce quindi lo speed function index (SF) che è un parametro utilizzato per controllare dinamicamente lo spostamento del fascio durante il processo e di conseguenza monitorare anche l'ampiezza della melt pool. Il SF assume valori tra -10 a 200.
- *strategia di scansione*, essa racchiude il processo di scansione, la modalità di scansione e il metodo di scansione.

Il processo di scansione prevede le diverse fasi che avvengono in macchina:

- ❖ fase di stabilizzazione o preriscaldamento (*preheating*): fase di sinterizzazione dell'intera regione di lavoro con l'utilizzo del fascio defocalizzato: bassa corrente ed elevata velocità. Questa fase permette di minimizzare il gradiente termico minimizzando gli stress residue, e di fornire agli elettroni percorsi conduttivi prima che avvenga l'effettiva fusione. La parziale sinterizzazione delle polveri permette inoltre di sostenere le parti sporgenti e ridurre l'effetto della diffusione;
- ❖ fase di fusione (*melting phase*): fusione della polvere con una corrente ad alta intensità e bassa velocità di scansione;
- ❖ fase di stiratura (*flattening phase*): scansione dello strato con corrente e velocità elevate in modo da migliorare la precisione dimensionale e rendere più uniforme la temperatura dello strato.

Le modalità di scansione che possono essere adottate durante il processo EBM influenzano l'anisotropia del componente e possono determinare i principali difetti di polveri non fuse sullo strato. È, dunque, importante analizzare la geometria del componente per poter utilizzare la modalità più corretta.<sup>15</sup>

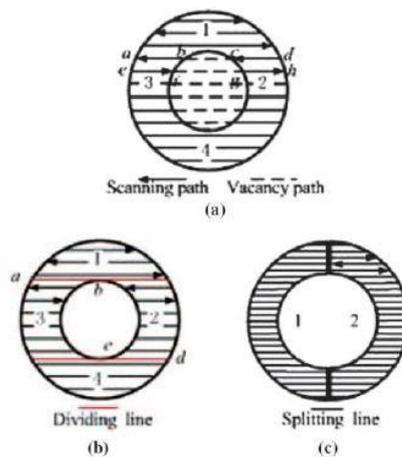
- ❖ Scansione raster unidimensionale (Figura 1.12 (a)).
- ❖ Scansione raster multidirezionale (Figura 1.12 (b)).
- ❖ Scansione a zig-zag (Figura 1.12 (c)).
- ❖ Scansione con offset del contorno (Figura 1.12 (d)).
- ❖ Scansione a spirale (Figura 1.12 (e)).



**Figura 1.12: Diverse modalità di scansione utilizzabili con una macchina Arcam<sup>15</sup>**

I metodi di scansione definiscono il modo con cui il fascio si muove sullo strato qualora dovesse spostarsi tra zone fuse e non fuse. Le modalità utilizzate sono:<sup>15</sup>

- ❖ modalità jump (Figura 1.13 (a));
- ❖ modalità della suddivisione in sottozone (Figura 1.13 (b));
- ❖ modalità split (Figura 1.13 (c)).



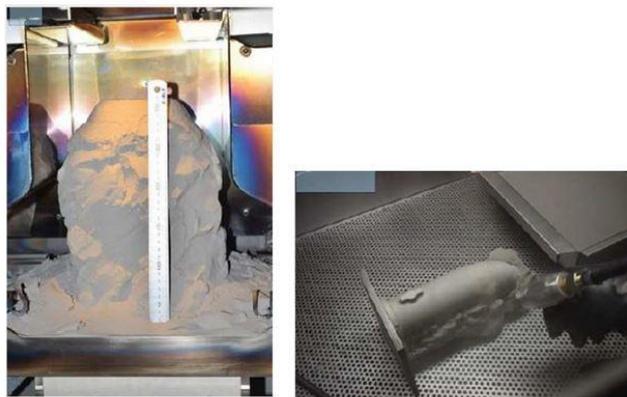
**Figura 1.13: Metodi di scansione<sup>15</sup>**

Il processo EBM avviene sotto vuoto spinto in modo da non deflettere il fascio di elettroni; la pressione dei gas residui è di  $10^{-3}$  Pa nella camera di lavoro,  $10^{-5}$  Pa nel cannone elettronico.<sup>15</sup> L'operare in tali condizioni permette di lavorare anche materiali che altrimenti interagirebbero immediatamente con l'ossigeno, ad esempio producendo composti indesiderati, come appunto le leghe di titanio. Operando in vuoto, è possibile inoltre poter riciclare le polveri non utilizzate poiché esso permette loro di conservare la caratteristica chimica, evitando al materiale di ossidare. La morfologia viene invece modificata, alcune volte anche in maniera sensibile, dalla sinterizzazione che inevitabilmente avviene in macchina a causa delle alte temperature raggiunte. Ovviamente le polveri riciclate dovranno essere presenti in una certa percentuale rispetto alla totalità. Si può comunque affermare di avere uno spreco di materiale ridotto.

Durante la fusione viene iniettato del gas inerte, di solito elio, alla pressione di  $10^{-1}$  Pa.<sup>16</sup>

Le macchine ARCAM permettono di avere scan speed fino a 8000 m/s, con un'accuratezza della posizione del fascio di  $\pm 0.025$  mm e spessori del layer tra 0,05 e 0,2 mm. Per quanto riguarda il fascio, vi è la possibilità di raggiungere potenze fino a 4 kW.<sup>14</sup>

Quando il componente viene estratto dalla macchina è ricoperto da uno strato di polveri sinterizzate (visibile in Figura 1.14), per cui, per poterle rimuovere, è necessario un trattamento di finitura superficiale come la sabbiatura, utilizzando la stessa polvere usata nel processo di costruzione. La tecnologia non prevede l'utilizzo di alcun legante o additivo, con il vantaggio di non doverlo eliminare e di non avere residui ad esso connessi.



(a)

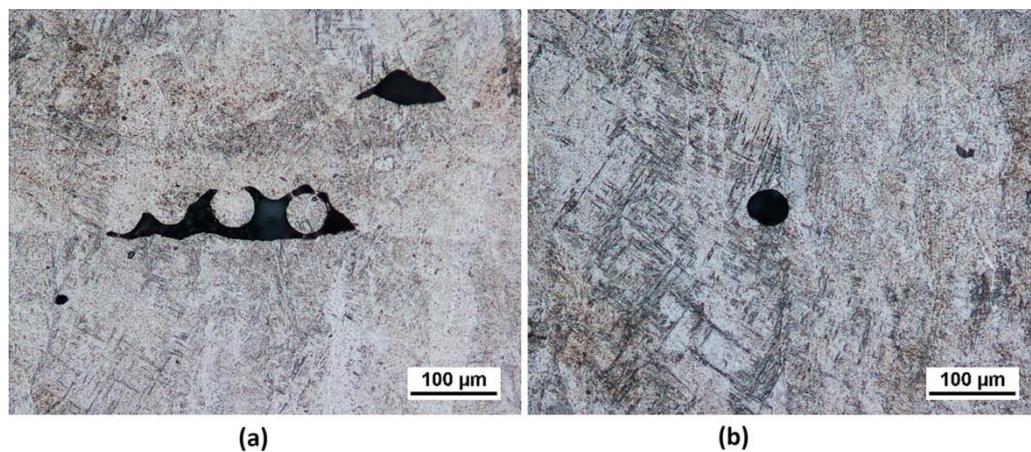
(b)

**Figura 1.14: (a) Componente al termine del processo non ancora ripulito; (b) pulizia del componente tramite aria compressa<sup>15</sup>**

È possibile identificare due differenti tipologie di difetti interni visibili in Figura 1.15: porosità sferiche e irregolari. I pori sferici presentano diametri dell'ordine delle dimensioni delle polveri usate nel processo o inferiori. La forma sferica e la grandezza indicano la presenza di gas rimasto intrappolato durante il processo di atomizzazione; la loro presenza risulta inevitabile.

Per quanto riguarda i pori irregolari presenti all'interno dello strato, al contrario, sono legati a mancata o parziale fusione; essi si sviluppano all'interno del singolo strato.

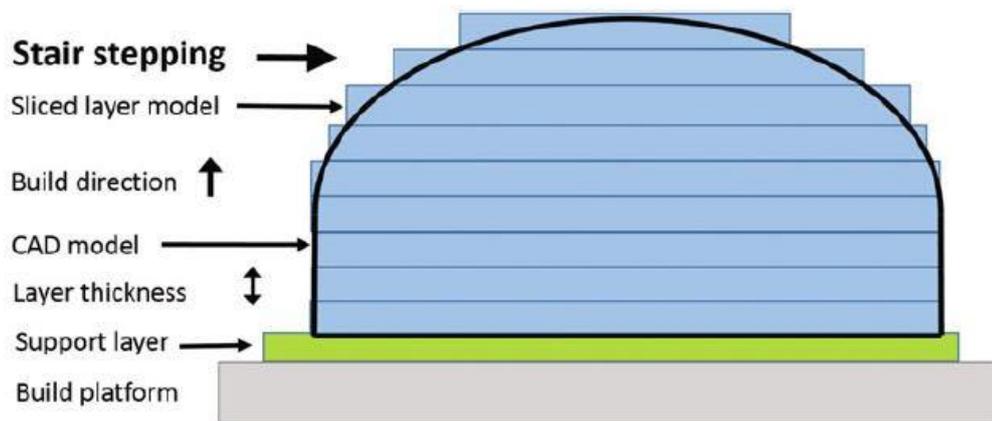
Dalla loro dimensione è possibile capire quanto critico possa essere il loro impatto sul componente.



**Figura 1.15: Pori irregolari con particelle non fuse all'interno (a) e porosità sferiche da gas (b)<sup>17</sup>**

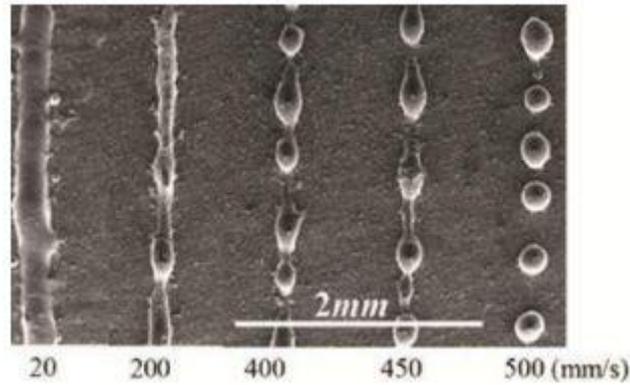
Se, ad oggi, è possibile ottimizzare il processo in modo da poter ottenere una densità prossima a quella teorica, eliminare prontamente le tensioni residue e ottimizzare la microstruttura, risulta ancora difficile gestire la rugosità superficiale. Il controllo della qualità superficiale dei componenti as-built diventa critico nel momento in cui i processi di finitura non sono possibili o risultano difficili da effettuare. Questa problematica è spesso riscontrata in quanto la tecnologia a letto di polvere consente di realizzare geometrie molto complesse. Non solo le superfici interne ma anche le superfici esterne risultano difficoltose da lavorare perché poco accessibili dall'utensile di finitura: esse dovranno, quindi, essere lasciate con la rugosità superficiale originale (as-built). È possibile che ciò conferisca una bassa resistenza alla fatica per cui, in tali casi, rappresenterà la sfida di accettabilità più significativa.

La rugosità delle superfici as-built è generalmente di un ordine di grandezza maggiore rispetto alle superfici lavorate convenzionalmente. Essa dipende da una complessa combinazione di diversi fattori, come la morfologia delle polveri, i parametri di processo, l'orientazione delle superfici rispetto alla direzione di costruzione e molti altri. Contribuiscono alla rugosità anche diversi fenomeni come l'errore di staircase, il balling e la formazione di particelle parzialmente fuse.<sup>18</sup> Lo staircase (o stair-stepping), visibile in Figura 1.16, è quell'errore superficiale che si verifica a causa dello slicing: in corrispondenza di superfici curve, cosa che nei processi additivi avviene frequentemente, esso darà origine ad un effetto scala sulla superficie. Questo fenomeno è quindi influenzato profondamente dallo spessore del layer ed è la conseguenza degli errori di posizionamento della fonte di energia sul bordo della superficie, dell'angolo di inclinazione del fascio e della pendenza del bordo della superficie in costruzione.<sup>18</sup>



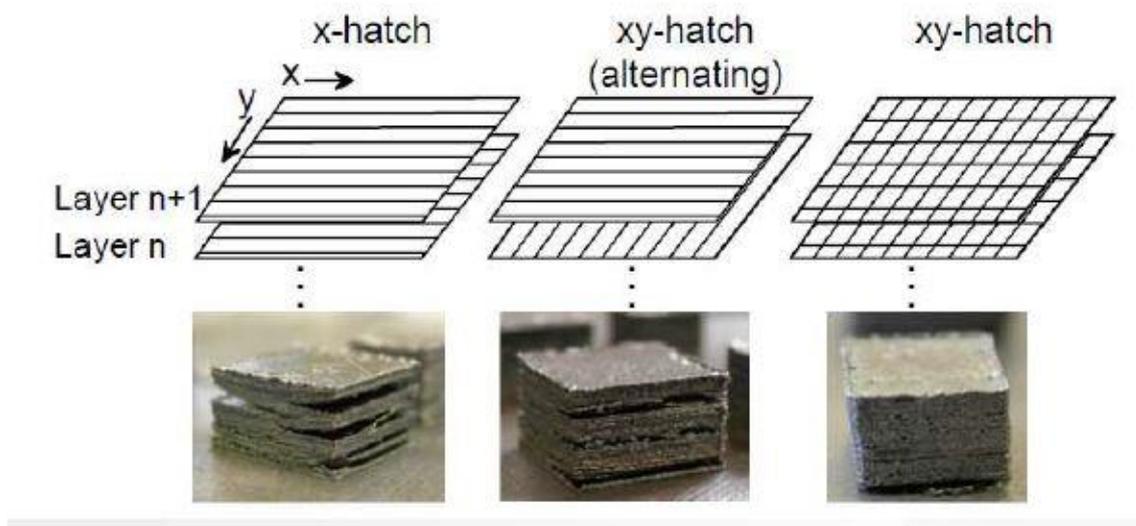
**Figura 1.16: Descrizione stair stepping<sup>11</sup>**

Il fenomeno del Balling consiste nella formazione di piccole sfere dal diametro approssimativamente pari alla dimensione del fascio; tali sfere possono causare una traccia fusa discontinua con conseguente scarsa finitura superficiale. Esso, come anche le polveri parzialmente fuse, si presenta quando la potenza del fascio non è sufficiente e la velocità di scansione è troppo elevata. La scelta errata di questi parametri pregiudica la fusione delle particelle di maggiori dimensioni: si crea infatti una melt pool caratterizzata da bassa bagnabilità che perciò non fluisce ricoprendo le particelle circostanti e lo strato solidificato sottostante lasciando quindi dei vuoti. Il balling è inoltre causato dalla presenza del flusso Marangoni e all'eventuale presenza di ossigeno all'interno della camera di costruzione.<sup>19</sup>



**Figura 1.17: Illustrazione del fenomeno del “balling”, all’aumentare della velocità di scansione del laser: da sinistra verso destra aumentano i vuoti lasciati lungo la direzione di scansione<sup>19</sup>**

Un altro difetto che è possibile riscontrare in questi componenti è la delaminazione degli strati. Anch’essa è causata da una distribuzione non uniforme del calore: il gradiente termico genera delle tensioni interne che possono vincere le tensioni di coesione tra gli strati causandone il distacco. Ovviamente questo difetto compromette completamente il pezzo, che si presenterà distorto, come mostrato in Figura 1.18. Per migliorare la coesione degli strati si sono valutati i parametri che maggiormente influiscono il distacco: densità dell’energia del fascio e strategia di scansione.<sup>15</sup>



**Figura 1.18: Delaminazione di componenti realizzati in EBM<sup>15</sup>**

Il problema che coinvolge tutte le tecnologie additive è il monitoraggio del processo e il controllo qualità del componente. Ad oggi, nonostante il processo permetta il controllo di tutti i parametri, non si riesce ancora ad intervenire on line correggendo eventuali difetti durante il job. Le uniche possibilità sono quelle di fermare prematuramente il job o terminarlo e analizzare a posteriori il fattore che ha generato il difetto. D'altra parte, raccogliere tutte le informazioni di processo creerebbe il problema di un'enorme quantità di dati da memorizzare.

Di fronte al problema di monitoraggio, esiste quello del controllo qualità del componente: gli unici mezzi per poter individuare possibili difetti sono metodi distruttivi, per cui ad ogni job si perderà un componente per poter verificare la qualità del job stesso. Questo risulta il principale target da raggiungere, soprattutto nel campo aerospaziale, per poter avere dei processi affidabili e ripetitivi.

Di conseguenza l'Arcam sta cercando di includere dei sistemi di monitoraggio e validazione del processo. In particolare, per la rilevazione dei difetti, è presente un sistema di telecamere ad alta risoluzione definito Arcam LayerQam<sup>TM</sup>. Esso prende traccia della porosità layer dopo layer e riporta i difetti sia dell'intero job che dei singoli componenti. Un altro sistema introdotto è l'Arcam xQam<sup>TM</sup>, sistema che sfrutta i raggi x.

## 2. Lega di titanio Ti-6Al-4V

### 2.1 Il titanio

Il titanio, scoperto nel 1790 dal chierico William Gregor, che aveva intuito la sua presenza nell'ilmenite (un minerale presente soprattutto in rocce di origine lavica), entrò a far parte dell'ambiente industriale solo dopo la seconda guerra mondiale. Da subito si percepirono le grandi potenzialità del materiale, che però dimostrava non pochi problemi ad essere manipolato: l'alta temperatura di fusione (1660°C) congiunta ad un'elevata reattività con l'ossigeno rendevano i processi fusori molto difficili da controllare; le alte temperature di taglio invece usuravano gli utensili dopo poco tempo richiedendone la frequente sostituzione.<sup>20</sup>

Si comprende come, nel momento in cui si sono prospettate alternative ai processi tradizionali, come la metallurgia delle polveri o i processi additivi, il titanio e le sue leghe sono stati fra i materiali candidati ad essere processati con le nuove tecnologie.

Di seguito vengono messe a confronto le principali proprietà fisiche, termiche ed elettriche del titanio puro con quelle dei metalli più diffusi.

**Tabella 2.1: Confronto delle proprietà del titanio con quelle di altri metalli<sup>21</sup>**

Property	Titanium	304 Stainless Steel	Aluminium	Magnesium	Nickel	Copper
Atomic No.	22	-	13	12	28	29
Atomic Wt.	47,9	-	26,97	24,32	58,69	63,57
Specific Gravity	4,5	7,9	2,7	1,7	8,9	8,9
Linear thermal expansion coefficient ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	8,4	17	23	25	15	17
Specific heat (cal/g/ $^{\circ}\text{C}$ )	0,124	0,12	0,21	0,24	0,11	0,092
Thermal conductivity coefficient (cal/cm <sup>2</sup> /s/ $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ )	0,041	0,039	0,49	0,38	0,22	0,92
Specific electrical resistance ( $\mu\text{Ohm cm}$ )	55	72	2,7	4,3	9,5	1,7
Young's modulus (kg/mm <sup>2</sup> )	10850	20403	7050	4570	21000	11000
Poisson's ratio	0,34	0,3	0,33	0,35	0,3	0,34

Negli ultimi decenni diversi studi sono stati condotti sulle leghe di titanio: tra le tante leghe sperimentate nessuna ha mai avuto un uso commerciale significativo come il Ti-6Al-4V che copre circa il 45% delle leghe di titanio ad oggi utilizzate.<sup>20</sup>

Ti-6Al-4V è l'unica lega che combina alte performance con un'ottima lavorabilità insieme ad un'esperienza produttiva e commerciale affidabile.

L'ampio impiego è dovuto all'alta resistenza, equivalente a quella dell'acciaio e due volte più dell'alluminio, insieme ad una densità dimezzata rispetto a quella dell'acciaio. La combinazione di bassa densità ed alta resistenza genera rapporti resistenza/peso particolarmente favorevoli, superiori a quasi tutti quelli degli altri metalli. La lega gode di eccellente resistenza alla corrosione e buona biocompatibilità; mostra ottime potenzialità di applicazione nel campo aerospaziale, aeronautico e medicale.<sup>20</sup>

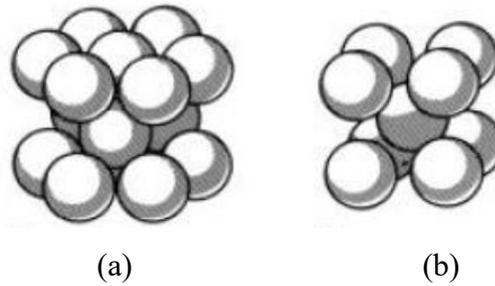
Per riuscire ad ampliare l'utilizzo della lega nelle applicazioni più disparate, sono state analizzate particolari composizioni chimiche in cui vi è un controllo ristretto di alcuni elementi interstiziali come ossigeno, azoto o carbonio: il loro controllo permette di migliorare la duttilità e la resistenza meccanica. Questa tipologia di leghe viene definita ELI: Extra Low Interstitial.<sup>20</sup>

## 2.2 La microstruttura

Generalmente ogni materiale presenta una propria struttura cristallina e una microstruttura costituita da grani di forme e dimensioni influenzate dalla storia termica e di carico.

Il titanio presenta più di una forma cristallina:

1. Fase  $\alpha$ ; struttura cristallina esagonale compatta (hcp), stabile al di sotto di 882°C. Essa è visibile in Figura 2.1 (a);
2. fase  $\beta$ ; struttura cubica a corpo centrato (bcc), stabile alle alte temperature. Essa è visibile in Figura 2.1 (b).



**Figura 2.1: Schema delle strutture cristalline del titanio, (a) esagonale e (b) cubica<sup>20</sup>**

Nel titanio non legato la fase  $\alpha$  è stabile fino a  $882^{\circ}\text{C}$ , al di sopra di questa temperatura di soglia, nota come temperatura  $\beta$ -transus, la fase  $\beta$  è invece stabile fino a  $1660^{\circ}\text{C}$ . La temperatura  $\beta$ -transus viene definita come la più bassa temperatura di equilibrio in corrispondenza della quale si ha il 100% di fase  $\beta$ . La conoscenza di questa temperatura, funzione della composizione della lega che si sta utilizzando, risulta essere molto importante quando si vogliono eseguire dei trattamenti termici poiché permette di conoscere preventivamente quale sarà il comportamento della lega a livello di microstruttura.<sup>20</sup>

Gli elementi che si possono ritrovare come alliganti del titanio vengono suddivisi in due diverse categorie in funzione di come agiscono sul diagramma di stato:  $\alpha$ -stabilizzanti e  $\beta$ -stabilizzanti.

- $\alpha$ -stabilizzanti: alluminio, ossigeno o azoto. Essi permettono di ampliare il campo di esistenza della fase  $\alpha$  a più alte temperature; aumentano la resistenza al creep e migliorano la saldabilità.
- $\beta$ -stabilizzanti: molibdeno, vanadio, manganese o cromo. Stabilizzano la fase  $\beta$  a più basse temperature; aumentano la densità del materiale, migliorano la lavorabilità, incrementano la resistenza meccanica riducendo la deformabilità.<sup>20</sup>

In funzione della fase stabile a temperatura ambiente, le leghe di titanio si suddividono in:  $\alpha$ ,  $\alpha$ - $\beta$  e  $\beta$ .<sup>20</sup>

- Le leghe  $\alpha$ , grazie alla struttura esagonale del reticolo cristallino, sono dotate di buona resistenza alla deformazione plastica e resistenza al creep, bassa duttilità, proprietà meccaniche e fisiche anisotrope.

La minor possibilità di diffusione e di distorsione del reticolo della fase  $\alpha$  è il motivo principale della maggior resistenza al creep.

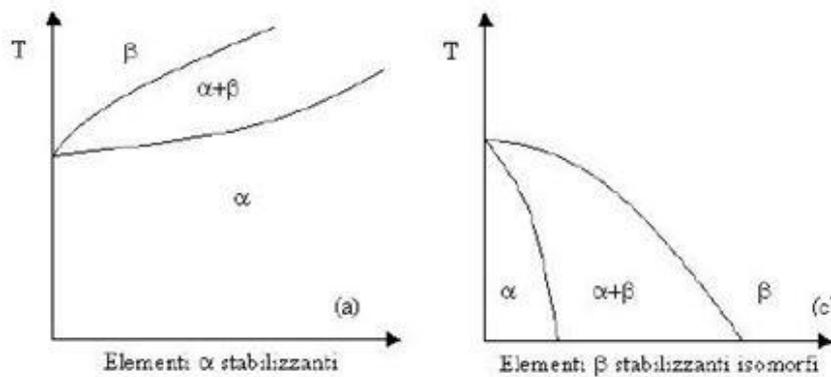
Sono leghe che dopo trattamento termico non subiscono sensibili cambiamenti: questo è il motivo per il quale presentano un'ottima saldabilità.

- Le leghe  $\alpha$ - $\beta$  presentano entrambe le fasi stabili a temperatura ambiente. La presenza della fase  $\beta$  rende possibile il rafforzamento della lega tramite trattamento di solubilizzazione seguito da invecchiamento: raggiungendo temperature al di sopra della  $\beta$ -transus o comunque producendo una significativa quantità di fase  $\beta$ , è possibile ottenere al termine dell'invecchiamento una percentuale di fase  $\beta$  inalterata, martensite e alfa aciculare.

- Le leghe  $\beta$  sono caratterizzate da alta temprabilità, con una fase  $\beta$  metastabile che si conserva in seguito anche a raffreddamento in aria o in acqua, eccellente forgiabilità e possono essere indurite fino a raggiungere alti livelli di resistenza meccanica.

Queste leghe sono metastabili: processi di indurimento o trattamenti che raggiungono temperature dai 450 ai 650°C possono causare parziali trasformazioni della fase  $\beta$  in  $\alpha$  creando una struttura stabile  $\alpha$ + $\beta$  per poter ristabilire condizioni di equilibrio. La fase  $\alpha$  si sviluppa nella  $\beta$  sottoforma di lamelle molto fini, rendendo paragonabile la resistenza ottenuta a temperatura ambiente con quella ottenuta in una lega  $\alpha$ - $\beta$  dopo invecchiamento. Rispetto alle leghe  $\alpha$ - $\beta$ , le leghe  $\beta$  presentano maggiore densità, resistenza al creep e duttilità più bassa. Nonostante la duttilità sia bassa, la resistenza a frattura ottenuta dopo invecchiamento è più alta di una lega  $\alpha$ - $\beta$  a parità di resistenza a snervamento.

In Figura 2.2 è possibile comprendere gli effetti degli elementi in lega sui diagrammi di stato.



**Figura 2.2: Rappresentazione schematica dell'effetto degli elementi di lega sui diagrammi di fase delle leghe di titanio: (a)  $\alpha$  stabilizzanti, (c)  $\beta$  stabilizzanti** <sup>22</sup>

La microstruttura mostra variazioni nella morfologia della fase  $\alpha$  e di quella  $\beta$ , dipendenti dalla composizione chimica, dalla storia termica del materiale, dalle temperature e dalla velocità di raffreddamento.

Possono formarsi due diverse strutture: lamellari o equiassiche; esse possono presentarsi grossolane e fini. <sup>23</sup>

Le strutture equiassiche conferiscono le seguenti caratteristiche:

- alta duttilità e formabilità;
- incremento della resistenza alla corrosione;
- incremento della resistenza meccanica;
- migliori proprietà di fatica a bassi cicli.

Le strutture lamellari conferiscono:

- migliori proprietà al creep;
- incremento della tenacità;
- abbassamento della resistenza meccanica;
- migliore resistenza alla corrosione;

Gli alliganti che interessano questo lavoro di tesi sono l'alluminio e il vanadio. L'alluminio, che va in soluzione solida nel titanio come elemento sostituzionale, stabilizza la fase  $\alpha$  innalzando la temperatura di  $\beta$ -transus; il vanadio è invece un  $\beta$ -stabilizzante: abbassa la temperatura di trasformazione  $\alpha+\beta$ , rendendo la fase  $\beta$  stabile alle basse temperature.

In Figura 2.3 vengono illustrate diverse leghe di titanio in funzione degli elementi  $\beta$ -stabilizzanti.

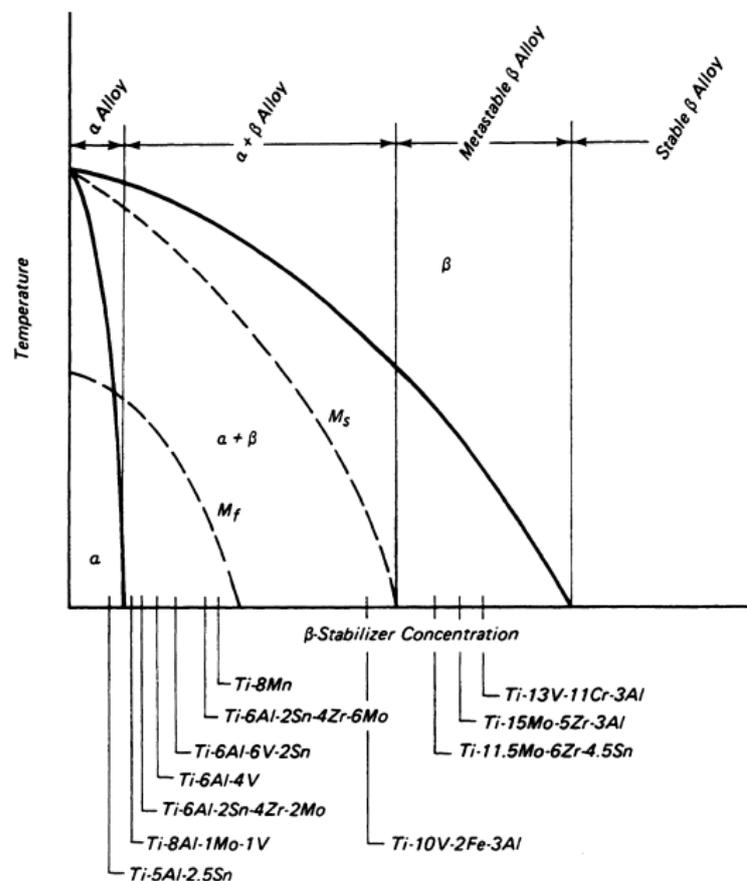


Figura 2.3: Classificazione delle leghe di titanio<sup>20</sup>

Le curve Mf (martensite finish) e Ms (martensite finish) presenti nel diagramma definiscono il range di temperatura in cui avviene la formazione di martensite.

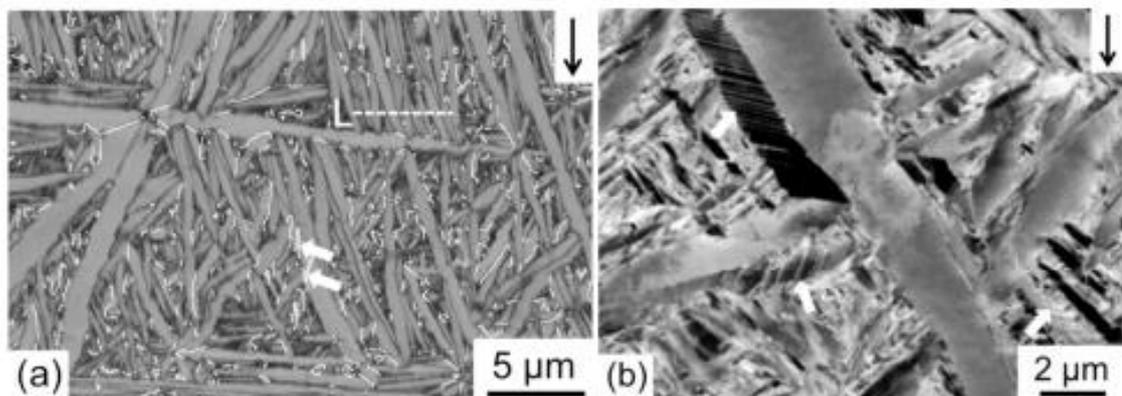
Le due curve dipendono dalla composizione chimica della lega: come è visibile in Figura 2.2, aumentando la solubilità degli elementi  $\beta$ -stabilizzanti, le temperature Ms e Mf diminuiscono.

La martensite si genera in seguito a trasformazioni con velocità di raffreddamento molto elevate; la morfologia e il reticolo cristallino dipendono dal contenuto degli elementi in lega: le fasi più comuni sono  $\alpha'$  e  $\alpha''$ .

Il primo, con reticolo esagonale distorto, si genera per bassi valori di  $\beta$ -stabilizzanti; esso assume morfologia aciculare.<sup>22</sup> Le lamelle aciculari si sviluppano lungo direzioni differenti: le più grossolane si formano durante la fase iniziale della trasformazione martensitica, prima lungo i bordi dei grani  $\beta$  o  $\alpha$ - $\beta$ , poi sui grani  $\beta$  fino a incontrare altre placche  $\alpha'$ . Le lamelle più fini si formano nell'ultima fase della trasformazione, sviluppandosi tra le particelle preesistenti di fase  $\alpha'$ .<sup>24</sup>

Per elevati contenuti di soluto, invece, il reticolo cristallino diviene di tipo ortorombico a facce centrate e la martensite è definita  $\alpha''$ .

In Figura 2.4 è possibile osservare la struttura della martensite  $\alpha'$ : in (a) si possono individuare facilmente le lamelle più grossolane, sviluppatesi lungo le diverse direzioni; in (b), grazie ad un maggiore ingrandimento, è possibile osservare una singola lamella, con dimensioni approssimativamente di 200  $\mu\text{m}$ .



**Figura 2.4: Microstruttura martensitica prodotta da un trattamento di solubilizzazione a 1100°C seguito da tempra in acqua<sup>24</sup>**

La formazione di martensite determina un incremento delle tensioni di snervamento e rottura e quindi della resistenza a fatica ad alto numero di cicli, in virtù del ridotto percorso libero delle dislocazioni. D'altra parte, si genera un livello molto elevato di tensioni residue che vanno a compromettere la resistenza a fatica.

Diverso è l'effetto dimensionale della microstruttura sulla duttilità che, al crescere della velocità di raffreddamento con cui si forma la martensite, tende prima ad aumentare e, raggiunto un massimo, a diminuire.<sup>22</sup>

## 2.3 Trattamenti termici per la lega tradizionale

La lega Ti-6Al-4V è dunque una lega  $\alpha$ - $\beta$ , poiché contiene sia elementi  $\alpha$  che  $\beta$  stabilizzanti stabili a temperatura ambiente. La presenza dell'alluminio e del vanadio fa traslare la temperatura di  $\beta$ -transus, transizione da  $\alpha$ + $\beta$  a  $\beta$ , a circa 1000°C.<sup>25</sup>

In Figura 2.5 vengono tracciate le curve di transizione per il sistema ternario Ti, Al, V, al variare di V, in corrispondenza del 6% di Al.

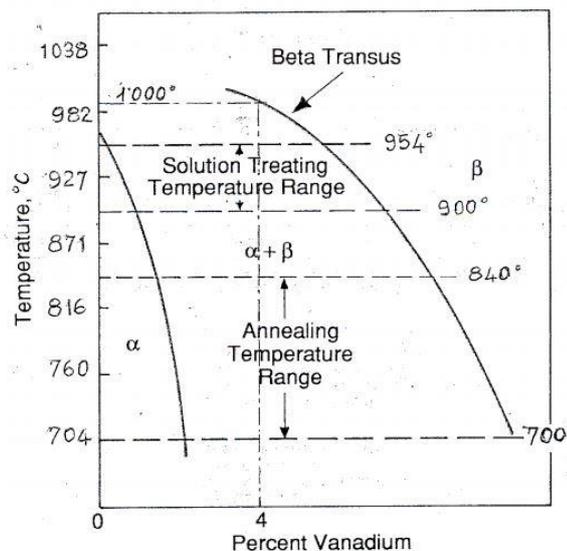


Figura 2.5: Diagramma di stato ternario Ti, Al, V in corrispondenza del 6% di Al<sup>25</sup>

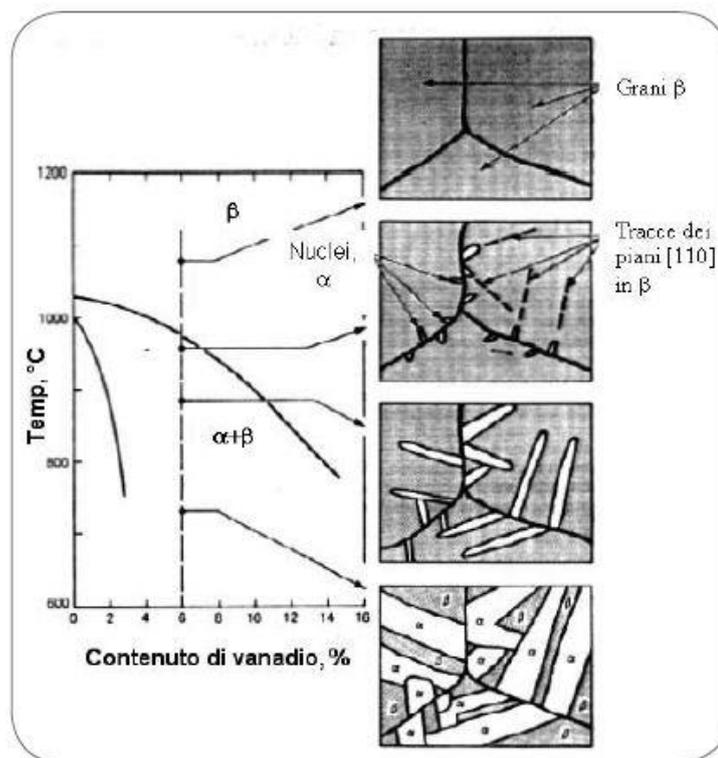
Di seguito vengono elencati i trattamenti termici che frequentemente vengono eseguiti sulla lega Ti-6Al-4V, ma che possono essere estesi a tutte le leghe  $\alpha$ + $\beta$ .<sup>22</sup>

1. *Distensione (stress relieving)*: trattamento per ridurre gli stress residui generati durante il processo di fabbricazione.

Il processo di distensione favorisce il mantenimento della stabilità geometrica e dimensionale del componente. Nelle leghe di titanio può avvenire utilizzando varie combinazioni di temperatura-tempo, ma la riduzione delle tensioni è sostanzialmente legata alla temperatura a cui viene eseguito il trattamento. Questa, comunque, non deve modificare i risultati di precedenti trattamenti termici (generalmente non si superano i 700°C), così come la velocità di raffreddamento non deve generare nel materiale gradienti di temperatura eccessivi, che causerebbero a loro volta la formazione di nuovi stress.

2. *Ricottura (annealing)*: nel campo delle tecnologie tradizionali è il trattamento che permette di ottenere le più efficienti combinazioni di duttilità, lavorabilità, stabilità dimensionale e strutturale.

Il trattamento di ricottura può avvenire in campo  $\beta$  o in campo  $\alpha+\beta$ . Seguito da un raffreddamento molto lento, questo trattamento può dare origine alle seguenti strutture: in campo  $\beta$  si ottiene la microstruttura di Widmanstätten (la cui formazione è illustrata in Figura 2.6): si iniziano a formare lamelle di fase  $\alpha$  dai bordi di grano della fase  $\beta$ . Le lamelle si inspessiscono più rapidamente lungo il piano comune ai grani  $\beta$ , molto più lentamente lungo il piano ad essi perpendicolari. Dal momento che in un grano  $\beta$  possono essere presenti fino a sei piani di crescita, la struttura delle lamelle  $\alpha$  si sviluppa su tutti i sei piani.<sup>22</sup>

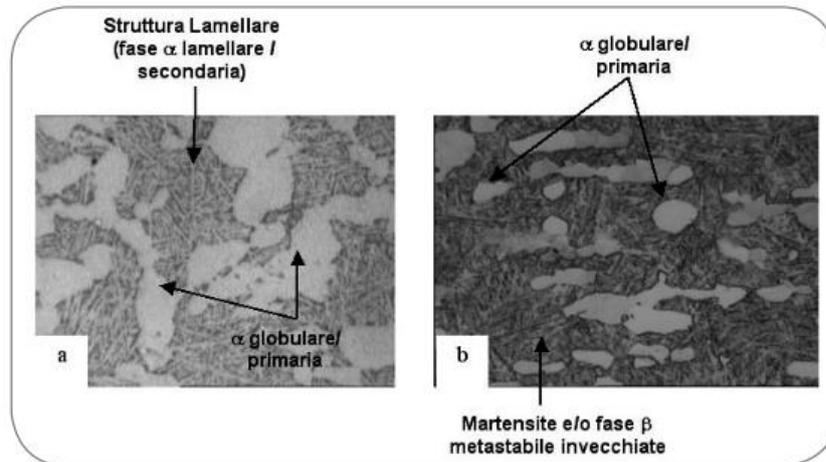


**Figura 2.6: Fasi di formazione della struttura di Widmanstätten in una lega  $\alpha+\beta$** <sup>22</sup>

La ricottura in campo  $\alpha+\beta$ , invece, genera una struttura “bimodale” anche detta “duplex” costituita da grani equiassici di fase  $\alpha$  primaria e da una struttura lamellare fine di fase  $\alpha$

secondaria, riducendo al minimo la presenza e le dimensioni della fase  $\alpha$  ai bordi di grano della fase  $\beta$ .

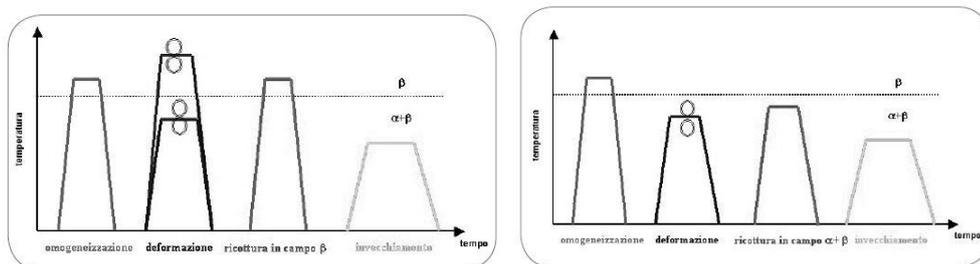
La microstruttura è visibile in Figura 2.7.



**Figura 2.7: Struttura duplex: (a) matrice con struttura lamellare, (b) matrice costituita da martensite e fase  $\beta$  metastabile invecchiate<sup>22</sup>**

La sequenza di operazioni, trattamenti termici e deformazioni plastiche, a cui viene sottoposto il materiale prima della ricottura influenza profondamente il risultato finale del trattamento.

In Figura 2.8 è possibile osservare un esempio di come viene trattato un provino prima e dopo il trattamento di ricottura, sia nel campo  $\beta$  che in quello  $\alpha+\beta$ .



**Figura 2.8: Esempio di Sequenze di operazione per sottoporre una lega  $\alpha+\beta$  al trattamento di ricottura in campo  $\beta$  e in campo  $\alpha+\beta$ <sup>22</sup>**

La scelta della temperatura per il trattamento di ricottura in campo  $\beta$  incide sulle dimensioni dei grani  $\beta$  ricristallizzati e di conseguenza sulle dimensioni delle colonie di

lamelle che al loro interno si sviluppano. La velocità di raffreddamento, invece, determina principalmente la dimensione delle lamelle di fase  $\alpha$ , che si riduce con il suo aumento.

Per quanto riguarda la ricottura in campo  $\alpha+\beta$ , fondamentale, più di quanto lo sia nella ricottura in campo  $\beta$ , è la scelta dei parametri relativi a tutte le fasi del processo a cui è sottoposto il materiale prima del trattamento termico. La dimensione della struttura lamellare che si genera a fine trattamento è influenzata dalla velocità di raffreddamento della fase di omogeneizzazione della lega: lamelle fini, infatti, permettono di ottenere, nella struttura duplex, grani equiassici di fase  $\alpha$  primaria di minori dimensioni e distribuiti in maniera più omogenea rispetto alla struttura di Widmanstätten, più grossolana.

La velocità di raffreddamento condiziona anche la fase  $\beta$  ricristallizzata e deve essere sufficientemente elevata per ottenere una struttura lamellare, più o meno fine, od eventualmente una struttura costituita da fase  $\beta$  metastabile e/o martensite. Marginale è, invece, l'influenza che questo parametro ha sulle dimensioni sia delle colonie di lamelle sia sulla fase  $\alpha$  ai bordi di grano, determinate sostanzialmente dalle dimensioni dei grani di fase  $\beta$ .

Se, invece, la velocità di raffreddamento è sufficientemente lenta, non si ha la formazione di una struttura lamellare fra i grani di fase  $\alpha$  primaria presenti, ma si ha un loro ingrossamento.

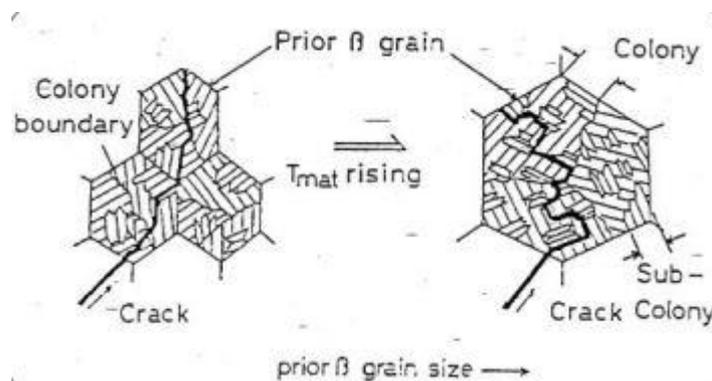
La struttura bimodale, rispetto a quella lamellare, induce un moderato incremento della resistenza a snervamento ed a fatica a basso numero di cicli e un elevato aumento della duttilità. Questi incrementi sono dovuti alla microstruttura più fine, sia in termini di dimensioni delle lamelle che di colonie di lamelle, ed alla sensibile diminuzione della presenza della fase  $\alpha$  ai bordi di grano che riduce sensibilmente la duttilità del materiale. La tenacità e la resistenza alla propagazione delle cricche risentono del percorso che queste devono seguire durante il loro sviluppo. La microstruttura duplex, essendo più fine rispetto alla microstruttura lamellare, non devierà in maniera apprezzabile le cricche durante il loro accrescimento e quindi i valori di tenacità del materiale saranno modesti.<sup>22</sup>

3. *Solubilizzazione e invecchiamento*: questo processo è utile ad incrementare la resistenza meccanica del materiale.

Tramite l'invecchiamento si ottiene la formazione del precipitato di rinforzo  $Ti_3Al$  nella

fase  $\alpha$ , questa avverrà a temperature inferiori di quella di solubilizzazione del precipitato stesso, temperatura che per la lega Ti-6Al-4V vale  $T \approx 550^\circ\text{C}$ .

Da un punto di vista delle proprietà meccaniche, le particelle  $\text{Ti}_3\text{Al}$  determinano un incremento sostanziale della tensione di snervamento ed una riduzione della duttilità nel caso di strutture lamellari grossolane. Al contrario la tenacità a frattura e la resistenza alla propagazione delle cricche risultano più elevate per microstrutture grossolane rispetto a quelle fini poiché, a parità di altre condizioni, una microstruttura fine non devia il percorso della cricca durante il suo sviluppo, cosa che invece avviene quando la cricca deve superare i bordi di grosse colonie di lamelle o grosse lamelle. Dalla Figura 2.9 è possibile osservare quanto descritto.



**Figura 2.9: Propagazione della cricca al crescere della dimensione dei grani  $\beta$**  <sup>22</sup>

4. *Altri trattamenti:* vi sono, poi, trattamenti atti ad ottimizzare particolari proprietà come la resistenza alla frattura, a fatica e al creep.

## 2.4 La lega Ti-6Al-4V in AM

L'utilizzo della lega Ti-6Al-4V nel campo additivo ha inizio nel 1997 da parte dell'Aeromet Corporation e dell'Arcam AB.

L'Aeromet Corporation, tramite tecnologia DED basata sull'impiego del laser, realizzava grandi componenti aerospaziali; l'Arcam AB, invece, sfruttava la fusione tramite fascio di elettroni (di cui possedeva il brevetto) per realizzare componenti medicali. L'incessante lavoro di Arcam ha dato una forte spinta allo sviluppo e lavorazione di questa lega nell'AM. Questi sforzi portarono molte altre società, come

EOS, Concept Laser, MTT, SLM Solution, Sciaky e Solidica, ad introdurre questa lega come materiale alternativo della loro tecnologia.<sup>26</sup>

Ad oggi esistono diverse tecnologie AM che processano questa lega; esse hanno in comune la realizzazione del componente strato per strato utilizzando una sorgente energetica, un laser o un fascio di elettroni, che fonde il materiale realizzando la geometria desiderata. Ogni combinazione dei parametri legati alla sorgente energetica e al materiale creano una specifica storia termica che genera a sua volta una particolare microstruttura e specifiche proprietà meccaniche.<sup>27</sup>

In Tabella 2.2 vengono descritte le principali tecnologie additive che utilizzano la lega Ti-6Al-4V.

**Tabella 2.2: Processi AM per la lavorazione del Ti-6Al-4V**<sup>28</sup>

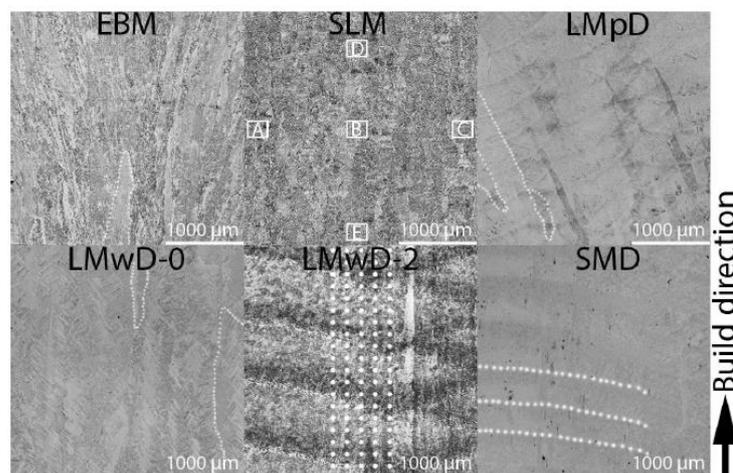
Various AM technologies for processing of titanium and its alloys.			
AM category	Technology	Company	Description
<b>Directed Energy Deposition (DED)</b>	Direct Metal Deposition (DMD)	DM3D Technology LLC (Formerly POM Group)	Uses laser and metal powder for melting and depositing using a patented close loop process
	Laser Engineered Net Shaping (LENS) Direct Manufacturing (DM)	Optomec, Inc. Sciaky, Inc.	Uses laser and metal powder for melting and depositing Uses electron beam and metal wire for melting and depositing
	Shaped Metal Deposition or Wire and Arc Additive Manufacturing (WAAM)	Not commercialized yet (patented by Rolls Royce Plc)	Uses electric arc and metal wire for melting and depositing
<b>Powder Bed Fusion (PBF)</b>	Selective Laser Sintering (SLS)	3D Systems Corp. (acquired Phenix Systems)	Uses laser and metal powder for sintering and bonding
	Direct Metal Laser Sintering (DMLS)	EOS GmbH	Uses laser and metal powder for sintering, melting and bonding
	Laser Melting (LM)	Renishaw Inc.	Uses laser and metal powder for melting and bonding
	Selective Laser Melting (SLM)	SLM Solutions GmbH	Uses laser and metal powder for melting and bonding
	LaserCUSING	Concept Laser GmbH	Uses laser and metal powder for melting and bonding
Electron Beam Melting (EBM)	Arcam AB	Uses electron beam and metal powder for melting and bonding	

La limitazione dell'utilizzo di questa lega è legata all'elevata reattività del titanio. Il vero problema è quindi possedere delle macchine che garantiscano al titanio di non ossidarsi.

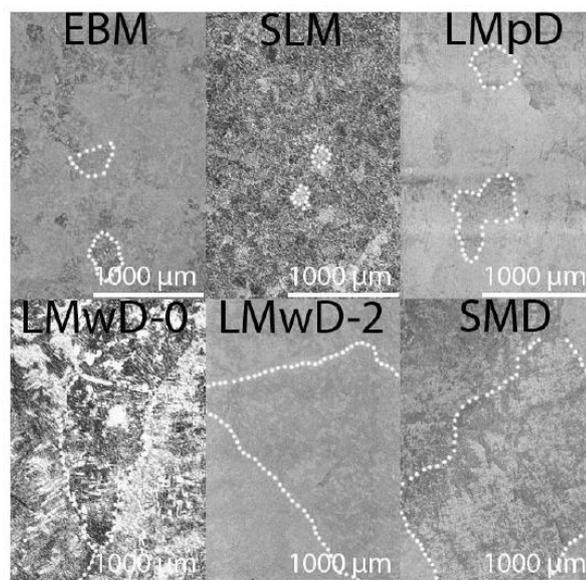
Queste sono le ragioni per cui la lega è stata utilizzata maggiormente nelle tecniche PBF, SLM e EBM, e in maniera ridotta nella DED: i processi PBF permettono, infatti, di avere un controllo maggiore sulle condizioni di lavoro, processando il materiale in atmosfera controllata (SLM) o sottovuoto (EBM). Negli ultimi anni si stanno, comunque, valutando condizioni di lavoro che assicurino sempre di più che il titanio non venga a contatto con l'ossigeno in atmosfera, anche nei processi DED. In particolare, l'esigenza di estendere l'utilizzo della lega nei processi DED è

giustificata dal fatto che questa tecnologia permette di impiegare il materiale anche per le riparazioni. Poiché questa lega è utilizzata maggiormente nel campo aerospaziale, ad esempio nella realizzazione delle parti rotanti delle turbine, risulta conveniente intervenire nelle zone danneggiate e non produrre ex novo la paletta.<sup>28</sup>

Nelle figure di seguito (Figura 2.10 e 2.11) vengono mostrate le immagini della microstruttura ottenuta per ogni tipologia di processo AM sia nel piano perpendicolare a quello del fascio (laser o di elettroni) che lungo il piano parallelo: EBM (Electron Beam Melting), SLM (Selective Laser Melting), LMpD (Laser Metal powder Deposition), LMwD (Laser Metal wire Deposition) e SMD (Shape Metal Deposition).



**Figura 2.11: Immagini della microstruttura di Ti-6Al-4V, ottenuto con diversi processi AM rispetto al piano parallelo a quello di lavorazione**<sup>27</sup>



**Figura 2.11: Immagini della microstruttura di Ti-6Al-4V, ottenuto con diversi processi AM rispetto al piano perpendicolare a quello di lavorazione**<sup>27</sup>

Si può notare come in tutti i processi AM è possibile osservare grani  $\beta$  che non hanno avuto il tempo di trasformarsi in fase alfa (linee punteggiate). La dimensione dei grani  $\beta$  varia in funzione di diversi fattori, come la permanenza del materiale alle alte temperature, la velocità di raffreddamento o la potenza della sorgente di calore.<sup>27</sup>

Difatti, nel momento in cui la lega raggiunge la temperatura di fusione, 1660°C, la pozza di fusione inizia a solidificare formando fase  $\beta$  (con struttura bcc). I grani  $\beta$  sono tipicamente colonnari e crescono in maniera epitassiale e perpendicolare al layer depositato a causa dei gradienti termici in gioco. Quando la temperatura raggiunge valori al di sotto della  $\beta$ -transus, 1000°C circa per la lega Ti-6Al-4V, la fase  $\beta$  precedentemente formata inizia a trasformarsi in fase  $\alpha$  (con struttura hcp), tramite processo diffusivo.

A causa del veloce raffreddamento presente nei processi additivi, la fase  $\alpha$  nuclea sui bordi di grano di beta primaria: in alcuni processi come GB- $\alpha$  (grain boundary- $\alpha$ ), in altri sottoforma di lamelle parallele fra loro, sviluppando le cosiddette “colonie  $\alpha$ ”. Se il raffreddamento è molto veloce la nucleazione della fase  $\alpha$  nelle due diverse configurazioni avviene simultaneamente: in questi casi, sviluppandosi dalle due diverse posizioni, si incontrano e formano una microstruttura definita “basket weave”, caratterizzata proprio dall'intreccio delle lamelle  $\alpha$ .<sup>27</sup>

Nella Figura 2.12, viene mostrata la stessa microstruttura delle figure precedenti ma ad ingrandimenti maggiori.

Tramite questo studio si è potuto analizzare lo spessore delle lamelle  $\alpha$  laddove presenti. Le più piccole sono state individuate nel processo SMD seguite da LMwD-2, SLM, EBM e LMwD-0. A seguito del processo LMpD si ha una microstruttura completamente martensitica in cui non sono presenti lamelle  $\alpha$ .

Lo spessore maggiore delle lamelle  $\alpha$  si presenta a seguito del processo LMwD-0: dalla Figura 2.12 le colonie sono abbastanza evidenti, mentre in tutti gli altri processi predomina la struttura “basket weave”, in cui le lamelle risultano intrecciate.

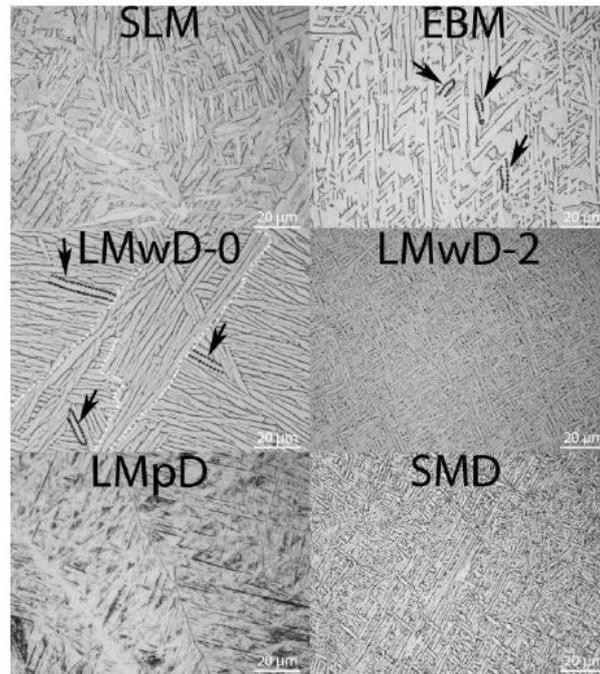


Figura 2.12: Immagini della microstruttura di Ti-6Al-4V, ottenuto con diversi processi <sup>27</sup>

Confrontando, poi, i risultati ottenuti dai diversi processi AM con quelli che si ottengono dalle lavorazioni tradizionali, si presenta lo scenario della Figura 2.13.

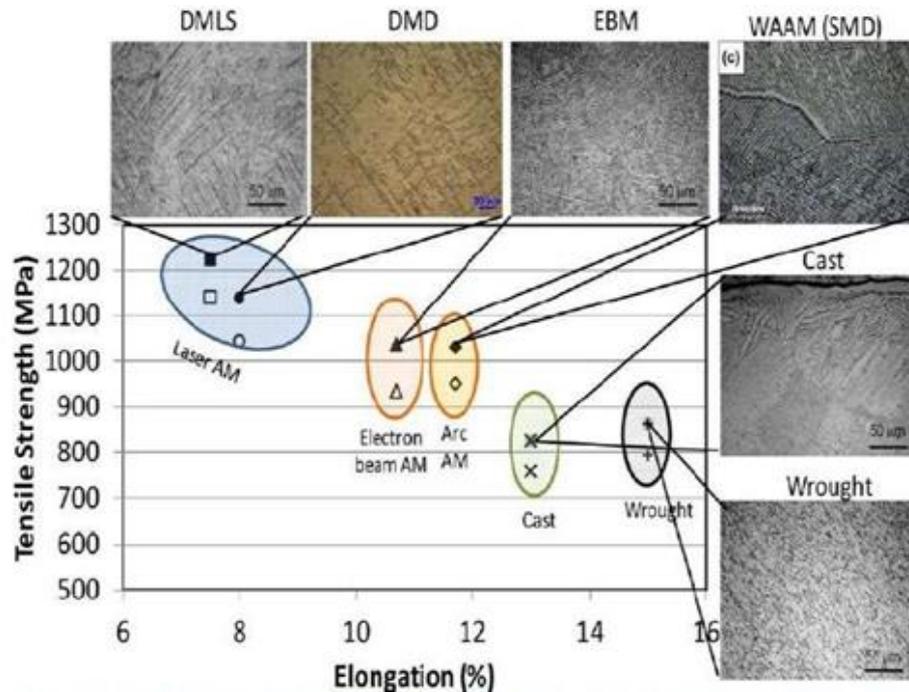
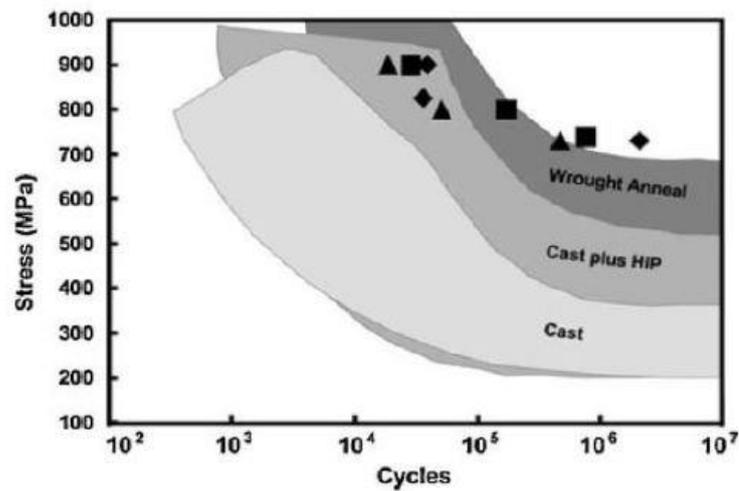


Figura 2.13: Comportamento meccanico della lega Ti-6Al-4V a temperatura ambiente <sup>29</sup>

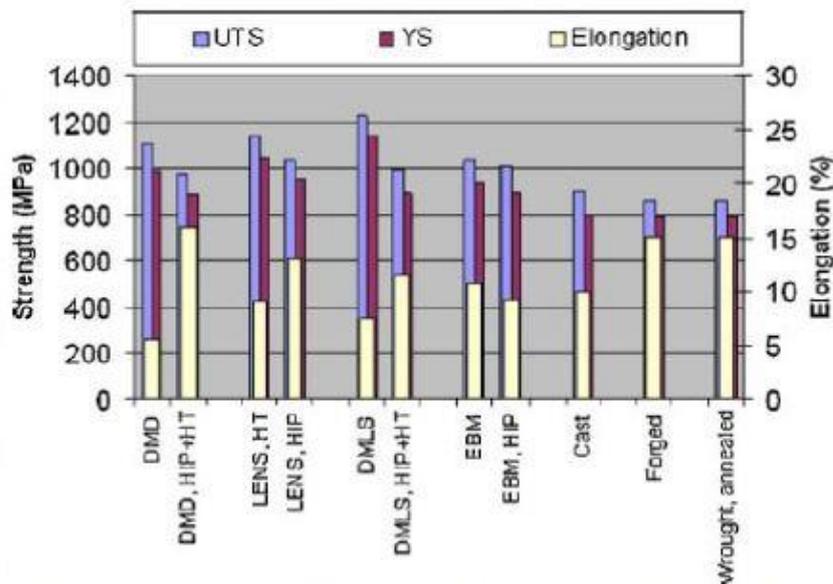
Si può osservare che, quando il salto termico è molto importante, caso del processo SLM, si ha una microstruttura molto fine che conferisce tensione di snervamento

elevata; man mano che si hanno processi con raffreddamenti più lenti e quindi microstrutture che da fini e orientate diventano più grossolane, il limite di snervamento progressivamente diminuisce; in maniera contraria varia l'allungamento a rottura.<sup>29</sup>

Di seguito in Figura 2.14(a) vengono confrontate le proprietà a fatica di componenti realizzati per AM e per lavorazioni tradizionali, sottoposti a cicli ad elevati carichi.



(a)



(b)

Figura 2.14: Confronto delle proprietà meccaniche della lega Ti-6Al-4V realizzata per processi AM e processi tradizionali<sup>29</sup>

I componenti as-built realizzati con tecnologie additive offrono una resistenza a fatica simile a quelli realizzati con le lavorazioni tradizionali, anche senza l'HIP.<sup>29</sup>

I risultati illustrati in Figura 2.14(b) mostrano resistenze meccaniche ottenute dai processi additivi confrontabili o superiori rispetto a quelle ottenute dai processi tradizionali.

Dal punto di vista della duttilità, i processi che utilizzano il laser, come il DMD, LENS e DMLS, ne rilevano un livello inferiore dovuto alla formazione di martensite; essa potrà comunque essere recuperata da un trattamento termico successivo, a discapito della resistenza. Il processo EBM, al contrario, mostra una duttilità molto più alta rispetto ai processi laser.<sup>29</sup>

L'EBM, a differenza degli altri processi, è quindi capace di produrre parti funzionali con buone proprietà meccaniche in maniera rapida ed efficiente in termini energetici. È inoltre economica, perché la materia non utilizzata può essere recuperata. Non si esclude però la necessità di un post-trattamento che renda ottimale il componente in esercizio.

#### **2.4.1 Le polveri di Ti-6Al-4V**

Uno dei fattori che influenzano la validità del componente finale, è ovviamente la materia prima. I processi additivi sfruttano l'utilizzo del materiale sottoforma di polvere, la quale dovrà assumere particolari caratteristiche per realizzare un componente privo di difetti. In questo senso il processo di produzione e manipolazione della polvere richiede uno stretto controllo.<sup>29</sup>

Di seguito sono riportate le caratteristiche delle polveri che maggiormente influenzano la qualità dei componenti realizzati tramite processi AM.<sup>30</sup>

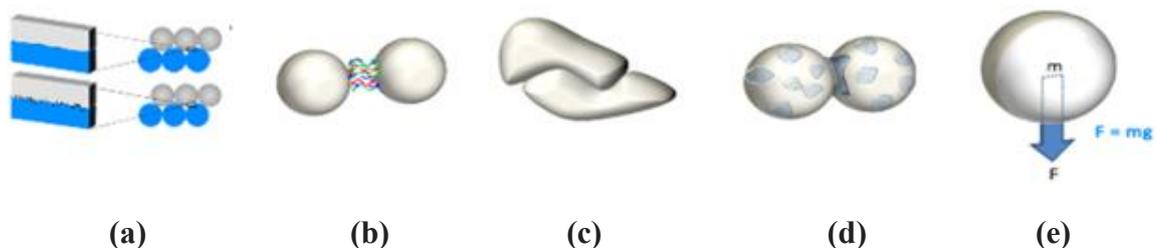
- *Dimensioni*: nella produzione additiva la dimensione delle particelle di polvere deve essere tale da poter essere fusa interamente dalla sorgente termica. Essa determina lo spessore minimo dello strato e il grado di finitura superficiale per un componente as-built. In genere le tecnologie PBF utilizzano dimensioni della polvere che variano da 20 a 40  $\mu\text{m}$ , anche se l'EBM riesce a processare polveri che raggiungono anche i 100  $\mu\text{m}$ ;

le tecnologie DED utilizzano dimensioni variabili da 45 a 150  $\mu\text{m}$ .

La dimensione delle singole particelle influenza anche l'aspetto reologico. Quando le particelle vengono manipolate, esse assumono un certo grado di scorrevolezza in funzione della quantità di aria presente tra le particelle e delle varie interazioni e fenomeni presenti. La presenza di aria crea una polvere con minor densità e una maggiore scorrevolezza; la stessa polvere, quindi, potrebbe fluire come un liquido, se aerata, o non scorrere del tutto se consolidata.

Per quanto riguarda le diverse modalità di interazioni tra le singole particelle, esse sono influenzate da una serie di fattori elencati di seguito e schematizzati in Figura 2.15:<sup>31</sup>

- *Rugosità superficiale*: le particelle possono essere lisce o avere superficie ruvida. Una superficie rugosa provoca maggior attrito tra le particelle (Figura 2.15 (a)).
- *Morfologia irregolare*: genera problemi di bloccaggio meccanico (Figura 2.15 (b)).
- *Forza elettrostatica ed energie superficiali*: provocano l'attrazione tra le particelle (Figura 2.15 (c)).
- *Umidità superficiale*, fa sì che nascano legami capillari e una tendenza all'adesione (Figura 2.15 (d)).
- *Densità*: correlata direttamente alla forza gravitazionale, agisce sulle particelle (Figura 2.15 (e)).



**Figura 2.15: schematizzazione grafica dei fattori che influenzano le interazioni tra le particelle**

Quando le particelle scorrono, tutti questi meccanismi agiscono contemporaneamente. Nel caso in cui la polvere sia debolmente impaccata le forze di coesione hanno la meglio nel determinare il comportamento della polvere; nel momento in cui essa si trovi in uno stato di maggiore consolidamento, le forze di coesione sono ancora presenti ma sono l'attrito e il bloccaggio meccanico a dominare il comportamento.

- *Morfologia*: a seconda del processo di produzione, le polveri possono avere diverse morfologie; possono essere aciculari, a scaglie, granulari, irregolari, ad ago, nodulari, a piastrine, a placche e sferiche. La morfologia più adatta per i processi AM è quella sferica senza alcun satellite.

La morfologia delle particelle di polvere determina la densità di impaccettamento e lo scorrimento (come descritto precedentemente), svolgendo un ruolo importante soprattutto nelle tecnologie PBF. Essa, a sua volta, influenza lo spessore dello strato. La morfologia della polvere è meno critica nella DED, ma è comunque fortemente consigliato mantenere una geometria sferica o quasi sferica.

- *Composizione chimica*: la composizione chimica delle polveri gioca un ruolo fondamentale in quanto determina la composizione finale del componente.

In questo senso è stato opportuno introdurre una norma, l'ASTM F42<sup>32</sup>, che definisce le specifiche chimiche per la lega Ti-6Al-4V e Ti-6Al-4V-ELI (extra low interstitial) per processi PBF. È da notare che questo standard richiede solo la conformità chimica per il componente finale e non per le polveri, che potranno adattarsi al processo in cui vengono impiegate.

Considerando il processo EBM: nel momento in cui la lega viene fusa l'Al in lega si separa dal titanio e, raggiunte le alte temperature di lavoro, la sua tensione di vapore vince la tensione superficiale portandolo a vaporizzazione.

La pompa utilizzata per mantenere il vuoto nella camera preleva il gas ricco di Al riducendo, di fatto, la concentrazione di Al nel bagno fuso; ciò provoca il cambiamento della composizione chimica del componente finale. Per compensare queste perdite spesso la polvere utilizzata contiene quantità maggiori di Al.

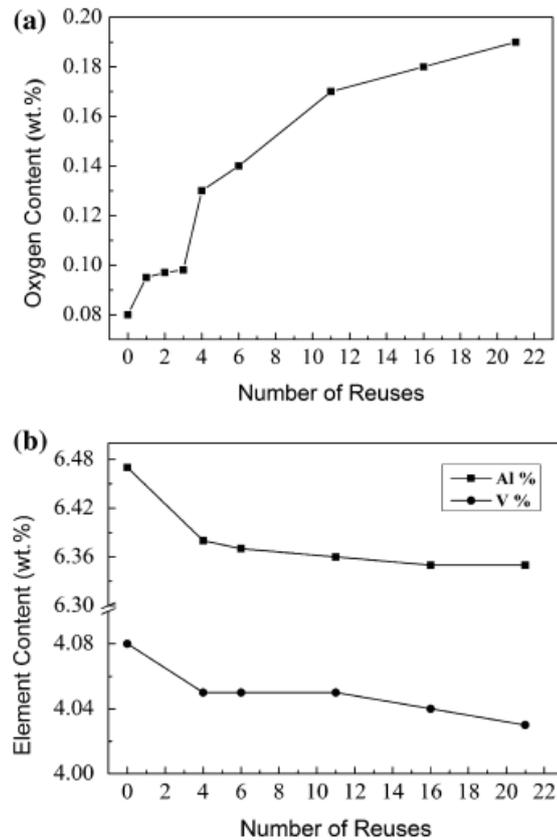
- *Flowability*: indipendentemente dal fatto che si tratti di polvere utilizzata per processi PBF o per processi DED, uno strato uniforme dipende da un flusso di polvere buono e consistente. La morfologia delle polveri e le caratteristiche della superficie, comprese le

contaminazioni superficiali, possono influenzare il flusso di polvere. Allo scopo di ottenere risultati coerenti e ripetibili, ancora una volta la forma sferica senza satelliti e contaminazioni superficiali sono le caratteristiche richieste per le polveri in AM.

- *Densità delle polveri*: polveri cave con o senza gas intrappolati possono causare difetti di porosità che si ripercuotono sul componente finale. Pertanto, le polveri completamente dense sono altamente raccomandate per l'AM.

- *Effetto dell'umidità*: l'umidità sulla superficie delle particelle di polvere può causare formazione di porosità e diminuire la flowability. È, dunque, essenziale conservare la polvere in luoghi asciutti ed eventualmente essicarla prima di inserirla in macchina.

- *Effetto del riciclaggio delle polveri*: tutti i processi PBF utilizzano solo una frazione di polvere inutilizzata; d'altra parte il riciclaggio risulta necessario per la fattibilità economica dei processi additivi. Anche se tutti i processi additivi che utilizzano il titanio vengono eseguiti in ambiente inerte o nel vuoto, le polveri riciclate sono esposte a più cicli termici e ciò può causare l'alterazione chimica e fisica del materiale. Tang, H. P. et al.<sup>33</sup> hanno mostrato come, durante un job di un processo EBM, la morfologia della polvere cambia da liscia e sferica a rugosa e irregolare. Questo cambiamento nella morfologia della polvere provoca apprezzabili variazioni della densità (da 2,96 a 2,88 g / cc) e migliora la flowability (da 32,47 a 28,34 s / 50 g).<sup>33</sup> Il riciclaggio influenza anche la chimica delle polveri: se il contenuto di vanadio cambia marginalmente, quello dell'alluminio varia dal 6,14% al 5,93%. La perdita di Al è dovuta alla vaporizzazione di Al in macchina a causa della sua bassa pressione parziale, come precedentemente descritto. Il riciclaggio delle polveri provoca, inoltre, un aumento del contenuto di ossigeno dallo 0,08% allo 0,19%, al quale si aggiunge una piccola percentuale durante la manipolazione e l'esposizione all'aria. Di conseguenza, la tensione a rottura aumenta da 920 a 1039 MPa, la resistenza allo snervamento aumenta da 834 a 960 MPa e l'allungamento a rottura scende dal 16% al 15,5%.<sup>33</sup> Come mostrato in Figura 2.16.



**Figura 2.16: Andamento dell'ossigeno e variazione dei componenti in lega del Ti-6Al-4V all'aumentare dei cicli di riciclaggio <sup>33</sup>**

## 2.4.2 Trattamenti termici per la lega AM

I processi additivi hanno la capacità di realizzare componenti near-net-shape con densità prossime al 100%. Diversi studi sono stati portati avanti sulle microstrutture ottenute nei processi AM in modo da valutare come vengono influenzate dai parametri di processo, dall'altezza e dallo spessore del componente, dalla complessità geometrica.

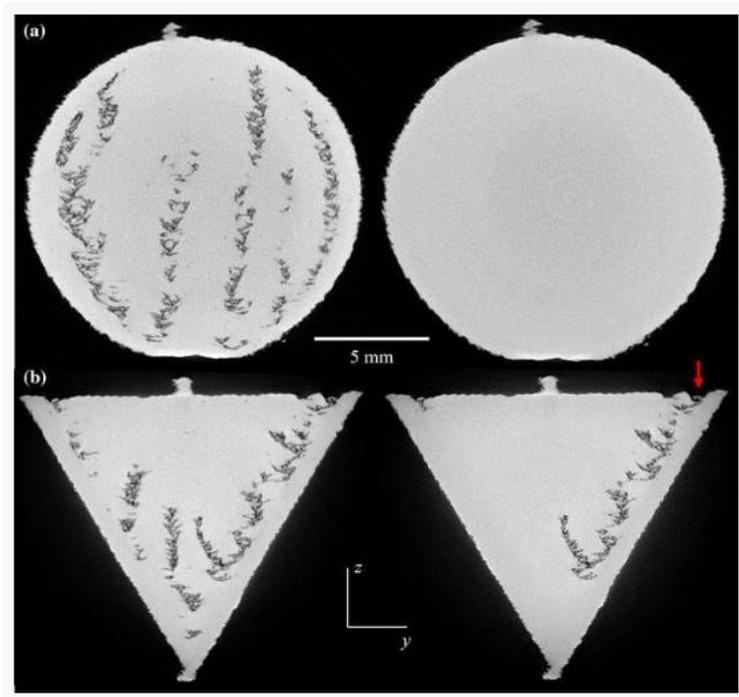
Come precedentemente analizzato, i processi additivi conferiscono generalmente resistenze meccaniche e a fatica molto elevate, a scapito della duttilità: saranno quindi necessari trattamenti termici in grado di modificare la microstruttura e conferire le proprietà desiderate.

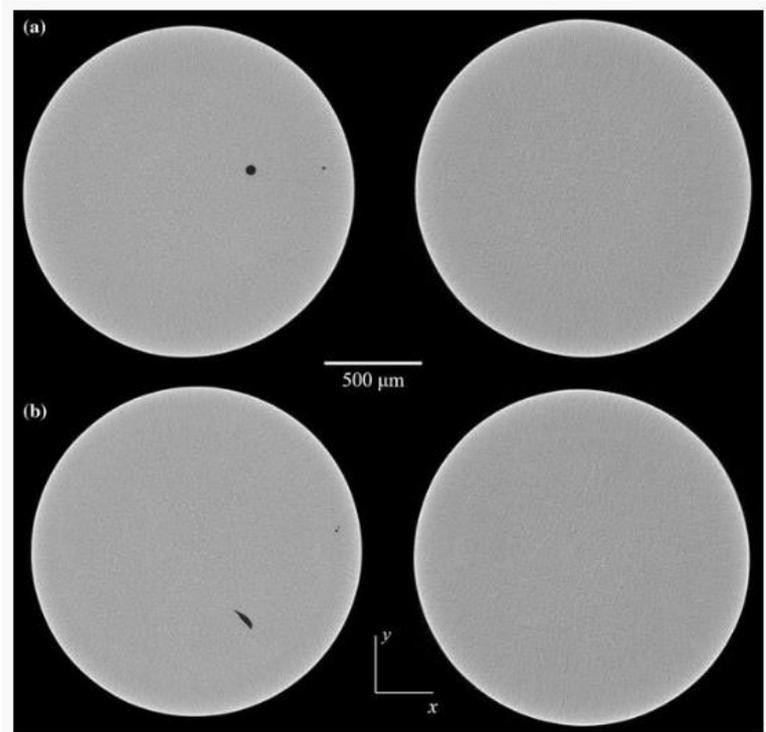
Per quanto riguarda i componenti realizzati tramite il processo EBM, essi soffrono di una resistenza a fatica inferiore rispetto a quelli prodotti con le altre tecnologie additive; questo può essere correlato ad una maggiore porosità.

Per tale ragione il trattamento HIP (Hot Isostatic Press) è spesso raccomandato; esso permette di chiudere la maggior parte dei pori presenti e di conseguenza migliorare la vita a fatica del componente. Questo processo, tramite l'utilizzo di gas inerte, sottopone il componente simultaneamente ad alte temperature e pressioni portando a collasso i pori: il flusso plastico determina il trasporto del materiale da un'interfaccia all'altra del poro.<sup>34</sup>

Tammas-Williams, S. et al.<sup>34</sup> stimano che il processo riesca a far collassare porosità sferiche o irregolari fino a dimensioni dell'ordine dei 20  $\mu\text{m}$ ; nonostante la grande efficacia del processo, i difetti irregolari più grandi permangono.

Attente analisi hanno rivelato che, in tutti i casi in cui questi difetti sono permansi, essi fossero connessi con lo strato più superficiale e ciò ha permesso l'infiltrazione del gas inerte pressurizzato durante il processo, evitandone la chiusura. Ciò è osservabile in Figura 2.17 sul provino analizzato lungo il piano y-z (b) in cui è presente un difetto (tunnel defect) che si sviluppa fino alla zona superficiale.<sup>34</sup>





**Figura 2.17: Esempi di provini di diversa geometria osservati lungo piani differenti, as built (a sinistra) e dopo HIP (a destra)** <sup>34</sup>

Se l'HIP è stato abbondantemente trattato in letteratura sia per componenti tradizionale che additivi, non è lo stesso per i trattamenti termici che possono essere eseguiti sui componenti realizzati per EBM atti a migliorarne le proprietà.

Nei pochi studi presenti, i trattamenti vengono solitamente suddivisi in quattro categorie visibili in Figura 2.18:

1. Trattamenti termici *sub  $\beta$ -transus*.
2. Trattamenti termici *super  $\beta$ -transus*.
3. Trattamenti termici *Near  $\beta$ -transus*.
4. Trattamento di solubilizzazione seguito da tempra in aria e invecchiamento.

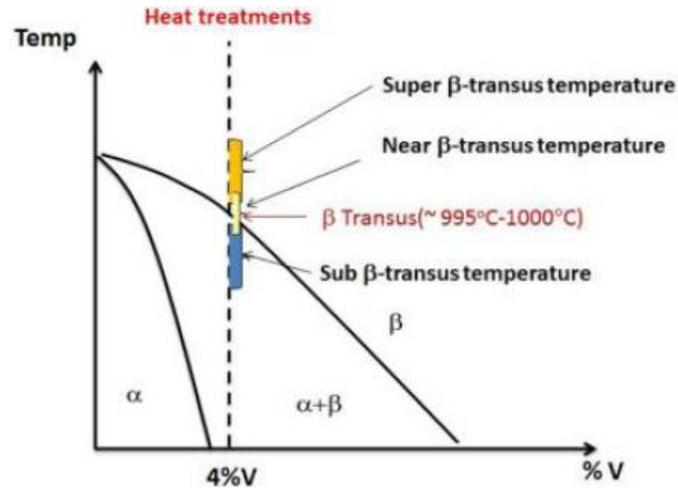


Figura 2.18: Rappresentazione grafica dei trattamenti termici eseguiti sulla lega Ti-6Al-4V

35

Questa classificazione è utile per enfatizzare la differenza della microstruttura, e delle proprietà da essa conferite, in funzione delle diverse condizioni del trattamento termico.

1. *Trattamenti termici sub  $\beta$ -transus*: essi avvengono in corrispondenza di temperature al di sotto della  $\beta$ -transus, circa  $995^{\circ}C$  (zona bifasica  $\alpha+\beta$ ); gli studi fatti finora hanno condotto il raffreddamento in forno.

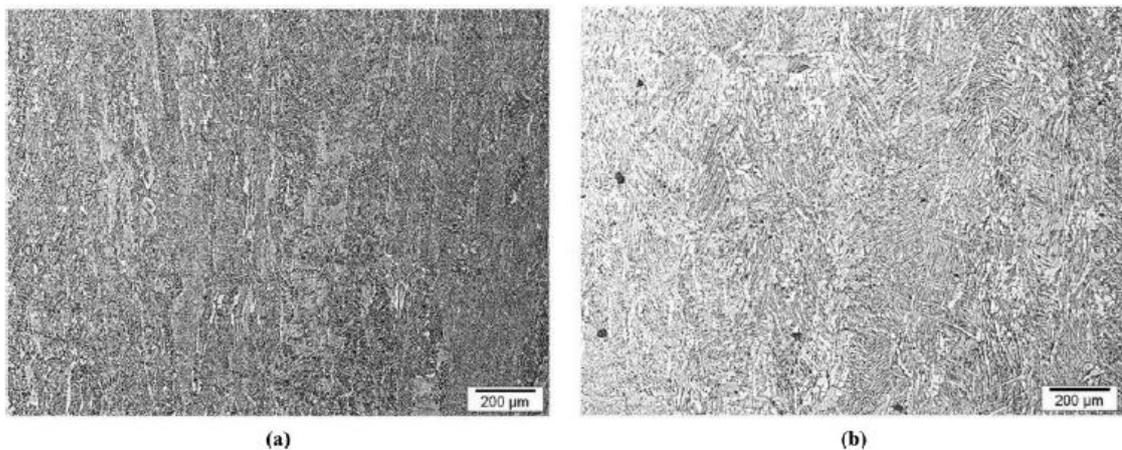
Poiché al variare della temperatura si ha una variazione della fase  $\beta$ , si assiste ad un incremento della sua percentuale: dal 4% a temperatura ambiente si arriva fino al 75% a  $950^{\circ}C$ ; se si incrementasse la temperatura fino ad arrivare alla  $\beta$ -transus ( $995-1000^{\circ}C$ ) si raggiungerebbe il 100%. Tutto ciò considerando condizioni ideali di perfetto equilibrio termodinamico, ovvero procedendo con trasformazioni quasi statiche (trasformazioni diffusive). Bisogna ricordare che i diagrammi di stato valgono solo nelle condizioni di equilibrio; nelle applicazioni reali è difficile che avvengano, a meno che non si effettui un raffreddamento molto lento ed un trattamento molto lungo. Quando non si è in condizioni di equilibrio, cosa che capita spesso nell'Additive manufacturing, non si ha più la composizione dettata dal diagramma di stato.<sup>35</sup>

Durante il riscaldamento della lega la fase  $\alpha$  presente nella microstruttura limita la crescita dei grani beta primari, perciò la loro dimensione rimane pressoché costante in tutti i trattamenti termici che avvengono all'interno di questo range di temperatura. I grani osservati su provini trattati a queste temperature sono risultati colonnari con

larghezza più o meno costante.

Si è potuto osservare che lamelle  $\alpha$  più grossolane si riescono a formare aumentando il tempo alle alte temperature. Una chiara relazione è stata individuata tra la larghezza delle lamelle  $\alpha$  e la durezza del materiale: più le lamelle sono grandi minore sarà la durezza.<sup>35</sup>

In Figura 2.19 viene mostrata una tipica microstruttura ottenuta con trattamenti sub  $\beta$ -transus.



**Figura 2.19: Microstruttura ottenuta per trattamento termico a (a) 930°C per 3 h e (b) 980°C per 3 h**<sup>35</sup>

In generale si è osservato che i trattamenti al di sotto della  $\beta$ -transus hanno un impatto limitato sulla microstruttura del materiale. La morfologia colonnare viene mantenuta e le dimensioni delle colonne rimane inalterata rispetto al caso as-built: la crescita di  $\beta$  non si ha a queste temperature, solo la larghezza delle lamelle  $\alpha$  appare modificata in funzione della velocità di raffreddamento e del tempo di durata del trattamento stesso.<sup>36</sup>

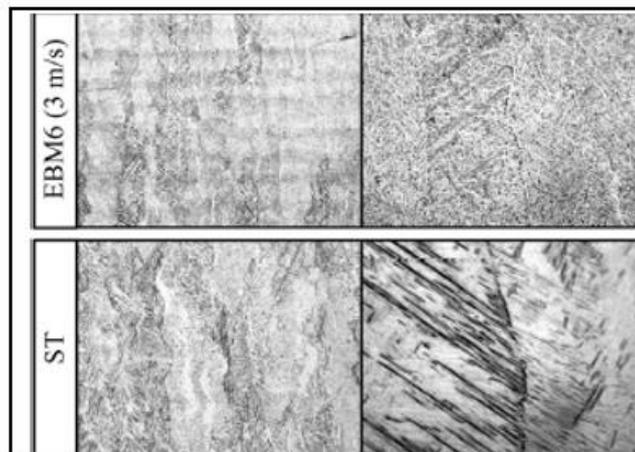
Un particolare trattamento presente in letteratura all'interno di questo range è il trattamento ST (Short-Time). Esso viene adottato frequentemente per la lega tradizionale, in cui conferiva miglioramenti nella resistenza a trazione senza riduzione di duttilità.

Dal momento che viene richiesta una maggiore flessibilità nelle forme e dimensioni dei componenti lavorati per EBM, si sono valutati gli effetti sulla lega AM. È stato dimostrato che anche in componenti additivi genera variazioni nella microstruttura aumentando la durezza del materiale.<sup>37</sup>

Il trattamento può avvenire a 960°C, 930°C o 900°C rispettivamente per 30s, 60s e 120s; questa fase viene seguita da tempra in acqua.<sup>38</sup>

Si è osservata una variazione della forma della fase  $\alpha$  aciculare la quale si presenta più arrotondata. Poiché il trattamento prevede la tempra, si avrà formazione di martensite  $\alpha'$  nella fase  $\beta$ . La presenza di  $\alpha'$  aumenta la durezza del materiale rispetto all'as-built.<sup>37</sup>

La microstruttura ottenuta con il trattamento ST viene mostrata in Figura 2.20 e messa a confronto con quella as-built.

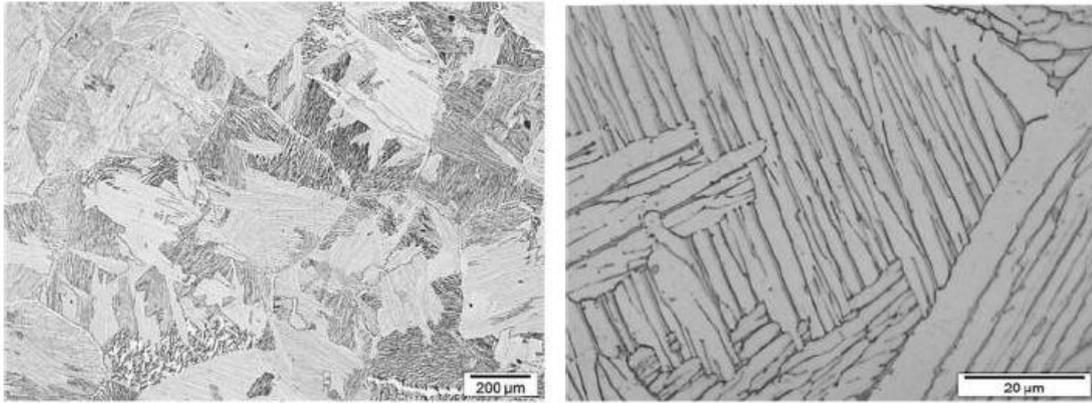


**Figura 2.20: Confronto tra la microstruttura as-built e post-trattamento ST**<sup>37</sup>

2. *Trattamenti termici Near  $\beta$ -transus*: questi trattamenti avvengono a temperature molto vicine alla  $\beta$ -transus. La microstruttura ottenuta differisce in funzione della temperatura raggiunta: in generale la fase  $\alpha$  è più o meno assente, ma la forma dei grani mantiene una struttura colonnare. La struttura finale presenta quindi una morfologia mista che garantisce una durezza leggermente più alta se confrontata con gli altri trattamenti termici.<sup>35</sup>

3. *Trattamenti termici super  $\beta$ -transus*: questi trattamenti lavorano nella zona in cui si ha solo fase beta in quanto le temperature superano la  $\beta$ -transus (compresa tra 995 e 1000°C); gli studi hanno previsto raffreddamento lento in forno. In questo caso la struttura dei grani dopo il trattamento cambia completamente: si genera una struttura equiassica in cui è possibile osservare sia strutture di Widmanstratten che colonie di lamelle  $\alpha$ ; vi è inoltre precipitazione di fase  $\alpha$  sui bordi di grano di  $\beta$ .<sup>35</sup>

In Figura 2.21 viene mostrata la microstruttura appena descritta.



**Figura 2.21: Microstruttura della lega dopo trattamento a 1000°C per 2h, a diversi ingrandimenti** <sup>35</sup>

Non essendo più presente l'ostacolo da parte della fase  $\alpha$ , la dimensione dei grani  $\beta$  equiassici aumenta con la temperatura, raggiungendo anche il millimetro di diametro. Il raffreddamento induce la trasformazione  $\beta \rightarrow \alpha$  con conseguente formazione di lamelle  $\alpha$  la cui forma è ancora una volta influenzata dalla velocità del raffreddamento. Se il raffreddamento avviene in maniera molto veloce, dell'ordine dei 420°C/s, la struttura finale sarà completamente  $\alpha'$ ; raffreddamenti meno spinti portano la formazione di lamelle  $\alpha$  aciculari; raffreddamenti lenti generano, invece, uno strato più o meno continuo di  $GB\alpha$ . Dai bordi, le lamelle  $\alpha$ , crescono sui grani  $\beta$ , formando le tipiche strutture basket-weave, più raramente si ha la formazione di vere e proprie colonie. Esse si sviluppano nei grani  $\beta$  fin quando non incontrano altre colonie  $\alpha$  nucleate. La larghezza e lunghezza delle colonie è limitata solamente dai grani su cui si formano, molte di loro sono più larghe di 0.5 mm.<sup>36</sup>

Nella microstruttura lamellare, il parametro che maggiormente influisce sulla tensione di snervamento è la dimensione della lamella  $\alpha$ : più è grossolana, minore sarà la durezza. In questo caso, trattando il materiale al di sopra della  $\beta$ -transus, non si parla più solo di lamelle  $\alpha$  ma di intere colonie, per cui è la loro dimensione che va ad impattare sullo snervamento, rendendolo molto basso.<sup>36</sup>

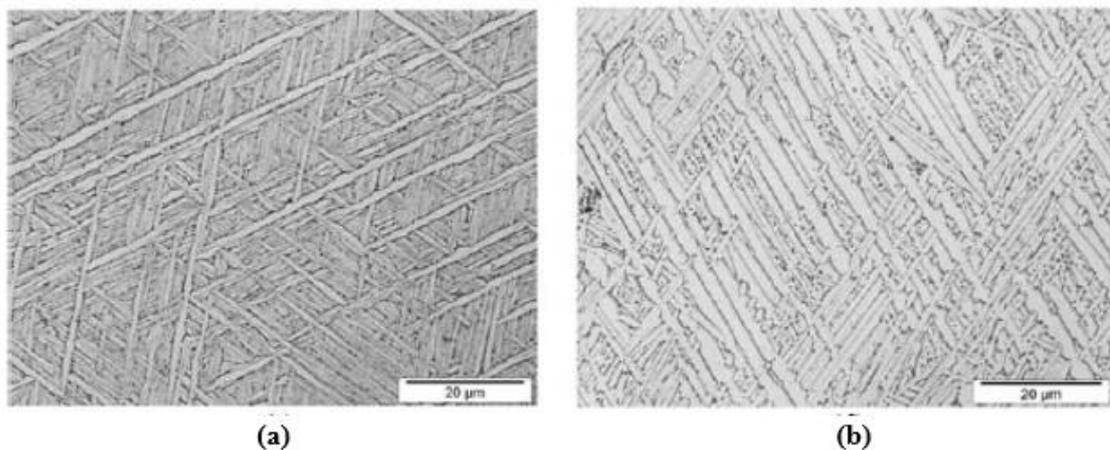
4. *Trattamento di solubilizzazione seguito da tempra in aria e invecchiamento:* lo studio più recente sulla lega AM è stato condotto da Raghavan et al.;

le microstrutture ottenute possono essere osservate in Figura 2.22.<sup>35</sup>

A differenza dei trattamenti super  $\beta$ -transus, in questo caso è presente un successivo invecchiamento che rimuove la fase martensitica presente e gli stress termici generati dopo il raffreddamento in aria. Le condizioni di invecchiamento portano alla completa trasformazione dei grani  $\beta$  colonnari in grani equiassici.

I GB $\alpha$  che si formano sono presenti in quantità molto basse e in generale la microstruttura presenta una struttura di Widmanstätten molto fine. La larghezza delle lamelle  $\alpha$  è molto più bassa rispetto agli altri trattamenti per cui la durezza assume valori più alti.

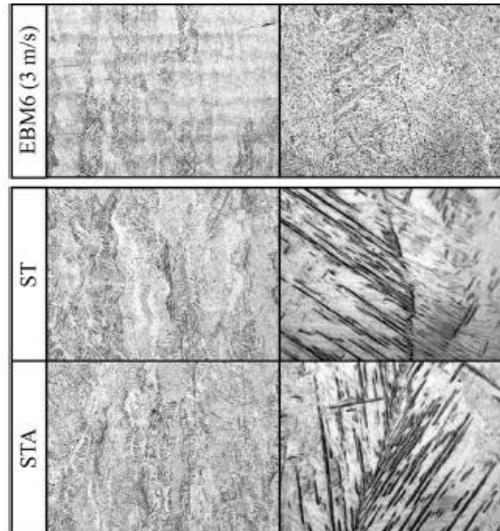
Di conseguenza, aumentando la temperatura dell'invecchiamento si formano lamelle più grossolane e quindi valori di durezza più bassi.<sup>35</sup>



**Figura 2.22: Microstrutture ottenute tramite solubilizzazione e tempra in aria con successivo invecchiamento a 500°C/10h (a) e 700°C/3h (b)**

Il trattamento ST, precedentemente analizzato, può essere seguito da invecchiamento finale, si parla dunque di STA. Il trattamento consiste in una solubilizzazione a 970°C per 60s seguito da tempra, per poi sottoporre il materiale ad un invecchiamento a 500°C per 40s.<sup>38</sup>

Per poter ottenere, alla fine del trattamento, una microstruttura ben bilanciata, che mantenga la fase  $\beta$  e che permetta la formazione di fase  $\alpha'$ , è opportuno controllare la quantità di fase  $\beta$  durante l'invecchiamento. Difatti, nonostante la temperatura di solubilizzazione sia leggermente più bassa della  $\beta$ -transus, si riesce comunque ad ottenere una discreta quantità di fase  $\beta$ , mentre la formazione di fase  $\alpha'$  avverrà durante la tempra. In una struttura siffatta, la fase  $\alpha'$  contribuisce a migliorare la resistenza meccanica, la fase  $\beta$ , invece, gioca un ruolo importante nel mantenimento della duttilità.<sup>38</sup>



**Figura 2.23: Confronto tra la microstruttura as-built e quelle ottenute tramite i trattamenti termici ST e STA** <sup>37</sup>

### 2.4.3 Applicazioni della lega Ti-6Al-4V

Negli ultimi anni le tecnologie additive stanno coprendo una parte di mercato sempre maggiore, grazie all'aumento della qualità dei componenti realizzati e ad una generale maturità e consapevolezza dei processi.

Il campo aerospaziale e medicale, come anche per la lega tradizionale, sono le applicazioni dove maggiormente viene sfruttato il Ti-6Al-4V; non mancano poi richieste nel campo chimico o della difesa.

È già noto che la lega Ti-6Al-4V può essere processata sia tramite processi PBF che DED: i primi sono adatti per la realizzazione di componenti piccoli e con geometrie anche molto complesse che possono presentare anche strutture cave; i secondi, invece, sono più adatti per la realizzazione di componenti con un maggiore ingombro, dove è richiesta una velocità di deposizione più elevata.

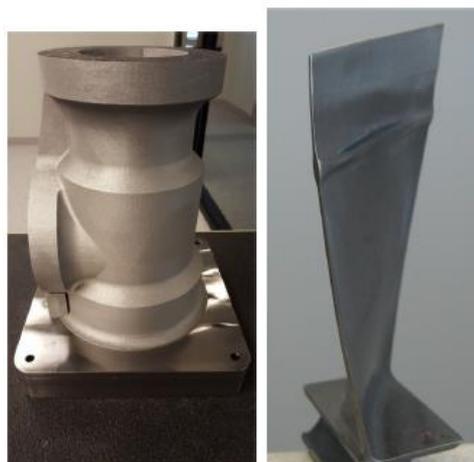
I processi PBF, grazie all'utilizzo di polvere più fine e di un fascio più piccolo permettono di ottenere, nei componenti as-built, una finitura superficiale di gran lunga migliore rispetto ai processi DED. Di conseguenza, nelle applicazioni in cui è richiesta una finitura superficiale delle superfici grezze abbastanza buona, è opportuno realizzare il componente tramite i processi PBF. D'altra parte, è opportuno non sottovalutare

l'abilità dei processi DED di aggiungere metallo su componenti già esistenti, di realizzare rivestimenti protettivi, di riparare parti danneggiate o di aggiungere particolari non esistenti nel componente iniziale. Essi, inoltre, riescono ad ottenere componenti con gradienti di composizione: è possibile variare la concentrazione degli alliganti nelle diverse zone del pezzo, conferendo solo localmente particolari proprietà.  
39

Di seguito vengono elencati i diversi campi di applicazione della lega, che si stanno sviluppando negli ultimi anni.

### *Industria aerospaziale*

Il campo aerospaziale e della difesa ricoprono la maggior parte della domanda di componenti in titanio. Le applicazioni riguardano soprattutto piccoli componenti del motore come supporti e alloggiamenti, anche se non si esclude la possibilità di realizzare componenti di dimensioni maggiori. L'utilizzo di questi componenti mira alla riduzione del peso direttamente legata alla riduzione dei consumi di carburante e a significanti benefici durante la vita dei singoli componenti. Un'ulteriore applicazione nel campo aerospaziale si individua nell'area delle riparazioni e revisioni: l'AM garantisce un'ottima qualità della riparazione con costi significativamente più bassi e tempi di revisione molto più brevi.<sup>39</sup>



**Figura 2.24: A sinistra alloggiamento di una pompa realizzato in Ti-6Al-4V tramite processo SLM. A destra paletta di turbina riparata tramite processo DMD <sup>39</sup>**

### *Industria medicale*

Grazie alla sua biocompatibilità, il titanio gode di ottime prospettive nel campo medicale. La produzione di impianti in titanio sta crescendo rapidamente: vengono realizzati dischi intervertebrali, protesi per anche e ginocchi, e altre diverse applicazioni nel campo ortopedico e odontoiatrico. Tutto ciò garantendo una completa personalizzazione del prodotto adattata alla diversa anatomia di ogni singolo paziente.<sup>39</sup>



**Figura 2.25: Impianti medicali realizzati in Ti-6Al-4V tramite processo EBM<sup>39</sup>**

### *Altre applicazioni*

Altre applicazioni nel campo chimico o energetico si stanno sviluppando soprattutto in applicazioni che coinvolgono componenti multimateriale di cui il titanio rappresenta un ottimo candidato.<sup>39</sup>

È utile, al fine di avere una visione generale ma completa della lega AM, conoscere anche gli aspetti economici che coinvolgono la realizzazione di un componente additivo.

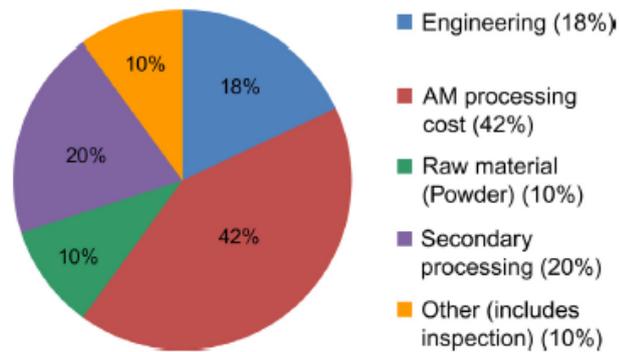
Come per tutti i processi manifatturieri, anche i costi dei processi AM dipendono da diversi fattori:

- costo della macchina;
- costo del materiale;
- tempo ciclo;
- costi dell'energia spesa;
- costi di tooling.

Di fronte a voci di costo dipendenti esclusivamente dal processo, vi sono fattori legati al componente:

- volume del singolo lotto di produzione;
- ingombro del componente;
- complessità del componente.

Di seguito viene mostrato il breakdown di costo di un componente realizzato tramite processo additive. Dalla Figura 2.26 è possibile comprendere quanto sia rilevante l'impatto della lavorazione sul costo complessivo del componente.



**Figura 2.26: Breakdown di costo dei diversi step coinvolti nella realizzazione di un componente** <sup>39</sup>

È dunque opportuno valutare se la scelta di ricadere su un processo additivo sia effettivamente necessaria; in caso affermativo è utile individuare il processo AM più adatto alla realizzazione di quel particolare componente.

Il successo dell'AM nel campo manifatturiero dipende infatti dalla selezione della corretta applicazione: geometrie molto complesse, design innovativi per ridurre i pesi, personalizzazione degli impianti medicali e componenti multimateriali.

### 3. Materiali e metodi

#### 3.1 Polveri Ti-6Al-4V ELI

Lo studio si è basato sull'analisi di provini realizzati in lega Ti-6Al-4V ELI (Extra Low Interstitials) tramite processo EBM (Electron Beam Melting).

A differenza del Ti-6Al-4V, questa particolare lega contiene livelli ridotti di ossigeno, azoto, carbonio e ferro, migliorando la duttilità e la resistenza a trazione. Inoltre, l'alta resistenza alla corrosione in acqua salata fa della Ti-6Al-4V ELI un'ovvia scelta nelle applicazioni che richiedono sia alta resistenza a trazione che a corrosione.<sup>40</sup>

Questo materiale è tipicamente utilizzato nelle applicazioni:

- Biomedicali
- Aerospaziali
- Criogeniche
- Attrezzatura off-shore

Le polveri utilizzate sono polveri Arcam; in Tabella 3.1 vengono indicate le proprietà meccaniche e chimiche certificate dal produttore, confrontandole con la lega tradizionale.<sup>40</sup>

**Tabella 3.1: Proprietà meccaniche e chimiche della lega Ti-6Al-4V ELI certificate Arcam**

40

#### CHEMICAL SPECIFICATION

	Arcam Ti6Al4V ELI*	Ti6Al4V ELI Required**
Alluminium, Al	6,00%	5,5-6.5%
Vanadium, V	4,00%	3,5-4,5%
Carbon, C	0,03%	<0,08%
Iron, Fe	0,10%	<0,25%
Oxigen, O	0,10%	<0,13%
Nitrogen, N	0,01%	<0,05%
Hidrogen, H	<0,003%	<0,012%
Titanium, Ti	Balance	Balance

\*Tipical

\*\*ASTM F 136

### MECHANICAL PROPERTIES

	Arcam Ti6Al4V ELI*	Ti6Al4V ELI Required**
Yield Strength (Rp 0,2)	930 MPa	795 MPa
Ultimate Tensile Strength (Rm)	970 MPa	860 MPa
Rockwell Hardness	32 HRC	30-35HRC
Elongation	16,00%	>10%
Reduction of Area	50,00%	>25%
Fatigue strength @ 600MPa	>10,000,000 cycles	>1,000,000 cycles
Modulus of Elasticity	120 GPa	114 GPa

\*Typical      \*\*ASTM F 136

I requisiti che le polveri devono rispettare, in termini di morfologia e dimensione, sono abbastanza severi per questa tipologia di processo.

Il range ideale delle dimensioni delle polveri per il processo EBM è di 45-105  $\mu\text{m}$  per poter rispettare lo spessore dello strato imposto dalla macchina e garantire una buona finitura superficiale per la fusione dello strato successivo. Avere particelle molto piccole, infatti, può creare problemi di aggregazione delle stesse compromettendo le proprietà del componente finale; particelle troppo grandi, al contrario potrebbero generare problemi di fusione parziale. È accettata, dunque, una certa variabilità delle dimensioni, a patto che esse rientrino all'interno di un certo range; il valore massimo viene determinato dalla potenza del fascio che deve essere in grado di fondere tutte le particelle; la dimensione minima deve garantire la flowability, ovvero la capacità delle particelle di scorrere le une sulle altre.<sup>30</sup>

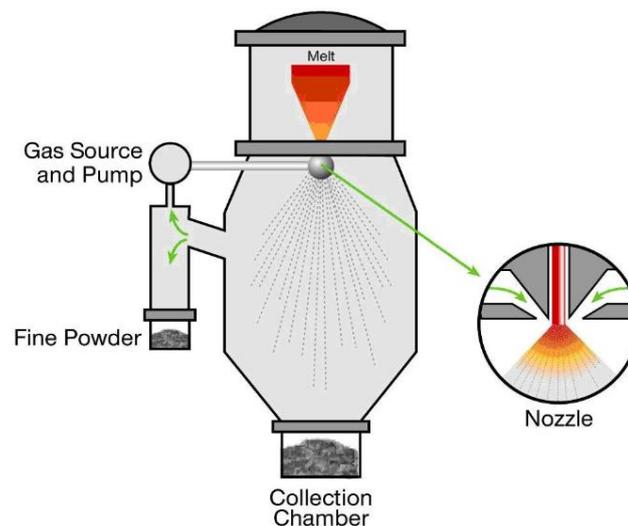
La morfologia richiesta è quella sferoidale, in modo da non opporre una significativa resistenza al recoater durante la stesura della polvere sullo strato precedentemente solidificato. La presenza di spigoli vivi potrebbe non solo compromettere l'integrità del recoater ma anche lo strato sottostante.

Ad oggi il processo che permette di ottenere polveri di qualità sufficientemente elevata è la gas-atomizzazione.

Esistono diversi tipi di sistemi di gas-atomizzazione e si differenziano principalmente in base alle modalità di fusione del lingotto metallico, il quale, a seconda dei casi, può essere già alligato oppure la lega può essere generata direttamente all'interno del sistema fusorio.

Tipicamente si possono individuare tre famiglie principali:<sup>11</sup>

- PIGA: sistema che sfrutta il plasma per fondere il materiale;
- ESR: sistema che utilizza un arco elettrico generato tra il lingotto e il crogiolo per fornire il calore necessario alla fusione del materiale;
- VIGA: sistema ad induzione, metodo ad oggi più utilizzato e flessibile. Sono semplici da utilizzare e molto efficaci; la grande limitazione sta nel poter essere utilizzata solo su leghe che siano in grado di accogliere campi elettromagnetici.



**Figura 3.1: Sistema di gas-atomizzazione<sup>11</sup>**

In Figura 3.1 è possibile osservare l'intero impianto di una gas-atomizzazione: al di sotto del crogiolo in cui viene mantenuto il materiale fuso, si ha un impianto di separazione costituito da un contenitore in atmosfera inerte, che funge da “ciclone separatore”. Tramite un ugello, il materiale viene iniettato nell'impianto di separazione e immediatamente colpito. Il processo di atomizzazione del flusso liquido viene indotto dalla presenza di una struttura coassiale rispetto all'ugello di gas inerte (solitamente azoto o elio); in questo modo si gestisce il processo di atomizzazione con due parametri: pressione che si applica al filetto fluido in uscita dall'ugello e la pressione del gas che entra coassialmente. Questo rende più facile il controllo di processo e permette di

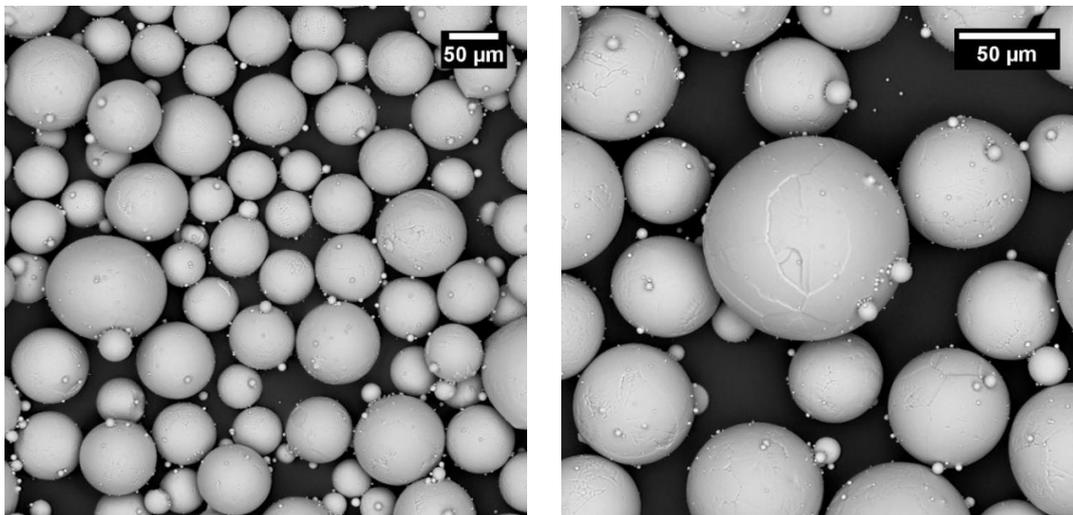
concedere più tempo al processo di risolidificazione delle polveri con una maggiore percentuale di particelle sferiche alla fine del processo.

È di fondamentale importanza riuscire a separare in modo efficace i flussi di gas dalle polveri al fine di evitare sfere di polvere cave. Inoltre, poiché il quantitativo di gas utilizzato è molto elevato, è altresì importante il sistema di riciclo: i gas hanno un costo non indifferente ed è quindi fondamentale riuscire a riciclarne una quantità significativa. Il sistema di separazione dal gas utilizza i cicloni separatori: cilindri molto ampi nei quali il flusso di gas viene convogliato dall'alto verso il basso e poi di nuovo verso l'alto per facilitare la separazione per gravità delle particelle.<sup>11</sup>

Uno dei problemi tecnologici principali di questi impianti è quello di riuscire a garantire all'interno del processo un bassissimo trafilemento di ossigeno che potrebbe modificare l'atmosfera e quindi le proprietà delle particelle.

Le dimensioni delle polveri che si possono ottenere vanno da 0 a 500  $\mu\text{m}$ ; la possibilità di produrre polveri comprese tra 20 e 150  $\mu\text{m}$  è del 50%.<sup>11</sup>

In Figura 3.2 vengono mostrate le polveri di Ti-6Al-4V ELI realizzate da Arcam tramite processo di gas atomizzazione ed utilizzate per la realizzazione dei provini trattati in questo lavoro di tesi.



**Figura 3.2: Immagini SEM a diversi ingrandimenti delle polveri di Ti-6Al-4V utilizzate**

Si può notare come le polveri rispettino i parametri precedentemente indicati, in termini di morfologia, abbastanza sferiche, e in termini di dimensione, rientrano nel range probabilistico indicato. Sono, poi, presenti satelliti ma non in numero tale da compromettere il job.

In Figura 3.3 è possibile osservare con quale frequenza si sono individuate particelle di dimensioni tra i 30 e i 110  $\mu\text{m}$  nel batch analizzato.

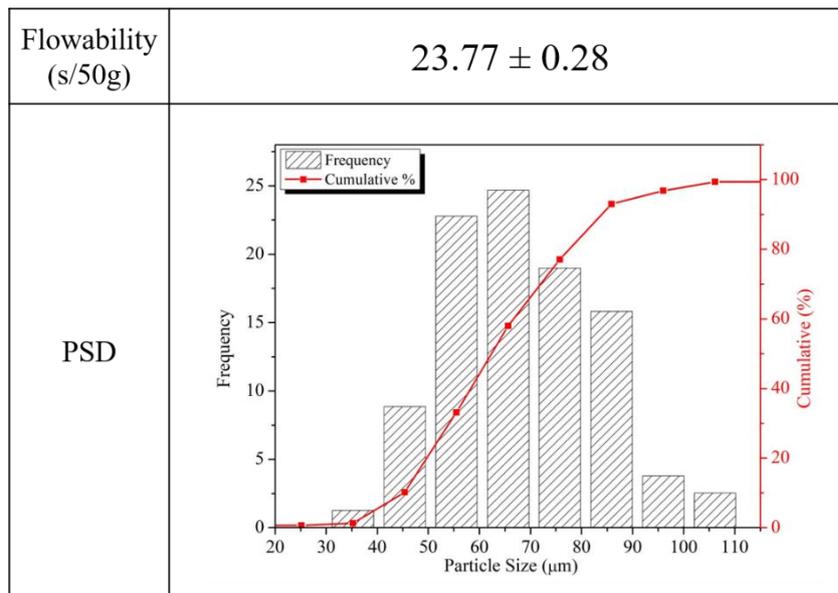


Figura 3.3: Distribuzione della frequenza delle dimensioni delle polveri utilizzate

### 3.3 Macchina Arcam A<sup>2X</sup>

La macchina Arcam utilizzata è la A<sup>2X</sup>, utilizzata prevalentemente per la produzione di componenti aerospaziali. Essa, infatti, è una macchina adatta alla lavorazione di materiali che richiedono alte temperature di processo come le leghe di titanio o di nichel. È progettata, specificatamente, per quelle applicazioni che richiedono alti costi di produzione, come le pale di turbine a bassa pressione, e componenti aerospaziali strutturali che devono soddisfare i massimi requisiti di qualità.<sup>10</sup>

La macchina presenta potenza massima del fascio pari a 3 kW e mantiene una scan speed che permette la fusione multipla di più punti. Il sistema sottovuoto è progettato per mantenere un livello di pressione di  $10^{-5}$  mbar. Quest'ultimo, insieme alle elevate temperature, elimina gli stress residui e assicura proprietà del materiale nettamente superiori rispetto ad altre macchine.<sup>10</sup>

In Figura 3.4 viene mostrata la macchina utilizzata, installata nel laboratorio sito al Politecnico di Torino, con annesse le sue specifiche tecniche.



Max. build size	200 x 200 x 380
Max. beam power	3000 W
Cathode type	Tungsten filament
Min. beam diameter	250µm
Max. EB translation speed	8000 m/s
Active cooling	No
Vacuum base pressure	5 x 10 <sup>-4</sup> mbar (chamber pressure before start of process)
Build atmosphere	2 x 10 <sup>-3</sup> mbar (partial pressure of He)
He consumption, build process	1 litre/h
He consumption, build cool down	50-75 litres/build cycle
Power supply	3 x 400 V, 32 A, 7 Kw
Size Approx.	1850 x 900 x 2200 mm (W x D x H)
Weight	1 700 kg
CAD interface Standard:	STL

**Figura 3.4: Macchina A<sup>2X</sup> e sue specifiche utilizzata per la realizzazione dei provini**

### 3.4 Preparazione dei provini

I provini analizzati sono stati realizzati in due job differenti:

1. Il primo job ha previsto la realizzazione di tre provini cubici, i quali sono stati sottoposti tutti allo stesso trattamento termico.
2. Il secondo job ha previsto la realizzazione di cinque provini (15 x 15 x 80) mm; essi sono stati costruiti in macchina con un'orientazione verticale.
3. Sono state poi realizzate barre cilindriche, orientata sia lungo z che su xy per poter effettuare le prove di trazione.

Nei job coinvolti, il software della macchina ha previsto la presenza dei supporti solo in corrispondenza dell'ancoraggio dei pezzi alla piattaforma; ciò è dovuto alla bassa complessità geometrica dei componenti.

Una volta estratti dalla macchina, i provini sono stati puliti dalle polveri in eccesso e privati dei supporti presenti nella parte inferiore.

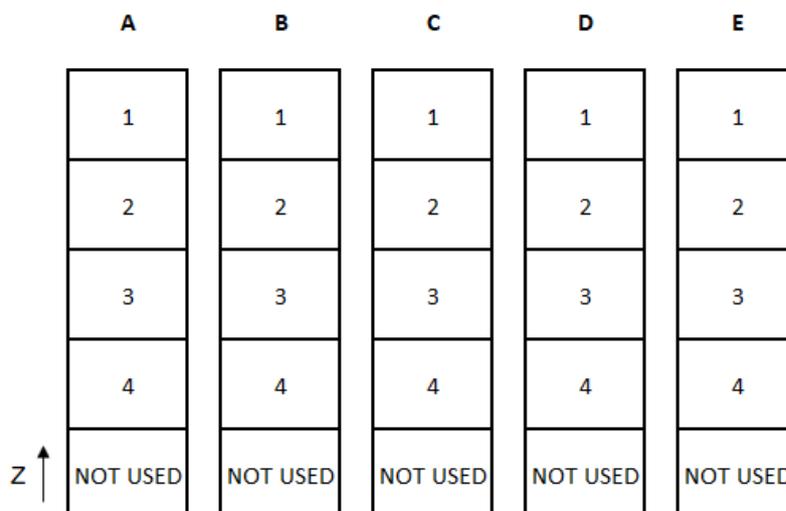
Se i provini del primo job sono stati realizzati di forma cubica (vedi Figura 3.5), da quelli del secondo job, essendo parallelepipedi, sono stati ricavati quattro cubetti (15x15x15) mm per ciascun provino, partendo dall'ultimo strato realizzato; si è evitato l'utilizzo del materiale in prossimità della piattaforma per evitare l'analisi di provini che potessero risentire della vicinanza dalla piattaforma. Su ognuno di essi sono stati indicati:

- il provino di provenienza associando una lettera (A, B, C, D e E) ad ogni parallelepipedo;
- l'altezza alla quale il provino si trova, numerando i singoli cubetti in maniera crescente partendo dalla superficie superiore (1, 2, 3 e 4);
- i piani (xz e yz) rispetto alla piattaforma della macchina.

Il tutto viene schematizzato in Figura 3.6.



**Figura 3.5: Provini cubici realizzati nel primo job**



**Figura 3.6: Provini realizzati nel secondo job**

Si è quindi proceduto al taglio dei singoli cubetti. È stata adoperata la troncatrice Mecatome T210, utilizzando una mola a disco, in Cermet, di dimensioni  $\Phi 200 \times 1,6 \times 25,4$  mm, con una velocità di rotazione di 3200 rpm e un avanzamento di 0,015 mm/s. Essa viene mostrata in Figura 3.7.



**Figura 3.7: Troncatrice utilizzata per il taglio dei provini**

Ottenuti i provini cubici: tre di essi sono stati mantenuti in condizioni as-built; per ogni trattamento termico precedentemente valutato, sono stati scelti tre provini di provenienza casuale.

In Tabella 3.2 vengono riassunti i trattamenti termici e le condizioni previste.

**Tabella 3.2: Trattamenti selezionati per la lega AM Ti-6Al-4V**

Heat Treatment	Job	Furnace condition	Temperature [°C]	Time [h]	Post treatment
HT 1	1	High Vacuum	680	4	Slow furnace cooling
HT 2	2	High Vacuum	950	1	Slow furnace cooling
HT 3	2	High Vacuum	950	1	Slow furnace cooling + aging at 540°C for 4h
HT 4	2	High Vacuum	1050	1	Slow furnace cooling
HT 5	2	High Vacuum	1050	1	Slow furnace cooling + aging at 540°C for 4h
HT 6	2	Without High Vacuum	950	1	Water quenching

L'elevato numero di trattamenti termici analizzati in questo lavoro è giustificato dalla possibilità di poter analizzare la microstruttura della lega sia al di sopra che al di sotto della temperatura  $\beta$ -transus, con e senza la fase successiva dell'invecchiamento. È noto che questa rappresenta la più bassa temperatura di equilibrio in corrispondenza della quale si ha il 100% di fase  $\beta$ , per cui le microstrutture ottenute assumeranno una morfologia molto diversa.

I trattamenti in alto vuoto sono stati effettuati in un forno *pro.ba.* visibile in Figura 3.8; il vuoto raggiungibile dal forno arriva ad un valore di  $10^{-5}$  mbar.



**Figura 3.8: Forno *pro.ba.* utilizzato per l'esecuzione dei trattamenti sottovuoto**

Per il trattamento HT6 è stato invece utilizzato un forno tubolare orizzontale *Nabertherm*, visibile in Figura 3.9, con barra di riscaldamento al carburo di silicio che permette di raggiungere la temperatura di 1500°C. Può essere utilizzato per applicazioni con atmosfera in gas inerte o sottovuoto.



**Figura 3.9: Forno *Nabertherm* utilizzato per l'esecuzione del trattamento HT6 in atmosfera protetta**

Il lavoro ha previsto, per ogni provino trattato, l'analisi tramite diffrattometro a raggi-x, la valutazione della porosità, della microstruttura e della microdurezza Vickers.

Per poter analizzare gli aspetti appena elencati, si sono impiegati tre provini cubici per ciascun trattamento. Essi sono stati a loro volta suddivisi in due parti tagliando lungo il piano xy e lungo z.

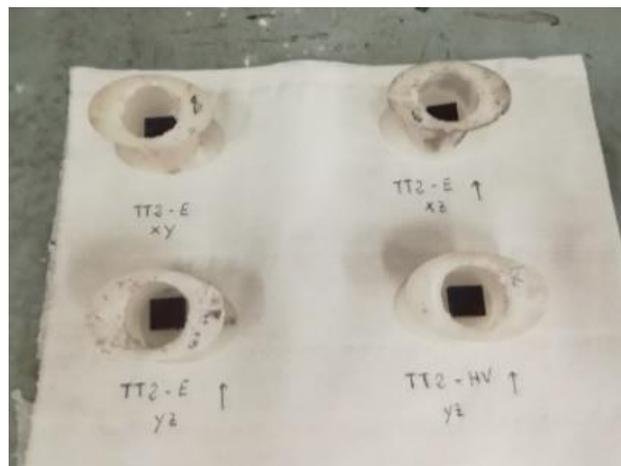
È stato ritenuto opportuno analizzare la porosità e osservare la microstruttura su tutti i piani; la durezza, invece, è stata valutata solo lungo z (perpendicolare all'asse di sviluppo del provino); l'analisi ai raggi-x è stata effettuata sia lungo z (indipendentemente se lungo x o y) che sul piano xy.

Per poter procedere all'analisi dei provini si è reso necessario inglobarli in una resina termoindurente, in modo da poter essere più facilmente maneggiati durante la loro caratterizzazione.

L'inglobamento è indispensabile per una serie di fattori:

1. impossibilità di manipolare il provino perché troppo piccolo;
2. esigenza di posizionarlo sui diversi dispositivi di analisi come il microscopio ottico e microscopio elettronico;
3. necessità di individuare facilmente il provino;
4. facilità di archiviazione.

In Figura 3.10 è possibile osservare i provini inglobati.



(a)



(b)

**Figura 3.10: (a) Forme nelle quali i provini vengono inglobati, (b) provini inglobati**

È stata utilizzata una resina conduttiva che necessita di essere addizionata ad un polimerizzante per poter indurire: la soluzione viene fatta colare all'interno di stampi in plastica. Questo è un metodo molto rapido, che permette di inglobare più provini contemporaneamente.

In Figura 3.11 la resina conduttrice e il liquido indurente.



**Figura 3.11: Resina utilizzata per l'inglobamento dei provini**

Per poter eliminare tutte le alterazioni subite dal metallo durante il taglio e per rendere possibile la sua caratterizzazione, si procede alla lucidatura. In questa fase si conferisce una certa planarità alla superficie da esaminare.

La lucidatura prevede l'abrasione della superficie del provino da parte di carte abrasive in SiC con granulometria sempre più fine fino all'ottenimento della lucidatura a specchio. Le carte abrasive sono state disposte su un disco rotante di una lucidatrice *Mecapol p320* (mostrata in Figura 3.12); il provino viene premuto sulla carta abrasiva subendo l'asportazione di materiale; il tutto viene eseguito in presenza di acqua corrente.

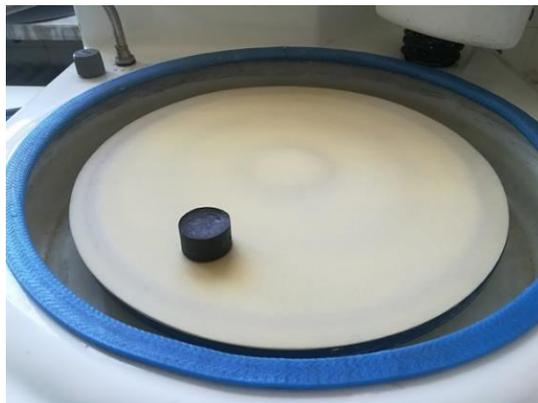


**Figura 3.12: Lucidatrice utilizzata per la preparazione dei provini**

Nel lucidare i provini è opportuno esercitare una pressione sufficiente all'asportazione del materiale ma senza apportare danneggiamenti alla superficie; è buona norma, poi, lavare bene il provino nel passaggio da una carta all'altra in modo da eliminare possibili particelle abrasive che andrebbero a contaminare la carta successiva. L'orientazione del provino deve essere mantenuta costante sulla stessa carta in modo da imprimere rigature tutte parallele fra loro.

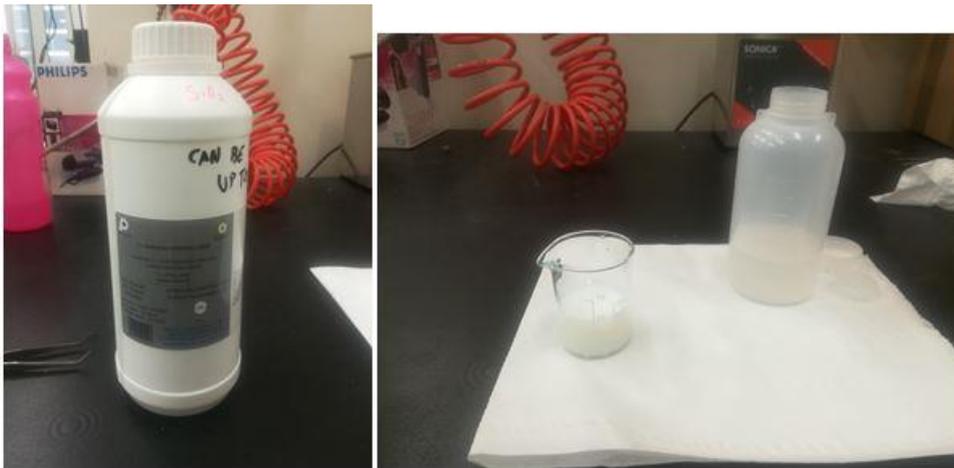
Le carte abrasive utilizzate in successione hanno previsto un MRR (Material Removal Rate) crescente: 180, 400, 800, 1200, 2500 (il numero associato alla carta corrisponde al numero di maglie del setaccio usato per separare la polvere abrasiva).

L'ultima fase del processo, che apporta la lucidatura a specchio, viene eseguita tramite l'utilizzo di un panno di tessuto (mostrato in Figura 3.13), aderente ad un disco rotante metallico, sul quale viene posta una soluzione abrasiva.



**Figura 3.13: Provino sottoposto al polishing tramite panno e soluzione abrasiva a base di silice**

Per il titanio l'abrasivo più efficace è la silice ( $\text{SiO}_2$ ) colloidale, in Figura 3.14; è stata dunque preparata una soluzione composta per il 65% di acqua, 25% di  $\text{SiO}_2$ , di granulometria pari a  $0,03 \mu\text{m}$ , e del 10% di perossido di idrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). La silice viene utilizzata perché, al contrario della pasta diamantata che tende a rigare il campione, ne evita l'inconveniente essendo molto più fine. Il perossido, invece, serve per dare un leggero attacco chimico della superficie e facilitarne la lucidatura.



**Figura 3.14: Soluzione utilizzata per il polishing della lega**

Il processo di lucidatura si conclude quando il provino non presenta alcuna rigatura generata dalle particelle abrasive.

Nel lucidare il Ti-6Al-4V si sono presentate non poche difficoltà dovute alla sensibilità del materiale a rigarsi e alla sporcizia che il polishing (lucidatura a specchio) lascia sulla superficie del provino a causa delle particelle di silice in soluzione.; la silice difficilmente viene eliminata da agenti chimici che non intaccano la superficie del provino. Si è dunque proceduto all'utilizzo di un comune detersivo contenente tensioattivi anionici e, in percentuale molto più bassa, tensioattivi anfoteri.

### 3.5 Metodologia di caratterizzazione dei provini

Dopo la fase di preparazione dei provini, il lavoro di tesi ha previsto la loro caratterizzazione tramite le seguenti analisi:

- Analisi della porosità
- Osservazione e calcolo della microstruttura
- Analisi XRD
- Calcolo della durezza
- Prove meccaniche

#### 3.5.1 Analisi della porosità

L'analisi della porosità valuta la presenza di pori presenti sui provini, a partire da immagini prese da punti casuali del campione, trattati e non, provenienti dai due differenti job eseguiti; inoltre analizzando provini a diverse altezze è stato possibile valutare se la distanza dalla piattaforma di lavoro influenzi la porosità.

L'analisi ha previsto l'acquisizione di 10 immagini per ogni provino, tramite microscopio ottico (*Leica DMI 5000 M*), visibile in Figura 3.15, con un ingrandimento di 100x.



**Figura 3.15: Microscopio ottico utilizzato per l'acquisizione delle immagini delle microstrutture analizzate**

Queste sono state analizzate tramite il software *ImageJ*, il quale è in grado di determinare la percentuale di porosità presente nell'immagine distinguendo le porosità come l'unica parte nera su una superficie valutata completamente bianca, dopo

opportuna modifica dell'immagine stessa.

Questi dati sono stati raccolti in un foglio di calcolo, tramite il quale si è potuto valutare la porosità media su ciascun provino e successivamente confrontarla rispetto agli altri. In tal modo si è ottenuta una panoramica di quello che è il valore medio di porosità dei singoli provini e come questa si distribuisce al variare dell'altezza. In maniera più generale, si è valutato il livello di porosità tra un job e l'altro, e se il diverso trattamento termico, o l'assenza di questo, influenzi o meno la porosità media.

Per poter avere un termine di confronto che avalli il risultato ottenuto o lo smentisca, si è ritenuto necessario realizzare una mappa su un provino random, in modo da poter osservare come le porosità si distribuiscono sul piano di taglio (scelto lungo z) e se un valore medio fosse rappresentativo o meno. La realizzazione della mappa ha previsto l'acquisizione di 72 immagini, suddividendo la superficie del provino in otto righe e nove colonne. Valutata la porosità sulle singole immagini, i dati sono stati elaborati tramite il software Origin85 che ha creato la mappa, identificando quindi la distribuzione della porosità sull'intera superficie del provino.

### **3.5.2 Osservazione e calcolo della microstruttura**

L'analisi della microstruttura rappresenta lo scopo principale del lavoro di tesi. Tramite l'osservazione e il calcolo è possibile stabilire quali microstrutture si sono ottenute tramite i trattamenti termici preselezionati e stimare quali siano le loro proprietà meccaniche.

Un campione, anche se ben lucidato, non rivela la sua microstruttura; per poterne avere la visibilità è stato necessario sottoporre la superficie del campione ad un attacco chimico definito con il termine anglosassone "etching".

È stato impiegato il reagente di Kroll; la soluzione è composta da:

- 93% di acqua distillata
- 5% di acido nitrico ( $\text{HNO}_3$ )
- 2% di acido fluoridrico.

Data la sua composizione, esso è in grado di alterare la superficie del provino, permettendo di poter osservare in maniera sufficientemente nitida la microstruttura dei provini.

Tramite questo attacco chimico sono state osservate tutte le microstrutture e analizzate le caratteristiche.

Vista la diversificazione dei trattamenti selezionati, ci si aspetta di ottenere microstrutture molto diverse tra loro.

Poiché la lega è stata processata con il processo EBM, la microstruttura as-built di partenza, data la velocità di raffreddamento presente durante il processo, presenta una microstruttura molto fine in cui vi è la copresenza di martensite, struttura lamellare  $\alpha+\beta$  e possibili strutture di Widmanstätten in fase di sviluppo lungo i bordi di grano.

Partendo da una struttura con queste caratteristiche, non si prevede un forte cambiamento a seguito del trattamento HT1: esso è infatti un trattamento utilizzato per incrementare la resistenza a corrosione sul titanio lavorato con processi tradizionali. Si è voluto dunque valutare se sulla lega AM conferisca o meno variazioni rispetto alla condizione as-built.

La scelta dei trattamenti successivi al primo è stata finalizzata all'ottenimento delle microstrutture al di sopra e al di sotto della temperatura di  $\beta$ -transus e a come queste potrebbero cambiare con un successivo invecchiamento a 540°C per 4h.

Il trattamento HT2, infatti, prevede il raggiungimento della temperatura di 950°C per 1h con successivo raffreddamento in forno; il HT3 viene eseguito allo stesso modo, ma con successivo invecchiamento a 540°C per 4h.

Analogamente i trattamenti HT4 e HT5 sono stati condotti alla temperatura di 1050°C per 1h con successivo invecchiamento per HT5.

Attraverso la comparazione delle diverse microstrutture ottenute è possibile:

a. osservare le strutture tipiche che si formano alle diverse temperature.

Al di sotto della temperatura di  $\beta$ -transus (HT2 e HT3) si prevede di ottenere una morfologia caratterizzata da grani  $\beta$  colonnari e una microstruttura lamellare  $\alpha+\beta$  con possibile presenza di strutture di Widmanstätten. Al di sopra della temperatura di  $\beta$ -

transus (HT4 e HT5), al contrario, si presume di avere una morfologia equiassica con presenza di colonie di lamelle  $\alpha$  e strutture di Widmanstätten.

b. valutare l'influenza che ha il processo di invecchiamento sulla microstruttura.

Infine, HT6 è un trattamento termico avvenuto in assenza di vuoto in forno, che ha previsto il raggiungimento della temperatura di 950°C per 1h e successiva tempra in acqua. Esso ci permette di osservare i risultati della tempra sulla lega nel campo AM. Dato il raffreddamento repentino, si stima la presenza massiccia di martensite nella microstruttura, con conseguente passaggio della configurazione del reticolo cristallino da CCC a HCP senza fenomeni di diffusione che comportano l'accrescimento dei grani

### **3.5.3 Calcolo della microstruttura**

#### **3.5.3.1 Calcolo dello spessore delle lamelle $\alpha$**

Dalle immagini prese è stato inoltre possibile valutare la grandezza delle lamelle  $\alpha$  laddove presenti; dalla letteratura si è potuto comprendere quanto questo valore sia correlabile al comportamento meccanico del materiale, per cui si è reso necessario valutare questa grandezza. Il calcolo è stato effettuato seguendo gli studi di Zhang et al. sulle strutture di Widmanstätten.<sup>41</sup>

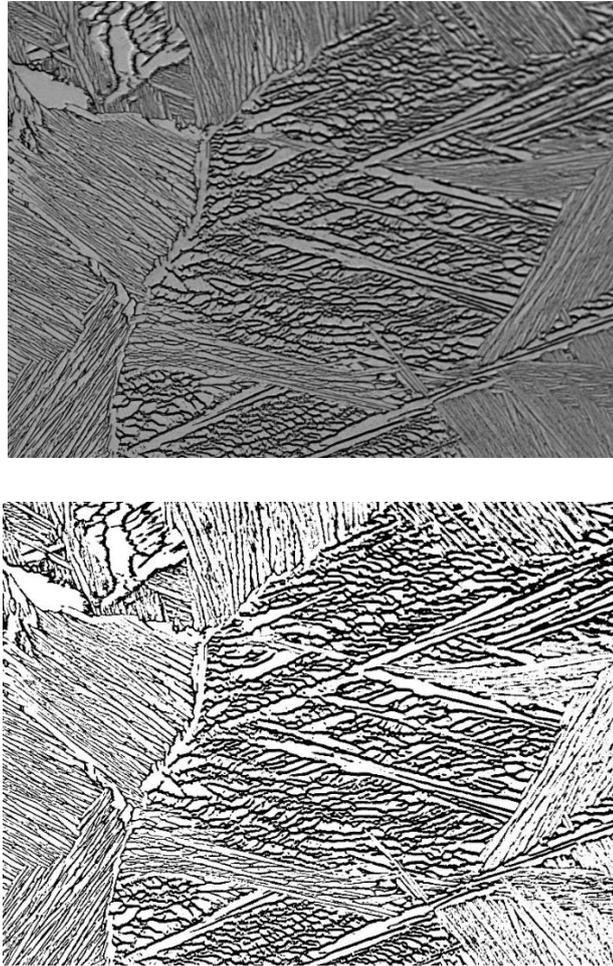
Questo nuovo metodo propone un procedimento per lo più automatico, e quindi poco soggetto all'errore manuale, ottenendo dei risultati più accurati ed oggettivi.

Il metodo avviene in due differenti step:<sup>41</sup>

1. Trattamento delle immagini tramite il metodo Otsu.
2. Misurazione dello spessore delle lamelle  $\alpha$  di Widmanstätten.

Il metodo Otsu permette di ottenere un'immagine binaria ovvero un'immagine digitale in cui ciascun pixel può assumere due possibili valori, solitamente associati ai colori bianco e nero. Alterare l'immagine risulta necessario per poter effettuare una misurazione più accurata.

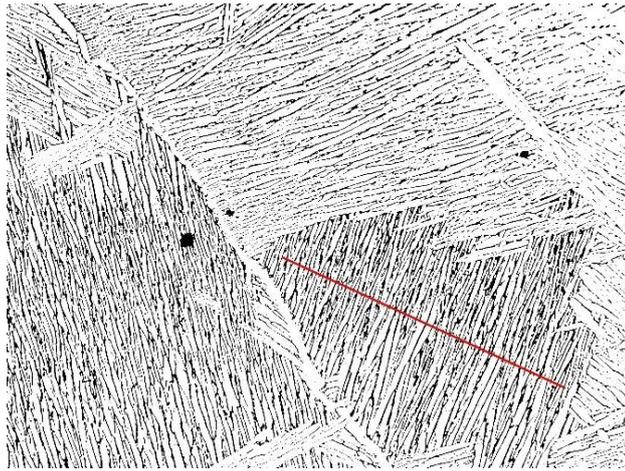
In Figura 3.16 è possibile osservare il passaggio di un'immagine presa al microscopio ottico alla corrispondente immagine binaria.



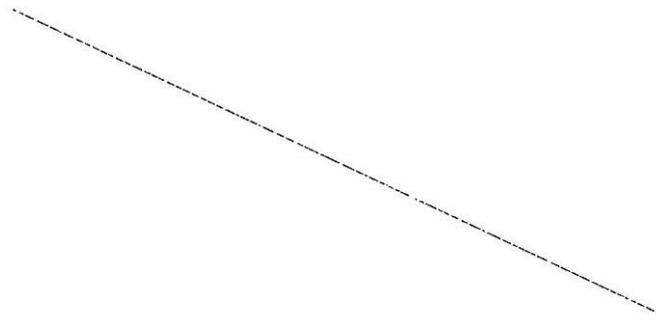
**Figura 3.16: In alto immagine presa da microscopio ottico di una microstruttura lamellare; in basso immagine filtrata tramite Otsu Thresholding**

La successiva misurazione prevede la valutazione di un valore medio dello spessore delle lamelle  $\alpha$ , derivante da una serie di misurazioni fatte a campione su diverse colonie presenti ai bordi di grano.

Ciò è stato possibile utilizzando il software ImageJ: tramite un particolare filtro, si ottiene un'immagine binaria; si traccia, poi, una retta perpendicolare alla colonia di lamelle prese in oggetto e si valuta la dimensione di ciascuna di esse tramite l'intersezione tra l'immagine e la retta (Figura 3.27 (a)). Da questa operazione, infatti, si ottengono una serie di tratti di retta che il software analizza come se fossero delle particelle, associando la dimensione massima tramite il diametro di Feret (Figura 3.17(b)).



(a)

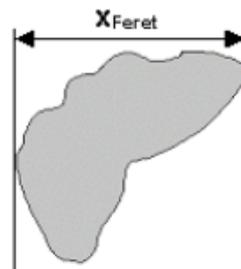


(b)

**Figura 3.17: Step del metodo utilizzato per il calcolo dello spessore delle lamelle  $\alpha$**

Con diametro di Feret ci si riferisce ad un gruppo di diametri derivati dalla distanza di due tangenti del contorno della particella in un orientamento ben definito.<sup>42</sup>

La Figura 3.18 indica il modo in cui viene eseguita la misurazione; si nota come l'approccio possa essere associato ad una misurazione effettuata con un calibro.



**Figura 3.18: Metodo di misurazione del diametro di Feret<sup>42</sup>**

Come anticipato non si parla di un unico diametro, ma di tante misurazioni valutate in maniera diversa; in questo modo è possibile effettuare il calcolo di molti parametri che permettono la misura della particella: <sup>42</sup>

- *Diametro di Feret Massimo*, è il massimo diametro considerando tutti i possibili orientamenti ( $0^{\circ}$ - $180^{\circ}$ ) di una particella dalla forma irregolare e potrebbe anche essere maggiore del cerchio equivalente.
- *Diametro di Feret Minimo*, è il minimo diametro considerando tutti i possibili orientamenti della particella e potrebbe risultare sensibilmente minore del cerchio equivalente.
- *Diametro di Feret Medio*, è il valore medio dei diametri di Feret rispetto a tutti gli orientamenti.

In questo lavoro è stato valutato il Diametro di Feret Massimo. Le singole lamelle sono state assimilate a tratti di retta generati dall'intersezione della linea tracciata sull'immagine e l'immagine stessa. Il Diametro di Feret Massimo ha permesso di valutare esattamente la lunghezza di ogni singolo tratto, valutandolo come il diametro massimo della particella irregolare lungo l'orientamento di  $180^{\circ}$ .

Questo metodo ha permesso di analizzare la grandezza delle lamelle presenti nelle microstrutture derivante da tutti i trattamenti termici oggetti di studio.

Per ciascuna microstruttura sono state analizzate 10 immagini: per la microstruttura as-built, HT 1 e HT 2, poiché la microstruttura è molto fine, è stato necessario acquisire le immagini dal microscopio elettronico con un ingrandimento di 10000x; per i restanti trattamenti, avendo una microstruttura lamellare molto più grande le immagini sono state prese al microscopio ottico ad alto ingrandimento (dai 200x ai 1000x); valutato lo spessore di ogni singola lamella si è poi valutato un valore medio tramite un foglio di calcolo Excel.

### **3.5.3.2 Calcolo della grandezza dei grani**

Le proprietà meccaniche dei metalli mostrano una correlazione con le dimensioni microstrutturali, in particolare con il valore medio della grandezza del grano. Gli studi di Hall e Petch<sup>43</sup> hanno mostrato una relazione tra la dimensione dei grani e le proprietà

meccaniche dei metalli. In termini di resistenza meccanica, la relazione può essere espressa come segue (Equazione 3.1):

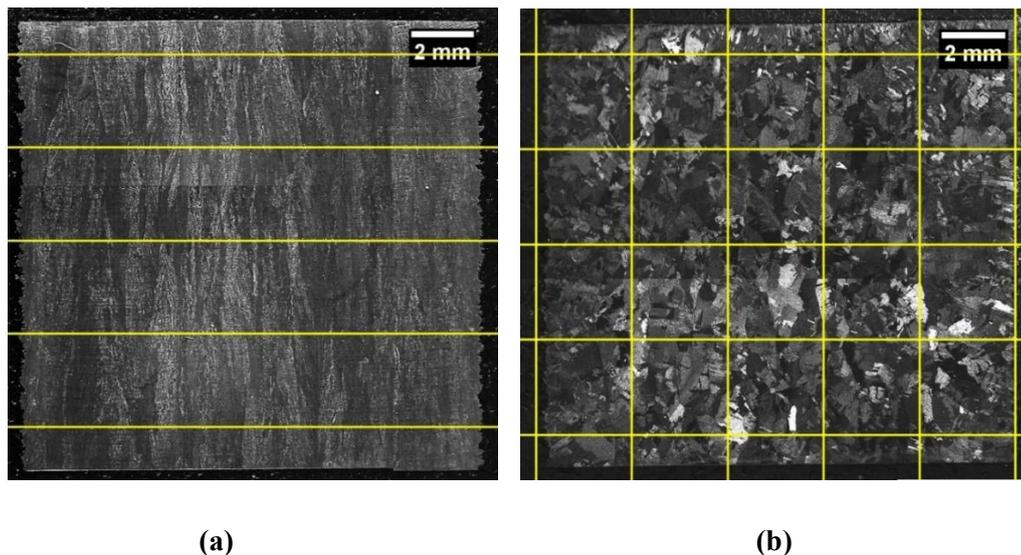
$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (3.1)$$

dove  $\sigma_0$  è una costante del materiale e rappresenta la tensione di inizio movimento delle dislocazioni;  $k$  è una costante dipendente dal materiale e  $d$  è la grandezza media del grano.

Si nota, dunque, che la relazione prevede il calcolo del diametro medio del grano del materiale. Nell'ambito dell'AM, però, è possibile osservare microstrutture caratterizzate da grani colonnari, dei quali risulta impossibile calcolarne la dimensione media.

Si è voluto comunque caratterizzare la morfologia dei trattamenti, procedendo alla valutazione della larghezza del grano lungo l'asse  $z$  di sviluppo del processo in macchina.

Questa analisi ha previsto l'acquisizione di immagini ad ingrandimenti 8x ottenute tramite lo stereomicroscopio per ciascun trattamento termico analizzato. Per poter valutare la larghezza media dei grani tramite un metodo semplice e immediato sono state ricavate rette parallele equidistanti e della stessa lunghezza perpendicolare all'asse di sviluppo del grano (Figura 3.19(a)). Per le strutture equiassiche sono state tracciate delle vere e proprie griglie con rette perpendicolari tra loro in modo da poter misurare sia la larghezza che l'altezza del grano e valutarne l'isotropia (Figura 3.19 (b)). La valutazione della grandezza del grano prevede la valutazione delle intersezioni dei grani con le rette tracciate e dividere questo valore per la lunghezza totale della retta.



**Figura 3.19: Valutazione della grandezza dei grani in struttura colonnare con rette perpendicolari alla direzione dei grani; (a) valutazione dei grani in strutture equiassiche tramite una griglia**

### 3.5.3.3 Diffrattometria a raggi-X

La diffrazione ai raggi X, più comunemente conosciuta come XRD (X-Ray Diffraction), è una tecnica di caratterizzazione superficiale, non distruttiva che permette di ricavare informazioni sul tipo di struttura cristallina del campione e sul suo stato superficiale (formazione di ossidi, transizioni di fase, ricristallizzazione).<sup>44</sup>

I raggi X sono radiazioni elettromagnetiche ad alta energia, aventi una lunghezza d'onda compresa fra  $10^{-9}$  e  $10^{-12}$  m. Quando una radiazione elettromagnetica interagisce con la materia possono avvenire una serie di fenomeni dipendenti dalle caratteristiche della radiazione (frequenza, lunghezza d'onda, vettore d'onda) e dalle proprietà ottiche dell'oggetto (struttura elettronica, plasmoni, eccitone, etc.).

Quello di nostro interesse è il fenomeno della diffrazione. La diffrazione è un complesso fenomeno di diffusione (o scattering) e interferenza originato dall'interazione di onde elettromagnetiche (raggi X) o particelle "relativistiche" (neutroni e elettroni) aventi appropriata lunghezza d'onda (dell'ordine dell'Ångstrom) con un reticolo cristallino.<sup>44</sup>

L'interazione di un'onda elettromagnetica con la materia avviene essenzialmente attraverso due processi di scattering che riflettono il dualismo onda-particella della radiazione incidente.<sup>44</sup>

- *scattering elastico*: i fotoni della radiazione incidente vengono deviati in ogni direzione dello spazio senza perdita di energia. Esiste dunque una precisa relazione fra radiazione incidente e radiazione diffusa per cui il processo viene definito coerente. Questo processo è alla base della diffrazione.
- *scattering non-elastico*: il fotone cede parte della sua energia; la radiazione diffusa risultante ha quindi lunghezza d'onda maggiore di quella incidente. Non essendoci alcuna relazione fra radiazione incidente e radiazione diffusa, questo tipo di scattering è definito incoerente. Questo fenomeno non dà luogo a processi di interferenza.

Bragg analizzò il fenomeno di riflessione dei raggi X supponendo che la riflessione avvenisse da parte di piani reticolari infinitamente estesi e semiriflettenti. Come è visibile nella Figura 3.20, i raggi X, incidendo sui piani cristallini paralleli anche sottostanti, vengono in parte riflessi e in parte trasmessi.

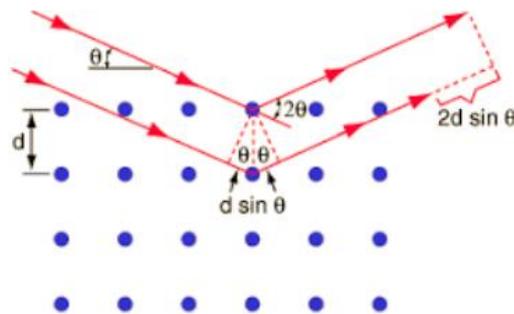


Figura 3.20: Schema identificativo della legge di Bragg<sup>44</sup>

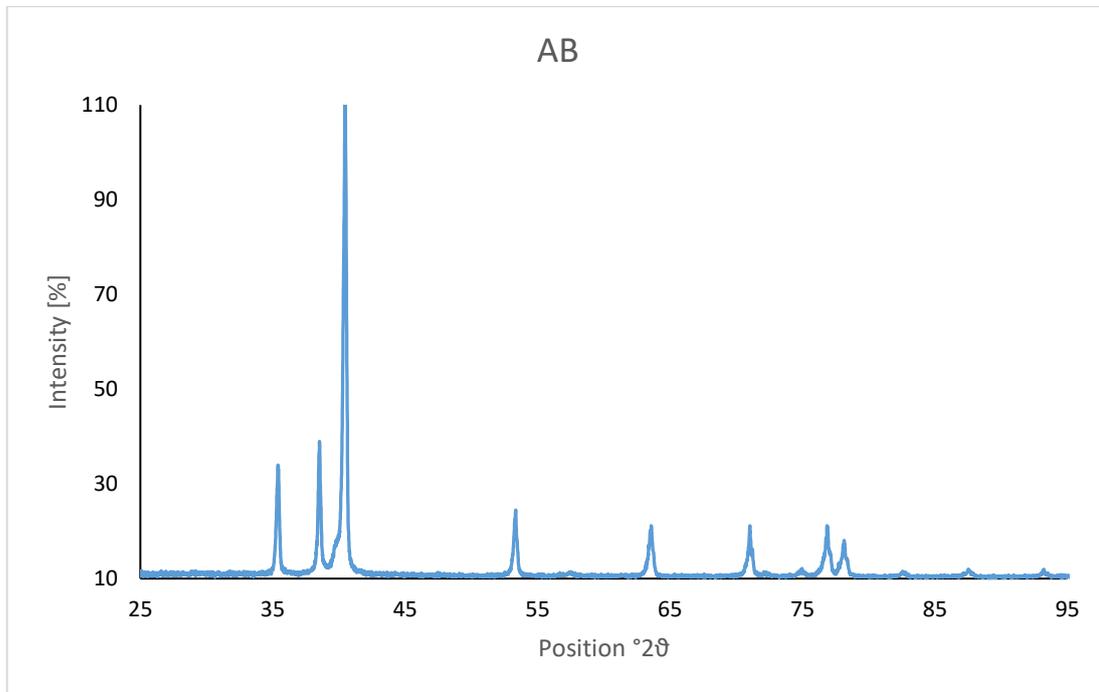
I diffrattometri di un impianto XRD sono basati proprio sulla legge di Bragg; l'Equazione 3.2 ne esprime la relazione:

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (3.2)$$

dove  $\theta$  è l'angolo che il fascio uscente forma con il piano cristallino;  $\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione;  $d$  è la distanza tra due piani adiacenti e  $n$  è un intero positivo.

La legge di Bragg asserisce che la direzione dei raggi diffratti dipende unicamente dal reticolo di traslazione, ovvero dai parametri della cella elementare, indipendentemente dagli atomi che essa contiene.<sup>44</sup>

Questa analisi porta all'ottenimento di un pattern di diffrazione o diffrattogramma, caratteristico per ciascun tipo di materiale. In Figura 3.21 viene mostrato il diffrattogramma di un provino as-built di Ti-6Al-4V sul piano xy.



**Figura 3.21: Pattern di Ti-6Al-4V di un provino as-built lungo il piano xy**

Esso rappresenta l'andamento della radiazione diffratta rispetto all'angolo di diffrazione ( $2\theta$ ). Ciascun picco rappresenta l'energia diffratta da una particolare fase presente nel materiale; esso è caratterizzato da un preciso angolo di diffrazione, da una sua intensità che da un suo profilo che dipendono dalla quantità presente di quella particolare fase. Sull'asse delle ascisse viene valutata anziché l'intensità effettiva misurata, quella percentuale; essa viene normalizzata al 100% poiché i valori effettivi dipendono dalla prova effettuata. Per poter, dunque, fare un confronto tra più pattern è opportuno rapportarli tutti allo stesso valore massimo.

Dal diffrattogramma si possono ricavare particolari informazioni sulla microstruttura del materiale. In particolare, la posizione angolare ci permette di conoscere le fasi presenti, la cui abbondanza e orientazione dipende dall'intensità dei picchi; il profilo dei picchi è invece legato alla cristallinità, al disordine e alla dimensione dei grani.

L'analisi e il confronto dei pattern valutati per ciascun trattamento termico permettono di valutare:

- l'abbondanza della fase  $\beta$  tra un trattamento e l'altro individuando tutti i picchi presenti;
- la presenza di martensite nella microstruttura confrontando l'ampiezza dello stesso picco preso da diversi pattern: più è ampio il picco maggiore sarà la presenza di martensite poiché questa ne deforma il reticolo cristallino.

Da un confronto dello stesso picco su microstrutture differenti è anche possibile valutare la presenza quantitativa di martensite nella microstruttura.

### **3.5.3.4 Prove di microdurezza Vickers**

In metallurgia con il termine *durezza* s'intende la capacità di un materiale a non farsi scalfire o penetrare dall'azione di corpi esterni.<sup>45</sup>

Le prove di durezza si dividono in:<sup>45</sup>

- Prove per penetrazione statica: utilizzate prevalentemente per le prove di durezza di metalli. Il carico di prova viene applicato in modo uniforme per un tempo minimo prescritto dalle norme.
- Prove per penetrazione dinamica: il carico di prova viene applicato in maniera istantanea alla massima intensità. Il provino viene quindi esposto a una sollecitazione d'urto.

In funzione delle dimensioni del provino si parla di:<sup>45</sup>

- Prove di macrodurezza (Brinell, Vickers o Rockwell), quando l'impronta provocata dal penetratore, di massa e dimensioni definite, interessa un notevole volume di materiale. Essa sarà dunque di notevoli dimensioni, generalmente visibile ad occhio nudo. I carichi applicati sul penetratore variano da un minimo di 2 N ad un massimo di 30 KN. Esse
- Prove di microdurezza, (Vickers, Knoop), quando l'impronta provocata dal penetratore interessa un piccolissimo volume di materiale. L'impronta è visibile solo

con un microscopio a forte ingrandimento. I carichi applicati sul penetratore sono normalmente inferiori a 2 N.

In questo lavoro di tesi si farà riferimento a prove di microdurezza.

Lo scopo della prova di durezza è quello di misurare la resistenza superficiale che un materiale oppone alla penetrazione di un corpo più duro.

Le prove di durezza convenzionali hanno i seguenti vantaggi:<sup>45</sup>

- Non richiedono campioni di prova in quanto si può eseguire la prova direttamente sul pezzo.
- Non distruggono e, generalmente, non alterano il pezzo o la parte di questo sottoposta alla prova.
- Si eseguono con rapidità e con strumentazione semplice da utilizzare.

Le tipologie di prove di durezza che maggiormente vengono utilizzate nelle diverse applicazioni sono le seguenti: Brinell (HB), Rockwell (HRC-HRB), Vickers (HV) e Knoop. Esse si differenziano tra loro in funzione dell'impronta lasciata dal penetratore sulla superficie del provino, per il carico applicato, nonché per la tecnica di rilevamento della dimensione dell'impronta lasciata sul campione.

- La prova Brinell viene usato in prevalenza per materiali teneri, quali acciai dolci, ottoni e leghe leggere.

Questo metodo utilizza un penetratore sferico, di acciaio temprato o di metallo duro; esso penetra la superficie del provino per un certo intervallo di tempo, con una forza prestabilita.

Definito  $D$  il diametro del penetratore sferico, affinché la prova sia valida il diametro dell'impronta deve rientrare nel range di  $0,2 D-0,5 D$ . Per quanto riguarda il carico, esso deve essere scelto in relazione al diametro del penetratore e al materiale preso in esame. Il carico massimo deve essere raggiunto gradualmente e mantenuto per un tempo variabile da 10 a 15 secondi. Lo spessore del pezzo in prova deve essere almeno 8 volte la profondità dell'impronta.<sup>45</sup>

- La prova Rockwell è molto utilizzata per la sua praticità e immediatezza di lettura. Questa prova consiste nel far penetrare in due tempi la superficie del materiale

con un penetratore che può essere di forma sferica d'acciaio (scala HRB) o conica di diamante (scala HRB) sul quale è applicato un carico. La durezza Rockwell misura l'aumento residuo della profondità di penetrazione dopo la rimozione del carico.<sup>45</sup>

○ La prova Knoop viene utilizzata molto nell'ambiente statunitense per valutare le microdurezze. Il penetratore in diamante presenta forma piramidale con base a romboidale. È una prova molto rapida ed è possibile eseguirla anche su materiali fragili, sottili o che sono stati induriti superficialmente.<sup>45</sup>

La prova di nostro interesse è la prova di microdurezza Vickers.

Questa prova ha il merito di perfezionare la prova Brinell in quanto ha un campo di applicazione illimitato per durezza e spessore del materiale, senza necessità di cambiare penetratore ma solo variando il carico.

Il valore di durezza Vickers calcolato risulta essere indipendente dal carico applicato sul penetratore poiché esso è legato unicamente all'impronta lasciata dal penetratore.

La prova, però, presenta la necessità di una finitura della superficie del campione molto accurata e può essere calcolata per un limitato volume di materiale interessato. Ciò comporta la diminuzione della lunghezza delle diagonali con aumento della dispersione dei risultati.

Questa prova si esegue tramite un penetratore piramidale a base quadrata in diamante, sul quale viene applicato un carico  $F$ : al termine si rileva la lunghezza delle due diagonali lasciate dal penetratore sulla superficie del pezzo e si ricava la diagonale media. Con la prova Vickers si ottengono risultati comparabili a quelli ottenuti con la prova Brinell. Il valore della durezza Vickers può essere espresso tramite l'Equazione 3.3:

$$HV = 1,854 \frac{F}{d^2} \quad (3.3)$$

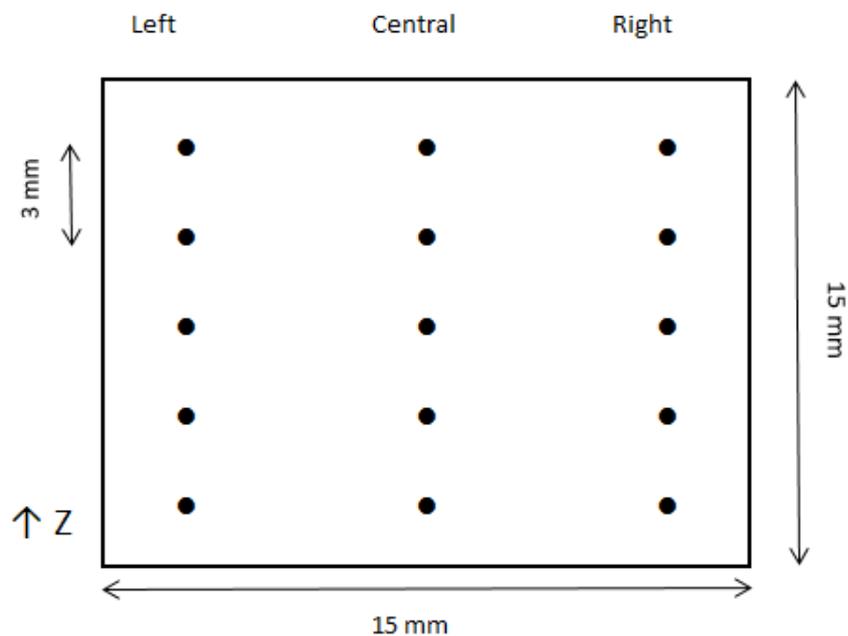
dove  $F$  è il carico di prova espresso in Kg e  $d$  è la diagonale media dell'impronta.

Durante la prova il penetratore deve essere portato sulla superficie del pezzo in maniera perpendicolare, senza oscillazioni, vibrazioni o urti. Per essere valida, la prova deve essere effettuata su un provino alto almeno 1,5 volte la diagonale dell'impronta lasciata dal penetratore. La superficie analizzata deve essere liscia e libera da qualsiasi impurità.

La distanza di un'impronta dal bordo o dal centro di un'altra impronta deve essere di almeno 4 volte la diagonale media dell'impronta.<sup>45</sup>

L'analisi della durezza ha previsto il calcolo per tutti i trattamenti termici eseguiti, nonché del materiale as-built, sul piano lungo la direzione di sviluppo del job in macchina (z).

Dalla Figura 3.22 è possibile osservare come è stata eseguita la prova.



**Figura 3.22: Distribuzione dei punti individuati dal micrometro per l'esecuzione della prova di microdurezza Vickers**

Per ciascuno dei provini analizzati sono state svolte in totale quindici misurazioni distribuite su tre rette parallele lungo la direzione z.

È stato utilizzato un carico di prova di 300gF mantenendolo sulla superficie del materiale per la durata di 15 s.

In Figura 3.23 viene mostrato il durometro utilizzato e il posizionamento del provino durante la prova.



**Figura 3.23: Durometro utilizzato per la prova di microdurezza Vickers e posizionamento del provino nello strumento**

## 4. Presentazione dei risultati

### 4.1 Analisi della porosità

La prima analisi effettuata è stata la valutazione della porosità presente sulle sezioni di taglio dei provini oggetto di studio di questo lavoro di tesi. Il valore medio ottenuto è stato considerato rappresentativo del singolo provino ed ha influito sul valore medio dell'intero campione, come verrà descritto in seguito. Come descritto precedentemente, i provini del JOB 2 sono stati ricavati da parallelepipedi, successivamente tagliati e dai quali sono stati ottenuti i provini. Si è voluto valutare se fosse presente un trend della porosità lungo l'altezza dello stesso provino o se ci fossero variazioni sensibili della porosità media alle differenti altezze o tra diversi provini.

In Tabella 4.1 vengono mostrati i valori medi della percentuale di porosità presente nei provini analizzati.

**Tabella 4.1: Valori medi delle percentuali di porosità presenti nei provini analizzati**

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>
<b>Porosity</b>					
<b>average</b>	0,255	0,122	0,172	0,154	0,158
<b>[%]</b>					

Valutando l'andamento delle porosità sia lungo l'altezza del singolo campione, che ad uguali altezze di campioni differenti, non è stato individuato alcun trend che potesse giustificare l'influenza della piattaforma.

A titolo di esempio vengono di seguito riportati i valori medi della porosità calcolata sui cubetti ricavati dal campione B ed E. I due provini presentano valori di porosità simili, come evidenziato in Tabella 4.1, ma il trend lungo i due campioni risulta essere crescente per C e decrescente per B come illustrato in Figura 4.2.

	B	E
1	0,1434	0,104
2	0,1273	0,1405
3	0,1158	0,1493
4	0,1032	0,2402
5	NOT USED	NOT USED

Figura 4.1: Valori medi di porosità valutati sul campione B

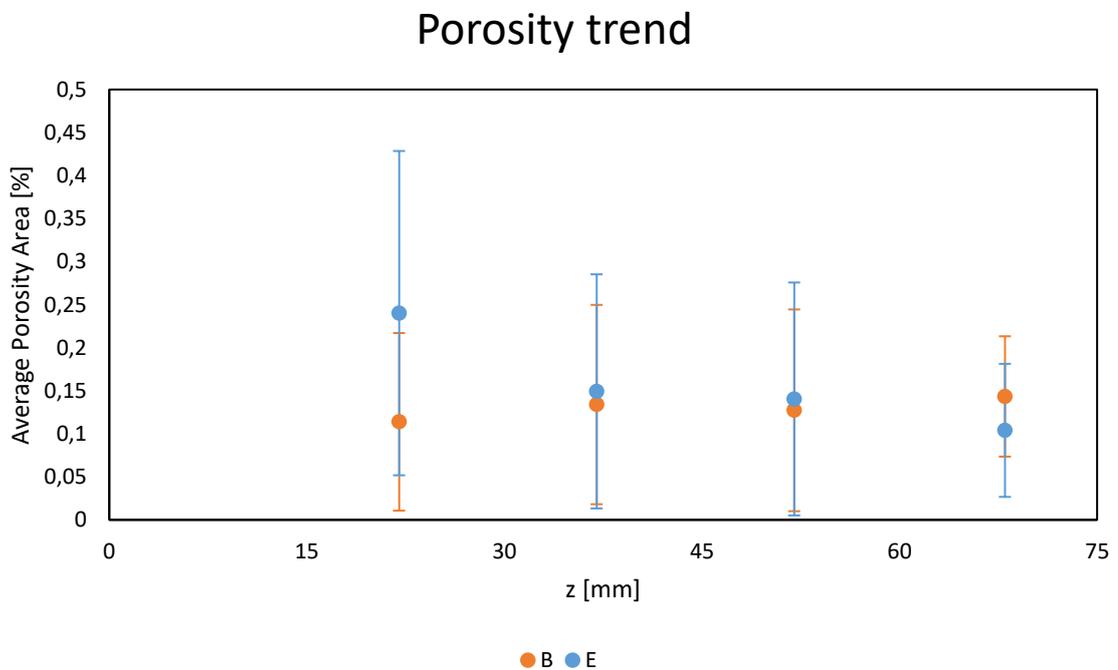


Figura 4.2: Andamento delle porosità lungo i campioni B ed E

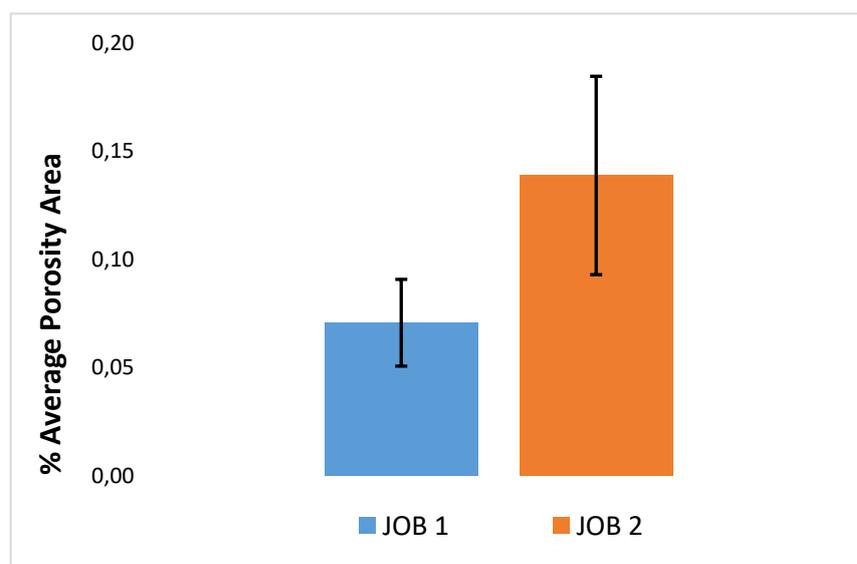
In Figura 4.2 vengono rappresentati graficamente i valori medi dei singoli cubetti posti alle diverse altezze lungo z: in tal modo è possibile valutare l'andamento del valore medio della porosità lungo l'altezza del parallelepipedo. Si noti che, fino ad una certa altezza, prossima ai 15mm non sono state eseguite misurazioni perché quella parte di volume risente della presenza della piattaforma: la misurazione può essere approssimata in corrispondenza della mezzera dei singoli cubetti. È possibile notare una barra d'errore

alquanto estesa per tutti i valori medi considerati, ciò è giustificato dalla presenza locale di pori molto grandi che ne alterano il valor medio.

Dai trend illustrati si deduce che non esiste alcuna correlazione tra i trend dei due parallelepipedi, per cui non si può constatare con certezza che la porosità sia stata influenzata dalla piattaforma o dalla minore durata in macchina per gli strati più in alto. Per questo motivo, la porosità media dei singoli cubetti non mostra un interesse sul valore locale ma ciascun valore concorre al calcolo del valore medio della porosità dei due job utilizzati in questo lavoro.

Sotto questo punto di vista è possibile asserire che la variabilità del valore si è dimostrata fortemente influenzata dal job di provenienza del provino, motivo per cui è possibile stabilire che il primo fattore determinante, al fine della caratterizzazione del materiale, è proprio il processo di sviluppo del componente in macchina. Molteplici sono i fattori che condizionano la realizzazione di un componente durante il processo EBM: posizione sulla piattaforma, inclinazione rispetto all'asse di lavoro, la complessità geometrica, la permanenza del pezzo in macchina e la strategia di scansione valutata per il componente in oggetto. Dal momento che tutti questi parametri avrebbero aggiunto nuove variabili alla caratterizzazione della lega, non sono state prese in considerazione in questo lavoro di tesi.

I risultati visibili in Figura 4.3 sono dunque i valori medi e le corrispettive variazioni standard delle porosità dei campioni analizzati.



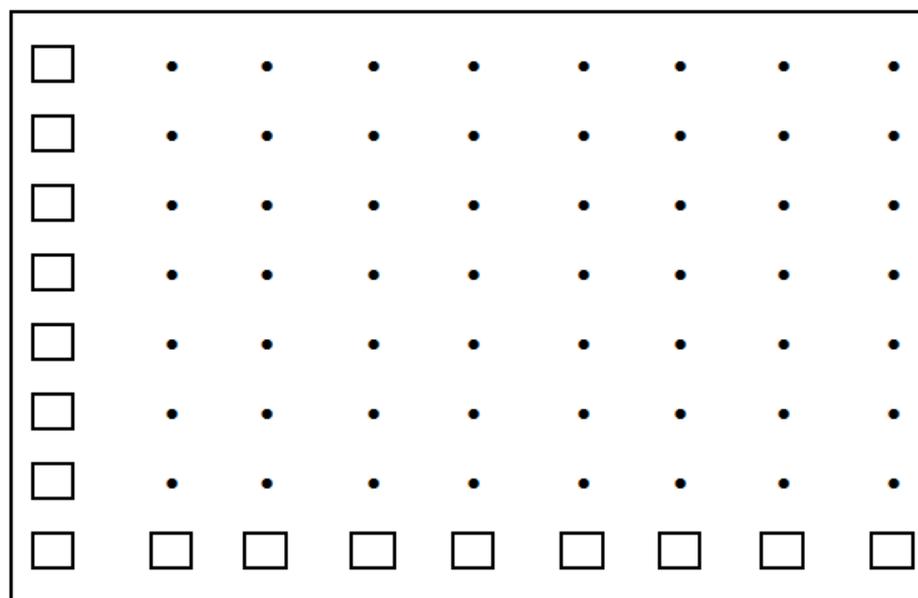
**Figura 4.3: Valori medi delle porosità calcolate sui due diversi job**

È facilmente deducibile come il JOB 2 presenti valori di porosità più elevati. Ottenuta questa discrepanza tra i due job e valutato un livello di porosità abbastanza elevato per il JOB 2, si è ritenuto necessario realizzare una mappa della sezione di un provino random proveniente dal suddetto job, in modo da valutare come la porosità si distribuisca sulla superficie.

La mappa è stata realizzata sul provino A3; la scelta del parallelepipedo è stata casuale ma si è scelta una posizione intermedia rispetto alla piattaforma di lavoro in modo che la porosità non venisse influenzata dai parametri legati al job che, come precedentemente affermato, presentano una certa influenza su di essa.

Come illustrato nel capitolo precedente, la realizzazione della mappa ha previsto l'acquisizione di 72 immagini.; ciò ha permesso di valutare i valori medi di porosità di una superficie più ampia dello stesso provino e di valutarne dunque la distribuzione.

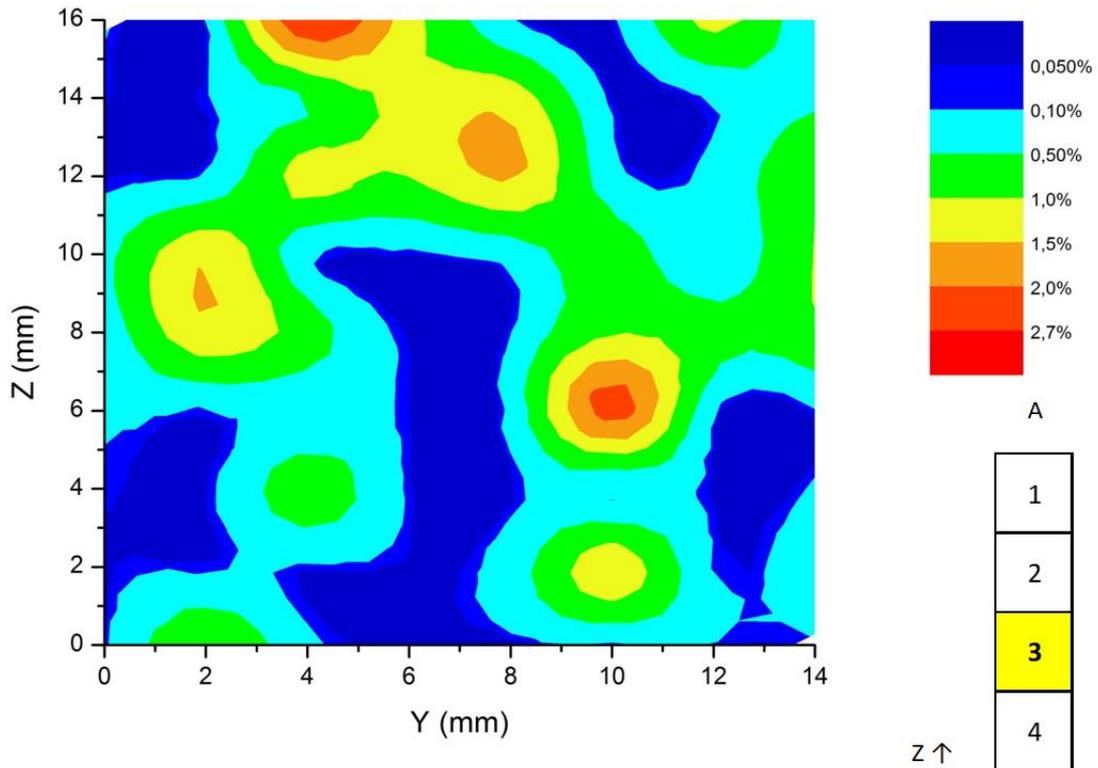
Di seguito, in Figura 4.4 viene illustrata la superficie analizzata dalla mappa. Le immagini acquisite tramite il microscopio ottico all'ingrandimento di 100x ricoprono ognuna una superficie di 0,17 mm<sup>2</sup>; poiché la superficie del cubetto equivale a circa 225 mm<sup>2</sup>, utilizzando 72 immagini si è riusciti ad analizzare il 5% della superficie totale.



**Figura 4.4: Disposizione delle 72 immagini acquisite sul provino A3**

I risultati ottenuti rispecchiano i valori medi globali dell'intero job.

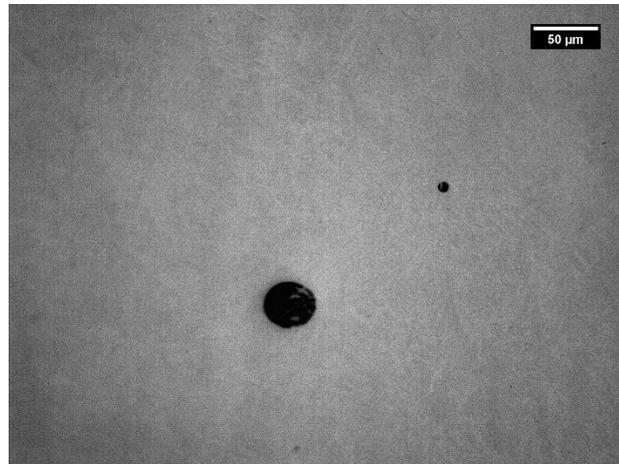
In Figura 4.5 è possibile osservare la mappa realizzata.



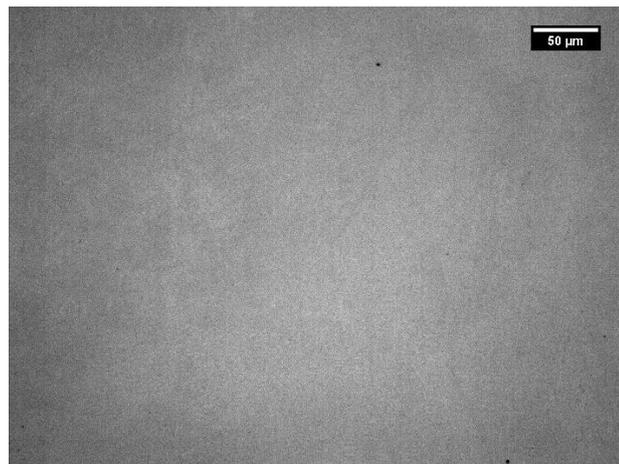
**Figura 4.4: Mappa di porosità del provino A3 proveniente dal JOB 2**

Osservando la Figura 4.5 è possibile notare come siano presenti zone del tutto prive di porosità (le zone blu valutano un valore inferiore allo 0,05%) distribuite sia nella parte centrale che sui bordi laterali; accanto ritroviamo porosità localizzate che raggiungono anche il 2,7%. È proprio a causa di queste che le barre di errore dei valori medi trovati (in Figura 4.3) risultano essere molto ampie.

In Figura 4.6 viene mostrato graficamente un immagine che apporta valore medio di porosità molto alto (Figura 4.5 (a)) e valori prossimi allo zero (Figura 4.5 (b)).



(a)



(b)

**Figura 4.5: Immagini di porosità localizzate (a) e di assenza di porosità (b)**

La realizzazione della mappa ha dato modo di comprendere come la distribuzione delle porosità non sia di fatto influenzata né dalla vicinanza dalla piattaforma, poiché non vi sono differenze significative tra la parte alta e bassa del provino, né dalla vicinanza dai bordi, la zona centrale non differisce sensibilmente con i bordi della superficie.

Di seguito è possibile osservare alcune micrografie (Figura 4.6, Figura 4.7 e Figura 4.8) utilizzate per il calcolo della porosità individuate sulle sezioni di taglio dei provini in modo da poterle valutare anche sotto l'aspetto qualitativo.

Osservando le Figure 4.6 e 4.7 è possibile notare una discreta visibilità della microstruttura nonostante non sia stato ancora fatto alcun attacco chimico. Ciò è legato al processo di lucidatura: l'utilizzo della soluzione abrasiva a base di silice ha di fatto attaccato la superficie.

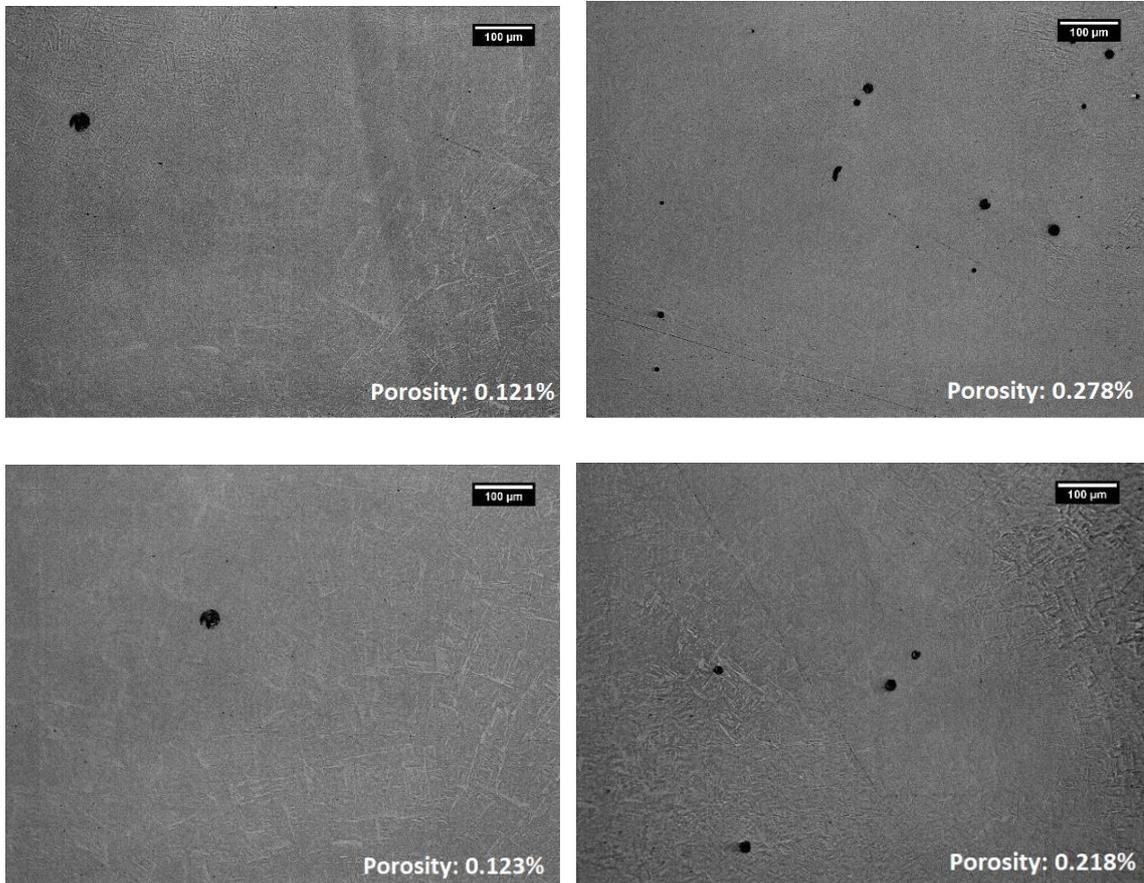
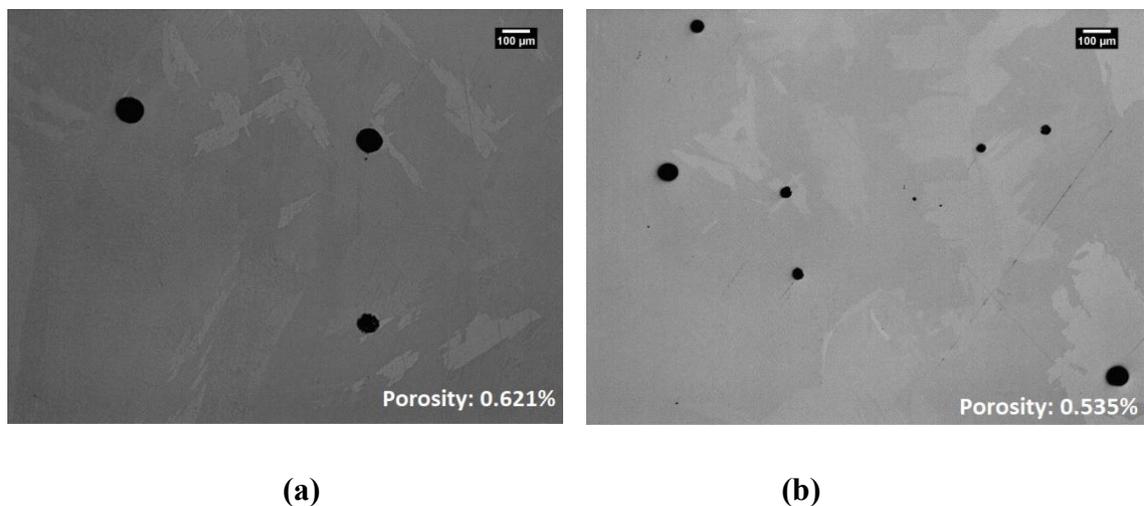
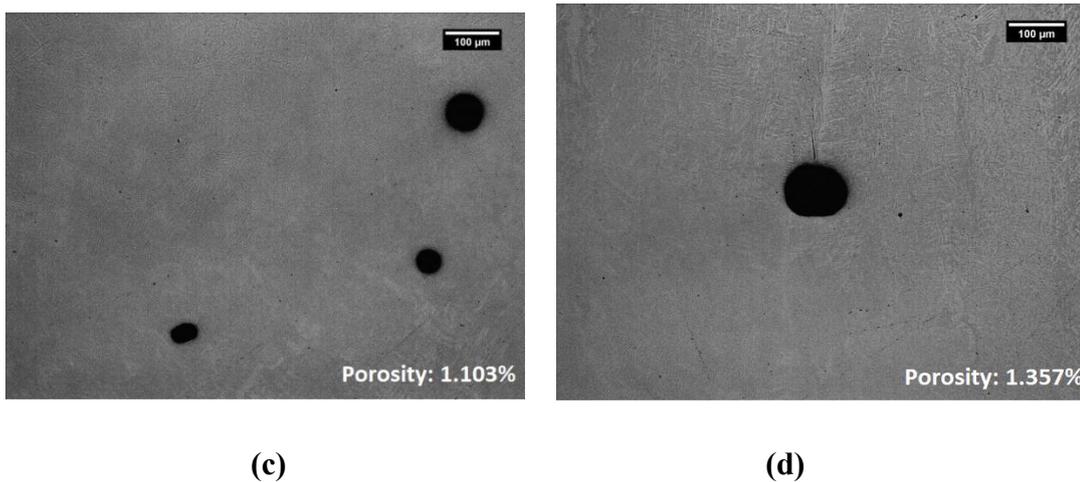


Figura 4.6: Superfici sezionate di alcuni provini cubici del JOB 1

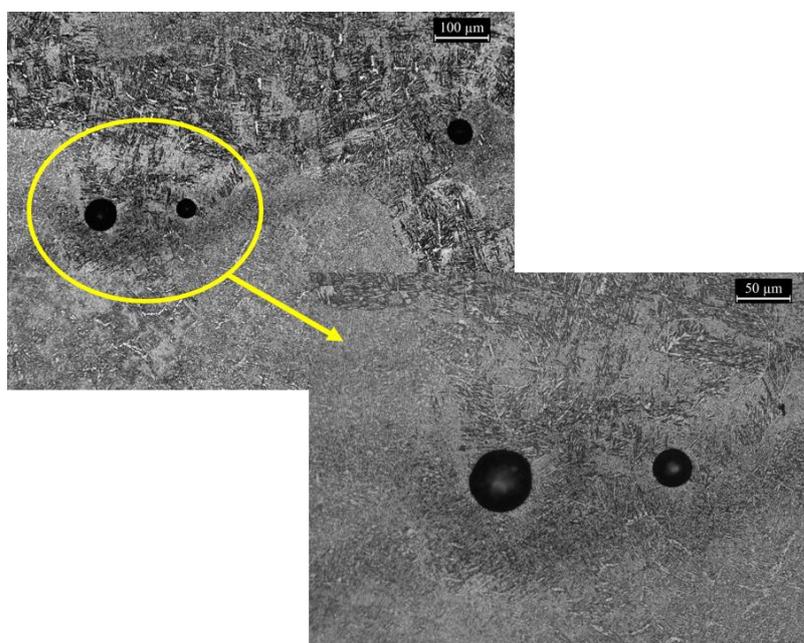


(a)

(b)



**Figura 4.7: Porosità Job 2 dei provini (a) C1 trattati con HT3, (b) D1 trattato con HT3, (c) C3 trattato con HT2 e (d) E3 trattato con HT2.**



**Figura 4.8: Ingrandimento porosità presenti nel provino C3 trattato con HT2**

Si noti come, in entrambi i casi, le porosità siano molto sferiche, indice di presenza di gas intrappolati e non di problemi durante il processo: non sono infatti state individuate porosità irregolari riconducibili a mancata o parziale fusione.

Osservando le porosità dei due diversi job si è dedotto che:

- i provini realizzati nel JOB 1 presentano zone pressoché esenti da porosità, e zone, soprattutto vicino la parte periferica del provino, in cui i pori sono frequenti, ma con dimensioni massime di circa 20 µm;

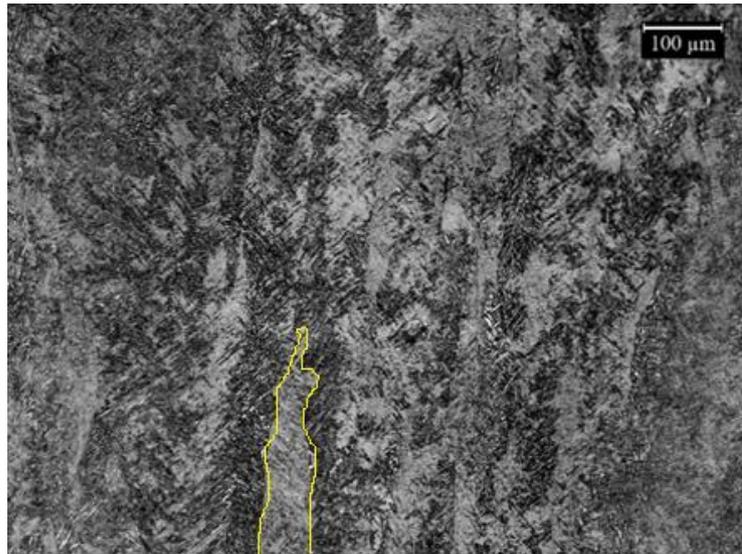
- i pori presenti nei provini del JOB 2 sono, al contrario, distribuiti uniformemente su tutta la cross-section, presentando in alcuni casi dimensioni massime anche superiori ai 50  $\mu\text{m}$ . La presenza locale di pori molto grandi ha influenzato enormemente l'analisi della porosità. Dalla deviazione standard valutata sull'intero JOB 2 e da quelle visibili sui diversi cubetti dei parallelepipedi B ed E di Figura 4.2, è possibile constatare quanto la presenza locale di pori molto grandi abbia influenzato la barra di errore. Poiché la presenza di questi pori è stata inevitabile nell'acquisizione delle immagini da analizzare, si è reso necessario tenerne in considerazione nella valutazione della porosità.

## 4.2 Osservazione della microstruttura

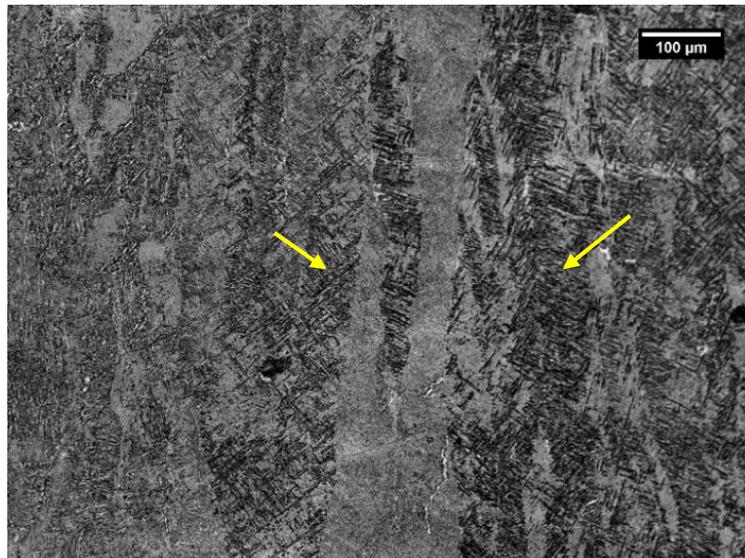
I provini oggetto di studio sono stati ottenuti tramite processo EBM. Come precedentemente descritto, questa tecnologia porta a fusione le polveri della lega tramite un fascio di elettroni: il materiale è soggetto dunque ad un surriscaldamento rapido fino a temperature superiori a quella di fusione (circa 1660°C), per poi solidificare in altrettanto breve tempo. In accordo con la letteratura (Wang et al.<sup>46</sup>), i forti gradienti di velocità di raffreddamento generano una struttura composta da grani  $\beta$  colonnari, che si estendono lungo l'asse di sviluppo del job, e una struttura  $\alpha+\beta$  molto fine, lamellare, accanto alla struttura di Widmanstätten. L'elevata velocità di raffreddamento porta inoltre anche in parte alla formazione della microstruttura metastabile martensitica. Vi è dunque la compresenza di più microstrutture mostrate nelle successive figure.

La Figura 4.9 mostra la microstruttura lungo la direzione perpendicolare alla piattaforma di lavoro della macchina (z): le immagini, ottenute al microscopio ottico, dopo attacco chimico, permettono di osservare la colonnarietà dei grani  $\beta$  (Figura 4.9 (a) è stato evidenziato un grano) e la tipica microstruttura martensitica (Figura 4.9 (b)).

Le osservazioni fatte sulla microstruttura as-built sono in accordo con gli studi portati avanti da Srinivasan Raghavan et al.<sup>35</sup>.



(a)



(b)

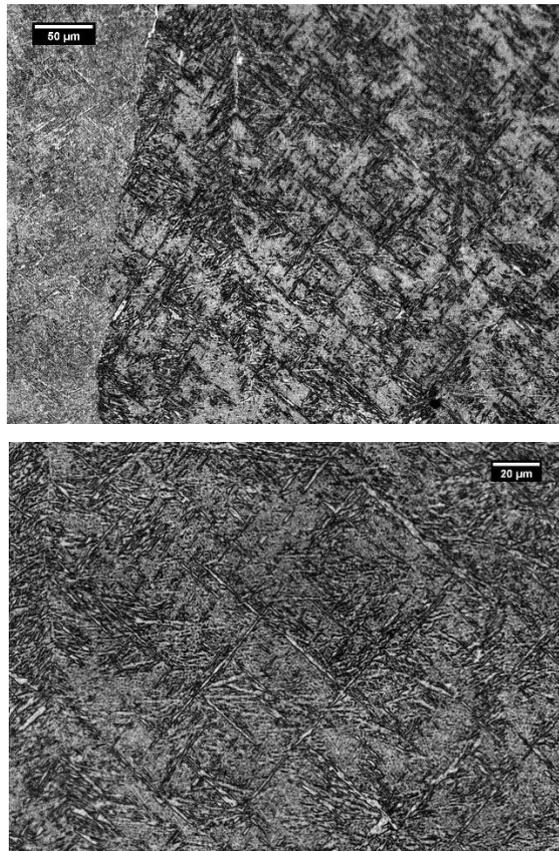
**Figura 4.9: Immagini al microscopio ottico della microstruttura della lega as-built: (a) visibile la colonnarietà dei grani; (b) le frecce indicano la martensite presente.**

Le caratteristiche della struttura martensitica metastabile sono ormai consolidate in letteratura; come mostra la Figura 4.10 acquisita dagli studi di A.Andrade et al.<sup>47</sup>, la struttura martensitica è caratterizzata da aghi paralleli inclinati di 90°. Nel caso studio, la struttura martensitica è stata ottenuta in seguito ad un trattamento sub  $\beta$ -transus seguito da tempra in acqua.



**Figura 4.10: Struttura martensitica del Ti-6Al-4V ottenuta tramite processo di tempra<sup>47</sup>**

In Figura 4.11 viene mostrata struttura martensitica della lega analizzata, perfettamente in accordo con quella osservata in Figura 4.10.



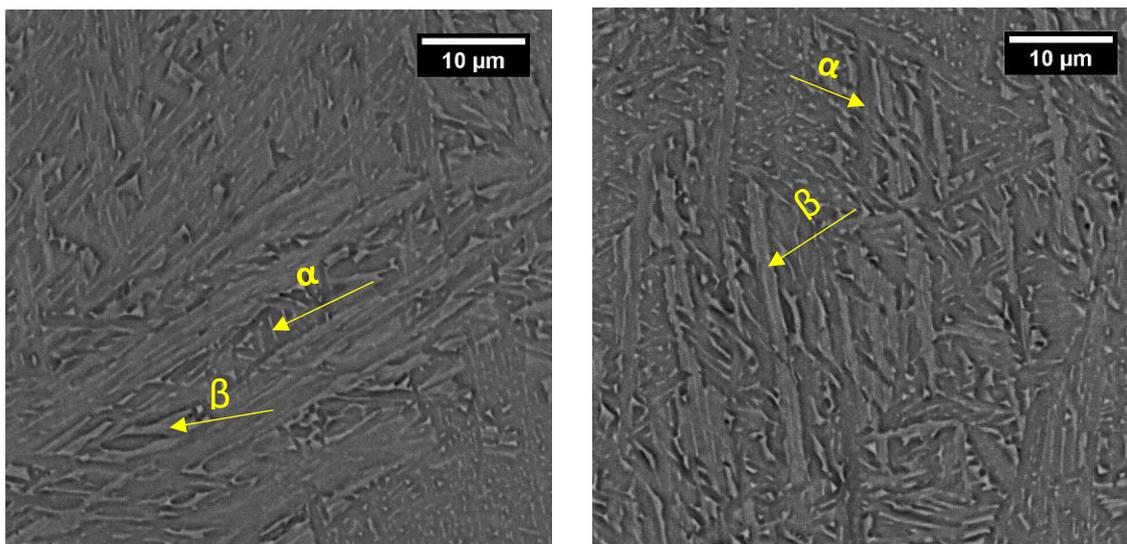
**Figura 4.11: Martensite presente nella microstruttura as-built osservata a due ingrandimenti differenti**

Come precedentemente descritto, l'osservazione della struttura as-built ha permesso di osservare più tipologie di microstrutture.

Se la colonnarietà dei grani è osservabile ad ingrandimenti non molto elevati, per caratterizzare la microstruttura lamellare e Widmanstätten  $\alpha+\beta$ , si è reso necessario l'utilizzo del microscopio elettronico: il rapido raffreddamento non ha dato modo alle lamelle di svilupparsi, per cui esse assumono dimensioni piuttosto ridotte.

Nell'osservazione di immagini acquisite sia con il microscopio ottico che con quello elettronico è opportuno fare una precisazione per meglio comprendere le immagini. Se nel microscopio ottico le particelle  $\alpha$  appaiono di colore chiaro e quelle  $\beta$  di colore scuro, le immagini acquisite al microscopio elettronico presentano caratteristiche inverse, perché diversa è la metodologia di acquisizione delle immagini. Le zone più scure corrispondono a atomi più pesanti, viceversa per le zone chiare. Tutto ciò influenza l'osservazione delle due fasi presenti nella lega:  $\alpha$  e  $\beta$ . È noto che la fase  $\alpha$  sia più ricca in Al perché questo è un  $\alpha$ -stabilizzante; al contrario la fase  $\beta$  è ricca di vanadio perché  $\beta$ -stabilizzante. I due leganti Al e V sono caratterizzati da numeri atomici e quindi da masse diverse: l'alluminio risulta più leggero e con numero atomico inferiore rispetto al vanadio. Ciò comporta una maggiore interazione delle particelle  $\alpha$  con gli elettroni emessi dal microscopio e di conseguenza la fase  $\alpha$  assume colorazione più scura rispetto alla fase  $\beta$ .

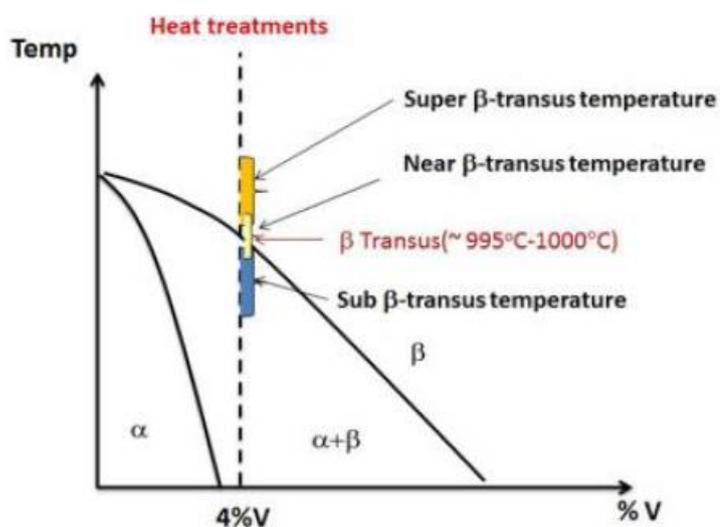
Quanto descritto è visibile in Figura 4.12 in cui è possibile osservare le fasi  $\alpha$  (più scure) e  $\beta$  (più chiare): esse si presentano come lamelle irregolari, dallo spessore variabile molto piccolo. Quest'ultimo, come verrà trattato in seguito, influisce profondamente sulle proprietà meccaniche del materiale per cui risulta essere un dato molto importante da valutare.



**Figura 4.12: Immagini al microscopio elettronico della microstruttura della lega as-built: le lamelle  $\alpha$  di colore più scuro, quelle  $\beta$  più chiare.**

Come precedentemente analizzato, i trattamenti termici utilizzati sulla lega Ti-6Al-4V, possono essere suddivisi in funzione della temperatura raggiunta. Questa classificazione permette di identificare le differenti microstrutture ottenibili e le proprietà da essa conferite, in funzione delle diverse condizioni del trattamento termico.

In Figura 4.13 è riportata nuovamente questa suddivisione in modo da rendere più agevole la comprensione delle microstrutture ottenute dai trattamenti elencati in Tabella 3.2.



**Figura 4.13: Rappresentazione grafica dei trattamenti termici eseguibili sulla lega Ti-6Al-4V<sup>35</sup>**

Di seguito si osservano le diverse microstrutture, correlandole alla temperatura raggiunta durante il trattamento.

#### 4.2.1 Trattamenti termici sub $\beta$ -transus

I trattamenti termici sub  $\beta$ -transus avvengono in corrispondenza di temperature al di sotto della  $\beta$ -transus; rientrano in questa categoria i trattamenti: HT 1, HT 2, HT 3 e HT 6. Sottoponendo i provini a queste temperature, si assiste ad un incremento progressivo della percentuale di fase  $\beta$  presente. Se infatti si fa riferimento al diagramma di stato del titanio al 6% di Al, in corrispondenza del 4% di V, è possibile osservare che, innalzando la temperatura, ci si avvicina alla curva limite della zona monofasica  $\beta$ , aumentando di fatto la fase  $\beta$  presente. Ciò viene dimostrato e calcolato tramite la regola della leva; essa infatti permette di valutare le quantità delle due fasi presenti in condizioni di equilibrio termodinamico. Il metodo prevede di tracciare una linea orizzontale passante per la temperatura di interesse, fino ad incontrare le linee limite del campo bifasico. La linea verticale, caratteristica della lega divide quella orizzontale in due parti le cui lunghezze sono inversamente proporzionali alle quantità delle due fasi presenti.<sup>48</sup> Tramite questo metodo grafico, visibile in Figura 4.14, è possibile calcolare la percentuale di fase  $\beta$  presente alle diverse temperature, all'equilibrio.

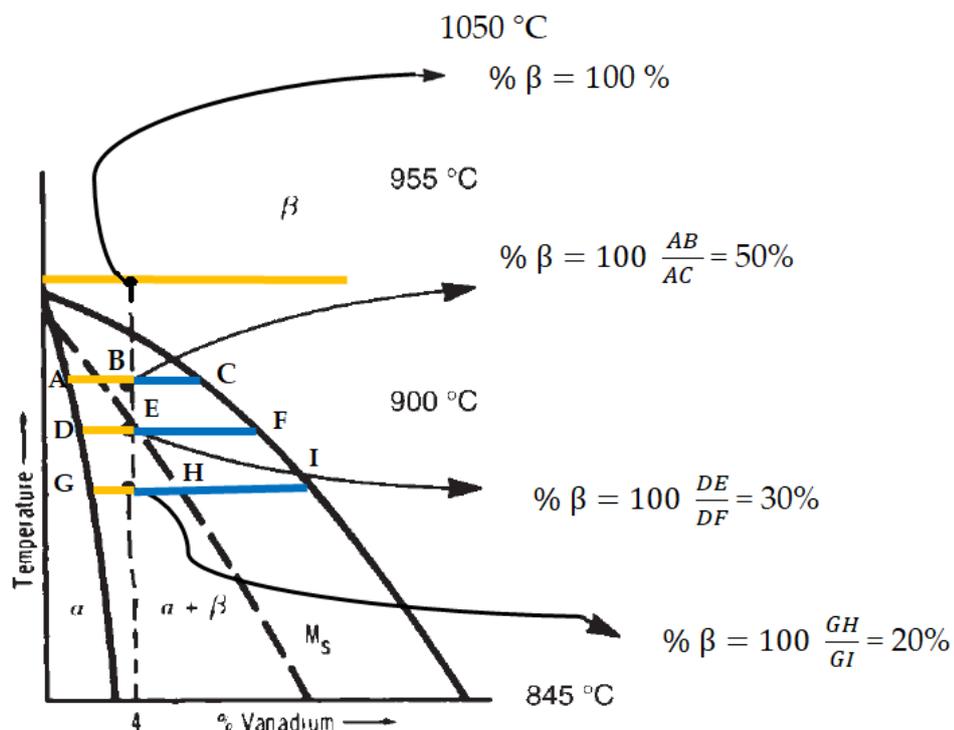


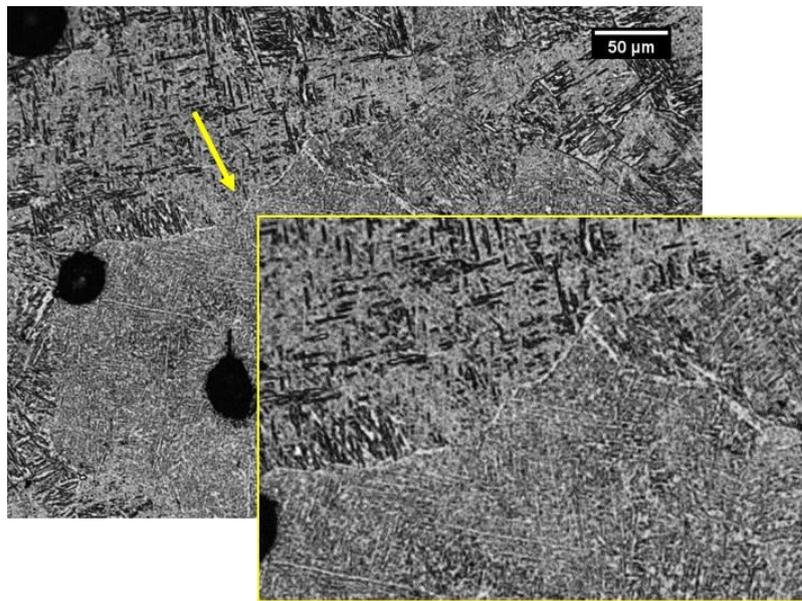
Figura 4.14: Esplicazione grafica della regola della leva all'interno della zona bifasica

$\alpha+\beta$ <sup>20</sup>

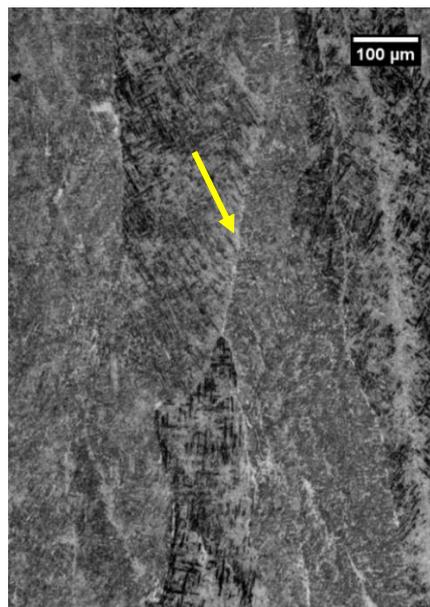
È facilmente osservabile come il tratto arancione definito in Figura 4.14 cresca all'aumentare della temperatura, incrementando la percentuale della fase  $\beta$ .

Da un punto di vista morfologico, questi trattamenti non vedono un aumento sensibile della dimensione dei grani  $\beta$ ; essa è infatti limitata dalla presenza della fase  $\alpha$  a bordo di grano (GB- $\alpha$ ).

In Figura 4.15 è possibile osservare la fase  $\alpha$  a bordo di grano sia sul piano xy (Figura 4.15 (a)), in cui non si valuta la colonnarità dei grani, che sul piano yz (Figura 4.15 (b)).



(a)

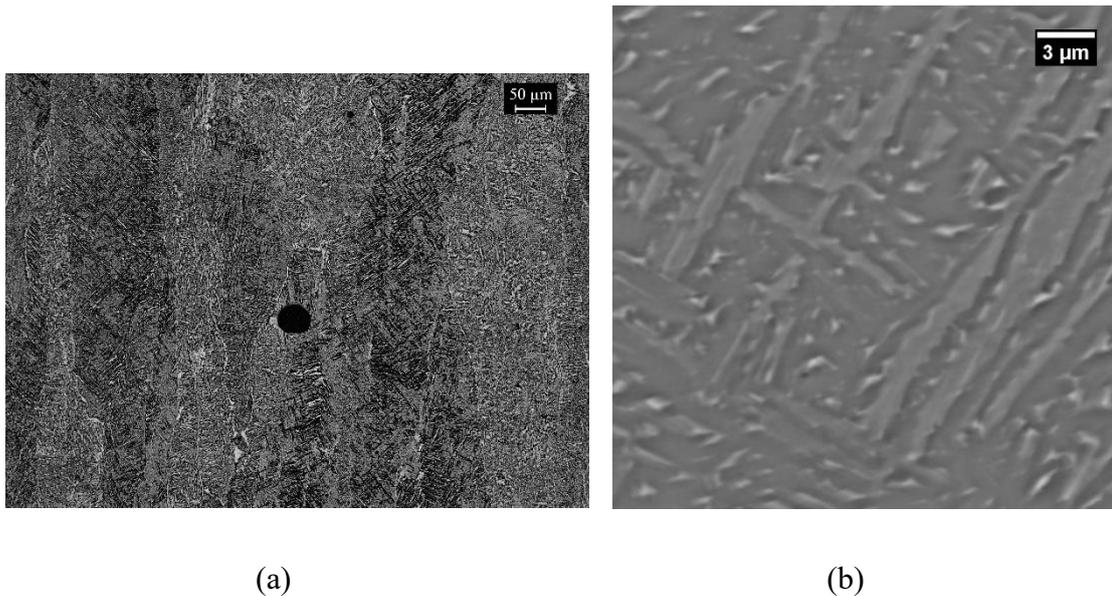


(b)

**Figura 4.15: Le frecce mostrano la fase  $\alpha$  a bordo grano nel piano xy (a) e nel piano yz (b)**

Il trattamento HT 1 ha previsto un riscaldamento del provino fino alla temperatura di 680°C, il mantenimento per 4h e un successivo raffreddamento lento in forno.

Osservando la relativa microstruttura in Figura 4.16 è possibile comprendere come questo trattamento non provochi forti cambiamenti nella microstruttura iniziale as-built, infatti permangono i grani colonnari (Figura 4.16 (a)) e la struttura bifasica  $\alpha+\beta$  mista (Figura 4.16 (b)).



**Figura 4.16: (a) Immagine al microscopio ottico dopo HT 1; (b) immagine al microscopico elettronico della microstruttura bifasica  $\alpha+\beta$  mista**

Questo tipo di trattamento viene usualmente utilizzato per incrementare la resistenza a corrosione del Ti-6Al-4V prodotto tramite processi tradizionali. Dai risultati ottenuti, si intuisce che sul materiale as-built non conferisce nessuno effetto apprezzabile sulla microstruttura. Ciò è giustificato dal fatto che la temperatura raggiunta (680°C), molto più bassa della  $\beta$ -transus, seguita da un raffreddamento lento non altera le fasi presenti nella microstruttura as-built.

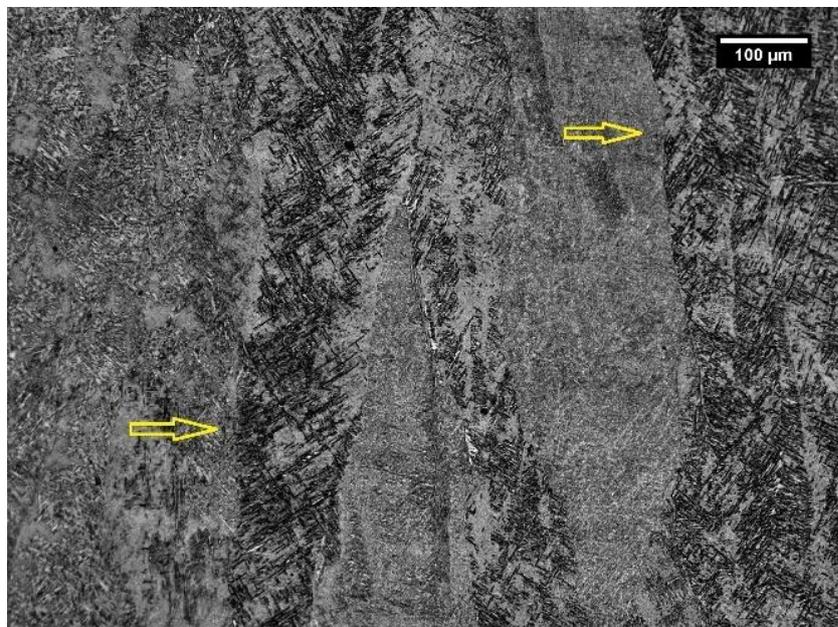
Dal punto di vista microstrutturale le condizioni as-built e post trattamento HT1 risultano essere molto simili. Ciò, però, non comporta necessariamente un comportamento meccanico anch'esso simile. Vi sono difatti molteplici fattori che lo influenzano, primo fra tutti il diverso job di realizzazione dei provini di questi due casi. Come già descritto i provini utilizzati per il trattamento HT1 provengono da un altro job che può differire in parametri di processo, tra cui molto influente la temperatura in macchina, e nella durata.

Inoltre, non bisogna sottovalutare gli effetti che tensioni residue, formatesi durante il job, o difetti reticolari possono avere sulle proprietà meccaniche.

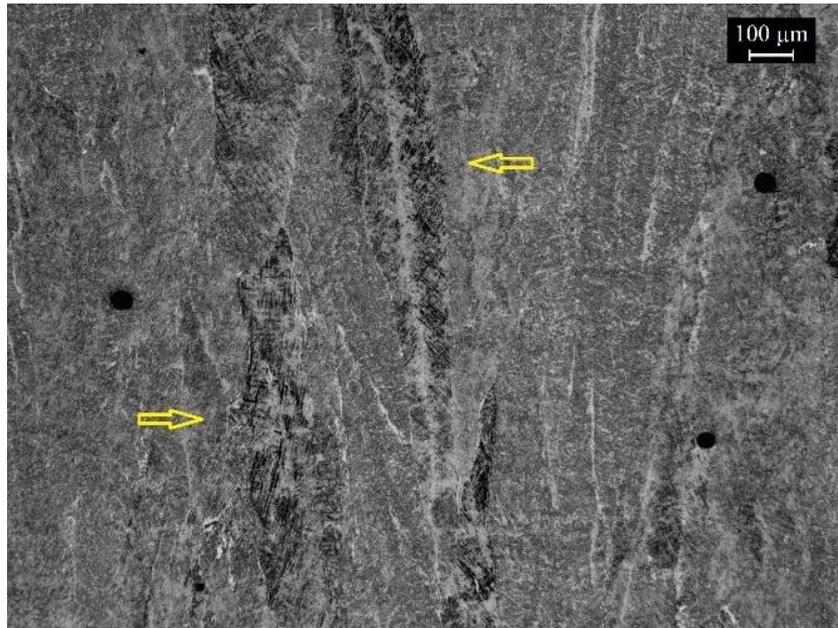
Se sottoporre i provini as built al trattamento HT1 non ha avuto sensibili conseguenze sulla microstruttura, sicuramente il trattamento avrà agito da stress reliever, minimizzando le tensioni residue generatesi durante il processo in macchina. La distensione permette di mantenere stabile la geometria del componente, elimina le tensioni a compressione note come Effetto Bauschinger e incrementa l'allungamento a frattura riducendo, anche se di poco, la resistenza meccanica.<sup>49</sup>

Qualitativamente si osserva invece che la permanenza all'interno dell'intervallo di formazione di martensite ha decomposto parte della microstruttura martensitica  $\alpha'$ , per raggiungere una condizione di maggiore stabilità. Si può supporre, dunque, che la struttura as-built conterrà dunque una maggiore quantità di martensite rispetto ad HT1.

In Figura 4.17 sono state messe a confronto due immagini acquisite al microscopio ottico per poter osservare qualitativamente il leggero decremento di martensite avuto per HT1 rispetto alle condizioni as-built.



(a)



(b)

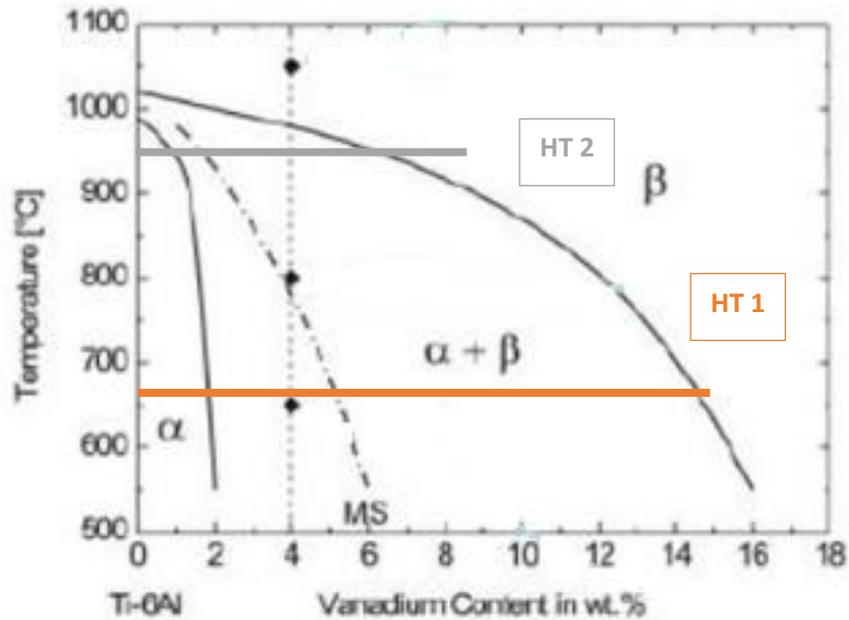
**Figura 4.17: Le frecce indicano la martensite presente nelle due microstrutture: (a) provino as-built, (b) provino HT 1**

Il trattamento HT 2 ha previsto il raggiungimento della temperatura di 950 °C e la permanenza in forno di 1h; ha fatto seguito un raffreddamento lento in forno.

Mantenendosi al di sotto della  $\beta$ -transus, si ottiene una struttura a grani colonnari in cui la fase  $\alpha$  ne limita la crescita durante il riscaldamento. Anche in questo caso, si ottiene una microstruttura simile a quella as-built e al HT1, con strutture di Widmanstätten e lamellari  $\alpha+\beta$ . Ciò è giustificato dal fatto che, rimanendo al di sotto della curva limite, si rimane all'interno della zona bifasica e non si verificano variazioni rilevanti nella microstruttura.

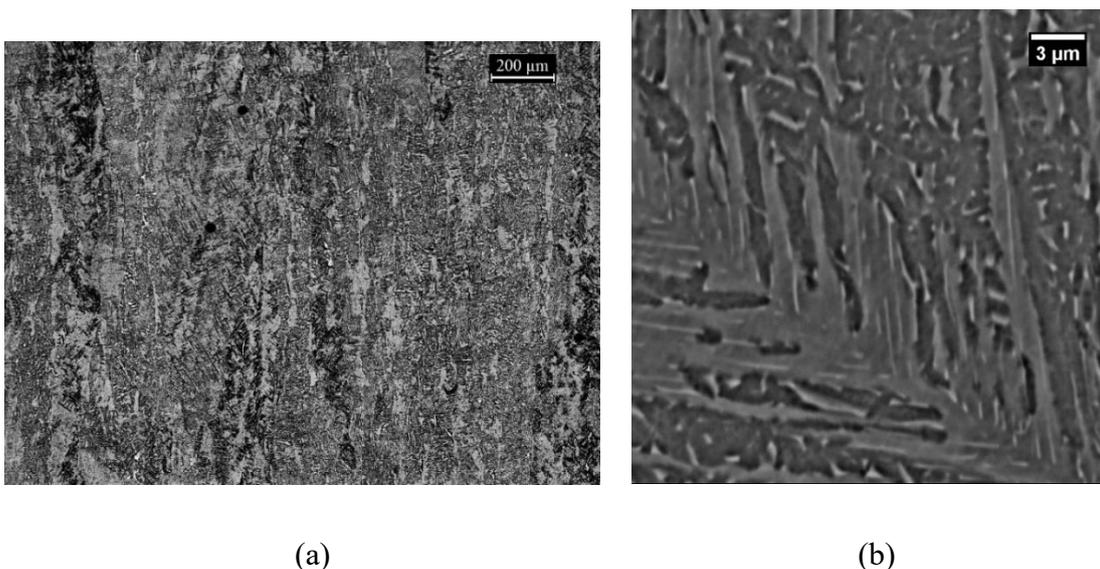
Per quanto riguarda la struttura martensitica non ne è stata valutata un'effettiva diminuzione; ciò è dovuto molto probabilmente al fatto che il trattamento HT2, a differenza di HT1, è avvenuto a temperature al di sopra della  $M_s$  (Martensite start). Per temperature al di sopra di questa curva vi sono i processi diffusivi che trasformano la fase  $\beta$  in  $\alpha$  per cui non vi è un'ulteriore formazione della struttura martensitica.

In Figura 4.18 vengono mostrate le temperature dei due trattamenti posti a confronto con la curva martensite start.



**Figura 4.18: Temperature dei trattamenti HT1 e HT2 valutate rispetto alla curva Martensite start**

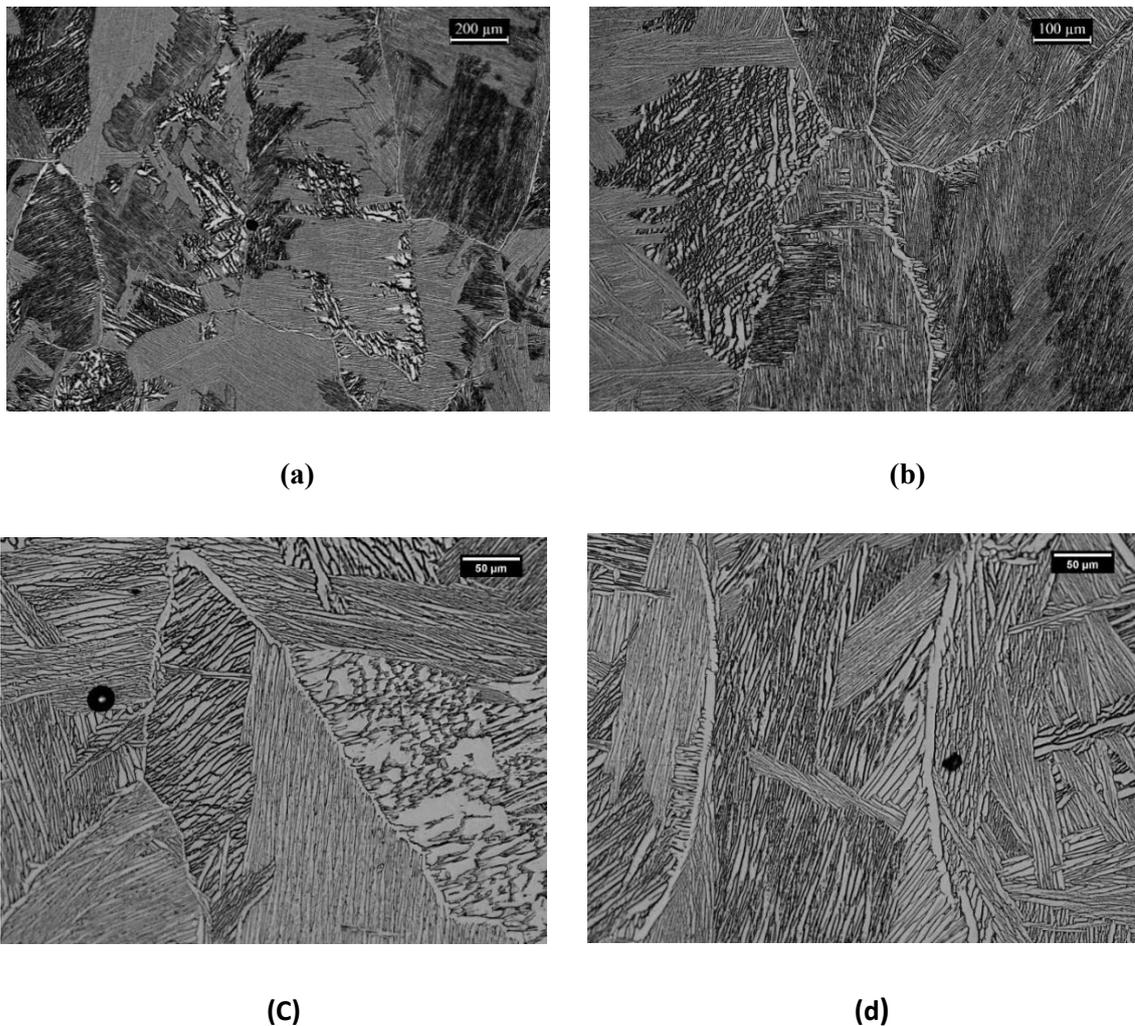
Nella Figura 4.19 si può osservare la microstruttura post trattamento, comprendendo quanto essa sia simile alle microstrutture già trattate.



**Figura 4.19: (a) Microstruttura dopo trattamento HT 2; (b) immagine al microscopio elettronico della microstruttura lamellare  $\alpha+\beta$**

Il trattamento HT 3 è stato selezionato per valutare l'influenza dell'invecchiamento su un provino che ha subito un trattamento sub  $\beta$ -transus. Esso ha previsto il raggiungimento di 950°C e permanenza in forno per 1h (come HT2), e successivamente invecchiamento a 540°C per 4h.

La microstruttura viene mostrata in Figura 4.20.



**Figura 4.20: Microstruttura ottenuta a seguito del HT 3 osservata a diversi ingrandimenti:**

**(a) e (b) mostrano la struttura globulare dei grani  $\beta$  tipica di un trattamento super  $\beta$ -transus; (c) e (d) evidenziano la struttura lamellare con presenza di colonie lungo i bordi di grano**

Risulta subito evidente il cambiamento di morfologia e microstruttura: essa presenta grani non più colonnari bensì globulari, visibili in Figura 4.14 (a) e (b); per quanto riguarda la microstruttura, essa è prevalentemente lamellare. In Figura 4.14 (c) e (d) si può osservare la formazione di vere e proprie colonie di lamelle sviluppatesi lungo i bordi di grano ed

estese fino ad intersecarsi con un'altra colonia. Dall'osservazione della microstruttura si comprende che il provino in oggetto presenta tutte le caratteristiche tipiche di un trattamento super  $\beta$ -transus.

Il trattamento HT3 avrebbe dovuto mostrare l'influenza dell'invecchiamento su un trattamento sub  $\beta$ -transus. La microstruttura osservata tuttavia non è quella che ci si aspettava: se l'invecchiamento poteva dar luogo ad un ingrossamento delle lamelle  $\alpha$ , come è avvenuto nel trattamento in oggetto, la morfologia avrebbe dovuto rimanere colonnare. Grani globulari, infatti, sono tipici di un trattamento super  $\beta$ -transus; si deduce che durante il trattamento ci siano stati problemi o del riscaldamento del forno o di alterazioni della composizione del materiale che abbiano portato alla formazione di questa microstruttura.

Non è possibile correlare in modo diretto HT3 con HT2, né dall'osservazione della microstruttura, né nel calcolo dei grani e delle lamelle.

Se i problemi derivano dal raggiungimento di temperature più elevate rispetto ai 950°C previsti, ci si aspetta di ottenere una microstruttura e una morfologia dei grani simile a quella del trattamento HT4, tipiche dei trattamenti super  $\beta$ -transus.

Se invece vi è stato un problema di mantenimento del sottovuoto o alla pompa del forno, è possibile che vi siano state alterazioni della composizione dovute alla presenza nell'aria di O e N. Il titanio presenta infatti un'alta solubilità (si stima che la solubilità dell'ossigeno nella fase  $\alpha$  sia di circa il 30%, mostrando minime variazioni al variare della temperatura<sup>50</sup>) nei confronti di questi elementi, per cui anche una minima presenza ne può alterare la composizione e di conseguenza le curve limite come la temperatura  $\beta$ -transus vengono modificate. In questo caso le caratteristiche microstrutturali e morfologiche del trattamento HT3 potrebbero anche differire da quelle che verranno valutate per il trattamento HT4.

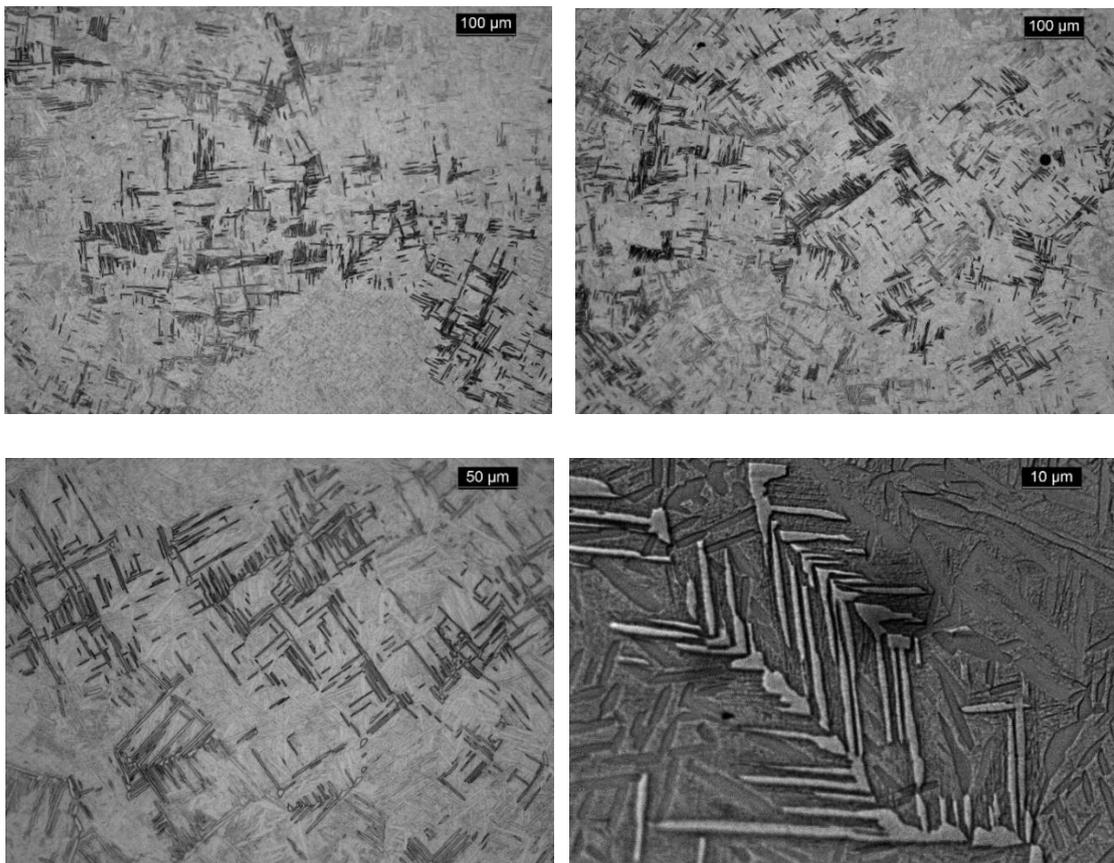
Il trattamento HT 6 prevede, come HT 2 e HT 3, il raggiungimento di 950°C e il mantenimento per 1h, ma il raffreddamento avviene tramite una tempra in acqua.

Lo scopo di questo trattamento è stato quello di osservare gli effetti della tempra: essa solitamente non agisce sulla morfologia dei grani, come già osservato per il trattamento HT2, lavorando al di sotto della  $\beta$ -transus la presenza della fase  $\alpha$  a bordo di grano ha ostacolato la crescita dei grani.

Il raffreddamento rapido della tempra ha invece avuto effetti sulla microstruttura: non

permettendo ai fenomeni diffusivi di avvenire, necessari per la stabilizzazione termodinamica, si ottiene la struttura martensitica metastabile. I fenomeni diffusivi avrebbero, infatti, ripristinato l'equilibrio convertendo la fase  $\beta$  in fase  $\alpha$ ; dal momento che questi inibiti dal veloce raffreddamento, la fase  $\beta$  si trasforma in fase  $\alpha'$  martensitica (anch'essa con reticolo hcp). La presenza di martensite influenza le proprietà meccaniche ed in particolare apporta un certo infragilimento del materiale.

In Figura 4.21 si può osservare la martensite formata in seguito al rapido raffreddamento.



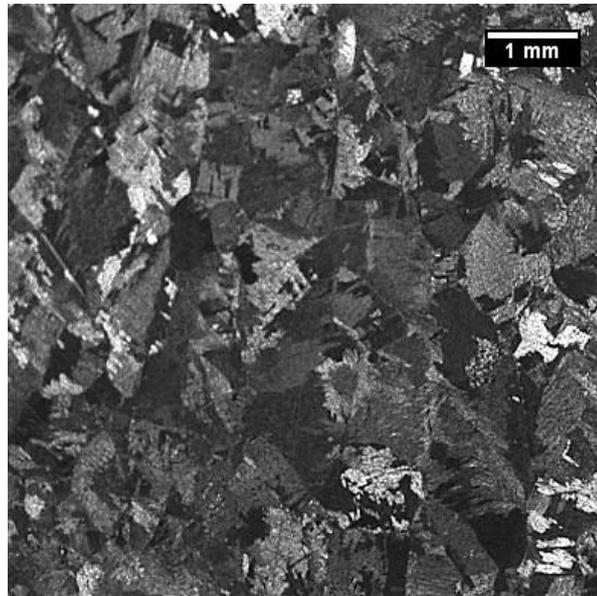
**Figura 4.21: Martensite presente su provini HT 6 formatasi in seguito ad un processo di tempra in acqua**

#### **4.2.2 Trattamenti termici super $\beta$ -transus**

I trattamenti termici super  $\beta$ -transus avvengono in corrispondenza di temperature al di sopra della  $\beta$ -transus: rientrano in questa categoria i trattamenti: HT 4 e HT 5.

Innalzare la temperatura al di sopra della  $\beta$ -transus cambia completamente la microstruttura vista nei casi precedenti.

Il trattamento HT 4 è stato condotto ad una temperatura di 1050°C per 1h con lento riscaldamento in forno. A livello morfologico si osservano grani non più colonnari, come per i trattamenti sub  $\beta$ -transus, bensì globulari. Dalla Figura 4.22, si comprende la non completa isotropia dei grani che quindi non possono essere considerati completamente equiassici.



(a)

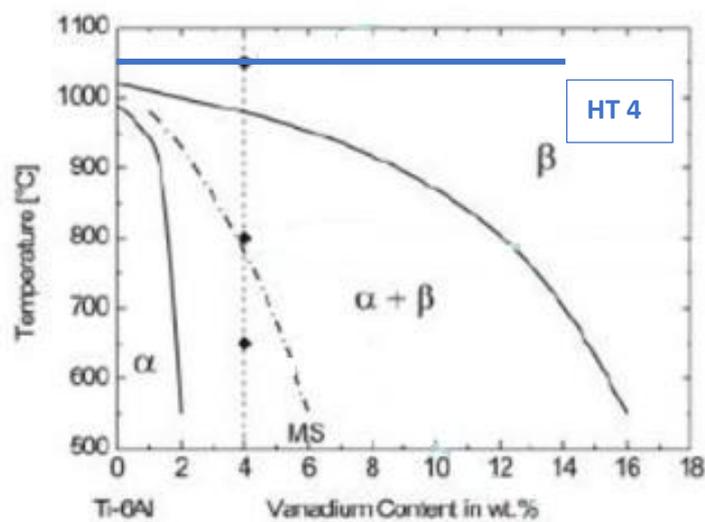


(b)

**Figura 4.22: Immagini di un provino HT4 acquisita tramite: (a) stereomicroscopio ad un ingrandimento di 8x: si osservano i grani globulari presenti su una superficie lungo z; (b) microscopio ottico ad ingrandimento di 50x, oltre ai grani globulari e già visibile la struttura lamellare  $\alpha+\beta$**

Dal punto di vista della microstruttura, questo trattamento ha dato origine ad una struttura prevalentemente formata da colonie lamellari  $\alpha+\beta$ . Le lamelle presenti assumono dimensioni maggiori rispetto a quelle individuate nei trattamenti sub  $\beta$ -transus; essi si individuano sia sottoforma di strutture di Widmanstratten, anche se in piccola quantità, che come colonie; vi è inoltre precipitazione di fase  $\alpha$  sui bordi di grano di  $\beta$ .

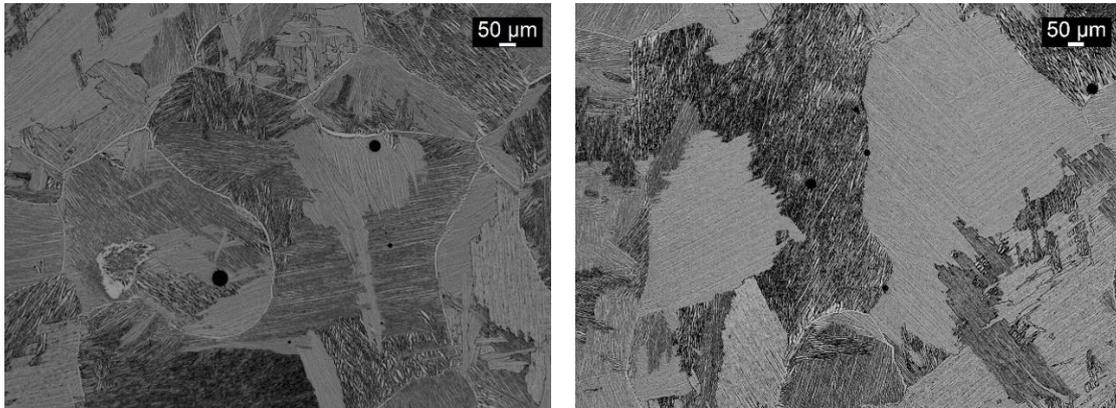
La nuova morfologia è giustificata dal fatto che, superando la temperatura di  $\beta$ -transus, si raggiunge la zona monofasica  $\beta$  ottenendo la completa ricristallizzazione (visibile in Figura 4.23): essa comporta fenomeni di nucleazione e crescita dei grani, non più limitata dalla fase  $\alpha$  a bordo di grano.



**Figura 4.23: Diagramma di stata della lega in cui viene messo in evidenza il punto raggiunto dal trattamento HT4**

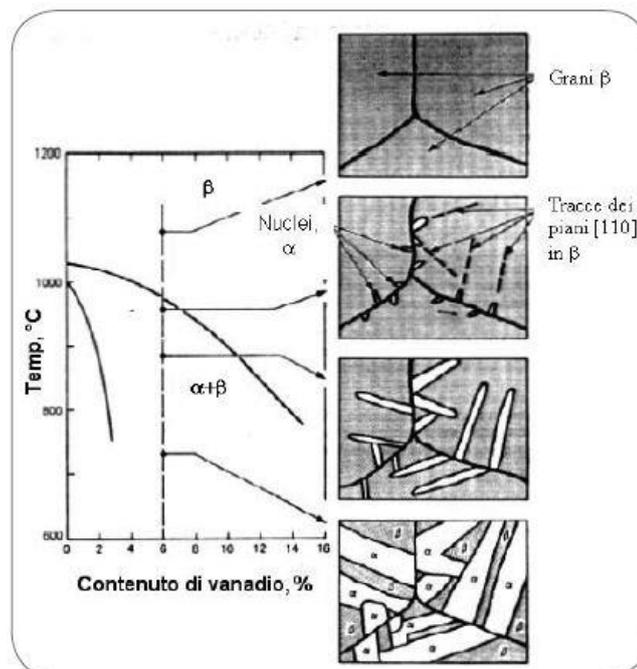
Con il raffreddamento si verifica la trasformazione della fase  $\beta$  in  $\alpha$ , con conseguente formazione di lamelle: dai bordi, le lamelle  $\alpha$  crescono sui grani  $\beta$  formando, in caso di raffreddamenti particolarmente lenti, vere e proprie colonie. Esse si sviluppano nei grani  $\beta$  fin quando non incontrano altre colonie  $\alpha$  nucleate.

Nella Figura 4.24 è possibile osservare con un ingrandimento maggiore la morfologia dei grani e come le lamelle si sviluppino all'interno di esso.



**Figura 4.24: Immagini a basso ingrandimento di provini HT 4 in cui vengono mostrate le caratteristiche tipiche di una microstruttura super  $\beta$ -transu: sono visibili i grani globulari e struttura lamellare**

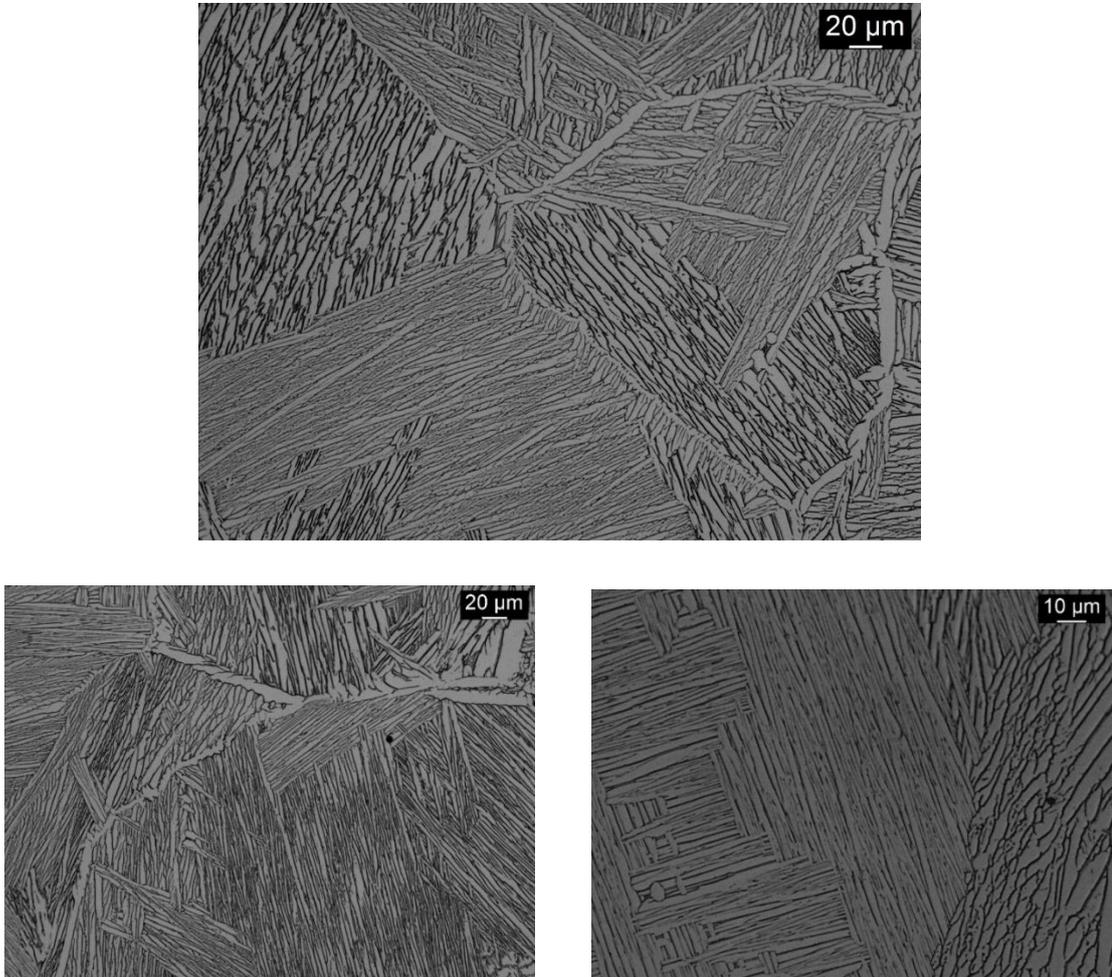
Ad ingrandimenti più elevati è invece possibile osservare la prevalenza della microstruttura lamellare, con la presenza di colonie di lamelle  $\alpha$  che si sviluppano anche per superfici abbastanza ampie. Dalla Figura 4.25 si comprende il processo di formazione della struttura lamellare  $\alpha+\beta$  che da bordo grano si sviluppa sulla superficie circostante.



**Figura 4.25: Formazione della struttura lamellare  $\alpha+\beta$**  <sup>20</sup>

Le lamelle osservate nel provino trattato vengono mostrate in Figura 4.26.

Nei provini analizzati non sono state individuate delle vere e proprie strutture basket-wave.



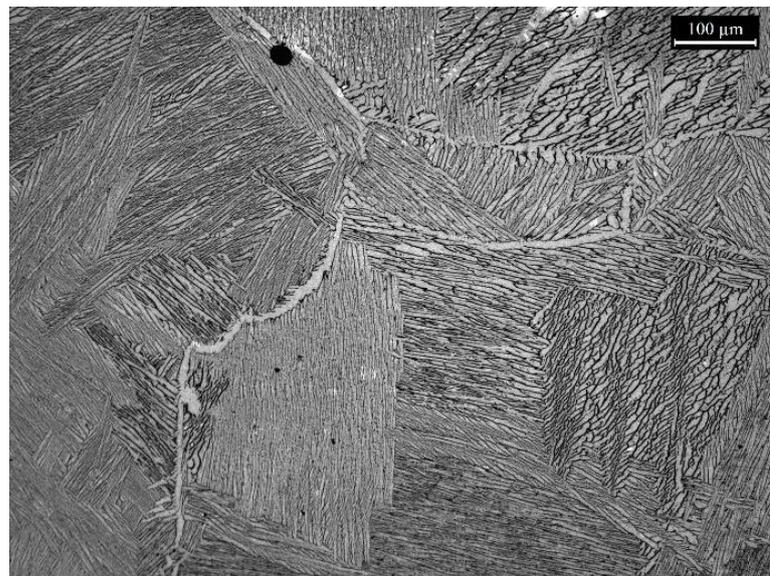
**Figura 4.26: Immagini ad alto ingrandimento di provini HT 4 in cui sono visibili le strutture lamellari sviluppatesi lungo i bordi di grano**

Passando all'analisi del trattamento HT 5 vuole mostrare l'influenza dell'invecchiamento sul trattamento HT 4. Esso infatti ha previsto il raggiungimento di 1050°C e mantenimento per 1h per poi procedere all'invecchiamento a 540°C per 4h.

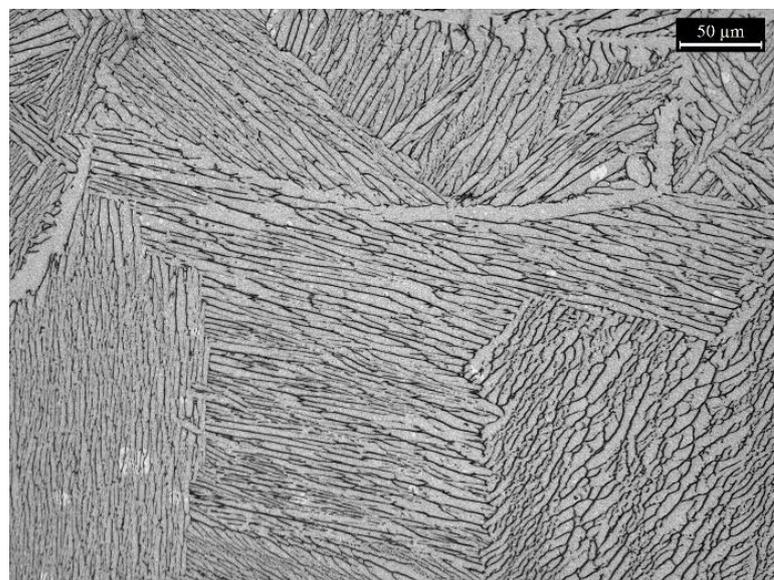
Osservando la microstruttura, si è potuto constatare che il processo di invecchiamento non ha comportato variazioni sostanziali: mettendo a confronto ciò che è stato osservato nei provini HT4, si mantiene una microstruttura lamellare  $\alpha+\beta$  e la morfologia dei grani continua ad essere globulare. In letteratura sono stati individuate variazioni sensibili nella microstruttura, e quindi nelle proprietà meccaniche della lega, prendendo però in considerazione processi di invecchiamento della durata di centinaia di ore.<sup>51</sup>

Risulta dunque, in accordo con quanto trovato in letteratura, che le sole 4h di invecchiamento non hanno permesso ai precipitati di formarsi.

Di seguito, in Figura 4.27, è possibile osservare la microstruttura ottenuta e le analogie con quella precedente. In seguito, si noterà che, nonostante non ci siano precipitati, si ottiene un leggero aumento delle dimensioni dei grani e delle lamelle  $\alpha$ .



(a)



(b)

**Figura 4.27: Immagini a diverso ingrandimento acquisite con il microscopio ottico di provini HT5: vengono mostrate in (a) grani globulari; in (b) microstruttura completamente lamellare. È visibile l'analogia con il trattamento senza aging**

### 4.3 Quantificazione della microstruttura

Il calcolo della microstruttura ha previsto la determinazione della larghezza del grano sia colonnare che globulare individuato nei diversi trattamenti, nonché la valutazione della grandezza delle lamelle  $\alpha$  presenti sulle diverse microstrutture.

La dimensione, la morfologia e la composizione chimica dei grani cristallini è molto utile per determinare le proprietà della lega. Le proprietà fisiche e meccaniche dei metalli sono, infatti, profondamente connesse con la loro microstruttura e, per tale motivo, è importante il suo studio. È opportuno ricordare che, spesso, tale struttura non coincide con quella indicata dai diagrammi di stato (che riguardano le condizioni di equilibrio) e che fornisce poche indicazioni sull'organizzazione e suddivisione delle singole fasi. La morfologia dei grani dipende da molti fattori: composizione chimica della lega, velocità di solidificazione, eventuali trattamenti termici successivi e deformazioni subite dal materiale, sia a caldo che a freddo.<sup>52</sup>

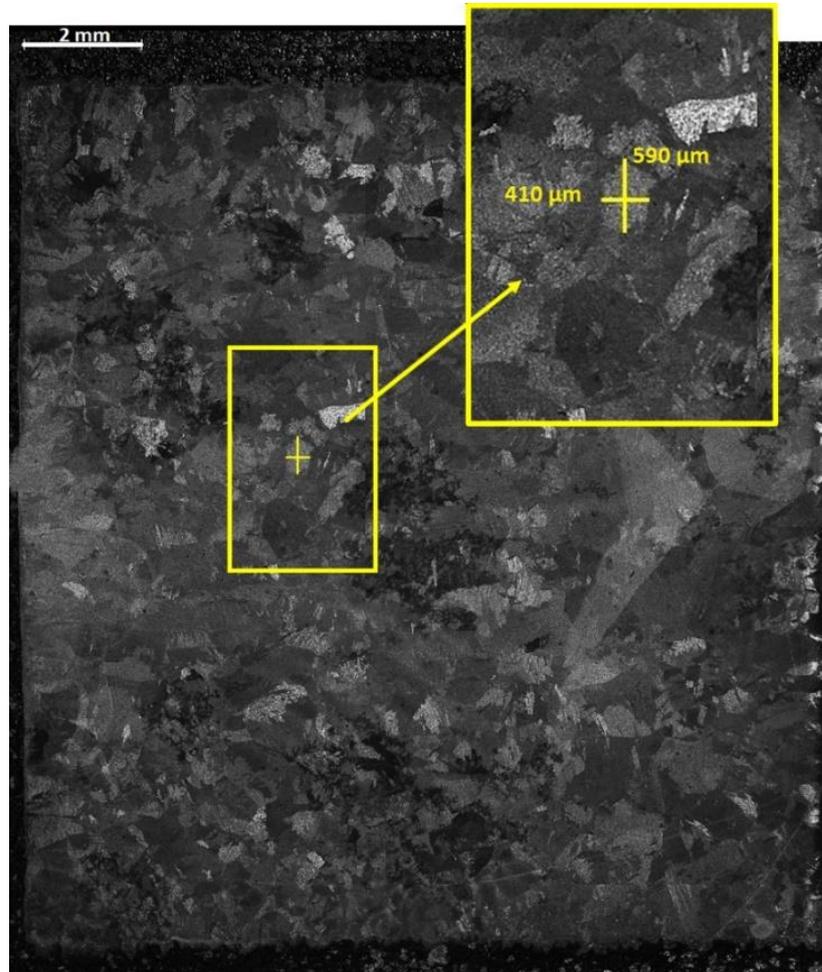
Nel seguito si procede alla valutazione delle dimensioni dei grani, seguendo la normativa ASTM E112-13.<sup>52</sup> È stato possibile misurare i grani sia nel caso di morfologia colonnare che globulare, utilizzando nel primo caso solo rette perpendicolare all'asse z di sviluppo del processo, nel secondo caso una griglia che permette di valutare la dimensione dei grani in entrambe le direzioni del piano.

A titolo di esempio, in Tabella 4.2 si riportano le misure effettuate sui grani globulari del trattamento HT5, trattato a 1050°C e sottoposto ad invecchiamento.

**Tabella 4.2: Altezza e larghezza media dei grani di un provino HT5**

	Height [ $\mu\text{m}$ ]			Width [ $\mu\text{m}$ ]		
<b>HT5</b>	<b>440</b>	<b><math>\pm</math></b>	<b>77</b>	<b>465</b>	<b><math>\pm</math></b>	<b>48</b>

In Figura 4.28 si vuole mettere in evidenza la morfologia e le dimensioni di un grano random del provino preso in esame; si nota come le dimensioni acquisite del grano rientrano all'interno del range medio espresso in Tabella 4.2.

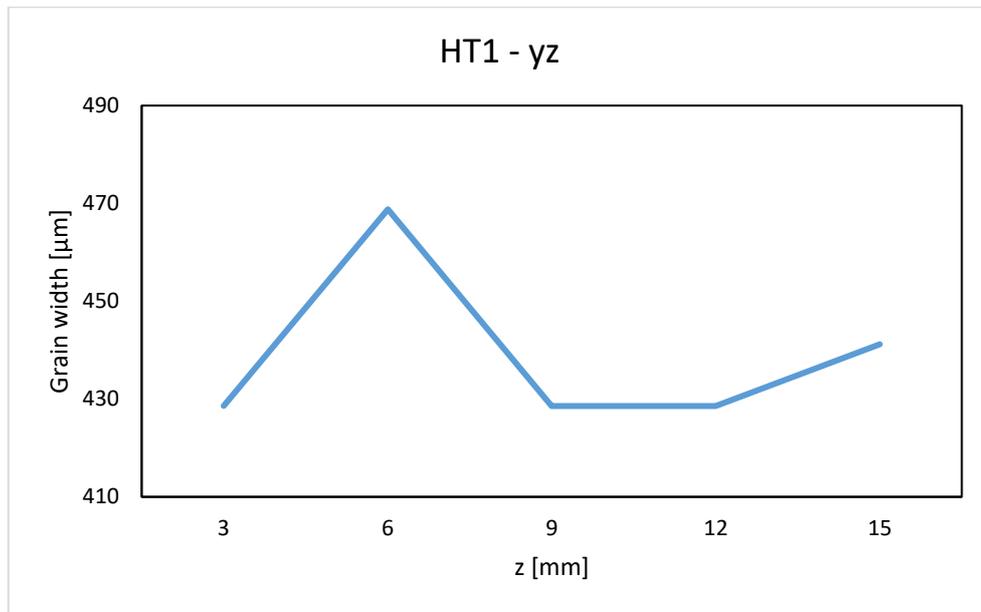


**Figura 4.28: Misurazione dell'altezza e larghezza di un grano globulare di un provino HT5**

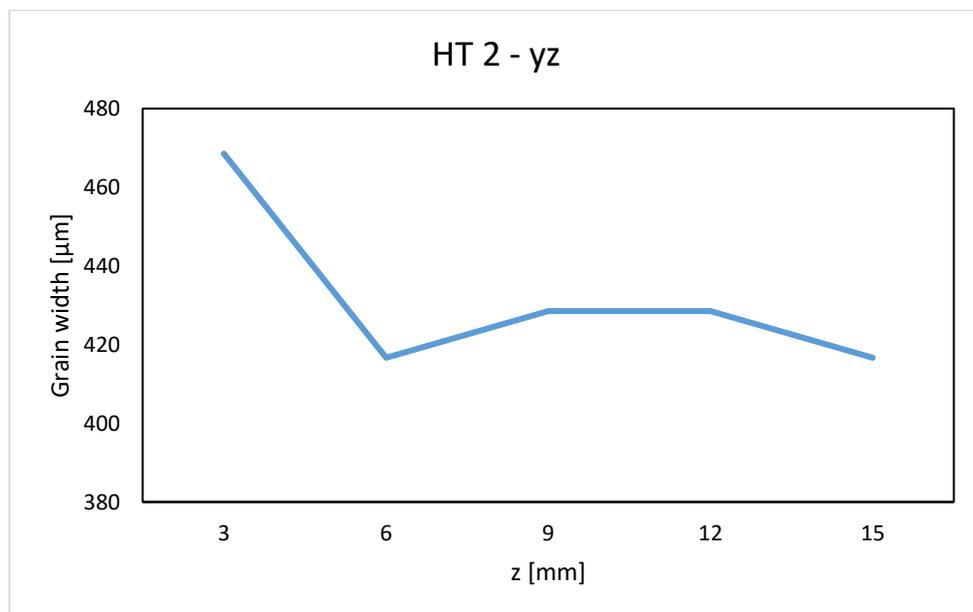
Dai risultati messi in evidenza, è possibile notare come i grani presentino dimensioni di altezza e larghezza alquanto simili, per cui si può ipotizzare una certa isotropia degli stessi. È possibile estendere questa deduzione a tutti i casi in cui si sono osservati grani globulari. Per tale ragione si è effettuato il confronto soltanto in funzione della larghezza del grano, evitando il confronto anche dell'altezza.

Per quanto riguarda i grani colonnari si è voluto valutare come essi si sviluppano lungo l'asse z di sviluppo pezzo e dunque indagare sull'esistenza o meno di un trend.

In Figura 4.29 vengono messi a confronto, a titolo di esempio, gli andamenti della grandezza media del grano lungo l'asse z per i provini as-built e HT1 che, come precedentemente osservato presentano grani colonnari.



(a)



(b)

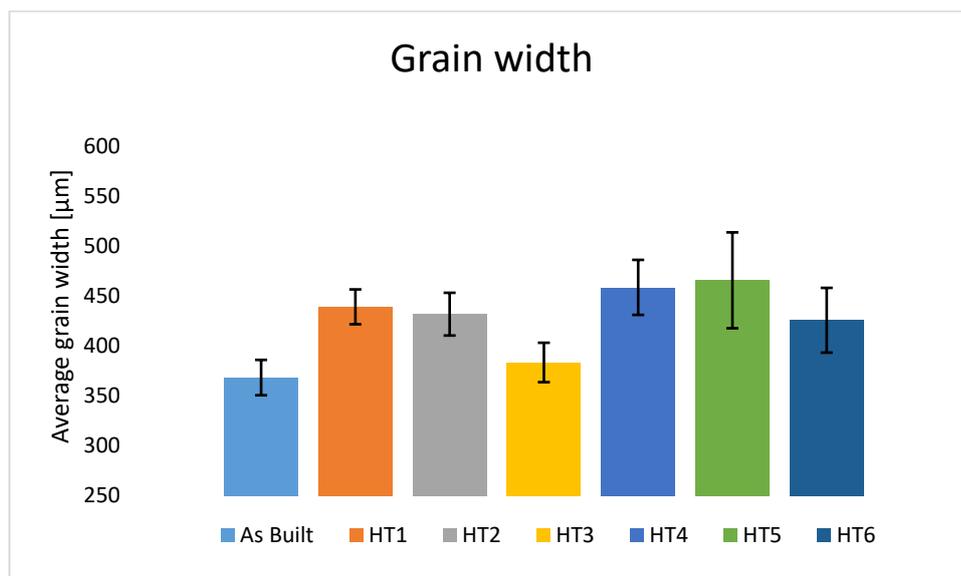
**Figura 4.29: Andamento della dimensione media del grano valutata per i provini HT 1 (a) e HT2 (b)**

Dall'osservazione degli andamenti in Figura 4.29 risulta evidente l'inesistenza di un trend che ci permetta di valutare in maniera concreta la crescita dei grani con lo sviluppo del componente in macchina. Per tale ragione si è fatto riferimento al valore medio della larghezza dei grani dell'intero cubetto, non facendo riferimento ai singoli valori medi valutati lungo z.

In Tabella 4.3 e in forma grafica in Figura 4.30 vengono mostrati i risultati ottenuti.

**Tabella 4.3: Larghezza dei grani di tutti i trattamenti termici analizzati**

Heat Treatment	Average grain width [ $\mu\text{m}$ ]		
As Built	368	$\pm$	18
HT1	439	$\pm$	17
HT2	432	$\pm$	21
HT3	383	$\pm$	20
HT4	459	$\pm$	28
HT5	465	$\pm$	48
HT6	426	$\pm$	32



**Figura 4.30: Larghezza dei grani dei diversi trattamenti termici**

Osservando la Figura 4.30 è possibile notare che i grani più piccoli si riscontrano nel provino as-built in cui è stata osservata anche la microstruttura più fine; ciò è dovuto all'evoluzione termica che hanno subito i provini durante la loro realizzazione in macchina.

Tutti i trattamenti termici hanno dunque fatto accrescere il grano. In particolare, i trattamenti HT1, HT2 e HT6 presentano grandezze del grano molto simili tra loro e di minori dimensioni rispetto ai trattamenti HT4 e HT5. Essi sono infatti accomunati dal fatto di essere tutti trattamenti sub  $\beta$ -transus; mantenersi al di sotto di questa temperatura non permette al grano di allargarsi in quanto è presente la fase  $\alpha$  che ostacola la sua crescita.

È inoltre necessario tenere in considerazione il fatto che i provini sottoposti al trattamento HT1 provengono da un job differente. Come già valutato nel calcolo della porosità, i parametri di processo, così come la geometria del componente, hanno un'influenza non trascurabile. I provini HT1 sono cubetti realizzati a diretto contatto con la piattaforma e presentano un'altezza di gran lunga minore dei parallelepipedi ottenuti nel JOB 2. Per tali ragioni, accanto alle considerazioni che si possono dedurre sulle differenze tra il trattamento HT2 e HT1, è necessario valutare anche la diversa struttura as-built di partenza, in termini di tensioni residue e di microstruttura, quest'ultima influenzata da tempi e temperature diverse caratteristiche dei due job.

Ulteriore considerazione da fare è sul trattamento HT6 in cui si comprende come il processo di tempra in acqua abbia lasciato inalterata la larghezza dei grani: il valore risulta infatti confrontabile con il trattamento HT2 che rappresenta il trattamento analogo, ma in assenza di tempra.

Il trattamento HT3, come già precisato in precedenza, ha presentato criticità durante il trattamento termico. Esso avrebbe dovuto presentare un incremento dei grani rispetto a HT2 a causa dell'invecchiamento; in realtà, poiché si è passati da una struttura colonnare ad una globulare dei grani non è possibile mettere a confronto i due valori.

Il fatto che si osservino grani globulari di dimensioni inferiori rispetto al trattamento HT2, avvalorata la tesi che ci sia stata una variazione composizionale anziché una temperatura troppo alta in forno. Se la causa fosse stata un aumento della temperatura avremmo dovuto riscontrare grani con dimensioni maggiori; la variazione composizionale invece porterebbe ad un cambiamento direttamente nel diagramma di stato, cosa che dunque si può ipotizzare.

Infine, i trattamenti HT4 e HT5 rappresentano due trattamenti super  $\beta$ -transus: i due provini presentano grani con larghezze maggiori rispetto a quelli condotti al di sotto della  $\beta$ -transus. Questo è giustificato dal fatto che oltrepassando la temperatura di  $\beta$ -transus, si è passati ad una zona monofasica  $\beta$  in cui i grani hanno avuto modo di espandersi e nucleare nuovamente. Si può ancora notare che il trattamento HT5 mette in luce gli effetti dell'invecchiamento mostrando una grandezza dei grani maggiore rispetto al trattamento HT4.

Per quanto concerne il calcolo della microstruttura, come descritto nel Paragrafo 4.2, le microstrutture analizzate dipendono fortemente dalla temperatura alla quale è avvenuto il trattamento e la velocità di raffreddamento. In alcuni casi è possibile osservare la compresenza di più microstrutture. Complessivamente la struttura maggiormente presente è quella lamellare  $\alpha+\beta$ : essa è stata osservata su tutti i trattamenti analizzati, anche se in estensioni differenti. Per tale ragione, un parametro che ci permette di caratterizzare la microstruttura e in funzione del quale è possibile effettuare un confronto, è lo spessore delle lamelle  $\alpha$ .

Di seguito vengono riassunte le principali caratteristiche della struttura lamellare  $\alpha+\beta$  riferite a ciascun trattamento:

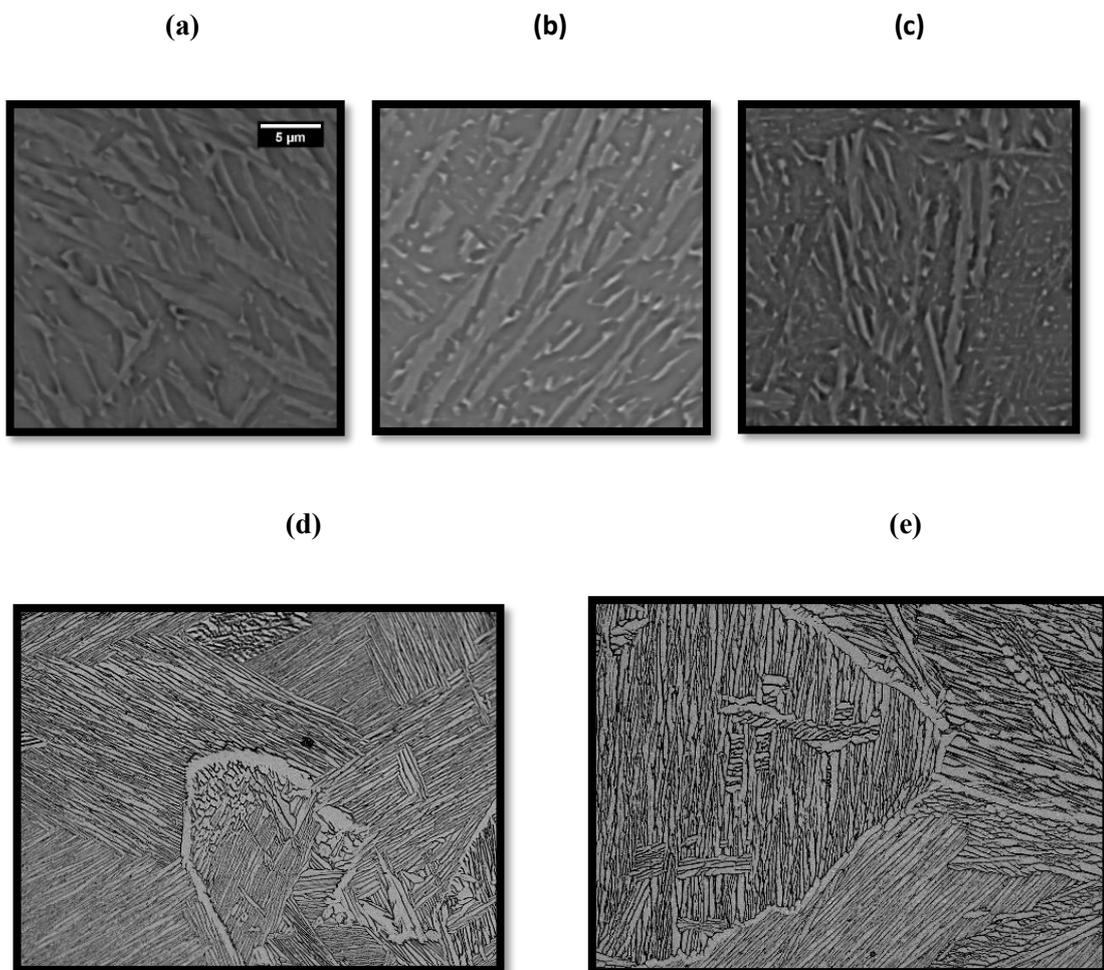
- essa risulta essere molto fine nella microstruttura as-built, perché la lega è stata soggetta a velocità di raffreddamento molto rapido che non ha dato modo alle lamelle di espandersi;
- Il trattamento HT1 non ha alterato la microstruttura: le lamelle si sono mantenute pressochè simili alla configurazione as-built.
- Il trattamento HT2 è stato condotto ad una temperatura al di sotto della  $\beta$ -transus: la struttura lamellare ha subito un lieve ingrossamento rispetto a quella osservata nell'as-built.
- Il trattamento HT3, alterato, come già detto, da alcune condizioni anomale, presenta una microstruttura lamellare con spessore maggiori, assimilabili a quelli individuati nei trattamenti super  $\beta$ -transus.

Anche nell'osservazione delle lamelle si riscontrano risultati che portano a valutare la causa delle anomalie presenti nel trattamento HT3 non legate alla temperatura raggiunta in forno bensì ad alterazione della composizione. Poiché dal punto di vista

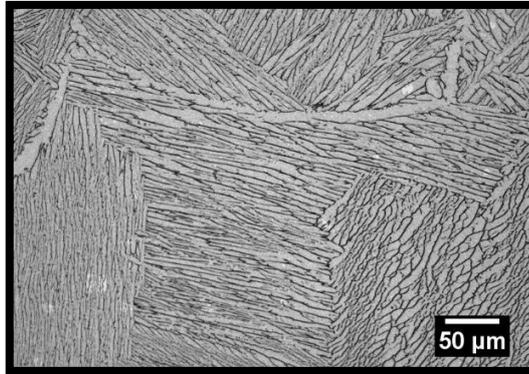
microstrutturale si comporta esattamente come il trattamento HT4, se fosse stato un problema solo di temperatura avrebbe dovuto avere le stesse caratteristiche anche dal punto di vista della morfologia dei grani. Dai risultati precedentemente illustrati si è invece osservato che la dimensione dei grani nel trattamento HT3 è sensibilmente inferiore a quella del trattamento HT4.

- Il trattamento HT4, avvenuto al di sopra della  $\beta$ -transus, ha rivelato lamelle molto grandi, presenti sottoforma di colonie.
- Il trattamento HT5, prevedendo, rispetto al HT4, una fase successiva di invecchiamento, vede lamelle con dimensioni molto più grandi rispetto al caso in assenza di aging. Il trattamento HT6 non ha previsto il calcolo delle lamelle poiché la struttura è completamente martensitica.

In Figura 4.31 vengono mostrate le lamelle  $\alpha$  osservate sui differenti trattamenti termici.



(f)

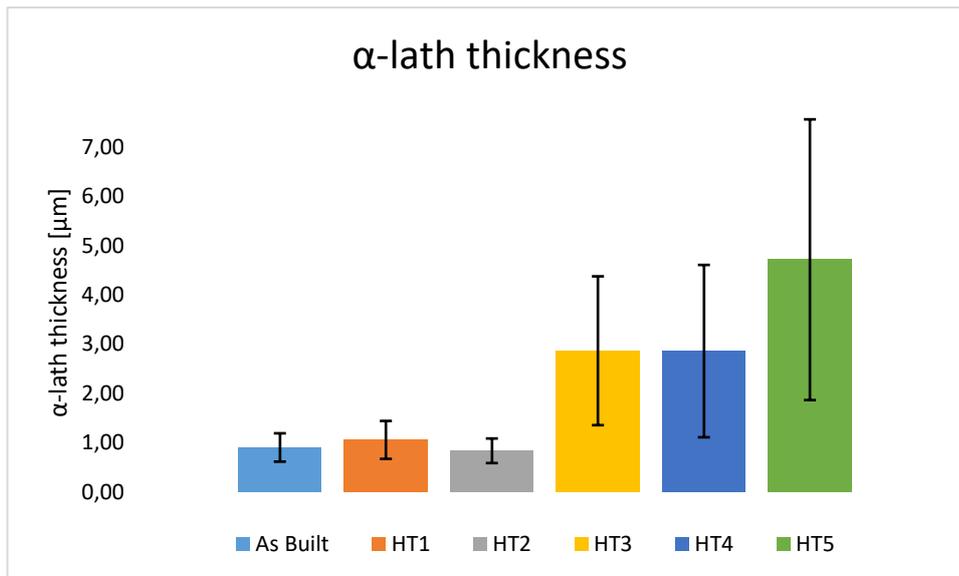


**Figura 4.31: Microstrutture osservate ad alti ingrandimenti: (a), (b) e (c) rappresentano rispettivamente le lamelle presenti nei provini as-built, HT1 e HT2. Le immagini (c), (d) ed (e) mostrano le microstrutture dei trattamenti HT3, HT4 e HT5 ad un ingrandimento di 200x; sono state acquisite tramite microscopio ottico.**

Quanto appena descritto è possibile osservarlo in Tabella 4.4 e graficamente in Figura 4.32.

**Tabella 4.4: Valori calcolati dello spessore delle lamelle  $\alpha$**

<b>Heat Treatment</b>	<b><math>\alpha</math>-lath thickness [<math>\mu\text{m}</math>]</b>		
<b>As Built</b>	0,905	$\pm$	0,288
<b>HT1</b>	1,058	$\pm$	0,385
<b>HT2</b>	0,838	$\pm$	0,249
<b>HT3</b>	2,868	$\pm$	1,510
<b>HT4</b>	2,860	$\pm$	1,749
<b>HT5</b>	4,716	$\pm$	2,849



**Figura 4.32: Valori dello spessore delle lamelle calcolati**

Dai risultati ottenuti si deduce che i trattamenti sub- $\beta$  transus presentano una microstruttura molto più fine di quelli super- $\beta$  transus, proprio come previsto dalla letteratura.<sup>53</sup>

Lo spessore delle lamelle  $\alpha$  per i trattamenti sub  $\beta$ -transus risulta essere pressochè uguale a quello ottenuto in condizioni as-built.

Per quanto concerne i trattamenti super  $\beta$ -transus, lo spessore delle lamelle  $\alpha$  dipende dalla velocità di raffreddamento e la dimensione massima delle colonie è determinata dalla grandezza dei grani  $\beta$ , come riportato negli studi di Gil et al.<sup>53</sup> Effettuando un raffreddamento lento in forno lo spessore delle lamelle è cresciuto sensibilmente.

Poiché è stata trovata una correlazione tra spessore delle lamelle e durezza<sup>22</sup>, ci si aspetta che i trattamenti che presentano lamelle più piccole godano di valori di durezza più elevati ma di minor duttilità; al contrario i trattamenti con lamelle più grandi dovrebbero beneficiare di una maggiore duttilità ma minore durezza. Ciò è attribuito al fatto che una microstruttura più fine riduce lo slittamento delle dislocazioni promuovendo l'aumento di resistenza e durezza.<sup>22</sup>

I risultati delle durezze calcolate sui provini verranno mostrati nel proseguo.

Si nota infine una deviazione standard più elevata per i trattamenti HT3, HT4 e HT5.

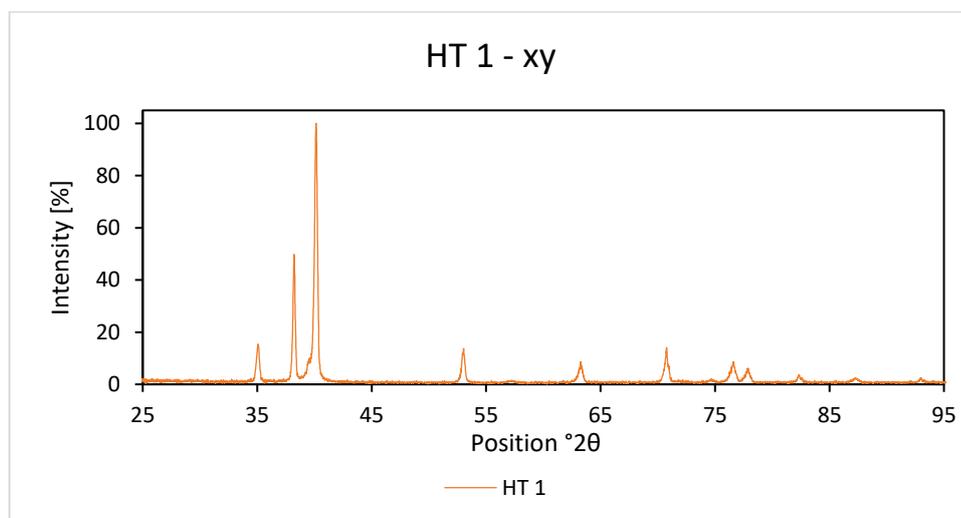
Questi trattamenti presentano una struttura prevalentemente lamellare per cui è risultato molto semplice riuscire ad individuare le lamelle e calcolarle. Il numero di dati raccolti risulta dunque più ampio ma anche abbastanza disperso. Ciò giustifica la deviazione standard più elevata rispetto agli altri trattamenti in cui si è riscontrata maggiore difficoltà nell'individuare le lamelle, anche perché molto più piccole e meno presenti. Inoltre, le immagini su cui sono state effettuate le misurazioni non tengono in considerazione l'aspetto tridimensionale delle lamelle. Ciò significa che la misurazione è stata effettuato sulla sezione di taglio avvenuta sul provino che altera le dimensioni medie effettive delle lamelle presenti.

#### 4.6 Analisi XRD

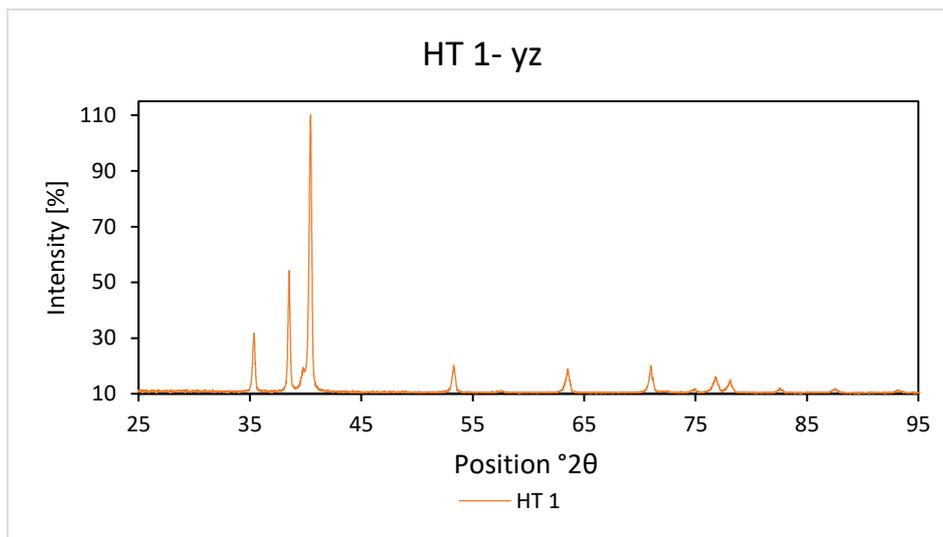
Come descritto nel capitolo precedente, tramite l'analisi del diffrattogramma a raggi-X è possibile valutare le fasi presenti nel materiale e l'eventuale presenza di struttura martensitica.

Il calcolo dei raggi x è stato eseguito per ciascun trattamento sia sul piano xy parallelo alla piattaforma che lungo l'asse z di sviluppo macchina.

In Figura 4.33 vengono mostrati i pattern ottenuti per lo stesso trattamento, HT1, sui due diversi piani.



(a)



(b)

Figura 4.33: Pattern del trattamento HT1 sul piano xy (a) e sul piano yz (b)

Osservando la Figura 4.33 è possibile constatare come vi sono sostanziali differenze tra i due piani per cui, nel seguito, il confronto avverrà su pattern ottenuti sul piano che si sviluppa lungo z.

In Figura 4.34 viene mostrato il pattern del provino as-built, in cui vengono indicate le fasi  $\alpha$  e  $\beta$  corrispondenti ad ogni picco. Dall'analisi di quest'ultimi, emerge che, per la lega Ti-6Al-4V, la maggior parte identificano la presenza della fase  $\alpha$ ; tre sono i picchi significanti per la fase  $\beta$ , mentre non viene riscontrata la presenza di altre fasi.

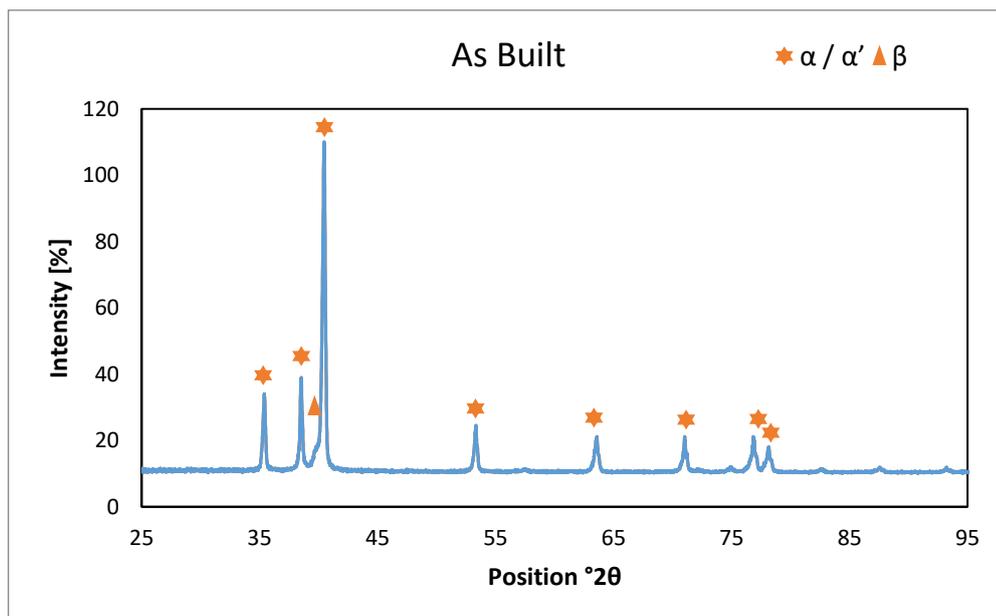
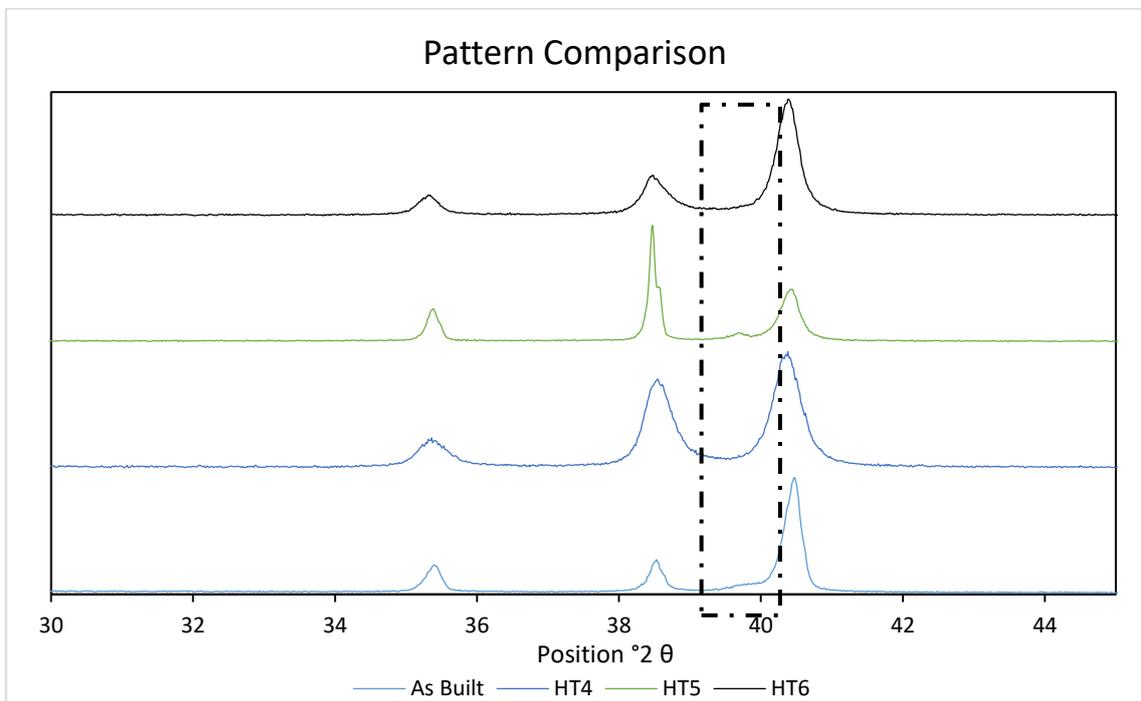


Figura 4.34: Pattern di provino as-built con indicazione delle fasi presenti

L'analisi dei picchi di ciascun trattamento è uno strumento molto utile per definire le diverse fasi presenti nel materiale: di seguito viene effettuata un'analisi di confronto sulla presenza della fase  $\beta$  e sulla quantità di martensite presente in una specifica condizione di trattamento termico.

Per quanto riguarda la valutazione della presenza della fase  $\beta$ , si è ritenuto opportuno analizzare l'unico picco rilevante presente nel pattern e confrontarlo tra le condizioni as-built, i trattamenti super  $\beta$ -transus HT4 e HT5 e il trattamento sub  $\beta$ -transus HT6 in cui vi è un processo di tempra. Non sono stati presi in considerazione i trattamenti HT1 e HT2 poiché, essendo al di sotto della temperatura di  $\beta$ -transus, non prevedono rispetto alle condizioni as-built variazioni sostanziali della quantità della fase  $\beta$  presente.

In Figura 4.35 vengono rappresentati i pattern dei trattamenti presi in considerazione e messo in evidenza il picco che verrà analizzato.



**Figura 4.35: Confronto tra i pattern as-built, HT4, HT5 e HT6 per la valutazione della presenza di fase  $\beta$ ; in figura viene evidenziato il picco di interesse**

Dal grafico di Figura 4.35 il picco in oggetto, di per sé molto piccolo, risulta affetto da molto rumore per cui non risulta molto visibile.

Da un'osservazione più attenta è possibile stabilirne la presenza per la condizione as-built, in accordo con l'osservazione della microstruttura in cui sono state notate la fase  $\beta$  e struttura  $\alpha+\beta$  mista. Per i trattamenti HT4 e HT5 si nota la presenza del picco per entrambi i pattern: per il trattamento HT4, il picco oggetto di analisi viene inglobato nei due picchi adiacenti perché molto ampi; nel caso del trattamento HT5 il picco risulta più ampio. Questo rappresenta il risultato dell'invecchiamento che di fatto ha incrementato la presenza della fase  $\beta$ , permettendo al sistema di svilupparsi in accordo con in diagramma di stato e avvicinandosi all'equilibrio termodinamico.

Infine, osservando il pattern associato al trattamento HT6, vi è l'assenza del picco: ciò è giustificato dal trattamento di tempra che ha trasformato completamente la fase  $\beta$  nella fase  $\alpha'$  tramite processo non diffusivo.

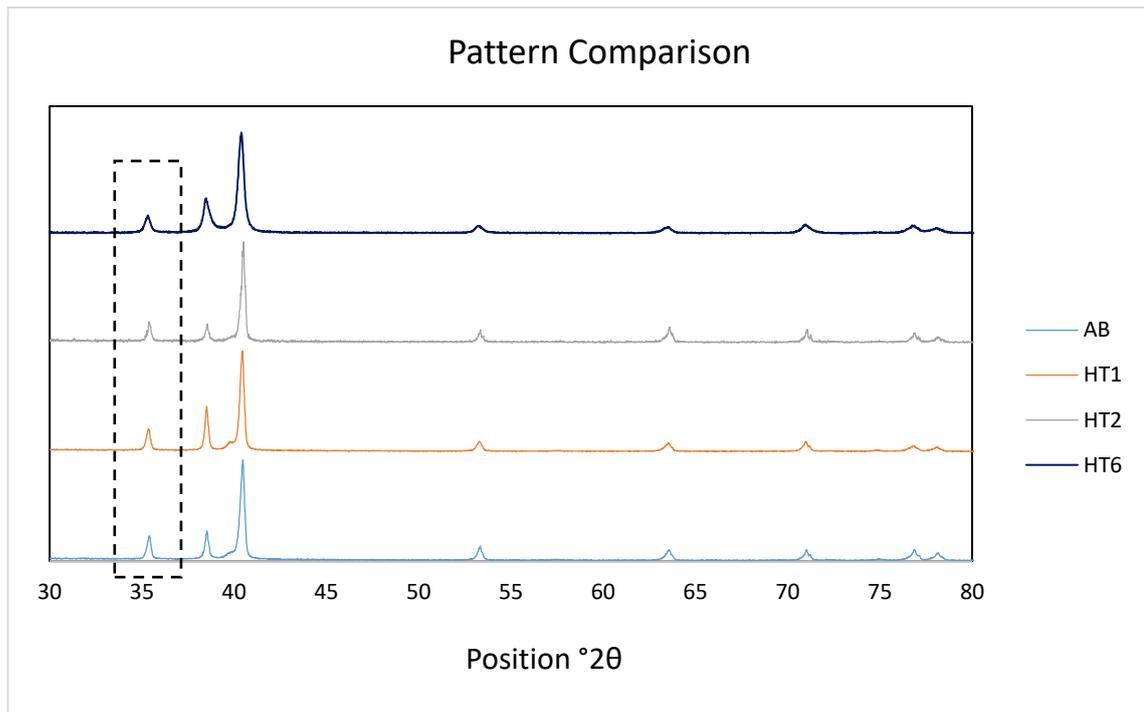
Si passa ora all'analisi della struttura martensitica nei provini in oggetto.

La martensite, come descritto nei precedenti capitoli, è una microstruttura metastabile che si genera nel momento in cui il materiale è stato sottoposto a raffreddamenti molto veloci. In questo senso, ci si aspetta che i provini as-built contengano una certa percentuale di martensite, formatasi a causa delle alte velocità di raffreddamento in macchina.

Trattando termicamente i provini as-built, si otterrà, in funzione della velocità di raffreddamento, una diversa quantità di martensite.

Poiché il range di decomposizione della martensite si individua al di sotto della  $\beta$ -transus, si è voluto analizzare i pattern ottenuti per la condizione as-built e i trattamenti sub  $\beta$ -transus (escluso HT3 poiché, come precedentemente evidenziato, ha presentato criticità durante il trattamento) e valutare l'effettiva riduzione della martensite tramite l'analisi di un picco di fase  $\alpha$ .<sup>54</sup>

In Figura 4.24 vengono mostrati i pattern oggetto di confronto e viene messo in evidenza il picco preso in esame. La scelta del picco a  $35^\circ$  è legata al fatto che, tra i picchi principali (più intensi) tipici della fase  $\alpha$ , è l'unico a non essere influenzato dalla fase  $\beta$ .



**Figura 4.24: Confronto dei pattern valutati sui trattamenti sub  $\beta$ -transus**

I pattern presi in considerazione fanno riferimento alla condizione as-built, e ai tre trattamenti sub  $\beta$ -transus (HT1, HT2 e HT6).

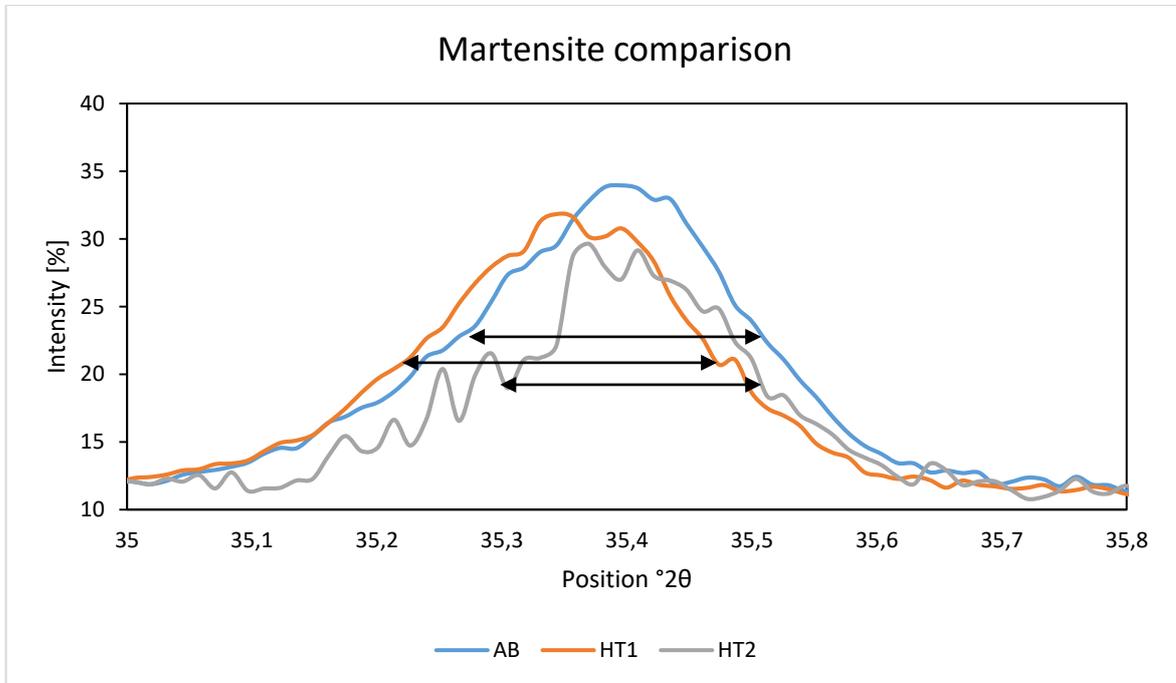
In Figura 4.24 è possibile osservare quanto i picchi si differenziano tra un trattamento e l'altro; essi risultano diversi sia per intensità che larghezza.

Nel proseguo si vuole analizzare il picco messo in evidenza in Figura 4.24 in modo da valutare la diversa ampiezza tra i trattamenti selezionati. Da questo valore è infatti possibile valutare la quantità di martensite presente nella microstruttura. Gli studi di Xipeng Tan et al.<sup>54</sup> mostrano che la fase martensitica  $\alpha'$ , formatasi nella lega Ti-6Al-4V processata tramite EBM, assume un reticolo esagonale molto simile a quello della fase  $\alpha$ . Di conseguenza in una prima analisi del pattern le due fasi non vengono distinte; risulta opportuna l'osservazione del singolo picco  $\alpha$  e dal confronto delle ampiezze è possibile valutare effettivamente la quantità di martensite: maggiore è l'ampiezza, maggiore sarà la martensite.

Il trattamento HT6, come già osservato, ha generato una microstruttura prettamente martensitica, per cui la larghezza del picco in esame risulterà sicuramente la più grande. Si vuole dunque, in un primo momento, valutare quale pattern tra la condizione as-built, HT1 e HT2 contenga più martensite e valutare il risultato ottenuto con il picco HT6.

Dall'osservazione della microstruttura si era già valutato in maniera qualitativa una diminuzione della presenza di martensite nei provini HT1 e HT2 rispetto alla condizione as-built.

Dalla Figura 4.25 è possibile osservare i picchi delle tre condizioni considerate.



**Figura 4.25: Confronto ampiezza picco nei provini as-built, HT1 e HT2**

Per poter dare un valore quantitativo della martensite presente, si è proceduto ad individuare l'ampiezza del picco in corrispondenza della sua altezza media.

I valori ottenuti sono presentati in Tabella 4.5.

**Tabella 4.5: Ampiezza picco condizioni as-built, HT1 e HT2**

	Width peak [ $^{\circ}2\theta$ ]
As Built	0,262
HT 1	0,242
HT 2	0,206

Dai valori ottenuti è possibile asserire che la microstruttura as-built è quella che

maggiormente contiene martensite. Il decremento di quest'ultima nei trattamenti HT1 e HT2 è presumibilmente dovuto alla permanenza a temperature sub  $\beta$ -transus per la durata di 4h per HT1 e 2h per HT2: ciò ha permesso alla microstruttura martensitica metastabile di decomporsi in una più stabile microstruttura, probabilmente  $\alpha+\beta$ . Nel trattamento HT1 si registra una diminuzione maggiore rispetto al trattamento HT2 in quanto la temperatura di 680°C risulta essere all'interno del range di formazione della martensite (per la lega in oggetto la Martensite start risulta essere intorno agli 800°C), per cui vi è stata una decomposizione maggiore.

Confermata la presenza di martensite in maggiori quantità nelle condizioni as-built, si vuole confrontare questo picco con il trattamento HT6, che, come abbiamo già osservato, presenta microstruttura martensitica a causa del processo di tempra a cui è stato sottoposto il provino.

In Figura 4.26 si può osservare il confronto fra i due picchi.

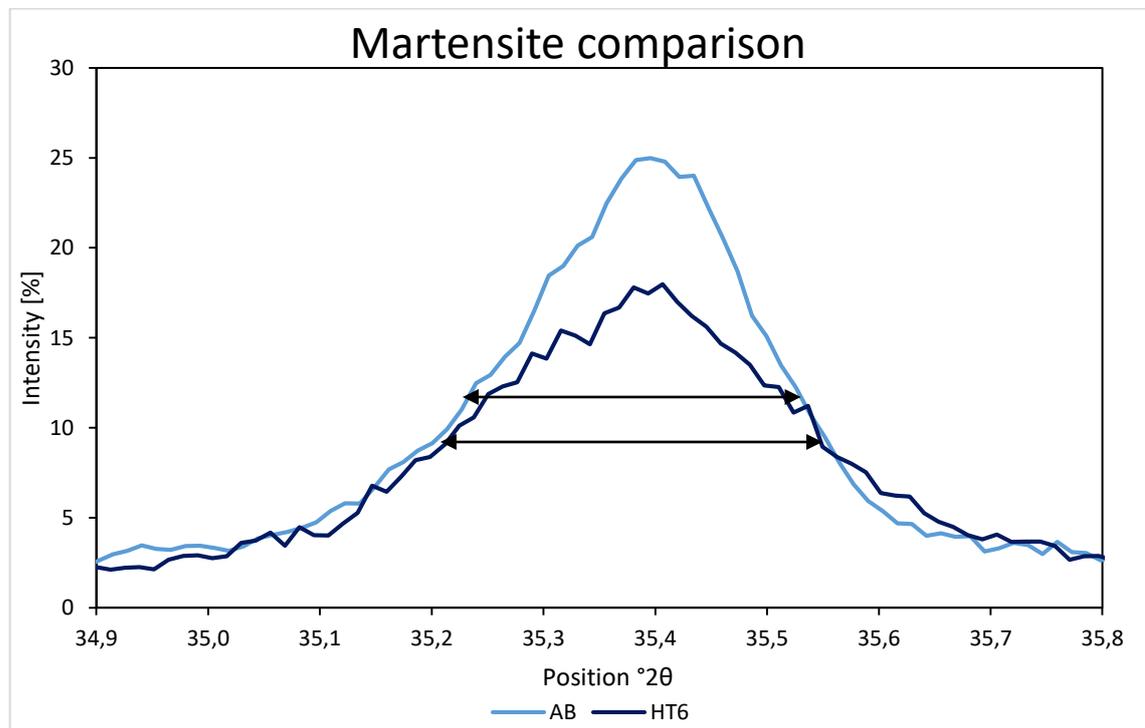


Figura 4.25: Confronto ampiezza picco nei provini as-built e HT6

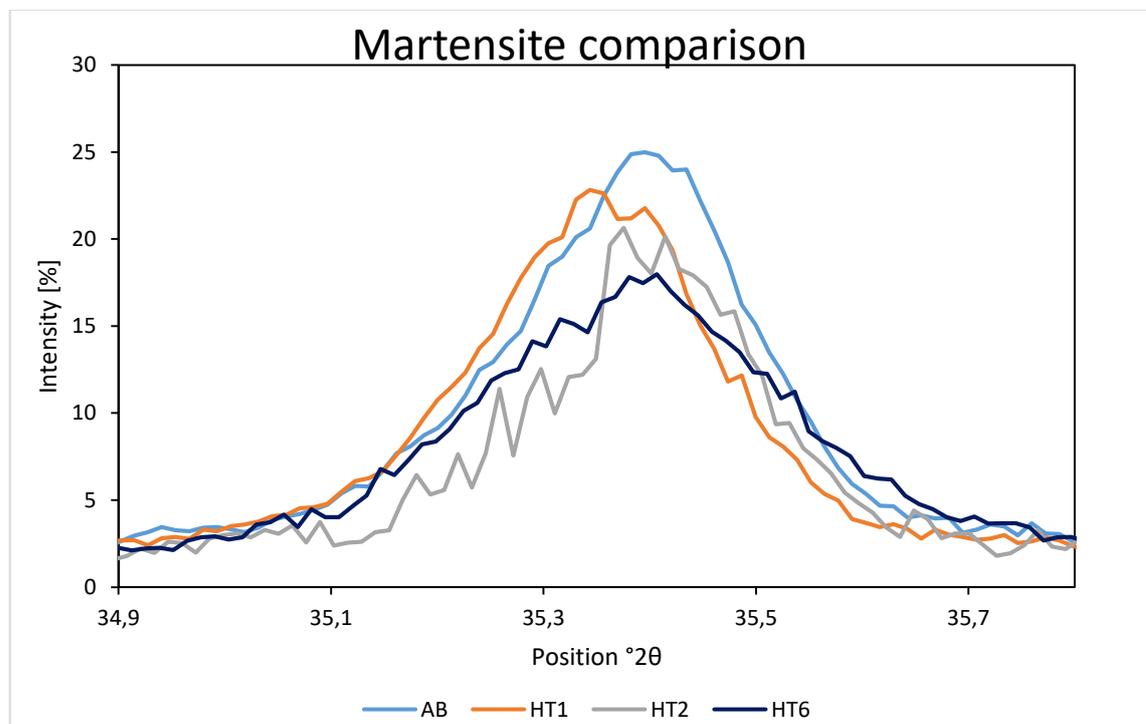
Analogamente a quanto fatto in precedenza, si sono valutate le ampiezze dei due picchi; esse vengono riportate in Tabella 4.6.

**Tabella 4.6: Ampiezza picco condizioni as-built e HT6**

	Width peak [ $^{\circ}2\theta$ ]
As built	0,262
HT6	0,335

I risultati ottenuti rispettano esattamente quanto si era osservato dalla microstruttura. Il trattamento HT6, completamente martensitico, presenta una larghezza del picco molto più ampia rispetto al caso as-built.

Di seguito, in Figura 4.26, viene illustrato il picco per tutti e quattro i trattamenti analizzati, in cui risulta evidente la disparità tra l'ampiezza del picco HT6 e quella degli altri trattamenti.



**Figura 4.26: Confronto del picco tra tutti e quattro i trattamenti analizzati**

#### 4.4 Analisi della durezza

È opportuno correlare il calcolo della microstruttura, in termini di spessore delle lamelle  $\alpha$  e di larghezza dei grani, con i valori di microdurezza Vickers calcolati con il durometro. In Tabella 4.7 e in Figura 4.26 vengono mostrati i valori ottenuti con le relative deviazioni standard.

Tabella 4.7: Valori di microdurezza Vickers

Sample	Microhardness		
As built	349	±	23
HT1	340	±	19
HT2	336	±	12
HT3	342	±	30
HT4	307	±	35
HT5	297	±	45
HT6	313	±	36

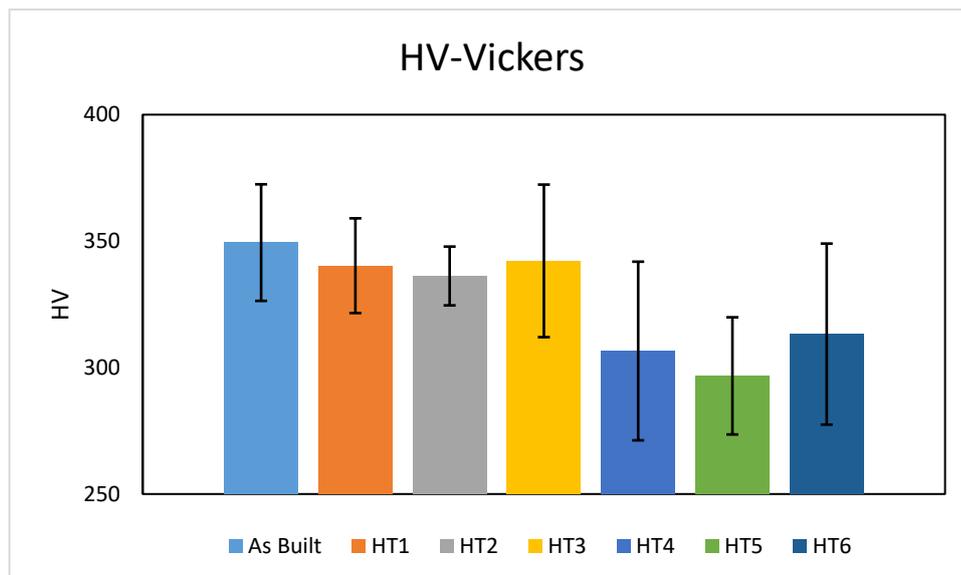


Figura 4.26: Valori di microdurezza calcolati su tutti i trattamenti termici analizzati

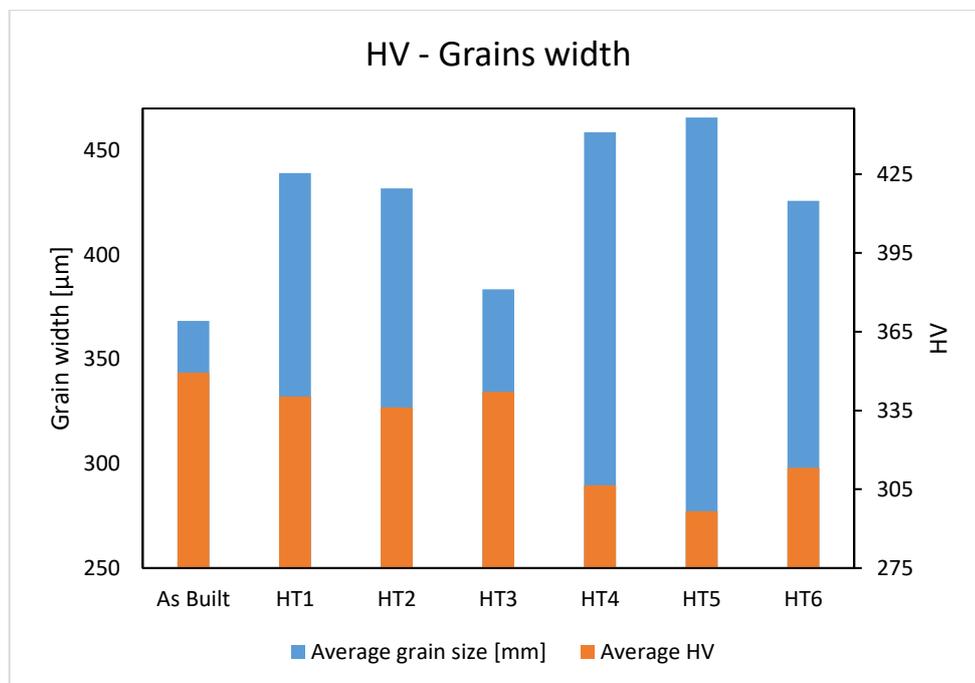
I dati presenti in Figura 4.26 riflettono quanto riscontrato nei valori analizzati precedentemente: i trattamenti che portano a valori di durezza superiore sono quelli che presentano spessore delle lamelle  $\alpha$  e larghezza dei grani più piccoli; ciò è in accordo con la relazione di proporzionalità tra le proprietà meccaniche e morfologiche di un materiale: si può asserire che, a temperatura ambiente, la resistenza meccanica è inversamente proporzionale allo spessore delle lamelle  $\alpha$  e alla larghezza dei grani.

È possibile notare che il provino as-built è quello che manifesta il valore di durezza maggiore. Ciò è legato al fatto che a livello microstrutturale manifesta i valori più bassi sia di grandezza delle lamelle che dei grani; inoltre la presenza non massiccia di martensite conferisce una maggiore durezza.

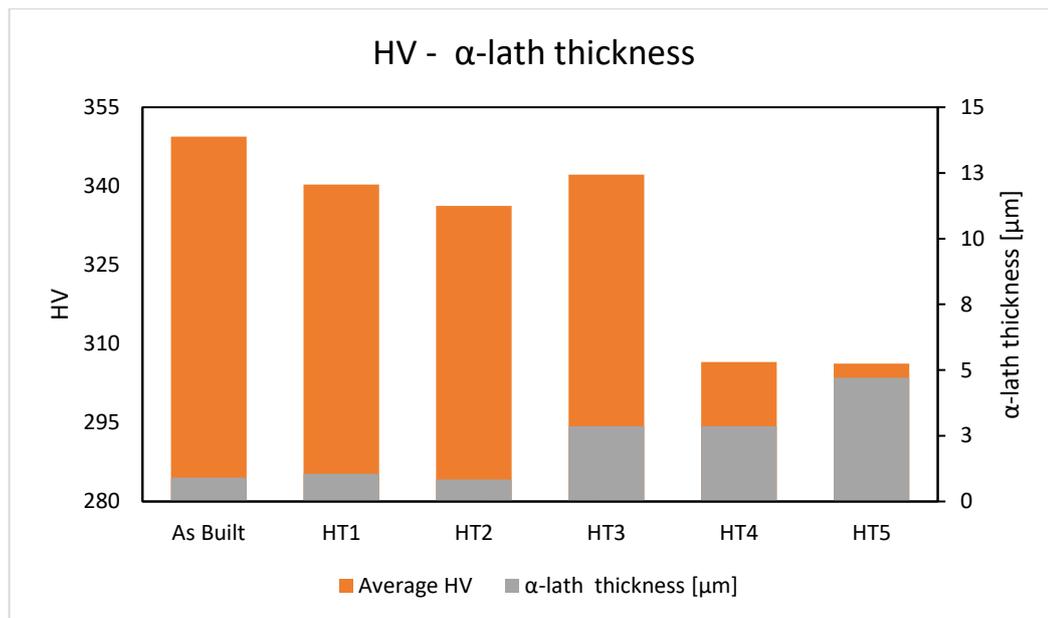
Per i trattamenti HT1 e HT2, presentando grani di maggiori dimensioni e una quantità di martensite inferiore, valutata tramite l'analisi XRD, la durezza vede una decrescita del valore medio.

Per quanto riguarda i trattamenti HT4 e HT5, la morfologia e microstruttura più grossolana conferiscono loro una maggiore duttilità a scapito della durezza.

Nelle Figure 4.27 e 4.28 si vuole mettere in evidenza la relazione presente tra i valori di durezza trovati e le dimensioni calcolate della microstruttura sia facendo riferimento alla dimensione media dei grani (Figura 4.27) che alla dimensione delle lamelle  $\alpha$  (Figura 4.28).



**Figura 4.27: Andamento della microdurezza HV e della larghezza dei grani per ogni trattamento termico**



**Figura 4.28: Andamento della microdurezza HV e della larghezza delle lamelle per ogni trattamento termico**

Dall'analisi delle Figure 4.27 e 4.28 è possibile osservare come effettivamente esista una correlazione tra la durezza e le caratteristiche morfologiche e microscopiche dei provini. Confrontando le diverse grandezze la condizione as-built presenta la microstruttura più fine e i grani più piccoli: questo le conferisce il valore di durezza più elevato rispetto a tutti gli altri trattamenti. La durezza però non è solamente influenzata dalla microstruttura e dalla morfologia dei grani: molto probabilmente l'elevata durezza dell'as-built è dovuta anche dalla presenza della martensite che indurisce leggermente il materiale. Ci si aspetta che, con questi valori di durezza, le resistenze meccaniche allo snervamento e a rottura siano molto elevate a scapito dell'allungamento a rottura: l'as-built dovrebbe essere un materiale molto duro e resistente ma poco duttile.

I trattamenti HT1 e HT2, come detto più volte, sono molto simili tra di loro, sia da un punto di vista microstrutturale che morfologico; nonostante ciò si osservano valori di durezza diversi ed in particolare il trattamento HT1 risulta essere più duro. Questo può essere legato alle diverse temperature dei due trattamenti, inferiore quella del trattamento HT1 e molto probabilmente anche alle diverse microstrutture che si sono generate: per entrambi sono state osservate microstrutture mista ma esse sono presenti in percentuali diverse. Inoltre, si ricorda che i provini utilizzati provengono da job differenti e per tale ragione è opportuno considerare tutti i fattori derivanti dai due diversi processi.

Il trattamento HT6, anch'esso sub  $\beta$ -transus, poiché trattamento di tempra, presenta una dimensione dei grani rimasta pressoché inalterata rispetto ai trattamenti HT2 mentre il valore di durezza è molto più basso: la struttura completamente martensitica ha indebolito fortemente il materiale. Si deduce che la lega soggetta a tempra avrà un comportamento meccanico meno performante da un punto di vista di resistenza meccanica ma potrebbe assumere valori elevati di allungamento a rottura.

Il trattamento HT3 è stato un trattamento che ha presentato alcune anomalie: nell'analisi dei singoli parametri microstrutturali e morfologici si è compreso che molto probabilmente queste singolarità sono state generate da problemi di alterazione della composizione. Questa deduzione viene avallata dai risultati presenti nelle Figure 4.27 e 4.28, in cui si osserva una microstruttura perfettamente in linea con il trattamento HT4 ma i valori della larghezza dei grani, insieme all'elevata durezza, sono simili alla condizione as-built. Ciò permette di escludere il solo problema di aumento della temperatura, facendo supporre una variazione delle curve limite del diagramma di stato dovuta alla presenza di nuovi elementi disciolti (molto probabilmente ossigeno e azoto presenti nell'aria).

I trattamenti HT4 e HT5 sono infine quelli super  $\beta$ -transus e per tale ragione presentano caratteristiche completamente diverse rispetto a tutti gli altri trattamenti analizzati. In primo luogo, essi presentano microstrutture molto più uniformi, prettamente lamellari: le dimensioni delle lamelle incidono fortemente sulla durezza, molto più bassa rispetto a quella riscontrata nei casi precedenti, ma dovrebbero garantire alti livelli di allungamento a rottura e dunque alta duttilità del materiale. Il trattamento HT5, a seguito dell'aging, vede un incremento sia della dimensione dei grani che dello spessore delle lamelle a parità di durezza rispetto al trattamento HT4. Si suppone che l'invecchiamento sia riuscito ad incrementare la duttilità del materiale lasciando inalterata la durezza raggiunta durante la prima fase del trattamento (al raggiungimento dei 1050°C).

## CONCLUSIONI

Questo lavoro di tesi ha analizzato la lega Ti-6Al-4V ELI i cui provini sono stati realizzati mediante il processo additivo di Electron Beam Melting (EBM).

Lo scopo dello studio è stato quello di caratterizzare la lega da un punto di vista microstrutturale, sia in condizioni as-built che dopo trattamento termico. La lega presenta una particolare temperatura limite, definita temperatura di  $\beta$ -transus, che permette di definire due zone differenti del diagramma di stato, perciò la scelta dei trattamenti è ricaduta nell'individuazione di temperature al di sotto e al di sopra di questa temperatura per meglio comprendere il diverso comportamento della lega. Si è valutato, poi, l'effetto dell'invecchiamento rispetto al semplice raffreddamento lento in forno. Infine, sono stati effettuati due particolari trattamenti: un trattamento utilizzato nel campo della tecnologia tradizionale per incrementare la resistenza a corrosione del titanio e un trattamento di tempra. Nel primo è stato valutato se anche nel campo additivo si ottengono effetti legati all'incremento della resistenza a corrosione; nel secondo si è voluto capire quanto la microstruttura martensitica influenzi la microstruttura e la morfologia dei grani.

Dalla caratterizzazione dei trattamenti selezionati è possibile affermare che la microstruttura di partenza, nella condizione as-built, influenza profondamente le caratteristiche del materiale dopo trattamento. Essa, difatti, è sensibilmente condizionata dai parametri della macchina ed in particolare dalle temperature raggiunte durante il job e dalla permanenza a queste temperature. Partendo da una microstruttura as-built mista (sono presenti più strutture contemporaneamente: martensite, strutture di Widmanstätten e lamellare  $\alpha+\beta$ ), in cui vi sono stress residui generati in macchina dal rapido raffreddamento, il materiale viene successivamente influenzato dalla temperatura del trattamento termico, sia dal punto di vista della microstruttura che dalla morfologia dei grani.

Si sono difatti osservate microstrutture e dimensioni dei grani nettamente differenti: questi fattori hanno di conseguenza influenzato i valori medi di durezza individuando microstrutture più dure per i trattamenti sub  $\beta$ -transus e più duttili per quelle super  $\beta$ -transus.

Dai risultati ottenuti per il processo di invecchiamento si comprende che questi abbia conferito un accrescimento dei grani rispetto al semplice trattamento, senza apportare

percepibili variazioni della durezza. La microstruttura martensitica, al contrario, ha influenzato molto le proprietà meccaniche del materiale infragilendolo.

Il lavoro, nella sua interezza, prevedeva la valutazione delle proprietà meccaniche tramite l'esecuzione della prova di trazione per tutti i trattamenti coinvolti. A causa di problemi organizzativi e temporali non è stato possibile acquisire anche queste informazioni nei termini ultimi.

La trattazione degli stessi avrebbe permesso di comprendere qualitativamente e quantitativamente l'influenza della microstruttura e della morfologia dei grani sul comportamento meccanico del materiale.

I risultati e la loro valutazione verrà esposta nella presentazione dell'esame finale.

Sebbene nella stesura della tesi non si sia riuscito a completare l'analisi sotto questo punto di vista, si è cercato comunque di dedurre il possibile comportamento meccanico valutando la correlazione presente tra i valori di durezza ottenuti e le caratteristiche microscopiche e morfologiche di ciascun trattamento.

## BIBLIOGRAFIA

1. Libero/TECNOLOGIA. Industria 4.0, cosa è e quali sono i vantaggi.
2. Zanotti, L. Industria 4 . 0. *30 Maggio 2017*
3. Koren, Y. & Shpitalni, M. Design of reconfigurable manufacturing systems. *J. Manuf. Syst.* **29**, 130–141 (2010).
4. Pedrazzini, A. L'industria 4.0 è un'occasione per valorizzare persone e competenze. *03 Luglio 2018*
5. Busachi, A. *et al.* A review of Additive Manufacturing technology and Cost Estimation techniques for the defence sector. *CIRP J. Manuf. Sci. Technol.* **19**, 117–128 (2017).
6. Dalglish, T. *et al.* Diagnosis and study of opportunities of metallic additive manufacturing on SUDOE aerospace sector. *J. Exp. Psychol. Gen.* **136**, 23–42 (2007).
7. Iuliano, L. *Fabbricazione Additiva / Additive Manufacturing.*
8. Charles W. Hull. Apparatus for production of three dimensional objects by stereolithography. (1984).
9. Paolo Fino. *AM of Metals: Titanium.* (2017).
10. Arcam EBM. *Arcam brochure.* (2017). doi:10.1080/03632415.2015.1027159
11. Yang, L. *et al.* *Additive Manufacturing of Metals: The Technology, Materials, Design and Production.* (2017). doi:10.1007/978-3-319-55128-9
12. Galati, M. & Iuliano, L. A literature review of powder-based electron beam melting focusing on numerical simulations. *Addit. Manuf.* **19**, 1–20 (2018).
13. I. Gibson, D. Rosen, B. S. *Additive Manufacturing Technologies.* (2015).
14. Samant, R. & Engineer, A. Electron Beam Melting : From Powder to Part. 2–4
15. L. Iuliano. *Tecniche di Additive Manufacturing per metalli.*
16. Milewski, J. O. *Springer Series in Materials Science 258 Additive Manufacturing of Metals.*
17. Haize Galarraga, Diana A. Lados, Ryan R. Dehoff, M. M. K. & Nandwana, P. Effects of the microstructure and porosity on properties of Ti-6Al-4V ELI alloy fabricated by electron beam melting (EBM). *Addit. Manuf.* 47–57 (2016). doi:10.1016/j.addma.2016.02.003
18. Nicoletto, G., Konečná, R., Frkán, M. & Riva, E. Surface roughness and directional fatigue behavior of as-built EBM and DMLS Ti6Al4V. *Int. J. Fatigue* **116**, 140–148 (2018).
19. No Shen Y. F., Gu D. D., P. Y. F. Balling Process in Selective Laser Sintering 316 Stainless Steel Powder. *Key Eng. Mater.* 315–316, 357–360 (2006).
20. Matthew J. Donachie, J. *Titanium, A technical Guide.*

21. Timet. Titanium - Comparison of Properties with Other Metals.pdf.
22. Morri, A. Trattamenti termici delle leghe di titanio  $\alpha+\beta$ , correlazioni fra microstruttura e comportamento meccanico. *Metall. Ital.* **100**, 1–10 (2008).
23. Baeslack, W. A., Becker, D. W. & Froes, F. H. Advances in Titanium Alloy Welding Metallurgy. *JOM J. Miner. Met. Mater. Soc.* **36**, 46–58 (1984).
24. Chao, Q., Hodgson, P. D. & Beladi, H. Microstructure Evolution of Martensitic Ti-6Al-4V Alloy during Warm Microstructure evolution of martensitic Ti-6Al-4V alloy during warm deformation. (2014). doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.783-786.679
25. Ferioli, T. T. TITANIO E SUE LEGHE . TRATTAMENTI TERMICI Ti 6Al 4V Lezione per il 12 ° Corso di Aggiornamento sui Trattamenti Termici dei Metalli . AIM Milano . Ottobre 2007 Alfa ( esagonale compatta ) Beta ( cubica corpo centrata ). 1–10 (2007).
26. Importance, T. CHAPTER 1 The Additive Manufacturing of Titanium Alloys. 1–10 (2016). doi:10.1016/B978-0-12-804782-8.00001-X
27. Neikter, M., Åkerfeldt, P., Pederson, R. & Antti, M. PT NU SC. *Mater. Charact.* (2018). doi:10.1016/j.matchar.2018.02.003
28. Ridge, O. Comparison of Titanium AM Technologies. (2016). doi:10.1016/B978-0-12-804782-8.00005-7
29. Defense, E. A. & Company, S. CHAPTER 4 Microstructure and Mechanical Properties. 2–11 (2016). doi:10.1016/B978-0-12-804782-8.00004-5
30. Incorporated, A. T., Society, A. W. & Scientific, C. CHAPTER 2 Raw Materials for Additive Manufacturing of Titanium. (2016). doi:10.1016/B978-0-12-804782-8.00002-1
31. Freeman, T. An Introduction to Powders An Introduction to Powders.
32. AM\_Standards\_Development\_Plan\_v2.
33. Tang, H. P. *et al.* Effect of Powder Reuse Times on Additive Manufacturing of Ti-6Al-4V by Selective Electron Beam Melting. **67**, (2015).
34. Tammas-williams, S., Withers, P. J., Todd, I. & Prangnell, P. B. Communication The Effectiveness of Hot Isostatic Pressing for Closing Porosity in Selective Electron Beam Melting. *Metall. Mater. Trans. A* **47**, 1939–1946 (2016).
35. Authors, F. Heat treatment of electron beam melted ( EBM ) Ti-6Al-4V : microstructure to mechanical. (2018). doi:10.1108/RPJ-05-2016-0070
36. Formanoir, C. De, Michotte, S., Rigo, O. & Germain, L. Materials Science & Engineering A Electron beam melted Ti – 6Al – 4V : Microstructure , texture and mechanical behavior of the as-built and heat-treated material. *Mater. Sci. Eng. A* **652**, 105–119 (2016).
37. Morita, T., Tsuda, C. & Nakano, T. Materials Science & Engineering A In fl uences of scanning speed and short-time heat treatment on fundamental properties of Ti-6Al-4V alloy produced by EBM method. *Mater. Sci. Eng. A* **704**, 246–251 (2017).

38. Morita, T., Tanaka, S. & Ninomiya, S. Author ' s Accepted Manuscript. *Mater. Sci. Eng. A* (2016). doi:10.1016/j.msea.2016.05.071
39. CHAPTER 6 Markets, Applications, and Costs. (2016). doi:10.1016/B978-0-12-804782-8.00006-9
40. Ti6Al4V ELI Titanium Alloy Ti6Al4V ELI Titanium Alloy. 4–6
41. Zhang, Q., Yu, C., Peng, Y. & Peng, Q. Quantification of the Thickness of Widmanstätten  $\alpha$ -laths in Ti Alloys. *2012 5th Int. Congr. Image Signal Process.* 464–468 (2012). doi:10.1109/CISP.2012.6469866
42. Qicpic, S. oggi parliamo di.... 1–2
43. Li, Y., Bushby, A. J. & Dunstan, D. J. The Hall-Petch effect as a manifestation of the general size effect. 1–33
44. Neil W. Ashcroft, N. D. *Solid state physics.* (2003).
45. Zamuner, F. Prove di durezza: il manuale della qualità di un laboratorio di prova. (1996).
46. Wang, P. Corresponding Author : SC. *JMADE* (2016). doi:10.1016/j.matdes.2016.01.093
47. Andrade, A., Morcelli, A. & Lobo, R. Deformation and fracture of an alpha / beta titanium alloy. 364–370 (2010).
48. Domenico Umbrello. *Tecnologie generali dei materiali.* (2014).
49. distensione Heat Treating of Titanium and Titanium Alloys.pdf.
50. Kofstad, P. High-temperature oxidation of titanium. **12**, 449–464 (1967).
51. Carreon, H., Ruiz, A. & Santoveña, B. Study of Aging Effects in a Ti-6AL-4V Alloy with Widmanstätten and Equiaxed Microstructures by Non-Destructive Means. **745**, 739–745 (2014).
52. S. Barella, A. G. *Metallurgia e materiali non metallici: teoria ed esercizi svolti.* (2017).
53. Gil, F. J., Ginebra, M. P., Manero, J. M. & Planell, J. A. F.J. Gil \* , M.P. Ginebra, J.M. Manero, J.A. Planell ' ' ., **329**, 142–152 (2001).
54. Tan, X. *et al.* Revealing martensitic transformation and  $\alpha / \beta$  interface evolution in electron beam melting Ti-6Al-4V. *Nat. Publ. Gr.* 1–10 (2016). doi:10.1038/srep26039