POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Aerospaziale

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

LASER POWDER BED FUSION OF A NOVEL TI ALLOY VIA IN-SITU ALLOYING



Relatori:
PROF.SSA SARA BIAMINO
DOTT. ABDOLLAH SABOORI

Candidato:
Andrea Mattacheo

Alla mia famiglia, per tutto l'amore datomi.

Indice

In	trodı	ızione	vii
1	Add 1.1 1.2 1.3 1.4	Introduzione	1 1 3 6 7
2	Tita 2.1 2.2 2.3 2.4	Introduzione	11 11 13 14 16
3	Tita 3.1 3.2	Introduzione	21 21 22
4	Mat 4.1 4.2	Introduzione	35 35 36 36 46 53
5	5.1 5.2 5.3 5.4 5.5 5.6 5.7 5.8 5.9	Introduzione Polvere Design of Experiment Taglio del Substrato Inglobatura Lucidatura Attacco Chimico Analisi al Micoscopio Ottico Analisi SEM	61 61 63 67 67 68 69 70
	5.10 5.11	Analisi XRD	70 70

vi INDICE

6	Res	ults an	d Discussions	71
	6.1	Introd	uzione	71
	6.2	Risulta	ati del JOB1 CP-Ti	72
		6.2.1	Analisi Porosità	72
		6.2.2	Analisi XRD	76
		6.2.3	Analisi Microscopio Ottico: Influenza VED sulla porosità	79
		6.2.4	Analisi SEM: Porosità e Microstruttura	80
	6.3	Risulta	ati del JOB2 Ti-1Cu-0.1B	83
		6.3.1	Analisi Microscopio Ottico	83
		6.3.2	Analisi SEM: Microstruttura dei campioni	86
		6.3.3	Dimensione dei Grani	90
		6.3.4	Analisi Composizione Chimica	93
7	Con	clusior	ıs	103
Bi	bliog	rafia		105
\mathbf{Ri}	ngra	ziamen	nti	109

Introduzione

Le tecnologie AM sono state caratterizzate negli ultimi 20 anni da una crescente diffusione in molteplici settori industriali per via della sempre maggior richiesta di componenti caratterizzati da elevate prestazioni. Le tecnologie di Additive Manufacturing si aggiungono alle altre tecniche utilizzate per realizzare componenti, quali la forgiatura e la colata.

A differenza delle tecniche tradizionali basate su un approccio sottrattivo, questa tecnologia è basata su un approccio additivo per la realizzazione dei componenti a partire dal materiale di partenza.

Questa diversità permette di avere un risparmio in termini di costi e tempo e permette di realizzare componenti complessi o cavi in pochi step produttivi.

Le tecnologie di Additive Manufacturing possono essere divise in base al materiale e alla fonte di energia utilizzati nel processo costruttivo.

Tra le varie tecnologie di Additive Manufacturing, ha avuto grande diffusione l'utilizzo dei macchinari LPBF. Questo è dovuto al favorevole rateo di accrescimento del componente, alla presenza di un'atmosfera neutra e alla sua facilità di utilizzo che permette di intervenire rapidamente per modificare la composizione della lega che si sta realizzando.

La tecnologia LPBF è una tecnologia AM a letto di polvere, dove la polvere del materiale metallico viene fusa da un fascio laser che scansiona la superficie secondo un disegno CAD fornito in input al macchinario.

Le tecnologie AM vengono utilizzate sempre più frequentemente nel campo delle leghe metalliche.

Le leghe di Titanio, a partire dagli anni 50, ha iniziato ad avere una diffusione sempre maggiore nel campo aerospaziale e dell'automotive, sostituendo altre superleghe metalliche con prestazioni meccaniche inferiori. Le ricerche condotte nel campo delle leghe di Titanio vuole portare ad avere vantaggi in termini prestazionali e di costi nel prossimo futuro.

Lo scopo di questa trattazione è quello di trovare i parametri di processo ottimali per la realizzazione delle leghe CP-Ti e Ti-Cu realizzate tramite tecnologia LPBF. Si vuole valutare, inoltre, la variazione della morfologia dei grani e l'effetto dell'aggiunta di Cu sulla microstruttura della lega.

I campioni analizzati sono stati realizzati presso l'Integrated Additive Manufacturing (IAM) del Politecnico di Torino.

Questo lavoro di tesi è strutturato come segue:

- nel Capitolo 1 vengono presentate le caratteristiche dei processi di Additive Manufacturing e viene introdotta la loro classificazione, ponendo attenzione ai vantaggi tecnologici e ai concetti di Densità di Energia Volumetrica e ai Parametri di Processo;
- nel Capitolo 2 vengono esposte le caratteristiche delle leghe di Titanio e la loro classificazione, ponendo attenzione alle leghe $\alpha + \beta$;

viii Introduzione

• nel Capitolo 3 sono descritte le caratteristiche delle leghe di Titanio realizzate tramite deposizione in-situ, focalizzandosi sulle diverse caratteristiche dei sistemi binari presentati;

- nel Capitolo 4 vengono esposti i risultati ottenuti in altri lavori legati all'influenza dei parametri di processo nei processi di deposizione in-situ, distinguendo tra gli effetti dovuti alla Densità di Energia e quelli dovuti alla tipologia e composizione della polvere;
- nel Capitolo 5 sono riportate la morfologia della polvere, la geometria dei Job e le analisi sperimentali. In particolare, vengono illustrate le procedure preliminari e i procedimenti utilizzati per le prove eseguite sui campioni;
- nel Capitolo 6 sono analizzati e discussi i risultati ottenuti dalle prove sperimentali. Vengono riportate le immagini a Microscopio Ottico dei campioni e viene analizzata la variazione della tipologia di porosità. Vengono presentate le immagini a Microscopio SEM e analizzata la diversa microstruttura. Vengono poi riportate le analisi sulla morfologia dei grani del sistema Ti-Cu e la variazione di porosità in funzione della Densità di Energia della lega CP-Ti. Infine, vengono illustrati i risultati dell'analisi chimica dei campioni della lega Ti-Cu-B.
- nel Capitolo 7 vengono tratte le considerazioni conclusive sui risultati ottenuti nel corso di questo lavoro.

Capitolo 1

Additive Manufacturing

1.1 Introduzione

La tecnologia di Additive Manufacturing è uno dei principali metodi per la realizzazione di componenti meccanici e si differenzia di molto dagli altri metodi produttivi (forgiatura o casting). ASTM (American Society for Testing and Materials), organizzazione che si occupa di fissare gli standard internazionali, ha definito l'AM come "a process of joining materials to make objects from 3D model data, usually layer upon layer, as opposed to subtractive manufacturing methodologies". Questa definizione può essere applicata a qualunque classe di materiali, non solo i metalli. In questa definizione è contenuta la differenza concettuale (realizzazione del componente) rispetto alle tecniche convenzionali.

La tecnologia AM permette di realizzare componenti near-netshape a partire da modelli CAD tridimensionali con possibilità di realizzare componenti on-demand, anche con forme complesse, inserti o strutture cave all'interno, con una riduzione dei tempi di sviluppo e lavorazione e una ulteriore diminuzione dei tempi di post-processing, del materiale e dei costi. Questo processo permette inoltre un maggior controllo sulla microstruttura, composizione e caratteristiche meccaniche del componente finito.

I vantaggi portati da questa tecnologia possono essere riassunti in tre punti [9]:

- Shape complexity: possibilità di realizzare componenti con grande varietà di forma, riuscendo a ottimizzare il componente modificando il progetto 3D.
- Material complexity: possibilità di realizzare componenti con materiali che presentano caratteristiche termiche e fisiche differenti.
- Hierarchical complexity: possibilità di realizzare la macrostruttura del componente a partire dalla microstruttura, avendo come step intermedio delle mesostrutture dell'ordine di grandezza del millimetro.

Il processo di Additive Manufacturing permette ancora [23]:

- di eliminare l'assemblaggio e ridurre i costi di produzione per componenti costituiti da più parti meccaniche;
- di ottenere componenti aerospaziali con ratei strength-to-weight e buy-to-fly elevati;
- di riprogettare un componente e realizzare delle strutture cave o lactice like, riducendo il peso.

Rispetto alle tecniche di forgiatura e colata, questa tecnologia permette di avere dei risultati migliori, con la diminuzione di grani di grosse dimensioni a favore di una microstruttura più rifinita con grani di dimensioni inferiori. Infatti, con l'AM, si può contrastare la formazione di grani colonnari che si formano durante il processo di casting, dovuto a gradienti termici bassi e tempi di solidificazione tali da determinare una lunga solidificazione.

Viene controllato anche il fenomeno della segregazione. Questo insorge quando all'interno di una stessa lega sono presenti degli elementi con punti di fusione differenti che solidificando danno origine a zone di composizione chimica differente rispetto alla composizione nominale della lega stessa. La fusione del materiale diventa, quindi, un processo meno grossolano e più controllato.

I costi tra i processi convenzionali e l'AM sono differenti. Se si considera il costo totale come la somma di costi fissi, ammortizzati in base al numero di componenti prodotti, e di costi ricorrenti, come i materiali, si può ottenere il grafico riportato in Figura 1.1.

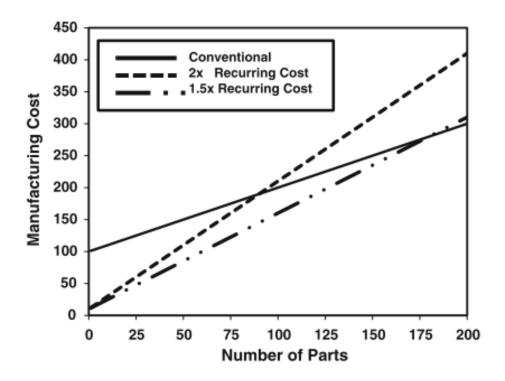


Figura 1.1: Grafico dei costi per basso numero di componenti realizzati con Additive Manufacturing [11].

Dalle analisi di mercato, è stato osservato che i costi fissi sono ½10 rispetto a quelli dei processi convenzionali,mentre quelli variabili sono superiori, soprattutto a causa del maggior costo del materiale. Osservando il grafico, l'Addtitive Manufacturing è favorito rispetto al processo convenzionale a bassi numeri di componenti realizzati. Superato il punto di break-even, la voce dei costi variabili scaturisce il sorpasso nella curva dei costi.

Lo sviluppo di questa tecnologia nel campo biomedico, aerospaziale e automotive è testimoniato dal gran numero di articoli scientifici che vengono realizzati ogni anno sullo studio di nuove leghe o possibili applicazioni.

In campo biomedico, l'Additive Manufacturing ha avuto una crescita graduale dal 2005 al 2011, con un incremento sempre maggiore negli anni successivi Figura 1.2. Andamenti

analoghi possono essere ritrovati in altri campi dell'ingegneria, come osservabile nei report tecnici annuali.

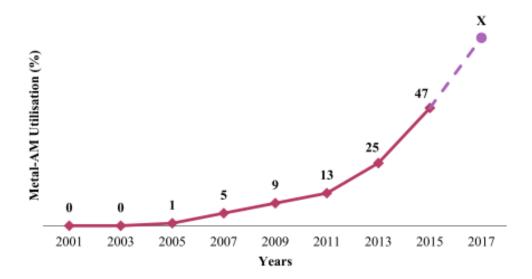


Figura 1.2: Grafico della crescita dei processi Additive Manufacturing in campo biomedico [12].

1.2 Tecnologie PBF e DED

La classificazione dei processi di Additive Manufacturing può essere fatta basandosi sulla fonte di energia e sul tipo di materiale usato nel processo. Per quanto riguarda i metalli, le fonti di energia possono essere fasci laser, fasci di elettroni oppure archi elettrici, mentre i materiali lavorati possono essere sotto forma di polveri, fili o fogli metallici.

Le polveri utilizzate per questi macchinari possono essere realizzate con processi differenti. Il processo di realizzazione influenza le caratteristiche della polvere, come la morfologia, dimensione e composizione chimica. Il metodo comunemente utilizzato è l'atomizzazione con gas inerte (Gas atomization).

Questo processo consiste nell'atomizzazione del metallo fuso tramite gas inerte (Ar, N). L'utilizzo di questi gas influenza la microstruttura della polvere e di conseguenza la microstruttura del componente. La solidificazione in gas inerte permette di ottenere delle particelle sferiche. Il processo è utilizzato sia per metalli reattivi che non reattivi.

Altri ulteriori metodi, utilizzati per il Titanio, sono il Plasma Melting Inert Gas Atomization (PIGA) e il Plasma spherodization. Il primo utilizza come materiale di partenza un filo fuso e atomizzato da torce al plasma e gas inerte. Il secondo utilizza una polvere metallica non sferica come materiale di partenza che viene fuso dal plasma [13].

In base a come viene depositato il materiale, si hanno due tecnologie:

- DED (Directed Energy Deposition)
- PBF (Powder Bed Fusion)

La tecnologia DED utilizza la fonte di energia (fascio di elettroni, laser o arco elettrico) per creare una pozza di fusione nella quale si immette il materiale (polvere o filo). La polvere

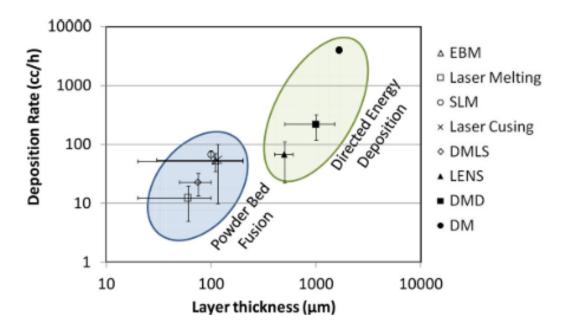


Figura 1.3: Confronto tra tecnologie Additive Manufacturing in termini di finitura superficiale e rateo di deposizione [8].

metallica, contenuta nei serbatoi, viene soffiata dagli ugelli su un substrato (o start plate) che è assicurato a un sostegno, fisso (3-axis system) oppure rotante (5-axis system). Con i metalli reattivi (es. Titanio), gas inerte viene immesso all'interno della camera. Nella deposizione dei metalli non-reattivi si utilizza uno shield gas [29]. Questa tecnologia viene utilizzata nella riparazione di componenti preesistenti o nella realizzazione di strati superficiali (o placcatura) su componenti meccanici, per modificarne le caratteristiche fisiche. Nel processo DED, è sempre necessario trovare il giusto compromesso tra la dimensione del fascio e building rate, che influenzano direttamente la rugosità superficiale e l'accuratezza del componente da realizzare. Questo risultato può essere raggiunto con il controllo dei parametri di processo che, insieme alla composizione della polvere presente nei serbatoi, garantiscono di avere una grande libertà nella realizzazione dei componenti.

La tecnologia PBF utilizza la fonte di energia (fascio di elettroni, laser) per fondere o sinterizzare uno strato di polvere che viene disposto al di sopra di un substrato (o build plate). Un modello CAD guida il fascio nella fusione di precise zone del letto di polvere. Nuovi strati di polvere vengono distribuiti tramite un rastrello metallico (rake) o tramite rullo (coater o roller). In entrambe le tecnologie, la polvere viene distribuita al di sopra di un substrato chimicamente compatibile con questa. Oltre a fornire una base per il Design of Experiment (DOE), la presenza del substrato evita che le varie parti realizzate presentino delle deformazioni dovute agli elevati gradienti termici che portano a eccessivi stress residui [19].

A parità di dimensioni del componente da realizzare, con la tecnologia DED, grazie al maggiore rateo di costruzione, il tempo di realizzazione risulta essere inferiore rispetto al corrispettivo realizzato con la tecnologia PBF. I processi PBF però permettono di ottenere una migliore finitura superficiale (Figura 1.3). Nel grafico, lo spessore dello strato viene utilizzato come parametro per indicare la finitura superficiale.

Tra le due tipologie di processo, si possono identificare diverse tecnologie e macchinari

(Tabella 1.1).

Process	Power Source	Designation	Other Names
			SLM
PBF	Laser	PBF-L	SLS
(Powder Bed Fusion)			LMF
(1 owder Ded Fusion)	Electron beam	PBF-EB	SEBM
	Election beam	I Dr-ED	EBM
			DMD
	Laser	DED-L	DMD
			DLD
DED			LMD
			L-DED
(Direct Energy Deposition)			LENS
	Electron beam	DED-EB	
	Plasma Arc	DED-PA	
	Gas Metal-Arc	DED-GMA	

Tabella 1.1: Tecnologie Additive Manufacturing. Le sigle sono: SLM (Selective Laser Melting), SLS (Selective Laser Sintering), LMF (Laser Metal Fusion), SEBM (Selective Electron Beam Melting), EBM (Electron Beam Melting), DMD (Direct Metal Deposition), DMD (Direct laser Metal Deposition), DLD (Direct Laser Deposition), LMD (Laser Metal Deposition), L-DED (Laser-based Directed Laser Deposition), LENS (Laser Engineering Net Shaping)

Le componenti realizzate con queste tecnologie possono presentare dei difetti, porosità. La porosità può essere dovuta al gas che rimane intrappolato nella pozza di fusione. Questo è causato dal gas che rimane intrappolato nella polvere durante il processo di formazione, dal gas che viene utilizzato per creare un'atmosfera inerte o come mezzo per trasportare la polvere nella pozza di fusione (processi DED) o ancora legati all'idrogeno presente nella polvere. Legata all'energia utilizzata nel processo è la porosità generata da keyholes. In questo caso, a causa dell'energia elevata, gli elementi con alta pressione di vapore presenti in lega evaporano. Questi difetti generalmente si generano alla fine o inizio della linea di fusione. È importante quindi ottimizzare i parametri di processo per evitare la porosità legata al processo. Se l'energia fornita è troppo bassa da fondere tutte le particelle e lo strato precedente, si genera porosità per lack-of-fusion o incomplete melting. Questi difetti sono di forma allungata e con bordi frastagliati, spesso all'interno di questi si possono osservare delle particelle di polvere non fuse.

Oltre a difetti per porosità, nei processi AM si possono riscontrare altri problemi da affrontare durante la realizzazione del componente. Il balling, fenomeno caratterizzato dalla formazione di bolle separate quando solidifica il materiale, può essere causato da vari fenomeni. Il balling si può verificare con gradienti termici elevati, instabilità della pozza di fusione associata alla bassa viscosità della stessa o per effetto Marangoni, divisione della pozza di fusione legata all'energia elevata e spattering. Gli stress residui presenti nel materiale sono tipici di tutti i materiali realizzati con AM. Questi sono presenti in tutto il materiale. Sono dovuti agli elevati gradienti termici e le espansioni e compressioni che

subisce il materiale durante le fusioni e solidificazioni successive che avvengono durante il processo [41].

1.3 Laser Powder Bed Fusion (LPBF)

La tecnologia utilizzata per realizzare i campioni in esame fa parte dei processi PBF con fonte di energia laser (PBF-L).

Questo è un processo powder-based. Riceve in input un modello tridimensionale da realizzare. Utilizzando la fonte di energia riesce a superare la temperatura di fusione delle particelle di polvere metallica distribuite nel piano x-y della macchina, al di sopra di un substrato (build-plate). Dopo che la polvere ha subito l'interazione col raggio laser, la piattaforma si abbassa e dai serbatoi viene depositato un nuovo strato di polvere, distribuito uniformemente sul substrato, che subisce lo stesso processo. Spesso si rende necessarie la presenza di strutture di supporto, solitamente lactice-like, per favorire la dissipazione del calore e sostenere eventuali flange o superfici orizzontali del componente.

Lo schema del macchinario e del processo di costruzione del componente può essere trovato in bibliografia (Figura 1.4). I valori di energia e dimensione del fascio laser variano a seconda della tecnologia utilizzata, ma possono essere raggruppate rispettivamente in range di 0.02 a $1\,\mathrm{kW}$ e 50 a $180\,\mathrm{\mu m}$ [13].

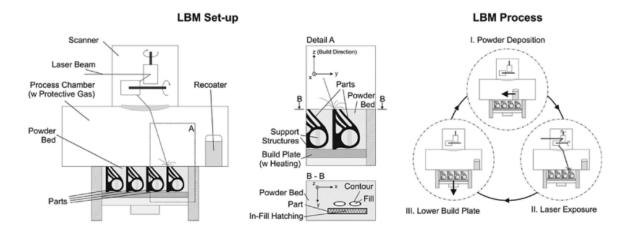


Figura 1.4: Schema del macchinario LPBF e del processo di realizzazione dei componenti [13].

L'altra classe di tecnologie powder-bed è PBF-EB (Powder Bed Fusion-Electron Beam) e ha come fonte di energia il fascio di elettroni. Il fascio di elettroni colpisce lo strato metallico di polvere, con una trasformazione di energia degli elettroni da cinetica a termica. Il macchinario è diviso in due parti distinte: electron gun dove viene generato il fascio di elettroni, build chamber dove avviene l'accrescimento del componente. Il fascio di elettroni viene generato da un filamento di Tungsteno che surriscaldandosi eccita gli elettroni presenti nella nube elettronica. Questo vengono indirizzati da una serie di lenti magnetiche sulla piattaforma di accrescimento, sopra la quale viene depositata la polvere da due serbatoi laterali. La velocità di scansione e il rateo di deposizione raggiungibili da questa tecnologia

sono rispettivamente $1000\,\mathrm{m\,s^{-1}}$ e $60\,\mathrm{cm^3/h}$. L'efficienza energetica del processo è elevata (~95%) [23].

Le differenze con l'altro processo PBF sono molteplici: differente fonte di energia, differenti step di costruzione del componente, differenti tipi di atmosfera (neutra vs.vuoto) in camera, differenti ratei di costruzione e così via. Prendendo solo in considerazione il macchinario, nella tecnologia PBF-EB un filamento di tungsteno viene riscaldato per l'emissione di elettroni che vengono indirizzati sul substrato grazie a un sistema di lenti magnetiche, mentre nella tecnologia LPBF il fascio laser viene movimentato sulla superficie con un sistema formato di lenti e galvanometro. Per distribuire il substrato di polvere, si utilizza un rullo (LPBF) o un rastrello (PBF-EB). Il substrato viene incastrato (LPBF) o può fornire una base sopra cui la polvere viene sinterizzata da passaggi del fascio di elettroni (PBF-EB). In entrambi i processi, la polvere in eccesso viene recuperata [29].

1.4 Densità di Energia e Parametri di Processo

Per l'analisi del processo di costruzione, assume importanza la densità di energia (volume energy):

$$E_V = \frac{P_L}{v_S h_S D_S} \tag{1.1}$$

In Equazione (1.1):

- E_v : Volume Energy
- P_L : Laser Power
- v_S : Scan Speed
- h_S : Hatch Distance
- D_S : Layer Thickness

Questa formula esprime il legame tra i vari parametri di processo e come, aumentando o diminuendoli, vari l'energia per unità di volume sullo strato di polvere.

La densità di energia ha un effetto diretto sulla realizzazione del componente. Questa influenza aspetti come densità e microstruttura del materiale depositato.

In generale, al diminuire dei valori di densità di energia è possibile ottenere microstrutture con grani più fini, grazie a un maggiore gradiente termico e a un tempo di solidificazione minore. Valori elevati di velocità di scansione (scanning speed) possono creare instabilità nella linea di fusione. Aumentando questo valore, diminuisce la densità di energia e aumentano le porosità nel materiale. La distanza tra due linee di scansione successive (hatch distance) ha effetti sulla densità del materiale. Aumentando questo valore, si riescono a ottenere dei materiali meno densi. Lo spessore dello strato di polvere (layer thickness) può influire sulla diffusione del calore negli strati di polvere. Aumentando questo valore, diminuisce l'omogeneità del materiale.

I range di energia, velocità e intensità del fascio dei processi Additive Manufacturing sono molto differenti anche per quanto riguarda le due categorie dei processi PBF Figura 1.5. In questa tesi, i campioni analizzati sono stati realizzati tramite in-situ alloying (Capitolo 4). Questa tecnica permette di realizzare le leghe a partire dalle polveri delle componenti elementari. Nel processo di fusione, l'energia fornita, insieme al tempo dell'interazione tra

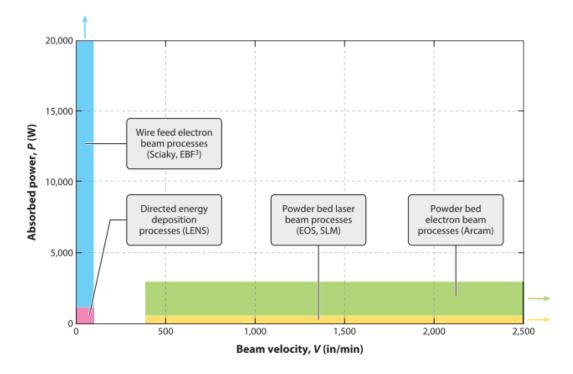


Figura 1.5: Grafico con combinazioni di potenza (P) e velocità di scansione (V) di alcune tecnologie di Additive Manufacturing [16].

fascio e letto di polvere e il tempo di omogeneizzazione della temperatura delle particelle sono importanti per ottenere un materiale in cui le varie componenti sono fuse in modo uniforme.

Per realizzare componenti tramite in-situ alloying, l'importanza viene assunta dalle diverse temperature di fusione in modo da ottenere una fusione che sia omogenea. I parametri di cui bisogna tenere conto durante il processo sono:

- energia di fusione; (Equazione (1.2))
- tempo di interazione; (Equazione (1.3))
- tempo di omogeneizzazione. (Equazione (1.4))

$$E = \rho[C(T_m - T_0) + L_f] \tag{1.2}$$

Dove: ρ densità, C calore specifico, T_m temperatura di fusione e L_f calore latente.

$$t_{D.I} = \frac{d_0}{V} \tag{1.3}$$

Dove: d_0 diametro del raggio laser, V velocità di scansione.

$$t_{hom} = \frac{r^2}{a} \tag{1.4}$$

Dove: r raggio delle particelle, a diffusività termica.

La fusione completa avviene quando il tempo di omogeneizzazione è inferiore a quello di interazione. Se il primo è molto maggiore del secondo si genera solo una fusione parziale delle particelle. Questi parametri risultano importanti, insieme alla densità, anche per quanto riguarda la segregazione nel componente dei vari materiali. Questi discorso risulta essere valido al netto dei fenomeni che avvengono in pozza di fusione (Marangoni effect etc.) [38].

Capitolo 2

Titanium Alloys

2.1 Introduzione

Il Titanio e le sue leghe hanno un grande utilizzo in campo ingegneristico grazie alle loro caratteristiche meccaniche, ottimali per molte applicazioni. In campo aerospaziale, le leghe di Titanio permettono di ottenere componenti (ad esempio stage del rotore di turbina) che, confrontati con gli analoghi in superlega metallica, permettono un risparmio di peso e quindi di consumi. In campo biomedico, invece, negli ultimi anni sono aumentate le ricerche su protesi in lega di Titanio, che rispondono positivamente sia ai requisiti di biocompatibilità che permettendo una gestione buona dei carichi meccanici senza andare a influire negativamente sulle articolazioni. La produzione delle leghe di Titanio, oltre che con le tecniche convenzionali, può essere realizzata grazie all'Additive Manufacturing. A differenza dei metodi convenzionali, con l'AM si ha un maggiore controllo della microstruttura e un miglioramento del processo produttivo, diminuendo il tempo di produzione e costi. I vantaggi portati dalla realizzazione di leghe di Titanio con l'Additive Manufacturing sono riportati in Figura 2.1. Confrontati con processi convenzionali, i risultati ottenuti con AM presentano valori superiori di UTS E YTS, mentre la duttilità è confontabile con quella ottenuta tramite colata. Questo è dovuto a quanto detto in precedenza, mentre il valore di allungamento a rottura è influenzato dalle impurità di processo.

Dalla bibliografia, inoltre, appare come critica la caratteristica del Titanio di essere un elemento reattivo e perciò necessita di un'atmosfera controllata per evitare la contaminazione. Un'altra difficoltà produttiva consiste nel diverso punto di fusione dei materiali in lega. Per questo motivo, diventa fondamentale il controllo dell'energia fornita per ottenere leghe della composizione nominale voluta.

Da un punto di vista della suddivisione dei costi, si può osservare come le voci di spesa più gravose per quanto riguarda il processo di produzione con AM siano i costi del materiale utilizzato e i costi di processo, che superano complessivamente il 50% (Figura 2.2).

Il prezzo di produzione e estrazione del Titanio può essere confrontato con quello di altri metalli competitivi, confrontando diverse forme. Il prezzo maggiore è legato a maggiori costi di lavorazione e estrazione (Tabella 2.1). Diventa importante quindi la produzione nearnetshape che offrono i processi di Additive Manufacturing, per permettere la diminuzione dei costi e l'allargamento delle applicazioni [8].

12 2. Titanium Alloys

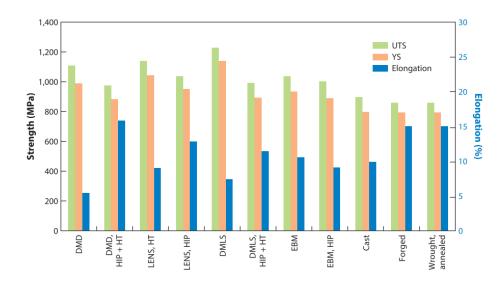


Figura 2.1: Caratteristiche di allungamento a rottura, UTS e YTS per vari processi produttivi per la lega Ti-6Al-4V [16].

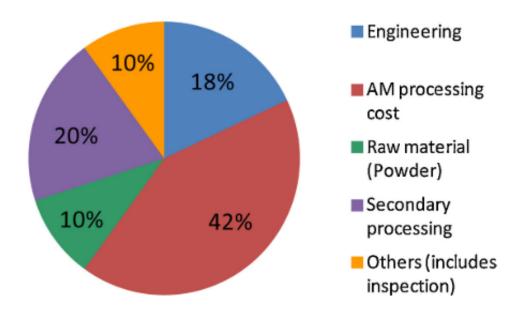


Figura 2.2: Breakdown dei costi dei vari step produttivi di AM. Le ipotesi fatte sono: numero di componenti prodotti basso (10-30 parti) e di dimensioni medie (600-900 mm) [8].

Material (\$/pound)							
Steel	Aluminum	Titanuim					
0.02	0.01	0.22 (rutile)					
0.10	1.10	5.44					
0.15	1.15	9.07					
0.30-0.60	1.00-5.00	15.00-50.00					
	0.02 0.10 0.15	Steel Aluminum 0.02 0.01 0.10 1.10 0.15 1.15					

Tabella 2.1: Breakdown dei costi produttivi e di estrazione di Acciaio, Alluminio e Titanio [8].

2.2 Leghe di Titanio nel settore Aerospaziale

In campo aerospaziale, i materiali utilizzabili devono essere tecnologicamente avanzati per permettere la realizzazione di componenti e veicoli complessi. I materiali devono avere bassa densità, alta resistenza a elevate temperature, buona resistenza alla corrosione e bassa espansione termica.

Il Titanio presenta dei vantaggi rispetto agli altri metalli per la sua bassa densità e la resistenza a alte temperature. Viene utilizzato in campo aerospaziale per [3]:

- risparmio sul peso;
- temperature operative;
- limitazioni all'utilizzo di altri materiali;
- compatibilità nei compositi;
- resistenza alla corrosione.

Il Titanio si sostituisce alle leghe di Alluminio con temperature operative superiori a $130\,^{\circ}$ C. Il suo utilizzo può portare a una diminuzione di peso di $\sim 60\%$ rispetto all'utilizzo di Alluminio.

Il Titanio permette di essere impiegato in ambienti sottoposti ad alta corrosione all'interno dei velivoli. Inoltre, è galvanicamente compatibile con le fibre di Carbonio dei materiali compositi.

L'utilizzo in campo aerospaziale comporta la possibilità di avere un range di costi extra per la realizzazione del progetto superiore a quello di altri campi. La diminuzione di peso in questo campo permette di avere dei costi per i materiali che sono compresi tra i 3 e i 5 ordini di grandezza in più rispetto agli altri campi dell'industria.

In campo aeronautico, il Titanio e le sue leghe hanno preso decisamente piede (Tabella 2.2).

Material	Example of application
Ti-6Al-4V	Cockpit window frame, Wing box, Fastener
Ti-3Al-2.5V	Hydraulic pipe
Ti-10V-2Fe-3Al	Landing gear, Track beam
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	Exhaust, Tail cone
Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al	Duct

Tabella 2.2: Applicazione Leghe di Titanio in campo aeronautico.

Le leghe di Titanio, a partire dalle prime applicazioni negli anni 50, ha iniziato a soppiantare l'utilizzo degli acciai o delle leghe di alluminio all'interno della composizione della fusoliera degli aeromobili, sebbene questi abbiano un modulo elastico maggiore o minore densità. L'applicazione di questo metallo è favorevole a evitare la propagazione di cricche che possono portare a rotture da fatica dei materiali. Il Titanio viene utilizzato nella realizzazione delle tubature del sistema idraulico e nella copertura delle toilette e delle cucine degli aeromobili moderni.

L'utilizzo di questo metallo per la realizzazione dei componenti del carrello di atterraggio consente un risparmio di costi rispetto all'utilizzo di unna superlega metallica che deve essere sostituita almeno una volta durante il ciclo di vita medio di un velivolo.

14 2. Titanium Alloys

Nel settore militare, l'utilizzo del Titanio è stato favorito dalle elevate temperature raggiunte durante l'operatività del velivolo. Infatti, a causa del surriscaldamento del rivestimento esterno, le leghe di alluminio sono state sostituite perchè la loro capacità termica era insufficiente. La percentuale di Titanio utilizzata per un velivolo militare è circa il 35%-50%.

Le leghe di Titanio sono un ottimo materiale per costituire l'intelaiatura delle ali dei velivoli militari, consentendo un risparmio di peso.

L'applicazione maggiore delle leghe di Titanio si ha all'interno dei motori aeronautici. Sia Rolls Royce che Pratt and Whitney hanno iniziato a utilizzare queste leghe a partire dal 1950. Le pale del primo stage del compressore aeronautico hanno da sempre costituito problemi in quanto all'estremità si creavano zone di flusso subsoniche e supersoniche che potevano generare delle onde d'urto dannose. Le due case costruttrici hanno ovviato a questo problema andando ad aumentare lo spessore e la larghezza della corda delle palette. La resistenza a elevate temperature o la resistenza a creep del materiale non è il problema principale che limita l'applicazione delle leghe di Titanio e il fattore che ha impedito alla realizzazione di un motore interamente costituito da queste leghe. Infatti la bassa resistenza all'ossidazione a elevate temperature costituisce il limite principale. Generalmente, al massimo i primi 4-5 stage di un motore aeronautico sono costituiti da leghe di Titanio. Inoltre, soprattutto per i velivoli militari, la temperatura limite a cui può operare la lega di Titanio può essere anche inferiore nel caso di una componente rotante, come la pala, che viene a contatto con il casing interno del motore. Sono state sviluppate leghe per evitare questo problema [26].

In campo aerospaziale, l'utilizzo delle leghe di Titanio permette un risparmio di peso, alta resistenza e alta compatibilità chimica. Le leghe di Titanio venivano utilizzate per realizzare i tank delle missioni Apollo e Gemini per via di queste caratteristiche e la loro integrità e resitenza ai test a terra.

2.3 Microstruttura delle Leghe di Titanio

A livello di microstruttura, il Titanio puro presenta una cella esagonale compatta (HCP), detta α -titanio. Questa subisce una trasformazione allotropica diventando una cella cubica a corpo centrato (BCC), detta β -titanio, una volta superata la temperatura di β -transus (882±2 °C). I grani che costituiscono la microstruttura della lega sono costituiti da questi due tipi di celle o da una loro combinazione.

In base alla tipologia di grani, si possono distinguere quattro casi per le leghe di Titanio [37]:

- α , ad esempio il titanio commercialmente puro (CP-Ti).
- Near α , con solo una piccola percentuale di fase β , possono subire trattamenti termici e sono più resistenti delle leghe α .
- $\alpha + \beta$, contengono solo un piccola quantità di elementi β stabilizzanti, le propretà fisiche dipendono dalla percentuale delle due fasi.
- β , percentuali più alte di elementi β stabilizzanti rispetto alla classe precedente, la microstruttura è principalmente di tipo β .

La differenza tra queste leghe risiede nella microstruttura, legata ai materiali che le compongono. Infatti, al Titanio puro possono essere aggiunti degli elementi che si possono

comportare come α o β stabilizzanti, a seconda dell'effetto che hanno sulla temperatura di β -transus. Gli α -stabilizer innalzano questa temperatura, mentre i β -stabilizer tendono a diminuirla, consentendo di avere grani di titanio β a temperatura ambiente. Gli elementi neutri non influiscono sulla temperatura di transus.

In Tabella 2.3 sono riportati alcuni elementi α e β stabilizzanti. Gli elementi β -isomorfi sono completamente miscibili nella lega, mentre i β -eutettoidi generano un sistema eutettico. In base alla posizione assunta nella microstruttura, si distinguono elementi sostituzionali e interstiziali.

	α -stabilizer			\mathbf{r}	β -stabilizer					Ne	utral		
					β -is	omorphus	β -e	eutec	toid				
	Al	О	N	С	Мо	V	Fe	Cr	Mn	Н	Ni	Sn	Zr
Substitutional	X				X	X						X	X
Interstitial		X	X	X			X	X	X	X	X		

Tabella 2.3: Elementi α e β stabilizzanti sostituzionali o intersitiziali [35].

Le caratteristiche meccaniche delle leghe dipendono dalle dimensioni, dal tipo di microstruttura realizzata al termine del processo di AM e dell'eventuale trattamento termico successivo. La microstruttura che si genera è frutto di un complesso ciclo termico, costituito da fusioni rapide per l'assorbimento dell'energia del fascio di elettroni o laser, solidificazioni rapide e numerosi cicli analoghi dovuti alla lavorazione degli strati successivi. Grani più fini, ottenuti con valori di densità di energia alti, aumentano la resistenza e la duttilità del materiale, oltre a ritardare la nucleazione delle cricche. I grani più grossolani permettono una migliore resistenza a creep e fatica [18].

Di seguito, l'evoluzione delle tipologie di grani che si possono ottenere dall'Additive Manufacturing sono [13]:

- Equiaxed α : migliora resistenza, duttilità e resistenza LCF (Low Cycle Fatigue), ma decresce reistenza a rottura.
- Elongated α : migliora resistenza a rottura e alla crescita di cricche, ma decresce duttilità.
- Widmanstätten plates: migliorano resistenza a rottura e alla crescita di cricche, ma decrescono duttilità e modulo elastico.
- Colony α : migliora resistenza a rottura e alla crescita di cricche, ma decresce duttilità e modulo elastico.
- Grain boundary α : migliora resistenza a rottura e alla crescita di cricche, ma decresce duttilità e resistenza LCF.
- Elongated grain shape: migliora proprietà di frattura e resistenza alla crescita di cricche, ma decresce duttilità.
- Coarse prior β grains: migliora resistenza a rottura e creep, ma decresce duttilità e modulo elastico.

Il passaggio da un tipo di grano all'altro è legato alla composizione e della densità di energia fornita. Quindi è legato all'interazione del fascio col materiale, al gradiente termico

16 2. Titanium Alloys

e alla velocità di solidificazione. Modificando i parametri visti nell'Equazione (1.1), si può modificare la microstruttura del componente.

2.4 Variazione di Microstruttura delle Leghe $\alpha + \beta$

La microstruttura di queste leghe è fortemente influenzata dalla percentuale di elemento β stabilizzante presente in lega. Inoltre, nel caso di deposizione in-situ, all'interno del componente si possono creare delle zone con composizioni chimiche differenti e con microstrutture
differenti.

Per la trattazione, viene preso come esempio il "work horse" Ti-6Al-4V (Figura 2.3). La composizione della lega è completamente β per temperature superiori a β -transus. Superata questa temperatura, la percentuale di titanio- α aumenta. Oltre all' α primario, si ha una graduale trasformazione della cella del titanio da β a α .

Proseguendo nella solidificazione, si ottiene una configurazione in cui le lamelle di fase alfa prime sono co-orientate e crescono all'interno dei grani β precursori (Figura 2.4).

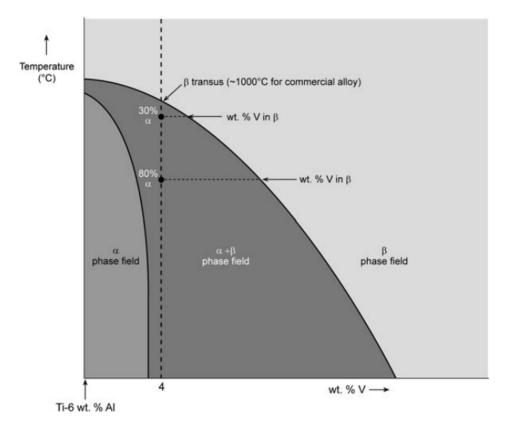


Figura 2.3: Diagramma schematico di fase di lega Ti-6Al-4V. Le percentuali di fase α sono ottenute dalla lever rule [37].

Il trattamento termico β -annealing, successivo alla realizzazione del materiale, serve a stabilizzare la microstruttura ottenuta, ottenendo una struttura stabile e permettendo ai grani α lamellari di crescere all'interno della matrice β , raggiungendo una disposizione coorientata.

Quanto riportato sopra può essere ritrovato anche nelle leghe Ti-6Al-4V realizzate con Additive Manufacturing in bibliografia [32] [39]. La microstruttura osservata è quella "ba-

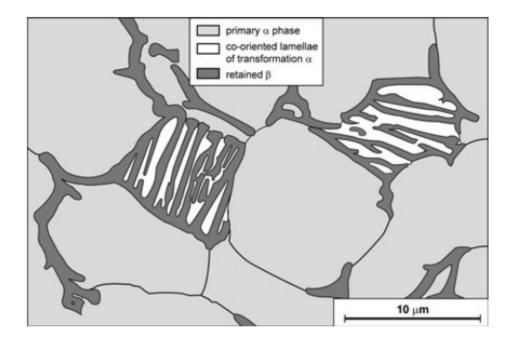


Figura 2.4: Microstruttura duplex di una lega di titanio $\alpha + \beta$. Nella figura sono presenti sia grani α primari che β trasformati [37].

sketweave", con grani α che crescono a partire da grani β precursori. La dimensioni dei grani è legata al parametro di densità di energia. Si ha un aumento della dimensione quando la velocità di scansione aumenta. Ci possono essere delle disomogeneità nella struttura dovute alla natura della polvere, soprattutto nel caso di processi in-situ. Queste possono generare una combinazione di grani β precursori equiassici e colonnari invece che i soliti grani colonnari [32].

Per le leghe $\alpha + \beta$ è importante il tempo di solidificazione, per permetterle di raggiungere l'equilibrio [31]. La microstruttura della lega Ti-10%Nb è costituita da grani lamellari α inseriti all'interno della matrice β in equilibrio tra loro. La microstruttura della lega Ti-10%Cr invece è costituita da grani β che crescono sul bordo dei grani α . La solidificazione è stata più rapida del caso precedente e non è avvenuta la nucleazione e crescita dei grani β in questo caso. Questa differenza è legata alla natura degli elementi presenti in lega che modificano la natura della reazione e il rateo di solidificazione.

Al variare della concentrazione del componente β -stablizzante, varia anche la tipologia dei grani che formano la microstruttura. Un'analisi del comportamento è stata fatta utilizzando Mo come elemento alligante in una lega Ti-xMo realizzata con tecnologia LENS [6]. Partendo da percentuali basse di β -stabilizer, si può tracciare un andamento microstrutturale. A valori bassi, è grande la presenza di grani α di Widmanstätten allungati. L'aumentare del componente comporta un aumento della fase β , con i grani α che non sono in grado di crescere come in precedenza. Aumentando ancora la percentuale di Mo, aumenta la frazione di fase β , con grani α che si formano sia dalla solidificazione dello strato (primari), che dal successivo reheating dovuto al processo (secondari). Durante il reheating dello strato, si ha anche una nucleazione e crescita di grani β , dividendo i grani α formati. Al valore massimo, all'interno della matrice β sono presenti dei precipitati α . La microstruttura passa da avere una grande frazione di grani α (scuri) a una frazione elevata di grani β , che formano una matrice dentro la quale sono presenti i precipitati

18 2. Titanium Alloys

dell'altra fase (Figura 2.5).

Risultati simili sono osservabili anche nelle leghe che subiscono trattamento termico al di sopra della temperatura di β -transus [24]. I campioni di Ti-xTa realizzati con tecnologia LENS subiscono il trattamento termico di β -solutioning e il conseguente rinvenimento in aria o fornace. La percentuale di Tantalio varia lungo il campione. Per bassi valori di Tantalio, la microstruttura è costituita da grani α con una piccola frazione di β , con forma dei grani equiassica. All'aumentare della %wtTa, i grani α diventano più allungati e lamellari, con l'aumento progressivo della fase β . Iniziano a formarsi i primi precipitati secondari di fase α . Con valori di %wtTa di 32, 41, 49 aumenta la fase β (~34% con 49%wtTa caso FC) mentre i grani α mantengono la loro struttura lamellare e aumenta il loro aspect-ratio.

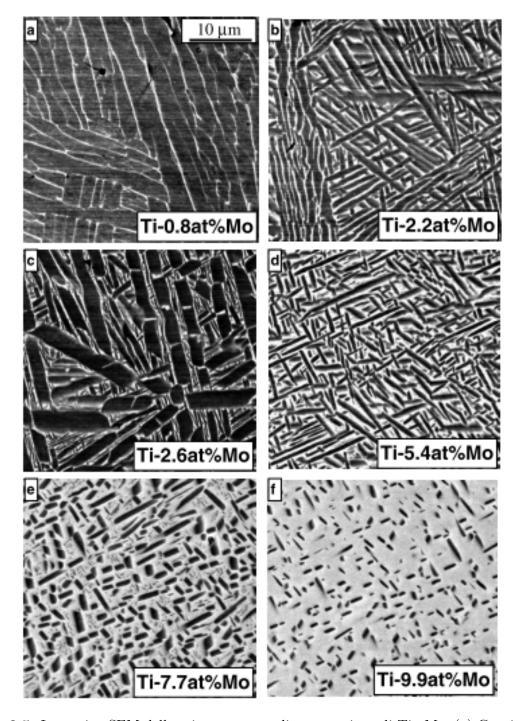


Figura 2.5: Immagine SEM della microstruttura di un campione di Ti-xMo. (a) Grani di Widmanstätten con una piccola frazione di β ai bordi di grano. (b) Aumento della frazione di volume di grani β . (c) Struttura bimodale con lamelle α in struttura β . (d) Fase α omogeneamente distribuite in fase β predominante. (e) Struttura bimodale ma grani più piccoli. (f) Microstruttura formata da grani β con pochi precipitati di fase α [6].

20 2. Titanium Alloys

Capitolo 3

Titanium Alloys for Additive Manufacturing

3.1 Introduzione

Il Titanio e le sue leghe stanno assumendo sempre più importanza in vari settori come quello biomedico, aerospaziale e automotive. L'utilizzo del Titanio è stato favorito anche dal miglioramento delle tecnologie produttive, oltre a una riduzione di tempi e costi, che han permesso di realizzare leghe che potessero sostituire quelle precedentemente utilizzate per realizzare lo stesso componente. Il passaggio dall'utilizzo di tecniche convenzionali come colata e forgiatura a quelle di Additive Manufacturing ha permesso questo avanzamento tecnologico, tenendo anche in considerazione la complessità e la necessità di trattamenti termici e meccanici aggiuntivi delle tecniche tradizionali.

Come visto nel Capitolo 2 le leghe di Titanio sono classificabili in tre diverse categorie α , $\alpha + \beta$, β basate sulla fase predominante che costituisce la microstruttura. Gli elementi alliganti possono essere divisi in elementi α -stabilizzanti, β -stabilizzanti e neutri a seconda del loro effetto sulla temperatura di β -transus.

La differente composizione cristallografica delle leghe influisce sulle loro caratteristiche. Aumentare la frazione di fase α comporta l'aumento delle resistanze a creep e alta temperatura, mentre aumentare la frazione di fase β comporta l'aumento della resistenza a temperatura ambienta e della duttilità.

L'elevata frazione di fase β è presente soprattutto nelle leghe destinate a uso biomedico, utilizzate per impianti ortopedici. Il campo biomedico nell'Additive Manufacturing ha avuto un grande aumento in tempi recenti. L'utilizzo di queste tecnologie si è spostato sempre più dal solo campo meccanico-automotive alla ricerca nel campo aerospaziale e biomedicale.

La continua richiesta di impianti per correggere disfunzioni dello scheletro sostituendo o riparando ossa danneggiate ha contribuito alla ricerca di nuovi materiali che potessero integrarsi con l'organismo umano. Tra tutte le leghe usufruibili per sopportare i carichi meccanici, le leghe di Titanio hanno mostrato le migliori caratteristiche per migliore resistenza in condizioni di carico e biocompatibilità. In particolare, la lega Ti-6Al-4V è la più utilizzata per la realizzazione di impianti ortopedici e dentali, per via della combinazione di resistenza, biocompatibilità e resistenza alla corrosione. Il modulo elastico di questa lega è molto più elevato di quello delle ossa e la liberazione di Al e V nell'organismo può provocare dei problemi alla salute a lungo termine. Per questo motivo si stanno ricercando delle

soluzioni che comportino un minor modulo elastico, maggiore biocompatibilità e minore tossicità. La ricerca si sta spostando nel campo delle leghe β , che presentano un modulo di Young inferiore rispetto alle altre tipologie di leghe di Titanio. È necessario scegliere bene l'elemento β -stabilizzante, prediligendo elementi non tossici come Mo, Nb, Ta e Zr ad altri come Cu e Fe che possono essere tossici o allergenici se rilasciati nell'organismo.

In campo aerospaziale invece, la prima applicazione di una lega β risale a metà del 1960 sul Lockheed SR-71 Blackbird. La ricerca nel campo delle leghe di Titanio è legata a una possibile riduzione dei pesi nella struttura e a un miglioramento delle prestazioni meccaniche, una migliore resistenza allo stress e quindi un miglioramento del ciclo di vita del componente. Parallelamente alla ricerca sulle leghe, viene condotta una ricerca sui trattamenti termici per migliorare le performance delle leghe. Le frazioni delle due fasi α e β determinano l'equilibrio tra la resistenza a rottura e la duttilità della lega. La buona resistenza ad alte temperature può facilitare la diffusione del Titanio nelle componenti del motore. La diminuzione dei pesi è associata a una diminuzione in costi e consumi [4].

Per la ricerca sulle leghe di Titanio è necessario iniziare da uno studio sulle possibili combinazioni degli elementi in lega e dotarsi di una tecnologia che permetta una realizzazione della lega e una sua possibile modifica in tempi brevi. L'utilizzo della tecnologia di Additive Manufacturing per lo studio delle combinazioni delle leghe di Titanio è stato favorito anche dalla lunghezza e dal costo della ricerca, difficilmente affrontabile con tecniche di realizzazione convenzionali.

Le leghe di Titanio analizzate in questo lavoro e che sono state di interesse di ricerca sono riportate di seguito. Tutte le leghe riportate sono state realizzate con tecnica in-situ alloying (Tabella 3.1).

3.2 Sistemi a base Titanio realizzati con Additive Manufacturing

Le leghe a base Titanio maggiormente investigati dagli articoli scientifici presenti in bibliografia sono riportate in Tabella 3.2.

I sistemi maggiormente analizzati sono quelli costituiti da Titanio legato a Molibdeno, Niobio, Tantalio, Cromo e Rame. Questi sono tutti elementi β -stabilizzanti, la microstruttura osservata quindi è composta dalle fasi α e β , con una maggiore frazione di una delle due fasi a seconda della composizione chimica.

Le leghe costituite da Ti-Mo stanno avendo una grossa diffusione in campo biomedico. I motivi della loro diffusione possono essere ricercati in due aspetti legati alla biocompatibilità. Il modulo di Young di queste leghe e la resistenza, ottenuti ottimizzando i parametri di processo, non crea disparità con quello delle ossa del corpo umano, evitando quindi fenomeni dannosi dovuti all'implementazioni di protesi errate. Inoltre, il Molibdeno non è un materiale tossico, se rilasciato nell'organismo non crea disfunzioni. Il Molibdeno ha altri vantaggi rispetto ad altre leghe realizzate con elementi β -stabilizzanti. Infatti presenta un effetto β -stabilizzante maggiore e un costo inferiore rispetto a Nb, Ta e Zr comunemente usati, inoltre migliora la resistenza a rottura e la resistenza a corrosione [17].

Nella realizzazione della lega in-situ, diventano importanti i tempi di interazione del fascio e di omogeneizzazione della temperatura nel materiale [38]. L'energia necessaria a fondere

Method	Composition	Year	Reference
DED	Ti-Cr and Ti-Nb	2001	[31]
DED	Ti-Mo-Al-Nb-Si and Ti-Cr-Al-Nb-Si	2003	[7]
DED	Ti-V and Ti-Mo	2003	[6]
DED	Ti-Ta and Ti-Nb-Ta	2007	[24]
DED	Ti-Mo	2012	[1]
LPBF	Ti-Re	2015	[5]
DED	Ti-6Al-4V	2016	[39]
LPBF	Ti-Nb	2016	[10]
DED	Ti-W	2017	[22]
LPBF	Ti6Al4V-Cu and Ti-Mo	2017	[38]
DED	Ti-V, Ti-Mo, Ti-V-B and Ti-Mo-B	2017	[20]
LPBF	Ti-Cr	2018	[2]
LPBF	Ti-Al and Ti-Al-Nb	2018	[27]
LPBF	Ti-6Al-4V	2018	[32]
LPBF	Ti-Ta	2018	[33]
LPBF	Ti-Cu	2018	[28]
LPBF	Ti-Ta	2019	[34]
LPBF	Ti-Mo	2019	[14]
DED	Ti-Nb	2019	[30]
LPBF	Ti-Nb	2019	[36]
DED	Ti-Cu and Ti-Cu-Al	2020	[21]
DED	Ti-Mo	2020	[15]

Tabella 3.1: Lista delle pubblicazioni su leghe di Titanio ottenute con Additive Manufacturing e deposizione in-situ.

Composition	Technology	Reference
Ti-Mo	PBF	[38] [14]
11-1010	DED	[6] [1] [15]
Ti-Nb	PBF	[10] [36]
11-110	DED	[31] [30]
Ti-Ta	PBF	[33] [34]
11-1a	DED	[24]
Ti-Cr	PBF	[31]
11-01	DED	[2]
Ti-Cu	PBF	[28]
11-0u	DED	[21]

Tabella 3.2: Sistemi a base Tianio ottenuti con Additive Manufacturing e deposizione in-situ maggiormente investigati.

un volume unitario di Molibdeno è circa 1.5 volte superiore rispetto a quella del Titanio. L'energia fornita nella fusione in-situ permette quindi la fusione completa del Titanio, ma solo quella parziale del Molibdeno. Questo è un materiale con una reattanza alla radiazione superiore rispetto al Titanio, quindi la radiazione viene assorbita maggiormente dal Titanio. Il tempo di omogeneizzazione della temperatura del Molibdeno è inferiore di 10 volte rispetto a quella del Titanio. Il Molibdeno, fondendo, si distribuisce in una matrice di Titanio viscosa. Nella realizzazione della lega di Ti-15%Mo con LPBF, si vengono a generare delle zone con percentuali di Molibdeno differenti, e quindi anche microstrutture differenti.

Le particelle di Molibdeno non fuse si vanno a distribuire ai bordi delle pozze di fusione [14]. Il Molibdeno ha una temperatura di fusione superiore al Titanio e le particelle non fuse vengono trasportate dal materiale liquido all'interno delle pozze di fusione, per poi spostarsi verso il bordo a causa della loro densità. La segregazione del materiale in una lega Ti-7.5Mo da origine a delle zone di composizione diverse che formano delle geometrie concoidali. La porosità e le zone ricche di Molibdeno si presentano sul bordo delle zone di fusione (Figura 3.1). Le due zone sono caratterizzate da microstrutture differenti.

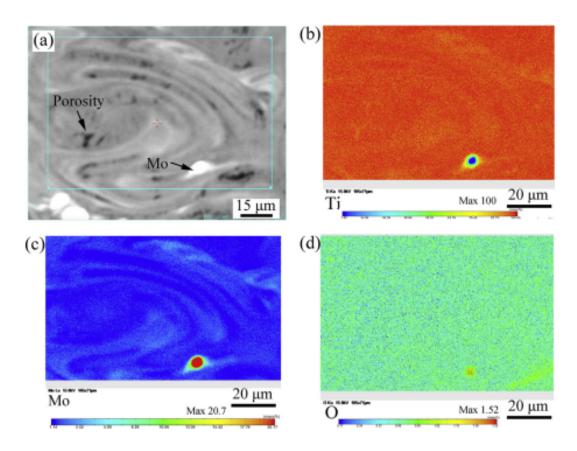


Figura 3.1: Immagine EMPA della lega Ti-7.5Mo ottenuta con LPBF e velocità di scansione di $1000\,\mathrm{mm\,s^{-1}}$. (a) Microstruttura, (b) %Ti, (c) %Mo e (d) %O.

La microstruttura varia al variare della frazione di Molibdeno presente [6]. La lega Ti-Mo è ottenuta con tecnologia LENS la concentrazione di Molibdeno varia lungo il campione. La composizione della fase α varia al variare della frazione di elemento β -stabilizzante. Per valori bassi, la fase α si forma a partire dai grani β originari, formando uno strato continuo all'interno del grano originario. Aumentando la frazione di Mo, le lamelle di

fase α diminuiscono in spessore e si separano, separate dalla crescente fase β della lega (Figura 3.2). La dimensione delle lamelle diminuisce all'aumentare della concentrazione di elemento β -stabilizzante, così come la frazione di fase α . Confrontate poi con una lega Ti-xV ottenuta con LENS, effetto analogo sulla microstruttura è stato ottenuto con frazioni di Molibdeno inferiori al Vanadio, questo conferma l'effetto stabilizzante maggiore.

La variazione di microstruttura influisce anche su modulo elastico e durezza della lega [1]. La lega Ti-Mo è ottenuta con tecnologia DED. La variazione di Molibdeno porta alla variazione delle fasi α precipitate. Per valori superiori al 6%wtMo, la fase α precipitata non è più esagonale, ma diventa ortorombica. Il massimo valore di durezza si ha per valori di %wt di Molibdeno per cui sono presenti entrambe le fasi dei precipitati di α e per cui agisce il fenomeno di rafforzamento da soluzione solida. Il valore minimo si ha per %wt di Molibdeno in cui la fase β è predominante. Un discorso analogo è possibile farlo per il modulo elastico.

Il processo di Additive Manufacturing può modificare la microstruttura della lega. Durante la deposizione possono avvenire dei trattamenti termici legata alla deposizione di strati successivi [15]. La lega Ti-Mo è realizzata con DED. La parte inferiore del campione presenta una struttura con una maggiore presenza di fase β , legata al trattamento termico subito dalla lega durante la deposizione che favorisce la formazione di una fase stabile. Questo determina anche una variazione di dimensione delle lamelle di fase α primaria che costituiscono la microstruttura. La variazione di fase β è legata alla maggiore frazione di Molibdeno fuso nella parte inferiore del provino, che determina anche un aumento della stessa fase. La parte superiore del provino, che subisce minori trattamenti termici, presenta una predominanza di fase α con solo un piccola frazione di fase β e particelle di Molibdeno non fuse (Figura 3.3).

L'aggiunta di altri elementi a questo sistema può modificarne la microstruttura [21]. La lega Ti-12Mo è realizzata con tecnologia LENS. Il Boro viene spesso aggiunto nelle leghe $\alpha+\beta$ per ottenere un rifinimento della microstruttura. Dall'analisi al microscopio SEM, la microstruttura risulta essere formata da grani α che crescono a partire da grani β precursori. L'aggiunta di Boro porta una modifica nel tipo di grani α , che diventano più equiassici. Inoltre, la formazione di TiB a bordo grano agisce da trigger per la formazione dei suddetti grani equiassici.

La sua aggiunta porta a un rifinimento dei gran β colonnari iniziali di circa 100 volte (Figura 3.4). Il rifinimento dei grani β dovuto all'aggiunta di Boro è dovuto alla formazione di una zona di super-raffreddamento davanti al fronte di solidificazione, dovuta al rigetto del Boro durante la formazione dei grani.

Le leghe Ti-Nb hanno un'applicazione in campo biomedico. Il valore del modulo di Young è compatibile con quello delle ossa con cui le protesi si devono interfacciare. Il Niobio ha un punto di fusione inferiore rispetto a Molibdeno, Tantalio e Vanadio, quindi si ha anche una minore energia necessaria per fondere questi sistemi.

La velocità di soldificazione, insieme alla frazione di Niobio presente, permette di ottenere leghe ottime dal punto di vista biomedico [31]. La lega Ti-26Nb ottenuta con PBF presenta una microstruttura costituita da grani β . L'elevata frazione atomica di elemento β -stabilizzante, insieme alla velocità di solidificazione del processo permettono di mantenere questa fase fino a temperatura ambiente. Inoltre, i cicli di fusione agiscono da trattamento termico, favorendo lo sviluppo dei grani. Il modulo elastico così ottenuto è molto inferiore

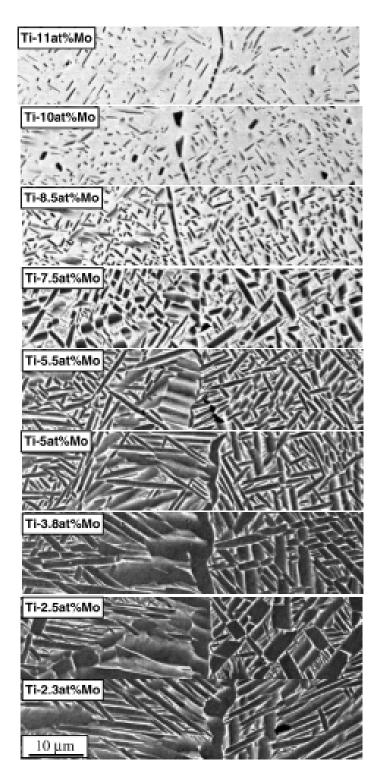


Figura 3.2: Immagine al microscopio SEM della microstruttura lungo il bordo di grano di una lega di Titanio Ti-xMo ottenuta con LENS.

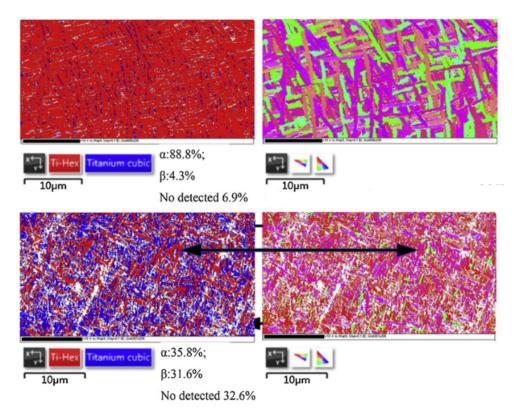


Figura 3.3: Sx: distribuzione di fase e informazioni statistiche delle fasi α (rosso) e β (blu) della lega ottenuta con DED. Dx: Immagini EBSD della lega Ti-7Mo nella parte superiore e inferiore del campione.

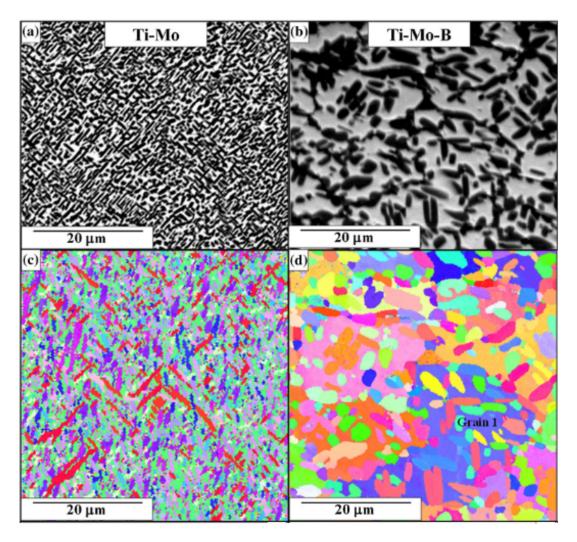


Figura 3.4: Immagini SEM di una lega Ti-Mo ottenuta con LENS. (a) Lega Ti-Mo. (b) Lega Ti-Mo con aggiunta di Boro. Immagini EBSD IPF della lega con (c) e senza (d) aggiunta di Boro.

rispetto a quello del Titanio puro, influenzato dalla fase β .

L'influenza del processo è osservabile anche per concentrazioni diverse di Niobio [30]. I campioni di Ti-Nb realizzati con LENS presentano una microstruttura e modulo elastico confrontabile con quanto osservato precedentemente. Nel caso di campioni in cui la percentuale di Niobio varia lungo la direzione di accrescimento, le lamelle di fase α sono presenti fino al 30%wtNb. Per valori superiori, la formazione di questa fase viene inibita e la fase β diventa predominante.

I sistemi Ti-Nb presentano un'entalpia di miscelamento positiva [31]. Nella lega Ti-Nb sono presenti delle particelle non fuse poste all'interfaccia tra due strati. Questo è legato alla natura della lega, che tende a assorbire il calore generato dalla pozza di fusione. Inoltre, l'entalpia influisce anche sul rateo di solidificazione, legato alla differenza di temperatura tra pozza di fusione e strato di polvere circostante. Nel caso del sistema Ti-Nb, la reazione endotermica è legata a un rateo di solidificazione basso. I precipitati di fase α hanno modo di accrescere, generando una microstruttura in equilibrio costituita da grani α e β

L'omogeneità dei sistemi è influenzata dalle caratteristiche chimiche del Niobio, che presenta un punto di fusione più alto rispetto al Titanio, e dal tempo di interazione tra il fascio laser con la polvere e il conseguente rateo di solidificazione, che ostacola la diffusione nella matrice di Titanio [36]. La lega di Ti-Nb presenta frazioni differenti di fase β prima e dopo il trattamento termico. La presenza di Niobio non dissolto fa da concentratore di stress. Il trattamento termico permette quindi di aumentare l'omogeneità della lega, favorendo la formazione dei grani, e aumentare le prestazioni meccaniche della lega.

Le leghe costituite da Ti-Ta sono state ricercate per il loro impiego in campo biomedico. L'aggiunta del Tantalio permette di migliorare la biocompatibilità e l'ossointegrazione della lega.

La microstruttura del sistema è influenzata dalla percentuale di elemento β -stabilizzante presente [34]. La temperatura di fusione del Tantalio è più elevata del Titanio, questo rende difficile la fusione completa in lega. Con percentuali del 25%wt di Tantalio, la lega è costituita da una microstruttura formata da fase α acicolare all'interno di una matrice costituita da grani β (Figura 3.5). Questa percentuale è troppo bassa per impedire la trasformazione dei grani β . Le due tipologie di fasi presenti presentano caratteristiche meccaniche simili, garantendo un basso modulo elastico e buona duttilità, utile per le applicazioni biomedicali.

Aumentando la percentuale di Tantalio, la fase predominante diventa la fase β [24]. Il sistema binario Ti-Ta è realizzato don tecnologia DED, facendo variare la composizione lungo il campione. I provini subiscono un trattamento termico che porta alla nucleazione e crescita di fase α . La microstruttura varia in entrambi i casi (AC e FC). Per frazioni di Tantalio inferiori al 30% wt la microstruttura è costituita da fase α all'interno di grani β precursori; la forma dei precipitati varia da equiassica a lamellare. Con l'aumento della frazione di Tantalio, la struttura si mantiene invariata, con una modifica nell'aspect ratio dei precipitati, per arrivare fino a una struttura con la frazione massima di Tantalio a predominanza di fase β . Nei grani fase α , la variazione di Tantalio è legata al processo termico e alla bassa diffusività. Questo causa una variazione della distribuzione di Tantalio. La microstruttura a fase β dominante è riscontrabile per valori pari al 50% wt [33]. L'aggiunta del Tantalio, insieme alla rapida solidificazione dei processi di Additive Manufacturing, permette di ottenere la fase β anche a temperatura ambiente. L'aumento della percentuale

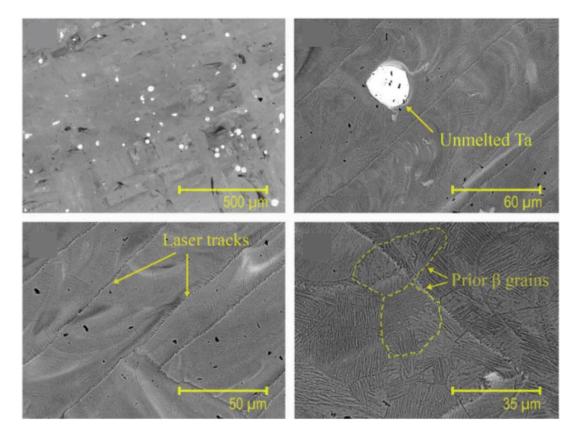


Figura 3.5: Immagine SEM della microstruttura della lega Ti-25Ta ottenuta con SLM.

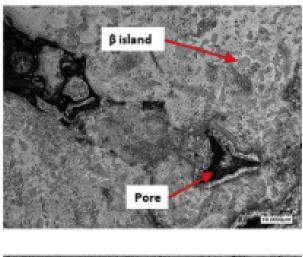
di Tantalio fa diminuire sia la temperatura di inizio della trasformazione martensitica che il rateo di solidificazione critico per ottenere la fase β a temperatura ambiente, favorendo la formazione di strutture lamellari (Figura 3.6). La presenza di particelle di Tantalio non fuse diminuisce all'aumentare della densità di energia. Queste non forniscono modifiche alle caratteristiche meccaniche della lega.

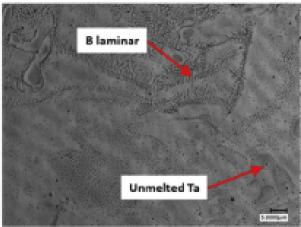
Di seguito, sono analizzati due sistemi in cui l'elemento β -stabilizzante favorisce la trasformazione eutettica (Cr, Cu).

Le leghe Ti-Cr sono state oggetto di ricerca per le loro applicazioni in campo aerospaziale. Questi sistemi esibiscono buone capacità di resistenza, resistenza all'ossidazione e alle alte temperature.

Il sistema Ti-Cr presenta un'entalpia di miscelamento negativa [31]. Durante della deposizione della lega, si genera una fonte di calore aggiuntiva nella pozza di fusione, che facilita l'omogeneizzazione della lega. Inoltre, aumenta il rateo di solidificazione, generando quindi grani più rifiniti e rendendo più difficile la formazione dei precipitati della fase eutettica. La microstruttura è costituita da grani di fase β con precipitati a bordo grano. I precipitati di fase eutettica costituiscono una piccola frazione di quelli a bordo grano.

I precipitati della trasformazione eutettica possono essere utilizzate per la formazione di siti per l'immagazzinamento di Idrogeno [2]. La formazione del composto intermetallico TiCr₂ nei sistemi Ti-Cr ottenuti con SLM può dare origine a siti per l'immagazzinamento di composti interstiziali (Laves phases). Le immagini SEM mostrano come, nel processo in-situ, la segregazione degli elementi in lega fa ridurre la formazione delle fasi.





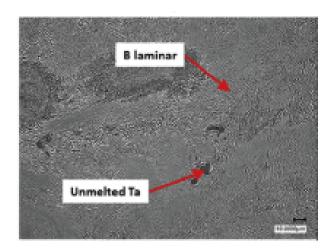


Figura 3.6: Immagini SEM della lega Ti-Ta. Intensità del fascio laser e densità di energia: $120\,\mathrm{W}$ $1200\,\mathrm{mm\,s^{-1}},~240\,\mathrm{W}$ $800\,\mathrm{mm\,s^{-1}},~360\,\mathrm{W}$ $400\,\mathrm{mm\,s^{-1}}.$

Le leghe Ti-Cu sono fonte di ricerca per applicazioni biomediche. Il Rame, insieme ad Argento e Zinco, presentano proprietà antibatteriche se aggiunti ad altre leghe. La presenza di Cu dissolto nell'organismo può essere un fattore positivo per l'organismo umano. Il Rame è un elemento eutettoide e la sua presnza in lega rende difficile la realizzazione di componenti tramite casting, in quanto favorisce la segregazione. Questo fa si che si generino zone con temperature di β -transus inferiori e con microstrutture differenti.

Dal punto di vista microstrutturale, le leghe di Rame manifestano una trasformazione eutettica e la presenza del composto intermetallico Ti₂Cu [28]. La lega Ti-5Cu è ottenuta con tecnologia SLM e i campioni vengono analizzati in tre diverse condizioni. La presenza del composto intermetallico è influenzata dal rateo di solidificazione: diminuendo il rateo, aumenta la frazione in lega.

La lega realizzata con SLM presenta una microstruttura costituita da due fasi distinte, una fase α e una fase Ti₂Cu. La distribuzione degli intermetallici in questo caso non è uniforme. Utilizzando un trattamento termico e facendo rinvenire i campioni in due condizioni diverse, si notano le altre due differenze di microstruttura. A beneficiare del trattamento termico è la formazione dell'intermetallico. La microstruttura passa da una composizione eutettica rifinita costituita da grani α lamellari ad avere gli intermetallici dispersi all'interno della matrice di fase α . La solidificazione rapida impedisce la diffusione e l'accrescimento dei composti intermetallici (Figura 3.7).

La microstruttura è stata analizzata anche in altri report in bibliografia [21]. All'aumentare della velocità di solidficazione dopo il trattamento termico, aumenta la caratteristica meccanica del materiale. La microstruttura è costituita da fase α e fase eutettica $\alpha+\mathrm{Ti}_2\mathrm{Cu}$ generate a partire dai grani β precursori. La fase eutettica nel grano si presenta in posizione intra-lamellare. La frazione della fase eutettica $\alpha+\mathrm{Ti}_2\mathrm{Cu}$ diminuisce all'aumentare della velocità di solidificazione.

L'aggiunta del Rame in una lega $\alpha+\beta$ ne modifica la microstruttura [38]. La microstruttura dei campioni di Ti-6Al-4V-1.38%Cu è influenzata dalla diffusione del Rame nella struttura della lega. La bassa diffusività nel Titanio determina la presenza di zone del materiale con composizione chimica e strutturale differente. La presenza di zone ad alta frazione di Rame può portare alla formazione dell'intermetallico e a un miglioramento della resistenza del materiale per indurimento da soluzione solida.

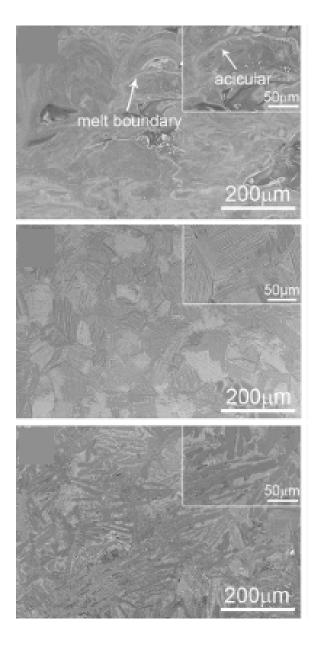


Figura 3.7: Immagini SEM della lega Ti-5Cu ottenuta con SLM. In sequenza: as-deposited, air cooled e furnace cooled.

Capitolo 4

Materials Development

4.1 Introduzione

Le tecniche laser PBF e DED permettono di realizzare geometrie complesse e consentono l'introduzione di nuove possibilità nella realizzazione dei componenti. Oltre ai parametri di processo visti in Equazione (1.1), la polvere utilizzata riveste un ruolo importante nella realizzazione dei campioni.

La polvere che viene utilizzata nel processo può essere divisa in due categorie:

- Pre-alloyed powder
- From elemental powders

La prima viene fornita dai produttori e presenta la composizione nominale della lega scelta. La seconda viene realizzata a partire dalle polveri degli elementi che costituiscono la lega, che subiscono un trattamento termico e meccanico (Turbula Mixer [39]) o vengono depositate tramite processo DED da serbatoi differenti.

Questa caratteristica è legata alla tecnica di in-situ alloying, ovvero la capacità di realizzare dei materiali nuovi partendo da componenti elementari. In questo processo non vengono utilizzate polveri pre-alligate. Viene favorita una maggiore variabilità all'interno dei materiali realizzati. Mentre all'interno delle polveri pre-alloyed è mantenuta in ogni punto la composizione nominale della polvere, nelle polveri per i processi in-situ la composizione nominale può essere stabilita in maniera statistica a causa delle forze che si instaurano tra le particelle stesse. Si verificano fenomeni quali la segregazione e la non totale fusione delle specie chimiche presenti in lega legati ai differenti punti di fusione degli elementi e alle loro caratteristiche energetiche. Si formano delle zone all'interno del materiale che presentano variazioni nella microstruttura e nelle proprietà meccaniche. La presenza di difetti è legata anche alla morfologia e alle caratteristiche delle polveri elementari utilizzate. Riferendosi a una medesima lega di Titanio, gli stessi parametri di processo utilizzati per una polvere pre-alligata possono portare a percentuali di porosità superiori nel caso di deposizione in-situ.

A riguardo, in bibliografia sono presenti vari articoli scientifici che trattano questo argomento, sia per i processi DED che PBF a fonte di energia laser.

I componenti analizzati in bibliografia e realizzati tramite in-situ alloying vengono prodotti utilizzando procedimenti e tecnologie differenti tra loro.

Nei processi DED le leghe di Titanio sono state realizzate principalmente con tecnologia LENS (Laser Engineered Net Shaping). La tecnologia è costituita da serbatoi dotati di ugelli montati attorno a un fascio laser (760 W Nd:YAG) che genera una radiazione near-infrared con una lunghezza d'onda di $1.064\,\mu\mathrm{m}$. Gli ugelli fanno convergere il flusso di polvere nella pozza di fusione. La densità di energia del fascio è compresa tra 30000 – 100000 Wcm⁻². Questa tecnologia offre un grande vantaggio nella realizzazione delle leghe. È possibile infatti realizzare campioni con composizioni chimiche variabili lungo la direzione di accrescimento. I campioni in lega sono depositati utilizzando serbatoi con polveri di composizione nominale differente e con controllo sull'erogazione nella pozza di fusione [24] [6] [22]. Anche attraverso la tecnologia DED-CLAD e l'iniezione-differenziale della polvere è possibile realizzare componenti con composizione chimica variabile, altrimenti difficilmente realizzabili [30]. Nei processi PBF le leghe di Titanio sono state realizzate principalmente con tecnologia LPBF (Laser Powder Bed Fusion). Come visto nel Capitolo 1, la tecnologia si basa sulla fusione di un letto di polvere tramite l'utilizzo di una fonte di energia laser. La polvere utilizzata nei processi in-situ è ottenuta dal miscelamento degli elementi precursori e possono subire dei processi meccanici per evitare la formazione di agglomerati.

4.2 Influenza dei Parametri di Processo nei Processi In-situ Alloying

Alcuni degli articoli scientifici presenti in bibliografia studiano la realizzazione di componenti di una stessa lega confrontando i risultati ottenuti da due polveri di partenza differenti, una pre-alligata e l'altra ottenuta da elementi precursori miscelati. L'utilizzo di leghe pre-alloyed può essere sfruttata anche per confrontare i parametri di processo differenti per ottenere un materiale denso, per confrontare le proprietà meccaniche o per osservare le diverse microstrutture. Le analisi condotte incentrano i loro studi sulla variazione di due parametri di processo:

- densità di energia;
- tipologia e composizione della polvere utilizzata.

I parametri di processo (beam power, scanning speed, hatch distance, layer thickness) influiscono sui materiali. Nei materiali realizzati tramite Additive Manufacturing, l'aumento dell'energia determina un miglioramento del processo di fusione e del gradiente termico durante la deposizione. Difetti dovuti a balling o lack of fusion diminuiscono. La densità e la finitura superficiale aumentano con il miglioramento del processo di fusione. Aumentando l'energia migliora la fusione degli elementi in lega, con miglioramento dell'omogeneità. I grani risultano essere rifiniti, per via del minore tempo di solidificazione.

La tipologia di polvere e le proprietà chimiche degli elementi in lega influiscono sul comportamento termodinamico della miscela. La composizione della lega influisce su energia necessaria per la fusione della lega e la dimensione dei grani della microstruttura.

4.2.1 Effetti sul materiale legati alla Densità di Energia

Gli effetti dell'energia e dei tempi di interazione tra fascio-letto di polvere possono influenzare la composizione del materiale [38]. Vengono realizzate due leghe, Ti6Al4V-1.38%Cu e

Ti-15%Mo, con tecnica LPBF in situ e con parametri ottimizzati. Dall'analisi SEM EDS si osservano zone di composizione differente per entrambe le leghe. La percentuale di Cu varia 1 a 1.5 %wt Cu nelle zone che presentano una struttura martensitica simile a quella Ti-6Al-4V di partenza, a valori 2 a 5 %wt Cu nelle zone con fase martensitica arricchite di Cu fino a valori di 35%wt Cu in zone con microstruttura differente. La percentuale di Mo varia da 7.5 a 15 %wt, con una microstruttura costituita da lamelle α e una struttura dendritica di tipo β . La diversa concentrazione è legata ai differenti tempi di omogeneizzazione dei diversi materiali (Capitolo 1). Il Rame e il Molibbdeno si scaldano subito, trasferendo il calore al Titanio circostante. Questo parametro, insieme alla diversa viscosità del materiale, fa si che i componenti alliganti si muovano all'interno di un materiale fuso molto viscoso e ci sia una finestra temporale ristretta affinchè i componenti in lega interagiscano tra loro. Si generano quindi zone con percentuali di Cu o Mo molto differenti (Figura 4.1). La diversa densità dei materiali fa si che Cu o Mo si vanno ad addensare sul fondo della pozza di fusione. Questo ha generato l'incompleta fusione delle particelle di Mo, causata da un input di energia troppo basso (Figura 4.2).

La variazione di composizione può avvenire anche all'interno di uno stesso grano [24]. Vengono realizzati dei campioni cilindrici in lega di Titanio Ti-xTa con tecnologia LENS. Questi subiscono lo stesso trattamento termico, venendo portati al di sopra della temperatura di β -transus per 30 min e pi fatti raffreddare in atmosfera (AC) o in fornace (FC). Dalle immagini ottenute con microscopio SEM si è osservato un contrasto marcato tra le zone di uno stesso grano α . Con il microscopio a trasmissione TEM è stata fatta un'analisi sul campione AC (Figura 4.3). L'analisi, realizzata con TEM e EDS, stabilisce la differente percentuale in peso di Tantalio nelle diverse regioni del grano lamellare α . Le regioni più scure presentano una percentuale di Tantalio più elevata rispetto a quelle più chiare. Questo è legato alla diffusione del Tantalio durante il trattamento termico e alla scarsa diffusività del Tantalio. Durante il raffreddamento, la %wt Ta presente nei grani α inizia a diminuire, ma per via della sua scarsa diffusività nel Titanio, raffreddandosi si vengono a generare zone a composizioni differenti.

L'omogeneità nella composizione della lega è più facilmente raggiungibile con una polvere pre-alloyed [2]. Confrontando i campioni ottenuti con una lega di Ti-1.78%Cr realizzata con SLM, le polveri pre-alloyed permettono di ottenere un risultato più omogeneo. Infatti, le differenti dimensioni delle particelle di Ti e Cr possono provocare problemi di omogeneità già nella distribuzione del letto di polvere. Nei campioni in-situ, la segregazione genera la formazione di zone ricche di Titanio o Cromo all'interno della matrice.

Agendo sulla velocità di scansione, varia la densità di energia fornita al letto di polvere [14]. La lega è Ti-Mo e i parametri di processo presenti sono mantenuti costanti, tranne la velocità di scansione che varia 1000 a 1700 mm s⁻¹, valore limite per cui si formano i provini. La porosità aumenta 1 a 15 % passando da 1000 a 1700 mm s⁻¹. Anche la tipologia di porosità varia passando da sferica a irregolare (variazione di velocità 1000 a 1200 mm s⁻¹) con dimensioni dei pori che aumentano con la velocità di scansione fino a ottenere dei pori con bordi irregolari uniti tra loro. All'interno delle cavità si possono trovare particelle di materiale non fuso (Figura 4.4).

Variando la densità di energia, varia la densità totale del materiale e anche la finitura superficiale [33]. I campioni sono realizzati in lega Ti-50%wt Ta variando i parametri di intensità del fascio laser e di velocità di scansione del macchinario SLM. L'aumento della densità dei campioni realizzati aumenta è legata all'aumento della densità di energia

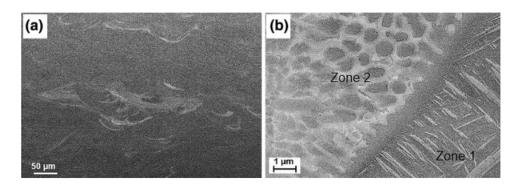


Figura 4.1: Distribuzione di Cu all'interno della matrice Ti6Al4V ottenuta con LPBF a diversi ingrandimenti. Parametri di processo: 170 W beam power e 1.0 m/s scanning speed. (b): zona 1 struttura martensitica, zona 2 microstruttura differente (35%Cu).

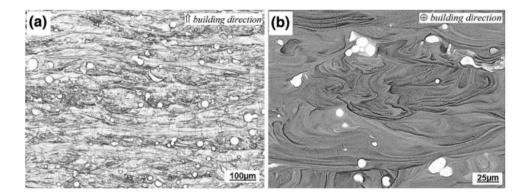


Figura 4.2: Distribuzione di Mo all'interno della matrice Ti6Al4V ottenuta con LBPF a diversi ingrandimenti. Parametri di processo: 150 W beam power, 1.0 m/s scanning speed e 80 μ m hatch distance. Microstruttura caratterizzata da grani α lamellari, strutture dendritiche di fase β e particelle di Molibdeno non fuse.

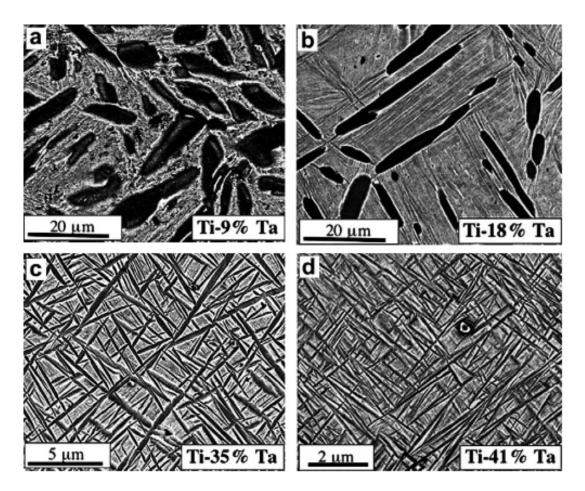


Figura 4.3: Immagini SEM del campione di lega Ti-xTa realizzato con tecnologia LENS dopo trattamento termico β -solutioning + raffreddamento a aria. Nel campione Ti-9Ta si osserva una variazione interna ai grani α .

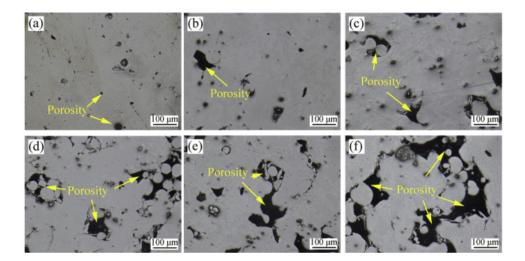


Figura 4.4: Porosità di campioni di lega Ti-Mo realizzati con L-PBF. Velocità di scansione (a) 1000 mm/s, (b) 1100 mm/s, (c) 1200 mm/s, (d) 1333 mm/s, (e) 1500 mm/s, (f) 1700 mm/s.

(Figura 4.5). La frazione di particelle di Tantalio aumenta con la densità di energia. A valori bassi energia si verificano fenomeni di fusione incompleta degli strati e si generano porosità per lack-of-fusion che fanno diminuire la densità. Però la diminuzione eccessiva di velocità di scansione può portare a un aumento della temperatura della pozza di fusione, instabilità e comparsa del fenomeno di balling. Viene ricavato un range di valori ottimali che permettono di realizzare dei componenti densi.

La finitura superficiale è anche questa influenzata dai parametri di processo (Figura 4.6). Gli andamenti all'aumentare dell'input di energia sono però differenti nei risultati ottenuti nei due piani. Nel piano x-y l'aumento dell'energia rende più stabili le pozze di fusione, aumentandone le dimensioni e generando una linea di fusione continua, con aumento della sovrapposizione delle stesse che genera una maggior rifusione del materiale, migliorando la finitura superficiale. L'aumento di energia porta a un aumento della profondità della pozza di fusione, aumentandone i gradienti termici e la tensione superficiale. Il fenomeno risultante è l'instabilità e il balling che determinano una peggiore finitura.

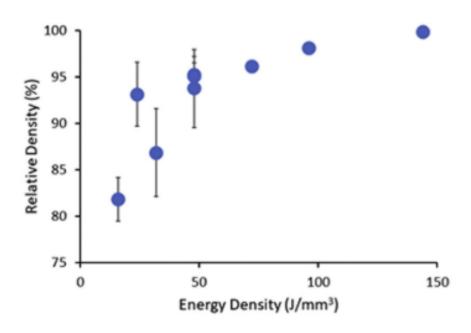


Figura 4.5: Densità relativa in funzione della densità di energia di una lega Ti-50%wt Ta realizzata con SLM.

Variando la composizione della lega, la densità rimane sempre legata alla densità di energia [5]. I campioni realizzati con tecnologia SLM presentano tre %wt Re differenti e con due velocità di scansione differenti per ottenere campioni omogenei. Con i parametri di processo scelti, è presente comunque una frazione di Renio non dissolta completamente nella lega. Aumentando la densità di energia, la percentuale di particelle di Renio non dissolte raggiunge il minimo col valore maggiore compreso tra 10%-15% (Tabella 4.1). La densità dei campioni, come visto in precedenza, presenta un andamento crescente con l'energia. La superficie dei campioni realizzati è legata alla densità di energia. Valori alti di densità di energia promuovono la formazione di superfici regolari. A valori bassi di energia sono associate una serie di effetti negativi che influiscono sul campione realizzato [2]. Le porosità sono dovte principalmente proprio al fenomeno di lack of fusion e spesso sono collegate tra loro e con la superficie. La fusione del materiale non è completa e le linee di scansione non

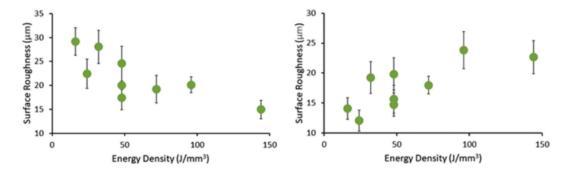


Figura 4.6: Finitura superficiale in funzione della densità di energia di una lega Ti-50%wt Ta realizzata con SLM. Grafico sx: piano x-y. Grafico dx: piano y-z.

Scanning speed (mm/s)	Energy density (J/ mm³)	Ti-0.5 at% Re (Ti-1.95 wt% Re)	Ti-1.0 at% Re (Ti-3.85 wt% Re)	Ti–1.5 at% Re (Ti–5.66 wt% Re)			
Density (%)							
115	116	99.66	99.72	99.33			
24	555	99.95	99.98	99.98			
Volumetric	Volumetric ratio of undissolved Re particles to total alloy (%)						
115	116	1.17	3.38	3.41			
24	555	0.41	0.95	1.71			
Volumetric	Volumetric ratio of dissolved Re particles to those in powder mixture (%)						
115	116	72.1	57.7	69.6			
24	555	90.2	88.1	84.7			

Tabella 4.1: Valori percentuali di densità e frazione volumetrica di Rhenio per due valori di densità di energia per leghe Ti-Re realizzate con SLM.

sono continue, determinando il fenomeno di balling. A valori eccessivi di densità di energia questo fenomeno si ripresenta, creando difetti nel materiale. Col valore di densità di energia più elevato (250 W, 90 mm s⁻¹) la porosità diminuisce e la superficie è più regolare.

Variando la velocità di scansione, si osserva l'influenza che questa ha sulla superficie dei campioni realizzati [14]. Nei campioni di lega di Titanio Ti-7.5Mo realizzati con tecnologia L-PBF vengono analizzate tre diverse velocità di scansione (1000 mm s⁻¹, 1200 mm s⁻¹, 1500 mm s⁻¹). A densità di energia più alta, il campione presenta una superficie regolare e libera da pori, anche se sono presenti tracce legate a un eccesso di energia. Aumentando la velocità, aumenta la porosità e anche il numero di particelle parzialmente fuse che aderendo alla superficie rendono difficile la distribuzione dello strato di polvere. Le particelle di Molibdeno poi vengono decomposte in frazioni più piccole e si distribuiscono non uniformemente sulla superficie (1000 mm s⁻¹), oppure formano delle zone Mo-rich a causa della scarsa diffusione (1200 mm s⁻¹) o ancora vanno a distribuirsi nella zona di sovrapposizione tra due tracce di scansione (Figura 4.7).

Anche il substrato e la conduzione termica che garantisce influenza la microstruttura del componente [39]. I campioni realizzati sono in lega Ti-6Al-4V ottenuti con tecnologia DLD. La dimensione dei grani aumenta all'aumentare della distanza dal substrato. Questo è legato al maggiore gradiente termico a contatto col substrato. Maggiore è la differenza di temperatura e maggiore è il rateo di solidificazione. Il rateo di solidificazione è superiore a contatto col substrato e di conseguenza grani più piccoli. Si osserva un medesimo comportamento per le diverse combinazioni di velocità e energia del fascio. (Figura 4.8). Confrontando però densità di energia uguali, la differenza nella dimensione dei grani è data dall'intensità del fascio laser [27]. Il campione di Ti-5Al viene realizzato con tecnologia SLM. I parametri di processo son scelti in modo da avere la stessa densità di energia per differenti intensità del fascio. Utilizzare il fascio laser con maggior potenza genera grani mediamente più grandi rispetto a quelli ottenuti con intensità inferiore. A parità di energia, la pozza di fusione ha dimensione inferiore a potenza del fascio inferiore e solidificazione più rapida. Il maggior rateo di solidificazione nel caso di diametro inferiore del fascio influisce sul risultato. (Figura 4.9).

La densità di energia e il rateo di solidificazione sono inversamente proporzionali [22]. Sono realizzati dei campioni in lega Ti-W con tecnologia LENS. Questi aspetti vengono analizzati per definire l'andamento della dimensione dei grani. La velocità di scansione varia 8.5 a 12.5 mm s⁻¹. Nei campioni realizzati sono presenti zone a composizione diversa, con diverse percentuali di Ti o W. All'aumentare della densità di energia o al diminuire del rateo di solidificazione, aumenta la dimensione (Figura 4.10).

La porosità è associata della densità di energia del fascio laser [10]. Campioni di Ti-26Nb sono realizzati con tecnologia SLM. Si osserva dalle analisi tomografiche e a microscopio ottico come la porosità diminuisca all'aumentare dell'energia. Superato il valore di ottimo, l'aumento di energia può essere svantaggioso perchè provoca un aumento dei pori. L'eccessiva energia può provocare l'evaporazione dei materiali in lega di Titanio oppure l'irregolarità superficiale della pozza di fusione e difetti nella distribuzione della polvere nello strato successivo. Un andamento analogo è stato osservato anche per il Niobio, con la frazione di particelle fuse che aumenta con l'energia, con valore inferiore all'1%wt con valori di densità di energia superiori a 200 J/mm⁻³(Figura 4.11).

Risultati analoghi sulla percentuale di specie chimiche della lega fuse vengono confermati anche in altri articoli in bibliografia.

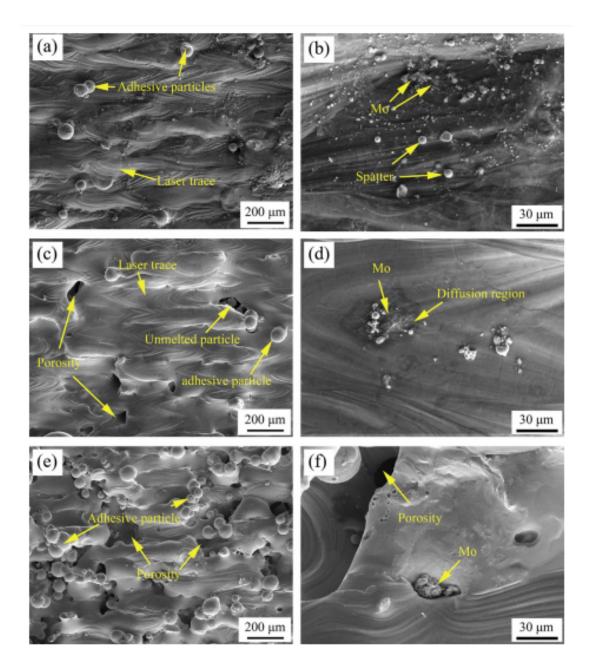


Figura 4.7: Immagine al SEM della superficie dei campioni di Ti-7.5Mo realizzati con L-PBF. (a,b) $1000\,\mathrm{mm\,s^{-1}}$. (c,d) $1200\,\mathrm{mm\,s^{-1}}$. (e,f) $1500\,\mathrm{mm\,s^{-1}}$.

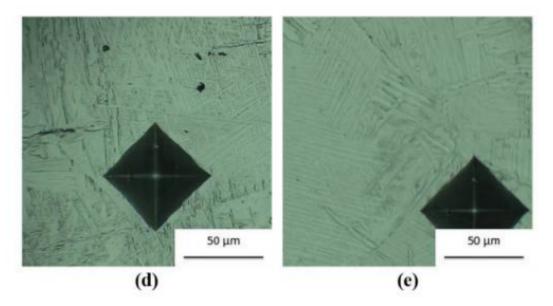


Figura 4.8: Microstruttura (d) parte superiore (e) parte inferiore della lega Ti-6Al-4V realizzata con DLD. Power beam $300 \,\mathrm{W}$, scanning speed $300 \,\mathrm{mm} \,\mathrm{min}^{-1}$.

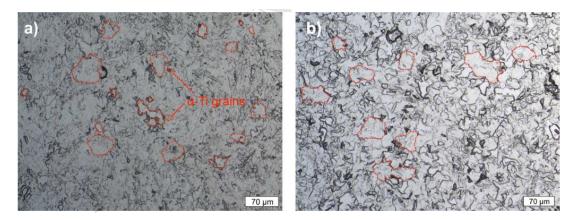


Figura 4.9: Microstruttura dei campioni Ti-5Al realizzata con SLM. (a) Power beam 275 W, scanning speed $760 \,\mathrm{mm} \,\mathrm{s}^{-1}$, hatch distance $120 \,\mu\mathrm{m}$, layer thickness $50 \,\mu\mathrm{m}$, (b) Power beam $950 \,\mathrm{W}$, scanning speed $350 \,\mathrm{mm} \,\mathrm{s}^{-1}$, hatch distance $450 \,\mu\mathrm{m}$, layer thickness $100 \,\mu\mathrm{m}$.

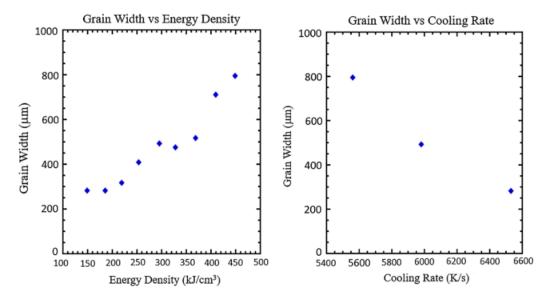


Figura 4.10: Dimensione dei grani in funzione di densità di energia e rateo di solidificazione per una lega Ti-W realizzata con LENS.

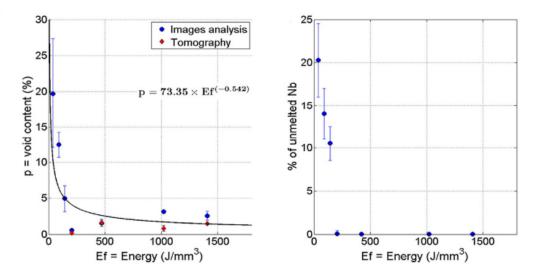


Figura 4.11: Distribuzione di porosità e frazione %Nb non fuso in funzione di densità di energia per una lega Ti-26Nb realizzata con SLM. Dati ottenuti con analisi tomografica e a microscopio ottico.

4.2.2 Effetti sul materiale legati alla tipologia e composizione della polvere

Oltre alla Densità di Energia e l'influenza che possono avere i Parametri di Processo (Laser Power, Scan Speed, Hatch Distance e Layer Thickness), la composizione, la distribuzione granulometrica e la tipologia di polvere possono influenzare i risultati ottenuti.

La polvere utilizzata è un parametro di processo importante per i componenti in AM [32]. Partendo da quattro diverse tipologie di polvere (prealloyed, simply-mixed₁, simply-mixed₂, satellited) si realizzano dei campioni in Ti-6Al-4V con tecnologia SLM. La differenza tra le polveri simply-mixed risiede nella differnte distribuzione di dimensioni delle particelle di Al e V utilizzate. La satellizzazione è una soluzione adottata per evitare la segregazione delle specie chimiche nella lega, creando delle strutture ordinate attorno alle particelle più grossolane. I parametri di processo sono ottimizzati nel caso di polvere pre-alloyed.

Per simply-mixed₁, i problemi di porosità sono dovuti a segregazione degli elementi in lega e alla distribuzione con bassa densità di polvere. Le maggiori differenze rispetto ai risultati ottenuti con le altri polveri si hanno utilizzando questa polvere. Si ottiene una segregazione degli elementi evidenziato con l'over-etching del campione, con alcune zone in cui questo fenomeno è ancora più netto. Il fenomeno di segregazione ha generato delle zone con un comportamento termico differente rispetto a quello della lega Ti-6Al-4V. Questo, insieme alle dimensioni delle particelle di polveri superiori rispetto al caso pre-alloyed e una peggiore distribuzione del letto di polvere, ha comportato un aumento della porosità del campione e una fusione imperfetta.

È possibile osservare zone più ricche di Ti o Al anche per entrambi campioni ottenuti da miscelamento delle specie chimiche di partenza, ma in maniera minore in simply-mixed₂ e satellited. La porosità inferiore è legata a una distribuzione maggiore nelle dimensioni della polvere e una minore segregazione. È osservabile una microstruttura con grani colonnari precursori come nel campione pre-alloyed in questi due casi (Figura 4.12).

Tra i parametri analizzati per stabilire il comportamento degli elementi in lega, l'entalpia di mescolamento (Enthalpy of Mixing) diventa un aspetto importante nella fusione del materiale. Se si considerano delle leghe con diversa entalpia di miscelamento, positiva e negativa, questa differenza determina un differente comportamento una volta iniziato il processo di fusione [31]. Tramite deposizione LENS, vengono realizzate le leghe Ti-10%Nb (entalpia positiva) e Ti-10%Cr (entalpia negativa). L'entalpia negativa fa si che all'interno della pozza di fusione si generi del calore aggiuntivo. Quindi, il processo di miscelamento tra le varie specie chimiche è favorito e l'energia richiesta per la fusione completa dei materiali è inferiore. Col valore positivo di entalpia è associata un'estrazione di calore da parte del materiale e il miscelamento sfavorito. In questo caso si osserva una minore omogeneità in lega, con particelle non fuse di Niobio osservabili a microscopio SEM (Figura 4.13).

Anche il rateo di solidificazione è influenzato dall'entalpia. Questo è associato alla differenza di temperatura tra la pozza di fusione e lo strato di polvere. Nelle reazioni esotermiche, legata a leghe con entalpia di miscelamento negativa, la temperatura della pozza di fusione è elevata. Il rateo di solidificazione è anch'esso elevato e i grani della microstruttura risultano essere rifiniti in dimensione. La solidificazione veloce nel caso Ti-Cr inibisce in parte la formazione dei precipitati da fase eutettica. La microstruttura varia tra i due campioni analizzati in base al differente tempo di solidificazione (Figura 4.14).

La combinazione tra la polvere utilizzata e le proprietà energetiche degli elementi può anche

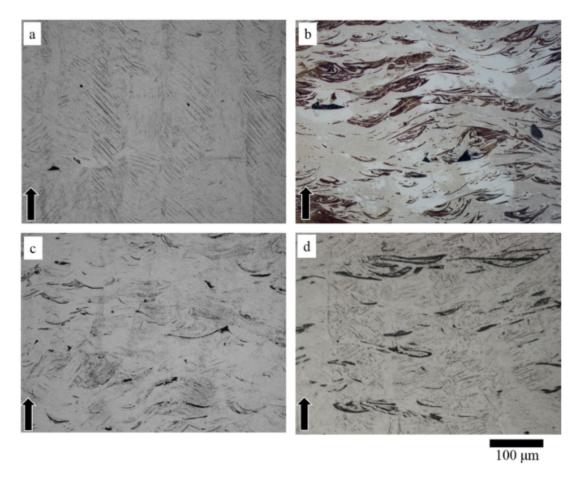


Figura 4.12: Immagini al microscopio ottico dei campioni ottenuti con (a) pre-alloyed, (b) simply-mixed₁, (c) simply-mixed₂, (d) satellited powder di una lega Ti-6Al-4V realizzata con SLM. Zone ondulate nei campioni (b),(c),(d) dovute a segregazione elementi in lega.

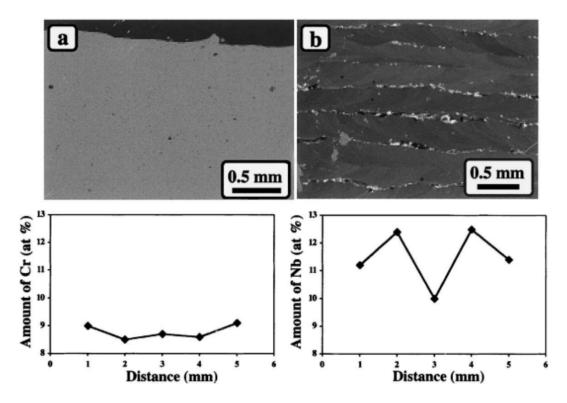


Figura 4.13: Immagine SEM di leghe (a) Ti-10%Cr (entalpia $-12.6\,\mathrm{kJ\,g^{-1}}$ atom e (b) Ti-10%Nb (entalpia $4.2\,\mathrm{kJ\,g^{-1}}$ atom) realizzate con LENS. Variazione della distribuzione di Cr e Nb nello stesso strato ottenuta tramite EDS.

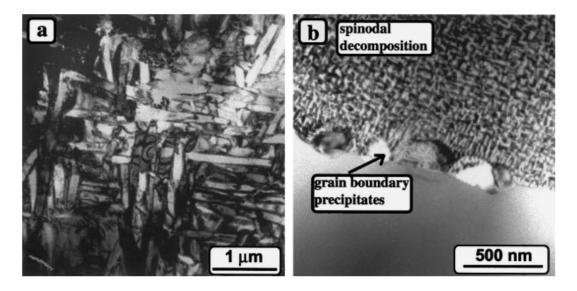


Figura 4.14: Immagine TEM di leghe (a) Ti-10%Nb (b) Ti-10%Cr realizzate con LENS. (a) α in matrice β , (b) β con precipitati a bordo grano.

generare dei risultati differenti [32]. Considerando il caso simply-mixed₁ per la lega Ti-6Al-4V, la bassa energia assorbita dal letto di polvere ha determinato una struttura costituita da grani più grossolani rispetto agli altri casi di realizzazione in-situ. Il campione presenta inoltre una microstruttura costituita da una combinazione di grani β colonnari e equiassici, differente rispetto alla struttura tipica della lega Ti-6Al-4V con grani α martensitici che si generano a partire dai grani colonnari β precursori. L'entalpia negativa genera quindi un'aumento di calore in pozza di fusione che può essere responsabile della formazione di grani β precursori di natura differente. La bassa energia assorbita dal letto di polvere inibisce però l'effetto sul rifinimento delle dimensione dei grani, legato al gradiente termico. Le leghe in-situ che presentano un comportamento endotermico e con elementi con elevato punto di fusione, necessitano di una energia superiore [7]. Sono state analizzate due leghe Timetal 21S ottenute da polveri elementari con deposizione LENS. Una delle due sostituisce la frazione di Molibdeno con il Cromo. La densità di energia critica per ottenere una composizione chimicamente omogenea per la lega con Cromo è di circa 3 kJ/in³, inferiore a quella con Molibdeno. Questo è dovuto alla natura esotermica della reazione con il Cromo, responsabile del calore aggiuntivo in pozza di fusione che abbassa l'energia necessaria per ottenere una fusione omogenea (Figura 4.15).

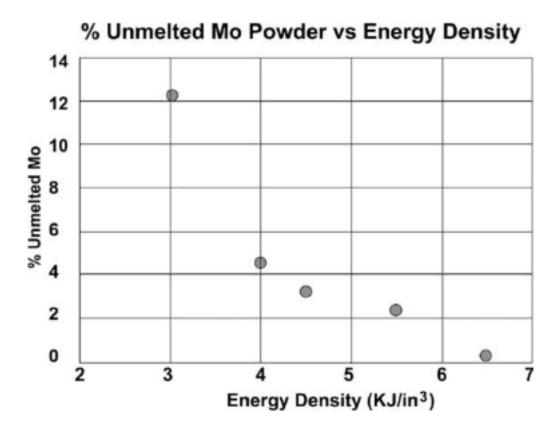


Figura 4.15: Frazione di Mo non fuso in funzione di densità di energia in lega Timetal 21S realizzata con LENS. Frazione di Mo non fuso è superiore al 4% al valore di $4.5 \, \mathrm{kJ/in^3}$ (densità energia ottimale campione con Cromo).

Gli elementi stabilizzanti presenti in lega possono influenzare la microstruttura e la dimensione dei grani delle leghe di Titanio [22]. Nei campioni Ti-xW realizzati con tecnologia LENS presentano un aumento graduale della frazione di Tungsteno in lega. All'interno dei campioni sono presenti delle zone a prevalenza di W ottenute per macro-segregazione degli

elementi durante la solidificazione. Queste zone hanno delle forme dendritiche. I risultati ottenuti sulle dimensioni dei grani sono stati confrontati con modelli analizzati in altri lavori. Ci sono due possibili metodi per il rifinimento dei grani: "solute-based" e "nuclei-based". L'andamento della dimensione del grano in funzione della percentuale di soluto sembra ricalcare il modello per cui l'aumento della frazione di soluto provoca una nucleazione per nuovi grani, con una diminuzione delle dimensioni che non presenta un valore di soglia (nuclei-based). All'aumentare della frazione di Tungsteno, la generazione e il numero maggiore di grani fa si che la dimensione media degli stessi diminuisca. Il modello di Easton-St John lega la nucleazione e la percentuale di soluto al rifinimento del grano (Figura 4.16).

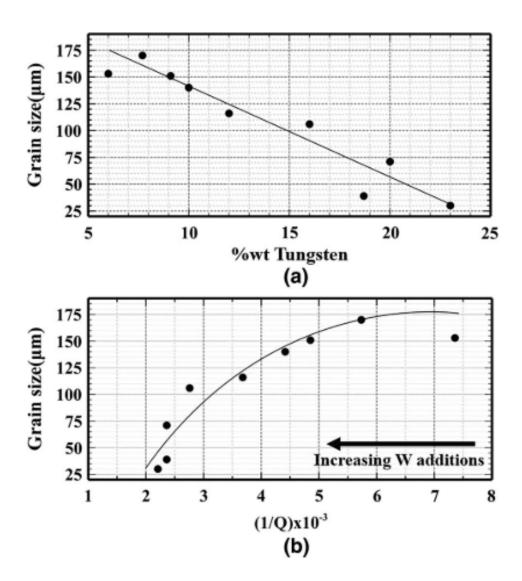


Figura 4.16: (a) Andamento della dimensione del grano con l'aumento di W in una lega Ti-xW realizzata con LENS. (b) Modello di Easton-St John per la lega.

Nel Capitolo 2 è stata trattata l'influenza che hanno gli elementi β -stabilizzanti sul componente. La variazione della composizione della polvere ha degli effetti su microstruttura e proprietà del materiale [6]. L'elemento β -stabilizzante ha un incremento graduale lungo il campione realizzato con tecnologia LENS, provocando la variazione della microstruttura. L'aumento di β -stabilizer come Vanadio e Molibdeno avviene gradualmente. La microstruttura subisce una trasformazione passando da grani di Widmanstätten α -Ti allungati

con precipitati β -Ti all'estremità, attraverso una microstruttura definita basketweave in cui aumenta la fase β e arrivando alla diminuzione della dimensione dei precipitati α all'interno della matrice β . In questo caso, i grani secondari che si formano sono dovuti al trattamento termico subito dai grani β originari. La microstruttura quindi passa da essere costituita da grani α con precipitati β a bordo grano a una microstruttura formato da grani β con precipitati α . Tra le due estremità, una microstruttura $\alpha + \beta$ influenzata dal trattamento termico del remelting dello strato di polvere (Figura 4.17).

I componenti in lega $\alpha + \beta$ spesso subiscono un rinvenimento dopo la realizzazione. Il trattamento termico che subisce il componente realizzato quindi varia la microstruttura. Nelle leghe $\alpha + \beta$ il tempo e la temperatura utilizzata per il trattamento termico influiscono sulla percentuale di fase β che si genera (Figura 4.18) [27].

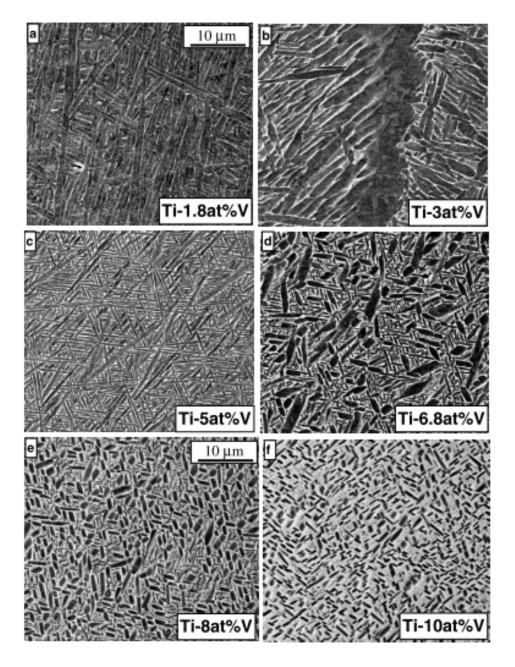


Figura 4.17: Immagine SEM della microstruttura della lega Ti-xV realizzata con LENS. (a) Lamelle α di Widmanstätten con una piccola frazione di grani β al bordo di grano. (b) Aumento della frazione di grani β . (c) Riduzione delle dimensioni delle lamelle α . (d) Formazione di grani α primari e secondari legati al processo di deposizione e al trattamento termico subito dai grani β . (e) Diminuzione della dimensione dei grani α primari. (f) Ulteriore diminuzione di dimensioni e frazione di grani α .

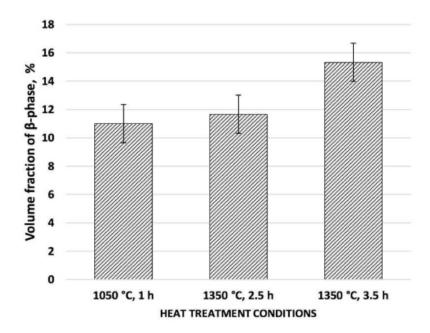


Figura 4.18: Frazione di fase β in lega Ti-6Al-7Nb realizzata con SLM dopo trattamento termico.

4.3 Propietà Meccaniche

Come per l'analisi microstrutturale e dell'influenza dei parametri di processo, anche per l'indagine delle proprietà meccaniche vengono realizzati dei campioni con tipologia di polvere di partenza differente per poter confrontare i risultati. La caratteristica sforzo-deformazione varia tra lega pre-alloyed e in-situ [30]. I campioni di lega Ti-44Nb sono depositati con tecnologia DED-CLAD. Confrontando la curva stress-deformazione tra la lega pre-alloyed e quella da in-situ alloying, queste presentano valori simili di UTS. L'allungamento a rottura è molto maggiore nella lega in-situ. Questo è legato alla percentuale di ossigeno presente all'interno della polvere pre-alloyed che non si riesce a eliminare durante il processo, rimanendo all'interno del campione finito (Figura 4.19). Nello studio, vengono anche considerati quattro campioni con differenti frazioni di Niobio e uno con un gradiente di composizione chimica realizzati con stessa tecnologia DED-CLAD. Si osserva che la %wt Nb nei campioni influenza il modulo elastico e le altre proprietà meccaniche. Il modulo elastico diminuisce all'aumentare di %wt Nb, per via della comparsa e stabilizzazione della fase β che presenta il modulo elastico inferiore tra quelli delle fasi delle leghe di Titanio. Per valori elevati (casi superiori a 40% wt Nb), l'aumento del modulo elastico è dovuto all'aumento delle particelle di Nb non fuse (Tabella 4.2).

Considerazioni simili sono stati trovate con lega Ti-Re [5]. Confrontate con CP-Ti, le leghe con aumento di %wt di Renio hanno valori superiori in UTS, YTS. Contrariamente a quanto osservato con elementi interstziali, il modulo elastico diminuisce a causa degli atomi di Renio dissolti. Diminuisce l'allungamento a rottura dovuto all'aumento di elementi come Ossigeno e Azoto dovuti al processo produttivo. L'ossigeno probabilmente è dovuto alla polvere di Renio e legato al suo processo di sferodizzazione (Tabella 4.3).

La porosità dei materiali influenza negativamente le proprietà meccaniche. La porosità può essere dovuta a parametri di processo non ottimali oppure a scelte del progettista, che modifica i parametri in modo da ottenere delle strutture leggere (lactice-like) [34]. I campioni

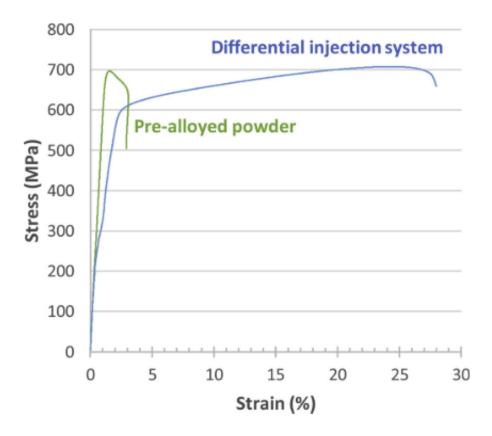


Figura 4.19: Curva sforzo-deformazione per pre-alloyed e in-situ alloying di lega Ti-44Nb realizzata con DED-CLAD.

	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	$\sigma_{m}~(\text{MPa})$	A%	E (GPa)
95% Ti - 5% Nb	452 ± 31	510 ± 23	12 ± 5	99 ± 12
90% Ti - 10% Nb	543 ± 37	630 ± 22	11 ± 7	76 ± 10
60% Ti - 40% Nb	470 ± 31	513 ± 19	11 ± 5	58 ± 8
30% Ti - 70% Nb	423 ± 9	480 ± 4	10 ± 4	70 ± 7
Sample with gradient of composition	-	383 ± 16	-	76 ± 2

Tabella 4.2: Proprietà meccaniche dei campioni di lega Ti-Nb realizzati con LENS al variare della %wt Nb.

Material	Scanning speed [mm/s]	Young's modulus E [GPa]	Yield strength $\sigma_{0.2}$ [MPa]	Ultimate tensile strength UTS [MPa]	Elongation at fracture $\epsilon_f\left[\%\right]$	HV0.1
CP-Ti	115	119 ± 15	461 ± 34	592 ± 13	21 ± 3	209 ± 18
0.5 at% Re	40 24	$\begin{array}{c} 104 \pm 1 \\ 124 \pm 15 \end{array}$	653 ± 14 713 ± 128	781 ± 40 919 ± 134	$\begin{array}{c} 14.6 \pm 3.8 \\ 12.4 \pm 0.6 \end{array}$	$\begin{array}{c} 238\pm25 \\ 269\pm22 \end{array}$
1.0 at% Re	40 24	$\begin{array}{c} 94\pm2\\ 97\pm3\end{array}$	770 ± 14 855 ± 16	906 ± 14 998 ± 10	$\begin{array}{c} 10.2 \pm 1.3 \\ 6.4 \pm 1.2 \end{array}$	$\begin{array}{c} 272\pm24 \\ 329\pm30 \end{array}$
1.5 at% Re	40 24	$\begin{array}{c} 98 \pm 4 \\ 103 \pm 10 \end{array}$	905 ± 32 1038 ± 43	$\begin{array}{c} 1095 \pm 11 \\ 1162 \pm 44 \end{array}$	$\begin{array}{c} 4.7 \pm 0.6 \\ 2.0 \pm 0.4 \end{array}$	$\begin{matrix} 386 \pm 32 \\ 348 \pm 17 \end{matrix}$

Tabella 4.3: Proprietà meccaniche e durezza Vickers dei campioni delle leghe CP-Ti e Ti-Re realizzati con tecnologia SLM.

sono in lega Ti-25Ta e depositati con tecnologia LPBF. Questi sono costituiti da strutture porose (lactice-like), realizzate con tre livelli di porosità differenti e con una cella unitaria comune ai vari campioni. Il modulo elastico diminuisce all'aumentare del livello di porosità, legato alla diminuzione della sezione resistente. La duttilità non è influenzata dal livello di porosità adottato per la struttura, grazie alla precipitazione di fasi con comportamento meccanico simile alla β e alla natura duttile del Tantalio. I campioni non presentano rottura critica per i valori di allungamento raggiunti nei test (Figura 4.20).

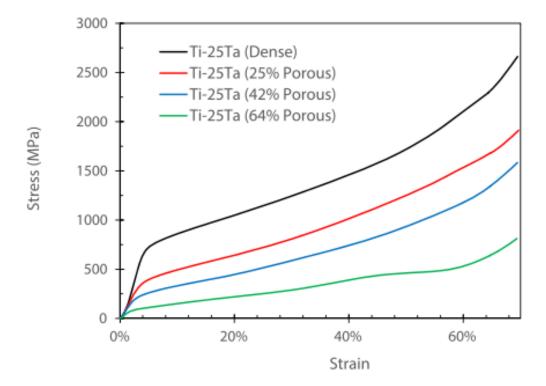


Figura 4.20: Curve sforzo-deformazione della lega Ti-25Ta realizzata con LPBF per diversi livelli di porosità della struttura.

La porosità, come difetto di processo, è legata alla velocità di scansione [14]. Le curve sforzo-deformazione per una lega Ti-7.5Mo sono influenzate dalla velocità di scansione. In particolare, l'allungamento a rottura diminuisce con l'aumentare della velocità per via dell'aumento dei difetti. Allo stesso modo, diminuisce anche il modulo elastico del materiale con l'aumento della porosità. Le caratteristiche meccaniche di YTS e UTS diminuiscono anch'esse con la velocità. Il valore massimo di queste caratteristiche è stato ottenuto con il valore massimo di densità di energia (Figura 4.21).

La durezza-Vickers è un parametro influenzato dai parametri di processo e dalla composizione della polvere [39]. La densità di energia influenza la dimensione dei grani che costituiscono il materiale. Le variazioni di durezza osservate per una stessa densità di energia sono dovute al diverso rateo di solidificazione riscontrabile durante la deposizione. Per valori crescenti di densità di energia, la microstruttura risulta essere costituita da grani di dimensioni sempre inferiori. Col valore massimo di energia, il componente possiede il valore massimo di durezza (Figura 4.22). L'aumento di energia portato da un aumento della durezza è confermato anche in altri articoli in bibliografia.

Variando la densità di energia, varia la porosità dei materiali realizzati. Questo influisce sulla risposta meccanica del materiale e sulla durezza [33]. La lega Ti-50%wt ottenuta con

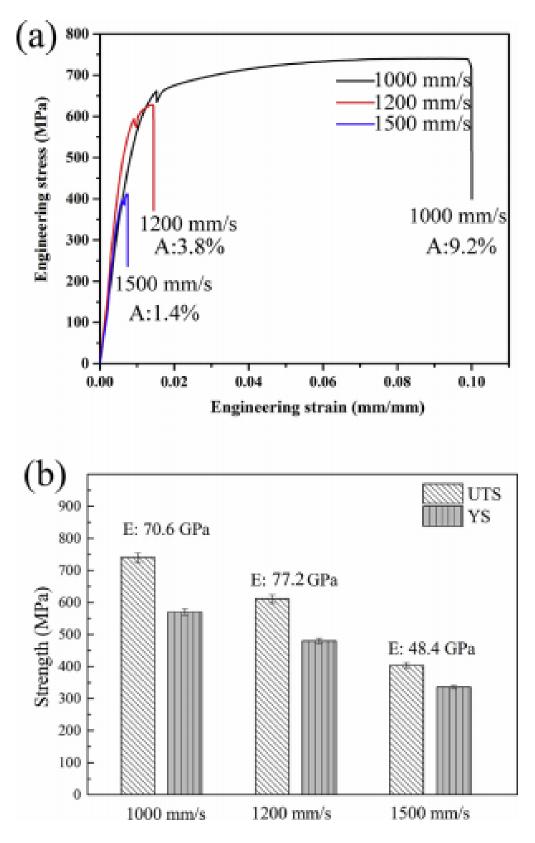


Figura 4.21: (a) Curva sforzo-deformazione della lega Ti-7.5Mo ottenuta con L-PBF in funzione della velocità di scansione. (b) Proprietà meccaniche dei campioni ottenuti con tecnologia LPBF.

LPBF è una lega di tipo β . La variazione di densità di energia non modifica la microstruttura. Le variazioni di durezza osservabili nei piani x-y e y-z sono quindi riconducibili alla diminuzione di porosità e alla variazione di Tantalio in lega.

Variando la composizione della lega, la durezza ha un andamento crescente fino a un picco, per poi decrescere nuovamente [6]. Il motivo di questo comportamento può essere dovuto a diversi fattori. Aumentando la percentuale del Vanadio, aumenta la fase β e di conseguenza diminuisce la fase α , diminuendo la rigidezza. Inoltre, le dimensioni dei grani diminuiscono all'aumentare dell'elemento alligante, con effetto positivo sulla durezza (Figura 4.23). Questo era stato già osservato in precedenza, aggiungendo Tungsteno in lega di Titanio [22].

Il comportamento della durezza può variare anche a seconda del trattamento termico subito [24]. I campioni analizzati sono della lega di Titanio binaria Ti-xTa realizzati con tecnologia LENS. La percentuale di Ta varia lungo il campione cilindrico. I campioni finiti subiscono un trattamento termico, vengono portati al di sopra della temperatura di β -transus per 30 minuti e poi fatti raffreddare in fornace (FC) o in aria (AC). L'andamento della durezza presenta un minimo, per poi crescere nuovamente (Figura 4.24). La variazione di durezza è maggiore nel caso AC e l'andamento è legato alla variazione della microstruttura che subiscono i campioni. A bassi valori di Tantalio, la microstruttura è formata prevalentemente da grani α , ma all'aumentare della percentuale in peso dell'elemento si ha una variazione della stessa con la formazione prima di una struttura $\alpha + \beta$ e infine β per valori di Tantalio attorno al 50%wt. La crescita della curva potrebbe essere legata all'azione di rifinimento che ha l'elemento β sui grani della fase $\alpha + \beta$ e al rafforzamento da soluzione solida del Tantalio col Titanio.

I valori massimi di durezza si ottengono con una microstruttura costituita da grani α all'interno di una matrice β (microstruttura $\alpha + \beta$) [38]. Oltre al rifinimento delle dimensioni del grano, è possibile che la formazione di composti intermetallici all'interno della lega portino un rafforzamento osservabile in una maggiore UTS e durezza. Questo probabilmente è legato anche al rafforzamento per soluzione solida, dovuto alla presenza dei composti intermetallici in lega. I valori di durezza delle leghe con aggiunta di un elemento β -stabilizzante (Cu,Mo) sono superiori a quella della lega iniziale.

Con aggiunte di elemento β -stabilizzante alla lega, si può modificarne la durezza, la resistenza a rottura, la tensione di snervamento e il modulo elastico, tutte caratteristiche alla variazione del comportamento meccanico della lega.

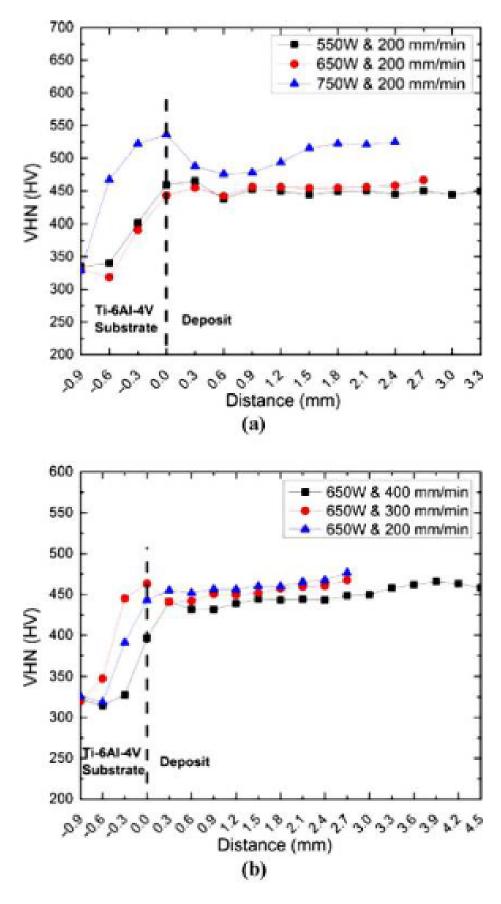


Figura 4.22: Durezza Vickers della lega Ti-6Al-4V realizzata con DLD. (a) Durezza in funzione di densità di energia differenti. (b) Durezza in funzione della velocità di scansione.

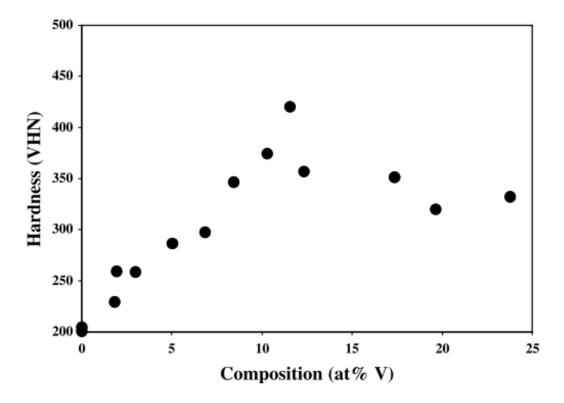


Figura 4.23: Durezza della lega Ti-xV realizzata con LENS. Massimo a 12%V.

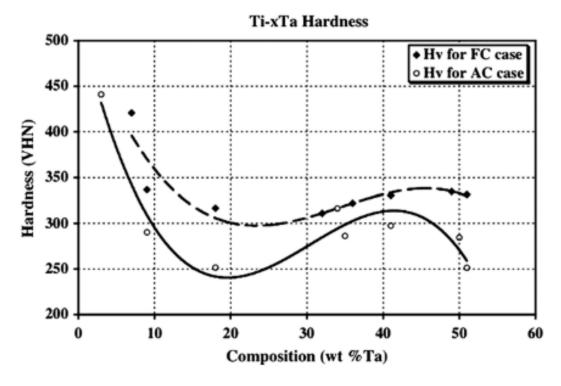


Figura 4.24: Andamento della variazione della durezza Vickers in campioni di Ti-xTa realizzati con tecnologia LENS e che subiscono il trattamento termico β -solutioning + raffreddamento in aria o fornace.

Capitolo 5

Materials and Method

5.1 Introduzione

In questo paragrafo è riportato il metodo utilizzato per la realizzazione di campioni di CP-Ti e Ti-1%wt. Cu-0.1%wt. B ottenuti tramite processo Laser Powder Bed Fusion. La descrizione dei materiali e metodi del capitolo fa riferimento quindi a due lavori differenti:

- JOB1 (CP-Ti)
- JOB2 (Ti-1%wt. Cu-0.1%wt. B)

Verrà descritta anche la tecnica utilizzata per l'analisi dei campioni e introdotti i macchinari utilizzati per compierla.

In seguito, verranno descritti:

- Polvere utilizzata
- Realizzazione dei campioni
- Parametri di Processo
- Taglio dei campioni
- Lucidatura
- Attacco chimico
- Analisi a Microscopio Ottico
- Analisi SEM
- Analisi XRD
- Intercept Method

5.2 Polvere

Gli stock di polvere utilizzati per realizzare i campioni caratterizzati in questo lavoro sono costituiti da particelle sferiche ottenute con i processo di atomizzazione a gas.

La polvere di Titanio commercialmente puro (CP-Ti) utilizzata nel Job1 è stata acquistata presso LPW LTD (Figura 5.1). Il range di dimensioni della polvere è 15-45 µm. L'analisi dimensionale della polvere di Titanio è stata condotta con software MIP. I dati dell'analisi sono riportati di seguito (Tabella 5.1).

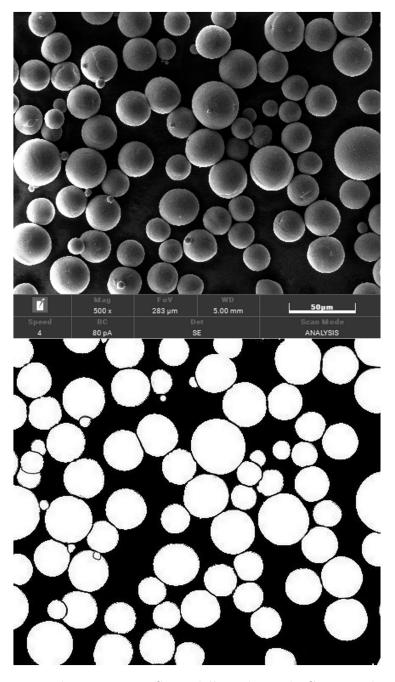


Figura 5.1: Immagine al microscopio SEM della polvere di CP-Ti utilizzata nel processo. Immagine utilizzata dal software MIP per l'analisi granulometrica della polvere.

	Min Value	Max Value	Average	STD
Area μm ²	1	4115	1152.409	825.079
Primeter µm	1	239.066	119.483	51.848
Length µm	0	73	36.77	15.227
Width μm	0	68	32.12	16.102
Circular Diameter µm	1.128	72.384	35.015	15.232
Circularity	0.509	1	0.851	0.093
Roundness	0.266	Infinity	Infinity	
Aspect Ratio	1	Infinity		
Spherical Diameter µm	1.382	88.648	42.883	19.021
Rectangle Width µm	1	69	35.86	15.911
Rectangle Height µm	1	74	35.527	15.806
Orientation	0	179.976	115.532	53.94

Tabella 5.1: Dati relativi a polvere CP-Ti ottenuti da analisi con software MIP.

La composizione dimensionale della polvere presenta grande variabilità, come dimostrato dai valori assunti dal parametro di deviazione standard. Per migliorare il processo di fusione della polvere, viene compiuta un'operazione di setaccio (sieving).

Il target dimensionale di sieving è $40\,\mu m$. Le particelle di dimensioni inferiori vengono scartate.

La polvere utilizzata per realizzare i campioni tramite processo in-situ (Job2) è ottenuta a partire dalle polveri delle componenti elementari Ti, Cu e B. La polvere di Titanio è stata acquistata presso LPW LTD e il range di dimensioni delle polveri è 15-45 µm. La polvere di Rame è stata acquistata presso Sandvik Osterey Ltd. La polvere di Boro è pervenuta invece da Sigma Aldrich.

Prima del processo di mixing, le polveri elementari sono state setacciate e le particelle di dimensioni inferiori son state scartate. La polvere di Titanio è stata setacciata con range di $40\,\mu\text{m}$, la polvere di Rame è stata setacciata con range di $20\,\mu\text{m}$. Le particelle di polvere di Boro usate nel processo avevano dimensione media di $\sim 10\,\mu\text{m}$.

Le polveri hanno subito un processo di miscelamento di 16 h in jar mill (Figura 5.2) prima di essere utilizzate per la deposizione.

L'analisi SEM EDS ci fornisce informazioni sulla distribuzione dei diversi componenti che costituiscono la polvere utilizzata nel processo. La diversa colorazione è dovuta alla radiazione riflessa dalle polveri durante il bombardamento con raggi X. Nelle immagini, la polvere di Titanio assume colore rosso, quella di Rame azzurra e quella di Boro verde (Figura 5.3).

5.3 Design of Experiment

I campioni sono realizzati con processo LPBF. Il processo è costituito da una serie di step ciclici che comprendono stesura del letto di polvere, fusione e abbassamento della piattaforma di costruzione. La polvere viene fatta cadere dai serbatoi e distribuiti sulla piattaforma. All'interno della camera di costruzione del macchinario viene mantenuta un'atmosfera inerte con immissione di Argon per ridurre al minimo la presenza di gas reattivi. I campioni

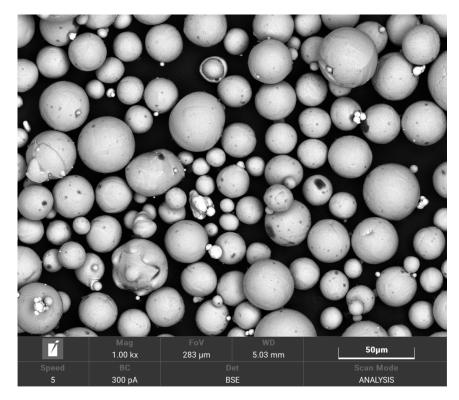


Figura 5.2: Immagine al microscopio SEM della polvere di Ti-1Cu-0.1B utilizzata nel processo.

risultano essere circondati da uno strato di polvere non fusa e attaccati alla piattaforma. La polvere non fusa durante il processo può essere riciclata e recuperata.

La macchina presente presso l'Integrated Additive Manufacturing (IAM) del Politecnico di Torino e utilizzata per realizzare i campioni analizzati in questa tesi è Concept Laser 'M cusing lab' di General Electric.

Entrambi i Job sono costituiti da 16 campioni cubici e di dimensioni 10mmx10mmx10mm. I campioni sono stati fatti crescere al di sopra di un substrato di Titanio puro. La strategia di scansione utilizzata per realizzarli è quella "stripe" con rotazione di 67° tra due strati successivi. Lo spessore dello strato di polvere è di 25 µm (Figura 5.4).

Il Job dei campioni di Titanio Commercialmente Puro è stato realizzato utilizzando 12 combinazioni di parametri di processo. La potenza del fascio laser assume i valori di 95 W o 75 W e la velocità di scansione assume i valori di 700 $\rm mm\,s^{-1}$, 900 $\rm mm\,s^{-1}$ o 1100 $\rm mm\,s^{-1}$. Per le combinazioni di questi parametri, la distanza di hatching assume i valori di 0.088 $\rm mm$, 0.098 $\rm mm$ o 0.108 $\rm mm$ (Tabella 5.2).

Il Job dei campioni di Titanio alligato presenta la stessa geometria del Job precedente. Un campione è stato realizzato con strategia "unidirectional" (Parameter series no. 10). Le combinazioni di parametri di processo utilizzati sono 9. La potenza del fascio laser è costante (95 W). La velocità di scansione varia tra i valori di $700 \, \mathrm{mm \, s^{-1}}$, $600 \, \mathrm{mm \, s^{-1}}$ o $500 \, \mathrm{mm \, s^{-1}}$. Per le combinazioni di questi parametri, la distanza di hatching assume i valori di $0.088 \, \mathrm{mm}$, $0.098 \, \mathrm{mm}$ o $0.108 \, \mathrm{mm}$ (Tabella 5.3).

La rotazione di 67° nella direzione di fusione tra due strati successivi di polvere è legata all'ottenimento della condizione di isotropia per il materiale realizzato.

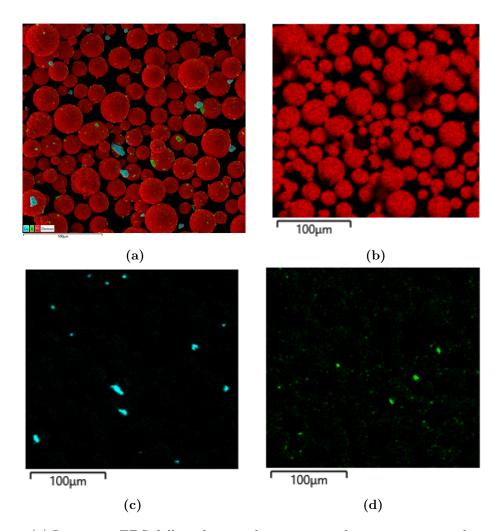


Figura 5.3: (a) Immagine EDS della polvere utilizzata per realizzare i campioni di composizione Ti-1Cu-0.1B. (b) Immagine EDS della polvere di Titanio. (c) Immagine EDS della polvere di Rame. (d) Immagine EDS della polvere di Boro.

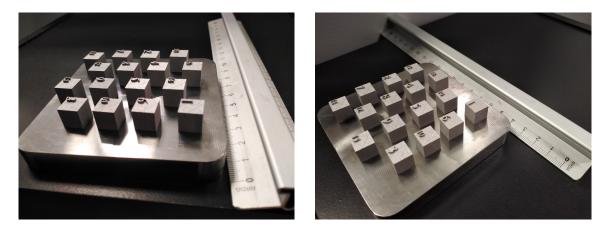


Figura 5.4: Geometria utilizzata per i JOB.

Parameter series	P[W]	$\mathbf{V}[\mathrm{mms}^{-1}]$	h [mm]	t [mm]	$VED [Jmm^{-3}]$
1	95	900	0.098	0.025	43.084
2	95	900	0.088	0.025	47.980
3	95	900	0.108	0.025	39.095
4	95	700	0.098	0.025	55.394
5	95	700	0.088	0.025	61.688
6	95	700	0.108	0.025	50.265
7	95	1100	0.098	0.025	35.250
8	95	1100	0.088	0.025	39.256
9	95	1100	0.108	0.025	31.987
10	75	700	0.098	0.025	43.732
11	75	700	0.088	0.025	48.701
12	75	700	0.108	0.025	39.683

Tabella 5.2: Parametri di Processo relativi al JOB1.

Parameter series	P [W]	$\mathbf{V} \; [\mathrm{mms}^{-1}]$	h [mm]	t [mm]	VED [Jmm ³]
1	95	700	0.098	0.025	55.394
2	95	700	0.088	0.025	61.688
3	95	700	0.108	0.025	50.265
4	95	600	0.098	0.025	64.626
5	95	600	0.088	0.025	71.970
6	95	600	0.108	0.025	58.642
7	95	500	0.098	0.025	77.551
8	95	500	0.088	0.025	86.364
9	95	500	0.108	0.025	70.370
10	95	700	0.088	0.025	61.688

Tabella 5.3: Parametri di Processo relativi al JOB2.

5.4 Taglio del Substrato

I campioni realizzati nel Job devono essere rimossi dalla piattaforma per poter essere analizzati. Il processo di rimozione viene svolto tramite un macchinario di elettroerosione a filo (Wire EDM Machine) (Figura 5.5).

I campioni separati dalla piattaforma sono stati successivamente tagliati lungo il piano X-Z, parallelo alla direzione di accrescimento del campione, utilizzando la troncatrice Remet TR 100s e lame in Cermet.

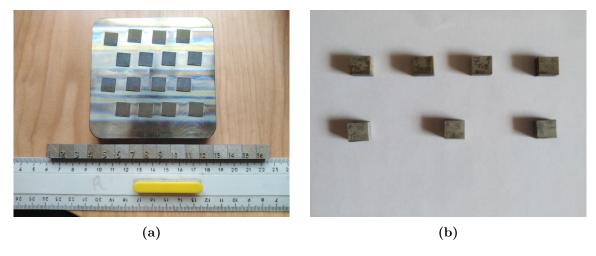


Figura 5.5: (a) Campioni del Job1 dopo il taglio dal substrato. (b) Campioni del Job2 dopo il taglio.

5.5 Inglobatura

Per favorire la maneggiabilità dei campioni durante le operazioni di lucidatura, questi vengono inglobati all'interno di una resina plastica. Il rivestimento rende più facile mantenere la sezione in esame (cross-section) parallela al disco rotante del macchinario di lucidatura. Si ha un miglioramento del processo, limitandone le oscillazioni.

I campioni sono inseriti all'interno di un rivestimento di resina epossidica che reticola in 30 minuti. Il campione viene dispostto mantenendo la cross-section all'esterno.

Alcuni dei campioni analizzati non sono stati inglobati, perchè comunque maneggiabili anche senza rivestimento di resina.

5.6 Lucidatura

I campioni sono stati lucidati usando la lucidatrice Presi Mecatech 234 (Figura 5.6) fino a raggiungere un valore finale di Ra di circa 1 μ m. Le carte abrasive in SiC utilizzate sono state:

- 600 P
- 800 P
- 1200 P
- 2500 P

La velocità di rotazione della lucidatrice è stata impostata a 150 RPM per il disco di carta abrasiva 1200 P, 100 RPM per il disco 2500 P.

Il passaggio finale della lucidatura è stato svolto con un apposito disco da 1 µm e utilizzando una pasta diamantata e un lubrificante a base alcol. La composizione della soluzione da lucidatura è:

- 65% di H_2O ;
- 22% di sospensione di SiO_2 con dimensione $0.04 \mu m$;
- 13% di soluzione di H_2O_2 al 30% di volume.

La velocità di rotazione adottata è stata di 80 RPM.

Per ogni carta abrasiva adottata, il campione è stato ruotato di 90° in modo tale da rimuovere i graffi (scratches) lasciati dal passaggio precedente. È importante non cambiare carta prima di aver rimosso tutti i segni. L'utilizzo della soluzione da lucidatura genera un lieve attacco chimico sulla superficie del campione, agevolando il processo di lucidatura. Tra un passaggio e l'altro, i campioni sono stati osservati a microscopio ottico per controllare che non ci fosse presenza di graffi in direzioni differenti. I campioni sono stati puoi lavati accuratamente con detergenti per rimuovere ogni traccia di Silice che si poteva depositare dalla lucidatura.



Figura 5.6: Presi Mecatech 234.

5.7 Attacco Chimico

Le cross-section dei campioni vengono attaccate chimicamente per osservarne la miscostruttura. A tale scopo è stata utilizzato il reagente di Kroll avente la seguente composizione:

- 92% H₂O;
- 5% HNO₃;
- 3% HF.

I campioni del Job1 sono stati immersi all'interno della soluzione per un tempo scelto di circa 3 secondi. I campioni del Job2 sono stati immersi all'interno della soluzione per un tempo scelto di circa 20 secondi. Il tempo di immersione è deciso in base a prove sui campioni e esperienza. Il campione viene poi immerso in acqua distillata per fermare l'azione dell'acido. Viene successivamente lavato con acqua corrente e sapone e asciugato con aria compressa.

5.8 Analisi al Micoscopio Ottico

Il microscopio ottico utilizzato per il presente lavoro di tesi è MO Leica DMI 5000M, con ingrandimenti a 50x, 100x, 200x e 500x.

Tramite un sistema di lenti permette di ingrandire l'immagine del campione, che viene illuminato con luce nello spettro del visibile. Il microscopio ottico utilizzato è a luce riflessa. È necessario avere dei campioni perfettamente lucidati per avere un'immagine nitida del campione (Figura 5.7).



Figura 5.7: MO Leica DMI 5000M.

I campioni di entrambi i Job sono stati osservati con microscopio ottico MO LEICA DMI 5000 utilizzando vari ingrandimenti.

Per la realizzazione del grafico Porosity-VED, è stata fatta l'analisi delle immagini ottenute utilizzando il software Imagej. Per l'analisi:

- per ogni campione sono state prese 9 immagini, relative ad aree differenti. Questo permette di avere una visione completa della cross-section;
- le immagini sono state analizzate tramite software per ottenere la percentuale di porosità presente.

I valori medi sono stai riportati nel grafico.

I campioni sono stati osservati anche dopo l'attacco chimico. Tramite questo è stato possibile osservare la microstruttura dei campioni e la tipologia di porosità.

5.9 Analisi SEM

I campioni di entrambi i Job sono stati analizzati utilizzando il microscopio SEM in dotazione al Politecnico di Torino (SEM Phenom). Tramite questo strumento è stato possibile ottener immagini a ingrandimenti maggiori di quelle della strumentazione ottica. La microstruttura dei campioni è stata analizzata e sono state acquisite immagini più dettagliate dei grani.

Gli ingrandimenti utilizzati nelle varie immagini ottenute sono stati 1000x, 2000x, 3000x, 5000x, 7000x e 10000x.

I campioni del Job2 Ti-1Cu-0.1B sono stati sottoposti ad analisi della composizione chimica in alcune zone di interesse riscontrate nei vari campioni.

5.10 Analisi XRD

I campioni del Job1 CP-Ti sono stati sottoposti ad analisi XRD.

Il macchinario utilizzato è un difrattometro. La sorgente di radiazione è del tipo Cu K α (0.1540 nm) e si utilizza la geometria Bragg-Brentano in riflessione.

Il pattern di diffrazione che si ottiene ha in ascisse l'angolo di diffrazione 2θ ed in ordinate l'intensità del segnale.

Il riconoscimento delle fasi avviene mediante confronto della posizione e dell'intensità dei segnali con dati tabulati per il Titanio.

5.11 Intercept Method

Il metodo grafico per ottenere le dimensioni dei grani a partire dalle immagini ottenute tramite microscopio è l'Intercept Method, sviluppato da Heyn a inizio 1900 e modificato da Abrams. Questo metodo è stato sviluppato e utilizzato come metodo veloce per ottenere dei dati statistici validi a partire dalle ossevazioni fatte sul materiale.

Questo metodo si basa su un'indagine dell'immagine ottenuta con l'individuazione di aree differenti del campione per ottenere misurazioni differenti e l'utilizzo del numero di bordi di grano che intersecano una linea di lunghezza nota. Sull'immagine vengono utilizzate tre linee orizzontali per ottenere la larghezza dei grani e tre linee verticali per ottenere la lunghezza di questi. L'utilizzo di aree diverse del campione permette di ottenere un valore medio delle grandezze considerate. L'analisi è stata svolta utilizzando il software ImageJ. La formula utilizzata per il calcolo delle dimensioni del grano è la seguente:

$$Grainsize = \frac{Length}{No.intercepts + 1.5TriplePoints}$$
 (5.1)

Per ridurre l'errore, i punti tripli dati dall'intercetta vengono moltiplicati per un fattore di 1.5. Ottenuto il valore medio dalle misurazioni, si è calcolato anche deviazione standard. Dai dati ottenuti, questo metodo può essere sfruttato anche per ottenere l'informazione sull'Aspect Ratio dei grani che costituiscono la microstruttura.

Capitolo 6

Results and Discussions

6.1 Introduzione

Lo scopo di questo lavoro è quello di trovare i parametri di processo ottimali per la realizzazione delle leghe CP-Ti e Ti-Cu realizzate tramite tecnologia LPBF.

Le combinazioni di parametri di processo utilizzati forniscono un range di valori utili per la realizzazione dei campioni del Job2.

Lo scopo del Job2 Ti-1Cu-0.1B è quello di ottimizzare i parametri di processo tramite tecnologia LPBF per la realizzazione delle leghe Ti-Cu.

Inoltre, si vuole valutare la modifica della morfologia dei grani della lega dovuta all'introduzione del Cu.

Uno degli obiettivi di questo lavoro è ricercare la variazione morfologica dei grani di Titanio puro. Si vuole che la combinazione di parametri di processo sia in grado di modificare la natura dei grani, modificando la loro natura da colonnari a equiassici. Questa variazione è utile per le applicazioni del materiale in campo aerospaziale.

Il passaggio da grani colonnari a equiassici porta vantaggi tecnologici per l'applicazione della lega. La configurazione equiassica aumenta le temperatre di lavoro dei materiali, in grado di lavorare a temperature più elevate rispetto a quelle con la configurazione di grani colonnari. La forma equiassica assicura una maggiore duttilità del materiale e un maggiore allungamento a rottura dello stesso, quindi una maggiore resistenza alle sollecitazione meccaniche. Anche la resistenza a fatica del materiale aumenta con la microstruttura equiassica, questo portando a un aumento della durata della vita del materiale.

Per il Job1 (Tabella 6.1), i dati e le considerazioni riportate in questo paragrafo riguardano i campioni:

- tutti i campioni sono stati sottoposti all'analisi a microscopio ottico della frazione di porosità (dal campione #1 a#12);
- #1, #5 per l'analisi XRD;
- #10, #11 per l'analisi SEM.

Per il Job2 (Tabella 6.2), i dati e le considerazioni riportate in questo paragrafo riguardano i campioni:

• #2, #4, #5, #6, #7, #8, #10 per le varie analisi svolte.

JOB1 CP-Ti						
Sample No.	Par. Series	P [W]	$\mathbf{V} \; [\mathrm{mms}^{-1}]$	h [mm]	t [mm]	$VED [Jmm^{-3}]$
1	1	95	900	0.098	0.025	43.084
2	2	95	900	0.088	0.025	47.980
3	3	95	900	0.108	0.025	39.095
4	4	95	700	0.098	0.025	55.394
5	5	95	700	0.088	0.025	61.688
6	6	95	700	0.108	0.025	50.265
7	7	95	1100	0.098	0.025	35.250
8	8	95	1100	0.088	0.025	39.256
9	9	95	1100	0.108	0.025	31.987
10	10	75	700	0.098	0.025	43.732
11	11	75	700	0.088	0.025	48.701
12	12	75	700	0.108	0.025	39.683

Tabella 6.1: Parametri di processo dei campioni del Job1 CP-Ti analizzati.

I dati raccolti sono stati confrontati e analizzati nel presente capitolo per ottenere nozioni sul materiale utilizzato che potessero essere utili per uno sviluppo delle indagini in applicazioni o lavori successivi.

JOB2 Ti-1Cu-0.1B							
Sample No.	Par. Series	P [W]	$\mathbf{V} \; [\mathrm{mms}^{-1}]$	h [mm]	t [mm]	$ $ VED $[Jmm^{-3}]$	
1	1	95	700	0.098	0.025	55.394	
2	2	95	700	0.088	0.025	61.688	
3	3	95	700	0.108	0.025	50.265	
4	4	95	600	0.098	0.025	64.626	
5	5	95	600	0.088	0.025	71.970	
6	6	95	600	0.108	0.025	58.642	
7	7	95	500	0.098	0.025	77.551	
8	8	95	500	0.088	0.025	86.364	
9	9	95	500	0.098	0.025	70.370	

Tabella 6.2: Parametri di processo dei campioni del Job2 Ti-1Cu-0.1B analizzati.

6.2 Risultati del JOB1 CP-Ti

6.2.1 Analisi Porosità

I campioni di Titanio sono stati sottoposti ad analisi per valutare la variazione della porosità in funzione della densità di energia fornita. I risultati sono riportati nel grafico VED-Porosity. Il metodo utilizzato per l'analisi è riportato nella Sezione 5.8.

I dati ottenuti sono riportati di seguito (Tabella 6.3). I valori sono riportati in base all'area del campione a cui fanno riferimento.

I campioni presi in analisi presentano una VED variabile da 30 a 62 Jmm⁻³. La potenza del fascio laser è costante, mentre a variare sono i parametri di processo di velocità di

Porosity Sample 1				
0.8	0.44	0.29		
0.42	0.2	0.07		
0.27	0.01	0.13		
Avg		STD		
0.29		0.24		
Poro	sity S	ample 4		
0.14	0.01	0.16		
0.07	0.03	0.05		
0.54	0.04	0.14		
Avg		STD		
0.13		0.16		
Poro	sity S	ample 7		
0.87	0.52	0.98		
0.59	0.62	0.39		
1	0.63	0.86		
Avg		STD		
		310		
0.72		0.22		
0.72 Poro	sity S	0.22 ample 10		
0.72 Poro 0.25	sity S 0.19	0.22 ample 10 0.15		
0.72 Poro 0.25 0.04	0.19	0.22 ample 10 0.15 0.38		
0.72 Poro 0.25 0.04 0.23	0.19	0.22 ample 10 0.15 0.38 0.09		
0.72 Poro 0.25 0.04	0.19	0.22 ample 10 0.15 0.38		

Poro	sity S	ample 2
0.04	0.15	0.01
0.05	0.09	0.12
0.16	0.8	0.2
Avg		STD
0.18		0.24
Poro	sity S	ample 5
0.01	0.03	0.01
0	0.01	0.02
0.04	0.2	0.03
Avg		STD
0.04		0.06
Poro	sity S	ample 8
0.48	0.52	0.2
0.29	0.3	0.59
0.27	0.65	0.54
Avg		STD
0.43		0.16
Poro	sity S	ample 11
0.2	0.05	0.26
0.13	0.03	0.21
0.19	0.12	0.24
Avg		STD
0.16		0.08

Poro	sity S	ample 3	
1.04	0.62	1.3	
0.78	1.4	0.87	
0.32	0.91	1.4	
Avg		STD	
0.96		0.37	
Poro	sity S	ample 6	
0.42	0.03	0.12	
0.55	0.05	0.2	
0.16	0.12	0.03	
Avg		STD	
0.19		0.18	
Poro	sity S	ample 9	
0.98	0.91	0.65	
1.04	0.85	1.05	
0.66	0.71	0.52	
Avg		STD	
0.82		0.19	
Porosity Sample 12			
	•	_	

Porosity Sample 12					
0.65	0.48	0.25			
0.36	0.48	0.28			
0.42	0.39	0.34			
Avg		STD			
0.41		0.12			

Tabella 6.3: Valori porosità software ImageJ dei campioni del Job1 CP-Ti.

scansione e hatching distance. I valori di porosità ottenuti per i campioni sono ottenuti a partire dai valori forniti dal software (Tabella 6.4).

Dai valori ottenuti, la percentuale di porosità del Titanio diminuisce all'aumentare della densità di energia.

Tenendo conto delle combinazioni di parametri di processo utilizzati per realizzare il Job (sezione 5.2), è possibile osservare l'influenza della distanza di hatching sulla densità dei campioni di Titanio.

Prendendo in considerazione i campioni realizzati con stessa velocità di scansione (Parameter series #1 #2 #3, Parameter series #4 #5 #6 e Parameter series #7 #8 #9), il valore minimo di porosità è stato ottenuto con la distanza di hatching inferiore. A parità di distanza di hatching, il valore minore di porosità lo si ottiene con la velocità di scansione maggiore.

Diminuire la distanza tra due passaggi successivi del fascio laser permette di ottenere una fusione completa dello strato di polvere e una la corretta quantità di calore per diminuire la presenza di difetti. Aumentare la distanza di overlap tra due linee di fusione favorisce la formazione dei difetti, con il flusso di calore generato dal passaggio del fascio che non riesce a fondere correttamente tutto lo strato di polvere (Figura 6.1a).

Risultato analogo è stato possibile riscontrarlo considerando i campioni realizzati con analoga distanza di hatching (Parameter series #1 #4 #7, Parameter series #3 #6 #9 e Parameter series #2 #5 #8). Il valore minimo di porosità è ottenuto con la velocità di scansione inferiore. A parità di velocità di scansione, come visto in precedenza, il valore di porosità inferiore lo si ottiene con la distanza di hatching inferiore.

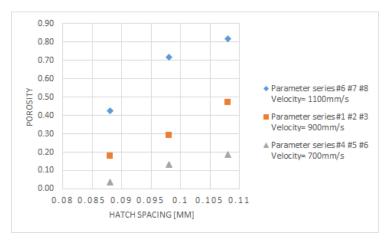
Diminuire la velocità di scansione a parità di distanza di hatching risulta nell'aumentare la densità di energia fonita al materiale, realizzando una fusione migliore. Gli effetti dell'aumento della velocità di scansione sono quelli di creare porosità di dimensioni sempre maggiori che coalescono tra loro dando vita a porosità da bordi irregolari (Figura 6.1b) [14].

Aumentando la densità di energia si realizzano materiali sempre più densi.

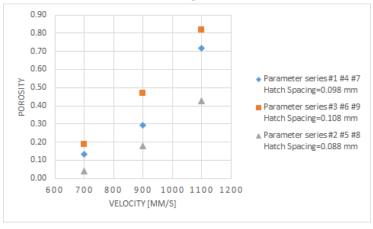
Valori inferiori al 10% sono stati ottenuti con valori di densità di energia superiori a $55\,\mathrm{Jmm^{-3}}$ (Figura 6.2). Al di sopra di $60\,\mathrm{Jmm^{-3}}$, la porosità presente è $\sim 4\%$. Per questo valore, il campione ottenuto è denso ed è il minimo valore di porosità osservato con i parametri di processo e con la strategia di deposizione utilizzati. I risultati ottenuti seguono quanto osservato in altri lavori [10] [33].

I campioni presi in considerazione nei lavori citati sono realizzati tramite in-situ alloying con tecnologia SLM, ma le conclusioni che si possono trarre sono comuni.

La maggiore densità di energia comporta un miglioramento del processo di fusione del Titanio. Fenomeni di porosità per lack of fusion o balling sono comuni in campioni realizzati con valori di densità di energia non sufficienti per ottenere una fusione completa del materiale. Particelle di polvere non fusa possono essere riscontrate all'interno delle cavità irregolari. L'utilizzo di una energia eccessiva può portare alla rottura della linea di fusione, con formazione di droplets o irregolarità che possono essere fonte di formazione di porosità nel materiale.



(a) Andamento della porosità dei campioni del Job1 CP-Ti al variare della distanza di hatching.



(b) Andamento della porosità dei campioni del Job1 CP-Ti al variare della velocità di scansione.

Figura 6.1

Sample No.	Par. series	$V[{ m mms}^{-1}]$	h [mm]	$ m VED~[Jmm^{-3}]$	Porosity	STD
9	9	1100	0.108	31.987	0.82	0.19
7	7	1100	0.098	35.250	0.72	0.22
3	3	900	0.108	39.095	0.96	0.37
8	8	1100	0.088	39.256	0.43	0.16
12	12	700	0.108	39.683	0.41	0.12
1	1	900	0.098	43.084	0.29	0.24
10	10	700	0.098	43.732	0.2	0.09
2	2	900	0.088	47.980	0.18	0.24
11	11	700	0.088	48.701	0.16	0.08
6	6	700	0.108	50.265	0.19	0.18
4	4	700	0.098	55.394	0.13	0.16
5	5	700	0.088	61.688	0.04	0.06

Tabella 6.4: Porosità in funzione della Densità di Energia Volumetrica della lega CP-Ti del Job1.

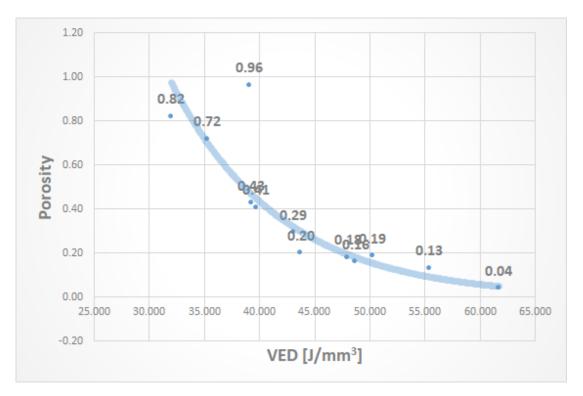


Figura 6.2: Porosità dei campioni del Job1 CP-Ti in funzione del VED.

6.2.2 Analisi XRD

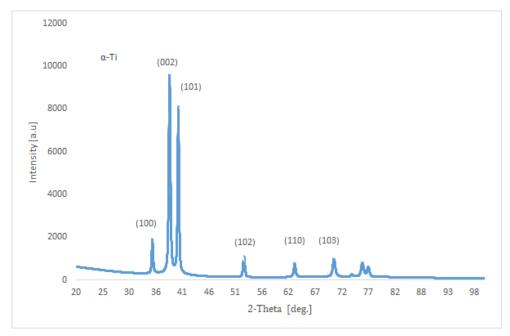
I campioni #1 e #5 sono stati sottoposti ad analisi XRD. Le densità di energia volumetriche dei campioni analizzati sono $43.084\,\mathrm{Jmm^{-3}}$ e $61.688\,\mathrm{Jmm^{-3}}$ Da questa analisi sono stati ricavati due grafici che mostrano la presenza delle fasi di α -Titanio presenti.

L'unica fase presente è quella α -Ti (HCP) per entrambi i campioni. Questo conferma quanto aspettato per campioni di Titanio con polvere pre-alloyed. La differente densità di energia o i differenti parametri di processo non influiscono su questo risultato (Figura 6.3).

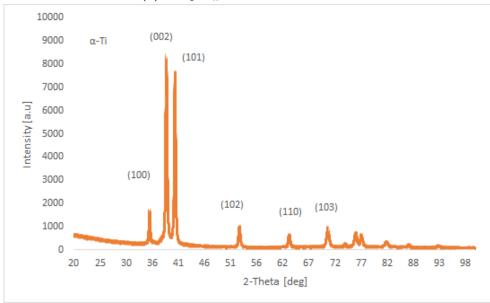
Utilizzando i dati ottenuti dall'analisi XRD, sono stati ottenuti i due grafici Williamson-Hall. Questo metodo tiene conto degli effetti che possono avere questi due parametri sulla rilevazione dei diversi picchi. Rispetto ad altri metodi utilizzati, fornisce una soluzione semplificata per l'analisi e presenta un miglioramento rispetto quanto osservato da Scherrer e il suo metodo.

L'allargamento e lo spostamento dei picchi del grafico XRD sono influenzati dalle dimensioni dei cristalliti di α -Titanio che costituiscono le lamelle. I cristalliti sono cristalli monofase che costituiscono i cristalli dei grani cristallini. Inoltre, lo spostamento dei picchi dei grafici ottenuti dall'analisi XRD sono legati alla composizione microstrutturale della lega. La presenza di fase martensitica può essere difati individuata andando a calcolare i lattice parameters a partire da questi grafici [40]. Inoltre, i grafici risultanti forniscono come risultato la dimensione dei cristalliti (broadening) e microdeformazione (shifting). Questi valori sono di fatti ottenuti a partire dalla diffusione dei picchi ottenuti nell'analisi. Le formule utilizzate sono [25]:

$$\beta_{size} = \frac{k\lambda}{D\cos\theta} \tag{6.1}$$



(a) Sample #1: VED $43.084 \, \text{Jmm}^{-3}$.



(b) Sample #5: VED $61.688 \,\mathrm{Jmm^{-3}}$.

Figura 6.3: Grafici dati da analisi XRD dei campioni di CP-Ti del Job1.

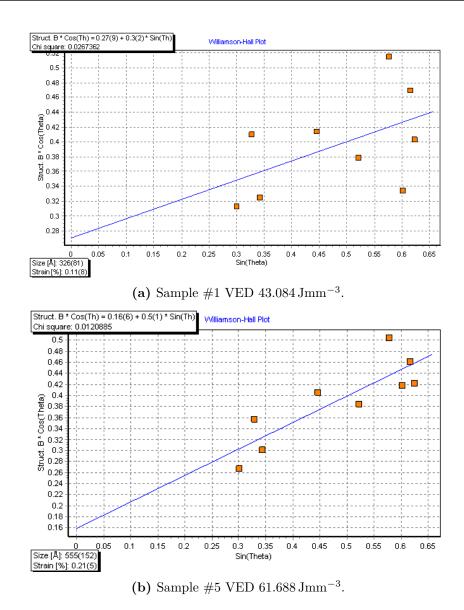


Figura 6.4: Grafici di Williamson-Hall dei campioni di CP-Ti del Job1.

$$\beta_{strain} = 4\epsilon \tan \theta \tag{6.2}$$

$$\beta_{tot} = \beta_{size} + \beta_{strain} \tag{6.3}$$

Si ottiene così una curva, con l'intercetta con l'asse-y e la pendenza che forniscono i valori di dimensione media dei cristalliti e di microdeformazione del materiale (Figura 6.4). La dimensione dei cristalliti, nel confronto tra i due campioni, aumenta all'aumentare della densità di energia. Questo probabilmente dovuto all'aumento delle pozze di fusione durante il processo, che porta a una diminuzione del rateo di solidificazione e un aumento di dimensioni. Questo può anche indicare un aumento di fase α martensitica con l'aumento della densità di energia.

6.2.3 Analisi Microscopio Ottico: Influenza VED sulla porosità

I campioni #10 (VED 43.732 Jmm⁻³)e #1 (VED 43.084 Jmm⁻³) sono stati confrontati per valutare la variazione della tipologia delle porosità. I campioni presentano la stesso spazio di hatching (0.098 mm) ma differente potenza del fascio e velocità di scansione.

I campioni mostrano due tipologie differenti di porosità, legate alle due diverse combinazioni di questi parametri, anche se la differenza di VED non comporterebbe una così netta variazione.

Il campione #1 (Laser Power 95 W, Scan Speed 900 mm s⁻¹) presenta porosità di forma sferica e di ridotte dimensioni. Queste sono dovute all'eccesso di energia fornito allo strato di polvere durante il processo di fusione, che può portare anche all'evaporazione degli elementi in lega. Questo tipo di difetto è definito key-hole. Il rateo di solidificazione del materiale è troppo grande per impedire che il gas si liberi. Questi difetti sono legati alla formazione di bolle di gas all'interno della pozza di fusione che solidificano prima di fuoriuscire dalla superficie della stessa, rimanendo intrappolate nel materiale Figura 6.5.

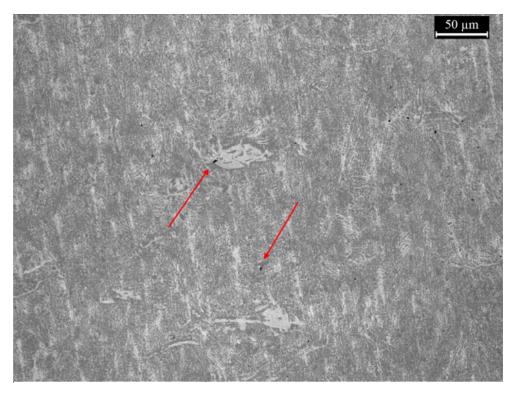
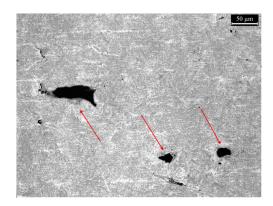


Figura 6.5: Immagine al Microscopio Ottico del Campione #1 CP-Ti realizzato con LPBF. Ingrandimento 200x. Laser Power 95 W, Scan Speed $900 \,\mathrm{mm} \,\mathrm{s}^{-1}$, VED $43.084 \,\mathrm{Jmm}^{-3}$

Nel campione #10 (Laser Power 75 W, Scan Speed $700\,\mathrm{mm\,s^{-1}}$) le porosità presentano dimensioni maggiori e forme irregolari. La potenza del fascio laser e la velocità di scansione sono diminuite rispetto al campione #1. La minore intensità del fascio laser determina una minore diffusione di calore nello strato di polvere, con un maggiore rateo di solidificazione del materiale. La fusione dello strato di polvere non è ottimale e si vengono a generare zone di materiale non fuso che influenzano la distribuzione degli strati successivi. Questo tipo di porosità tende a formare dei pori che si uniscono tra di loro (Figura 6.6).



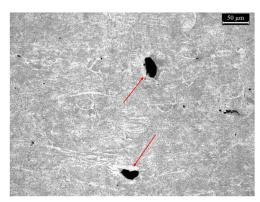


Figura 6.6: Immagine al Microscopio Ottico del Campione #10 CP-Ti realizzato con LPBF. Ingrandimento 200x. Laser Power 75 W, Scan Speed 700 mm s⁻¹, VED 43.732 Jmm⁻³

Le osservazioni fatte seguono quanto detto nel caso in cui varia la distanza di hatching. Associare giusti parametri di velocità di scansione e intensità del fascio laser permette di ottenere materiali con bassa frazione percentuale di difetti al loro interno.

6.2.4 Analisi SEM: Porosità e Microstruttura

I campioni #10 e #11 sono stati osservati tramite Microscopio SEM. Le immagini mostrano la porosità di processo nella realizzazione dei campioni.

I campioni sono sati realizzati con VED di $43.732\,\mathrm{Jmm^{-3}}$ e $48.701\,\mathrm{Jmm^{-3}}$. Entambi i campioni sono stati realizzati con un'energia del fascio laser di $75\,\mathrm{W}$ e velocità di scansione di $700\,\mathrm{mm\,s^{-1}}$, ma differente spazio di hatching tra due linee di fusione differenti (rispettivamente $0.098\,\mathrm{mm}$ e $0.088\,\mathrm{mm}$).

In entrambi i campioni si osserva la presenza di porosità dalla forma irregolare. Questo tipo di porosità è spesso legata all'insufficiente densità di energia nella realizzazione del materiale.

Le dimensioni e la presenza di questa tipolgia di difetti è maggiore nel caso a densità di energia inferiore (Figura 6.7).

A parità di potenza del fascio e velocità di scansione, la porosità diminuisce con la distanza di hatching. Valori inferiori di questo parametro mostrano difetti dalla forma irregolare ma di dimensioni inferiori, con bassa diffusione attraverso il materiale. Questo è legato a una fusione più omogenea, con linee di scansione più ravvicinate e migliore diffusione del calore. Con il Microscopio SEM è stato possibile osservare la presenza di particelle di polvere di Titanio non fusa all'interno della cavità (Figura 6.8).

I pori ossevati hanno la tendenza a unirsi tra di loro, aumentando le proprie dimensioni. Questo è un trend osservabile diminuendo sempre più la densità di energia, variando i parametri di processo, rispetto al valore ottimale [14].

Questa tipologia di difetto è diffusa all'interno dello spessore del materiale. Il diametro di queste porosità è superiore allo spessore dello strato di polvere. La porosità riesce quindi a influenzare la deposizione di più strati di materiale.

Nel campione a densità di energia superiore, la distribuzione di questi difetti diminuisce nel caso a densità di energia superiore. Diminuiscono anche le dimensioni delle porosità osservate (Figura 6.9).

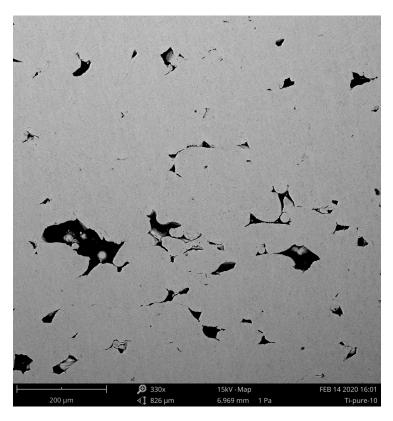


Figura 6.7: Immagine Microscopio SEM del campione #10 CP-Ti realizzato con LPBF. Ingrandimento 330x. VED $43.732\,\mathrm{Jmm^{-3}}$.

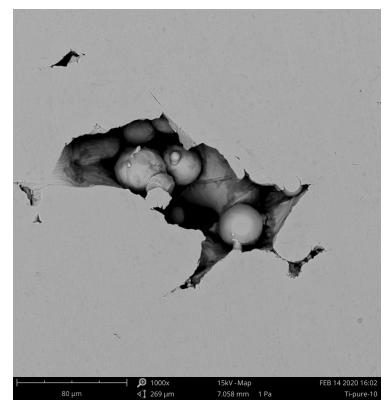


Figura 6.8: Immagine Microscopio SEM del campione #10 CP-Ti realizzato con LPBF. Ingrandimento 1000x. VED $43.732\,\mathrm{Jmm}^{-3}$.

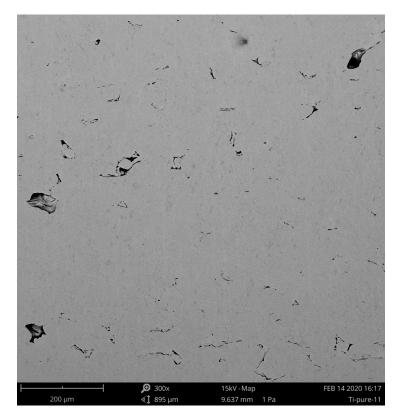


Figura 6.9: Immagine Microscopio SEM del campione #11 CP-Ti realizzato con LPBF. Ingrandimento 330x. VED $48.701\,\mathrm{Jmm^{-3}}$.

La distanza di hatching influenza la fusione dello strato di polvere. La corretta distanza di hatching associata all'energia del fascio laser fa si che la quantità di calore fornita alla polvere non sia troppo bassa, causando problemi di tipo lack of fusion, o eccessiva, causando problemi di formazione di porosità per keyhole. La corretta distanza di hatching evita che si generino delle zone di materiale che siano overheated e che creano problemi per la fusione. La microstruttura dei due campioni presi in esame varia a seconda della densità di energia fornita. I grani che costituiscono la struttura sono grani colonnari costituiti da fase α all'interno che cresce all'interno di un grano β precursore, con la fase β presente a bordo grano.

La diversa natura dei grani e delle fasi presenti è legata alla densità di energia utilizzata e conseguentemente al gradiente di solidificazione.

Nei campioni analizzati, la variazione di distanza di hatching porta a una variazione di composizione e la fase β durante il raffreddamento tende a formare la fase α martensitica, α prime.

Quindi l'aumento di energia nei campioni di Titanio Puro Commerciale determina l'aumento della fase α prime durante la solidificazione del Titanio. Questa fase è legata al tempo di solidificazione del materiale. I grani del campione #10 risultano essere di forma allungata costituiti da fase α e da altri grani di forma equiassica.

La fase α presente nel campione #10 è costituita da lunghe lamelle parallele tra loro (lathlike).

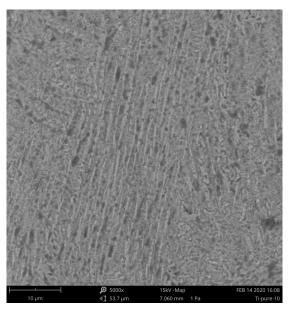
La fase α presente nel campione #11 forma delle strutture lamellari che appaiono di dimensioni inferiori rispetto al campione #10 e sembra aumentare la natura equiassica dei grani(Figura 6.10).

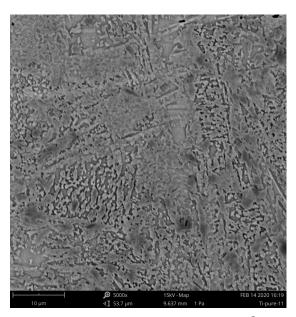
La frazione di fase α prime martensitica sembra aumentare nel campione #11.

La fase β che costituisce il materiale sopra la temperatura di β transus può subire due trasformazioni differenti a seconda della velocità di solidificazione del materiale.

Se la velocità di solidificazione è bassa, la fase α ha tendenza a formarsi all'interno dei grani β precursori, con il raggiungimento dell'equilibrio.

Se la velocità di solidificazione è alta, la fase β subisce la trasformazione in α martensitico. Questa trasformazione è legata a un gradiente gradiente di temperatura superiore al caso precedente. In questo caso, non si raggiunge l'equilibrio per la formazione della fase α [17]. I due campioni quindi presentano tempi di solidificazione differenti e questa è superiore nel caso del campione #10. A parità degli altri parametri di processo, l'aumento della distanza di hatching determina una diminuzione della velocità di solidificazione.





(a) Sample #10. VED $43.732 \,\mathrm{Jmm^{-3}}$.

(b) Sample #11. VED $48.701 \,\mathrm{Jmm^{-3}}$.

Figura 6.10: Immagine Microscopio SEM dei empioni del Job1 CP-Ti realizzato con LPBF. Ingrandimento 5000x.

6.3 Risultati del JOB2 Ti-1Cu-0.1B

6.3.1 Analisi Microscopio Ottico

Le immagini prese sono state scelte selettivamente nei diversi campioni in esame dalla sezione centrale degli stessi.

È possibile osservare la tipologia di microstruttura che si genera nella lega. Per un confronto con analoga scala di misura, le immagini sono state catturate utilizzando l'ingrandimento 200x.

La VED dei campioni varia da $55.394\,\mathrm{Jmm^{-3}}$ a $86.364\,\mathrm{Jmm^{-3}}$.

La microstruttura è costituita da grani α e grani β in cui crescono le fasi lamellari α prime. Questo fenomeno è comune alle leghe $\alpha + \beta$.

Nelle leghe $\alpha + \beta$, come visto nei paragrafi precedenti, la struttura al disopra della temperatura di β -transus è completamente di tipo β . Raffreddando il materiale, si generano dei

grani α - primari e all'interno dei grani beta, si generano delle fasi α ' lamellari co-orientate in una matrice di fase β . Questo tipo di microstruttura è ben riconoscibile nei campioni #2, #5, #7 (Figura 6.11).

La parte chiara di questi grani è costituito dalla matrice di fase β titanio.

A differenza di quanto osservato nel caso del Titanio commercialmente puro ottenuto con Additive Manufacturing, la frma dei grani appare equiassica.

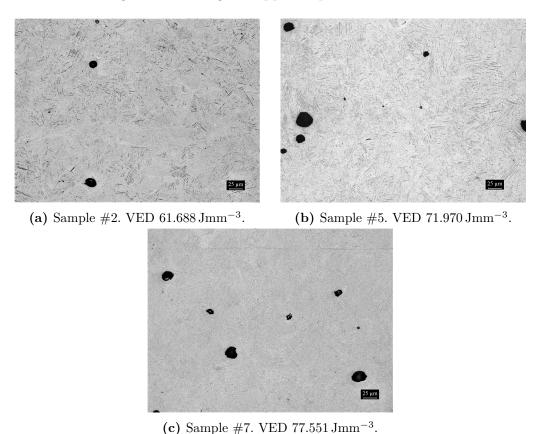


Figura 6.11: Immagini al Microscopio Ottico dei campioni del Job2 Ti-1Cu-0.1B. Ingrandimento 200x.

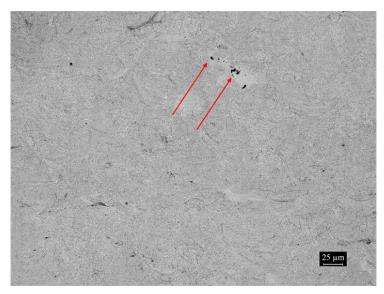
Le porosità presenti all'interno del campione sono differenti a seconda della densità di energia utilizzata.

Le porosità aumentano di dimensione con la densità di energia.

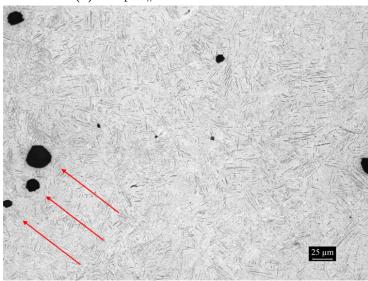
Le zone circostanti i pori nei campioni con VED inferiore (Sample #10) sono caratterizzati da avere una zona di colorazione chiara, differente rispetto al resto del campione. È possibile che si generi una zona di segregazione del materiale in prossimità di queste porosità.

Nei campioni a densità di energia superiore (Sample #5) si creano porosità lungo le linee di fusione, dovute all'eccesso di energia fornita in pozza di fusione al materiale al campione che genera porosità di forme circolari o semicircolari. Questi difetti sono legati anche all'evaporazione dei materiali più bassofondenti presenti in lega (Figura 6.12).

All'interno del materiale si osservano zone bianche allungate. È probabile che si tratti di zone con concentrazioni di rame maggiori rispetto al valore nominale.



(a) Sample #10. VED $55.394 \,\mathrm{Jmm}^{-3}$.



(b) Sample #5. VED $71.970 \, \mathrm{Jmm^{-3}}$.

Figura 6.12: Immagini al Microscopio Ottico dei campioni del Job
2 Ti-1Cu-0.1B. Ingrandimento $200\mathrm{x}.$

6.3.2 Analisi SEM: Microstruttura dei campioni

L'analisi SEM è stata svolta sui campioni del Job2. I campioni presi in esame sono stati lucidati ed è stato svolto l'attacco chimico per prepararli all'analisi.

Il microscopio a scansione di elettroni permette di avere immagini della microstruttura del campione e della tipologia di grani presenti.

I grani si presentano in gran parte dei campioni di forma equiassica. I grani equiassici che si generano durante la fusione hanno uno sviluppo differente rispetto a quello epitassiale a partire dalla linea di fusione che si può osservare nel caso dei grani colonnari all'interno delle leghe CP-Ti (Figura 6.13).

Utilizzando l'ingrandimento 5000x è possibile osservare l'evoluzione dei grani che costituiscono la microstruttura (Figura 6.14).

Nei campioni (a), (b) (Figura 6.14) i grani sono caratterizzati dalla presenza di α che si genera all'interno dei grani β precursori. La fase α presente all'interno dei grani è costituita da lamelle (laths) all'interno del grano.

L'aumento di energia porta una modifica nella natura della fase α .

NeL campione (c) (Figura 6.14) le lamelle di fase α sembrano diminuire di dimensioni e sembra aumentare la presenza di fase β tra queste. Questo dovrebbe essere in linea con quanto descritto per le leghe $\alpha + \beta$. In (d) (Figura 6.14) la fase lamellare di α inizia a inspessirsi e all'interno di alcuni grani si osservano lamelle di fase α di diverse dimensioni incrociarsi, come a formare un reticolato (basketweave).

Questa variazione è dovuta all'aumento della densità di energia che determina la variazione tra la conformazione di fase α . Dalle immagini ad alta densità di energia, all'interno della microstruttura sono presenti precipitati di spessore differente. L'aumento della densità di energia determina una rifusione degli strati inferiori, agendo sulla microstruttura dei grani. Le fasi martensitiche di maggior spessore si generano probabilmente durante la fusione e successiva solidificazione del materiale. Il passaggio successivo del fascio laser determina la formazione di nuove fasi α prime. Questo fa si che le fasi già formate aumentino di spessore, mentre altri di dimensioni inferiori si generino durante il nuovo passaggio (f) (Figura 6.14). I campioni #2, #5, #6 del Job2 Ti-1Cu-0.1B sono stati osservati per verificare quanto osservato per la variazione di microstruttura. Le immagini considerate permettono di avere una immagine dei grani del materiale (Figura 6.15).

La fase α diminuisce con l'aumento della densità di energia. Dalle immagini sembra diminuire la frazione di fase α (bianca) presente nel grano e aumentare la fase β grigia. All'aumentare della densità di energia, aumenta la frazione di fase β interna al grano. Elementi β -stabilizzanti come il Rame agiscono da diminutori della temperatura di β -transus, agendo da inibitore per la trasformazione.

Nel caso (a) (Figura 6.15) con densità di energià di $58.642\,\mathrm{Jmm^{-3}}$ si osserva la natura lamellare della fase α primario che si genera all'interno del grano β precursore. Le lamelle di fase α sono immerse all'interno della matrice di fase β .

Aumentando la densità di energia, si ha una variazione nella composizione microstrutturale dei campioni.

Nel caso (b) (Figura 6.15) con densità di energia di 61.688 Jmm⁻³ la frazione di fase α nel materiale sembra diminuire in frazione e aumenta la presenza di fase β tra le varie lamelle. Aumenta la presenza di fase α martensitica che si genera nel grano. Questo tipologia di

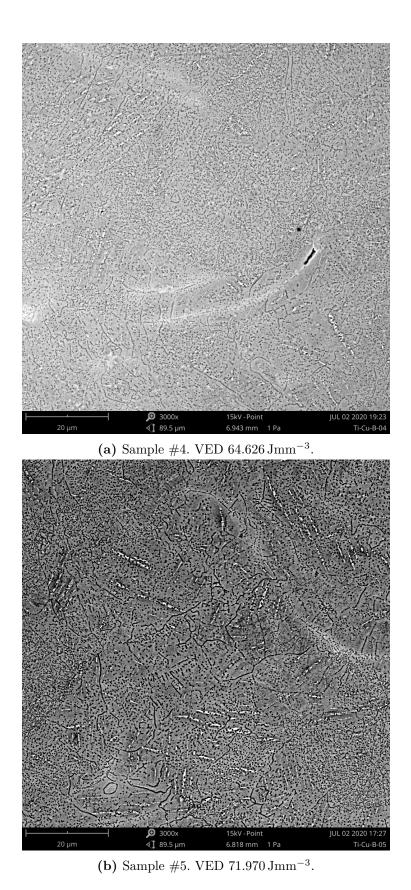


Figura 6.13: Immagine SEM con ingrandimento 3000x dei campioni del Job2 Ti-1Cu-0.1B.

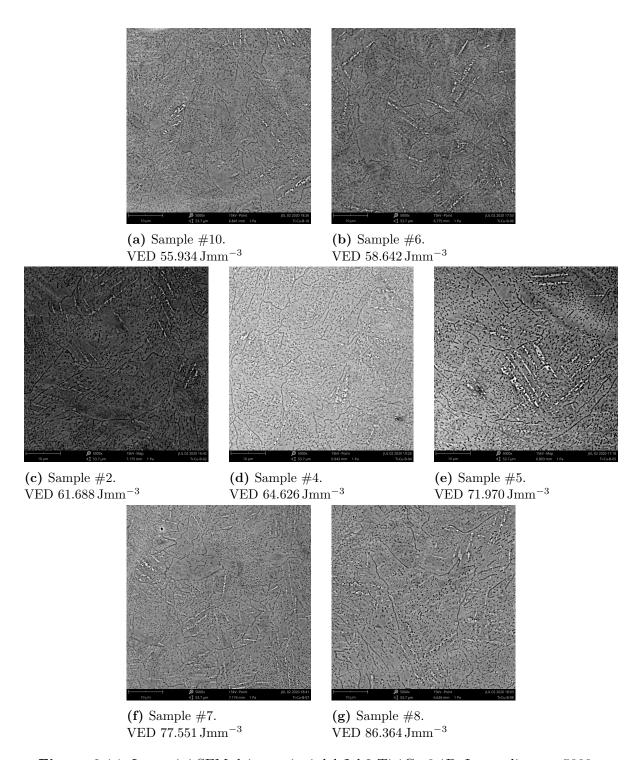


Figura 6.14: Immagini SEM dei campioni del Job2 Ti-1Cu-0.1B. Ingrandimento 5000x.

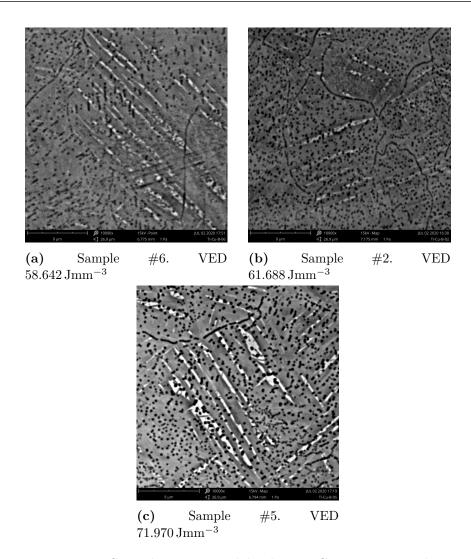


Figura 6.15: Immagini SEM dei campioni del Job2 Ti-1Cu-0.1B. Ingrandimento 10000x.

microstruttura si riscontra anche nei campioni realizzati con tecnologie DED, aumentando la frazione di elemento β -stabilizzante [6] [24].

Nel caso (c) (Figura 6.15) con densità di energia di 61.688 Jmm⁻³ all'interno del grano si trovano lamelle di fase α ' con orientamenti differenti. La microstruttura sembra simile a quella "basketweave" dove lamelle di fase α ' formano un reticolato fitto all'interno del grano.

La trasformazione della fase è legata all'aumento di energia e all'aumento della fase di titanio β presente. Il diverso orientamento delle lamelle è legato al ciclo termico che interessa la lega durante la sua deposizione.

La formazione di fase α martensitica è legata al ciclo termico che interessa i campioni che vengono realizzati tramite tecnologia LPBF. A influenzare la formazione e disposizione della componente di fase martensitica è anche la sovrapposizione tra due linee di fusione adiacenti.

Il ciclo termico che subisce il materiale porta alla formazione, durante il raffreddamento, della fase liquida in fase β e successivamente alla formazione di fase α e α prime legate alla velocità di solidificazione del materiale. La formazione di fase martensitica poi subisce delle variazioni durante il ciclo termico.

La ripetizione delle fasi di fusione e solidificazione del materiale comportano alla rifusio-

ne delle fasi martensitiche formate. Si vengono così a formare zone nel materiale in cui coesistono tra loro la fase β e la fase liquida del materiale.

Durante la solidificazione successiva, la fase liquida che si è formata va a formare la fase α prime martensitica, mentre la fase β rimasta non fusa forma anch'essa una fase martensitica, differente da quella originaria dalla fase liquida [40].

6.3.3 Dimensione dei Grani

È stato possibile distinguere i bordi di grano della microstruttura dei campioni sottoposti ad attacco chimico. Il metodo utilizzato è l'Intercept Method di Heyn e Abrams (Sezione 5.11). Sono stati presi in considerazione tre campioni per analizzare l'evoluzione delle dimensioni dei grani con la densità di energia e per valutare la tipologia di grani presenti nella struttura. Le densità di energia dei campioni in analisi sono VED 58.642 Jmm⁻³, 61.688 Jmm⁻³ e 71.970 Jmm⁻³.

Le immagini utilizzate sono riportate di seguito (Figura 6.16).

Dall'analisi, si ottengono informazioni e tipologie dei grani che costituiscono la struttura. I dati ottenuti con il metodo degli intercetti sono riportati nella tabella di seguito (Tabella 6.5).

Sar	nple 6	6	
No	GB	Length [µm]	Grain Size[µm]
1	12	74.737	6.228
2	9	72.281	8.031
3	7	77.368	11.052
1	9	78.947	8.771
2	8	80	10
3	9	80.526	8.947
Sar	nple 2	2	
No	GB	Length [µm]	Grain Size[µm]
1	12	75.965	6.330
2	10	75.439	7.544
3	7	74.035	10.577
1	10	72.982	7.298
2	8	75.263	9.408
3	8	76.941	9.562
Sar	nple 5	5	
No	GB	Length [µm]	Grain Size[µm]
1	13	75.965	5.843
2	10	75.789	7.579
3	8	76.140	9.518
1	8	72.632	9.079
2	8	75.439	9.430
3	8	71.228	8.904

Tabella 6.5: Valori medi ottenuti con "Intercept Method" sui campioni del Job2.

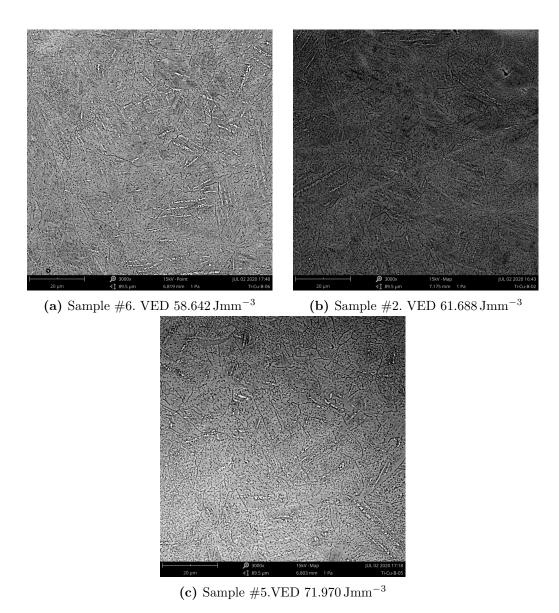


Figura 6.16: Immagini al Microscopio SEM dei campioni del Job
2 Ti-1Cu-0.1B. Ingrandimento 3000x.

la microstruttura e il loro Aspect Ratio (Tabella 6.6).

Sample 6 Sample 2 Sample 5

Utilizzando questi dati, si possono ottenere le dimensioni medie dei grani che costituiscono

	Sample 6	Sample 2	Sample 5
	$VED 58.642 Jmm^{-3}$	$VED 61.688 Jmm^{-3}$	$ VED 71.970 Jmm^{-3} $
Mean Horizontal [µm]	8.437	8.150	7.646
Mean Vertical [µm]	9.234	8.755	9.137
Aspect Ratio	1.095	1.074	1.194

Tabella 6.6: Dimensione media e Aspect Ratio dei campioni #2, #5, #6 Ti-1Cu-0.1B.

I valori ottenuti con il metodo degli intercetti ci indicano come le dimensioni medie dei grani dei diversi campioni diminuiscono all'aumentare della temperatura, I grani inoltre presentano una forma equiassica, a differenza di quanto osservato per i campioni di Titanio puro.

L'aggiunta degli elementi in lega influisce sulla microstruttura della lega [20].

L'aggiunta del Boro nelle leghe Ti-Mo e Ti-V ha modificato la natura dei precipitati di fase rendendoli equiassici. Inoltre la presenza del Boro in lega di Titanio agisce da trigger point per la nascita dei grani, determinando una diminuzione delle dimensioni dei β -grain boundaries iniziali. Il funzionamento di rifinimento però non è stato ancora compreso.

La presenza del Boro in lega cambia la forma dei grani, rendendoli equiassici. Il Boro agisce sui grani β precursori diminuendone le dimensioni.

Il Boro ha una temperatura di fusione superiore al Titanio. La sua frazione in lega aumenta all'aumentare della densità di energia utilizzata.

Quando l'aggiunta di elementi in lega comporta un ridimensionamento dei grani, spesso si fa riferimento al "super cooling parameter" P e al "growth restriction factor" Q ([22]). Questi parametri rientrano nell'equazione di Easton-St. John, nella quale la dimensione del diametro dei grani è inversamente proporzionale al parametro Q. L'equazione semplificata è riportata di seguito Equazione (6.4).

$$d = a + \frac{b}{Q} \tag{6.4}$$

$$a = \frac{1}{(\rho f)^{\frac{1}{3}}} \tag{6.5}$$

$$b = b_l \Delta T_n \tag{6.6}$$

Nelle formule, a rappresenta l'intercetta con l'asse delle ordinate ed è inversamente proporzionale al massimo numero di nuclei nucleanti, d il diametro dei grani e b il coefficiente angolare della curva e inversamente proporzionale alla capacità di rifinimento dell'elemento. Dalla curva di Easton-St. John si riesce a capire il comportamento di un materiale in lega, in base alla pendenza della curva o dalla sua intercetta si riesce a valutare se è predominante l'effetto di dimensionamento dei grani per "solute based" o "nuclei based". Il rifinimento per aumento del soluto comporta la diminuzione della dimensione dei grani che aumenta fino a un valore limite, oltre al quale anche aumentando la concentrazione in lega non si riesce ad andare. Il rifinimento "nuclei based" invece riesce a superare questa limitazione,

portando a un grado di rifinimento superiore. Elementi come il Boro con un elevato valore di restriction factor, influenzano il rifinimento dei grani della struttura.

Questo parametro è legato alla capacità del materiale di creare una zona di super raffreddamento davanti all'interfaccia solido-liquido del materiale. Infatti, durante il processo di solidificazione dei grani, l'elemento rifinente viene espulso dai grani β precursori, generando l'effetto di diminuzione della dimensione dei grani.

6.3.4 Analisi Composizione Chimica

I campioni di Ti-1Cu-0.1B sono stati sottoposti ad analisi di composizione chimica utilizzando come strumenti l'analisi EDS e l'analisi di linea dei campioni.

L'analisi di linea svolta per il campione #2 mostra la percentuale in peso dei vari elementi legati alla densità di energia per realizzare il campione (Figura 6.17). La direzione dell'analisi è quella di accrescimento dalla piattaforma.

Utilizzando questi parametri di processo, la percentuale in peso del Rame è superiore rispetto ai valori nominali che ci si aspetta da questo tipo di lega. Il valore medio di Rame in lega è di $\sim 2\%$ wt. La frazione di Boro è inferiore rispetto a questo valore ($\sim 0.5\%$ wt).

La frazione di Rame varia maggiormente rispetto agli altri due elementi lungo lo spessore del campione. La distribuzione del Rame all'interno del campione è influenzata dalla sua diffusività allo stato liquido all'interno della matrice di Titanio. Frazioni maggiori di Rame possono essere riscontrate nelle interfacce tra due strati successivi. Questa distribuzione può anche indicare la formazione di sottostrutture dendritiche all'interno del campione, ricche di Rame [30]. L'andamento costante dei parametri di Titanio e Boro all'interno del campione indicano una distribuzione uniforme dei due elementi.

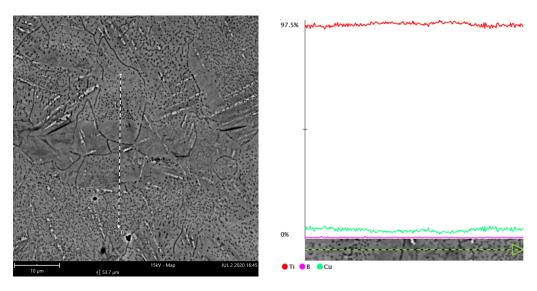


Figura 6.17: Linescan Analysis del campione #2 del Job2 Ti-1Cu-0.1B. VED 61.688 Jmm⁻³

Nel campione#5 è stata svolta un'analisi di linea all'interno di uno stesso grano (Figura 6.18).

Dall'immagine a Microscopio SEM si osserva come nel grano siano presenti delle strutture dendritiche. Le strutture dendritiche che si formano nei grani sono legate all'aggiunta di Rame. La direzione di crescita dei dendriti può essere indirizzata lungo la direzione di

estrazione del calore oppure lungo alcune direzioni energeticamente favorite e legate a complessi effetti della pozza di fusione [22].

Dall'analisi svolta, l'andamento della frazione di Rame (d) nel grano è periodico. Questo è indice del fenomeno di instabilità nella crescita cristallografica di Mullins-Sekerka. I picchi di Rame, nella comparazione col Titanio, si trovano in corrispondenza dei dendriti. L'instabilità dell'interfaccia solido liquido è responsabile della formazione delle strutture.

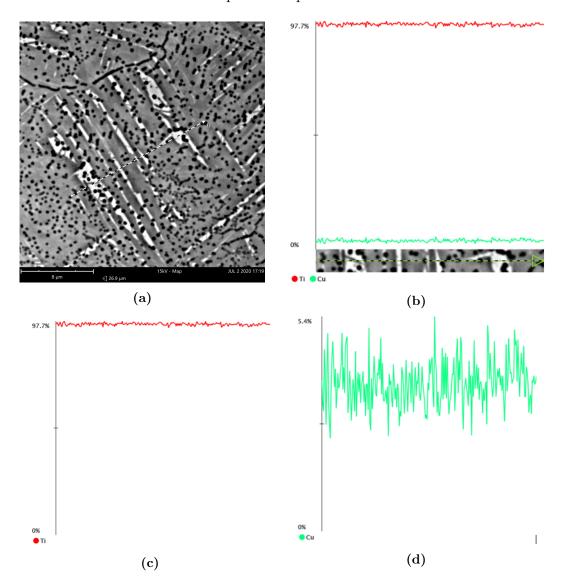


Figura 6.18: Linescan Analysis del grano del campione #5 Ti-1Cu-0.1B. VED 71.970 Jmm⁻³.

Nei campioni del Job2 Ti-1Cu-0.1B sono state individuate come aree di interesse per l'analisi alcune porosità e zone con composizione chimica differente.

Queste zone sono state caratterizzate con analisi EDS per ottenere una comprensione della composizione chimica della caratteristica.

Nel campione #2 le porosità analizzate hanno un diametro piccolo ($\sim 1.5 \,\mu\text{m}$) e sono circondate da una zona di colorazione bianca.

L'analisi EDS svolta sulla porosità mostra come attorno alla porosità sia presene una zona ad alta concentrazione di Rame (3.31 %wt) (Figura 6.19).

Nel campione #5 si riscontra la stessa tipologia di porosità. In questo caso, la porosità presenta percentuale di Rame inferiore (~1.98%wt) (Figura 6.20).

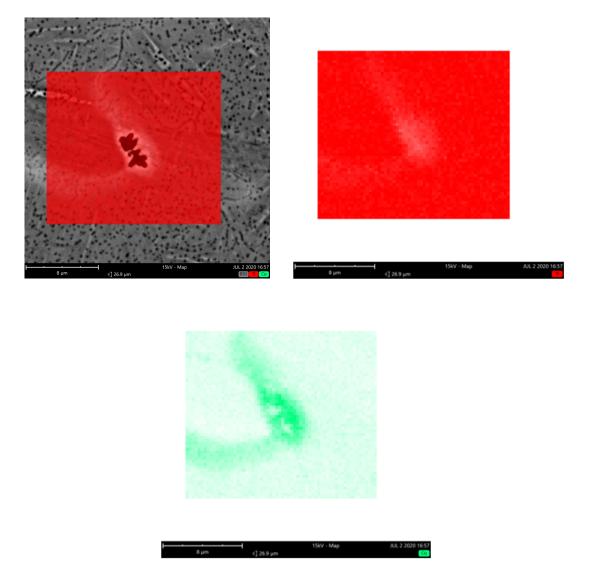


Figura 6.19: Analisi SEM EDS della porosità nel campione #2 TI-1Cu-0.1B. VED $61.688\,\mathrm{Jmm^{-3}}$.

L'aumento di densità di energia determina una migliore omogeneità nel campione, con minore percentuale di Rame riscontrabile in presenza di difetti.

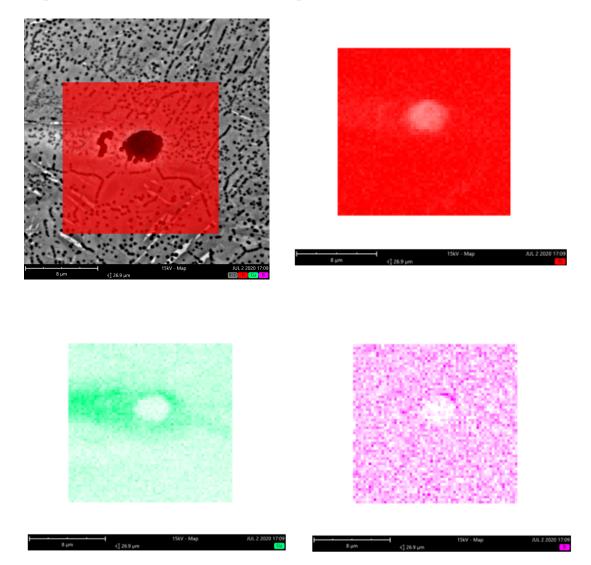


Figura 6.20: Analisi SEM EDS della porosità nel campione #5 TI-1Cu-0.1B. VED $71.970\,\mathrm{Jmm^{-3}}$.

Per entrambi i campioni analizzati, si osserva come ci sia una maggiore distribuzione di Rame nella zona circostante il difetto. Questo tipo di difetto è del tipo "solidification porosity" e si forma a causa delle diverse temperature di solidificazione dei materiali in lega. Il Rame ha una velocità di solidificazione superiore rispetto al Titanio. Questo determina la sua rapida solidificazione attorno al difetto, costruendo un'armatura di materiale solido. Il Titanio ancora allo stato liquido non riesce a superare lo strato di materiale solido che si costituisce attorno alla porosità, non riuscendo perciò a eliminarla durante la realizzazione del materiale.

Nel campione #4 questo tipo di difetto si presenta lungo la traccia di una pozza di fusione (Figura 6.21).

L'analisi EDS mostra la presenza di Rame anche lungo la melt pool. Il Rame fonde prima del Titanio circostante, trasferendogli calore. Il Rame si trova a muoversi all'interno di una matrice viscosa, non riuscendo a diffondersi uniformemente.

Il comportamento del Rame all'interno della matrice di Titanio è legato al tempo di interazione e al tempo di omogeneizzazione della temperatura.

A causa del basso tempo di interazione, non avviene un miscelamento completo tra le diverse specie chimiche. Per via della diversa densità e solidificando prima degli altri elementi in lega, finisce sul fondo della pozza di fusione, distribuendosi lungo i bordi dei grani.

Questo fenomeno è legato alla porosità che si genera, che mostra il fenomeno di "soli-dification porosity". Il Rame costituisce l'armatura. I bordi frastagliati sono legati alla compressione subita dal Rame e dovuti alla solidificazione del Titanio circostante.

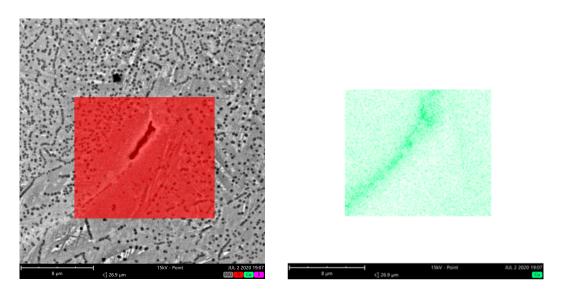


Figura 6.21: Analisi SEM EDS della porosità lungo melt pool nel campione #4 Ti-1Cu-0.1B VED $64.626\,\mathrm{Jmm^{-3}}$.

Nel campione #10, la percentuale di Rame che circonda il difetto è maggiore rispetto agli altri casi (6.40 %wt). La porosità presenta un bordo regolare, diversamente da quanto riscontrato negli altri casi (Figura 6.22).

La minore VED (55.394 Jmm⁻³) è legata a una solidificazione del Titanio più rapida rispetto agli altri casi. Questa è legata a una minore diffusione del Rame all'interno della matrice di Titanio. Il Rame presenta una bassa diffusività e si trova a muoversi all'interno di una matrice di Titanio più viscosa.

Il tempo di mixing tra le due specie chimiche è molto basso, determinando quindi un mescolamento non completo [38].

Il grano del campione #6 è stato osservato con l'analisi EDS perchè dalle immagini si trova come il Rame abbia la tendenza a distribuirsi lungo i bordi di grano del materiale (Figura 6.23).

Il Rame è un elemento β -stabilizzante. Agisce nell'abbassamento della temperatura di β -transus per permetere alla fase β di essere presente a temperatura ambiente, non subendo completamente la trasformazione martensitica.

La presenza del Rame a bordo grano è legata a questa sua capacità.

Il grano analizzato mostra quindi la natura di grano β precursore. La fase β è ben identificabile sul bordo di grano.

All'interno dei campioni sono state riscontrate delle zone in cui si è verificata la formazione di una zona a prevalenza di Rame all'interno della matrice della lega. Queste zone sono

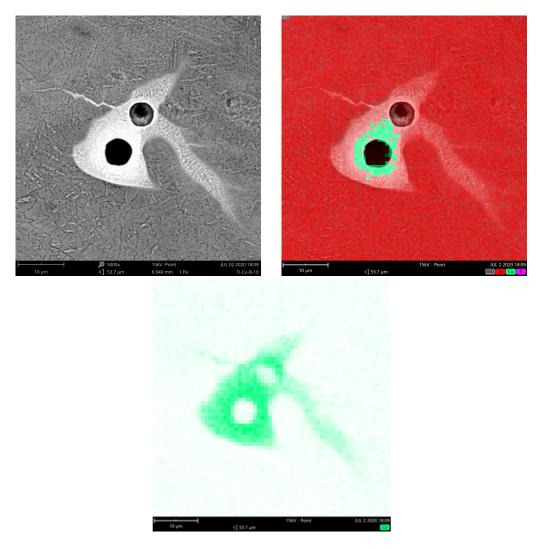


Figura 6.22: Analisi SEM EDS della porosità nel campione #10 Ti-1Cu-0.1B. VED $55.394\,\mathrm{Jmm^{-3}}$.

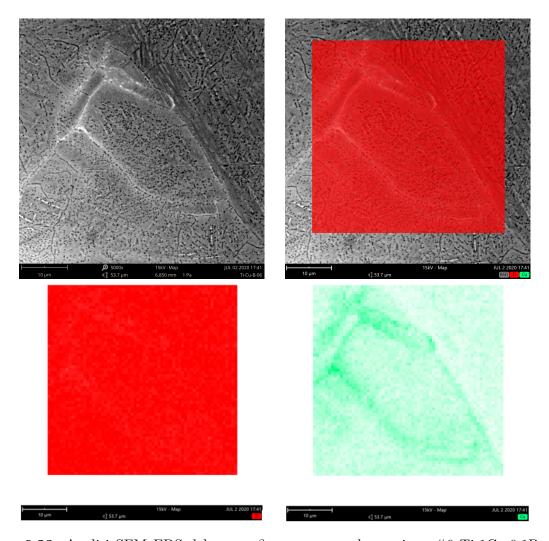


Figura 6.23: Analisi SEM EDS del grano β precursore nel campione #6 Ti-1Cu-0.1B. VED $58.642\,\mathrm{Jmm^{-3}}.$

caratterizzate dall'avere una forma allungata e si formano in corrispondenza delle pozze di fusione.

Sono state svolte delle analisi EDS localmente nelle zone in cui si verificano questi fenomeni (Figura 6.24 Figura 6.25).

La traccia dell'analisi EDS riguardante la distribuzione di Rame risulta essere maggiormente marcata nel caso con densità di energia inferiore (Sample #10).

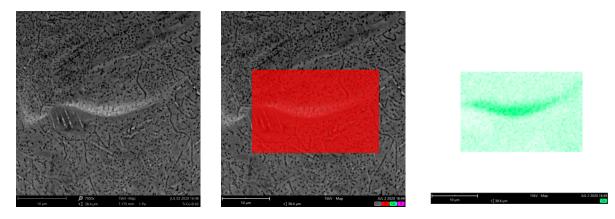


Figura 6.24: Analisi SEM EDS del difetto presente nel campione #2 Ti-1Cu-0.1B. VED 61.688 Jmm⁻³.

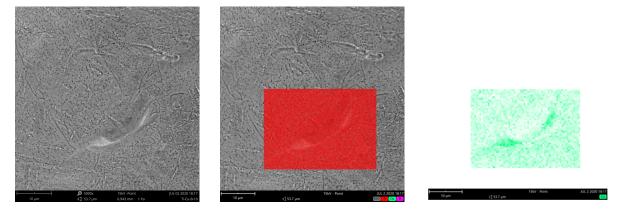


Figura 6.25: Analisi SEM EDS del difetto presente nel campione #10 Ti-1Cu-0.1B. VED $55.394\,\mathrm{Jmm^{-3}}$.

Per la creazione di questa zona, ad agire in questo caso è la formazione di flussi turbolenti all'interno della pozza di fusione per via dell'effetto Marangoni. Nelle condizioni di equilibrio termico tra la polvere e lo strato di materiale sottostante o di basso gradiente termico, è necessaria l'addizione di energia da parte del fascio laser per ottenere una corretta fusione del materiale. Il fascio laser deve essere in grado di fondere lo strato superiore di polvere e quello sottostante. L'aumento di energia comporta la creazione di forti gradienti termici e di una serie di flussi di calore nella zona di creazione della pozza di fusione.

Questi ultimi a loro volta causano una diminuzione della temperatura nella pozza stessa. All'interno della pozza si generano quindi dei moti turbolenti che la interessano completamente

Il Rame ha una temperatura di fusione inferiore rispetto al Titanio e il tempo di interazione del fascio con la polvere per fonderlo è inferiore rispetto a quello del Titanio. Le particelle di Rame quindi vengono fuse, solidificando si vanno a distribuire sul fondo della pozza di fusione.

I flussi turbolenti trasportano le particelle di Rame lungo tutta la lunghezza della pozza di fusione, determinando la formazione delle zone visibili a microscopio SEM.

Da altre immagini SEM, questo fenomeno sembra essere meno diffuso nei campioni con VED superiore a $64.626\,\mathrm{J/mm^3}$.

Capitolo 7

Conclusions

Lo scopo di questo lavoro è quello di trovare i parametri di processo ottimali per la realizzazione delle leghe CP-Ti e Ti-Cu realizzate tramite tecnologia LPBF.

Dal grafico VED-Porosity dei campioni del Job1 CP-Ti è emerso come valori di Densità di Energia superiori a $55.394\,\mathrm{Jmm^{-3}}$ determino una percentuale di porosità all'interno del materiale inferiore al 10% e come per valori superiori a $60\,\mathrm{Jmm^{-3}}$ questo valore sia inferiore al 5%.

I campioni che presentano una frazione di porosità bassa sono accomunati da avere la velocità di scansione di 700 mm s⁻¹. Per ogni serie di parametri accomunati dalla stessa velocità di scansione (#1, #2,#3 - #4, #5,#6 - #7,#8,#9 - #10,#11,#12), la minor percentuale di porosità la si ottiene con la minore distanza di hatching. Allo stesso modo, per ogni serie di parametri accomunati dalla stessa distanza di hatching, il valore minore lo si ha con la minima velocità di scansione. Questo perchè viene garantita una migliore fusione dello strato di polvere di Titanio depositata.

La frazione di porosità diminuisce con l'aumento della Densità di Energia, coerentemente con quanto osservato in altri lavori.

Questi parametri di processo hanno fornito la base per la realizzazione del Job2 Ti-Cu-B. Dalle analisi sui campioni del Job2 Ti-1Cu-0.1B sono state osservate gli effetti sulla microstruttura e sulla composizione avuta con questo set di parametri di processo.

La microstruttura dei campioni analizzati varia col variare della densità di energia. Grani β precursori con all'interno fasi α lamellari si trasformano con l'aumento di energia. La fase β presente all'interno dei grani aumenta, mentre compaiono fasi martensitiche α dovute ai cicli termici che subisce il materiale durante la deposizione. La presenza in lega del Rame fa si che la temperatura di β -transus diminuisca, rallentando la trasformazione della fase β durante la solidificazione.

La presenza in lega del Boro agisce sulla geometria dei grani presenti. I grani che costituiscono il materiale sono equiassici. Il Boro agisce sul rifinimento dei grani, con il suo valore molto elevato di "restriction factor" (Q).

Questo elemento agisce da elemento trigger per la crescita di nuovi grani, modificando la natura colonnare in equiassica. Il fenomeno è caratterizzato dalla formazione di una zona di super raffreddamento dall'interfaccia solido-liquido. Insieme alla tendenza del Boro a fare da nucleante, questo fenomeno rende la solidificazione rapida, impedendo ai grani di crescere in dimensioni.

All'interno dei campioni si possono osservare i zone ricche di Rame in corrispondenza dei bordi di grano e dei difetti del materiale. Le prime sono determinate dall'effetto Marangoni

7. Conclusions

che agisce all'interno della pozza di fusione. Il Rame già fuso si deposita sul fondo della melt pool dove i flussi turbolenti dovuti al diverso gradiente termico agiscono distribuendo le particelle già solidificate lungo tutta la pozza di fusione che avanza nel verso del fascio laser. Le seconde sono dovute al diverso tempo di solidificazione di Rame e Titanio. Il primo elemento ha un tempo di solidificazione inferiore. Questo fa si che si formi un'armatura attorno al difetto, con il Titanio che non riesce a riempire il poro.

Alla luce di questi risultati, i campioni saranno soggetti a prove di trazione in un prossimo step del lavoro.

Bibliografia

- [1] Almeida, A., Gupta, D., Loable, C. and Vilar, R. [2012], 'Laser-assisted synthesis of Ti-Mo alloys for biomedical applications', *Materials Science and Engineering C* 32(5), 1190–1195.
 - URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2012.03.007 23, 25
- [2] Biffi, C. A., Demir, A. G., Coduri, M., Previtali, B. and Tuissi, A. [2018], 'Laves phases in selective laser melted TiCr1.78 alloys for hydrogen storage', *Materials Letters* **226**, 71–74.
 - URL: https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.05.028 23, 30, 37, 40
- [3] Boyer, R. R. [1996], 'An overview on the use of titanium in the aerospace industry', *Materials Science and Engineering A* **213**(1-2), 103–114. 13
- [4] Boyer, R. R. and Briggs, R. D. [2005], 'The use of β titanium alloys in the aerospace industry', Journal of Materials Engineering and Performance 14(6), 681–685. 22
- [5] Chlebus, E., Kuźnicka, B., Dziedzic, R. and Kurzynowski, T. [2015], 'Titanium alloyed with rhenium by selective laser melting', *Materials Science and Engineering A* 620, 155–163. 23, 40, 53
- [6] Collins, P. C., Banerjee, R., Banerjee, S. and Fraser, H. L. [2003], 'Laser deposition of compositionally graded titanium-vanadium and titanium-molybdenum alloys', Materials Science and Engineering A 352(1-2), 118–128. 17, 19, 23, 24, 36, 50, 57, 89
- [7] Collins, P. C., Banerjee, R. and Fraser, H. L. [2003], 'The influence of the enthalpy of mixing during the laser deposition of complex titanium alloys using elemental blends', *Scripta Materialia* **48**(10), 1445–1450. 23, 49
- [8] Dutta, B. and Froes, F. H. [2017], 'The Additive Manufacturing (AM) of titanium alloys', Metal Powder Report 72(2), 96–106.
 URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.mprp.2016.12.062 4, 11, 12
- [9] Engelbrecht, S., Folgar, L., Rosen, D. W., Schulberger, G. and Williams, J. [2009], 'Cellular structures for optimal performance', 20th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium, SFF 2009 pp. 831–842.
- [10] Fischer, M., Joguet, D., Robin, G., Peltier, L. and Laheurte, P. [2016], 'In situ elaboration of a binary Ti-26Nb alloy by selective laser melting of elemental titanium and niobium mixed powders', *Materials Science and Engineering C* 62, 852–859.
 URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2016.02.033 23, 42, 74

106 BIBLIOGRAFIA

[11] Frazier, W. E. [2014], 'Metal additive manufacturing: A review', Journal of Materials Engineering and Performance 23(6), 1917–1928. 2

- [12] Harun, W. S., Kamariah, M. S., Muhamad, N., Ghani, S. A., Ahmad, F. and Mohamed, Z. [2018], 'A review of powder additive manufacturing processes for metallic biomaterials', *Powder Technology* 327, 128–151.
 URL: https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.12.058 3
- [13] Herzog, D., Seyda, V., Wycisk, E. and Emmelmann, C. [2016], 'Additive manufacturing of metals', Acta Materialia 117, 371–392.
 URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.07.019 3, 6, 15
- [14] Kang, N., Li, Y., Lin, X., Feng, E. and Huang, W. [2019], 'Microstructure and tensile properties of Ti-Mo alloys manufactured via using laser powder bed fusion', Journal of Alloys and Compounds 771, 877–884.
 URL: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.008 23, 24, 37, 42, 55, 74, 80
- [15] Kang, N., Lin, X., Mansori, M. E., Wang, Q. Z., Lu, J. L., Coddet, C. and Huang, W. D. [2020], 'On the effect of the thermal cycle during the directed energy deposition application to the in-situ production of a Ti-Mo alloy functionally graded structure', Additive Manufacturing 31(May 2019). 23, 25
- [16] Lewandowski, J. J. and Seifi, M. [2016], 'Metal Additive Manufacturing: A Review of Mechanical Properties', Annual Review of Materials Research 46(1), 151–186. 8, 12
- [17] Li, Y. H., Wang, F. and Li, J. J. [2017], 'Current developments of biomedical porous Ti-Mo alloys', *International Journal of Materials Research* **108**(8), 619–624. 22, 83
- [18] Lütjering, G. G. and Williams, J. C. J. C. [2003], Titanium, Springer. 15
- [19] Mahmoud, D. and Elbestawi, M. [2017], 'Lattice Structures and Functionally Graded Materials Applications in Additive Manufacturing of Orthopedic Implants: A Review', *Journal of Manufacturing and Materials Processing* 1(2), 13. 4
- [20] Mantri, S. A., Alam, T., Choudhuri, D., Yannetta, C. J., Mikler, C. V., Collins, P. C. and Banerjee, R. [2017], 'The effect of boron on the grain size and texture in additively manufactured β -Ti alloys', *Journal of Materials Science* **52**(20), 12455–12466. 23, 92
- [21] Mantri, S. A., Alam, T., Zheng, Y., Williams, J. C. and Banerjee, R. [2020], 'Influence of post deposition annealing on microstructure and properties of laser additively manufactured titanium copper alloys', Additive Manufacturing 32(January), 101067. URL: https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101067 23, 25, 32
- [22] Mendoza, M. Y., Samimi, P., Brice, D. A., Martin, B. W., Rolchigo, M. R., LeSar, R. and Collins, P. C. [2017], 'Microstructures and Grain Refinement of Additive-Manufactured Ti-xW Alloys', Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science 48(7), 3594–3605. 23, 36, 42, 49, 57, 92, 94
- [23] Murr, L. E. and Gaytan, S. M. [2014], 'Electron Beam Melting', Comprehensive Materials Processing 10(March), 135–161. 1, 7

BIBLIOGRAFIA 107

[24] Nag, S., Banerjee, R. and Fraser, H. L. [2007], 'A novel combinatorial approach for understanding microstructural evolution and its relationship to mechanical properties in metallic biomaterials', Acta Biomaterialia 3(3 SPEC. ISS.), 369–376. 18, 23, 29, 36, 37, 57, 89

- [25] Nath, D., Singh, F. and Das, R. [2020], 'X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles- a comparative study', Materials Chemistry and Physics 239(August 2019), 122021.
 URL: https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122021 76
- [26] Peters, M., Kumpfert, J., Ward, C. H. and Leyens, C. [2003], 'Ch13Aleaciones Titanio', pp. 333–350. 14
- [27] Polozov, I., Sufiiarov, V., Popovich, A., Masaylo, D. and Grigoriev, A. [2018], 'Synthesis of Ti-5Al, Ti-6Al-7Nb, and Ti-22Al-25Nb alloys from elemental powders using powder-bed fusion additive manufacturing', *Journal of Alloys and Compounds* **763**, 436–445.
 - URL: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.325 23, 42, 51
- [28] Qin, P., Liu, Y., Sercombe, T. B., Li, Y., Zhang, C., Cao, C., Sun, H. and Zhang, L. C. [2018], 'Improved Corrosion Resistance on Selective Laser Melting Produced Ti-5Cu Alloy after Heat Treatment', ACS Biomaterials Science and Engineering 4(7), 2633–2642. 23, 32
- [29] Sames, W. J., List, F. A., Pannala, S., Dehoff, R. R. and Babu, S. S. [2016], 'The metallurgy and processing science of metal additive manufacturing', *International Materials Reviews* **61**(5), 315–360. 4, 7
- [30] Schneider-Maunoury, C., Weiss, L., Perroud, O., Joguet, D., Boisselier, D. and Laheurte, P. [2019], 'An application of differential injection to fabricate functionally graded Ti-Nb alloys using DED-CLAD ® process', Journal of Materials Processing Technology 268(December 2018), 171–180.
 URL: https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2019.01.018 23, 29, 36, 53, 93
- [31] Schwendner, K. I., Banerjee, R., Collins, P. C., Brice, C. A. and Fraser, H. L. [2001], 'Direct laser deposition of alloys from elemental powder blends', *Scripta Materialia* 45(10), 1123–1129. 17, 23, 25, 29, 30, 46
- [32] Simonelli, M., Aboulkhair, N. T., Cohen, P., Murray, J. W., Clare, A. T., Tuck, C. and Hague, R. J. [2018], 'A comparison of Ti-6Al-4V in-situ alloying in Selective Laser Melting using simply-mixed and satellited powder blend feedstocks', Materials Characterization 143(May), 118–126.
 URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2018.05.039 16, 17, 23, 46, 49
- [33] Sing, S. L., Wiria, F. E. and Yeong, W. Y. [2018], 'Selective laser melting of titanium alloy with 50 wt% tantalum: Effect of laser process parameters on part quality', *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **77**(August), 120–127.
 - URL: https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.08.006 23, 29, 37, 55, 74

108 BIBLIOGRAFIA

[34] Soro, N., Attar, H., Brodie, E., Veidt, M., Molotnikov, A. and Dargusch, M. S. [2019], 'Evaluation of the mechanical compatibility of additively manufactured porous Ti– 25Ta alloy for load-bearing implant applications', Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials 97(March), 149–158. URL: https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2019.05.019 23, 29, 53

- [35] Veiga, C., Loureiro, A. and Davim, J. [2012], 'Proprties and applications of titanium alloys', Reviews on Advanced Materials Science 32, s. 133–148. 15
- [36] Wang, J. C., Liu, Y. J., Qin, P., Liang, S. X., Sercombe, T. B. and Zhang, L. C. [2019], 'Selective laser melting of Ti-35Nb composite from elemental powder mixture: Microstructure, mechanical behavior and corrosion behavior', *Materials Science and Engineering A* 760(April), 214–224.
 URL: https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.06.001 23, 29
- [37] Wanhill, R. and Barter, S. [2012], 'Fatigue of Beta Processed and Beta Heat-treated Titanium Alloys', Fatique of Beta Processed and Beta Heat-treated Titanium Alloys pp. 1–7.
 URL: http://link.springer.com/10.1007/978-94-007-2524-9 14, 16, 17
- [38] Yadroitsev, I., Krakhmalev, P. and Yadroitsava, I. [2017], 'Titanium Alloys Manufactured by In Situ Alloying During Laser Powder Bed Fusion', *Jom* **69**(12), 2725–2730. 9, 22, 23, 32, 36, 57, 97
- [39] Yan, L., Chen, X., Li, W., Newkirk, J. and Liou, F. [2016], 'Direct laser deposition of Ti-6Al-4V from elemental powder blends', *Rapid Prototyping Journal* **22**(5), 810–816. 16, 23, 35, 42, 55
- [40] Yang, J., Yu, H., Yin, J., Gao, M., Wang, Z. and Zeng, X. [2016], 'Formation and control of martensite in Ti-6Al-4V alloy produced by selective laser melting', *Materials and Design* 108, 308–318.
 URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.06.117 76, 90
- [41] Zhang, D., Sun, S., Qiu, D., Gibson, M. A., Dargusch, M. S., Brandt, M., Qian, M. and Easton, M. [2018], 'Metal Alloys for Fusion-Based Additive Manufacturing', *Advanced Engineering Materials* **20**(5), 1–20. 6

Ringraziamenti

Vorrei rivolgere un caloroso ringraziamento a tutte le persone che hanno reso possibile lo sviluppo di questa tesi.

Vorrei ringraziare la Professoressa Sara Biamino, relatrice, e il Dottore Abdollah Saboori, corelatore: senza la loro guida e i loro consigli questa tesi non esisterebbe.

Un grazie di cuore alla mia Famiglia, che mi ha sempre incoraggiato, sopportato e supportato durante questo percorso.

Grazie ad Andrea, per aver ascoltato tutti i miei dubbi e le mie storie e senza il quale questa impaginazione non sarebbe mai stata possibile.

Ringrazio i miei due coinquilini, Andrea e Daniele, con cui ho condiviso sei luuunghi anni pieni di avventure più o meno strampalate *.

Vorrei menzionare tutte le persone conosciute nel mio periodo di studi a Torino, per tutte le esperienze vissute e i discorsi più o meno seri avuti, che porterò sempre nel cuore.

Tra queste, ringrazio Linda e Pasquale. La prima per avermi fatto conoscere questa bellissima città e avermi inondato la galleria con le foto dei suoi gatti (Ice e Cream, nel caso voleste conoscere i loro nomi). Il secondo per avermi fatto sentire sempre come uno di famiglia, un suo cugino acquisito.

Ringrazio inoltre Raffaele, Daniele e Alessandro, amici venuti a Torino per motivi differenti e sempre pronti per migliorare le serate.

Grazie a Federica, anche se non è ancora venuta a fare un giro a Torino con me nonostante le abbia fatto recensioni di luoghi da vedere bellissimi.

Ringrazio tutte le persone con cui ho potuto andare a mangiare o fare aperitivo nei locali di Torino che più mi interessavano e per avermi fatto essere felice anche dopo giornate pesanti.

Ringrazio Gaia, per avermi permesso di mostrare la mia personalità e i miei difetti con estrema facilità e felicità.

Un grazie anche ai miei amici di Valenza per esserci sempre stati.

È stato un lungo percorso, fatto di alti e bassi, ma alla fine posso dire di avercela fatta anche grazie a tutti voi.

* Tranquilla mamma, non è come pensi tu.

P.s Ho dovuto omettere un sacco di cose**.

** No davvero, non viaggiare con la fantasia ma'.