

Politecnico di Torino

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica

A.a. 2020/2021

Luglio 2021



**Politecnico  
di Torino**

**Fabbricazione additiva degli acciai:  
metodi, microstrutture, proprietà**

Relatore:  
Paolo Matteis

Candidato:  
Andrea Mazzotta

## Sommario

<b>CAPITOLO 1</b> .....	5
<b>1. INTORDUZIONE</b> .....	5
<b>1.1 Additive Manufacturing (AM)</b> .....	5
<b>1.2 Breve storia dell'Additive Manufacturing</b> .....	6
<b>1.3 Vantaggi/Svantaggi AM</b> .....	8
<b>1.4 Fasi della progettazione AM</b> .....	9
<b>1.5 Materiali utilizzati in AM</b> .....	12
<b>CAPITOLO 2</b> .....	14
<b>2. TECNOLOGIE ADDITIVE DA METALLO</b> .....	14
<b>2.1 Selective Laser Melting (SLM)</b> .....	15
<b>2.2 Electron Beam Melting (EBM)</b> .....	16
<b>2.3 Direct Energy Deposition (DED)</b> .....	17
<b>2.4 Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM)</b> .....	18
<b>2.5. PARAMETRI DI PROCESSO - POLVERI</b> .....	20
<b>2.5.1 Gestione delle polveri</b> .....	20
<b>2.5.2 Caratteristiche delle polveri</b> .....	21
<b>2.5.3 Morfologia delle polveri</b> .....	21
<b>2.5.4 Distribuzione granulometrica</b> .....	23
<b>CAPITOLO 3</b> .....	24
<b>3. ACCIAI INOSSIDABILI AUSTENITICI</b> .....	24
<b>3.1 Lavorabilità</b> .....	25
<b>3.2 Microstruttura</b> .....	26
<b>3.2.1 Microstruttura as-built (SLM)</b> .....	28
<b>3.2.2 Microstruttura as-built (DED)</b> .....	38
<b>3.3 Variazione della microstruttura nei vari strati del componente</b> .....	42
<b>3.4 Effetto della velocità di raffreddamento e della temperatura del melt pool sulla microstruttura</b> .....	44
<b>3.5 Proprietà meccaniche</b> .....	49
<b>3.5.1 Proprietà meccaniche di trazione</b> .....	49
<b>3.5.2 Durezza</b> .....	57
<b>3.6 Trattamento termico</b> .....	59
<b>CAPITOLO 4</b> .....	69
<b>4. ACCIAI PER UTENSILI</b> .....	69
<b>4.1 Lavorabilità</b> .....	69
<b>4.2 Microstruttura</b> .....	71
<b>4.2.1 Microstruttura acciaio H13 realizzato tramite SLM</b> .....	73

4.2.2	Microstruttura acciaio H13 realizzato tramite DED.....	79
4.2.3	Microstruttura acciaio X65MoCrWV3-2 prodotto tramite SLM.....	82
4.3	Evoluzione della microstruttura nei vari strati.....	84
4.4	Effetto della temperatura di preriscaldamento della piattaforma di costruzione .....	87
4.5	Proprietà meccaniche nei campioni as-built .....	90
4.5.1	Durezza.....	90
4.5.2	Proprietà meccaniche di trazione.....	91
4.6	Trattamenti termici .....	95
4.6.1	Rinvenimento diretto.....	95
4.6.2	Tempra .....	99
4.6.3	Tempra e rinvenimento.....	103
CAPITOLO 5	.....	108
5. ACCIAI A BASSO TENORE DI CARBONIO	.....	108
5.1	Microstruttura as-built dell'acciaio ER70S-6.....	108
5.2	Proprietà meccaniche .....	114
5.2.1	Proprietà meccaniche di trazione.....	114
5.2.2	Durezza.....	118
5.3	Trattamento termico .....	118
5.3.1	Normalizzazione.....	118
5.3.2	Tempra .....	120
CAPITOLO 6	.....	122
6. FERRO COMMERCIALEMNTE PURO	.....	122
6.1	Microstruttura as-built .....	123
6.2	Proprietà meccaniche .....	129
CONCLUSIONE	.....	133
Riferimenti	.....	135

## **ABSTRACT**

L'obiettivo del seguente elaborato è quello di effettuare una ricerca bibliografica sugli acciai processati tramite Additive Manufacturing; in particolare, l'attenzione è stata rivolta agli acciai inossidabili austenitici, agli acciai per utensili, agli acciai a basso tenore di carbonio e al ferro puro.

Dopo una breve rassegna sulle principali tecniche di fabbricazione additiva, si è passati ad analizzare la microstruttura, le proprietà meccaniche (durezza, carico di snervamento, carico di rottura, e allungamento a rottura) e i principali trattamenti termici post-processo degli acciai sopraelencati.

# CAPITOLO 1

## 1. INTORDUZIONE

### 1.1 Additive Manufacturing (AM)

Con il termine Additive Manufacturing (AM) si fa riferimento a una serie di processi produttivi che consentono di ottenere degli oggetti tridimensionali, attraverso la deposizione di strati successivi di materiale, partendo dalle informazioni contenute all'interno di un file 3D CAD [1].

La normativa ISO/ASTM 52900 definisce l'AM come "l'insieme delle applicazioni che prevedono l'impiego di una tecnologia il cui processo fondamentale è quello di unire uno o più materiali per realizzare componenti, partendo dai dati di un modello 3D, sovrapponendo uno strato dopo l'altro di materiale (layer by layer)" [2].

L'idea di produrre un oggetto tramite l'aggiunta di materiale è totalmente opposta rispetto a quella delle convenzionali tecniche per asportazione di truciolo, in cui un manufatto viene realizzato a partire da un blocco iniziale tramite rimozione di materiale in eccesso [3].

La figura 1 mostra il diverso approccio nella realizzazione del medesimo componente dei metodi additivi (in alto) rispetto a quelli sottrattivi (in basso).



Figura 1. Processo di fabbricazione di un componente tramite tecnologie additive e sottrattive [3].

A causa dei costi molto elevati dei macchinari e della scelta limitata dei materiali, la tecnologia additiva era limitata inizialmente alla sola produzione di modelli e prototipi (da qui il nome *Rapid Prototyping*). Successivamente, lo sviluppo tecnologico ha consentito anche la produzione di componenti semifiniti adatti all'impiego a lungo termine; i vantaggi che possono derivare da questa innovazione sono interessanti, in quanto le tecniche additive non pongono alcun limite sulla complessità geometrica del pezzo ottenibile e sono applicabili ad un'ampia gamma di tipologie di materiali che vanno dai polimeri, sui quali le prime

tecniche additive si sono inizialmente concentrate, ai metalli e anche, potenzialmente, ai materiali compositi [3].

Il grafico rappresentato in figura 2 evidenzia la forte crescita, dal 2012, di vendita di sistemi AM per la produzione di parti metalliche [8].

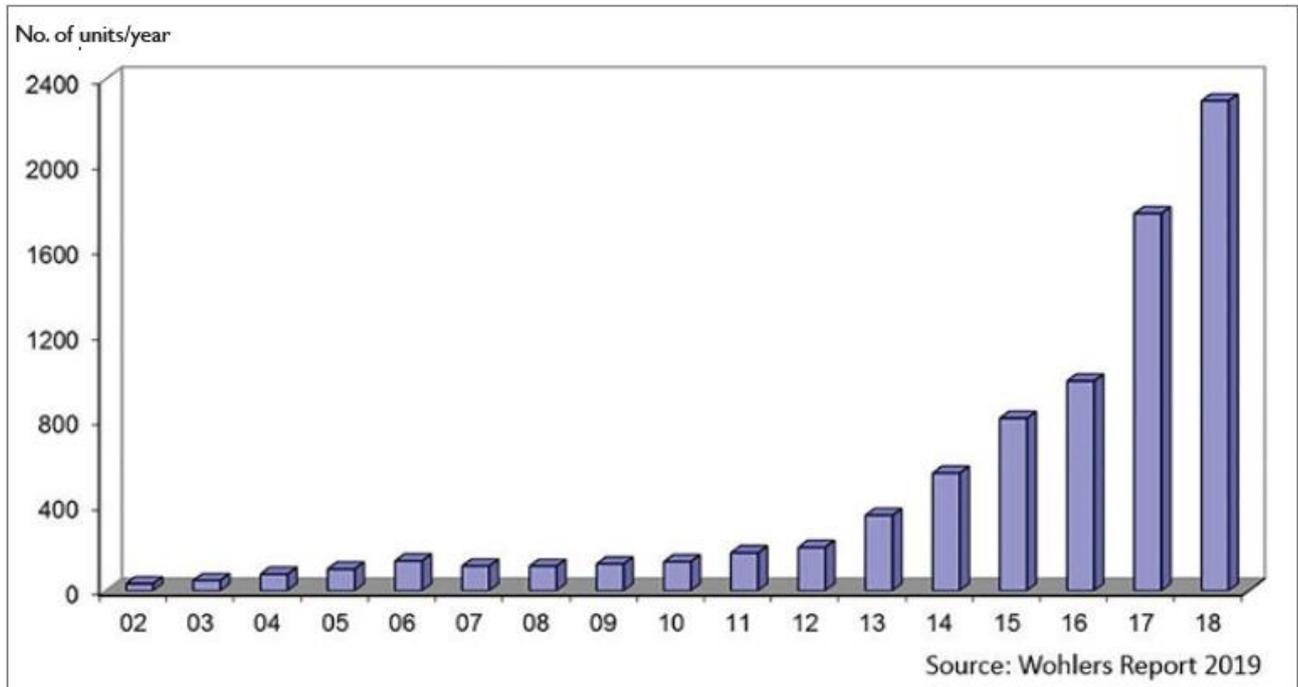


Figura 2. Vendite di sistemi AM per la produzione di parti metalliche [8]

I settori a oggi più coinvolti sono, oltre alla prototipazione in generale, l'aerospaziale, l'automotive, il biomedicale, il packaging. La manifattura additiva è inoltre particolarmente diffusa nella gioielleria. Osservatori qualificati prevedono un possibile sviluppo anche nei settori delle pompe idrauliche e degli accessori per la moda [9].

## 1.2 Breve storia dell'Additive Manufacturing

L'AM affonda le sue radici nella prototipazione rapida e in particolare nella stereolitografia.

La storia dell'AM inizia ufficialmente nel 1983, quando Chuck Hull sviluppa la stereolitografia (SLA), una particolare tecnologia che si basa sulla concentrazione di una sorgente luminosa (lampada UV o laser) in una vasca di resina fotopolimerica; la luce indurisce la resina in punti predeterminati, costruendo l'oggetto 3D strato per strato [4].

Nel 1984 Hull deposita il suo brevetto per il sistema di stereolitografia e nel 1986 fonda la 3D Systems, la prima azienda di stampa 3D nel mondo. La 3D Systems è anche la prima azienda nel mondo a commercializzare nel 1987 la prima stampante 3D, ossia la stampante per stereolitografia SLA-1 [5].



Figura 3. Prima stampante 3D [5]

Nel 1986 Carl Deckard, Joe Beaman e Paul Forderhase sviluppano la Selective Laser Sintering (SLS), un processo simile a quello brevettato da Hull ma che utilizza il Nylon (polvere) al posto della resina (liquido) ottenendo una serie di vantaggi dal lato pratico, in quanto la polvere, essendo un solido, non ha bisogno di supporti [6].

Nel 1988, Scott Crump brevetta la Fused Deposition Modeling (FDM), una nuova tecnica di stampa 3D in cui un filamento polimerico, riscaldato da una resistenza, viene fatto passare attraverso un ugello che deposita il filamento in strati su una superficie plastica [6].

Queste prime tecnologie di stampa 3D consentivano solo la realizzazione di piccoli oggetti in materiale polimerico destinati ad un breve periodo di utilizzo e che non potevano essere utilizzati come componenti finali in applicazioni a lungo termine. Inizialmente quindi, l'impiego di queste nuove tecnologie, era limitato al campo della prototipazione rapida.

Negli anni successivi si sviluppano nuove tecnologie di stampa additiva e vengono utilizzati sempre più materiali; questo permette all'AM di essere utilizzata insieme ad altre tecnologie, come ad esempio il casting, per la rapida realizzazione di anime ed inserti.

Nel 1995, i ricercatori tedeschi del Fraunhofer Institute sviluppano la Selective Laser Melting (SLM), una particolare tecnologia che consente di fondere polveri di metallo e ottenere oggetti con una densità del 98%. In questo modo, il mondo della stampa 3D conosce per la prima volta la possibilità di produrre oggetti metallici veramente solidi, caratterizzati da un livello di densità che poco aveva da invidiare all'industria tradizionale [6].

All'inizi degli anni 2000 si sviluppano nuove tecniche di fabbricazione additiva, che utilizzano come materiali definitivi i polimeri termoplastici e i metalli, e che consentono di produrre i primi componenti finali adatti a un impiego a lungo termine [7].

Nel 2002 nasce l'Electron Beam Melting (EBM), un particolare metodo che consente di ottenere degli oggetti metallici con una densità pari al 99,98% [6].

Infine, nel 2005, viene inventata la prima stampante 3D auto-replicante, da questo momento si spalancano le porte per la produzione e innovazione delle stampanti domestiche [6].

Le figure sottostanti (Figura 4a e 4b) mostrano i passi più significativi nella storia dell'AM:

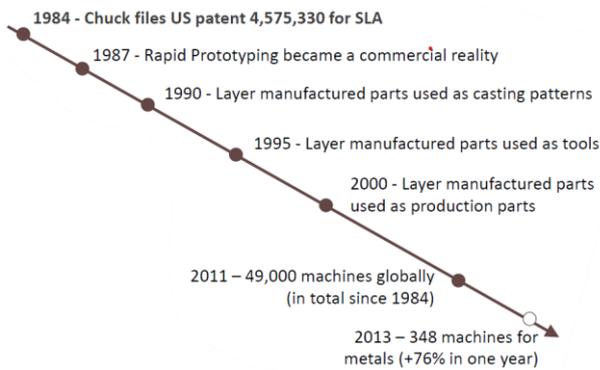


Figura 4a. Breve storia dell'AM [7]

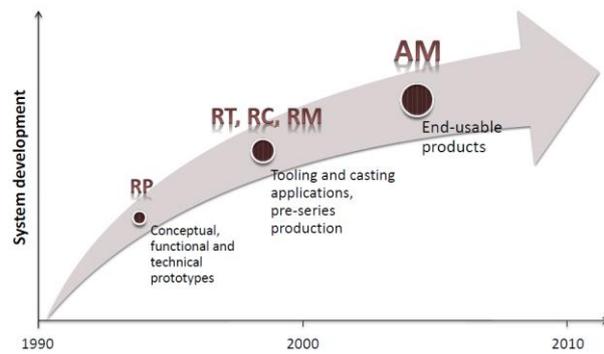


Figura 4b. Sviluppo storico dell'AM [7]

### 1.3 Vantaggi/Svantaggi AM

Negli ultimi anni, l'interesse per la fabbricazione additiva è cresciuto in modo esponenziale, grazie anche ai numerosi vantaggi offerti da questa tecnologia nella realizzazione degli oggetti.

I principali vantaggi offerti dalle tecniche additive sono:

- possibilità di realizzare componenti con geometrie molto complesse anche nella superficie interna dell'oggetto stesso (come, ad esempio, il componente mostrato in figura 5) [8];



Figura 5. Esempio oggetto realizzato tramite AM [8]

- possibilità di ottenere, grazie alla maggiore libertà sul piano costruttivo, componenti più leggeri a parità di proprietà fisiche di resistenza. Minori vincoli progettuali, infatti, consentono di ottenere strutture più robuste, utilizzando al tempo stesso meno materiale. La Fabbricazione Additiva, infatti, consente di ridurre il corpo degli oggetti aggiungendo al contempo sottostrutture reticolari di supporto particolarmente performanti sul piano della resistenza fisica e/o particolari nervature dalla geometria complessa. Ad esempio, In Avio Aero la manifattura additiva consente la realizzazione

di pale di turbine per jet in lega di alluminio e titanio con prestazioni termodinamiche equivalenti ai materiali convenzionali, ma con peso ridotto del 50% e costi del 50% inferiori [9];

- minor numero di pezzi da assemblare, ciò comporta un minor costo del lavoro per unità di prodotto [9];
- elevati livelli di personalizzazione;
- minor scarto di materiale;
- assenza di strumenti come utensili, stampi e attrezzature per il bloccaggio e l'orientamento dei pezzi;
- breve durata del ciclo di produzione, infatti con la fabbricazione additiva si riescono ad ottenere oggetti complessi in poco tempo: il ciclo totale di produzione, considerando anche eventuali operazioni di post-processo, può durare qualche giorno o una settimana, lasso di tempo molto inferiore rispetto al ciclo produttivo delle tecnologie tradizionali che può addirittura richiedere mesi [8].

Per sfruttare al meglio le tecnologie AM, bisogna però anche essere consapevoli di alcune limitazioni:

- dimensioni del componente stampato: dipendono sia dalla tecnologia che dal macchinario utilizzato [8];
- produzione di serie: la fabbricazione additiva non è ancora adatta alla produzione massiva di grandi lotti di componenti [8];
- numero limitato di materiali disponibili in commercio [7];
- proprietà del materiale: le parti realizzate con la fabbricazione additiva tendono a presentare generalmente anisotropia nella direzione di costruzione, inoltre i componenti possono anche presentare delle porosità residue interne. Tutto ciò influenza le proprietà meccaniche del componente;
- finitura superficiale non ottimale, perciò potranno essere necessarie delle operazioni di post-processing.

#### **1.4 Fasi della progettazione AM**

Sebbene i processi di fabbricazione additiva varino in base alla diversa tecnologia utilizzata per realizzare le parti 3D, ciascuno segue dei passaggi comuni. La maggior parte dei processi AM segue infatti sette fasi di progettazione:

- Prima fase: creazione del modello CAD 3D.

Il primo passaggio è la creazione di un modello 3D utilizzando un software CAD (Computer Aided Design), che descriva completamente la geometria esterna dell'oggetto da stampare. Poiché la parte sarà la replica esatta del modello 3D, ogni dettaglio deve essere corretto e modellato con la forma e le dimensioni corrette [7] [10].

- Seconda fase: conversione in formato STL

Quasi tutte le macchine AM accettano il formato STL, un formato di file che utilizza dei triangoli per descrivere le superfici da costruire. Ciascun triangolo è descritto da tre punti e da un vettore che descrive l'orientazione della normale alla superficie.

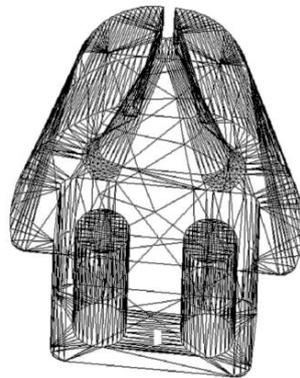


Figura 6. Esempio file STL [7]

- Terza fase: messa in macchina

In questa fase il file STL viene trasferito nel software dedicato alla macchina in modo tale da apportare modifiche di posizionamento sulla piattaforma di lavoro e orientazione del componente.

Successivamente vengono generate, se necessario, delle strutture di supporto (figura 7) che svolgono prevalentemente tre funzioni:

- ancoraggio, ovvero servono per fissare la parte sulla piattaforma di costruzione;
- supporto, per prevenire la deformazione e il collasso di alcune sezioni durante la costruzione;
- ponte termico, nel caso di materiali metallici i supporti contribuiscono allo smaltimento del calore prodotto durante il processo [7].

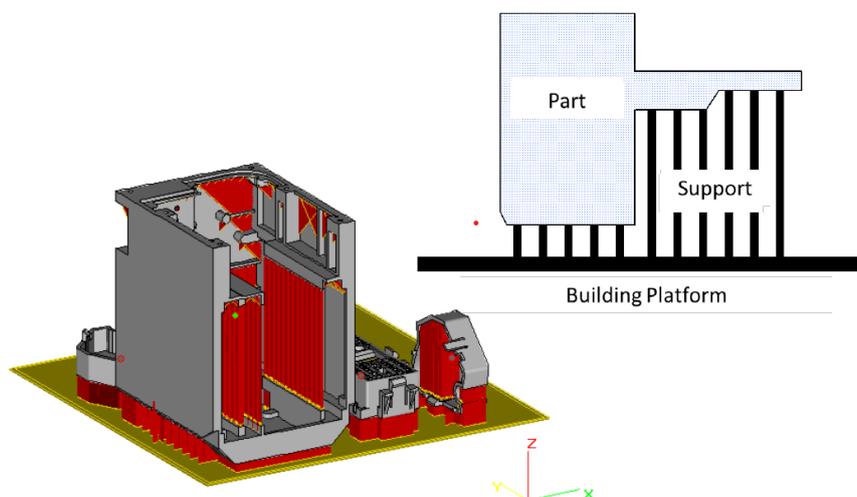


Figura 7. Esempio di supporti utilizzati in fase di costruzione [7]

- Quarta fase: slicing

Questa fase, eseguita in automatico dal software della stampante 3D, prevede la realizzazione delle diverse sezioni che andranno a costruire il modello fisico. Il modello STL viene fatto intersecare con una serie di piani normali alla direzione di costruzione e distanti tra loro di una quantità  $\Delta s$  tipica del processo produttivo e del materiale utilizzato. Lo spessore dello strato di costruzione andrà ad influenzare la precisione delle parti prodotte e la velocità di costruzione [7].

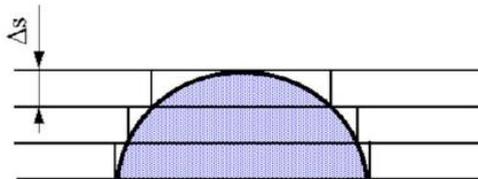


Figura 8. Esempio di slicing [7]

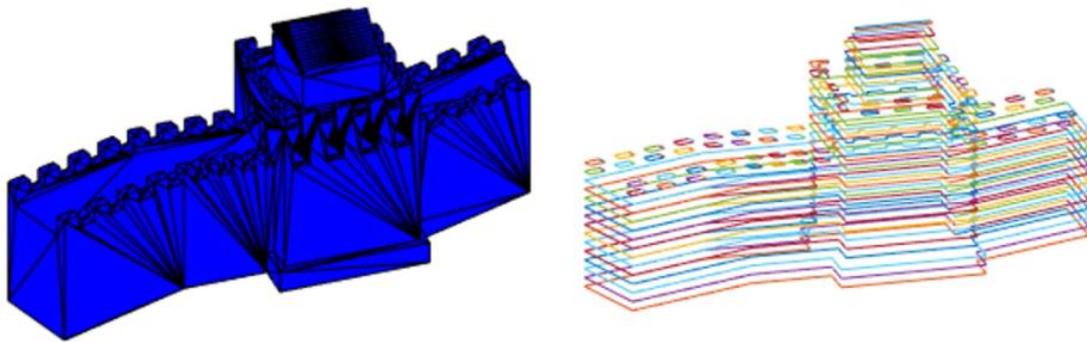


Figura 9. Risultato operazione di slicing [11]

- Quinta fase: set-up dei parametri di macchina

In questa fase si procede alla configurazione dei parametri macchina (che verranno descritti più approfonditamente nei paragrafi successivi) che sono fortemente influenzati dalla geometria del componente ma anche dal materiale di costruzione.

- Sesta fase: costruzione della parte

La costruzione del componente è principalmente un processo automatizzato e può essere eseguito in gran parte senza la supervisione di un operatore. Occorre solo un controllo superficiale del processo per evitare errori come l'esaurimento del materiale, problemi di alimentazione o problemi tecnici del software.

- Settima fase: post-processing

Una volta terminato il processo di costruzione, il componente viene rimosso dalla macchina e viene sottoposto ad operazioni di post-processing che dipendono sia dalla tecnica di stampa

utilizzata e anche dall'uso a cui è destinato il pezzo realizzato. Operazioni tipiche di post processing sono:

- pulizia del componente;
- lavorazioni di finitura superficiale;
- trattamenti termici (soprattutto per i metalli);
- verniciatura.

In questa fase si effettua anche la rimozione dei supporti.

### 1.5 Materiali utilizzati in AM

La tabella seguente mostra i diversi tipi di materiali attualmente utilizzati dalle principali tecnologie di fabbricazione additiva:

Materiali organici	Materiali ceramici	Materiali polimerici	Materiali metallici
Tessuto cellulare	Allumina	ABS	Leghe di alluminio
Cere	Mullite	Nylon	Acciai
	Zirconia	PA	Leghe di titanio
	Carburi di silicio	PEEK	Superleghe di nichel
	Beta-tri calcio fosfato	Resine epossidiche	Leghe cobalto-cromo
	Epossidici nanoceramici	PMMA	Rame e leghe di rame
	Silice	Policarbonato	Oro/platino
	Gesso	PPSU	
	Grafite	ULTEM	
		Nylon caricato	

Tabella 1. Materiali trattati con AM [7]

Nelle tabelle successive invece vengono mostrate le principali leghe metalliche commercializzate attualmente processate in AM e i principali campi di applicazione:

Titanium	Aluminum	Tool steels	Super alloys	Stainless steel	Refractory
Ti-6Al-4V	Al-Si-Mg	H13	IN625	316 & 316L	MoRe
ELI Ti	6061	Cermets	IN718	420	Ta-W
CP Ti			Stellite	347	CoCr
c-TiAl				PH 17-4	Alumina

Tabella 2. Leghe metalliche processate in AM [12]

Alloys ↔ Applications ⇅	Aluminum	Maraging steel	Stainless steel	Titanium	Cobalt chrome	Nickel super alloys	Precious metals
Aerospace	X		X	X	X	X	
Medical			X	X	X		X
Energy, oil and gas			X				
Automotive	X		X	X			
Marine			X	X		X	
Machinability and weldability	X		X	X		X	
Corrosion resistance			X	X	X	X	
High temperature			X	X		X	
Tools and molds		X	X				
Consumer products	X		X				X

Tabella 3. Comuni applicazioni leghe metalliche AM [1]

## CAPITOLO 2

### 2. TECNOLOGIE ADDITIVE DA METALLO

Le diverse tecniche di fabbricazione additiva utilizzate per la realizzazione di parti metalliche possono essere classificate a seconda dei materiali di partenza impiegati, che possono essere introdotti nel sistema sotto forma di:

- polvere (Powder Additive Manufacturing): le polveri metalliche di partenza possono consistere in polveri di un singolo componente, in polveri prealligate di una lega metallica o, nel caso più comune, in una miscela di polveri con punti di fusione differenti [3];
- filo (Wire Additive Manufacturing);
- lamine metalliche (Laminated Object Manufacturing).

Tra i metodi che utilizzano come materiale iniziale le polveri metalliche, è possibile distinguere tra processi a “letto di polveri” (powder in bed), nei quali la polvere viene prima stesa in uno strato sottile e poi investita opportunamente da un fascio energetico, e processo “a polvere iniettata” (powder injected), nei quali la polvere viene inviata sul substrato tramite un ugello e contemporaneamente il fascio energetico agisce sulle particelle causandone la sinterizzazione o la fusione [3].

Inoltre, tra i sistemi a letto di polvere, vi è un'ulteriore distinzione tra le tecniche che utilizzano un fascio elettronico (EBM) e quelle che utilizzano un fascio laser (SLM) come fonte energetica per la fusione delle polveri [3].

La figura 10 riporta la classificazione delle varie tecnologie additive per il metallo [14]:

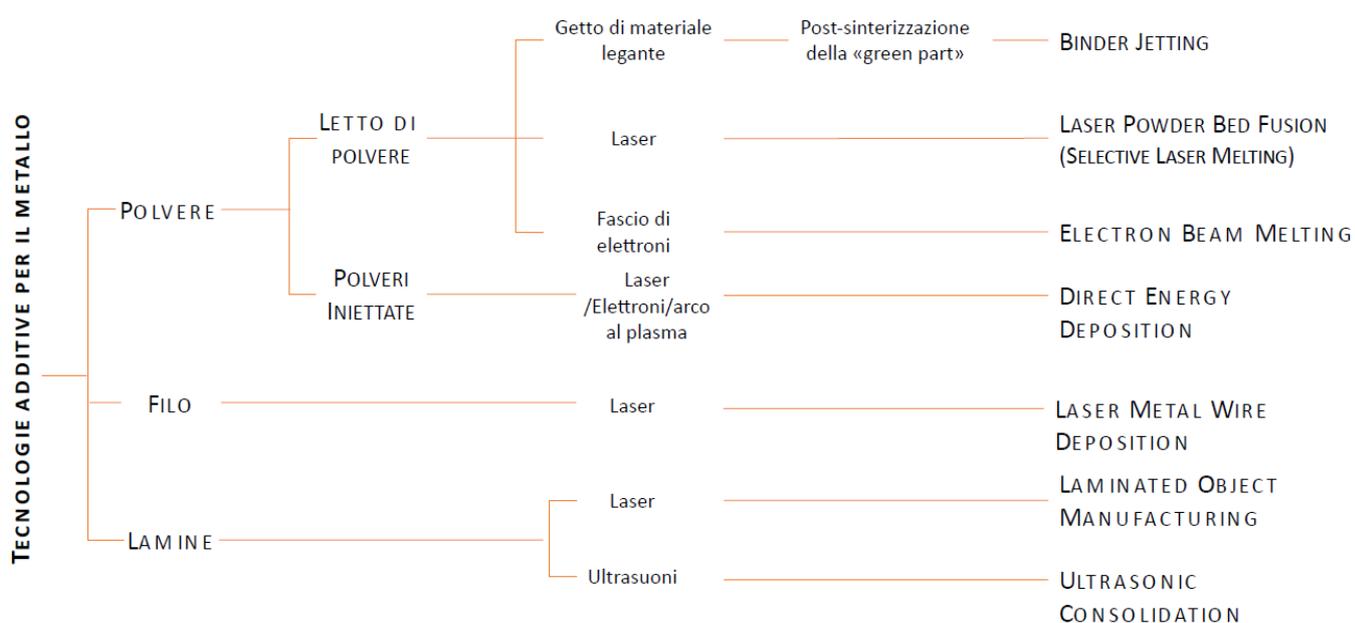


Figura 10. Tecnologie additive per il metallo [14]

## 2.1 Selective Laser Melting (SLM)

Il Selective Laser Melting (SLM) noto anche come Powder Bed Fusion-Laser (PBF-L) è una tecnica che utilizza un laser per fondere il materiale che si trova sotto forma di polvere [77]. Come mostrato in figura 11, la macchina è costituita da un pistone mobile sul quale, attraverso l'azione di un rullo, viene depositato un "letto" uniforme di polveri. Successivamente, il laser, attraverso un sistema di specchi (che consentono di avere un fascio il più possibile perpendicolare alla polvere), fonde la polvere realizzando il primo layer, mentre la polvere che non viene investita dal fascio laser rimane inalterata e compie una funzione di supporto per il successivo strato di polvere che viene depositato sopra al primo. Non appena il laser termina una scansione, il pistone su cui è depositato il letto di polveri si abbassa di una lunghezza pari allo spessore di uno strato (0.05-0.1 mm) e, successivamente, il rullo deposita un nuovo strato di polvere dal quale sarà ottenuta la sezione successiva. Le fasi descritte si ripetono finché il pezzo tridimensionale non è completo. Nello schema si notano anche la presenza di due contenitori che contengono la polvere e due contenitori che raccolgono la polvere in eccesso. Come detto precedentemente, l'energia termica necessaria alla fusione è fornita da una sorgente laser che sfrutta come mezzo attivo CO<sub>2</sub> o un cristallo d'ittrio e alluminio drogato al neodimio (Nd-Yag: classico laser allo stato solido). Tale energia è sufficiente a rifondere una porzione di struttura in precedenza solidificata, in modo da garantire aderenza tra gli strati. Il processo SLM avviene tipicamente in un'atmosfera chiusa di gas inerte (solitamente argon) per ridurre l'ossidazione della parte durante il processo. La piattaforma d'appoggio sulla quale è fabbricato il pezzo viene riscaldata a circa 90 °C e mantenuta a temperatura costante per tutta la durata del processo per attenuare i gradienti termici che si vengono a creare [77] [3] [78].

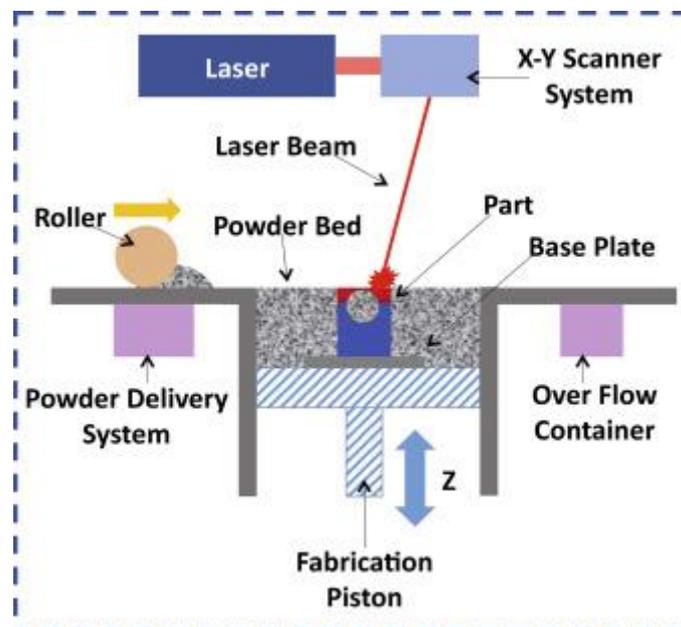


Figura 11. Schema processo SLM [77].

## 2.2 Electron Beam Melting (EBM)

L'Electron Beam Melting (EBM) è una tecnica di produzione di componenti metallici densi classificabile come tecnica additiva a letto di polveri. L'EBM, commercializzata in principio dalla Arcam, consiste nella produzione, strato per strato, del componente finale a partire da polveri metalliche tramite l'utilizzo di un potente fascio elettronico, come raffigurato nella figura 12 [3]. La figura 12 mostra i componenti principali di una macchina Arcam: l'unità per il fascio elettronico e la camera di costruzione. L'unità per il fascio elettronico è costituita da una colonna superiore che contiene la parte generatrice di elettroni, e una colonna inferiore che contiene le lenti magnetiche utilizzate per focalizzare e deviare il raggio [79]. Gli elettroni sono emessi da un filamento di tungsteno riscaldato a una temperatura superiore a 2500 °C e accelerati attraverso un potenziale anodico di 60 kV fino a 0.1-0.4 volte la velocità della luce [78] [79].

La camera di costruzione è composta da tre parti principali: il serbatoio di costruzione (che contiene la piattaforma di costruzione), il sistema di alimentazione/stoccaggio della polvere (tramogge) e un rastrello per la deposizione dello strato di polvere [79]. Per evitare che le molecole di aria deflettano il fascio elettronico, all'interno della camera di lavoro è necessario che ci sia il vuoto [78]. Inoltre, durante il processo viene aggiunta una piccola quantità di gas inerte (elio) per evitare l'accumulo di cariche elettriche nella polvere e per garantire la stabilità termica del processo. Quando il processo di costruzione è terminato, la pressione dell'elio viene aumentata per facilitare il raffreddamento [78], [79].

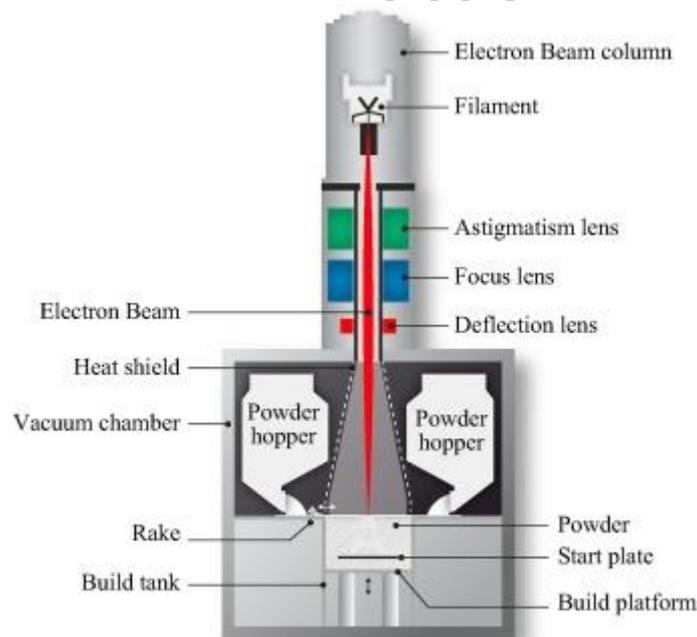


Figura 12. Componenti di una macchina EBM [79].

Il processo costruttivo inizia con il preriscaldamento della piattaforma di costruzione; la temperatura di preriscaldamento dipende dal materiale in polvere che deve essere fuso ed è controllata dalla potenza del fascio di elettroni. Successivamente, un sottile strato di polvere viene depositato sulla piattaforma e viene preriscaldato azionando un fascio elettronico di 4 kW di potenza con una corrente del fascio relativamente alta (circa 30 mA) ed un'elevata velocità con la quale esso scannerizza lo strato di polvere (circa  $10^4$  mm/s). La fase di

preriscaldamento è condotta in modo tale da portare il letto di polveri ad una temperatura pari all'80 % della temperatura di fusione del metallo; la funzione del preriscaldamento è quella di sinterizzare leggermente la polvere metallica affinché questa rimanga in posizione corretta durante la lavorazione vera e propria, riducendo inoltre il gradiente di temperatura che viene a formarsi tra la porzione fusa dello strato e la parte già precedentemente lavorata del componente, limitando così il formarsi di tensioni residue e conseguenti deformazioni. Dopo il preriscaldamento si passa alla fusione di predeterminate porzioni dello strato di polveri aumentando la potenza del fascio elettronico e, eventualmente, riducendone la velocità di scansione a circa  $10^2$  mm/s e la corrente del fascio tra i 5 ai 10 mA. In questa fase il letto di polveri viene scannerizzato dal fascio elettronico per portare a fusione determinate aree secondo il modello CAD. Quando la scannerizzazione è completata, la piattaforma viene abbassata di una lunghezza pari allo spessore di uno strato affinché un nuovo strato di polvere metallica possa essere steso sul precedente [3]. Il processo viene ripetuto più volte fino al completamento della parte. Dopo la costruzione, la parte viene lasciata raffreddare sotto una maggiore pressione dell'elio [78]. Quando la parte viene estratta dalla camera di lavoro è coperta da un guscio di soffice agglomerato di polvere, detta "polvere di fuga", difficile da eliminare tramite aspiratore. La pulizia di tali polveri residue viene eseguita mediante un processo di sabbiatura con la stessa polvere usata nel processo di costruzione [78].

### 2.3 Direct Energy Deposition (DED)

Un'altra tecnica ben sviluppata è la deposizione diretta di energia (DED). A differenza degli altri processi descritti precedentemente (SLM, EBM) che utilizzano un letto di polveri, nel processo DED vengono impiegate come materie prime un flusso di polveri oppure un filo metallico che vengono depositate direttamente nella zona di lavoro; mentre le sorgenti energetiche rimangono le stesse (laser o fascio di elettroni). Le tecniche che utilizzano un laser vengono indicate con diversi nomi come, ad esempio, Laser Deposition (LD), Laser Engineered Net Shaping (LENS) o Direct Laser Deposition (DLD) a seconda del produttore della macchina [77], [78], [80].

La rappresentazione schematica di una macchina DED viene riportata nella figura seguente (figura 13). Come risulta visibile dalla figura, le polveri vengono insufflate mediante un ugello o un sistema di ugelli per mezzo di un gas di trasporto [77]. Solitamente il getto di polveri è coassiale con il fascio laser e perpendicolare al piano del substrato verso il quale è spruzzato; tuttavia, le direzioni del laser e del getto possono anche avere una certa inclinazione, solitamente compresa tra 0 e  $45^\circ$  [3]. Il raggio laser viene diretto nella regione di deposizione attraverso un sistema di lenti convesse [77]. Per la maggior parte dei sistemi DED viene impiegato un laser di tipo Nd:Yag o di tipo  $CO_2$ , con una potenza compresa tra 100 e 5000 W [3] [77].

Il processo è molto simile ad una saldatura: il laser ad alta energia focalizzato su una zona preselezionata fonde localmente il substrato, le polveri vengono iniettate nel bagno fuso così da apportare materiale in quest'area. Quando le polveri raggiungono il bagno metallico ed entrano a contatto con la radiazione fondono completamente; il sistema si raffredda non appena il fascio laser si sposta verso un'altra zona della superficie ed il bagno metallico solidifica formando una traccia di materiale denso ben aderente al substrato [3]. Il processo

viene ripetuto fino al completamento della parte. Anche in questo caso vi è la necessità di un gas di copertura per evitare dannosi processi di ossidazione [3], [78].

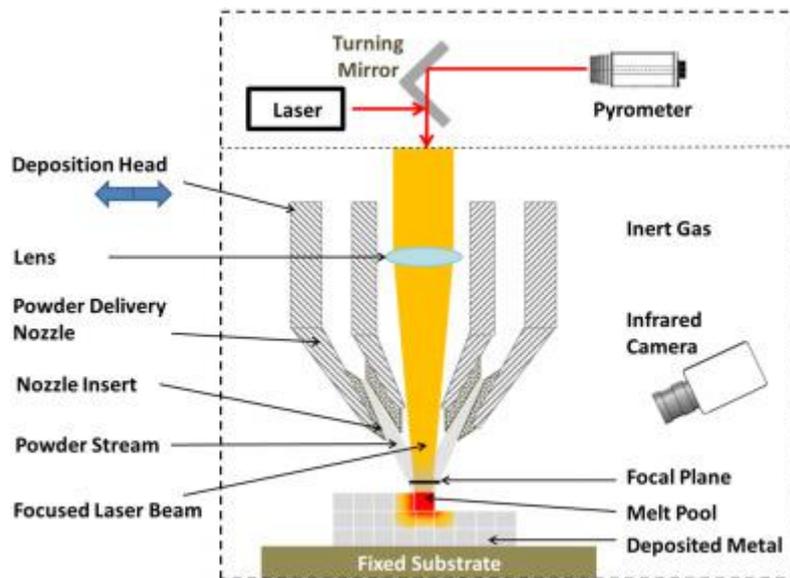


Figura 13. Schema macchina DED [77].

Tra i vantaggi di questo processo vi sono la possibilità di realizzare pezzi multimateriale (purché i materiali non siano estremamente differenti tra loro) e di dimensioni molto maggiori rispetto ai sistemi a letto di polvere, in quanto deposizione e fusione sono localizzate. Inoltre, le polveri costano meno in quanto non devono essere necessariamente fini: infatti, non serve avere particelle perfettamente sferiche come per l'SLM [78].

Uno degli svantaggi è che questa tecnologia può produrre pezzi con complessità inferiore rispetto a quelli realizzati con letto di polvere a causa dei vincoli geometrici [78]. Un altro svantaggio dei processi basati sulla deposizione di polveri consiste nella limitata finitura superficiale che questi possono garantire; infatti, i pezzi ottenuti presentano tutti una certa rugosità superficiale che non può essere del tutto eliminata. Per migliorare la finitura superficiale occorre controllare accuratamente la quantità di materiale d'apporto inviato e l'energia del fascio laser [3].

## 2.4 Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM)

Il processo Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM), mostrato in figura 14, è una tecnica di produzione che consente di fabbricare componenti tridimensionali a partire da un filo metallico (materia prima) che viene fuso su un substrato o sullo strato precedentemente depositato mediante l'energia termica sviluppata da un arco elettrico [82].

La tecnica WAAM presenta numerosi vantaggi rispetto alle tradizionali tecnologie additive, quali la possibilità di realizzare componenti di grandi dimensioni con un elevato tasso di deposizione, bassi costi dell'attrezzatura, maggior efficienza di utilizzo del materiale (che si avvicina al 100%) [83]. L'elevata efficienza del processo WAAM è attribuita all'elevato apporto di calore e all'elevate velocità di avanzamento del filo. In particolare, la tecnica

WAAM, indipendentemente dalla tecnologia di saldatura adottata, raggiunge tassi di deposizione fino a 5 kg/h per applicazioni in acciaio inossidabile [84].

Il processo WAAM può essere ottenuto tramite saldatura ad arco con metallo sotto protezione di gas (GMAW), saldatura ad arco con elettrodo infusibile di tungsteno in gas inerte (GTAW o TIG), saldatura ad arco plasma (PAW) o saldatura a trasferimento di metallo freddo (CMT).

Il tasso di deposizione del GMAW è da 2 a 3 volte superiore a quello dei metodi basati su GTAW o PAW. Tuttavia, GMAW è meno stabile e genera più fumi e spruzzi di saldatura a causa della corrente elettrica che agisce direttamente sul materiale di partenza [83].

Il movimento può essere fornito da sistemi robotici o da macchine a controllo numerico computerizzato (CNC)

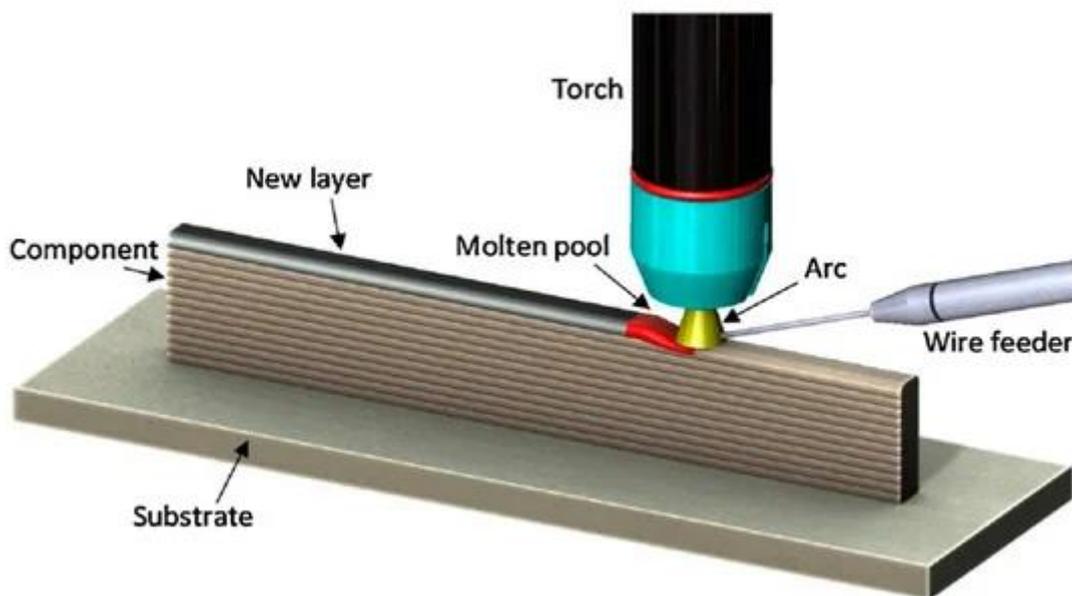


Figura 14. Schema processo WAAM [82].

## 2.5. PARAMETRI DI PROCESSO - POLVERI

La qualità dei componenti realizzati tramite fabbricazione additiva dipende da un numero elevatissimo di parametri di processo [85]. Ad esempio, i parametri di processo della tecnologia SLM sono circa 130, e molti parametri sono tutti collegati tra di loro: questo fa capire che per trovare i parametri di processo ottimali occorre fare un numero elevato di prove [78].

La figura 15 riporta i parametri di processo (input) per le tecniche SLM e DED; si nota la presenza di parametri comuni alle due tecnologie [78].

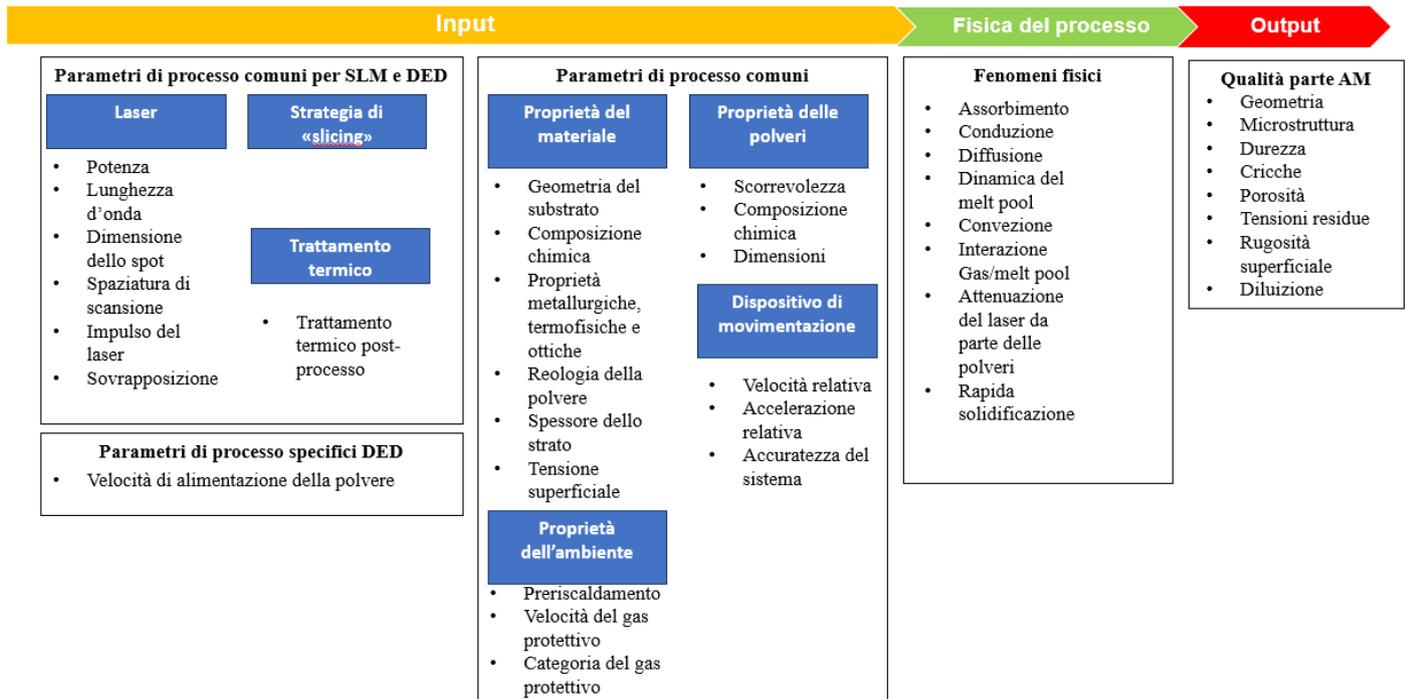


Figura 15. Parametri di processo per le tecniche SLM e DED [85].

Come esempio, di seguito, verrà analizzata l'influenza delle polveri sulla qualità del componente finale.

### 2.5.1 Gestione delle polveri

Al contrario delle polveri polimeriche, quelle metalliche devono necessariamente avere una forma più sferoidale possibile in modo tale da non opporre una resistenza troppo alta al passaggio della racla durante la deposizione della polvere in macchina. Inoltre, bisogna cercare di ottenere degli strati molto omogenei in spessore e densità di polvere per centimetro quadrato, così che i componenti a fine processo siano densi e senza difetti. Occorre, pertanto, non avere particelle con spigoli vivi in quanto, durante la deposizione dello strato, questi potrebbero rovinare sia la lama ceramica sia il layer sottostante già solidificato [78]. Le diverse proprietà delle polveri sono fortemente influenzate dal tipo di atomizzazione, dalle condizioni e dai parametri di processo. Le tecniche di atomizzazione esistenti includono: atomizzazione a gas (GA), acqua (WA), plasma (PA), elettrodo rotante al plasma (PREP), atomizzazione centrifuga. Le proprietà della polvere prodotta, come dimensioni e morfologia, variano in funzione della tecnologia di atomizzazione impiegata, come verrà discusso di seguito [86]

### 2.5.2 Caratteristiche delle polveri

Nei processi a letto di polveri, le caratteristiche del letto di polvere sono regolate dalla morfologia, granulometria, impaccamento, reologia e proprietà termiche che influenzano il comportamento della materia prima (polvere) e la qualità del componente realizzato. La regolare fluidità e l'elevata densità di impaccamento delle polveri sono alcune proprietà desiderabili durante il processo produttivo in modo tale da garantire la corretta deposizione del materiale e l'elevata densità del componente finale [86]. Tuttavia, tali parametri (fluidità e densità di impaccamento) dipendono anche dalla forma delle polveri e dalla distribuzione granulometrica

### 2.5.3 Morfologia delle polveri

Come descritto in precedenza, particelle altamente sferiche sono spesso desiderato in quanto migliorano sia la densità di impaccamento della polvere che le prestazioni reologiche (figura 16). La maggior parte delle polveri utilizzate nel processo SLM sono ancora principalmente ottenute dai metodi GA e WA; le polveri ottenute da questi processi di atomizzazione sono meno sferiche e contengono più satelliti rispetto ai processi al plasma. La formazione di satelliti si verifica quando piccole particelle aderiscono alla superficie di quelle più grandi a causa di collisioni durante l'atomizzazione (figura 17) [86].

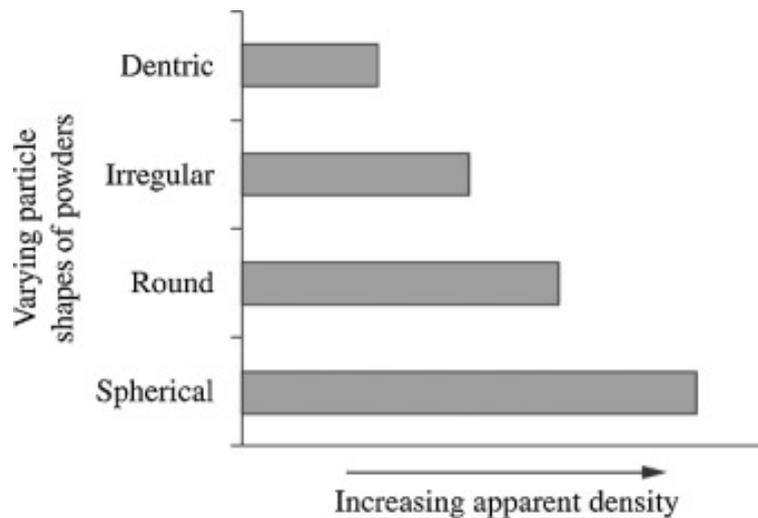


Figura 16. Effetto della morfologia della polvere sulla densità apparente [86].

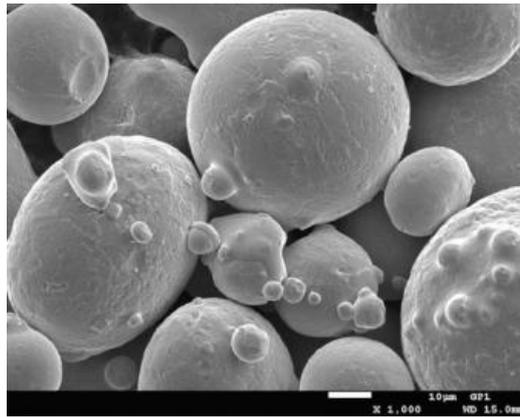


Figura 17. Formazione di satelliti sulla superficie delle particelle [86].

Tuttavia, le polveri ottenute tramite atomizzazione a gas sono più sferiche rispetto a quelle ottenute tramite atomizzazione ad acqua, come mostrato in figura 18; ciò ha portato alla presenza di porosità di dimensioni maggiori nelle parti prodotte utilizzando come materia prima polveri WA [86].

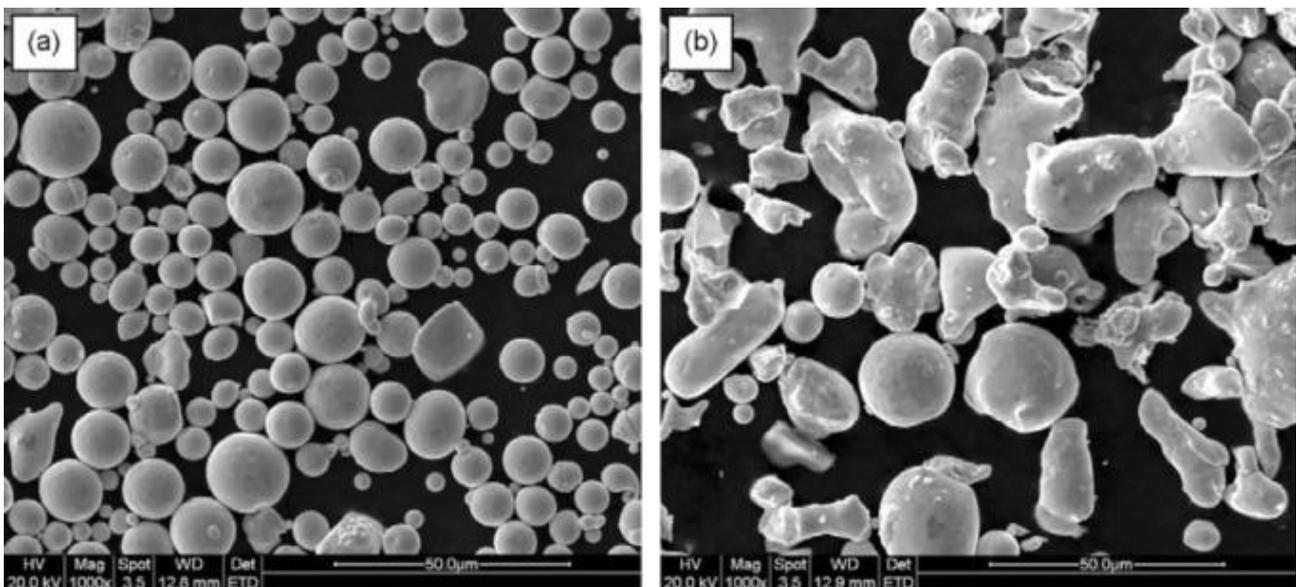


Figura 18. Atomizzazione a gas (a) vs atomizzazione ad acqua [87].

La tabella sottostante riporta le dimensioni delle polveri a seconda della tecnologia di additive manufacturing utilizzata:

Tecnologia di Additive Manufacturing	Dimensione della polvere
EBM (Electron Beam Melting)	45-100 $\mu\text{m}$
LPBF (Laser Powder Bed Fusion)	15-45 $\mu\text{m}$
LD (Laser Deposition)	25-45 $\mu\text{m}$

Tabella 4. Dimensione della polvere in funzione della tecnologia AM adottata [78].

#### 2.5.4 Distribuzione granulometrica

Sebbene gli studi abbiano evidenziato i chiari vantaggi dell'utilizzo di particelle di polvere altamente sferiche, non esiste un modello ottimale di distribuzione delle dimensioni delle particelle in modo tale da quantificare la qualità della materia prima in termini di rapporto tra particelle grossolane e fini [86]. Generalmente, le polveri con un'ampia distribuzione granulometrica e quantità adeguate di particelle fini tenderanno a mostrare elevate densità di impacchettamento. Dall'altra parte, poiché le forze di attrazione tra le particelle aumentano con la diminuzione delle dimensioni delle particelle stesse, le particelle più fini tendono ad avere una scorrevolezza relativamente bassa e quindi sarà più difficile depositare uno strato di polveri omogeneo [87]. La figura 19 evidenzia il rapporto tra le dimensioni delle particelle e la densità di impacchettamento: si nota che la densità di impacchettamento è massima quando è presente una piccola frazione di particelle fini in grado di occupare i vuoti generati dalle particelle più grandi [86], [87].

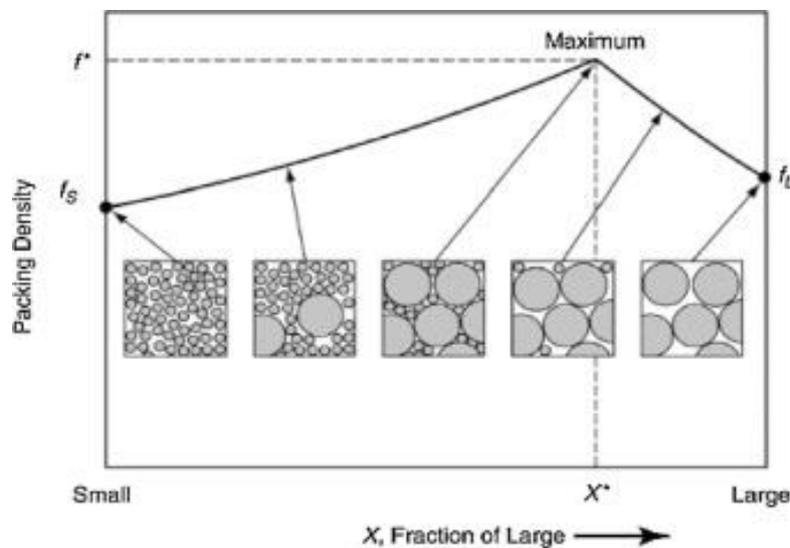


Figura 19. Distribuzione granulometrica vs densità di impacchettamento [86].

Oltre alla densità di impacchettamento del letto di polvere, la granulometria delle polveri ha una notevole influenza sulla densità del componente finale, sulle proprietà meccaniche, sulla microstruttura e sulla rugosità superficiale [86] [88]. Quindi, anche se generalmente la maggior parte degli studi si concentrano sull'ottimizzazione dei parametri di processo principali, quali potenza del laser, velocità di scansione, strategia di scansione, spaziatura di scansione (*hatch spacing*), risulta anche importante comprendere l'influenza delle varie caratteristiche delle polveri sulla qualità del componente finale. Inoltre, in questa sezione, l'attenzione è stata principalmente rivolta all'influenza della morfologia e della granulometria delle polveri; tuttavia, esistono altri fattori, come ad esempio la fluidità e le proprietà termiche e chimiche che analogamente hanno una notevole influenza sul processo.

## CAPITOLO 3

### 3. ACCIAI INOSSIDABILI AUSTENITICI

L'acciaio inossidabile è una lega ferro-cromo-carbonio, con contenuto di cromo almeno pari a 10.5%, ed eventuale aggiunta di altri elementi tra cui nichel e molibdeno. La principale caratteristica di questa famiglia di acciai è l'ottima resistenza alla corrosione, garantita dalla presenza del cromo che favorisce la formazione di un film di ossido sottile e trasparente, detto film passivo, che si forma a contatto con l'ossigeno dell'aria e protegge il materiale sottostante dagli agenti corrosivi esterni [16].

Gli acciai inossidabili, in base alla loro microstruttura, sono tradizionalmente suddivisi in quattro grandi famiglie: austenitici, ferritici, martensitici e duplex [16].

Gli acciai inossidabili austenitici sono acciai con struttura CFC, contenenti C, Ni e Cr con l'eventuale aggiunta di altri elementi quali molibdeno, titanio e niobio, in percentuali tali da conservare la struttura austenitica anche a temperatura ambiente. Essendo l'austenite paramagnetica, gli acciai austenitici possono essere facilmente riconosciuti disponendo di magneti permanenti calibrati [16].

Nella classificazione AISI sono identificati come serie 3xx e i vari gradi di questa famiglia si differenziano tra loro principalmente per il contenuto di Ni [16].

La figura sottostante mostra la composizione degli acciai inox austenitici della serie 300 [16]:

AISI type No.	Nominal composition, %				
	C	Mn	Cr	Ni	Others
301	0.15 max	2.0	16-18	6.0-8.0	...
302	0.15 max	2.0	17-19	8.0-10	...
304	0.08 max	2.0	18-20	8.0-12	...
304L	0.03 max	2.0	18-20	8.0-12	...
309	0.20 max	2.0	22-24	12-15	...
310	0.25 max	2.0	24-26	19-22	...
316	0.08 max	2.0	16-18	10-14	2-3 Mo
316L	0.03 max	2.0	16-18	10-14	2-3 Mo
321	0.08 max	2.0	17-19	9-12	(5 × %C) Ti min
347	0.08 max	2.0	17-19	9-13	(10 × %C) Nb-Ta min

Face-centered cubic, nonmagnetic, not heat treatable. Source: Ref 23.9

Figura 20. Composizione acciai inossidabili serie 300 [16].

### 3.1 Lavorabilità

Gli impieghi di questi acciai sono molto vasti: applicazioni domestiche, finiture architettoniche, impianti food and beverage, serbatoi per gas liquefatti, scambiatori di calore, apparecchi di controllo dell'inquinamento e di estrazione di fumi, autoclavi industriali. La loro resistenza a gran parte degli agenti corrosivi li rende inoltre molto apprezzati nell'industria chimica [16].

Inizialmente l'utilizzo di acciai inossidabili austenitici processati tramite tecniche di fabbricazione additiva era piuttosto limitato in quanto, i componenti prodotti presentavano alcune tipologie di difetti.

**Porosità:** in letteratura sono riportati principalmente due tipologie di vuoti e porosità: porosità sferiche o indotte da gas e porosità non sferiche o indotte dal processo. La prima tipologia è causata da gas intrappolati tra le particelle di polvere del materiale di partenza, che rimangono intrappolati anche durante la solidificazione. Un'altra possibile causa della formazione di porosità sferiche è la presenza di gas all'interno della polvere precursore; questi gas si sono formati durante il processo di produzione della polvere stessa e successivamente vengono rilasciati durante il processo di fusione.

Dall'altra parte, le porosità non sferiche si formano quando la densità di energia del laser non è sufficiente a fondere completamente lo strato di polveri precursori. Questa conduce alla formazione di particelle di polvere non fuse intrappolate all'interno dei pori [17].

**Delaminazione:** la delaminazione è definita come la scarsa adesione tra strati adiacenti ed è dovuta alla incompleta fusione tra uno strato e l'altro. Al contrario delle porosità non sferiche, che sono dei difetti microscopici interni che possono essere eliminati con dei post-trattamenti, la delaminazione è un difetto macroscopico che non può essere eliminato con dei trattamenti successivi ma può essere evitato ottimizzando i parametri di processo [17].

**Effetto "balling":** il fenomeno del "balling" consiste nella formazione di piccole gocce sferiche di liquido, a causa dell'insufficiente bagnabilità del metallo fuso con lo strato sottostante, che possono influenzare negativamente la deposizione degli strati successivi generando delle porosità all'interno del componente. Tale fenomeno può essere evitato aumentando la potenza del laser o diminuendo la velocità di scansione [17].

Successivamente, grazie all'ottimizzazione dei parametri di processo, si è riusciti ad ottenere componenti con una densità pari al 99,9% evitando la maggior parte dei difetti elencati precedentemente.

In letteratura, le pubblicazioni riguardanti gli acciai inox austenitici processati tramite fabbricazione additiva riguardano principalmente l'impiego dell'acciaio 316L. Rispetto agli altri acciai inossidabili processabili in AM, il 316L è maggiormente impiegato poiché presenta un basso contenuto di carbonio.

### 3.2 Microstruttura

La figura sottostante mostra le diverse tipologie di microstrutture dell'acciaio 316L realizzato con diverse tecnologie: fonderia, pressatura isostatica a caldo (HIP), AM.

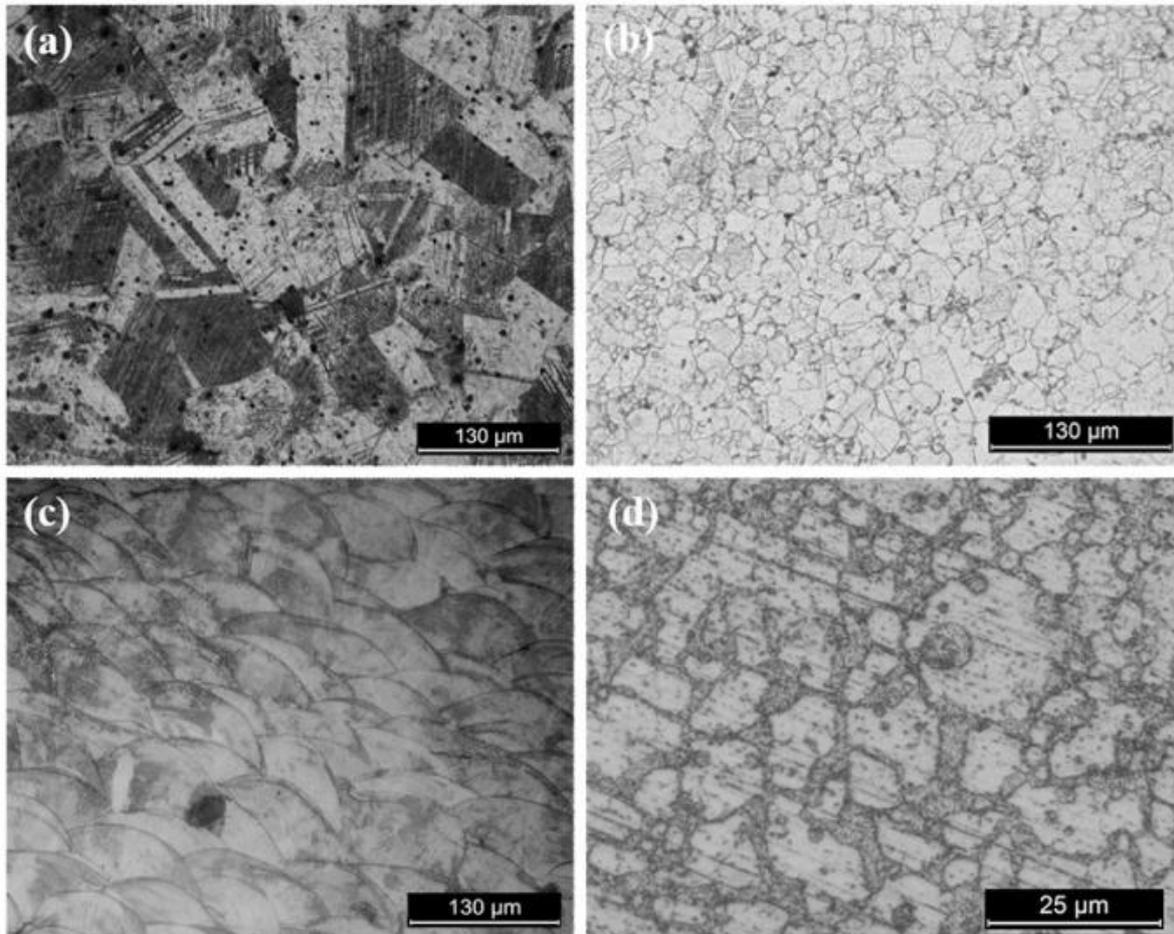


Figura 21. a) Microstruttura ottenuta da fonderia; b) microstruttura HIP; c), d) microstrutture SLM [20].

Dalla figura si nota chiaramente che la microstruttura dell'acciaio è fortemente influenzata dal processo produttivo. L'acciaio prodotto tramite fonderia presenta una microstruttura costituita da grani grossolani che presentano una dimensione media di  $91 \pm 17 \mu\text{m}$ , mentre la microstruttura dello stesso acciaio prodotto tramite HIP è caratterizzata da grani equiassici di circa  $25 \pm 4 \mu\text{m}$  di dimensione. Le figure 21c e 21d mostrano la microstruttura ottenuta tramite SLM, si nota soprattutto la presenza dei *melt pool*, generati dal passaggio del laser, e l'ottenimento di una microstruttura caratterizzata da grani molto fini. Queste differenze tra le varie microstrutture sono dovute principalmente alle diverse velocità di raffreddamento ottenute nei vari processi: 0,5 K/s per la fonderia, 3 K/s per HIP,  $10^3 - 10^8$  K/s per SLM [20].

La figura sottostante (figura 22) confronta invece la microstruttura di un campione di acciaio 316L laminato a caldo con quella dello stesso acciaio ottenuto tramite SLM (figura 22b).

Nel campione laminato a caldo la granulometria media è di circa  $12,5 \pm 0,9 \mu\text{m}$ ; invece, nel campione SLM sono stati osservati dei grani colonnari, privi di porosità e difetti visibili, che si estendono nella direzione di trasferimento del calore crescendo anche oltre le tracce di scansione. Inoltre, nei campioni trattati tramite SLM è stata riscontrata una granulometria

media di  $27,5 \pm 8,7 \mu\text{m}$  [74], in linea con il range (10-40  $\mu\text{m}$ ) ottenuto in altri lavori in cui sono state impiegate le medesime velocità di scansione (300-1000 mm/s) [75]. Tuttavia, all'interno dei singoli grani colonnari è stata osservata una sottostruttura cellulare estremamente fine (figura 23) che verrà approfondita nella sezione successiva.

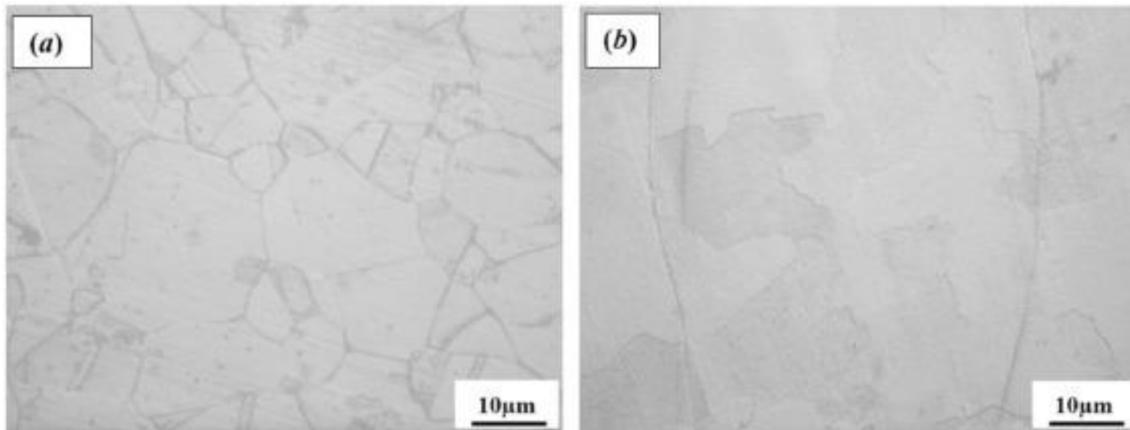


Figura 22. a) Micrografia della sezione di un campione di acciaio 316L laminato a caldo; b) micrografia di un campione 316L prodotto tramite SLM [74].

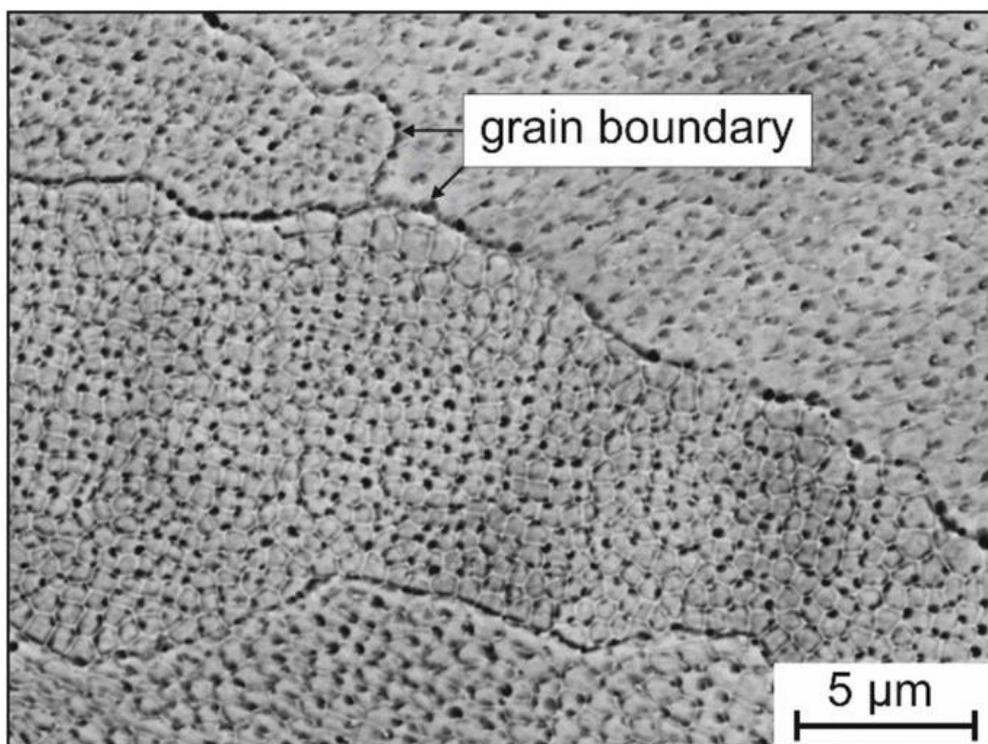


Figura 23. Sottostruttura cellulare osservata nei grani colonnari grossolani [75].

La figura 24 riporta la diversa morfologia dei grani, rilevata tramite analisi EBSD, in un campione di acciaio 316L prodotto convenzionalmente (figura 24d) e prodotto tramite SLM (figura 24a,b,c). In particolare, le figure 24a,c riportano la morfologia rilevata in una sezione parallela alla direzione di costruzione, in cui si nota la presenza di grani colonnari allungati nella direzione di costruzione stessa; mentre, la figura 24b riporta la morfologia rilevata in una sezione perpendicolare al piano di costruzione, in cui risultano osservabili grani equiassici di dimensioni fini in corrispondenza della linea di fusione e grani colonnari all'interno del

bagno di fusione. Mentre, nel componente prodotto con le tradizionali tecnologie, si osserva la presenza di grani equiassici più omogenei e uniformi [17].

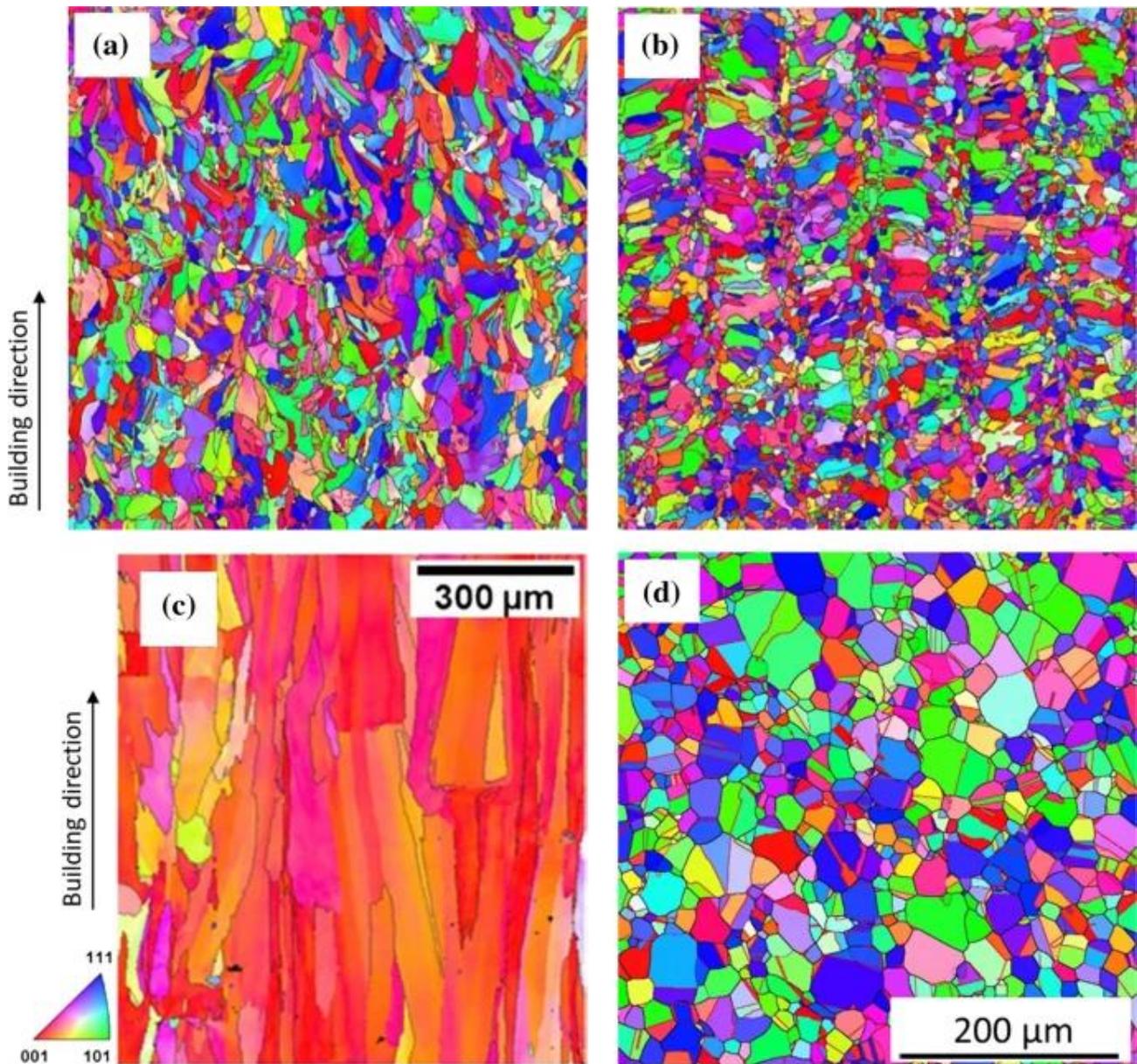


Figura 24. Analisi EBSD: a), c) sezione parallela alla direzione di costruzione di un campione di acciaio 316L realizzato tramite SLM; b) sezione perpendicolare alla direzione di costruzione di un campione di acciaio 316L prodotto tramite SLM; d) acciaio 316L prodotto convenzionalmente [17].

### 3.2.1 Microstruttura as-built (SLM)

Di seguito viene riportata la microstruttura dell'acciaio 316L prodotto tramite Selective Laser Melting.

Il materiale di partenza è costituito da granuli di polvere SS316L sferici di dimensioni comprese tra 10 e 45 µm.

In questo caso l'analisi XRD effettuata sulle polveri e sul campione *as-built* ha evidenziato la presenza della sola fase austenitica FCC, e non vi è nessuna traccia di ferrite. Inoltre, i picchi

del campione *as-built* sono più ampi rispetto a quelli della polvere precursore a causa della presenza di tensioni residue e dislocazioni introdotte durante il processo SLM [21].

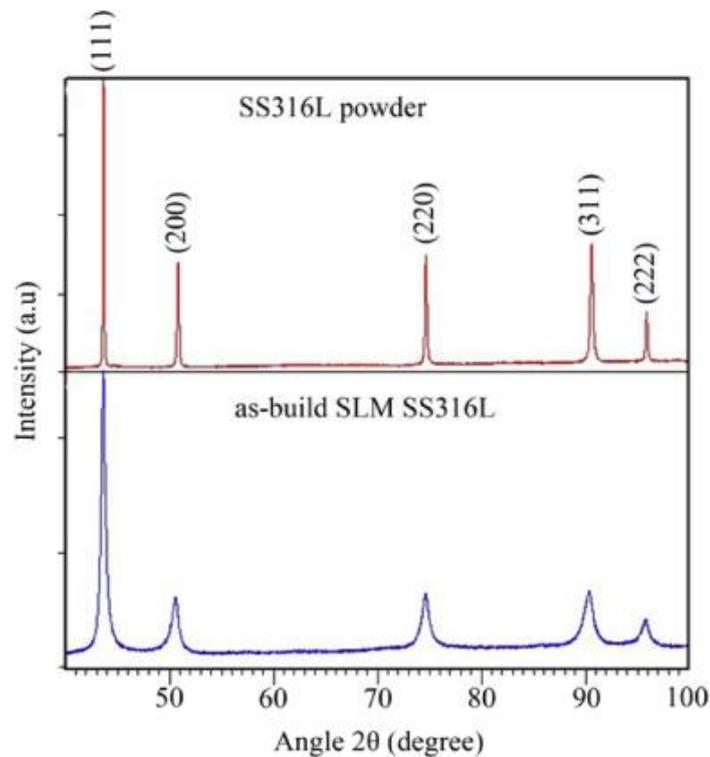


Figura 25. Analisi XRD effettuata sul campione e sulle polveri [21]

La composizione del campione 316L *as-built* e la composizione della polvere di partenza vengono riportate in tabella 5; si può notare come la composizione del campione ottenuto tramite SLM non sia cambiata in modo significativo durante l'intero processo [21].

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N	Fe	O
Polvere	0.014	0.70	1.69	0.014	0.004	17.8	12.5	2.38	0,04	0,09	Bal.	165 ppm
SLM	<0,02	0.74	1.6	0.011	0.005	17.7	12.6	2.4	0,039	0,078	Bal.	-

Tabella 5. Composizione della polvere e del campione *as-built* [21]

In un altro studio, K. Saeidi et al. [22], hanno ottenuto risultati differenti rispetto a quanto esposto precedentemente. Nel loro studio, dei componenti di dimensione  $5 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$  sono stati realizzati con la tecnica SLM utilizzando i seguenti parametri di processo: velocità di scansione di 800 mm/s, scan spacing di 0,1 mm e potenza del laser di 195 W. L'analisi XRD e EBSD della polvere, della faccia laterale e della faccia superiore del campione, hanno evidenziato prevalentemente la presenza di austenite con qualche traccia di ferrite. In particolare, le regioni blu visibili nella mappa EBSD (figura 26b) indicano la presenza di austenite, le regioni rosse identificano la ferrite, mentre le linee bianche e nere individuano i bordi dei grani. Inoltre, i picchi dei tre spettri registrati dall'analisi XRD sono presenti negli

stessi range angolari e differiscono solo per l'intensità, ciò è dovuto ai vari orientamenti cristallografici [22].

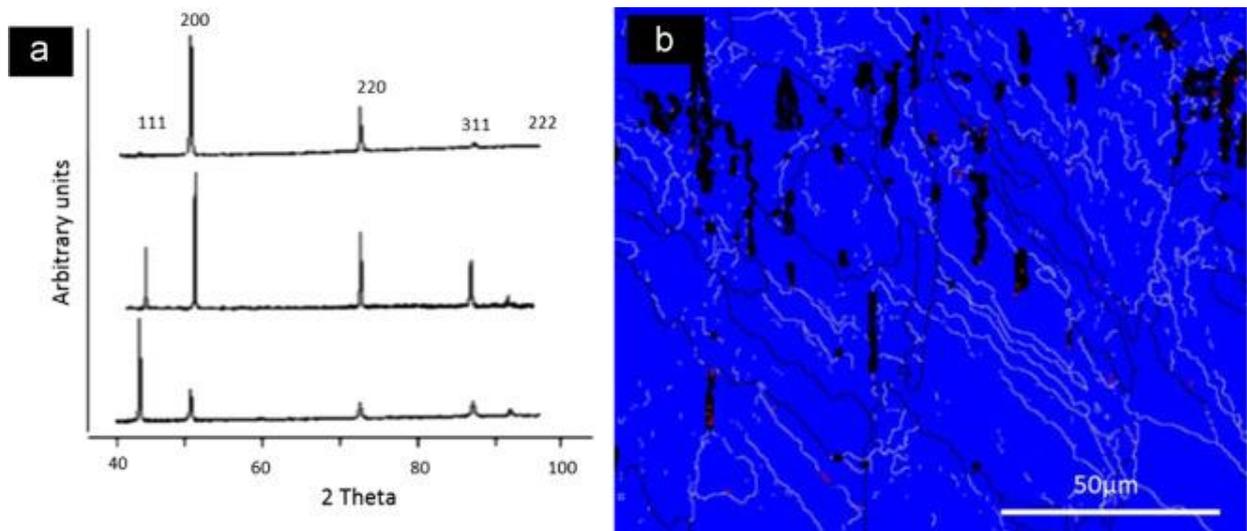


Figura 26. a) Analisi XRD della polvere precursore (sotto), della faccia laterale (centrale), della faccia superiore (sopra); b) distribuzione delle fasi [22].

La figura sottostante mostra la microstruttura della sezione trasversale di un provino di acciaio inossidabile 316L processato con SLM. La microstruttura può essere descritta su più livelli (definiti “gerarchie”): macro, micro e nano.

Al macro-livello si osserva una struttura simile a quella ottenuta durante i processi di saldatura laser, si notano infatti le tracce di fusione e *melt pool* dovuti al passaggio del laser (figura 27) [21]. La prima caratteristica visibile è il bordo curvo del *melt pool* che è dovuto alla distribuzione gaussiana dell'energia laser [37].

Le dimensioni dei *melt pool* dipendono principalmente dalla densità di energia e dalla dimensione del fascio laser. I *melt pool* formati durante la scansione precedente, essendo ancora caldi, possono subire una parziale rifusione alla successiva scansione del laser [21].

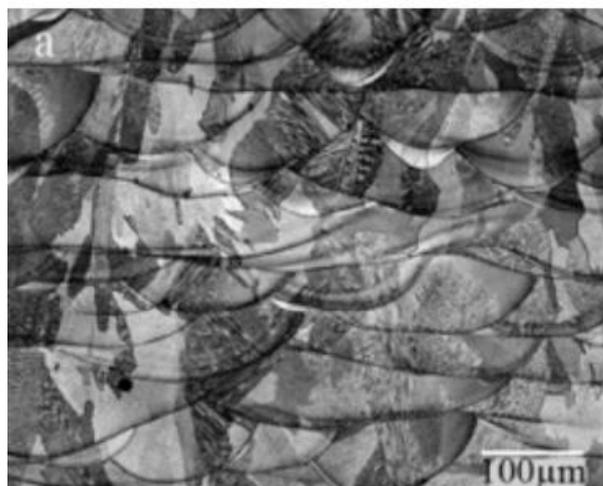


Figura 27. Microstruttura al macro-livello acciaio 316L processato tramite SLM [21].

Altri studi hanno evidenziato la presenza di grani colonnari, con dimensioni variabili tra 10 e 100 nm, che crescono in direzione del gradiente di temperatura estendendosi tra un *melt pool* e l'altro (figura 28) [22]. Sembra che i grani colonnari possano estendersi anche tra due strati consecutivi di materiale; questo comportamento è attribuito alla crescita epitassiale dei grani: i grani si orientano durante la solidificazione seguendo l'orientamento preferenziale dei nuclei solidi presenti sulla superficie dello strato precedentemente depositato, che rappresenta la superficie energeticamente favorevole per la cristallizzazione [75]. Quindi, si può dedurre che inizialmente i grani tendono a crescere seguendo l'orientamento cristallografico dei grani "genitori"; tuttavia, allo stesso tempo, la direzione di crescita è anche influenzata dalla direzione di trasferimento del calore [76]. Analogamente, durante il processo produttivo, parte dello strato precedentemente depositato viene nuovamente fuso; ciò consente la crescita epitassiale in corrispondenza dei grani parzialmente rifusi che, a sua volta, favorisce la crescita dei grani in una direzione normale alla linea di fusione [76]. Le modalità di solidificazione vengono analizzate dettagliatamente in seguito.

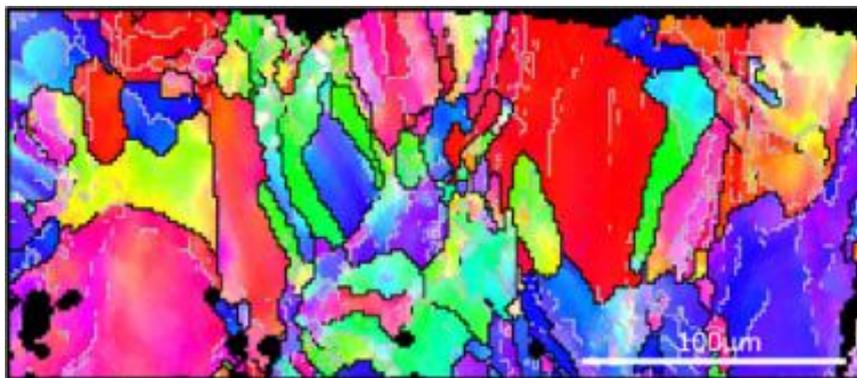


Figura 28. Mappa EBSD dell'orientamento dei grani di un campione di acciaio 316L processato tramite SLM, nella quale ogni colore corrisponde a un orientamento differente [22].

Al micro-livello si osserva una sottostruttura di tipo cellulare (figura 29); all'interno di ogni grano colonnare, le celle presentano delle dimensioni che variano tra 0,5 e 1 nm. Le singole celle non possono essere assimilabile a grani in quanto esse presentano, all'interno di ogni grano, lo stesso orientamento [21].

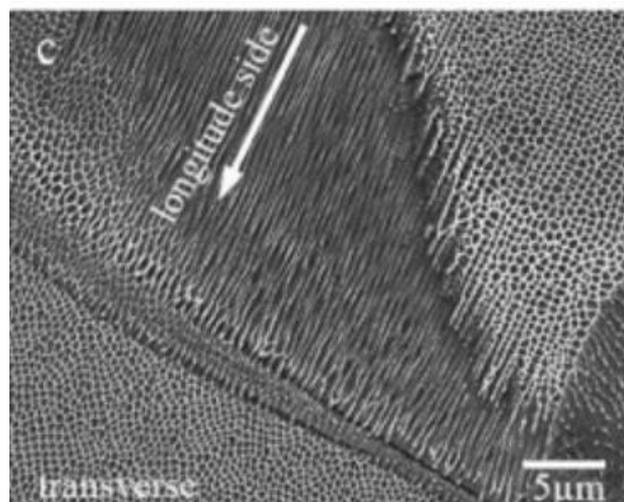


Figura 29. Microstruttura al micro-livello di un campione di acciaio 316L prodotto tramite SLM [21].

La forma assunta dalle celle può essere allungata o equiassica, ciò dipende dalla direzione di accrescimento dei grani colonnari in cui le celle sono contenute (figura 29). All'interno del singolo grano, le celle sono allineate generalmente lungo la direzione longitudinale, con sezione trasversale a forma quadrata, pentagonale o esagonale (figura 30). La disposizione della struttura cellulare probabilmente dipende dal gradiente di temperatura e dalla strategia di scansione adottata, anche se il meccanismo di formazione delle sottostrutture cellulari rimane ancora tutt'oggi una questione irrisolta [21].

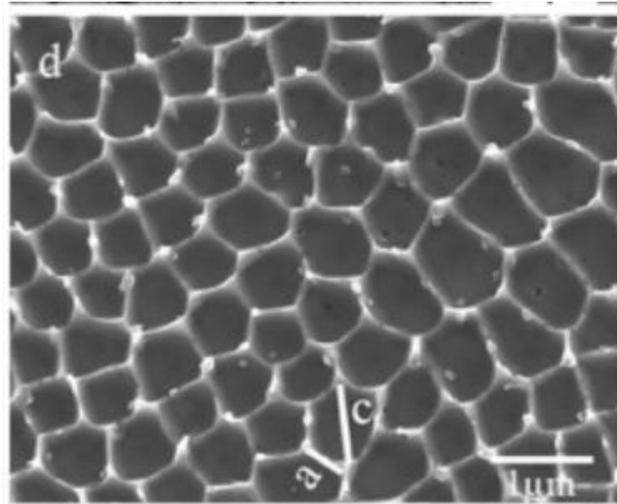


Figura 30. Micrografia SEM che evidenzia la forma delle celle [21].

La figura 31 riporta un'immagine TEM che evidenzia la diversa morfologia assunta dalle celle; in particolare in figura 31a si nota la presenza di sottograni per lo più cellulari, mentre in figura 31b si osservano dei sottograni con una morfologia colonnare. Inoltre, in entrambi i casi si nota l'elevata densità di dislocazioni in prossimità dei bordi delle sottostrutture, probabilmente generate dai forti stress termici durante il processo costruttivo. [15].

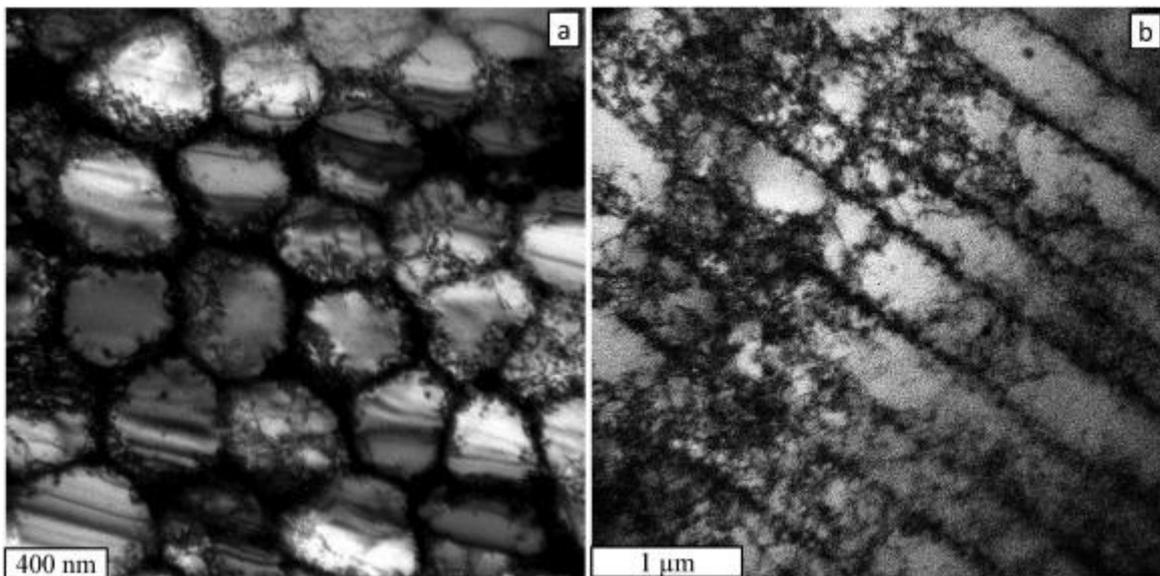


Figura 31. a) sottostrutture cellulari vs sottostrutture colonnari [15].

In letteratura, il meccanismo di formazione delle sottostrutture viene spesso attribuita alla variazione locale di composizione all'interno del grano a seguito di fenomeni di segregazione, all'elevata velocità di raffreddamento ( $10^5 - 10^7$  K/s) e alle condizioni di non equilibrio tipiche del processo SLM [21], [22]. Infatti, i sottograni dei materiali fabbricati con SLM, in alcuni casi, presentano alcuni elementi/fasi pesanti, segregati ai confini dei sottograni, che invece non risultano presenti all'interno dei sottograni stessi. Inoltre, è stato anche osservato che le dislocazioni e le tensioni residue tendono a concentrarsi ai bordi delle celle sempre a causa della segregazione di elementi pesanti [21]. Osservando la figura 32, infatti, si nota che i bordi dei sottograni risultano ricchi di elementi pesanti come Mo e Cr; inoltre, si nota la presenza di nanoparticelle sferiche ricche di Si e O che verranno analizzate in seguito [91].

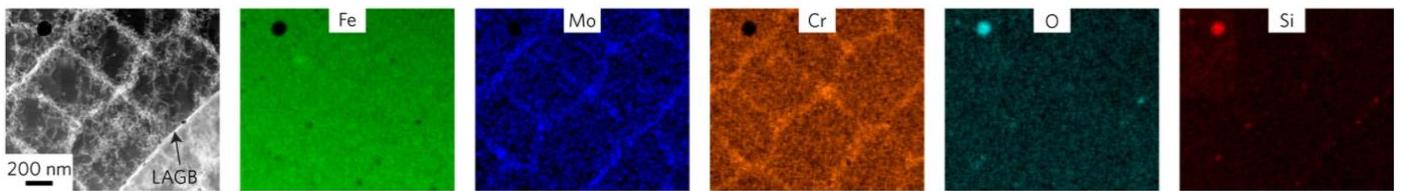


Figura 32. Analisi ESD delle sottostrutture cellulari [91].

In altri lavori, è stata individuata la stessa sottostruttura cellulare, in cui però si è osservata una distribuzione chimica altamente omogenea, senza evidenza di segregazioni di elementi pesanti in prossimità dei bordi delle sottostrutture (figura 33) [92].

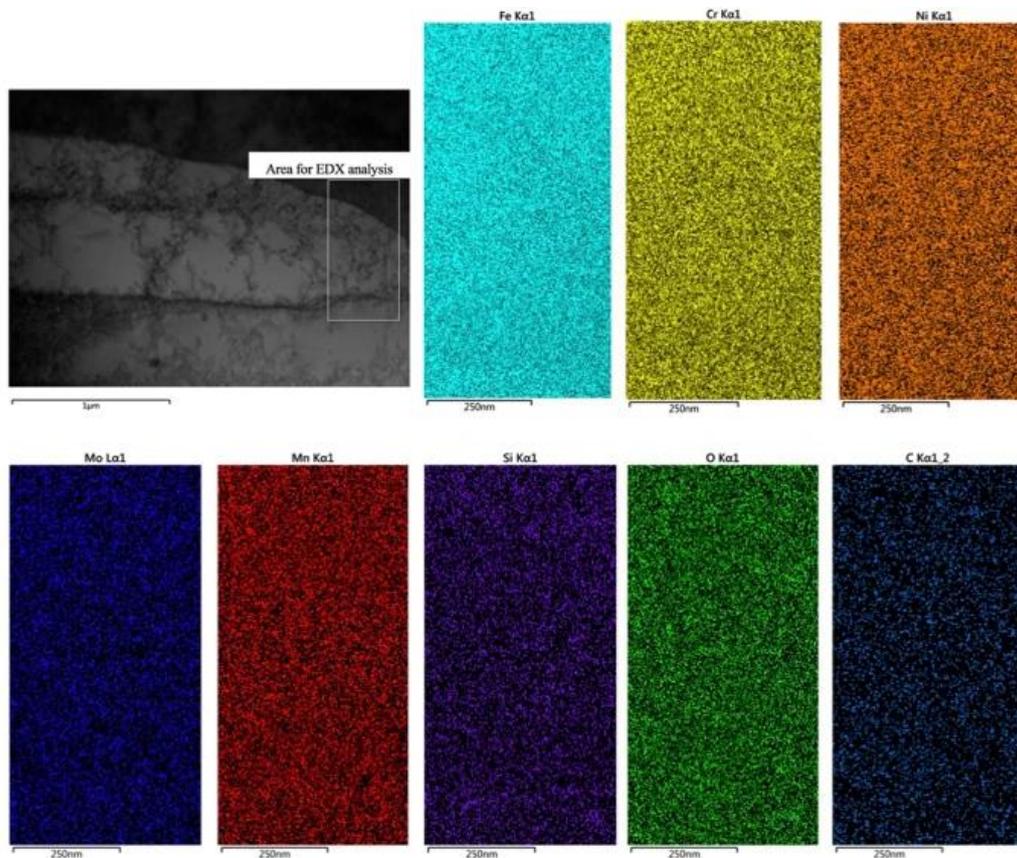


Figura 33. Analisi TEM-EDX delle sottostrutture cellulari [92].

Per questo, altri autori, ritengono che il meccanismo di formazione delle sottostrutture cellulari sia da attribuire alla teoria del sottoraffreddamento costituzionale, in cui la tipologia di microstruttura viene attribuita principalmente ai valori assunti dal rapporto tra il gradiente di temperatura ( $G$ ) e la velocità di solidificazione ( $R$ ), come discusso di seguito [23], [15].

Whang et al. nel loro studio [23], riportano e descrivono la microstruttura riportata in figura 34 al fine di comprendere il processo di solidificazione.

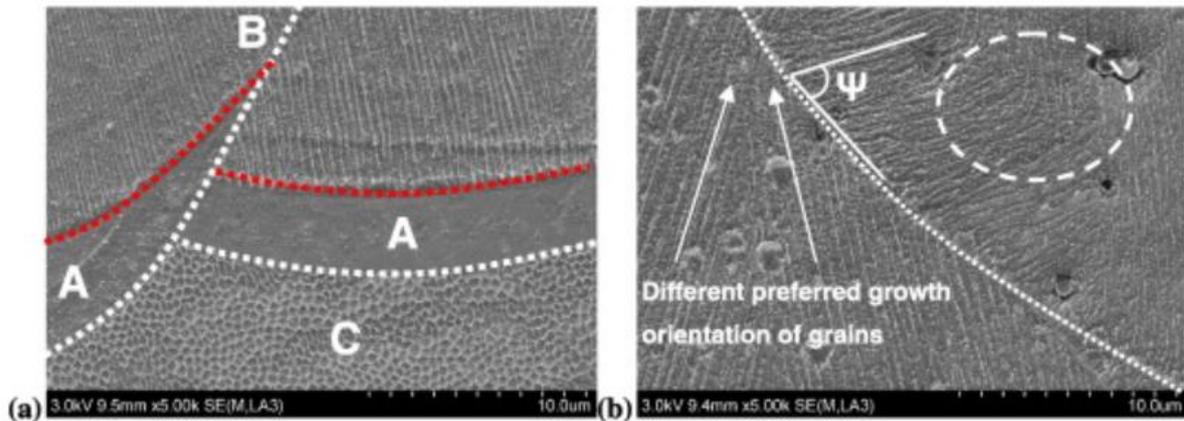


Figura 34. Immagini SEM che evidenziano la microstruttura tipica di un campione di acciaio 316L realizzato tramite SLM; in a) si riconoscono i bordi dei melt pool (linee bianche) tra due strati adiacenti; in b) si evidenziano i bordi dei melt pool tra due tracce adiacenti [23].

Dalla figura, si possono facilmente individuare delle regioni (indicata con A nella figura 34a) prive di una struttura definita, conseguenti a una solidificazione di tipo planare. Successivamente, le dendriti cellulari si accrescono, a partire dalla zona A, in direzione normale alla linea di fusione (linea rossa tratteggiata nella figura 34a). Si può dedurre quindi che la solidificazione comincia ai bordi dei *melt pool*, mediante crescita epitassiale su grani parzialmente fusi, poi il sottoraffreddamento costituzionale determina la formazione di dendriti cellulari [23].

La formazione di dendriti secondarie non avviene a causa delle elevate velocità di raffreddamento. L'area indicata dalla lettera B rappresenta la zona di confine tra due diversi *melt pool*, in cui due aree cellulari differenti si interfacciano secondo un angolo rispetto al bordo del *melt pool* stesso (figura 34a). Teoricamente la direzione di crescita delle dendriti cellulari dovrebbe essere normale alla linea di fusione, poiché in questa direzione si ha la massima dissipazione di calore. Tuttavia, si è osservato come l'angolo  $\psi$  (figura 34b) tra la direzione di crescita delle dendriti cellulari e la tangente alla linea di fusione, è leggermente diverso da  $90^\circ$  in quanto esso dipende sia dalla direzione di massima estrazione del calore, sia dall'orientamento preferenziale del reticolo cristallino [23]. Va inoltre notato che il flusso di Marangoni, che provoca un trasferimento di calore convettivo e un flusso di fluido all'interno del *melt pool*, può modificare la direzione del flusso di calore a causa del suo effetto di trasferimento di massa termica, influenzando quindi la direzione di crescita delle dendriti, come risulta visibile nella zona cerchiata nella figura 34b [23].

Una diversa morfologia si può riscontrare nella zona C, ovvero nella zona superiore del bagno di fusione (zona di contatto tra uno strato e il successivo), ciò rileva una variazione della direzione di crescita delle dendriti cellulari.

Questa diversa direzione di accrescimento è determinata dal fatto che il gradiente termico lungo la direzione di scansione del laser è nettamente superiore al gradiente termico nella direzione di costruzione del componente a causa dello scambio termico tra gli strati già solidificati e gli strati in deposizione.

Infine, le linee bianche tratteggiate indicano il confine tra due tracce adiacenti [23].

L'analisi di questa microstruttura mette in evidenza la forte anisotropia dei campioni prodotti tramite fabbricazione additiva.

Come visto precedentemente, il gradiente di temperatura assume un ruolo fondamentale nella formazione della microstruttura. K. Saeidi et al. [22] correlano la microstruttura alla relazione che sussiste tra il rapporto tra il gradiente termico ( $G_L$ ) e la velocità di solidificazione ( $R$ ) e il rapporto tra il sottoraffreddamento ( $\Delta T$ ) e il coefficiente di diffusione ( $D_l$ ).

In particolare:

- Se  $\frac{G_L}{R} > \frac{\Delta T}{D_l}$  si formano grani colonnari e cellulari:
- Se  $\frac{G_L}{R} < \frac{\Delta T}{D_l}$  si formano grani equiassici.

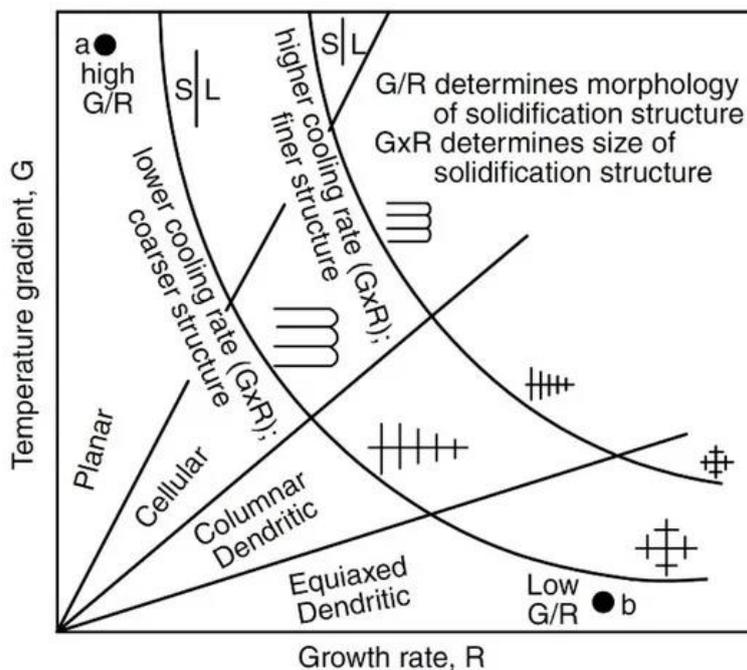


Figura 35. Mappa di solidificazione che evidenzia gli effetti del gradiente di temperatura e della velocità di solidificazione sulla morfologia della microstruttura risultante [37].

Il rapporto tra il gradiente termico e la velocità di solidificazione determina quindi la microstruttura di solidificazione. Si è osservato che per valori decrescenti del rapporto  $\frac{G_L}{R}$  si formano rispettivamente una struttura planare, colonnare, equiassica [22].

Il prodotto tra il gradiente termico e la velocità di solidificazione invece è un indicatore che fornisce informazioni sulle dimensioni della microstruttura; più è alto il prodotto, più fine sarà la microstruttura finale [22].

Al nano-livello, l'immagine STEM rileva, anche in questo caso, una distribuzione non omogenea degli elementi più pesanti; in particolare, essi tendono a distribuirsi in prossimità dei bordi di grano, come osservabile nella figura 36a e 36b [22].

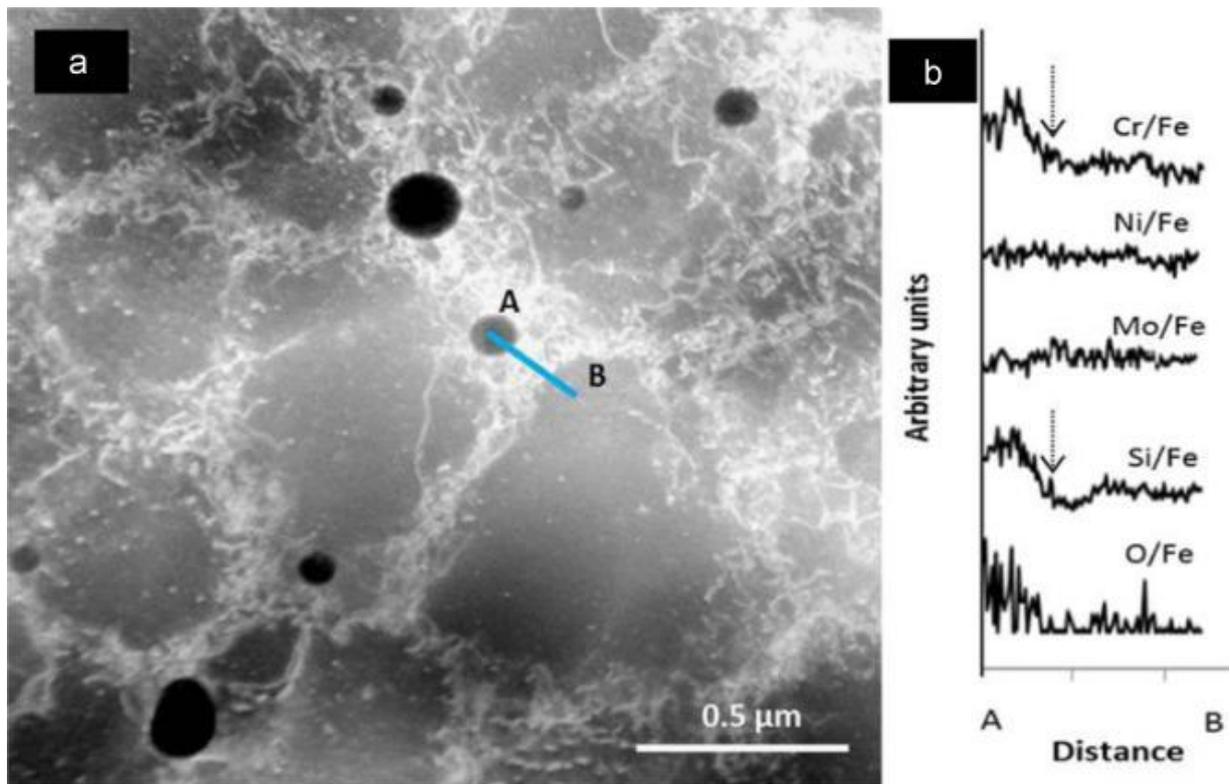


Figura 36. a) Analisi EDS attraverso una nano-inclusione, un bordo di sottograno e un sottograno; b) grafico che evidenzia i risultati dell'analisi EDS [22].

Inoltre, sono distinguibili delle zone più scure di forma sferica corrispondenti a delle nano-inclusioni disperse omogeneamente nella microstruttura e di dimensioni che variano da decine a centinaia di nm. All'analisi compositiva tramite sonda EDS, le nano-inclusioni risultano essere costituite da Silicio, Cromo e Ossigeno, mentre le regioni adiacenti presentano un basso contenuto di tali elementi (come indicato dalle frecce nell'immagine 36b). Inoltre, si è anche osservato che i bordi dei sottogranuli risultano essere ricchi di Molibdeno, anche se il picco visibile nella figura 36b non risulta molto elevato a causa della scarsa presenza di Mo nelle polveri di partenza [22].

L'ossigeno, presente nelle nano-inclusioni, è dovuto alla piccola presenza di ossigeno nell'ambiente di processo, nonostante il processo avvenga principalmente in atmosfera inerte costituita prevalentemente da Argon.

L'immagine HRTEM (figura 37) mostra che le nano-inclusioni cromo-silicatiche sono amorfe, mentre la matrice di acciaio circostante presenta una struttura cristallina ben definita. Inoltre, tra le nano-inclusioni e la matrice in acciaio esiste uno stretto legame e non risultano visibili delle cricche [22].

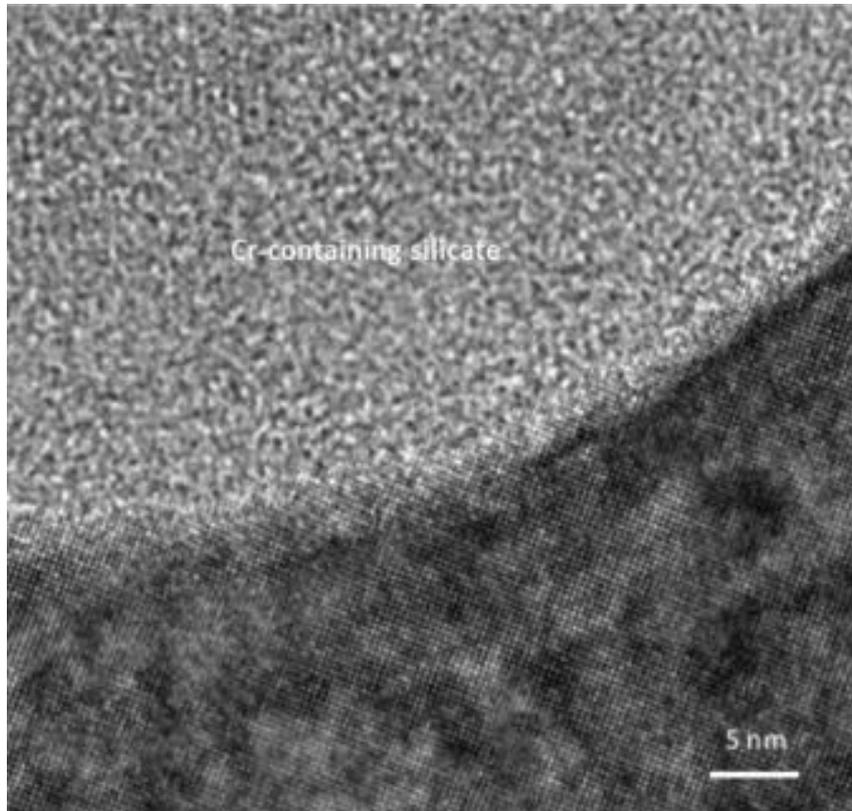


Figura 37. Immagine HRTEM che evidenzia la struttura delle nano-inclusioni e della matrice adiacente [22].

La nano-inclusioni si formano a causa dell'elevata affinità, ad alte temperature, del Si e del Cr nei confronti dell'ossigeno. Si è anche osservato che la formazione della nano-inclusioni è favorita da alte velocità di raffreddamento; in particolare, la velocità di raffreddamento affinché si formi questo tipo di inclusioni amorfa è di circa  $10^2 - 10^6$  K/s, mentre le velocità di raffreddamento raggiunte durante il processo SLM variano mediamente tra  $10^5 - 10^7$  K/s.

L'immagine TEM (figura 38), oltre ad evidenziare la solita presenza di dislocazioni soprattutto in prossimità dei bordi di grano, mostra anche un arricchimento di dislocazioni attorno alle nano-inclusioni, in quanto la presenza di queste inclusioni determina degli stress locali all'interno della matrice metallica. In particolare, ciò è dovuto al minore coefficiente di espansione termica del silicio rispetto a quello della matrice metallica. Tutto questo si traduce nella comparsa di tensioni residue di trazione nella matrice metallica e tensioni di compressione nelle nano-inclusioni [22].

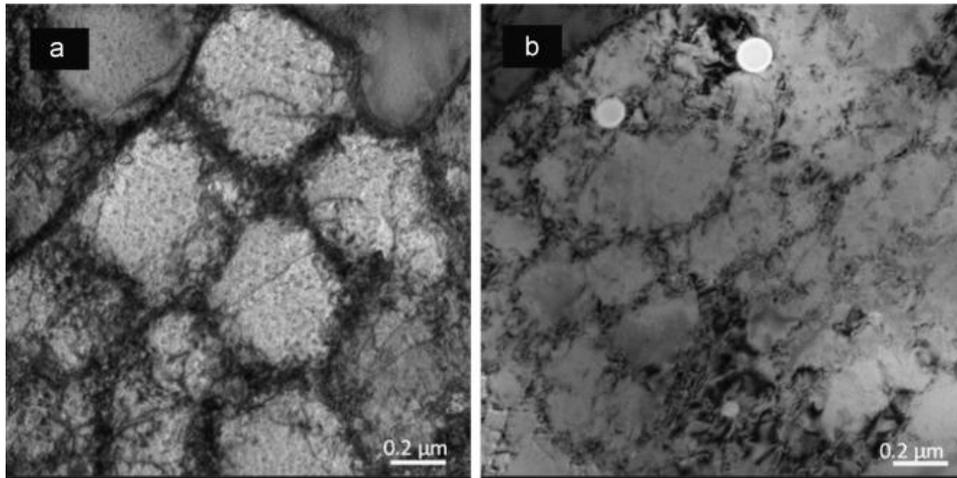


Figura 38. Immagini TEM che evidenziano la distribuzione delle dislocazioni [22].

### 3.2.2 Microstruttura as-built (DED)

Ma et al. [38] hanno confrontato la storia termica, la velocità di raffreddamento e le caratteristiche microstrutturali dell'acciaio 316L prodotto tramite DED con quello dello stesso acciaio prodotto tramite SLM.

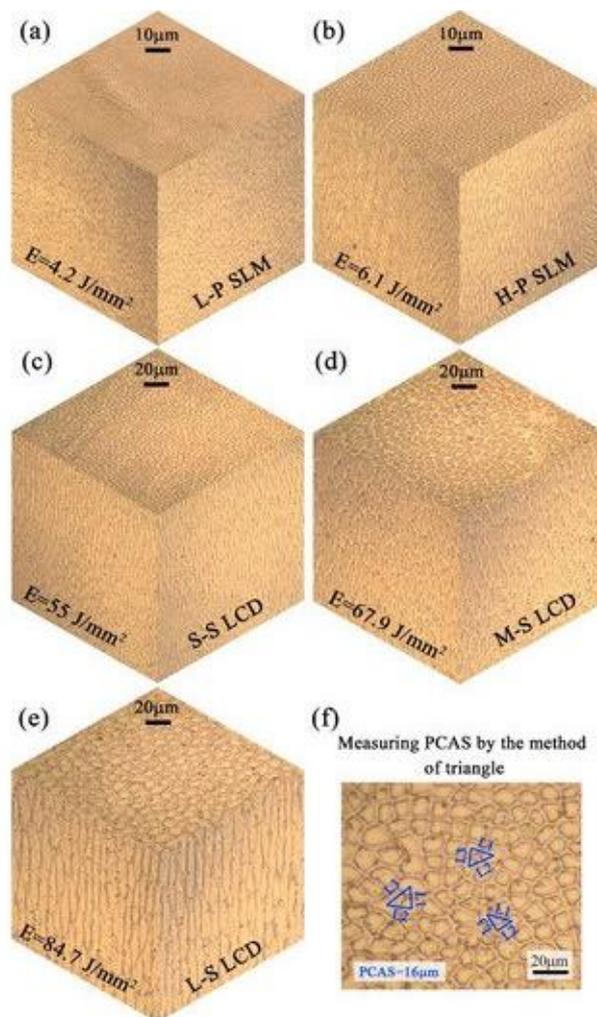


Figura 39. Microstrutture di campioni DED e SLM realizzati con diversi parametri di processo [37].

Nel loro lavoro, cinque sets di parametri di processo sono stati impiegati per produrre differenti cubi; la figura 39 riporta la vista 3D della microstruttura dei differenti campioni. Come si può osservare dalla figura, la modalità di solidificazione dei campioni prodotti tramite DED è leggermente diversa da quella dei campioni elaborati tramite SLM. In particolare, una velocità di raffreddamento inferiore e un sottoraffreddamento inferiore nel processo DED, determinano la formazione di grani con una lunghezza e una larghezza 2-5 volte più grossolane rispetto a quelli rilevati nel campione SLM [37].

La figura 40 riporta le immagini delle microstrutture ottenute da campioni di acciaio 316L elaborati tramite DED.

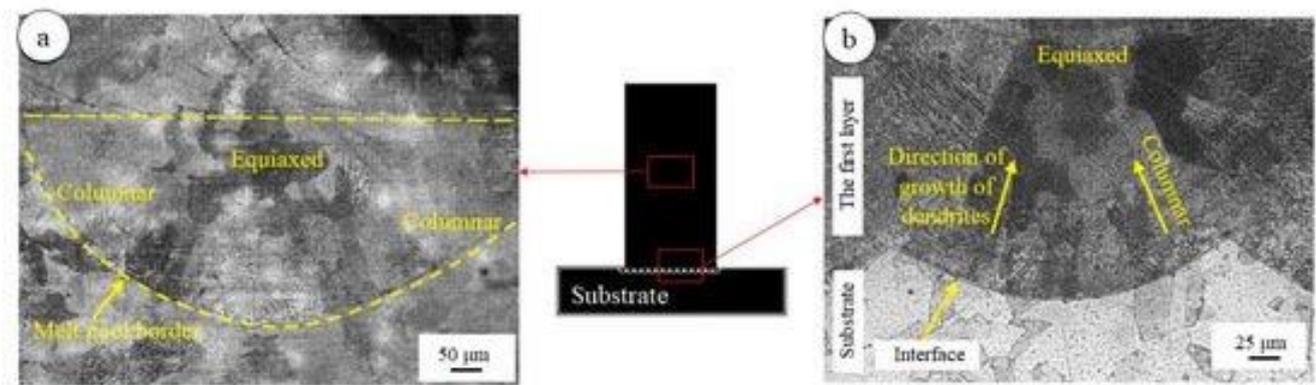


Figura 40. Microstruttura di un acciaio 316L prodotto tramite DED [37].

I gradienti di temperatura più elevati nella direzione perpendicolare al bordo del *melt pool* determinano una marcata crescita direzionale delle dendriti, che crescono dai bordi del *melt pool* verso il centro del *melt pool* stesso (figura 40b). Al contrario, nella parte centrale del bagno di fusione, a causa del cambiamento della modalità di trasferimento del calore (da conduttivo a convettivo), è più probabile la formazione di grani equiassici [37].

La figura 41 riporta un ulteriore esempio di microstruttura di un campione cubico di acciaio 316L di dimensioni 20x20x20 mm, ottenuto con la tecnica LENS. I parametri di processo e la morfologia delle polveri di partenza vengono mostrati nella seguente tabella [24]:

Chemical composition (wt%)						
	C	Cr	Ni	Mn	Mo	Fe
Nominal	≤ 0.03	17.5	11.5	≤ 2	2.3	balance
Analyzed	–	20.0	11.8	0.91	2.41	balance

Laser power [W]	Head feedrate [mm/s]	Powder feedrate [rpm]	Layer thickness [mm]	Hatch width [mm]	Substrate (material)	Substrate (thickness)
400	15	5	0.3	0.45	SS 316	6.3 mm

Tabella 6. Parametri di processo e composizione chimica delle polveri precursori [24].

L'analisi SEM del campione ha rilevato una struttura a grana fine (figura 41a) con i grani allungati lungo la direzione di dissipazione del calore (figura 41b,c). Le regioni di grani

allungati, con delle dimensioni compresa tra 200 – 400 nm, sono composte da grani equiassici che si estendono per circa 5 nm (Figura 41d). Inoltre, è stato osservato che i bordi dei sottograni risultano visibili come zone luminose di una certa ampiezza, ciò potrebbe essere associato all'arricchimento di elementi più pesanti. Un'analisi più approfondita della composizione chimica dei bordi di grano ha rilevato un significativo incremento di Cr e Mo e una diminuzione di Ni lungo i bordi di grano, come dimostrano la figura e la tabella sottostanti (figura 42) [24].

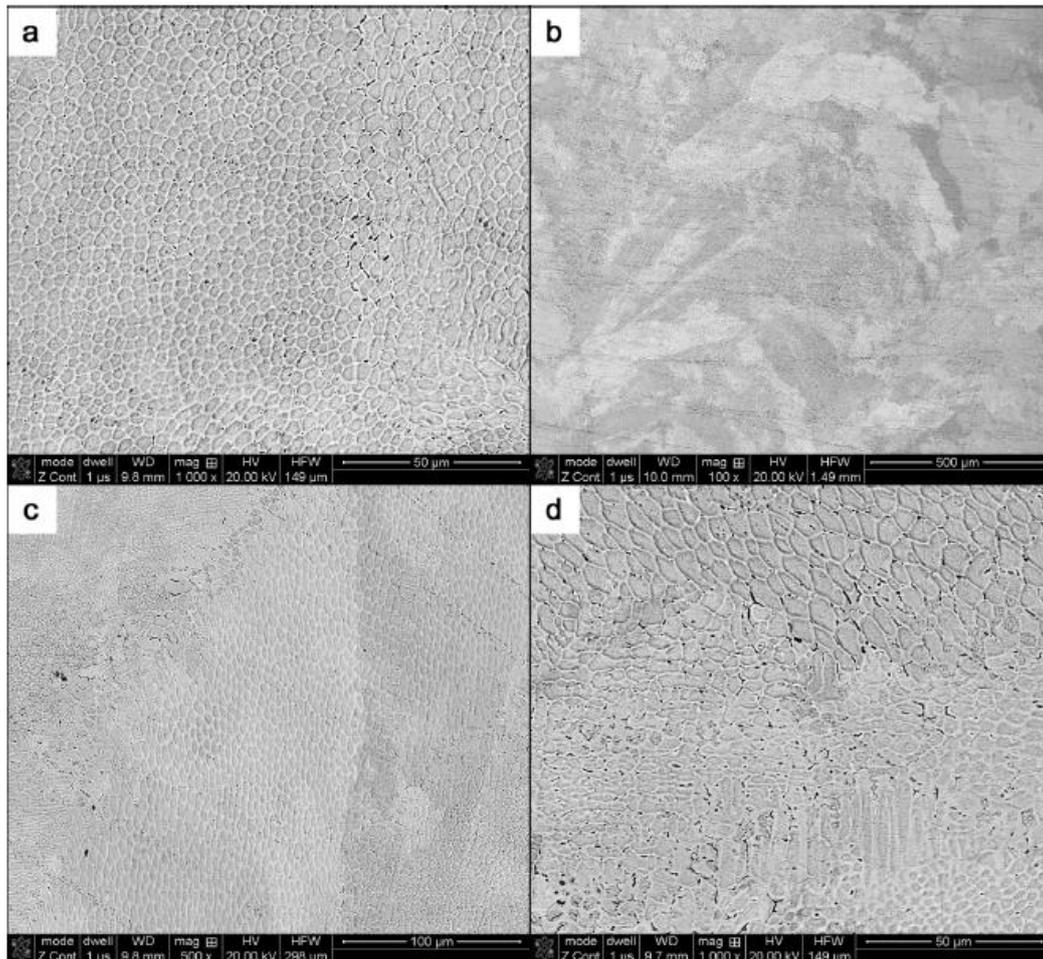
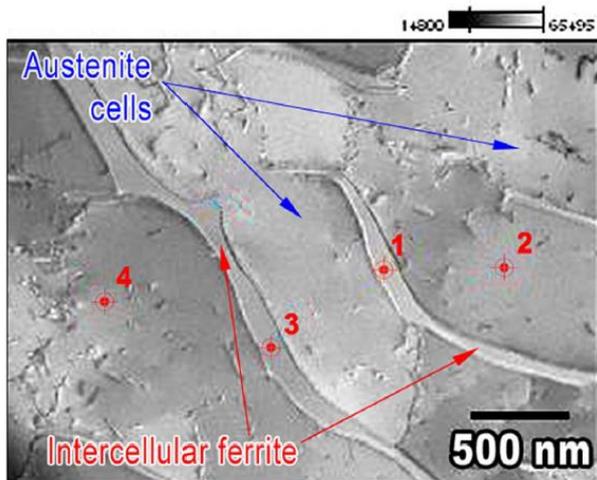


Figura 41. Microstruttura del campione di acciaio 316L prodotto tramite LENS [24].

Una mappatura della distribuzione delle fasi ottenuta tramite EBSD ha evidenziato una struttura composta principalmente da austenite (FCC); inoltre, è stata rilevata la presenza di ferrite  $\delta$  (BCC) lungo i bordi di grano, anche se le precedenti analisi sulle polveri hanno rivelato la sola presenza di fase austenitica.

La presenza di ferrite delta invece non è presente negli acciai inossidabili austenitici prodotti con le tecnologie convenzionali.



Chemical composition [ wt% ]					
Area	Element				
	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
1	30.3	1.1	58.7	3.1	6.8
2	21.2	0.9	61.3	12	4.6
3	30	0.2	59.1	4	6.7
4	19.8	1.8	60.9	13.5	4

Figura 42. Identificazione aree analizzate [24]

L'analisi XRD delle polveri e del campione è mostrata nella figura sottostante. L'analisi XRD effettuata sulle polveri ha evidenziato la presenza della sola austenite, mentre l'analisi XRD del campione ha evidenziato la presenza di austenite, ferrite delta e fase sigma (FeCr).

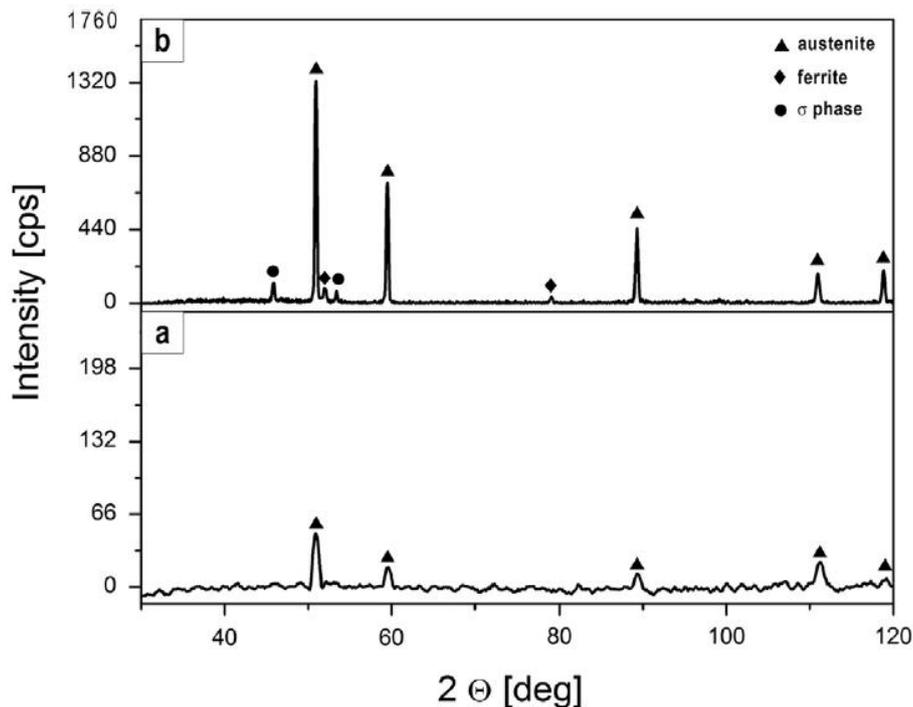


Figura 43. Analisi XRD sulle polveri (in basso) e sul campione (in alto) [24]

Per quanto riguarda la microstruttura dell'intero componente depositato, in seguito al complesso trasferimento di calore dagli strati superiore verso quello inferiori durante il processo produttivo, generalmente si ottiene una struttura colonnare nelle regioni centrali del campione, mentre gli ultimi strati depositati presentano una microstruttura prevalentemente cellulare [37]. La variazione della microstruttura nei vari strati viene analizzata nella sezione successiva.

### 3.3 Variazione della microstruttura nei vari strati del componente

Xiang Xu et al. [25] hanno analizzato la microstruttura dei vari strati di un campione di acciaio 316L realizzato tramite “wire additive manufacturing (WAAM)”.

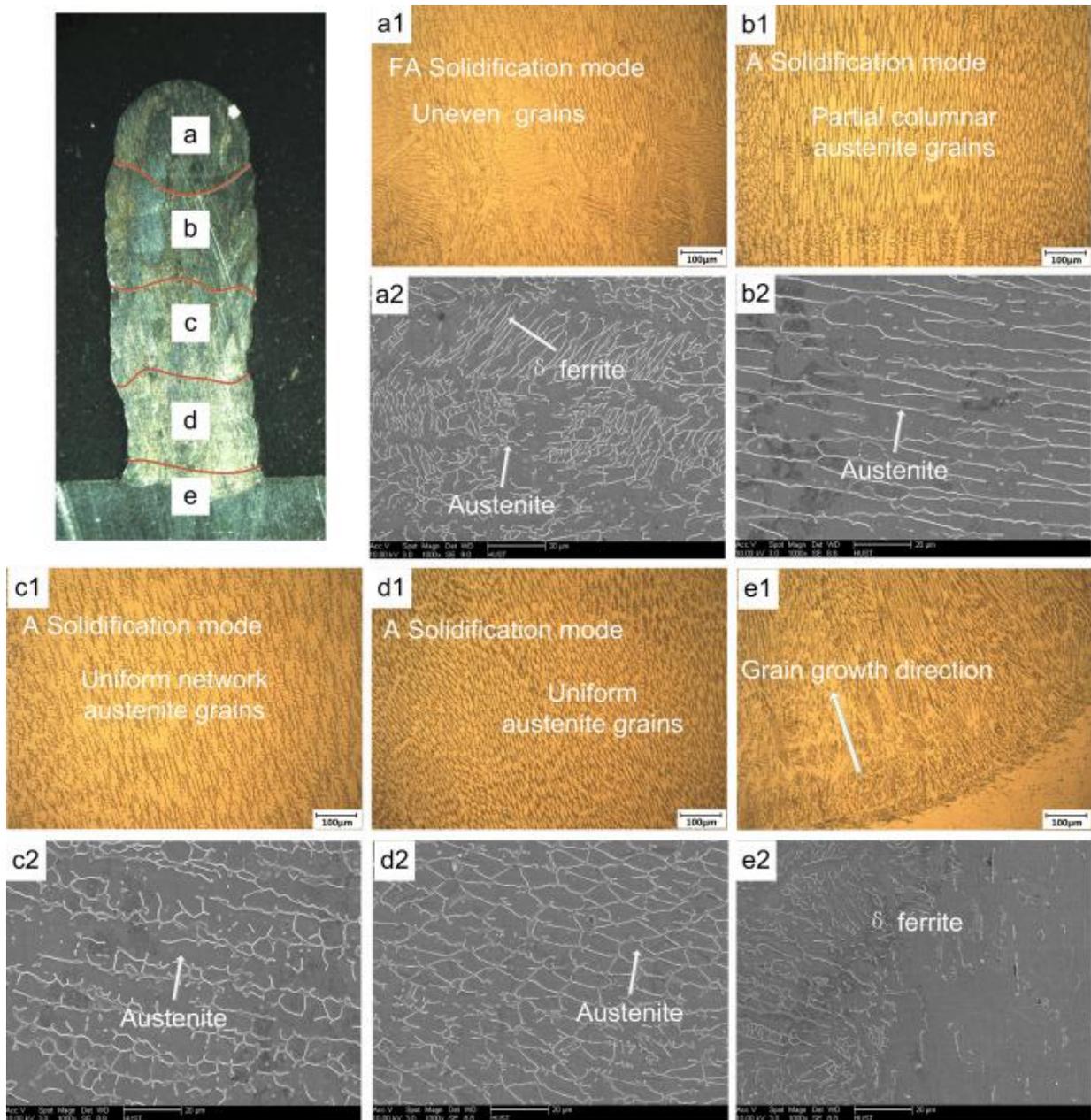


Figura 44. Microstruttura in diverse zone di un campione di acciaio 316L: a1-a2) strato superiore; b1-b2) 7°-9° strato; c1-c2) 4°-6° strato; d1-d2) 2°-4° strato; e1-e2) 1° strato [25].

Il componente realizzato è costituito da dieci strati, la microstruttura è stata analizzata nella zona inferiore (primo strato), nella zona centrale (dal secondo al nono strato) e nella zona superiore (decimo strato).

Nella zona inferiore del componente, l'elevato gradiente di temperatura inizialmente ha determinato una solidificazione di tipo planare; successivamente, a causa dell'attenuazione

del gradiente termico, la microstruttura di solidificazione è cambiata passando da cristalli planari a dendriti cellulari e colonnari allungate verso il centro dei *melt pool* (figure 44e1-e2).

Dal secondo al quarto strato si osserva una microstruttura costituita da grani fini e uniformi di austenite (figura 44d1-d2). Questa morfologia è dovuta al fatto che il calore generato durante la formazione dei layer successivi, fonde la parte superiore del layer precedentemente formato, provocando una ricristallizzazione.

Spostandoci verso la parte superiore del componente (decimo strato) si ritorna ad avere una complessa microstruttura, costituita da grani di austenite e ferrite  $\delta$ , dovuta alle elevate velocità di solidificazione e alla mancanza di cicli di riscaldamento (figura 44a1,a2) [25].

Una simile variazione della microstruttura nei vari layer è stata osservata da Van Thao Le et. al [26]; essi hanno analizzato la microstruttura dei vari strati di un campione di acciaio 308L (figura 45a) realizzato sempre tramite WAAM.

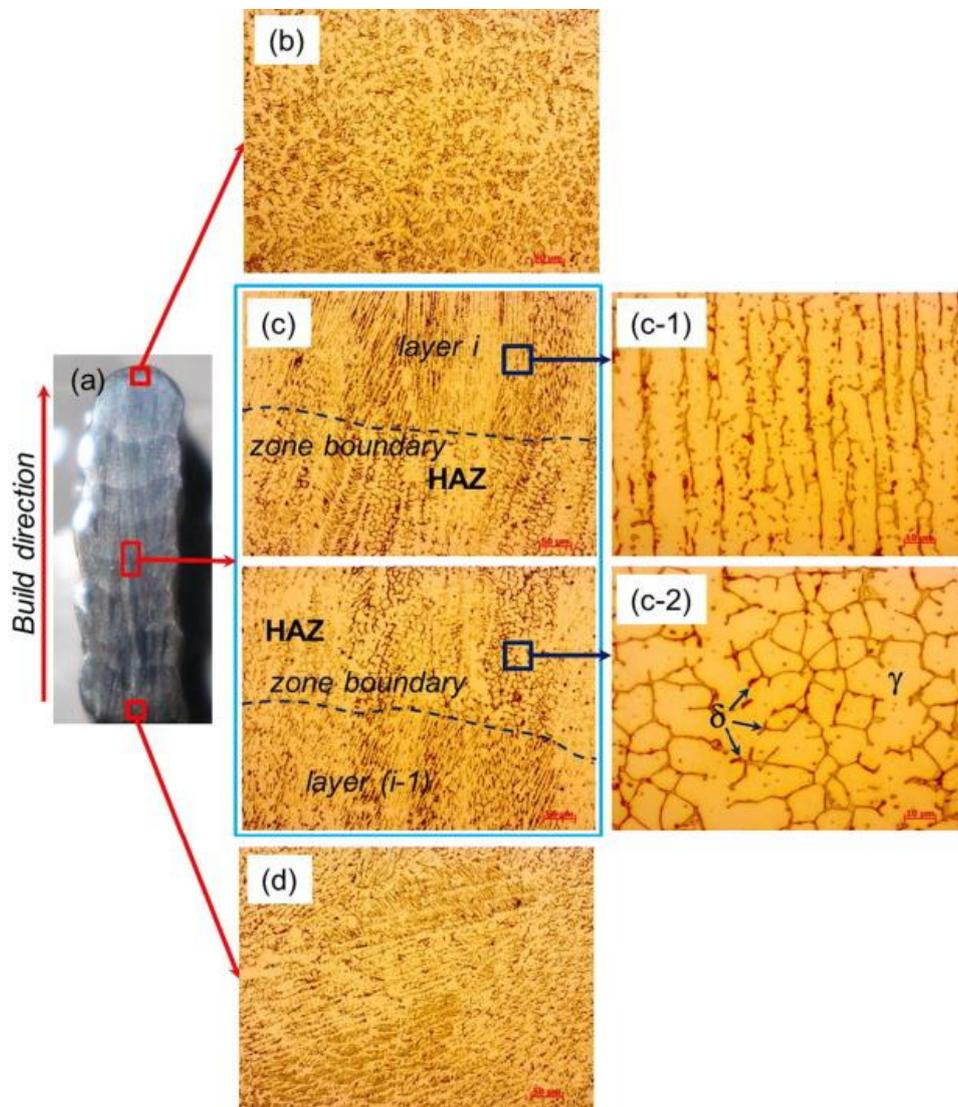


Figura 45. Microstruttura in varie zone del campione di acciaio 308L: a) struttura della sezione trasversale; b) regione superiore; c) regione centrale; d) regione inferiore; c1), c2) immagini a ingrandimento superiore del layer i e della ZTA [26].

La regione inferiore (figura 45d) rileva la presenza di dendriti colonnari che crescono lungo diverse direzioni; la microstruttura osservata in questa zona è anche molto fine poiché il calore viene smaltito molto velocemente dal substrato che si trova a temperatura ambiente, e ciò determina elevate velocità di raffreddamento.

La regione centrale del campione (figura 45c) presenta delle dendriti colonnari che si allungano nella direzione di costruzione del componente. In questa zona, il materiale dello strato precedentemente depositato (indicato con i-1) viene nuovamente fuso dal calore dello strato successivo (indicato con i), generando grani equiassici nella zona termicamente alterata (HAZ) situata tra due strati adiacenti. La microstruttura nelle regioni centrali è più grossolana rispetto a quella delle regioni inferiori a causa del più lento smaltimento del calore.

Infine, la regione superiore, essendo a contatto diretto con l'aria, è composta da fini grani equiassici diversamente orientati (figura 45b) [26].

### 3.4 Effetto della velocità di raffreddamento e della temperatura del melt pool sulla microstruttura

Mohammad H. et al. [27] hanno analizzato l'effetto della velocità di raffreddamento e della temperatura del *melt pool* sulla microstruttura finale di un componente di acciaio 316L realizzato tramite Laser Additive Manufacturing (LAM).

Per studiare l'effetto combinato della velocità di raffreddamento e della temperatura del *melt pool*, sono stati realizzati un set di campioni utilizzando diversi parametri di processo (tabella 7).

Sample No.	(W)	Laser power	Travel Speed (mm/ min)	Powder Feed Rate (g/ min)
A1	1031		225	4.5
A2	917		200	4.0
A3	802		175	3.5
A4	688		150	3.0
A5	573		125	2.5

Tabella 7. Parametri di processo utilizzati nella realizzazione dei vari campioni [27].

Di seguito vengono riportati i valori di velocità di raffreddamento e temperatura del melt pool ottenuti per i diversi campioni:

Sample no.	Average cooling rate (°C/s)	Average melt pool temperature (°C)
A1	505	1440
A2	518	1510
A3	511	1576
A4	426	1621
A5	712	1683

Tabella 8. Velocità di raffreddamento e temperatura del melt pool rilevate nei vari campioni [27].

La figura 46 riporta le microstrutture dei diversi campioni. Si può notare come i campioni A1-A3 presentano una microstruttura molto simile, caratterizzata da una zona colonnare iniziale, all'interfaccia del substrato, e una zona cellulare al centro del campione. Inoltre, è stato riscontrato che anche le dimensioni dei grani sono simili per i campioni A1-A3. Come si può notare della tabella 8, i campioni A1-A3 presentano un'identica velocità di raffreddamento ma una diversa temperatura del *melt pool* [27].

Il campione A4 presenta invece una maggiore regione colonnare e una minore frazione di zone cellulari rispetto A1-A3; ciò è dovuto a una minore velocità di raffreddamento. Una velocità di raffreddamento più bassa fornisce più tempo per la crescita di grani colonnari, rendendo più difficile l'ulteriore nucleazione di grani equiassici. Inoltre, una maggiore temperatura del melt pool riscontrata nel campione A4, riduce ulteriormente la tendenza a formare dei grani equiassici [27].

Il campione A5 presenta la più alta frazione di regioni cellulari tra tutti i campioni a causa della maggiore velocità di raffreddamento. I grani equiassici, riscontrati nel campione A5, presentano però delle dimensioni maggiori rispetto a quelli individuati nel campione A4. Ciò è dovuto a una maggiore temperatura del *melt pool* nel campione A5 rispetto al campione A4. Per i grani equiassici risulta più difficile crescere in presenza di un'elevata temperatura del *melt pool* poiché i grani più piccoli, a causa delle alte temperature, rifondono. Pertanto, nel campione A5 sopravvivono soli i grani più grossi. Inoltre, a causa della minore presenza di regioni colonnari nel campione A5 che limitano la crescita dei grani equiassici, i grani equiassici possono crescere rapidamente [27].

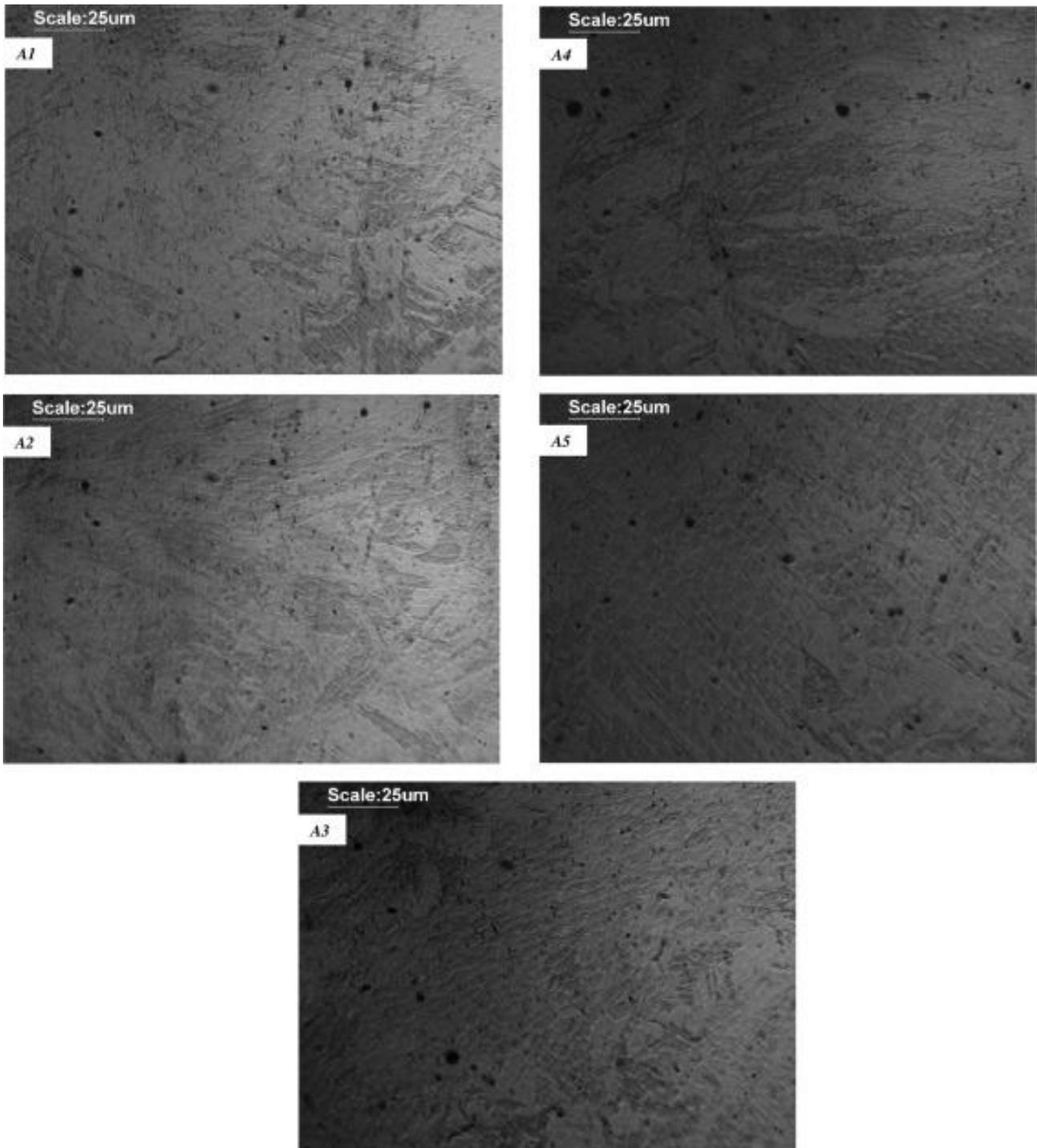


Figura 46. Microstrutture ottenute con diversi parametri di processo [27].

Si è visto che il parametro che ha una maggiore influenza sull'evoluzione microstrutturale è la velocità di raffreddamento. Inoltre, è stato anche osservato che la velocità di scansione del laser è il parametro di processo che ha un maggior effetto sulla velocità di solidificazione rispetto alla potenza del laser e alla velocità di alimentazione delle polveri. Per questo motivo sono stati condotti altri esperimento modificando la velocità di scansione del laser, mantenendo costante la potenza del laser e la velocità di alimentazione della polvere (tabella 9):

Sample no.	Laser power (W)	Travel speed (mm/min)	Powder feed rate (g/min)	Effective energy (J/mm <sup>2</sup> )	Powder deposition density (g/min)
<i>B1</i>	700	25	4.0	672	0.064
<i>B2</i>		50		336	0.032
<i>B3</i>		100		168	0.016
<i>B4</i>		200		84	0.008

Tabella 9. Parametri di processo impiegati per la realizzazione dei campioni [27].

Di seguito vengono riportate le velocità di raffreddamento ottenute e la loro influenza sulla microstruttura:

Sample no.	Average cooling rate (°C/s)	Average melt pool temperature (°C)
<i>B1</i>	22	2053
<i>B2</i>	39	1630
<i>B3</i>	248	1434
<i>B4</i>	764	1153

Tabella 10. Velocità di raffreddamento e temperatura nel melt pool rilevate nei vari campioni [27].

Le microstrutture visibili nella figura 47, sono costituite prevalentemente da due regioni: le regioni più chiare rappresentano l'austenite, mentre le regioni più scure indicano la presenza di ferrite  $\delta$ .

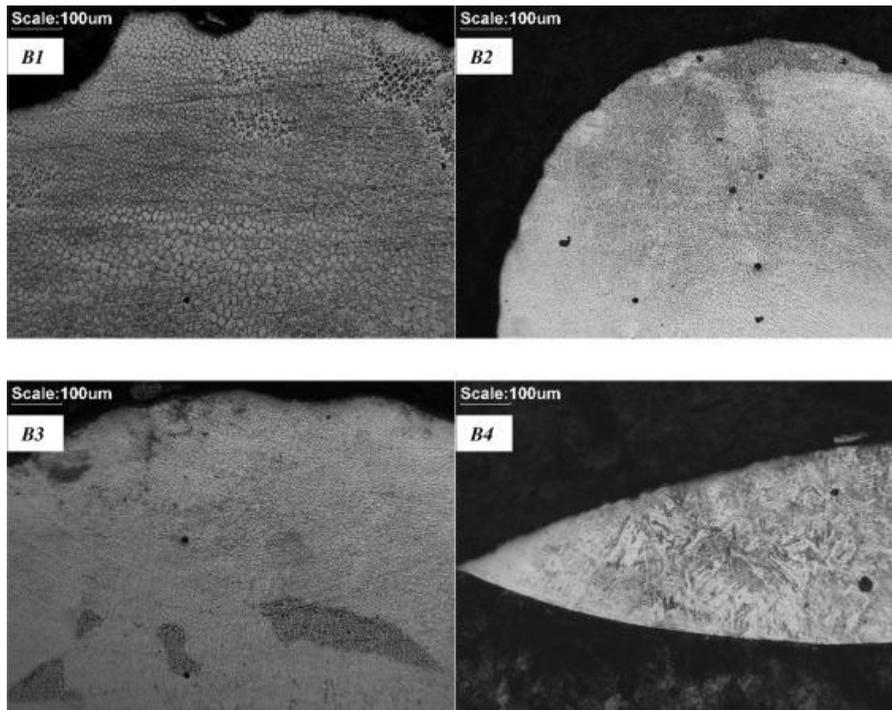


Figura 47. Diverse microstrutture ottenute in funzione delle velocità di raffreddamento [27].

Si osserva che al diminuire della velocità di raffreddamento, diminuisce anche la percentuale di ferrite visibile nelle microstrutture a causa del minor tempo disponibile per la formazione di ferrite. Inoltre, il campione A4, che presenta di gran lunga la più alta velocità di raffreddamento, presenta una microstruttura aghiforme che indica la formazione di martensite durante la solidificazione. La presenza di martensite è stata confermata in seguito a delle prove di microdurezza eseguite sui campioni (tabella 11).

Sample no.	Hardness (HV1000)	Average cooling rate ((°C/s))
<i>B1</i>	150.5	22
<i>B2</i>	150.5	39
<i>B3</i>	153.3	248
<i>B4</i>	368.0	764

Tabella 11. Valori di durezza riscontrati nei campioni [27].

### 3.5 Proprietà meccaniche

A causa della particolare microstruttura che può essere ottenuta con i processi additivi, gli acciai inossidabili austenitici presentano delle proprietà meccaniche differenti da quelle riscontrate negli stessi acciai ottenuti con le tradizionali tecnologie.

Le proprietà meccaniche possono essere considerate uno dei principali indicatori della qualità di un processo AM. La durezza e le proprietà di trazione sono, infatti, spesso utilizzate come indicatori chiave per la valutazione dei componenti AM [37].

In letteratura si trovano numerosi studi in cui il carico di snervamento ( $\sigma_y$ , YS) e il carico massimo (UTS) di un acciaio inossidabile austenitico sono maggiori rispetto a quelli dello stesso prodotto ottenuto tramite tecniche convenzionali; anche se, in alcuni casi, si è osservato una diminuzione della duttilità e dell'allungamento a rottura.

Le ragioni di queste migliori proprietà meccaniche sono la ridotta dimensione dei grani e delle dendriti, la presenza di ferrite  $\delta$  e la presenza di una fitta rete di dislocazioni. Questi fattori, insieme alla presenza di vuoti e porosità, possono anche spiegare i bassi valori di duttilità [37]. Per quanto riguarda il rafforzamento legato all'affinamento della microstruttura, Yan et al. [36], hanno suggerito che per le parti prodotte tramite AM esiste un effetto di rinforzo di tipo Hall-Petch che collega però il carico di snervamento alle dimensioni delle sottostrutture cellulari anziché alle dimensioni del grano effettivo.

Tuttavia, negli ultimi anni, l'ottimizzazione dei parametri di processo delle diverse tecnologie di fabbricazione additiva, ha consentito la possibilità di ottenere componenti di elevata qualità e di densità prossima al 100% in cui, oltre a un aumento delle proprietà resistenziali, si è riscontrato un incremento di duttilità e allungamento a rottura.

La sorprendente combinazione di resistenza e duttilità riscontrata nell'acciaio 316L è un notevole risultato per l'additive manufacturing, considerando che molti metodi tradizionali di rinforzo degli acciai (laminazione a freddo, forgiatura) vanno a scapito della duttilità [30].

#### 3.5.1 Proprietà meccaniche di trazione

Bassem Barkia et al. [30] hanno analizzato le cause che determinano un aumento della resistenza a trazione e della duttilità di un componente di acciaio 316L realizzato tramite LENS.

Nel loro studio, due barre rettangolari (figura 48) di dimensioni 70x30x30 mm e 30x30x70 mm sono state realizzate utilizzando i parametri di processo riportati nella seguente tabella:

Processing parameters	Laser power (W)	Travel speed (mm/s)	Layer thickness (mm)	Hatch spacing (mm)	Powder flow rate (g/min)
Vertical & horizontal bars	600	6.35	0.40	0.60	6

Tabella 12. Parametri di processo [30].

Per studiare la resistenza a trazione dei componenti *as-built*, dalle barre precedentemente prodotte, sono stati ottenuti due provini: uno presenta l'asse di trazione perpendicolare alla direzione di costruzione e l'altro presenta l'asse di trazione perpendicolare alla direzione di scansione del laser [30].

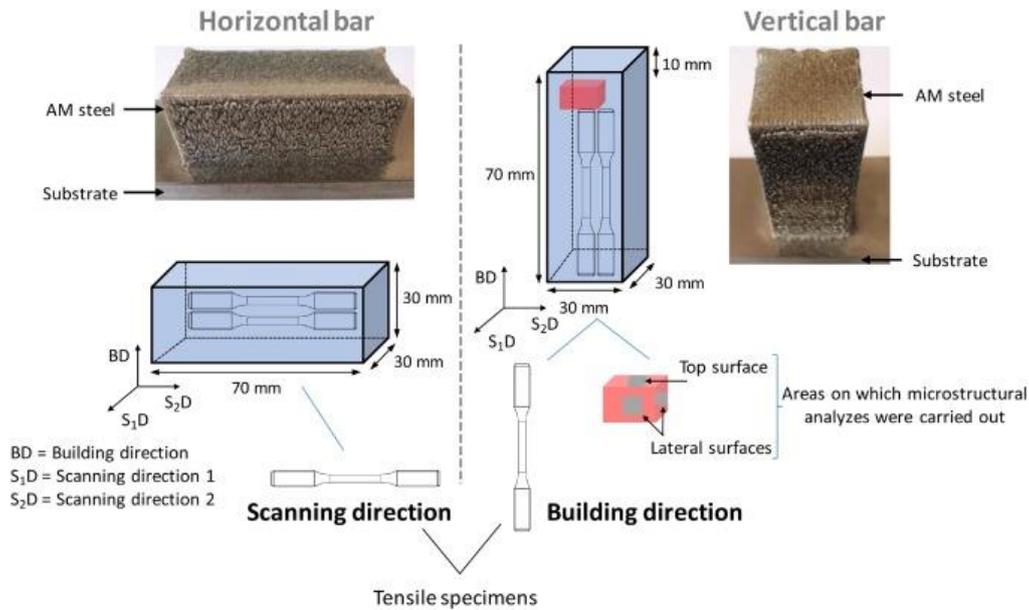


Figura 48. Schema dei provini costruiti orizzontalmente e verticalmente [30].

Per valutare eventuali anisotropie delle proprietà meccaniche, le prove di trazione sono state eseguite lungo la direzione di costruzione e lungo la direzione di scansione del laser. I risultati ottenuti evidenziano che la direzione di applicazione del carico ha lievi effetti sulle proprietà meccaniche: in particolare, il carico di snervamento varia dello 0,2 % (da  $378 \pm 3$  a  $440 \pm 5$  Mpa) e l'allungamento a rottura passa da  $54,5\% \pm 1\%$  a  $51,5\% \pm 0,8\%$ ) [30].

	Yield strength (MPa)	Elongation to failure (%)
<b>Building direction</b>	$378 \pm 3$	$54.5 \pm 1$
<b>Scanning direction</b>	$440 \pm 5$	$51.5 \pm 0.8$

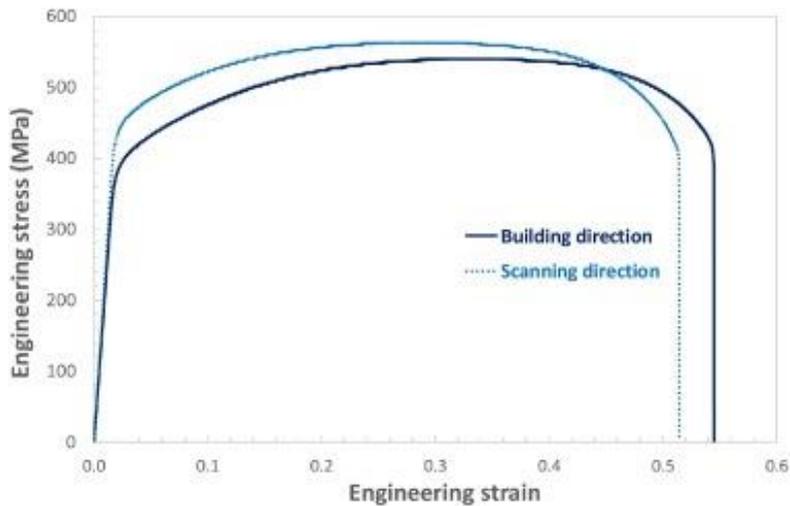


Figura 49. Curva sforzo-deformazione dell'acciaio 316L prodotto tramite LENS [30].

I test di trazione hanno evidenziato quindi, che l'acciaio 316L prodotto tramite LENS presenta una maggiore resistenza allo snervamento rispetto all'acciaio inossidabile 316L prodotto con le convenzionali tecnologie, senza sacrificare la sua duttilità (come visibile dalla figura 50). In particolare, la tensione di snervamento del campione as-built 316L è di  $440 \pm 5$  Mpa rispetto ai 170 Mpa [31] dell'acciaio 316L *as-wrought* [30].

I principali fattori che hanno contribuito a migliorare la resistenza allo snervamento sono: la presenza di una microstruttura prevalentemente a grana fine, l'elevata densità di dislocazioni, la presenza di nano-inclusioni [30].

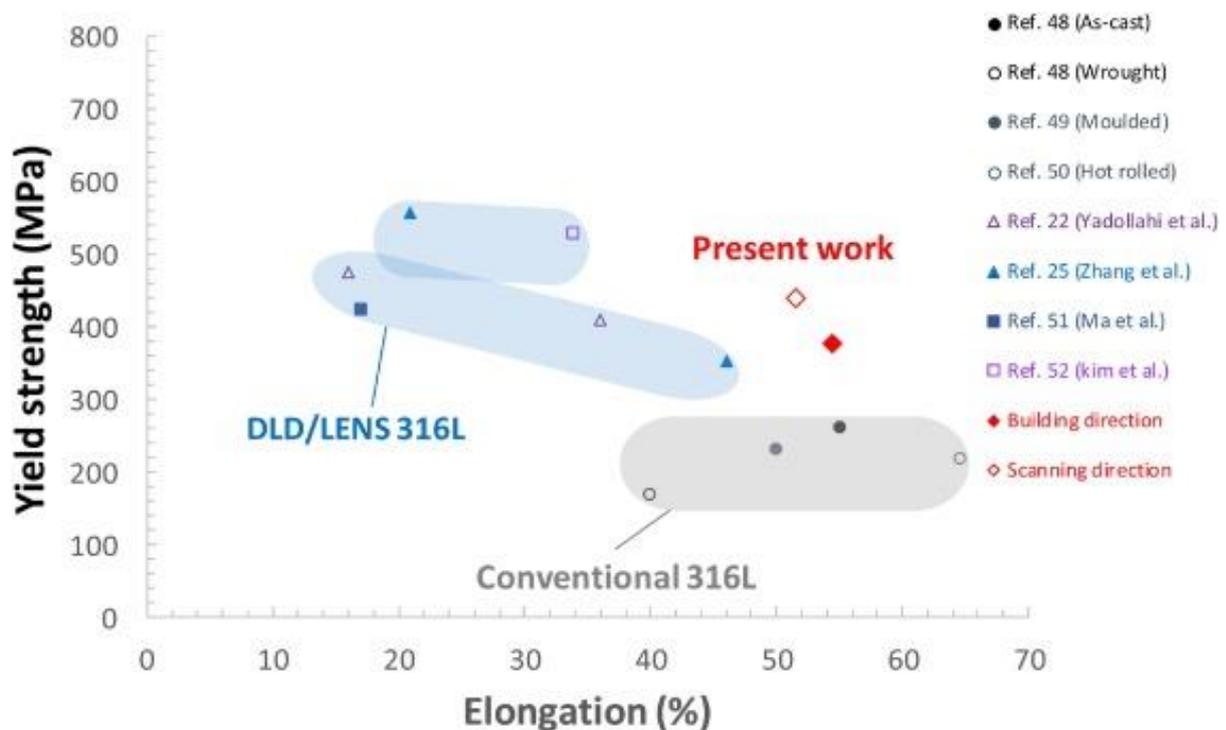


Figura 50. Valori di carico di snervamento e allungamento a rottura trovati in letteratura per l'acciaio 316L [30].

Analizzando le morfologie delle superfici di frattura del campione 316L as-built nella direzione di costruzione e di scansione, sono state riscontrate prevalentemente le caratteristiche tipiche di una frattura duttile, ovvero la frattura si è sviluppata attraverso crescita e coalescenza di microvuoti (figura 51b); le “fossette” (*dimples*) presentano delle dimensioni di pochi micron. In alcuni casi sono state anche riscontrate tracce di frattura fragile; in alcune zone, infatti, sono state riscontrate delle fessurazioni secondarie probabilmente favorite della presenza di nano-inclusioni (figura 51c) [30].

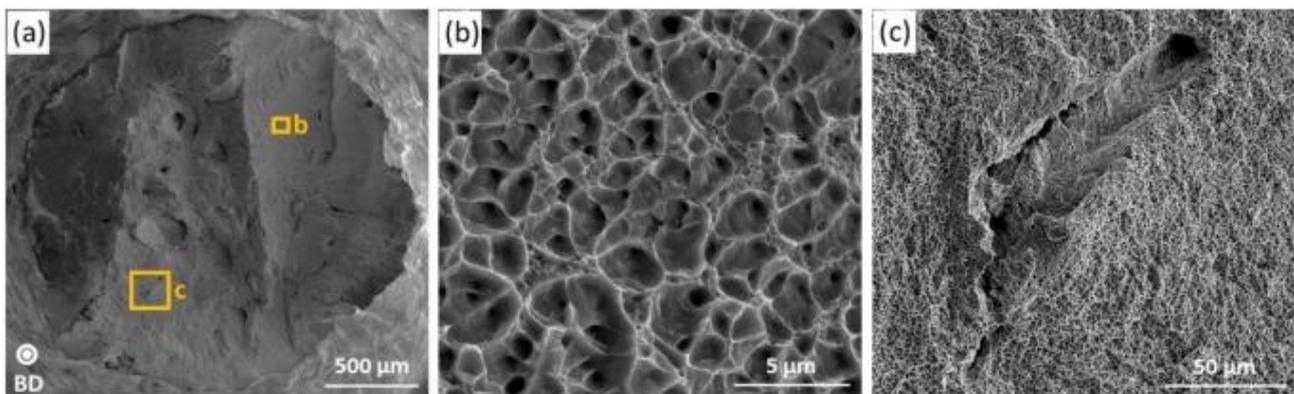


Figura 51. Frattografie SEM del campione 316L dopo prova di trazione lungo la direzione di costruzione: a) vista a basso ingrandimento; b) tipica frattura duttile; c) presenza di fessurazioni secondarie [30].

Molto spesso, all'interno delle fossette, si osservano delle particelle sferiche di seconda fase di dimensioni nanometriche, indicate dalle freccette nere in figura 52. L'analisi compositiva della superficie di frattura ha rilevato che le particelle osservate risultano ricche di O, Si e Mn (figura 53), quindi sono state classificate come nano-inclusioni uguali a quelle descritte in precedenza [21], [18].

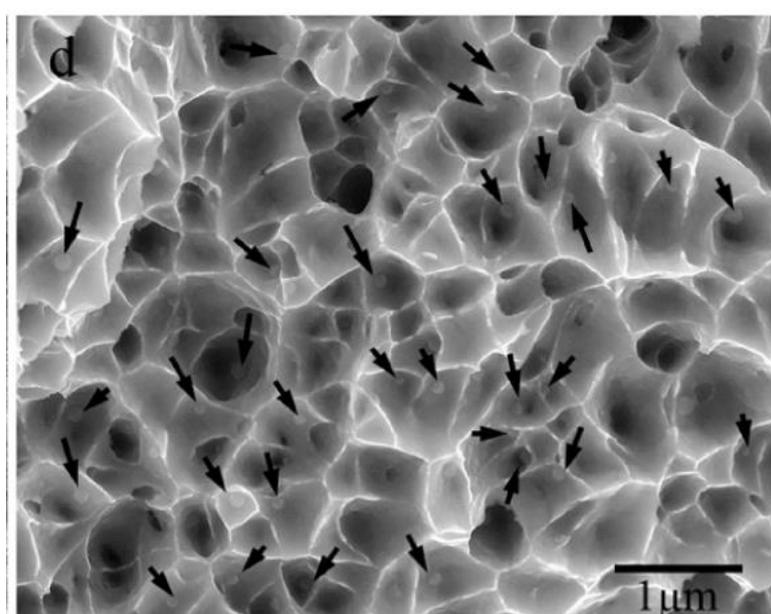


Figura 52. Presenza di particelle sferiche all'interno delle fossette [21].

Un'attenta ispezione delle fossette ha rilevato che la formazione dei vuoti è prevalentemente causata dalla decoesione delle interfacce tra la matrice metallica e le nanoinclusioni [18].

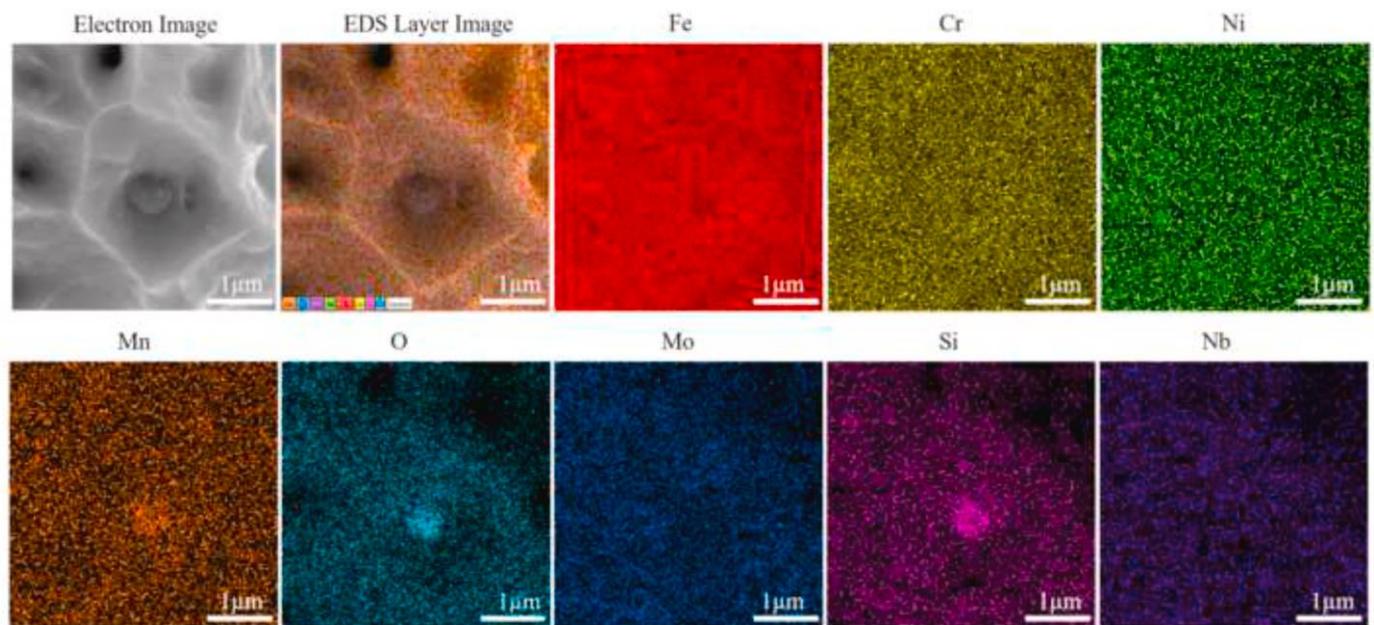


Figura 53. Analisi EDS della superficie di frattura [18].

Precedenti studi effettuati su campioni di acciaio 316L prodotti tramite LENS, hanno evidenziato una migliore resistenza allo snervamento ma una minore duttilità. Lo scarso allungamento a rottura riscontrato nei lavori di Zhang e Ziętała ([32], [24]) è attribuito alla presenza di difetti di costruzione, come ad esempio porosità e mancanza di fusione tra uno strato il successivo.

L'allungamento a rottura nella direzione di costruzione ottenuto nel lavoro di Bassem Barkia et al. [30] è molto più elevato rispetto a quello ottenuto nello studio di Zhang et al. (54,5% rispetto al 21%). Al fine di comprendere le cause di questo comportamento, è stata eseguita un'analisi TEM sul campione 316L durante la prova di trazione in modo tale da determinare i meccanismi di deformazione plastica.

Le immagini TEM hanno rilevato la presenza di numerosi geminati (figura 54) che non erano presenti nel campione as-built; ciò suggerisce che il campione ha subito una deformazione per geminazione [30].

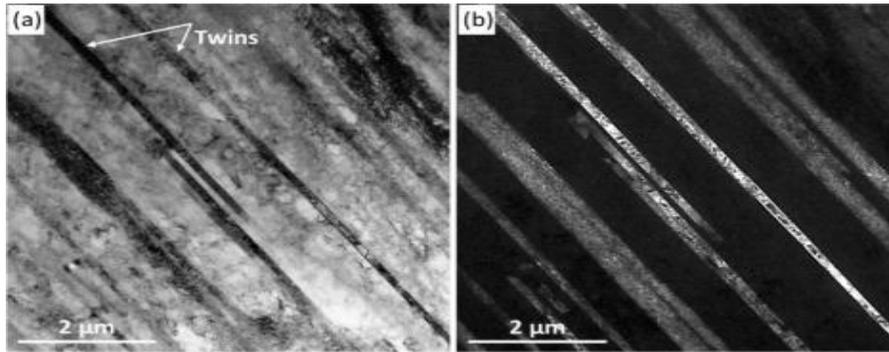


Figura 54. Micrografie TEM che rilevano l'alta densità di geminati riscontrati nel campione 316L durante la prova di trazione [30].

Probabilmente la deformazione per geminazione, riscontrata nel 316L durante la prova di trazione, può essere correlata all'energia di impilamento (*stacking-fault energy* (SFE)).

Le immagini TEM dell'acciaio 316L *as-built* hanno evidenziato la presenza di difetti di impilamento (figura 55), ciò suggerisce che il componente *as-built* possiede un valore relativamente basso di SFE. Inoltre, è ben noto che un basso valore di SFE promuove la deformazione per geminazione a scapito della deformazione per scorrimento [19]. La presenza di geminati contribuisce ad aumentare la resistenza del materiale in quanto, i bordi degli stessi geminati, rappresentano un ostacolo per il movimento delle dislocazioni [30]. Inoltre, la geminazione induce una rotazione di una parte del cristallo determinando sia una maggiore deformazione plastica e sia una variazione dell'orientamento del cristallo rendendo possibili ulteriori meccanismi di deformazione per scorrimento delle dislocazioni che precedentemente non erano attivi.

Si ritiene quindi che la deformazione per geminazione sia la principale causa della buona combinazione tra resistenza e duttilità riscontrata nei campioni prodotti additivamente [30], [34].

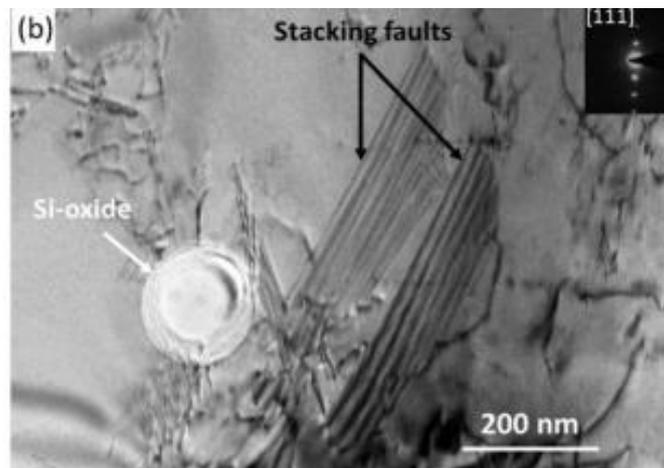


Figura 55. Micrografia TEM che evidenzia la presenza di difetti di impilamento e inclusioni [30].

Come visto in precedenza, un fattore che influenza notevolmente le proprietà di trazione dei componenti realizzati tramite fabbricazione additiva è la direzione di costruzione.

In letteratura si trovano numerosi studi in cui i campioni costruiti orizzontalmente presentano delle proprietà meccaniche differenti rispetto a quelli costruiti verticalmente [37].

Guo et al. [38] hanno rilevato che i campioni costruiti orizzontalmente presentano delle migliori proprietà meccaniche (carico di snervamento, carico massimo di rottura e allungamento a rottura) (tabella 13); Gli autori hanno attribuito questo comportamento ai migliori legami metallurgici di questi campioni lungo la direzione di trazione. In particolare, i campioni costruiti orizzontalmente possiedono almeno uno strato in cui la direzione di deposizione è parallela alla direzione di applicazione del carico; le ormai consolidate tracce di scansione depositate lungo la direzione parallela alla direzione di trazione agiscono, infatti, come delle fibre che rinforzano il materiale durante la prova di trazione [38]. Viceversa, i campioni costruiti verticalmente potrebbero contenere alcuni difetti critici perpendicolari alla direzione di trazione (fusione incompleta tra i vari strati) che possono essere deleteri durante la prova di trazione [37]. Inoltre, come osservato dall'analisi delle microstrutture, i campioni verticali presentano la maggior parte dei grani allungati nella direzione di costruzione; quando il campione viene sollecitato con un carico parallelo alla direzione di costruzione, le dislocazioni trovano meno barriere (bordi di grano) e ciò si traduce in una resistenza inferiore [81].

Risultati analoghi sono stati confermati anche da Ziętala et al. [24] e Zhang et al. [32], che hanno confermato più alti carichi di snervamento e carichi massimi nei campioni costruiti orizzontalmente; tuttavia, questi autori hanno osservato un allungamento a rottura maggiore nei campioni costruiti verticalmente. Il maggiore allungamento riscontrato è stato attribuito da Zhang et al. alla migliore duttilità determinata dalla presenza di grani allungati nella direzione di costruzione [32].

<b>P (W)</b>	<b>v (mm/s)</b>	<b>Direzione di costruzione</b>	<b>YS (MPa)</b>	<b>UTS (MPa)</b>	<b><math>\epsilon</math> (%)</b>	<b>Rif.</b>
2000	8.3	V	479	703	46	24
2000	8.3	H	576	776	33	24
400	15	V	352	536	46	32
400	15	H	558	639	21	32
Laminato a caldo			360	625	69	37

Tabella 13. Proprietà meccaniche in funzione della direzione di costruzione: H (orizzontale), V (verticale) e confronto con il campione laminato a caldo [38].

Yang et al. [39] hanno analizzato le proprietà di trazione di un campione di geometria complessa (figura 56) realizzato tramite AM. Anche in questo caso le proprietà di trazione lungo la direzione di costruzione (verticale) sono risultate inferiori rispetto a quelle ottenute lungo la direzione trasversale (orizzontale) (tabella 14) [37].

P (W)	v (mm/s)	Direzione di costruzione	YS (MPa)	UTS (MPa)	$\epsilon$ (%)	Rif.
360	16	H	538-552	690-703	35-38	84
360	16	V	448-455	545-634	4-25	84

Tabella 14. Proprietà meccaniche in funzione della diversa direzione di costruzione [39].

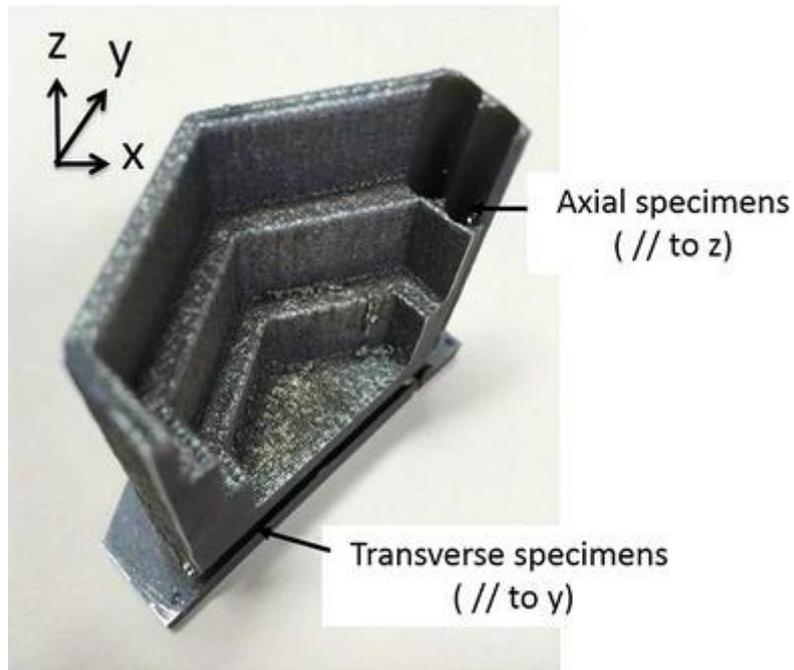


Figura 56. Campione di geometria complessa realizzato tramite DED [39].

In questo caso, tuttavia, nei campioni verticali si è riscontrato un allungamento a rottura drasticamente inferiore, ciò è stato attribuito al fenomeno di delaminazione chiaramente rilevabile osservando le superfici di frattura (figura 57).

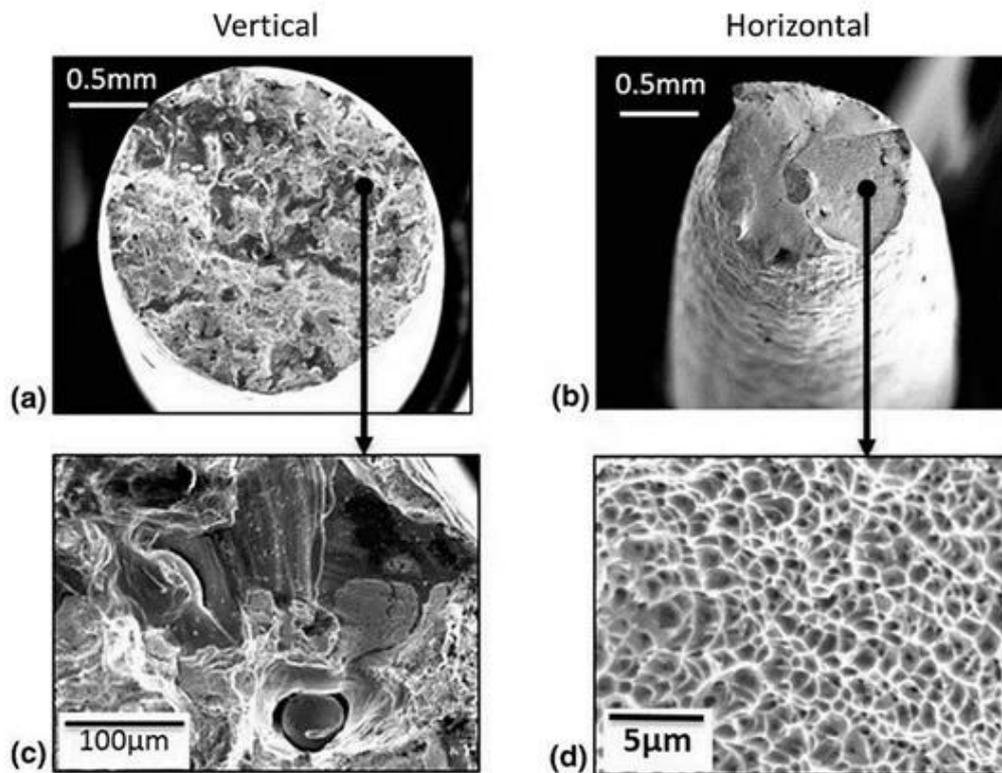


Figura 57. Micrografie SEM della superficie di frattura durante la prova di trazione: a), c) campione verticale; b), d) campione orizzontale [37].

Il campione verticale presenta una strizione estremamente ridotta, inoltre la superficie di frattura presenta alcune caratteristiche, come particelle non fuse e aree lisce, che indicano una fusione incompleta durante il processo di costruzione. Al contrario, il campione orizzontale, presenta un'evidente strizione e risulta inoltre evidente la tipica superficie di frattura duttile caratterizzata da sottili fossette (*dimples*) [37].

### 3.5.2 Durezza

Così come visto per la resistenza a trazione, anche la durezza degli acciai inossidabili austenitici ottenuti tramite fabbricazione additiva è superiore a quella misurata negli stessi acciai ottenuti con le tradizionali tecnologie.

Zietala et al. [24], per valutare eventuali anisotropie, hanno misurato la microdurezza, di un campione di acciaio 316L prodotto tramite LENS, sia nella direzione di costruzione sia nella direzione di scansione del laser. Il valore medio di microdurezza, ottenuto lungo la direzione di costruzione, è leggermente superiore rispetto a quello ottenuto nella direzione di scansione ( $289 \pm 16$  HV rispetto a  $272 \pm 35$  HV).

Invece, K. Saeidi et al. [22] in un campione di acciaio 316L prodotto tramite SLM hanno ottenuto una microdurezza di 325 HV; la maggiore microdurezza riscontrata nei campioni prodotti tramite SLM è legata principalmente alla presenza di una microstruttura più fine.

Comunque, in entrambi i processi, si sono ottenute microdurezze maggiori rispetto a quelle dell'acciaio 316L ricotto disponibile in commercio ( $\sim 215$ - $225$  HV [35]).

I maggiori valori di microdurezza ottenuti sono anche dovuti all'elevata concentrazione di dislocazioni negli acciai prodotti tramite additive manufacturing. Infatti, riscaldando i campioni ottenuti tramite AM a 800 °C per 6 minuti, a una diminuzione della concentrazione di dislocazioni, è corrisposto anche una diminuzione della microdurezza (da  $3,2 \pm 0,1$  GPa a  $2,2 \pm 0,2$  GPa); la microstruttura invece, non ha subito particolari trasformazioni durante il trattamento termico [28].

La figura 58 mostra la variazione dei valori di durezza in funzione della distanza dal substrato di un campione di acciaio 316L processato tramite WAAM (*wire arc additive manufacturing*).

Si nota che i maggiori valori di durezza si ottengono negli strati più vicini al substrato poiché, in queste zone si ha un maggior smaltimento del calore con conseguente formazione di una microstruttura più fine. I valori di durezza tendono progressivamente a diminuire in corrispondenza degli strati centrali a causa della presenza di una microstruttura più grossolana ottenuta in seguito alla ricristallizzazione.

La diminuzione della durezza nella parte superiore del pezzo probabilmente può essere dovuta alla presenza di una microstruttura irregolare (come esposto nella sezione 3.3) [25].

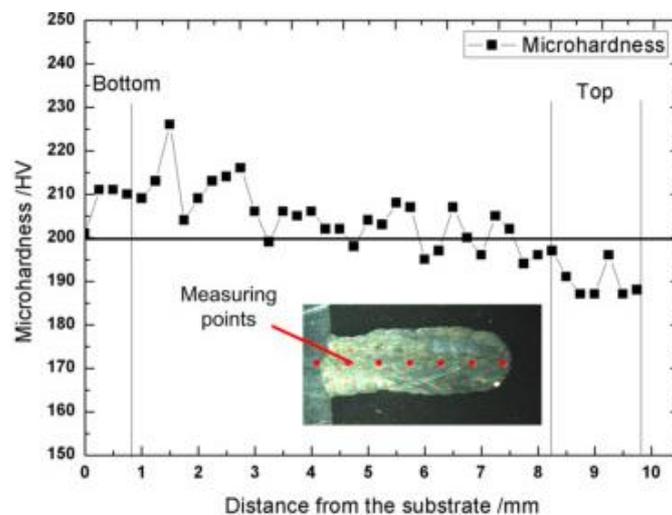


Figura 58. Valori di microdurezza in funzione dalla distanza dal substrato [25].

In letteratura, vi è un'ampia variazione per quanto riguarda le proprietà meccaniche dell'acciaio 316L realizzato tramite tecniche additive; ad esempio, per l'acciaio 316L realizzato tramite DED, si trovano valori di durezza che variano tra 190 e 370 HV, valori di carico massimo di rottura compresi tra 536 e 900 Mpa. Tuttavia, le variazioni maggiori si riscontrano per il carico di snervamento e l'allungamento a rottura, che variano rispettivamente da 300 a 610 Mpa e dal 4% a oltre il 46% [37].

Queste discrepanze sono generalmente dovute alle condizioni di costruzione impiegate nei vari processi, alla qualità della polvere di partenza, e alla direzione di costruzione (come discusso in precedenza) [37].

Di seguito si riporta come esempio l'influenza della potenza del laser sulla durezza, carico di snervamento, resistenza a trazione e allungamento a rottura (figura 59) [32].

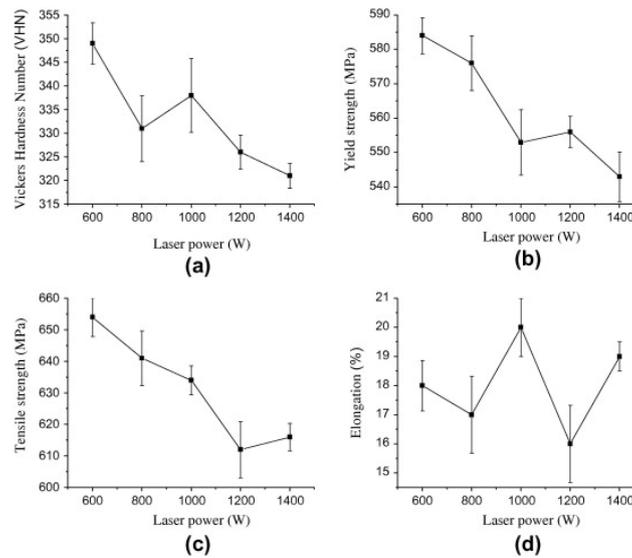


Figura 59. Effetto della potenza del laser sulle proprietà meccaniche [32].

Si nota che all'aumentare della potenza del laser, diminuiscono la durezza, il carico di snervamento e la resistenza a trazione. Questo comportamento è dovuto al fatto che a una maggiore potenza del laser corrisponde una minore velocità di solidificazione, con conseguente formazione di una struttura più grossolana.

Tuttavia, sembra che non ci sia un regolare andamento tra la potenza del laser e l'allungamento a rottura [32].

### 3.6 Trattamento termico

È noto che i campioni e i componenti *as-built* ottenuti tramite tecniche additive sono caratterizzati dalla presenza di elevate sollecitazioni residue dovute alla complessa storia termica a cui è sottoposto il materiale durante il processo costruttivo. Per questo motivo i componenti AM sono solitamente sottoposti a specifici post-trattamenti termici che consentono la riduzione delle tensioni residue e l'omogenizzazione della microstruttura [37].

Per quanto riguarda gli acciai inossidabili austenitici, i post-trattamenti termici più frequenti includono distensione e ricottura, anche se ad oggi, solo un piccolo numero di studi è stato condotto sull'effetto dei trattamenti termici sulle proprietà degli acciai inox austenitici.

K. Saedi et al [28] hanno analizzato l'evoluzione della microstruttura durante i successivi trattamenti termici di un acciaio inossidabile 316L prodotto tramite fabbricazione additiva.

I campioni ottenuti sono stati ricotti in forno a 800, 900, 1100, 1400 °C per 6 minuti e con una velocità di riscaldamento di circa 10 °C/min; successivamente i campioni sono stati lasciati raffreddare in forno. Per studi più dettagliati della microstruttura alcuni campioni sono stati riscaldati in forno a 800, 900, 1100 °C, per un tempo di permanenza più lungo (1 ora).

La figura 60a mostra l'analisi XRD dei campioni trattati termicamente a 800-1400 °C per 6 minuti.

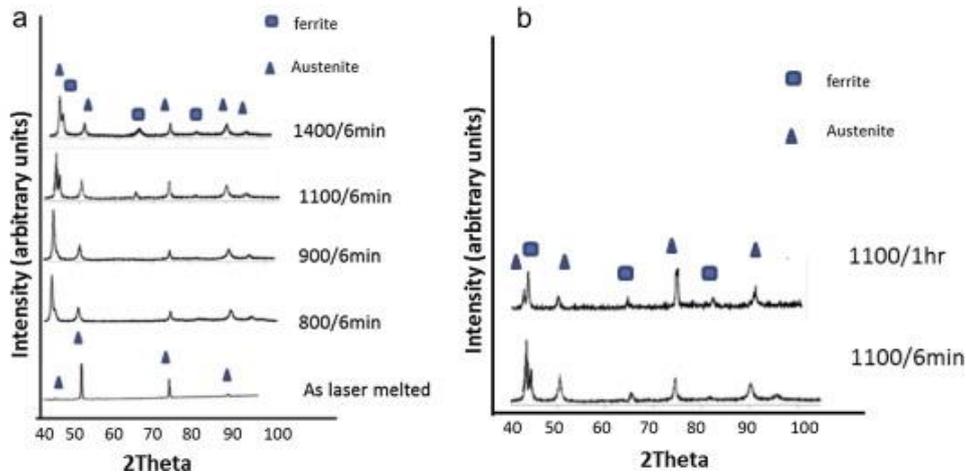


Figura 60. a) analisi XRD dei campioni durante i vari trattamenti termici; b) confronto tra i campioni ricotti a 1100 °C per 6 min e 1 h [28].

Nei campioni ricotti a 800 e 900 °C, l'analisi XRD ha rilevato la sola presenza di austenite; mentre dopo il trattamento termico a 1100 e 1400 °C è stata rilevata la presenza di una doppia fase austenite-ferrite.

La figura 60b mostra il confronto tra l'analisi XRD di un campione ricotto a 1100 °C per 6 minuti e quella di un campione ricotto, sempre a 1100 °C, ma per un tempo maggiore (1 ora); osservando il grafico non si nota nessuna significativa differenza tra i due campioni, ciò significa che la trasformazione da austenite ad austenite-ferrite avviene molto rapidamente.

La figura sottostante mostra l'immagine SEM del campione trattato termicamente a 800 °C per 6 minuti; risulta ancora osservabile una microstruttura cellulare, con le celle che presentano delle dimensioni di circa 0,5  $\mu\text{m}$ . Un leggero contrasto nella figura 61a indica però che le celle si assemblano fino a formare delle strutture cellulari più ampie (di circa 3-5  $\mu\text{m}$ ). La figura 61c mostra anche una minore concentrazione di dislocazioni rispetto a quelle osservate nel campione *as-built* (figura 38) [28].

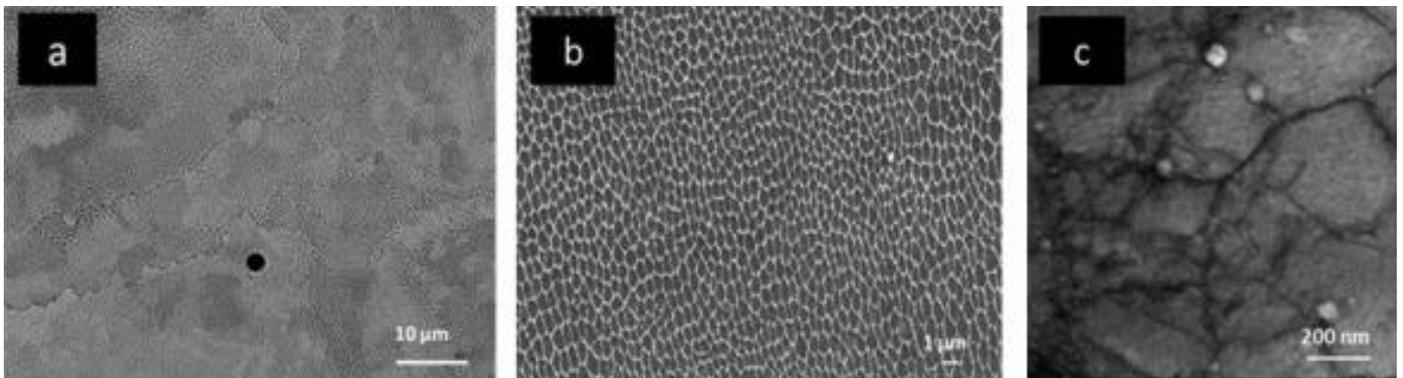


Figura 61. a) Immagine SEM a basso ingrandimento dopo trattamento termico a 800 °C per 6 minuti; b) immagine SEM a ingrandimento maggiore; c) immagine TEM [28].

La microstruttura dei campioni ricotti alla stessa temperatura per 1 ora non presenta significative differenze; la struttura cellulare e le dimensioni delle celle rimangono invariate, si osserva solo un'ulteriore riduzione della concentrazione di dislocazioni (figura 62) [28].

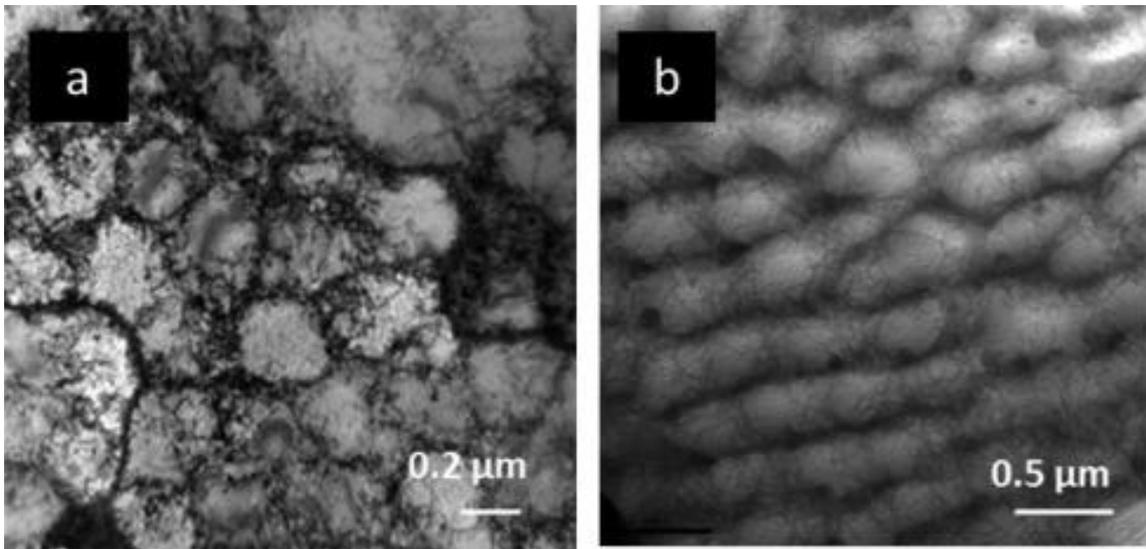


Figura 62. Confronto delle strutture cellulari nel materiale: a) acciaio 316L as-built; b) acciaio 316L trattato termicamente a 800 °C per 1 ora [28].

La struttura cellulare, osservata precedentemente, scompare con il trattamento termico a 900°C; all'immagine SEM risultano solo visibili le tracce della struttura cellulare osservata nella figura 61a (figura 63a,b). La figura 63c conferma la totale scomparsa della struttura cellulare rivelando solo la concentrazione delle dislocazioni [28].

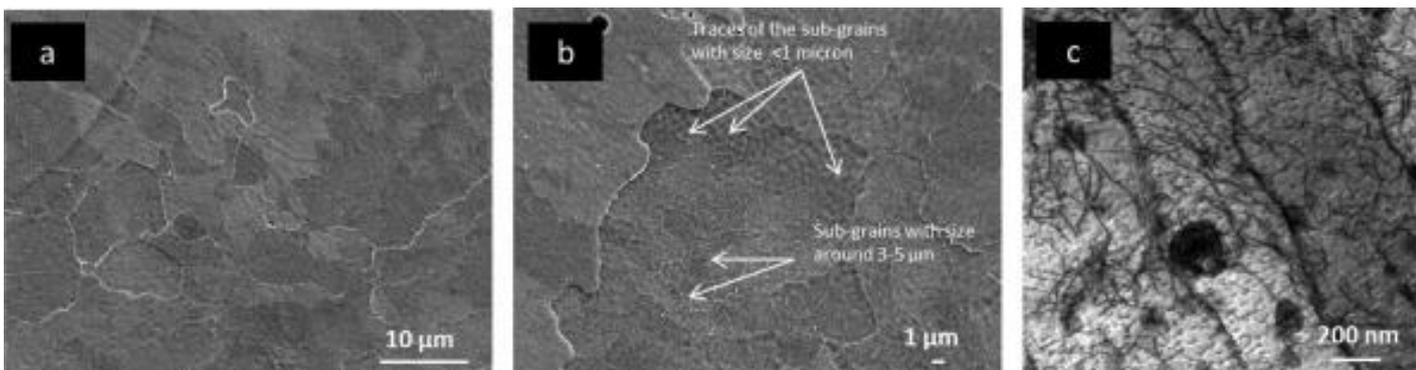


Figura 63. a) Immagine SEM a basso ingrandimento del campione trattato termicamente a 900 °C; b) immagine SEM a ingrandimento maggiore; c) immagine TEM [28].

Nel campione trattato termicamente a 1100 °C, si è osservata un'ulteriore fusione di grani non cellulari in grani più grandi. L'analisi EBSD ha confermato la coesistenza di austenite (rappresentata in verde nella figura 64) e ferrite (rappresentata in rosso nella figura 64).

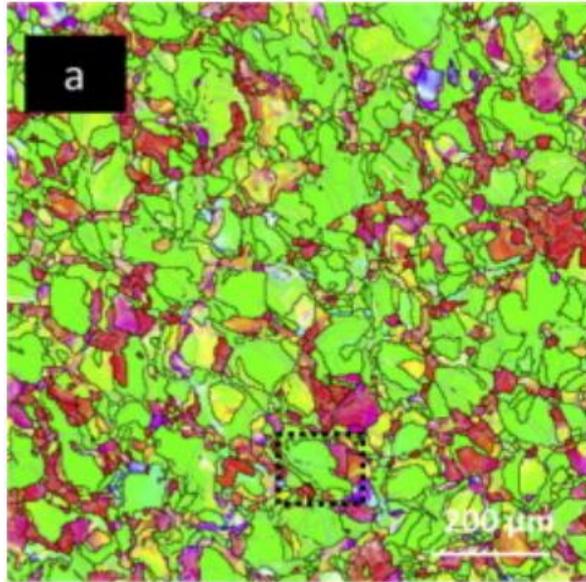


Figura 64. Mappa EBSD che mostra la distribuzione delle fasi nel campione trattato termicamente a 1100 °C [28].

Le immagini ottenute al microscopio elettronico a trasmissione hanno rivelato che la ferrite presenta una morfologia aghiforme all'interno della matrice di austenite (figura 65) [28].

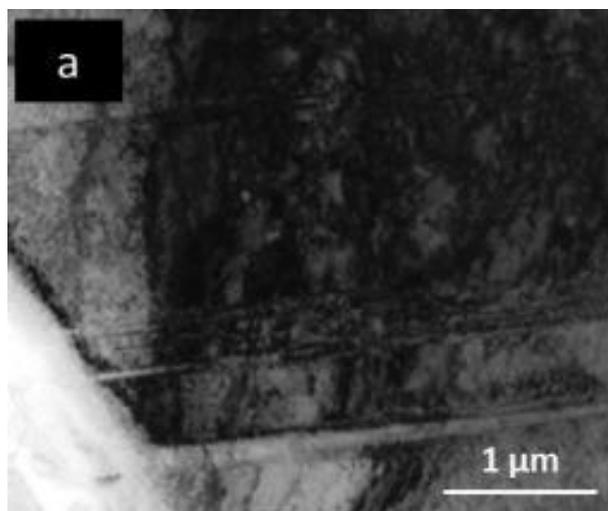


Figura 65. Micrografia TEM del campione trattato termicamente a 1100 °C per 1 ora che mostra la presenza di ferrite aghiforme all'interno dell'austenite [28].

Si può presumere che la ricristallizzazione e la parziale crescita dei grani si siano verificate a causa di una notevole quantità di energia “congelata” nell'acciaio as-built a causa del rapido raffreddamento avvenuto durante il processo costruttivo [28].

Il trattamento termico a 1400 °C ha portato a un'ulteriore evoluzione della microstruttura (figura 66); infatti, risulta visibile una significativa crescita dei grani e la presenza di geminati. La geminazione è un fenomeno sorprendente poiché di solito si verifica durante la ricottura degli acciai che sono stati precedentemente deformati, mentre l'acciaio 316L, ottenuto tramite

SLM, non è stato sottoposto ad alcuna lavorazione a freddo prima del trattamento termico di ricottura [28].

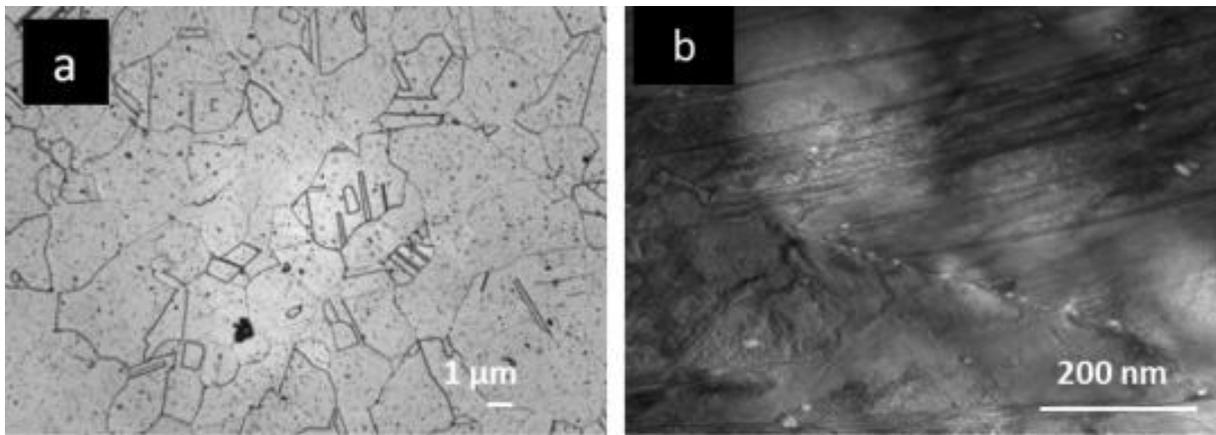


Figura 66. a) Immagini ottiche e b) STEM della microstruttura dell'acciaio 316L trattato termicamente a 1400 °C [28];

Una simile evoluzione della microstruttura durante la ricottura è stata anche osservata da Emre Tascioglu et al [29]. In questo lavoro un campione cilindrico di acciaio 316L di 15 mm di diametro e 50 mm di lunghezza, prodotto tramite SLM, è stato sottoposto a trattamento termico alle temperature di 600 (HT-1), 850 (HT-2) oppure 1100 °C (HT-3) per due ore e raffreddato in aria. La velocità di riscaldamento è di 10 °C/min per tutti e tre i trattamenti termici.

La figura 68 mostra le microstrutture (ottenute nel piano di costruzione) durante i vari trattamenti termici.

I bordi dei *melt pool* risultano facilmente individuabili nel campione *as-built*; inoltre, l'immagine SEM del campione *as-built* mostra una struttura cellulare.

In seguito al trattamento termico HT-1, i bordi dei *melt pool* risultano ancora facilmente individuabili e l'immagini SEM mostrano ancora la presenza di una struttura cellulare; ciò suggerisce un cambiamento quasi insignificante della microstruttura durante il trattamento termico HT-1, dovuto principalmente alla bassa temperatura a cui è stato eseguito il trattamento [29].

Nel campione sottoposto al trattamento termico HT-2, i confini dei *melt pool* risultano quasi indistinguibili al microscopio ottico, inoltre si nota la scomparsa delle strutture cellulari, come confermano anche l'immagini SEM.

Infine, durante il trattamento termico HT-3, si osserva la completa scomparsa dei *melt pool* e la completa formazione di grani ricristallizzati con struttura grossolana [29].

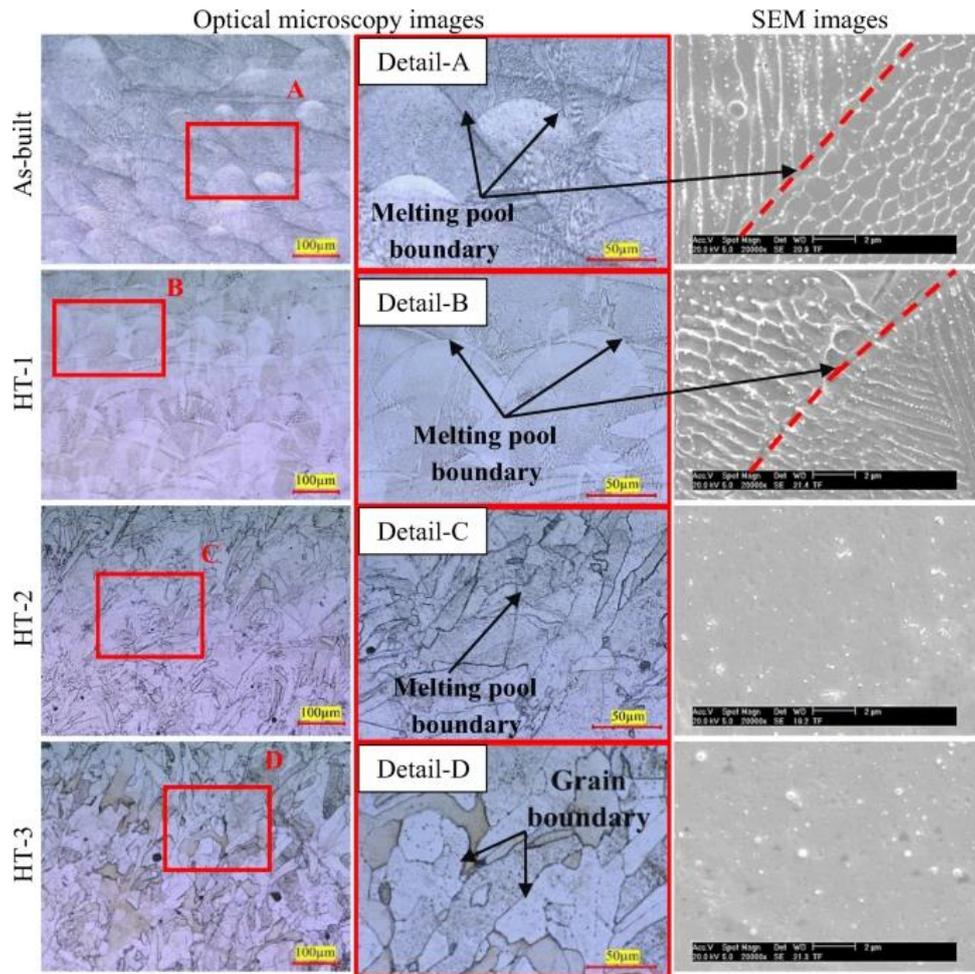


Figura 68. Microstrutture del campione as-built e dei campioni trattati termicamente (piano di costruzione) [29].

La figura 69 mostra invece l'evoluzione della microstruttura, nel piano di scansione, durante i trattamenti termici.

Anche in questo caso, l'effetto del trattamento termico HT-1 è piuttosto limitato, sono infatti facilmente individuabili i diversi percorsi di scansione del laser.

Con il trattamento termico HT-2 iniziano a formarsi nuovi grani e i percorsi di scansione del laser diventano quasi indistinguibili.

Infine, con il trattamento HT-3 i percorsi di scansione sono del tutto scomparsi e risultano completamente evidenti i bordi dei nuovi grani [29].

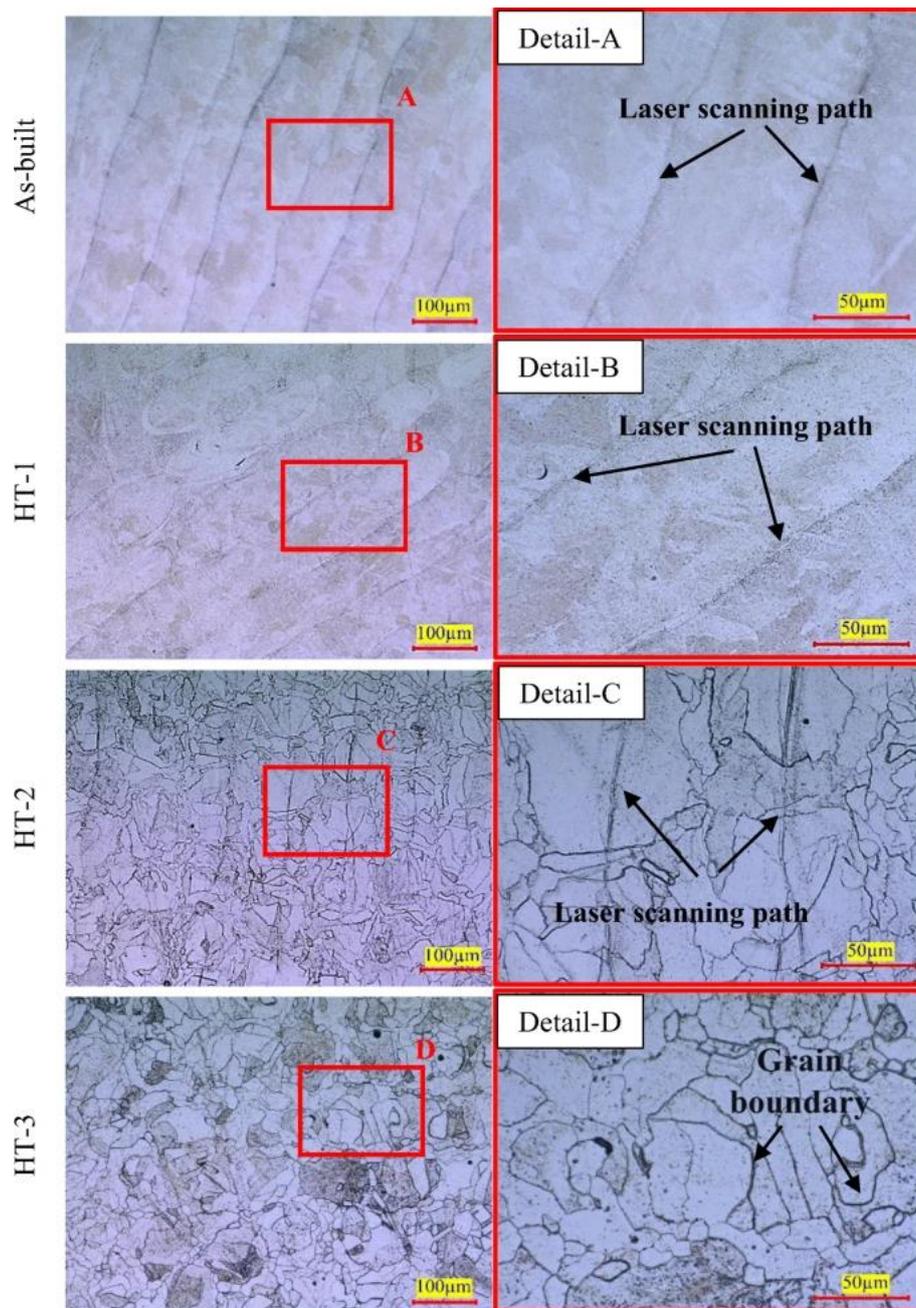


Figura 69. Microstruttura del campione as-built e dei campioni trattati termicamente (piano di scansione) [29].

Yan et al. [36] hanno analizzato gli effetti del trattamento termico di ricottura sulle nanoinclusioni di ossido ricche di Mn e Si (figura 70f) rilevate nella microstruttura del campione *as-built* (figura 70b). Le nanoinclusioni nel campione *as-built* sono state classificate come Rodonite ( $\text{MnSiO}_3$ ). In seguito a un riscaldamento a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  per 30 minuti, le particelle si ingrossano rapidamente (figura 70c); tuttavia dopo ricottura a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  per 1 ora, quasi tutte le particelle sferiche osservate precedentemente, vengono sostituite da particelle prismatiche, come risulta visibile in figura 70d,e. Tutte le particelle prismatiche risultano essere ricche di Mn e Cr (figura 70h) e sono state identificate come particelle di  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  (Spinello). Una particella prismatica è stata rilevata all'interno di una particella sferica (figura 70i); la particella prismatica come visto in precedenza risulta essere ricca di Cr e Mn, mentre il resto della particella sferica è ricca di Si; ciò sta ad indicare una conversione,

in situ, tra i due tipi di ossidi durante il trattamento termico post-processo. Poiché la transizione di fase dell'ossido si osserva tra 30 minuti e 1 ora, tutte le particelle di ossido prima del trattamento termico di 30 minuti sono considerate come  $MnSiO_3$  e tutte le particelle di ossido dopo 1 ora di trattamento termico vengono come  $MnCr_2O_4$ ; anche se non è da escludere la coesistenza in alcune zone di entrambi gli ossidi. Come risulta evidente nelle figure 70c,d entrambe le particelle di ossidi, posizionate in prossimità dei bordi di grano, possono agire come particelle bloccanti che ritardano il movimento dei bordi di grano stessi ritardando la crescita del grano durante il trattamento termico [36].

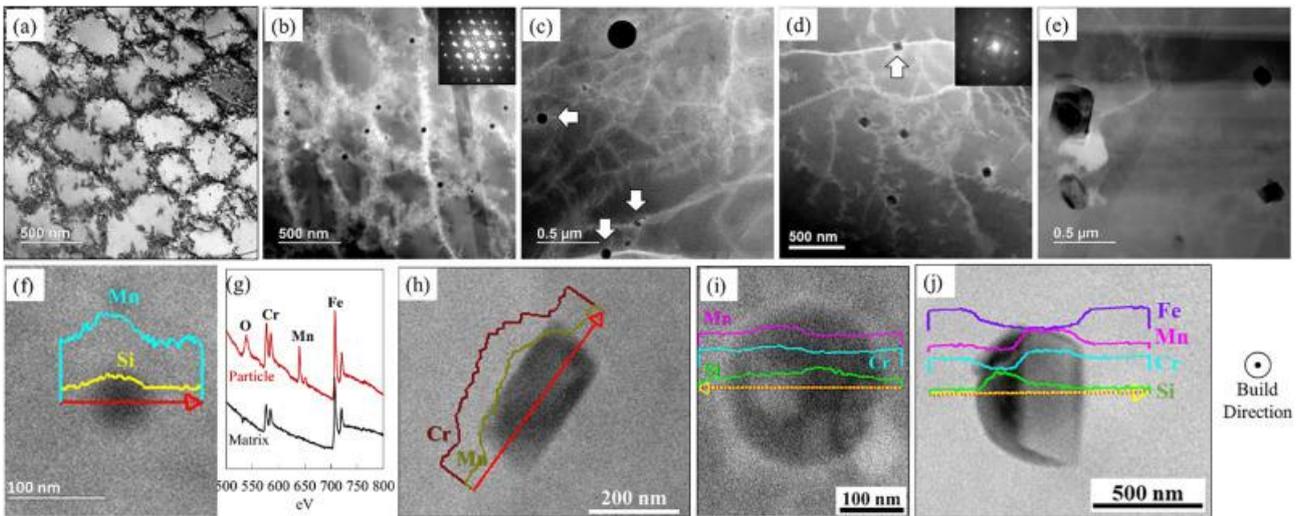


Figura 70. a) sottostruttura cellulare nel campione *as-built*; b) presenza di nanoinclusioni nel campione *as-built*; c) nanoinclusioni dopo trattamento termico a 1200°C per 30 min; d) particelle prismatiche riscontrate dopo trattamento termico a 1200°C per 1 h; e) particelle prismatiche dopo trattamento termico di 2 h; f) analisi EDX di una particella sferica nel campione *as-built*; g) spettro EELS delle nanoinclusioni nel campione *as-built*; h) analisi EDX di una particella prismatiche; i) analisi EDX di una particella prismatiche contenuta in una sferica; j) analisi EDX di una particella prismatiche dopo trattamento termico di 1 h [36].

Anche nel lavoro di Morrow et al. [90] sono state analizzate le variazioni delle nanoinclusioni durante il trattamento termico di 1060 °C per 1 ora; in particolare, i campioni *as-built* contenevano delle particelle di dimensioni medie di 143.7 nm (con una deviazione standard di 56.7 nm), mentre nel campione ricotto la dimensione media delle particelle è di 147,8 nm (con una deviazione standard di 66,9 nm). Inoltre, le particelle nel campione *as-built* risultano essere ricche di Mn, Si e O, mentre nelle particelle dopo trattamento termico, oltre a Mn e O, si è individuato un aumento di Cr e una diminuzione di Si [90].

La figura 71 riporta le curve di trazione per il campione 316L *as-built* e il campione trattato termicamente a 1100 °C per 1 ora. si nota che il carico di snervamento e il carico di rottura dell'acciaio *as-built* (rispettivamente di  $456 \pm 17$  Mpa e  $703 \pm 8$  Mpa) sono maggiori rispetto a quelli riscontrati nell'acciaio ricotto (rispettivamente  $419 \pm 17$  Mpa e  $674 \pm 30$  Mpa). Questo comportamento è dovuto al fatto che nei campioni trattati termicamente la sottostruttura cellulare a grana fine (0.5 μm) è completamente scomparsa e i grani sono cresciuti proporzionalmente al tempo e alla temperatura di riscaldamento. Inoltre, lo stress residuo all'interno della matrice è stata parzialmente o completamente attenuato e la densità di dislocazioni si è ridotta significativamente [28].

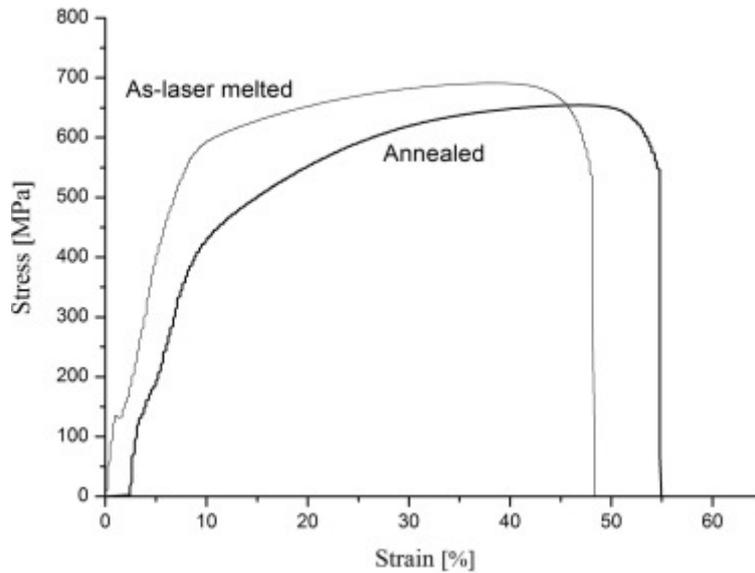


Figura 71. Curva di trazione di dell'acciaio 316L as-built e ricotto [28].

La figura 72 confronta invece la microdurezza del campione *as-built* (325 HV) con quella del campione trattato termicamente a varie temperature. Si osserva che la microdurezza tende progressivamente a diminuire tra 800 e 1100 °C fino a raggiungere un valore di circa 190 HV; questo comportamento sembra essere correlato alla formazione di ferrite e alla progressiva attenuazione delle tensioni residue. Il leggero aumento di microdurezza nell'intervallo 1100-1400 °C potrebbe essere dovuto alla presenza di geminati che impedisce lo scorrimento delle dislocazioni [28].

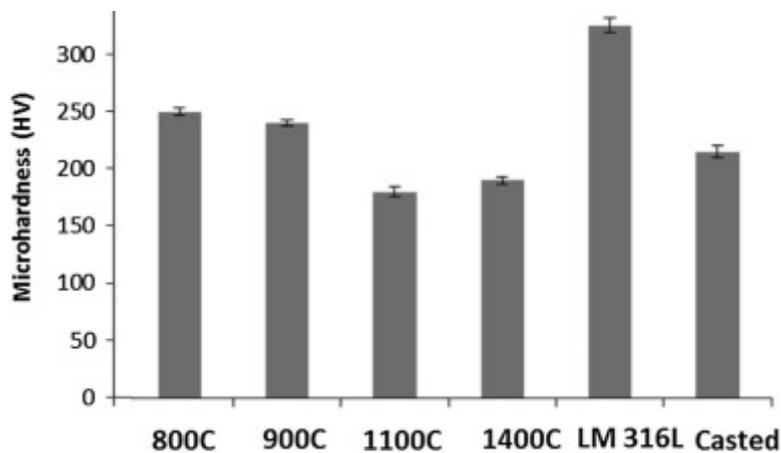


Figura 72. Variazione della microdurezza a diverse temperature di trattamento termico [28].

La figura 73 mostra la diminuzione di durezza in funzione della granulometria, durante il trattamento termico di ricottura, per l'acciaio 316L realizzato tramite SLM e l'acciaio 316L laminato. Dalla figura si evince, ancora una volta, che il campione SLM *as-built* presenta il più alto valore di durezza (triangolo nero). Inoltre, anche durante il trattamento termico, la durezza del campione SLM ricotto rimane superiore rispetto a quella del campione laminato e ricotto. Oltre all'effetto di rafforzamento determinato dalla dimensione dei grani, questa maggiore durezza è anche attribuita al rafforzamento di Orowan determinato dalla presenza

di nanoinclusioni finemente disperse. Tuttavia, la diminuzione di durezza del campione SLM (pendenza d curva blu) all'aumentare del tempo di ricottura risulta essere superiore rispetto a quella osservata nel campione laminato (pendenza curva rossa); questo avviene poiché durante il trattamento termico le nanoinclusioni aumentano di dimensione (come visto in precedenza) con conseguente diminuzione dell'effetto di rafforzamento di Orowan. L'intercetta tra le due linee (linea rossa e linea blu) indica il punto in cui l'effetto rinforzante generato dalla nanoinclusioni risulta trascurabile [36].

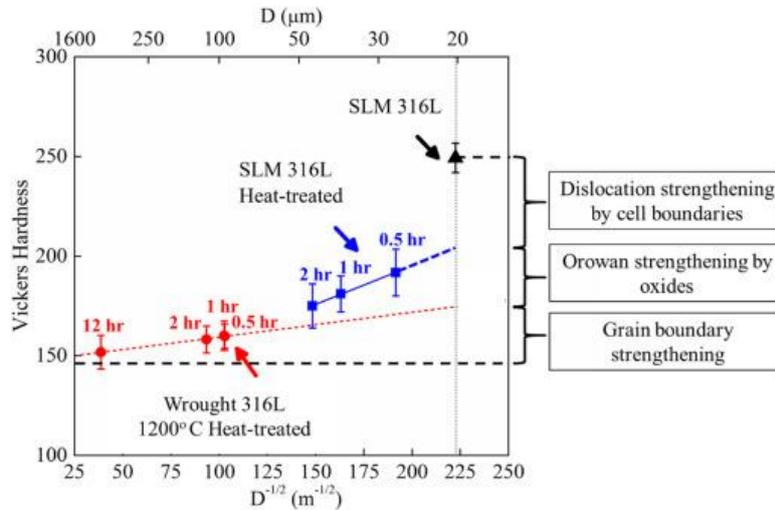


Figura 73. Valori di durezza in funzione della granulometria durante la ricottura dell'acciaio 316L realizzato tramite SLM (curva blu) e l'acciaio 316L laminato [36].

## CAPITOLO 4

### 4. ACCIAI PER UTENSILI

Si definiscono acciai per utensili quegli acciai che sono impiegati per la fabbricazione di attrezzi necessari alla lavorazione a caldo o a freddo dei materiali metallici e non metallici in generale.

Le possibili sollecitazioni cui sono sottoposti gli utensili d'acciaio sono straordinariamente numerose. Basta pensare alla varietà degli impieghi degli utensili, che va dalle lavorazioni per asportazione di truciolo alla formatura per fucinatura, laminazione, stampaggio o estrusione, alla formatura di oggetti partendo da metallo fuso, plastico o vetroso, tipica delle varie tecniche di fonderia. Le sollecitazioni variano considerevolmente da un tipo all'altro d'utensile e richiedono molti acciai di diverse caratteristiche [46].

Gli acciai per utensili vengono a loro volta divisi in tre gruppi:

- Acciai rapidi: caratterizzati da alti tenori di carbonio (0.70 - 1.40 %) e contenenti come elementi di lega Cr, W, Mo, V e Co. Gli acciai rapidi vengono utilizzati nella produzione di utensili per asportazione di truciolo quali: punte, brocche, frese, creatori ed in genere utensili per la formatura a freddo. Le proprietà richieste a questi acciai sono la resistenza all'usura, la durezza a caldo e la tenacità necessaria ad impedire fratture dei bordi di taglio dell'utensile [47].
- Acciai per lavorazioni a freddo: caratterizzati da elementi di lega quali Cr, Mn e V. In questo gruppo sono compresi i tipi di acciaio destinato alla produzione di utensili, la temperatura superficiale dei quali non supera durante la lavorazione di impiego i 200° C. Conservano buona durezza, tenacità e capacità di taglio e hanno resistenza sufficiente contro urti, pressione e usura [48]
- Acciai per lavorazioni a caldo: caratterizzati da un tenore di carbonio abbastanza basso (0.25 - 0.60 %) e contenenti elementi di lega quali Ni, Cr e W. A questa categoria di acciai si richiedono particolari caratteristiche: resistenza al calore (450-600 °C) non continuo e insensibilità all'ingrossamento del grano, effetto che si genera quando il materiale è esposto per lungo tempo alle alte temperature. Il settore di impiego è per gli stampi in genere, gli stampi per pressofusione e i mandrini per laminatoi [49].

#### 4.1 Lavorabilità

Rispetto agli altri acciai, sono stati effettuati meno studi per quanto riguarda gli acciai per utensili processati tramite additive manufacturing; ciò è legato principalmente alla scarsa lavorabilità tramite tecniche additive di questi acciai.

Di seguito verranno descritti possibili difetti sviluppabili negli acciai per utensili prodotti tramite fabbricazione additiva.

**Fessurazioni indotte da tensioni residue:** esistono principalmente due cause che determinano la presenza di tensioni residue negli acciai per utensili con conseguente formazione di cricche/fessurazioni: tensioni residue indotte da sollecitazioni termiche e tensioni residue indotte da trasformazioni di fase. Le prime sono legate al processo e sono principalmente dovute a riscaldamenti e raffreddamenti non uniformi nelle varie zone del materiale; invece, le seconde sono causate dalla trasformazione di austenite a martensite, a causa delle elevate velocità di raffreddamento, che avviene con un sensibile aumento del volume, generando molte volte forti tensioni residue che possono provocare distorsioni o fessurazioni [40].

Un modo per eliminare le fessurazioni indotte dalle tensioni residue generate dalla trasformazione martensitica è quello di ridurre il gradiente termico durante il processo di costruzione attraverso un preriscaldamento della piattaforma di costruzione. In letteratura si trovano numerosi studi in cui un preriscaldamento della piattaforma di costruzione ha comportato una diminuzione delle tensioni residue presenti nel componente finale prodotto tramite SLM [41][42].

Un altro approccio che consente di produrre componenti di acci rapidi per utensili privi di crepe o fessurazioni è la tecnica EBM (Electrom Beam Melting) [44].

**Cricche a caldo:** oltre alla formazione di fessurazioni generate da trasformazioni di fase e sollecitazioni termiche, un altro tipo di difetto presente negli acciai per utensili è la formazione di “hot cracking” (cricche a caldo), fenomeno ben noto durante i processi di saldatura degli acciai altolegati. Le cricche a caldo sono dovute principalmente alla presenza, nella zona fusa, di impurità bassofondenti (ad esempio zolfo, fosforo), che in virtù del loro basso punto di fusione, rimangono fuse quando il resto del materiale è già solidificato; solidificando successivamente generano delle cavità di ritiro. Poiché la ferrite  $\delta$  presenta una maggiore solubilità nei confronti di queste impurità rispetto all’austenite, la formazione di cricche a caldo può essere sensibilmente ridotta garantendo almeno un percorso di solidificazione parzialmente ferritico [40].

**Rugosità superficiale:** esistono due meccanismi principali che determinano la presenza di superfici ruvide negli acciai per utensili prodotto tramite additive manufacturing.

Il primo meccanismo, definito “effetto gradino” si sviluppa durante la fase di slicing del componente ed è legato all’approssimazione di superfici curve e complesse con strati di spessore uniforme [44].

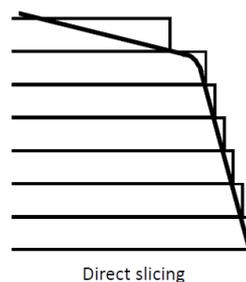


Figura 74. Effetto scala [7].

Il secondo meccanismo è legato ai parametri di processo ed è generato da un'insufficiente fusione delle particelle di polvere oppure dall'effetto *balling* [44].

Infine, gli acciai per utensili ottenuti tramite fabbricazione additiva possono presentare dei vuoti o porosità simili a quelle descritte per gli acciai inossidabili austenitici (come descritto nel capitolo 4).

Molti studi sugli acciai per utensili processati tramite tecniche additive si focalizzano sull'acciaio H13; un acciaio per utensili per lavorazioni a caldo che presenta una composizione nominale del 0.40C, 0.40 Mn, 1.00 Si, 5.25 Cr, 1.35 Mo, 1.00 V (wt%). A causa di una buona combinazione tra elevata durezza, resistenza all'usura, tenacità, resistenza alle alte temperature di esercizio e al costo del materiale relativamente basso, l'acciaio H13 è trova le sue applicazioni principali in processi quali stampaggio a iniezione di materie plastiche, pressofusione, forgiatura ed estrusione [57].

Un problema legato all'utilizzo di questo acciaio in AM è la sua elevata temprabilità; come visto precedentemente, ciò può provocare la formazione di cricche o distorsioni durante il processo [40].

Un altro acciaio per utensili utilizzato in AM è l'H11 che presenta una minore percentuali di V rispetto all'acciaio H13; questo comporta un aumento della tenacità a scapito di una minore resistenza all'usura [57].

Altri studi presenti in letteratura riguardano l'acciaio rapido M2; si è visto che per ottenere componenti privi di cricche e densi è necessario effettuare un preriscaldamento di 200 °C della piattaforma di costruzione. La microstruttura dei componenti realizzati in acciaio M2 è leggermente differente rispetto a quella ottenuta con gli acciaio H11 e H13; la microsegregazione durante la solidificazione, infatti, non solo stabilizza l'austenite, ma induce anche la formazione di carburi e strutture eutettiche nelle regioni interdendritiche [51], [57].

Infine, in letteratura si trovano esempi di altri acciai ad alto tenore di carbonio processabili tramite AM. Essi includono l'acciaio X65MoCrWV3-2 e acciai contenenti fino al 2%wt di C. Questi acciai possono essere impiegati per produrre componenti densi e privi di difetti solo in seguito a un preriscaldamento della piattaforma di almeno 500 °C [57].

## 4.2 Microstruttura

L'immagine sottostante riporta la microstruttura di un acciaio H13 allo stato ricotto. La microstruttura consiste in una matrice ferritica nella quale sono dispersi dei carburi. I carburi sono disposti linearmente e si ritiene siano associati alla trasformazione austenite-ferrite, ovvero formati in seguito al meccanismo di precipitazione interfase. Inoltre, i carburi risultano chiaramente osservabili al microscopio ottico, ciò significa che la maggior parte dei carburi presenta grandi dimensioni [45].

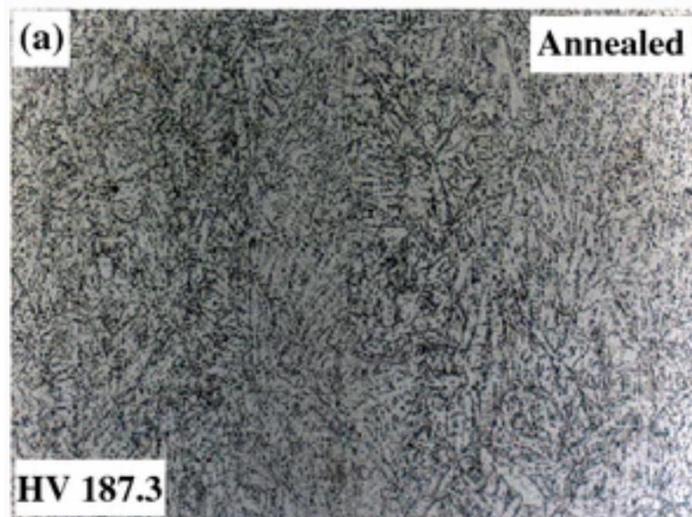


Figura 75. Microstruttura acciaio H13 allo stato ricotto [45]

La figura sottostante riporta un altro esempio di microstruttura di un componente di acciaio H13 realizzato con le tradizionali tecnologie (l'acciaio è stato austenitizzato a 1025°C per 30 minuti, raffreddato in aria e successivamente rinvenuto a 610°C per 2 ore [50]).

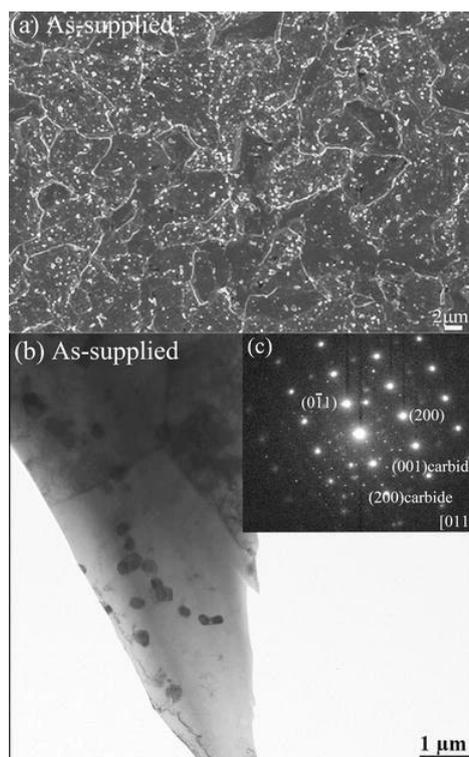


Figura 76. Microstruttura acciaio H13 realizzato con tradizionali tecnologie (austenitizzato a 1025 °C per 30 min, raffreddato in aria e successivamente rinvenuto a 610 °C per 2 h) [50].

L'immagine SEM evidenzia che la matrice è composta prevalentemente da ferrite. Le fasi secondarie sono principalmente particelle di cementite ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). Tuttavia, l'analisi effettuata al microscopio elettronico a trasmissione ha rilevato la presenza nella matrice del carburo  $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ . Inoltre, nella figura 76b si può osservare che entrambi i carburi sono precipitati sferici di alcune centinaia di nanometri [50].

#### 4.2.1 Microstruttura acciaio H13 realizzato tramite SLM

Di seguito viene descritta la microstruttura di due campioni di acciaio H13 prodotti tramite SLM: il primo campione viene realizzato senza un preriscaldamento della piattaforma di costruzione mentre il secondo è stato costruito preriscaldando la piastra di costruzione a 200 °C.

La figura sottostante mostra l'analisi XRD del campione senza preriscaldamento (figura 77a), del campione con preriscaldamento (figura 77b) e viene riportata per confronto anche l'analisi effettuata su un campione *as-cast* (figura 77c) [44].

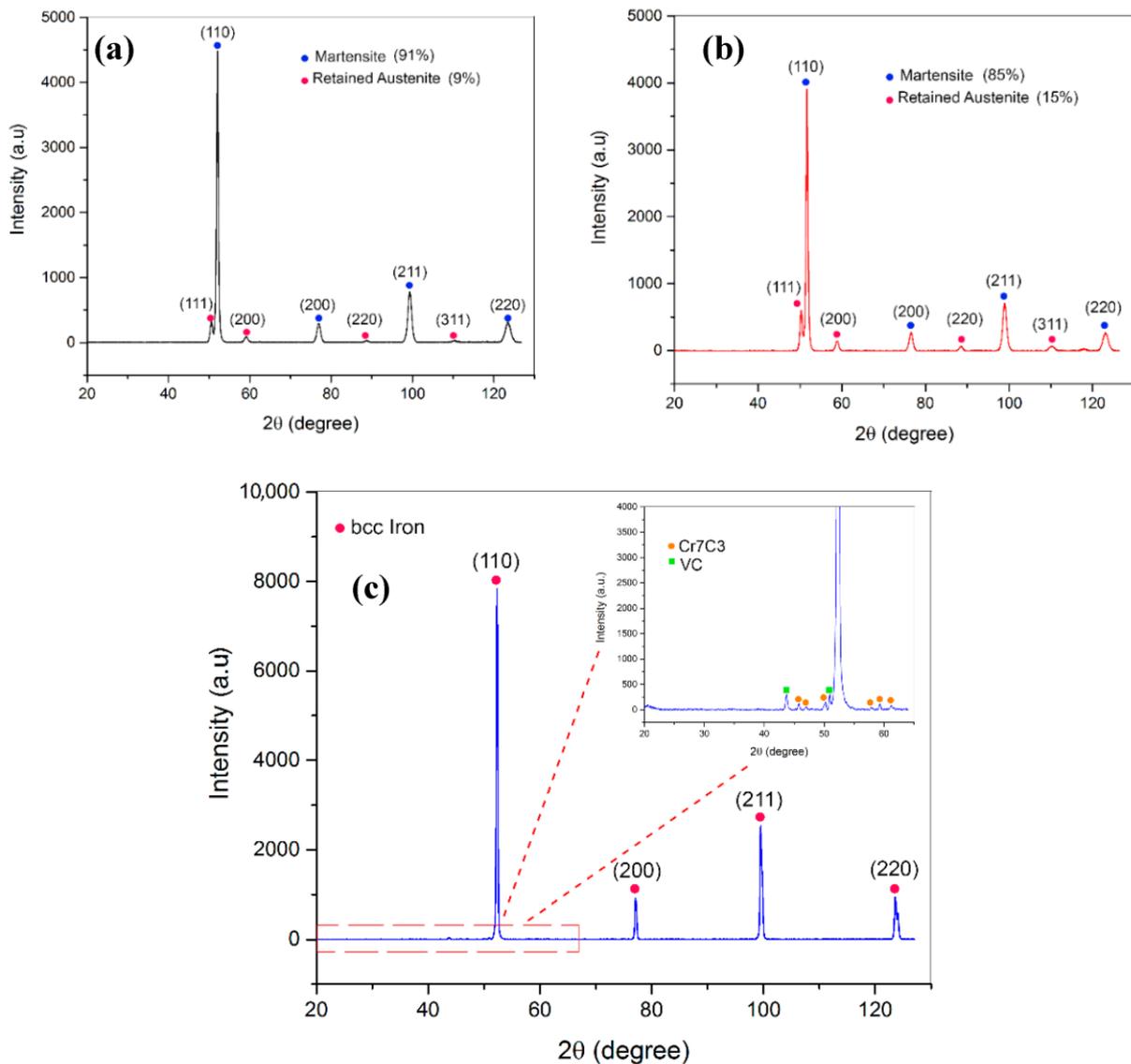


Figura 77. Analisi XRD: (a) campione senza preriscaldamento; (b) campione con preriscaldamento; (c) campione *as-cast* [44]

Dall'analisi effettuata si è riscontrato che il campione *as-cast* contiene prevalentemente ferrite, con una piccola presenza di vanadio e carburi di cromo. Le microstrutture dei campioni processati tramite SLM, con e senza preriscaldamento, hanno rilevato la presenza di martensite come fase dominante, e qualche traccia di austenite residua. Effettuando un'analisi

più approfondita, si è visto che la percentuale di austenite residua nella matrice del campione costruito con un preriscaldamento della piattaforma di costruzione era circa il 66% superiore a quella misurata nella matrice del campione senza preriscaldamento [44].

La scomparsa dei carburi, osservabili invece nel campione *as-cast*, probabilmente è dovuta alle elevate velocità di raffreddamento raggiunte durante il processo SLM che limitano notevolmente i meccanismi di diffusione, impedendo così la precipitazione dei carburi [44].

La microscopia ottica di una sezione trasversale del campione *as-built* (figura 78a) evidenzia le forme e le dimensioni dei *melt pool* generati dalla scansione del laser.

Le immagini ottenute al microscopio elettronico a scansione (SEM) evidenziano una morfologia prevalentemente cellulare costituita da cristalli equiassici (figura 78c). In alcune zone si osserva la presenza di cristalli colonnari che si allungano nella direzione in cui è massimo il gradiente termico (figura 78d). I cristalli equiassici e colonnari sono distribuiti in modo irregolare formando una struttura fortemente eterogenea [44].

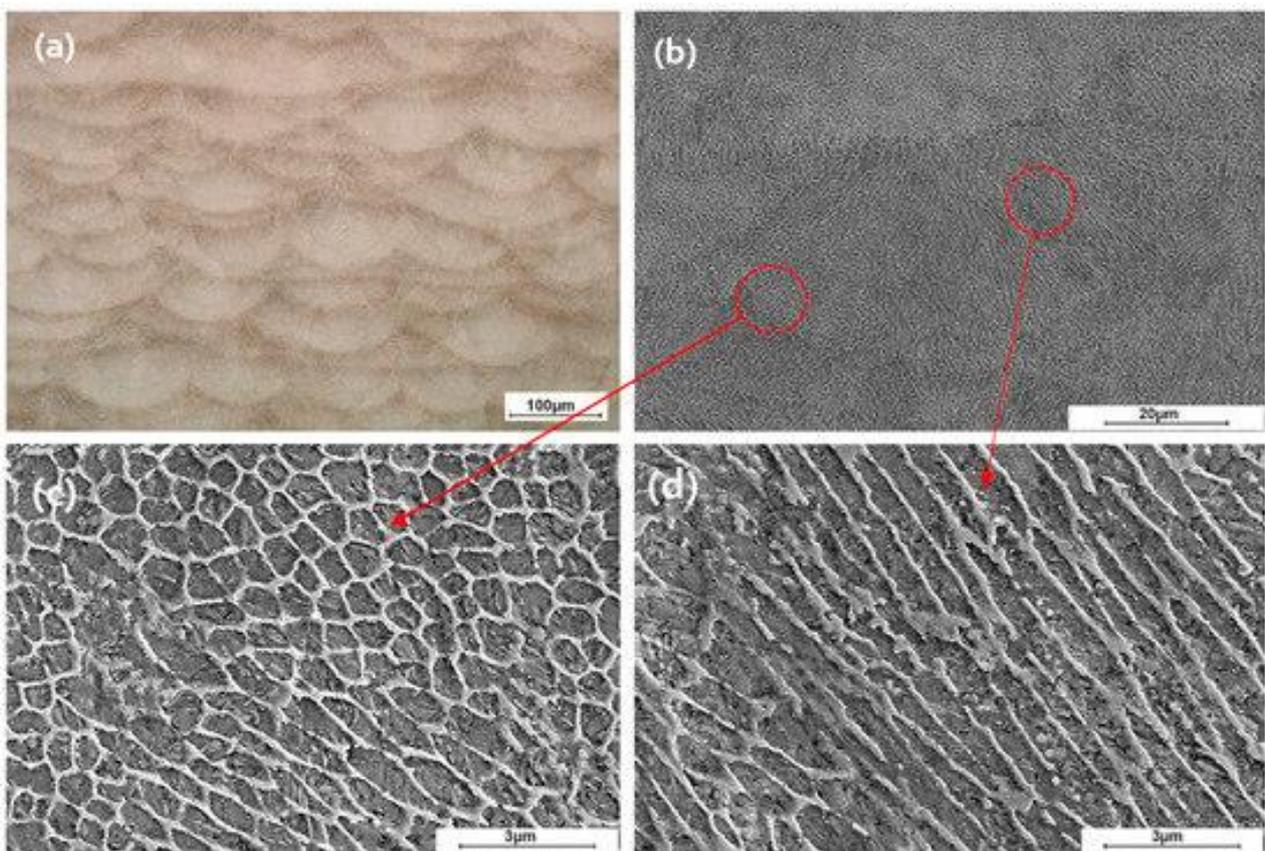


Figura 78. Microstruttura *as-built* campione acciaio H13 prodotto tramite SLM: (a) microscopia ottica sezione trasversale; (b) micrografia SEM di un *melt pool*; (c,d) ingrandimenti maggiori [44]

Dall'immagini ottenute, si nota la presenza di due fasi (una chiara e una scura): la fase più chiara è austenite residua, mentre quella più scura è martensite. La martensite è presente soprattutto all'interno delle celle, che presentano delle dimensioni variabili da 600 nm fino a 1 μm; mentre l'austenite è presente soprattutto in prossimità dei bordi delle celle, che

presentano invece delle dimensioni variabili 100 a 200 nm. I risultati hanno evidenziato che oltre alla quantità di martensite e austenite residua, il preriscaldamento non ha alcun effetto particolare sulla microstruttura [44].

Una simile microstruttura (figura 79) viene anche riportata nel lavoro di Wang et al [53]. In particolare, si osservano tre morfologie distinte di grano, tra cui grani colonnari, grani cellulari fini e grani cellulari più grossolani. Questo comportamento è dovuto ai diversi gradienti termici all'interfaccia solido-liquido e ai diversi tassi di crescita durante la solidificazione. Generalmente una microstruttura più grossolana si trova al centro del bagno di fusione [53].

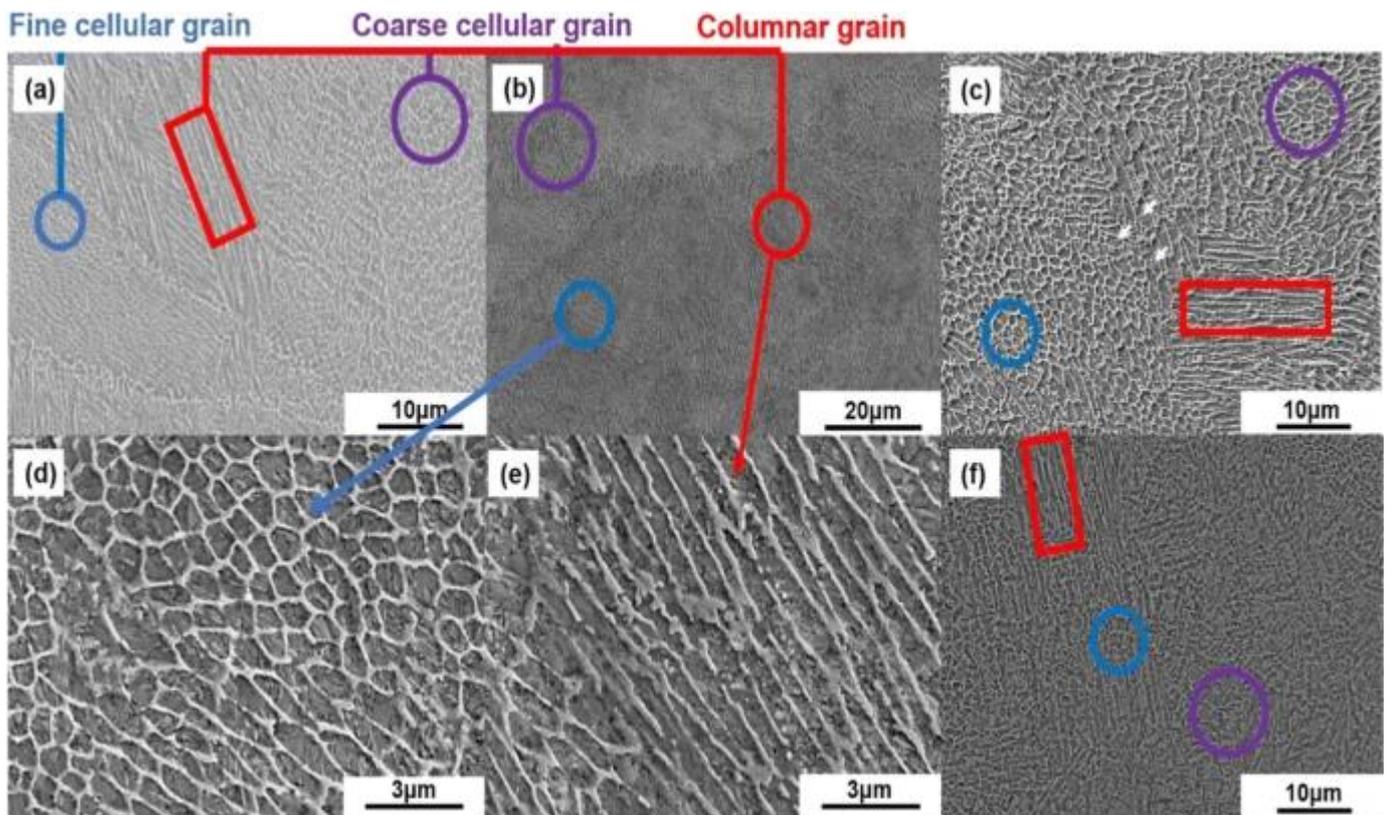


Figura 79. Esempi di microstrutture riscontrate nei campioni H13 realizzati tramite SLM [53].

Inoltre, la microstruttura è caratterizzata da una forte anisotropia, come risulta visibile dalle immagini sottostanti. In particolare, una sezione effettuata lungo la direzione di costruzione, ha rilevato la presenza di dendriti colonnari (figura 80a) che si allungano nella direzione di costruzione stessa; mentre le stesse dendriti appaiono con una morfologia cellulare (figura 80b) dopo una sezione trasversale alla direzione di costruzione [52].

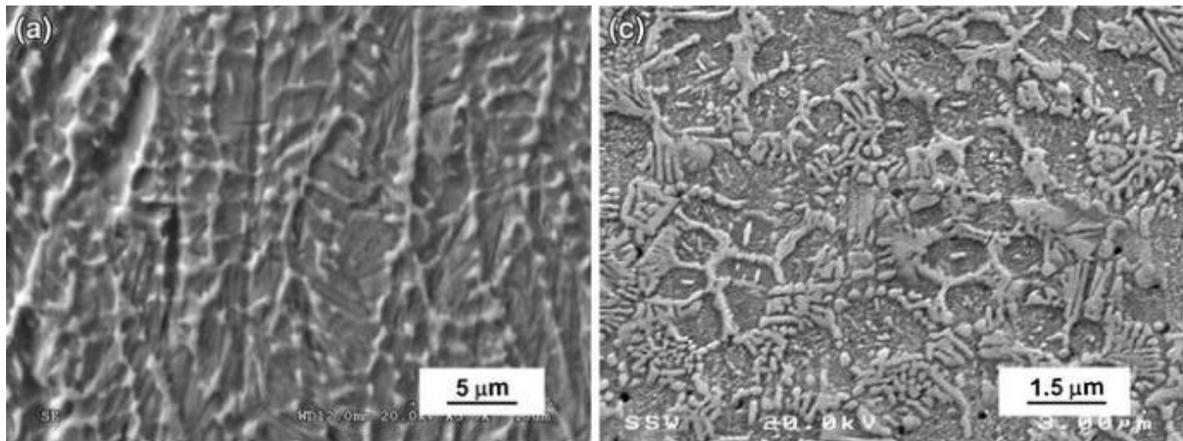


Figura 80. Microstruttura acciaio H13: a) sezione lungo direzione di costruzione; b) sezione trasversale alla direzione di costruzione [52].

Risultati analoghi sono stati ottenuti anche in altri lavori presenti in letteratura, come osservabile nell'immagine 81. Anche in questo caso si nota un forte orientamento preferenziale di crescita dei grani lungo la direzione di costruzione (figura 81d), mentre nei piani X-Y (sezioni perpendicolari alla direzione di costruzione) non si nota nessun orientamento preferenziale di crescita (figura 81a e figura 80b) [50].

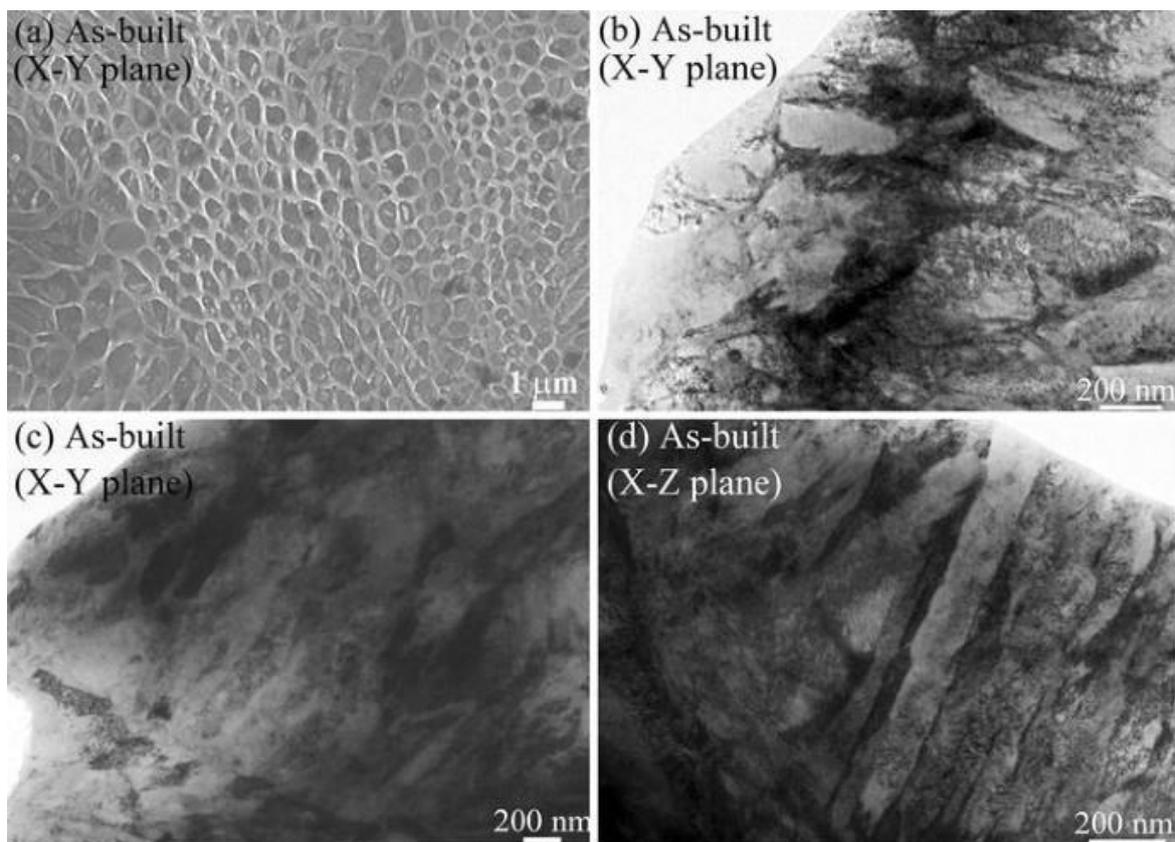


Figura 81. a), b) Immagini SEM e TEM per la superficie superiore di un campione di acciaio H13 realizzato tramite SLM; c) Immagine TEM di uno strato in prossimità della piattaforma di costruzione; d) immagine TEM lungo la direzione di costruzione [50].

La figura 82 riporta l'immagine SEM dei piani X-Y, Y-Z e Z-X di tre campioni di acciaio H13 realizzati con differenti velocità di scansione (rispettivamente 200, 400, 800 mm/s per il

campione raffigurato in a, b, c). Nei piani Y-Z e Z-X risulta facilmente rilevabile la presenza di grani colonnari che crescono lungo la direzione di costruzione; anche in questo caso, come visto anche per gli acciai inossidabili austenitici, questo comportamento è da attribuire a fenomeni di crescita epitassiale [73]. Nei piani X-Y si osserva la sezione trasversale dei grani colonnari che risulta essere di 2  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  e 0,5  $\mu\text{m}$  rispettivamente per i campioni raffigurati in a, b, c. Si nota come una maggiore velocità di scansione determini una microstruttura più fine a causa del maggior smaltimento di calore [73].

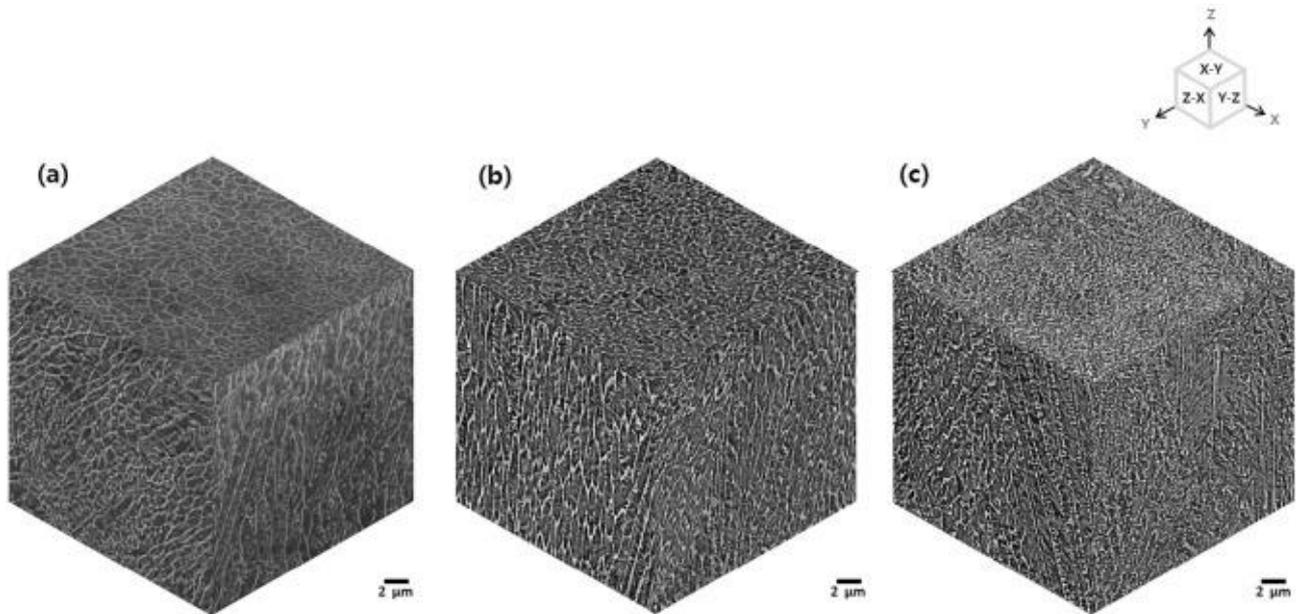


Figura 82. Immagini SEM nei piani X-Y, Z-X, Y-Z [73].

Considerate le elevate velocità di raffreddamento raggiunte durante il processo SLM, ci si aspetterebbe una microstruttura completamente martensitica; ciò non avviene principalmente per due meccanismi. Il primo meccanismo è spiegato da Holzweissig et al. [58]: essi ritengono che il processo SLM sia simile al processo di “quenching and partitioning” (Q&P); ovvero il calore, generato durante la fusione di uno strato di polvere sovrastante, riscalda la microstruttura precedentemente solidificata (strati sottostanti) che viene austenitizzata; successivamente, in seguito alla solidificazione, una parte di austenite si ritrasforma nuovamente in martensite. Tuttavia, a causa di un ridotto gradiente termico, non si raggiunge la temperatura  $M_f$  (martensite finish), quindi non tutta l’austenite riesce a trasformarsi in martensite; l’austenite non trasformata viene stabilizzata mediante diffusione del carbonio dalla martensite sovrassatura all’austenite residua [58].

Il secondo meccanismo è legato alla segregazione di elementi stabilizzanti dell’austenite durante la solidificazione [44].

Al fine di identificare la distribuzione dei vari elementi all’interno della microstruttura dell’acciaio H13 realizzato tramite SLM, è stata eseguita un’analisi SEM-EDS su sei punti, come mostrato nella figura sottostante [44].

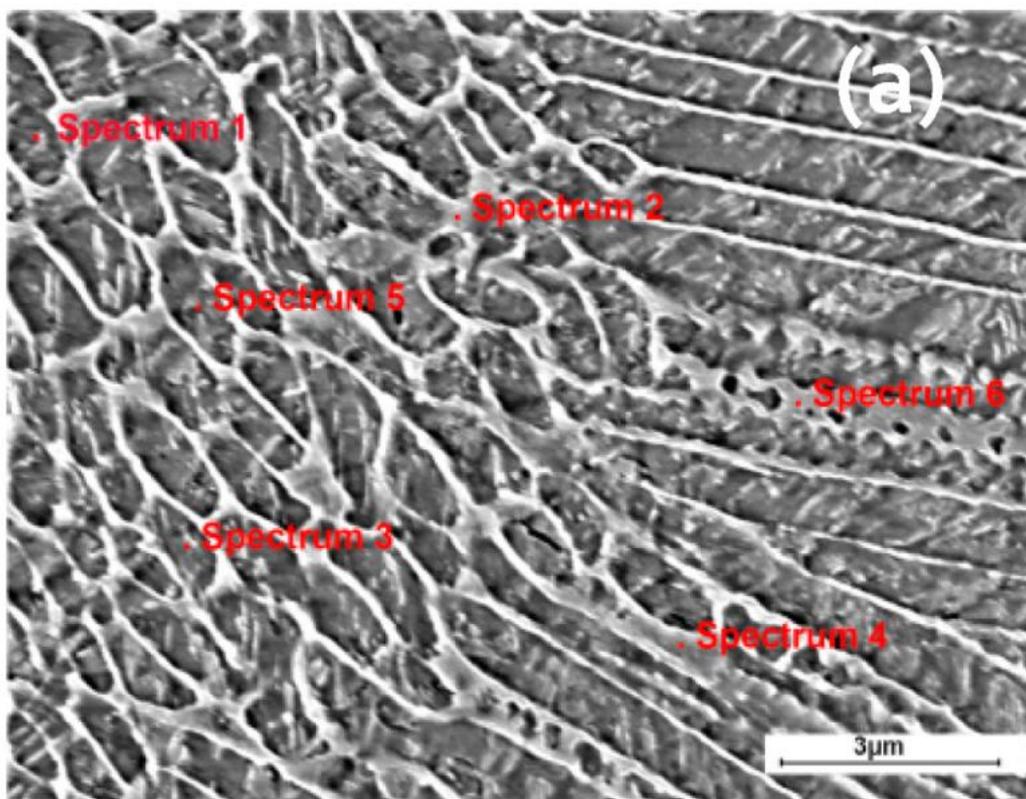


Figura 83. Individuazione punti microstruttura [44]

Tre punti sono situati all'interno delle celle (punti 1, 3, 5) e gli altri tre sono situati sui bordi delle celle (punti 2, 4, 6). La tabella 15 mostra i risultati ottenuti:

Elemento	Interno celle			Bordi celle		
	Punto 1	Punto 3	Punto 5	Punto 2	Punto 4	Punto 6
C	6.17	5.84	6.17	7.42	7.58	7.24
Si	0.92	1.01	0.99	1.01	0.9	1.02
V	1.06	1.13	0.95	1.00	1.01	1.14
Mo	1.29	1.61	1.69	1.53	1.62	1.67
Cr	5.15	5.12	5.09	5.28	5.4	5.34
Fe	85.41	85.29	85.11	83.76	83.49	83.59
Totale	100	100	100	100	100	100

Tabella 15. Analisi EDS acciaio H13 [44]

Come risulta evidente dalla tabella, anche se i singoli valori ottenuti non sono affidabili in quanto nelle misure con EDS spesso il C viene stimato in eccesso, si può comunque rilevare che la concentrazione di C è molto più elevata nei bordi delle celle che all'interno delle celle stesse. Siccome il C è un forte stabilizzante dell'austenite, questo potrebbe in parte giustificare la presenza di austenite residua proprio ai bordi delle celle, come descritto precedentemente. Gli altri elementi di lega (Si, V, Mo, Cr) si distribuiscono più o meno equamente tra l'interno e i bordi delle celle [44].

Risultati simili sono stati riscontrati anche da Lee et al. [73]; la figura 84 riporta l'analisi chimica effettuata al centro e sui bordi delle strutture cellulari. Sebbene anche in questo caso non si osservano significative differenze nella composizione chimica, il contenuto di carbonio in prossimità dei bordi delle celle risulta essere superiore rispetto a quello riscontrato al centro. Inoltre, si osserva anche un leggero aumento di molibdeno sempre in prossimità dei confini delle celle; il molibdeno tende a ritardare la diffusione del carbonio contribuendo alla formazione di regioni ricche di carbonio [73].

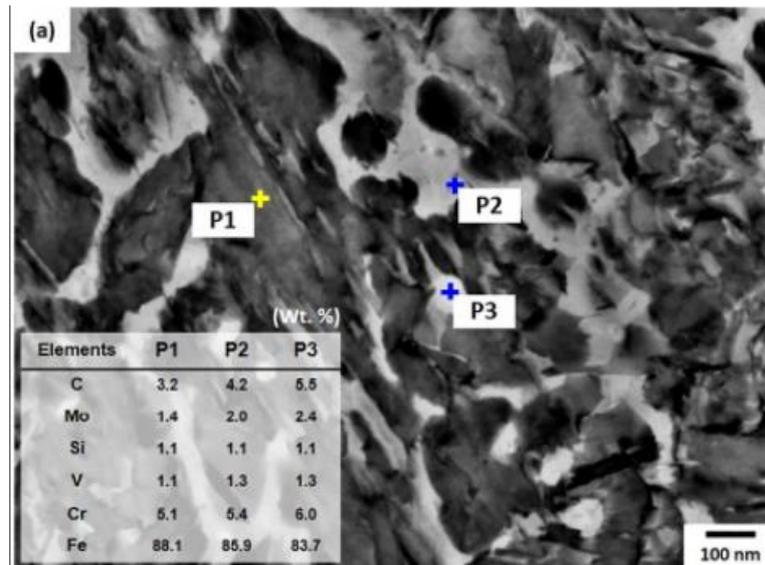


Figura 84. Analisi SEM-EDS effettuata all'interno delle celle (punto 1) e sui bordi (punti 2 e 3) [73].

Inoltre, sempre nello studio effettuato da Lee et al. [73], l'analisi TEM ha individuato anche nella microstruttura del campione as-built la presenza di nano carburi che sono stati classificati come carburi di tipo MC (ricchi di vanadio) e carburi di tipo  $M_2C$  (ricchi di molibdeno) [73].

#### 4.2.2 Microstruttura acciaio H13 realizzato tramite DED

La figura sottostante (figura 85) riporta la microstruttura di un campione di acciaio H13 ottenuto tramite DED (*Direct Energy Deposition*).

La microstruttura è simile a quella dell'acciaio processato tramite SLM. Nella figura 85a sono visibili le forme dei *melt pool* lungo la direzione di costruzione del campione. La figura 85b (ottenuta in seguito ad un attacco con Vilella) rileva la morfologia colonnare dei precedenti grani di austenite che attraversano le pozze di fusione. All'interno del *melt pool* si osserva la classica struttura dendritica/cellulare (figura 85c) osservata anche nei campioni ottenuti tramite SLM. Nelle aree intercellulari e interdendritiche, raffigurate nelle figure 85e, f, sono visibili delle particelle con una dimensione di 0,3-0,5  $\mu m$  (indicate con delle frecce rosse) [54].

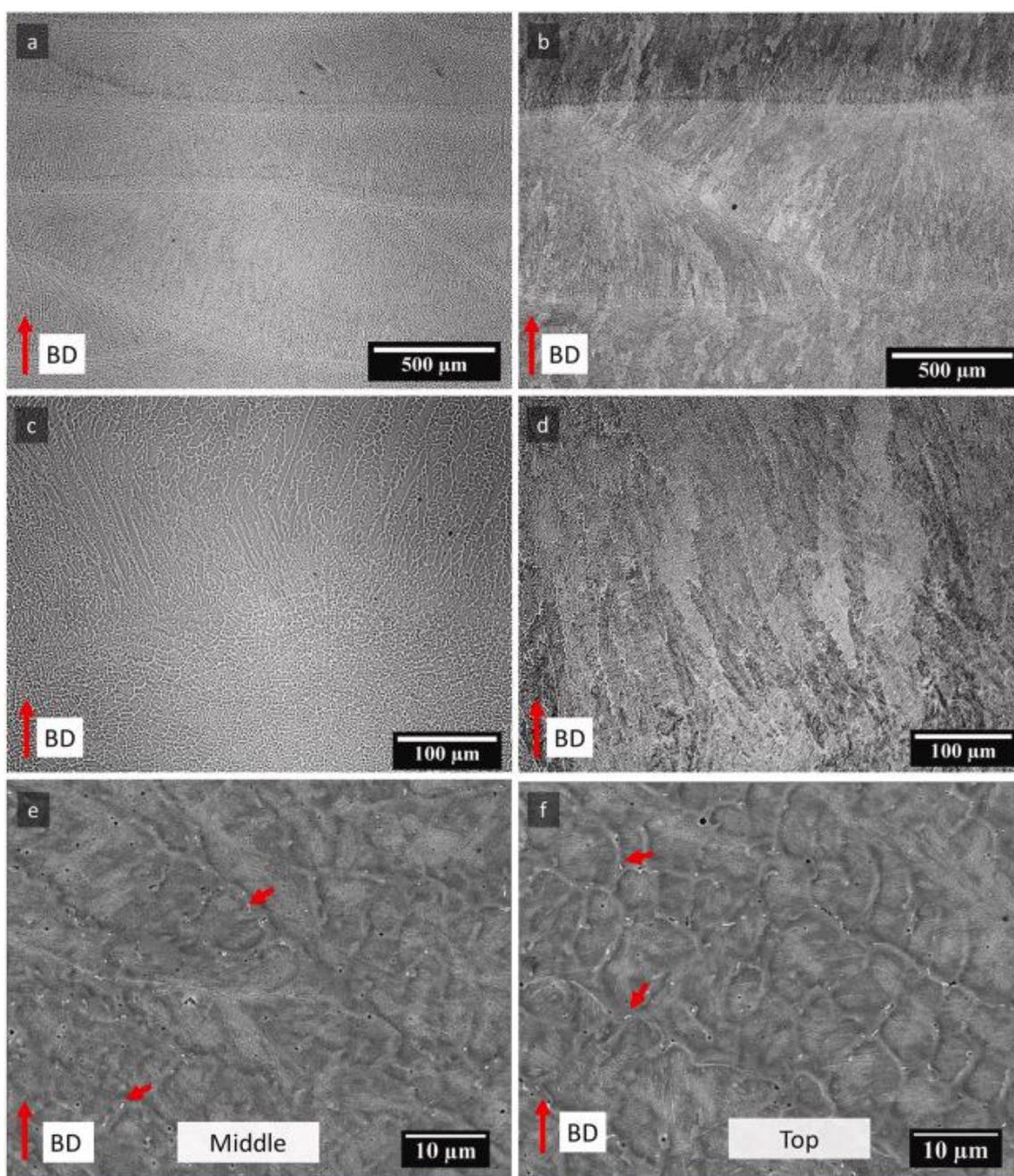


Figura 85. Microstruttura del campione realizzato tramite DED [54].

La mappatura elementare EDS corrispondente alla micrografia elettronica a retrodiffusione (BSE) mostra l'arricchimento degli elementi di lega ai bordi delle celle, ciò è legato alla microsegregazione degli elementi leganti causata dalla rapida solidificazione di non-equilibrio. Inoltre, nella micrografia BSE risulta visibile la microstruttura della martensite aciculare all'interno della matrice (figura 86 a-f) [54].

Tre regioni distinte ai bordi delle celle, indicate con i numeri 1,2,3, nella figura 86a, vengono analizzate mediante analisi EDS. Le particelle, indicate con 1 nella figura 86e, risultano essere

ricche di vanadio e sono state classificate come carbonitruri di vanadio V(C, N). L'elevato contenuto di azoto in queste particelle dovrebbe essere legato all'assorbimento di azoto avvenuto durante il processo DED. Le particelle contrassegnate dal numero 2 (figura 86d) sono maggiormente ricche di molibdeno; una micrografia BSE a ingrandimenti maggiori ha rilevato che queste particelle sono costituite da due fasi differenti (figura 86h). L'analisi EDS ha rilevato che la fase più scura (indicata con 2-1 nella figura 86h) è ricca di cromo, molibdeno e vanadio (rispettivamente 25.5, 8.8, 3.8 % in peso). Considerando la percentuale di carbonio, queste particelle sono state classificate come carburi  $M_7C_3$ . Dall'altra parte le particelle più luminose (indicate con 2-2 nella figura 86h) sono fortemente ricche di molibdeno (29.1 % in peso) ma sono meno ricche di cromo (12.7 % in peso), e sono state classificate come carburi del tipo  $M_6C$  [54].

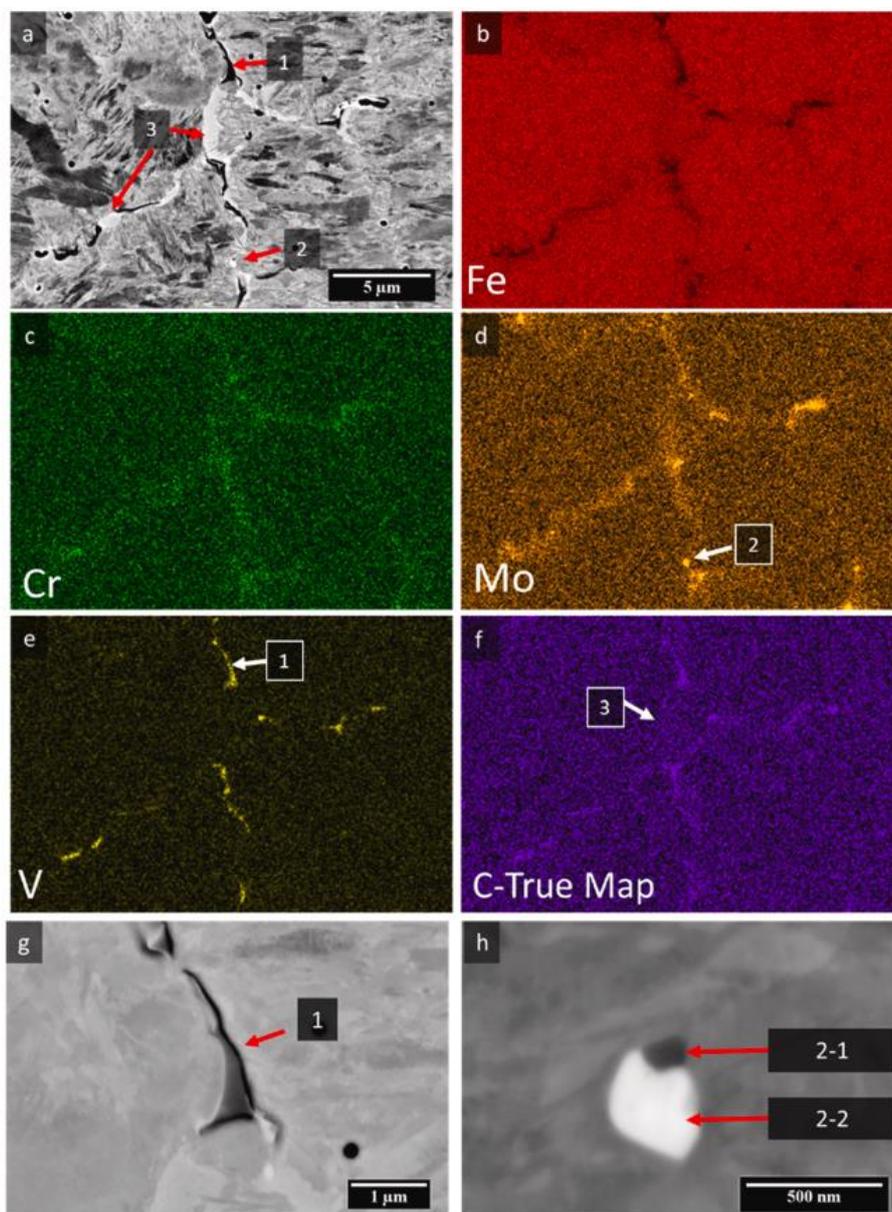


Figura 86. a) Micrografia BSE del campione as-built; b) mappatura elementare EDS per Fe; c) mappatura elementare EDS per Cr; d) mappatura elementare EDS per Mo; e) mappatura elementare EDS per V; f) mappatura elementare EDS per C; g) micrografia ingrandimento maggiore della regione 1; h) micrografia ingrandimento maggiore della regione 2 [54].

Infine, la regione 3 (figura 86a) che appare più luminosa della matrice è caratterizzata da un'elevata concentrazione di elementi di lega (Cr, Mo, V); tuttavia, la concentrazione di carbonio era notevolmente inferiore a quella dei carburi, quindi queste regioni vengono classificate come austenite residua. La presenza di austenite residua è stata successivamente confermata dall'analisi XRD [54].

#### 4.2.3 Microstruttura acciaio X65MoCrWV3-2 prodotto tramite SLM

Per completezza, di seguito verrà descritta la microstruttura di un acciaio per utensili per lavorazioni a freddo realizzato tramite SLM. L'acciaio utilizzato è il X65MoCrWV3-2, la tabella sottostante riporta la composizione chimica [42]:

	C	Cr	Mo	Si	W	V	O	N	Fe
<b>X65MoCrWV3-2 polvere</b>	0.60	2.45	3.58	0.32	+	+	0.017	0.0173	Bal.
<b>(EDS)</b>									

Tabella 16. Composizione chimica acciaio X65MoCrWV3-2 [42].

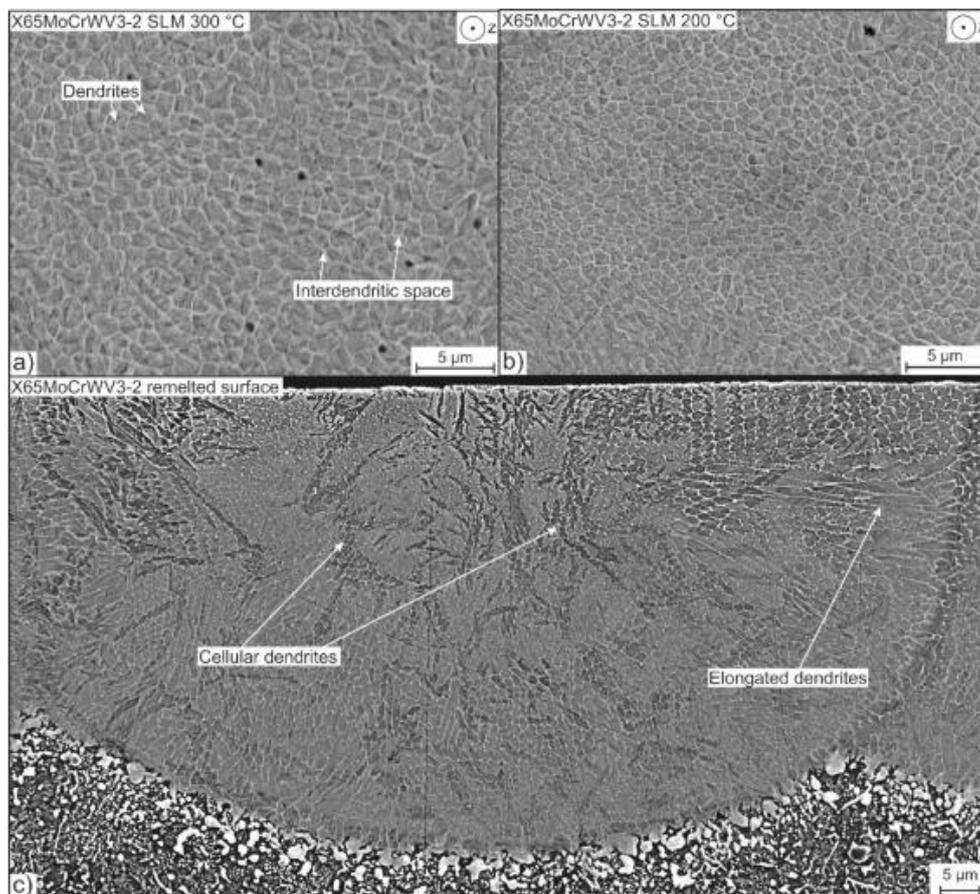


Figura 87. Microstruttura acciaio X65MoCrWV3-2 [42]

A causa dell'elevato tenore di carbonio, il componente è stato realizzato con un preriscaldamento della piattaforma di costruzione di 200 e 300 °C in modo tale da evitare la formazione di crepe e ottenere componenti densi [42].

La figure 87a,b e 88c,f mostrano le micrografie SEM e OM della microstruttura dell'acciaio X65MoCrWV3-2. Le analisi hanno rivelato la presenza di una struttura gerarchica. Al micro-livello si osserva la presenza di una struttura costituita da dendriti cellulari in cui risultano visibili dei micropori. Come osservabile dalla figura 87a,b, lo spazio tra una dendrite e l'altra risulta visibile dopo attacco metallografico, ciò è dovuto a una diversa composizione chimica tra l'interno e l'esterno delle dendriti a causa della segregazione di elementi pesanti [42].

La figura 87c mostra la sezione trasversale del bagno di fusione; si può osservare la presenza di dendriti colonnari allungate in corrispondenza del bordo del *melt pool*, e delle dendriti cellulari al centro del *melt pool*. Queste differenze, come visto anche per gli altri acciai, sono dovute a diversi gradienti termici e diverse velocità di raffreddamento riscontrabili nel *melt pool* [42].

La differente temperatura di preriscaldamento della piattaforma di costruzione (200 e 300 °C) non ha evidenziato significative differenze sulla microstruttura osservata al micro-livello.

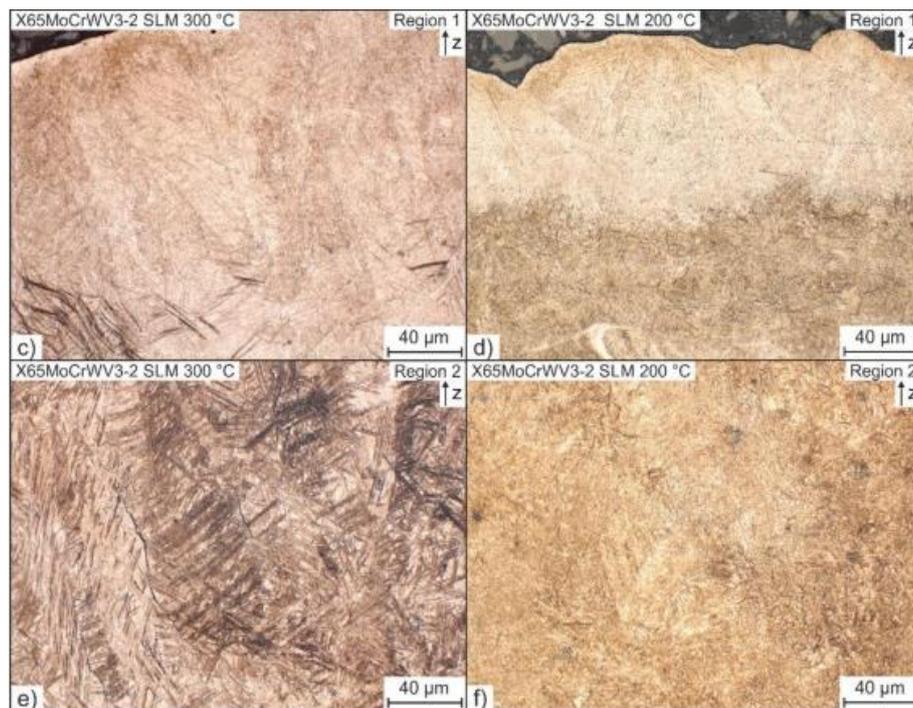


Figura 88. Micrografie OM della microstruttura dell'acciaio X65MoCrWV3-2: d), f) preriscaldamento di 200 °C; c), e) preriscaldamento di 300 °C [42]

Tuttavia, a livello macro sono state riscontrate forti differenze tra la microstruttura dell'acciaio ottenuto con un preriscaldamento della piattaforma di 200 °C e quella ottenuta con un preriscaldamento di 300 °C. In particolare, con un preriscaldamento di 200 °C si è ottenuta una microstruttura martensitica caratterizzata da una morfologia aghiforme (figura

88f); mentre con un preriscaldamento di 300 °C si è ottenuta una microstruttura più grossolana in cui risultano visibili della placchette di martensite, come osservabile nelle figure 88c,e [42].

### 4.3 Evoluzione della microstruttura nei vari strati

Come evidenziato anche nel caso degli acciai inossidabili austenitici, durante la deposizione degli strati aggiuntivi di materiale, gli strati precedentemente depositati e già solidificati sono soggetti ad un aumento di temperatura a causa del trasferimento di calore dagli strati in solidificazione verso il substrato. Pertanto, fino ad una certa distanza dagli strati in deposizione, gli strati precedentemente realizzati possono subire un rinvenimento (rinvenimento intrinseco durante il processo) [56].

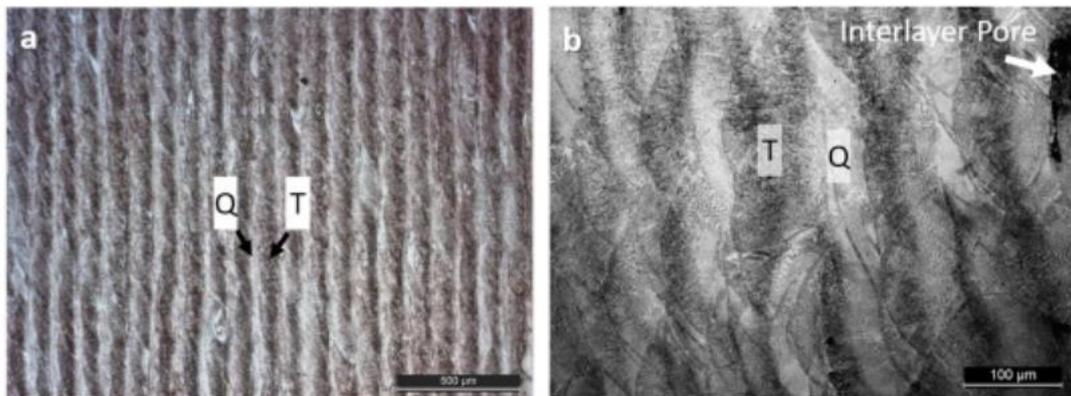


Figura 89. Vista laterale del campione realizzato tramite SLM: a), b) microstrutture costituite da strati periodici [56].

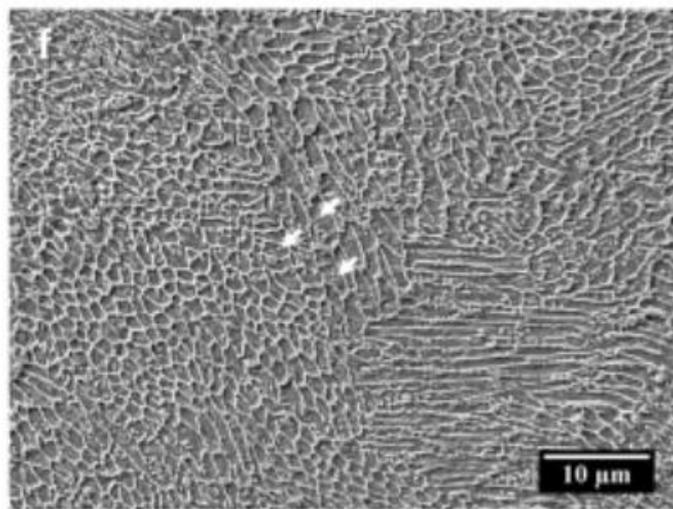


Figura 90. Microrgrafia SEM che evidenzia la presenza di carburi secondari [56].

Osservando la vista laterale di un campione realizzato tramite SLM si nota una struttura a strati costituita da due regioni distinte (figura 89a): delle zone più scure (indicate con T nella figura 89) corrispondenti a martensite rinvenuta si alternano a delle zone più chiare (indicate con Q nella figura 89) che invece corrispondono a rinvenimenti meno intensi. Un altro effetto del rinvenimento può essere meglio evidenziato osservando la micrografia SEM (figura 90)

che evidenzia la presenza di carburi secondari molto fini (indicati dalle frecce bianche) che invece non risultano presenti nelle zone più chiare [56].

La presenza di martensite rinvenuta è stata confermata valutando la minore microdurezza delle regioni più scure rispetto a quelle più chiare ( $604 \pm 12 \text{ HV0.1}$  rispetto a  $662 \pm 14 \text{ HV0.1}$ ) [56].

Il rinvenimento intrinseco, che avviene durante il processo costruttivo, tuttavia contribuisce ad aumentare l'eterogeneità microstrutturali delle parti prodotte, rendendo molto spesso necessari dei post-trattamenti [56].

La figura sottostante mostra l'evoluzione della microstruttura ottenuta nei vari strati di un campione di acciaio H13 prodotto tramite WAAM [43].

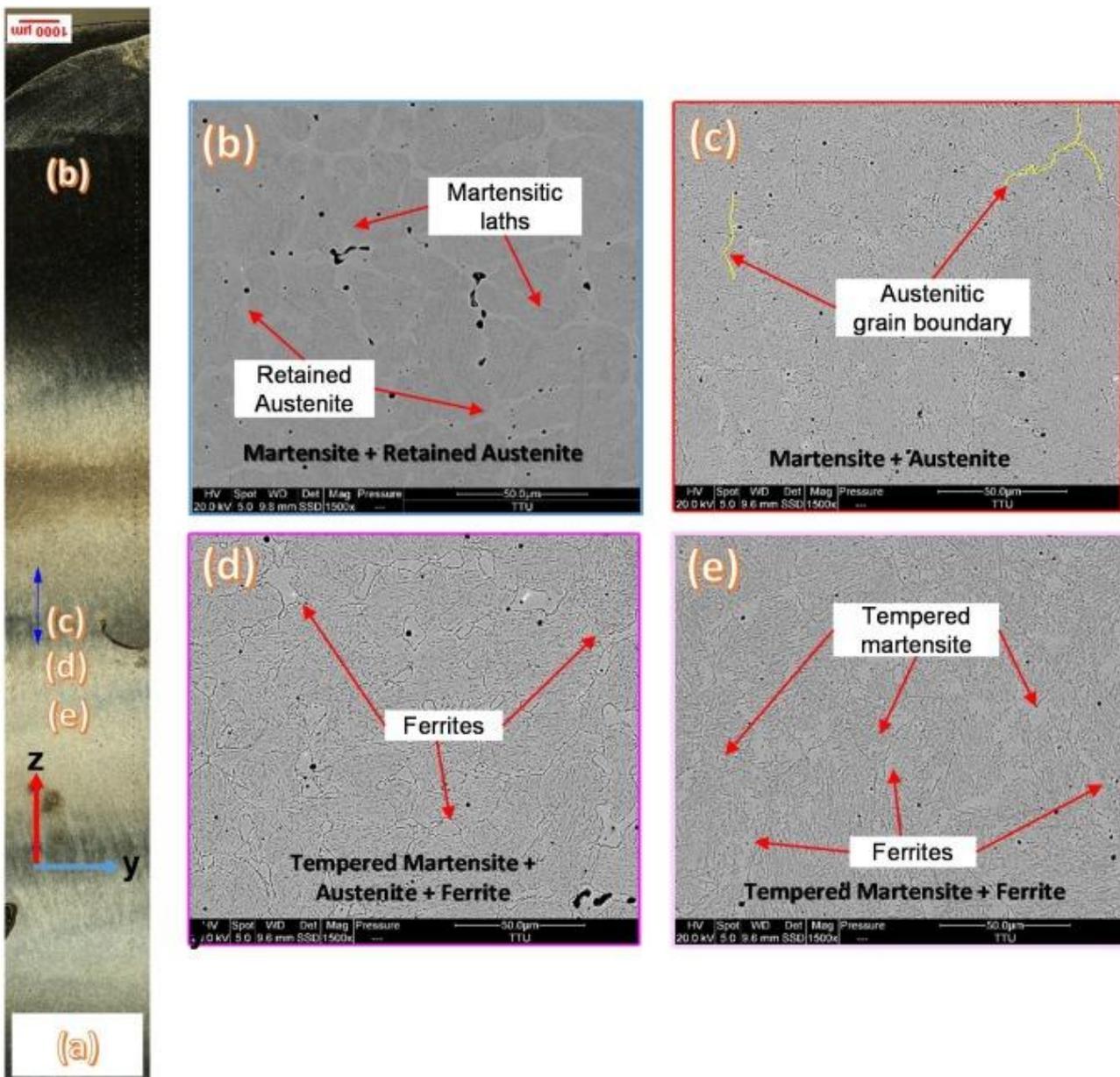


Figura 91. Evoluzione della microstruttura durante il processo produttivo [43].

All'interno del componente sono state osservate principalmente 4 diverse tipologie di microstrutture: martensite + austenite residua (figura 91b), martensite + bordi di grano austenitici (figura 91c), martensite rinvenuta + ferrite + bordi di grano austenitici (figura 91d), martensite rinvenuta + ferrite (figura 91e). Le diverse fasi presenti nelle microstrutture sono strettamente correlate alla diversa distribuzione di temperatura strato per strato. In particolare, durante il deposito di un nuovo strato di materiale, si verifica la rifusione e il riscaldamento dello strato precedentemente depositato. Tuttavia, lo strato superiore, essendo l'ultimo ad essere depositato, non subisce un ulteriore rifusione o riscaldamento; ciò porta alla formazione della classica microstruttura ottenuta dopo un processo di tempra, infatti nella figura 91b si può facilmente osservare la presenza di martensite aciculare con dell'austenite residua presente tra i listelli di martensite [43].

La zona indicata con la lettera (c) nella figura 91a, rappresenta la porzione di materiale situata all'interfaccia tra due strati successivi. Questa zona, durante il deposito di uno strato di materiale successivo, subisce un nuovo riscaldamento a una temperatura superiore a quella di austenitizzazione; ciò determina, dopo raffreddamento, la comparsa di una microstruttura costituita da martensite aciculare e bordi di grano di austenite, come mostrato in figura 91c. Anche lo strato inferiore (indicato con la lettera (d) in figura 91a) subisce un nuovo riscaldamento, ma ad una più bassa temperatura (tra 538 °C e 621 °C); ciò determina la formazione di una microstruttura costituita da martensite rinvenuta, austenite e ferrite (figura 91d). La ferrite probabilmente si è formata in seguito al riscaldamento e al successivo lento raffreddamento dell'austenite residua. L'ultima porzione dello strato (indicato con (e) in figura 91a) viene riscaldata a una temperatura più bassa della precedente e presenta una microstruttura costituita da martensite rinvenuta e ferrite [43].

Una diversa microstruttura nei vari strati è stata anche osservata da Pinkerton et al. per un campione di acciaio H13 realizzato tramite DED [33].

Dalle immagini riportate nella figura 92 si nota che i layer superiori sono costituiti da finissime lamelle di martensite con dell'austenite residua presente a bordo grano. Analizzando i layer centrali è possibile individuare una regione di transizione in cui iniziano ad essere visibili dei carburi a bordo grano, infine, nei layer inferiori, risultano facilmente visibili dei carburi immersi all'interno di una matrice di martensite rinvenuta [33].

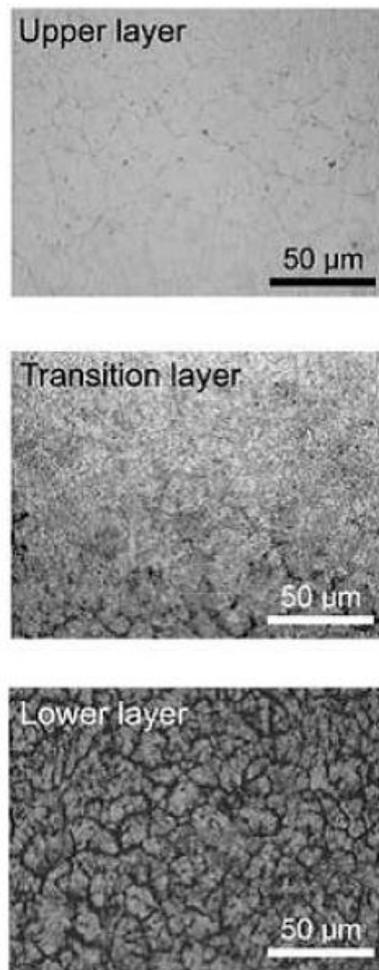


Figura 92. Microstruttura nei vari layer [33].

#### 4.4 Effetto della temperatura di preriscaldamento della piattaforma di costruzione

Come descritto in precedenza, il preriscaldamento è uno dei modi per evitare la presenza di forti tensioni residue nel componente durante il processo produttivo che potrebbero portare alla fessurazione del componente stesso.

Nel lavoro di Mertens et al. [41], viene analizzato l'influenza del preriscaldamento della piattaforma di costruzione sulla microstruttura e sulle proprietà di un campione di acciaio H13 realizzato tramite SLM; in particolare, sono stati analizzati gli effetti di una temperatura di preriscaldamento di 100, 200, 300 e 400 °C.

I risultati ottenuti evidenziano che le tensioni residue presenti all'interno del componente evolvono da tensioni residue di compressione a tensioni residue di trazione all'aumentare della temperatura di preriscaldamento della piattaforma. Le tensioni residue di compressione, presenti fino a un preriscaldamento di 200 °C, sono indotte dall'espansione di volume in seguito alla trasformazione martensitica [41]. Mentre, ad elevate temperature di preriscaldamento della piattaforma, a causa del ridotto gradiente termico, non si raggiunge  $M_s$  (martensite start) e si osserva la formazione di bainite anziché martensite [41].

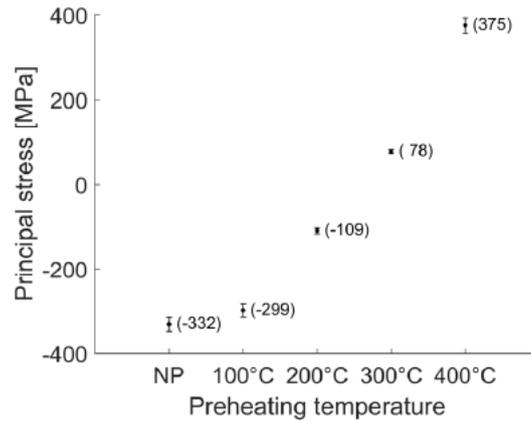


Figura 93. Evoluzione delle tensioni residue in funzione della temperatura di preriscaldamento [41].

Inoltre, il campione ottenuto con un preriscaldamento della piattaforma di costruzione di 200 °C presenta una maggiore frazione di austenite residua rispetto al campione ottenuto senza preriscaldamento, come evidenzia l'analisi XRD [41]

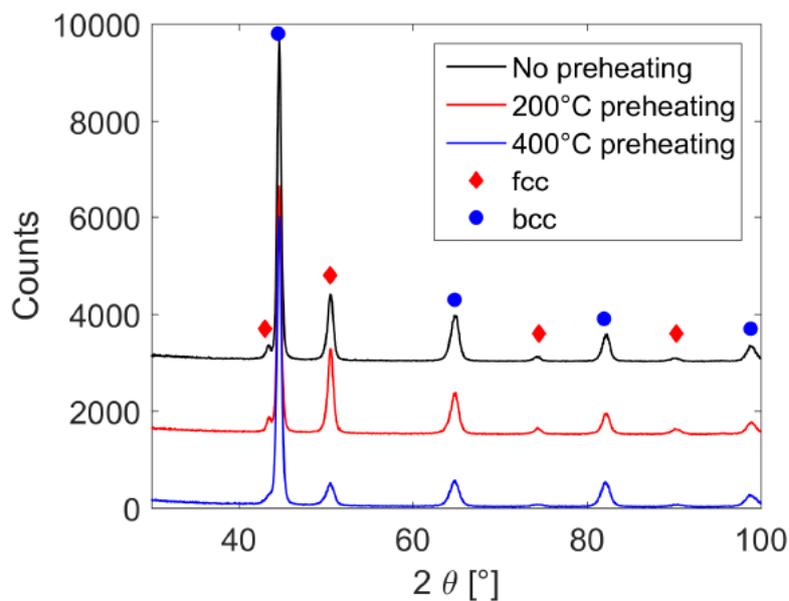


Figura 94. Analisi XRD dei campioni sottoposti a varie temperature di preriscaldamento della piattaforma di costruzione [41].

Krell et al. [13] nel loro studio hanno riportato che con un preriscaldamento della piattaforma di costruzione a 300 °C non sono state rilevate fessurazioni nei componenti di acciaio H13, come visibile in figura 95. Ciò è in accordo con quanto riportato nel lavoro di Mertens et al. [41]; infatti, osservando la figura 93 si nota che il più basso valore di tensioni residue è stato rilevato con un preriscaldamento di 300 °C.

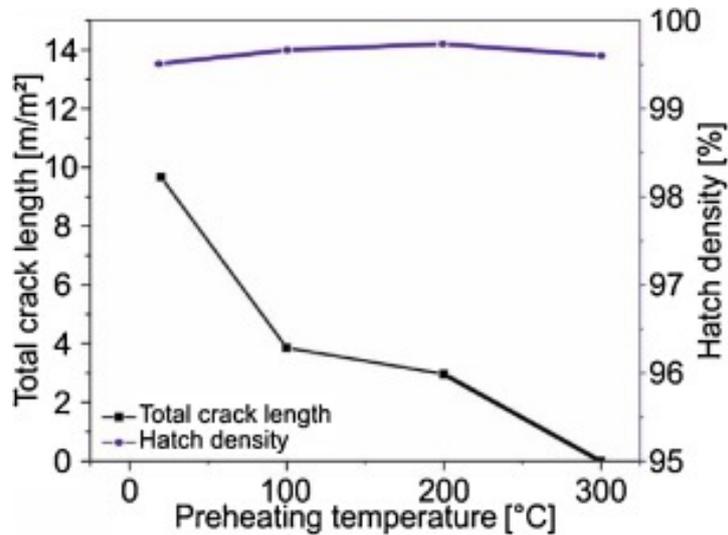


Figura 95. Influenza della temperatura di preriscaldamento sulla densità delle fessurazioni [13].

Tuttavia, Krell et al. [13] hanno anche dimostrato che l'aumento della temperatura di preriscaldamento porterà a un maggiore assorbimento di ossigeno nei componenti finali e ciò potrebbe compromettere le proprietà meccaniche [13].

Analoghi risultati sono stati anche ottenuti nel caso dell'acciaio X65MoCrWV3-2, come visibile nella figura sottostante [42].

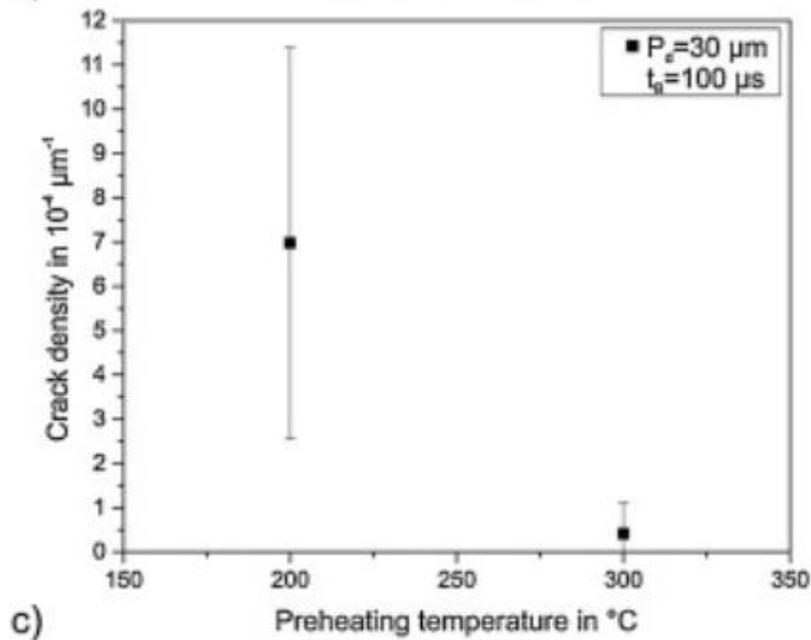


Figura 96. Effetto del preriscaldamento sulla densità delle fessurazioni nell'acciaio X65MoCrWV3-2 [42].

## 4.5 Proprietà meccaniche nei campioni as-built

### 4.5.1 Durezza

La durezza dei campioni di acciaio H13 ottenuti attraverso fabbricazione additiva è superiore rispetto a quella degli stessi acciai realizzati con le tradizionali tecnologie; la durezza generalmente varia da 570 HV a 680 HV [57]. Questi maggiori valori di durezza sono dovuti a una microstruttura prevalentemente martensitica e a grana fine [58]. Inoltre, anche le elevate tensioni residue di compressione, che nascono all'interno del componente durante il processo produttivo, contribuiscono ad un aumento della durezza [17].

La figura 97 mostra una progressiva diminuzione della durezza (da 670 HV a 620 HV) passando dagli strati superiori agli strati inferiori del componente; ciò è dovuto al rinvenimento della martensite che avviene negli strati inferiori durante la deposizione degli strati successivi di materiale. Questo effetto è maggiormente amplificato in corrispondenza degli strati vicini alla piattaforma di costruzione poiché queste zone vengono rinvenute per un tempo più lungo [58].

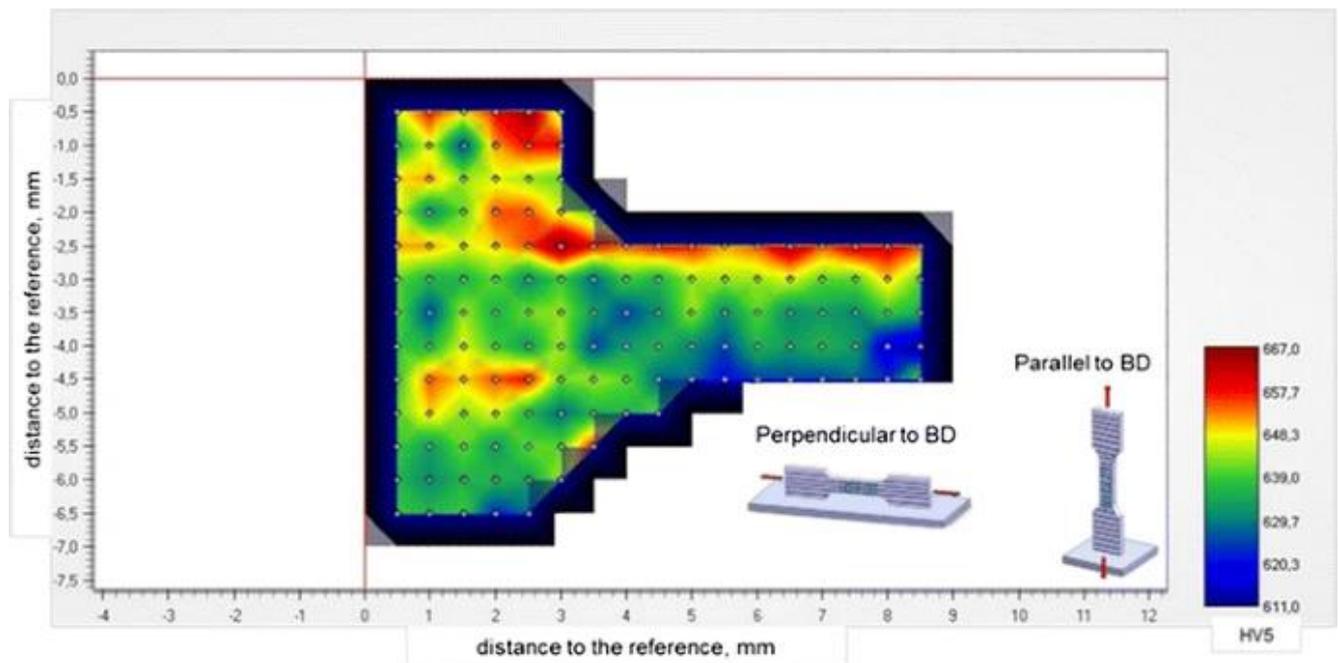


Figura 97. Valori di durezza in funzione della distanza dalla piattaforma di costruzione [58].

Un simile andamento della durezza è stato anche riscontrato negli acciai per utensili per lavorazioni a freddo: di seguito si riportano i valori di durezza misurati nei vari strati per l'acciaio X65MoCrWV3-2. La forte dispersione delle singole misurazioni è legata principalmente alla presenza di porosità presenti nel componente [52].

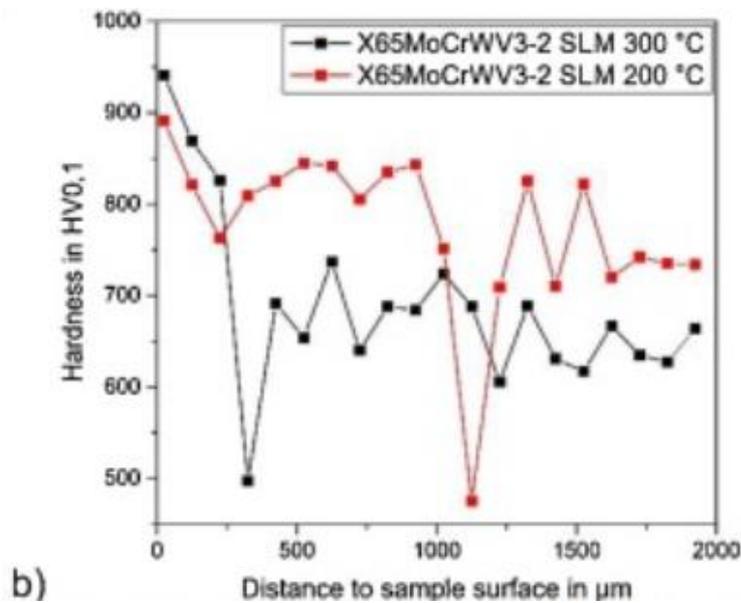


Figura 98. Andamento della durezza in funzione della distanza dalla superficie [52].

#### 4.5.2 Proprietà meccaniche di trazione

Generalmente il carico di snervamento e il carico di rottura dell'acciaio H13 prodotto tramite tecniche additive è all'incirca simile o leggermente inferiore a quello dello stesso acciaio trattato con le tradizionali tecnologie e bonificato. Questo comportamento è principalmente dovuto alla presenza nella microstruttura della martensite, che è una fase dura ma allo stesso tempo fragile, e a difetti e porosità sviluppabili durante il processo produttivo [17].

Xue et al. [52] hanno riportato che il carico di snervamento e la resistenza a trazione dell'acciaio H13 ottenuto tramite SLM sono paragonabili a quelli dell'acciaio H13 lavorato, temprato e rinvenuto, come risulta visibile nella tabella seguente:

LC Material	Direction	$\sigma_{0.2}$ , MPa	$\sigma_{UTS}$ , MPa	$\delta$ , %
"As-consolidated" H13	L	1,288 ± 54	2,064 ± 51	6.0 ± 2.2
	T	1,564 ± 24	2,033 ± 38	5.0 ± 2.8
Wrought H13 (1038 °C austenitizing + 482 °C Tempering) [41]		1,569	1,999	7.5

Tabella 17. Proprietà meccaniche acciaio H13: L (lungo direzione di costruzione), T (trasversalmente alla direzione di costruzione) [52].

Inoltre, i risultati ottenuti evidenziano una certa anisotropia nelle proprietà meccaniche che potrebbe essere correlata all'anisotropia microstrutturale: infatti, il carico di snervamento misurato lungo la direzione di costruzione risulta essere inferiore a quello misurato trasversalmente alla direzione di costruzione (rispettivamente 1288 MPa e 1564 MPa). Ciò potrebbe essere dovuto alla presenza di una microstruttura molto più fine ottenuta trasversalmente alla direzione di costruzione (come visibile in figura 80) [52].

Holzweissig et al. [58] hanno riportato che i campioni costruiti parallelamente alla direzione di applicazione del carico di trazione presentano un carico massimo di rottura (UTS) e un allungamento a rottura più elevati rispetto ai campioni realizzati perpendicolarmente alla direzione di applicazione del carico. Questa variazione è stata attribuita al maggior numero di strati necessari per fabbricare i componenti con la direzione di costruzione parallela alla direzione di applicazione del carico; ciò si traduce in tempi di produzione più lunghi che aumentano l'efficacia del rinvenimento subito dai vari strati di materiale con conseguente riduzione della fragilità [58].

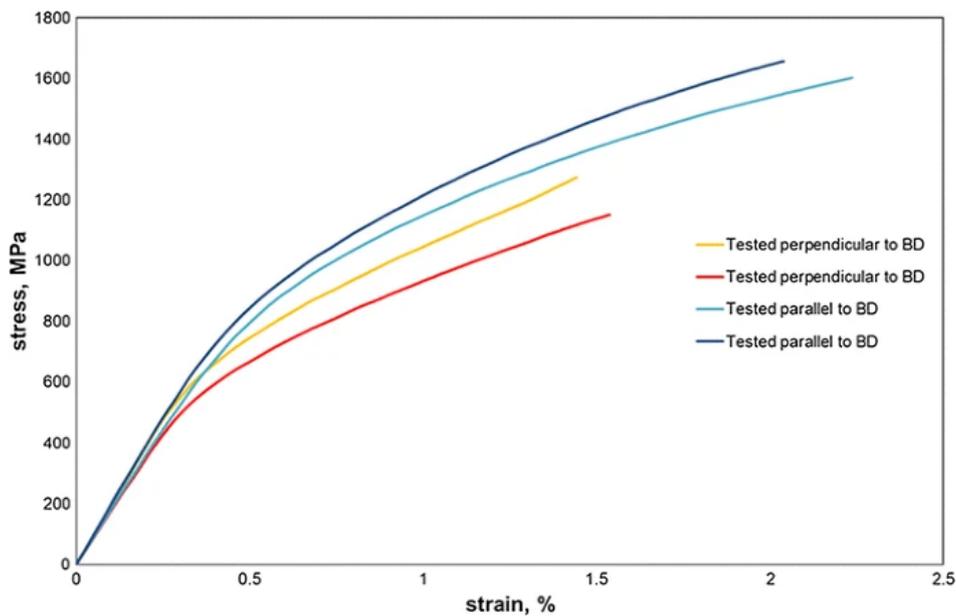


Figura 99. Curva sforzo-deformazione acciaio H13 [58]

Inoltre, durante la prova di trazione dell'acciaio H13 si osserva un incrudimento del materiale che è legato alla trasformazione dell'austenite residua in martensite [53]. Infatti, l'analisi XRD effettuata prima e dopo la prova di trazione sulla stessa area di un campione di acciaio H13 (figura 100), ha confermato che la frazione di austenite residua all'interno della microstruttura si è ridotta durante la prova di trazione [58]. Come conseguenza di questa trasformazione, si osserva un effetto di incrudimento del materiale.

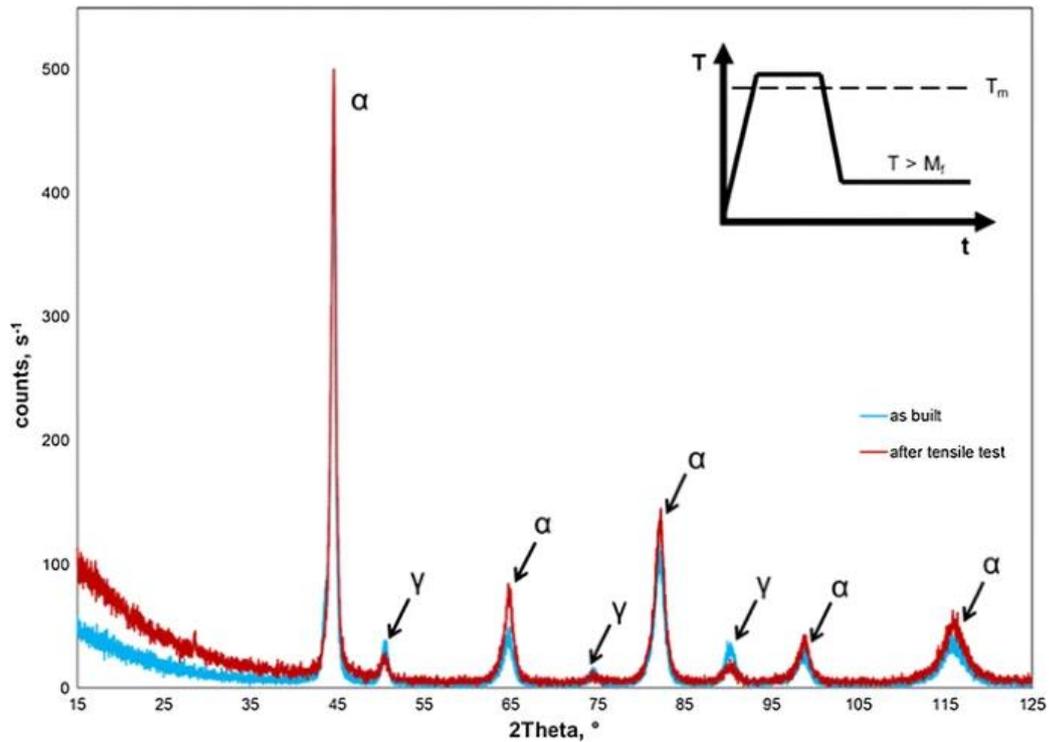


Figura 100. Analisi XRD effettuata prima e dopo la prova di trazione [58].

Studi recenti hanno mostrato che l'acciaio H13 prodotto tramite SLM presenta un allungamento a rottura circa tre volte superiore rispetto a quello dello stesso acciaio forgiato e trattato termicamente (FST).

Per comprendere le cause di questo comportamento è stata analizzata la morfologia della superficie di frattura (figura 101).

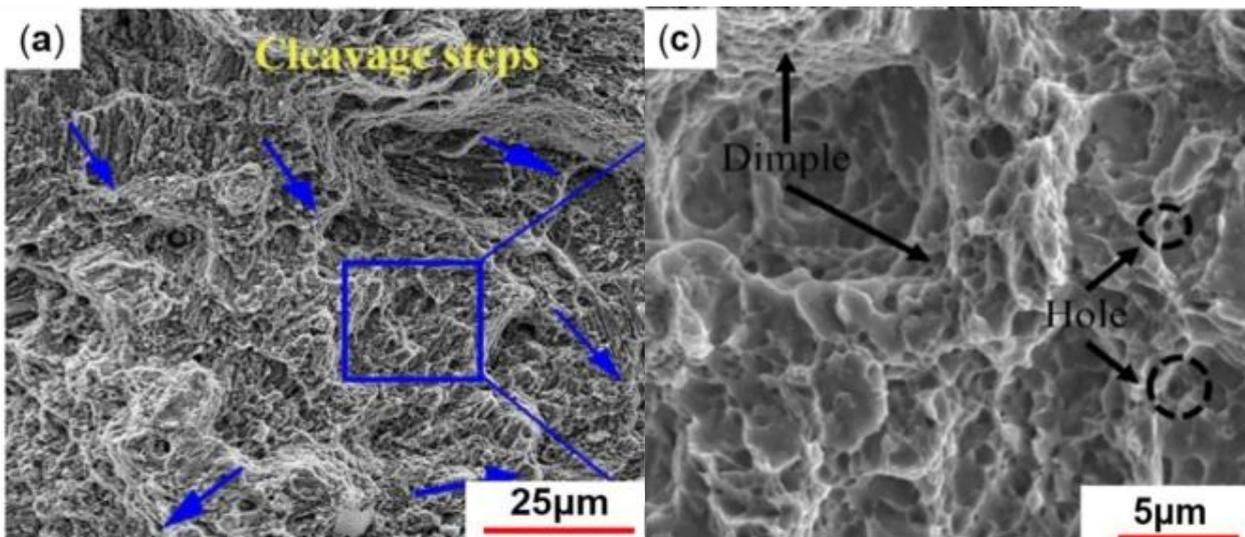


Figura 101. Frattografia acciaio H13 realizzato tramite SLM [53].

Dalle immagini SEM ottenute si nota la presenza di un insieme di faccette di clivaggio che presentano una morfologia caratteristica definita *rivern pattern*, insieme alla presenza di sottili fossette deformate (*dimples*).

Si può dedurre quindi che la rottura sia avvenuta a causa di una combinazione tra rottura duttile e fragile che ha conferito al materiale una buona resistenza alla trazione e un allungamento a rottura superiore rispetto all'acciaio trattato con le convenzionali tecnologie.

La fonte principale delle cricche sono le porosità generate durante il processo produttivo, e la presenza di difetti all'interfaccia tra la martensite aciculare e austenite residua.

Come visto in precedenza, i grani di martensite sono molto fini e non contengono particelle di seconde fasi precipitate, così la cricca si propaga lungo i bordi di grano [53].

Considerando che l'acciaio H13 viene impiegato per applicazioni ad alta temperatura, risulta anche interessante valutare le proprietà di trazione ad elevate temperature di esercizio; la figura 102 riporta la curva di trazione a 600 °C sia per i campioni *as-built* e sia per i campioni trattati termicamente a 600 °C per 4 ore. Inoltre, i risultati vengono confrontati con quelli di un acciaio ottenuto convenzionalmente, temprato e doppiamente rinvenuto a 595 °C [55].

I risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 18. Si nota che i campioni prodotti tramite SLM presentano delle migliori proprietà di trazione rispetto ai campioni ottenuti con convenzionali tecnologie; in particolare, il carico di snervamento (YS) e il carico massimo (UTS) dell'acciaio H13 SLM *as-built* risultano di circa 200 MPa e 250 MPa superiori rispetto a quelli rilevati nelle controparti ottenute convenzionalmente [55].

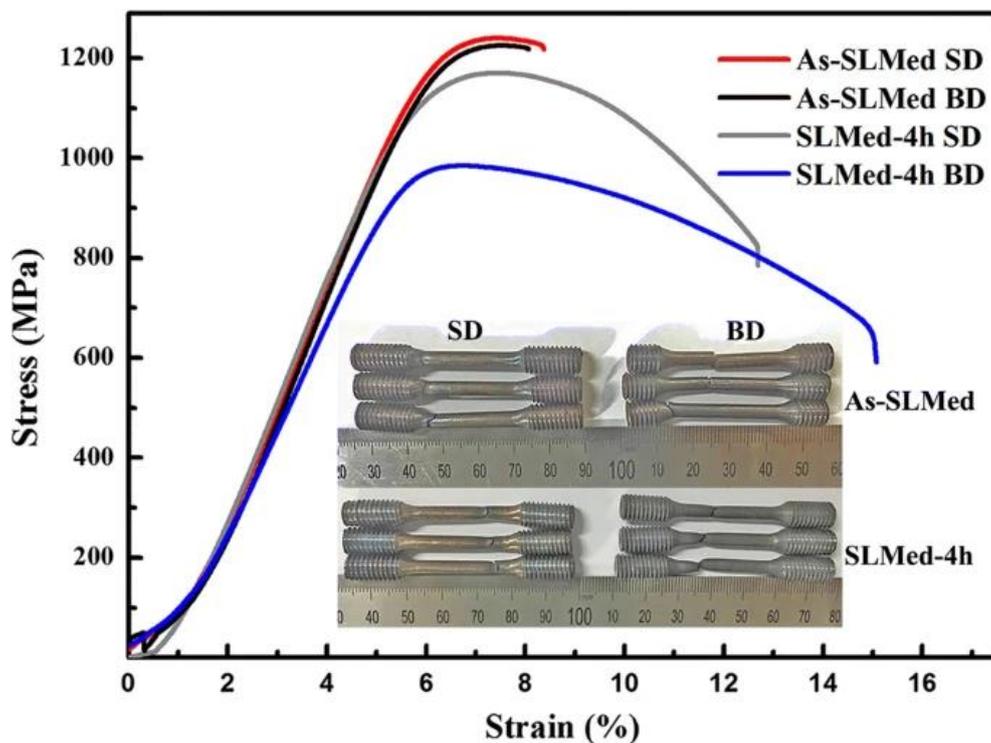


Figura 102. Curva di trazione ottenuta a 600 °C [55].

Condizione	Carico di snervamento (MPa)	Carico di rottura (MPa)	Allungamento a rottura (%)
SLM as-built (SD)	1131 ± 17	1250 ± 24	8.3 ± 0.56
SLM as-built (BD)	1084 ± 33	1203 ± 6	7.7 ± 0.70
componente SLM trattato termicamente a 600 °C per 4 h (SD)	1026 ± 5	1140 ± 20	12.9 ± 0.96
componente SLM trattato termicamente a 600 °C per 4 h (BD)	895 ± 7	968 ± 17	16.9 ± 1.30
componente ottenuto convenzionalmente, temprato e doppiamente rinvenuto a 595 °C	825	1020	17.5

Tabella 18. Risultati prova di trazione a 600 °C; BD indica una direzione parallela alla direzione di costruzione, SD indica una direzione perpendicolare alla direzione di costruzione [55].

Inoltre, anche le proprietà di trazione misurate nell'acciaio SLM trattato termicamente risultano vicine a quelle dell'acciaio ottenuto convenzionalmente; ciò indica che i campioni ottenuti tramite SLM evidenziano una buona resistenza alla deformazione plastica a caldo. Tuttavia, l'allungamento a rottura nei campioni *as-built* è risultato di circa il 10% inferiore. L'allungamento a rottura è aumentato nei campioni sottoposti a trattamento termico [55]. L'influenza dei trattamenti termici viene discussa nella sezione seguente.

#### 4.6 Trattamenti termici

Come visto nei paragrafi precedenti, le tecnologie additive generano la formazione di microstrutture di non equilibrio, disomogeneità microstrutturali lungo l'altezza di costruzione del componente e talvolta trasformazioni di fase indesiderate. Ciò comporta proprietà meccaniche non uniformi e fortemente anisotrope. Tutto questo porta alla necessità di post-trattamenti termici finalizzati al raggiungimento della microstruttura e delle proprietà meccaniche desiderate.

In questa sezione verranno analizzati i principali trattamenti termici effettuati sugli acciai per utensili (in particolare sull'acciaio H13), e i rispettivi effetti sulla microstruttura e sulle proprietà meccaniche.

Il trattamento termico convenzionale degli acciai per utensili per lavorazioni a caldo consiste in: austenitizzazione, tempra e rinvenimento.

##### 4.6.1 Rinvenimento diretto

La figura sottostante evidenzia l'evoluzione microstrutturale avvenuta durante il rinvenimento, a diverse temperature e a diversi tempi di mantenimento, dell'acciaio H13 prodotto tramite tecniche additive.

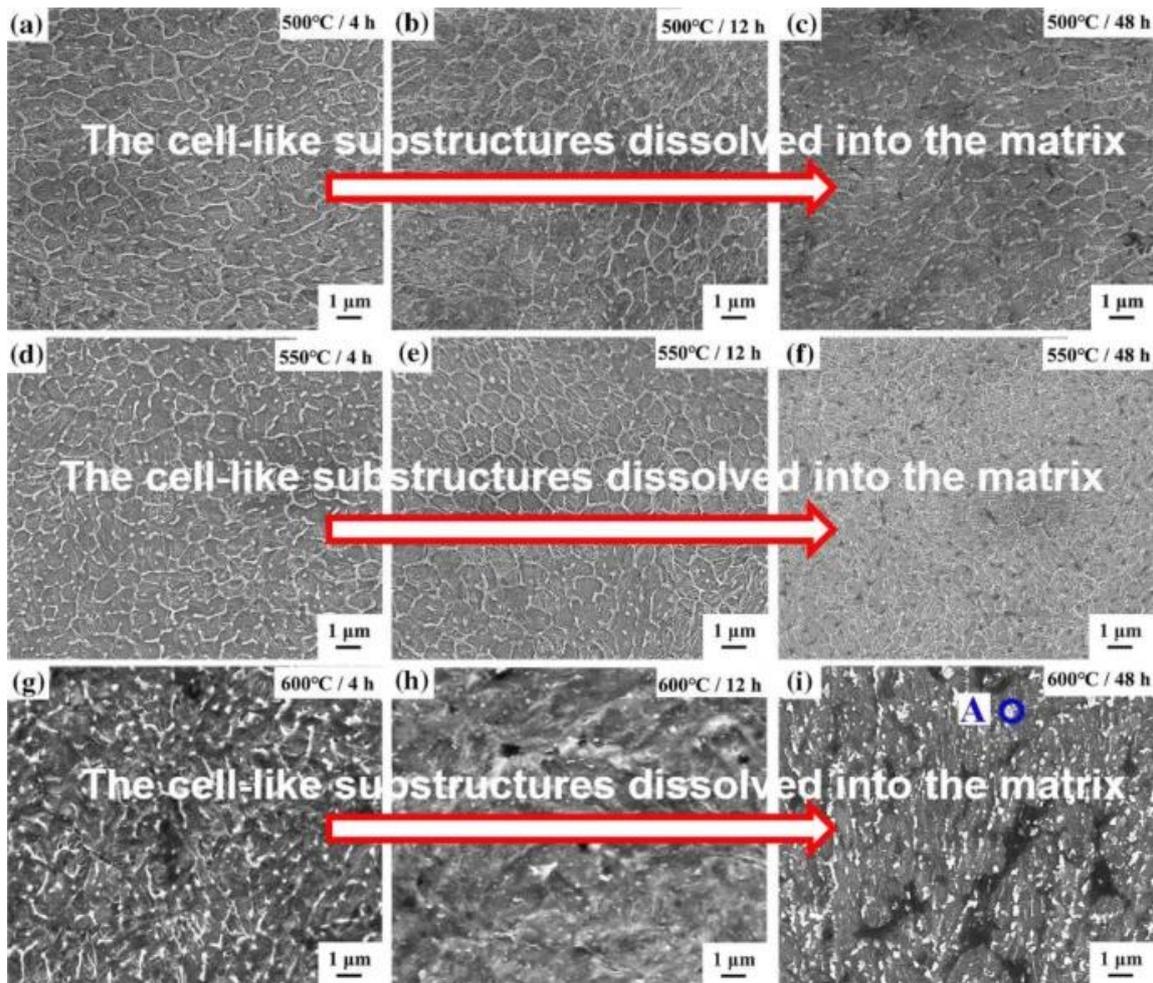


Figura 105. Evoluzione della microstruttura dell'acciaio H13 durante il rinvenimento [53].

Durante il rinvenimento a 500 °C o a 550 °C, le sottostrutture cellulari, osservate nei campioni *as-built* e generate in seguito alla microsegregazione di elementi pesanti, si dissolvono gradualmente nella matrice, come risulta visibile nelle figure 105a-f.

Tuttavia, con una temperatura di rinvenimento di 600 °C, le sottostrutture cellulari sono del tutto scomparse già dopo 12 ore di trattamento termico (figure 105g-i).

Durante il rinvenimento, l'austenite residua presente nel campione *as-built* viene trasformata gradualmente in una miscela di cementite e ferrite, successivamente si osserva anche la precipitazione di carburi globulari (indicati con A nella figura 105i). L'analisi EDX ha evidenziato che i carburi sono composti principalmente da C, Cr, Mo, V (rispettivamente con una percentuale in peso del 7.60, 5.50, 4.12, 1.41) [55].

La figura 106 riporta un ulteriore esempio di microstruttura ottenuta rinvenendo direttamente un campione di acciaio H13 ottenuto tramite SLM.

La struttura cellulare/dendritica risulta ancora osservabile dopo il rinvenimento diretto a 600 °C del campione *as-built*. Inoltre, si osserva una rete continua di carburi nella microstruttura (figura 106a) che ricorda i precedenti confini dei *melt pool*, dove durante il processo produttivo si è verificata la segregazione degli elementi di lega a causa della rapida solidificazione. Dopo il doppio rinvenimento a 650 °C, la struttura cellulare sembra

ampiamente recuperata (figura 106b), ma sono ancora numerose le regioni caratterizzate da una rete interconnessa di carburi. A parte le precipitazioni preferenziali sui confini dei *melt pool*, la distribuzione dei carburi secondari nella martensite sembra essere fine ed omogenea (figura 106c) [56].

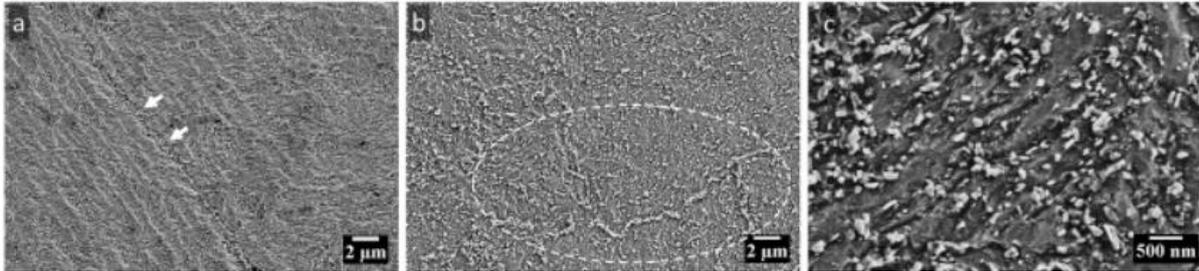


Figura 106. a) Microstruttura del campione rinvenuto a 600 °C; b) Microstruttura del campione rinvenuto a 650 °C; Micrografia a ingrandimento maggiore che evidenzia la dispersione di carburi secondari nel campione rinvenuto a 650 °C [56].

Una simile microstruttura è stata riscontrata anche durante il rinvenimento di un componente in acciaio H13 realizzato tramite DED.

Dopo il rinvenimento a 500 °C, la microstruttura è caratterizzata dalla presenza di carburi primari disposti sui bordi della precedente sottostruttura cellulare (figura 107a). I carburi all'interno della matrice risultano essere estremamente fini [54].

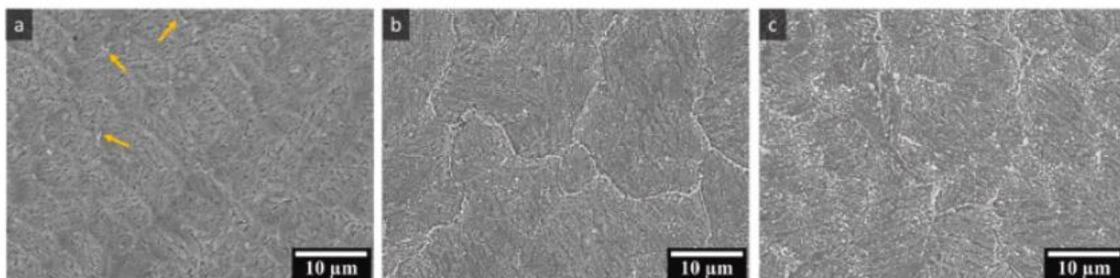


Figura 107. Evoluzione della microstruttura durante rinvenimento: a) rinvenimento a 500 °C; b) rinvenimento a 650 °C; c) rinvenimento a 720 °C [54].

Rinvenendo a 650 °C, i bordi della precedente sottostruttura cellulare vengono sostituiti da una rete continui di carburi, e risulta anche evidente la precipitazione di carburi all'interno della matrice martensitica (figura 107b). Aumentando la temperatura di rinvenimento a 720 °C, i carburi diventano più grossolani (figura 107c) [54].

La figura sottostante mostra l'indurimento secondario avvenuto durante il rinvenimento dell'acciaio H13 lavorato e dell'acciaio H13 ottenuto tramite SLM. Il picco di durezza per entrambi i campioni si aggira attorno a 525 °C. Inoltre, i risultati evidenziano che i valori di durezza dei campioni SLM sono di circa 14 HV, 27, HV, 35 HV. 72 HV superiori rispetto a quelli dei campioni lavorati durante i rinvenimenti a 500 °C, 525 °C, 550 °C, 600 °C [55].

I maggior valori di indurimento secondari riscontrati nei campioni SLM sono dovuti principalmente ai seguenti fattori: presenza di carburi che rimangono molto fini anche dopo un rinvenimento prolungato nell'intervallo da 500 °C a 600 °C, dissoluzione delle

sottostrutture cellulari, ricche di Si, Mo, V, all'interno della matrice durante il rinvenimento che ha portato ad un aumento della distanza dei piani reticolari con conseguente aumento della durezza, infine, la trasformazione di fase dell'austenite residua in una miscela di ferrite e carburi contribuisce ad un ulteriore incremento della durezza [55].

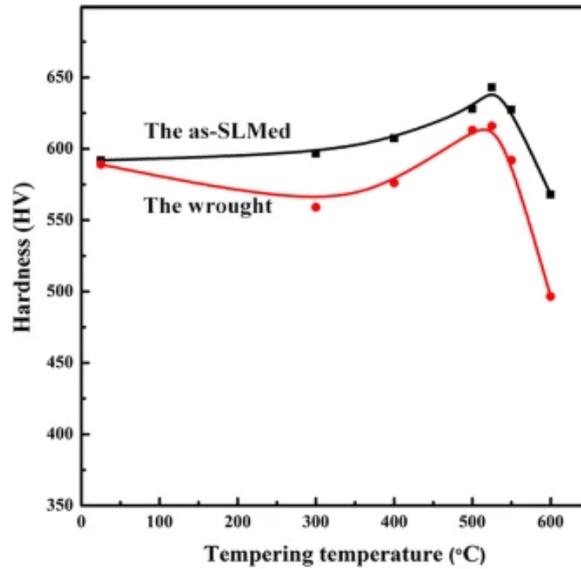


Figura 108. Profili di durezza durante il rinvenimento [55].

La figura 109 mostra la resistenza all'addolcimento dell'acciaio H13.

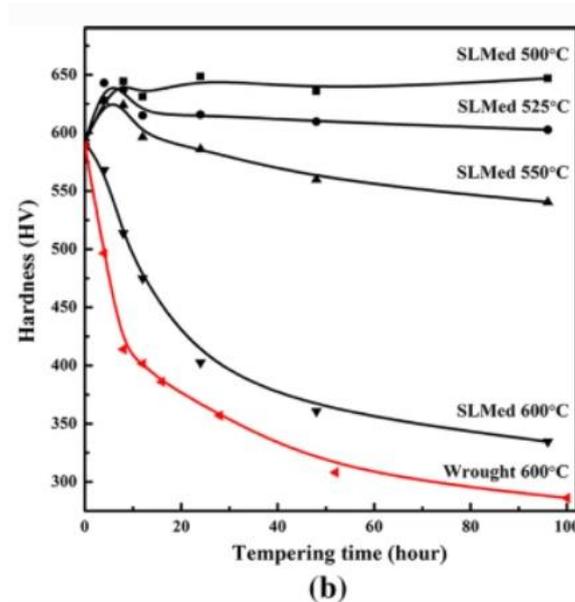


Figura 109. Resistenza all'addolcimento acciaio H13 [55].

Dal grafico si osserva che la durezza dell'acciaio non diminuisce dopo 96 ore di trattamento termico a 500 °C e 525 °C, mentre si nota una leggera diminuzione della durezza a 550 °C [55].

Tuttavia, una significativa diminuzione della durezza si verifica dopo i trattamenti termici a 600 °C [55].

La dissoluzione molto lenta della sottostruttura cellulare all'interno della matrice assicura degli alti valori di durezza quando si rinviene l'acciaio al di sotto di 550 °C (figura 105a-f); invece, a 600 °C, le sottostrutture cellulari si dissolvono più rapidamente (figura 105g-i) portando alla significativa perdita di durezza. Inoltre, la trasformazione di fase da martensite dura e instabile a una miscela di ferrite e carburi globulari (figura 105i) determina un'ulteriore diminuzione della durezza.

Vale la pena notare che la durezza dei campioni SLM rinvenuti a 500 °C, 525 °C e 550 °C è aumentata significativamente nelle prime 8 ore di trattamento. Come discusso in precedenza, durante il rinvenimento si verificherebbero principalmente tre tipologie di evoluzione della microstruttura: l'austenite residua si trasforma in una miscela di ferrite e carburi, le sottostrutture cellulari si dissolvono nella matrice, la densità di dislocazioni diminuisce. I primi due fattori hanno giocato un ruolo chiave nell'aumento della durezza nelle prime 8 ore. All'aumentare del tempo di rinvenimento, l'ultimo fattore ha prevalso a causa dell'assenza di austenite residua e sottostrutture cellulari [55].

#### 4.6.2 Tempra

In questa sezione verrà analizzata la microstruttura di un campione di acciaio H13 realizzato tramite SLM sottoposto ad austenitizzazione e tempra. L'austenitizzazione è stata realizzata riscaldando il campione fino a 1020 °C con una velocità di riscaldamento di 13 °C/min. Prima dell'austenitizzazione il campione è stato sottoposto a un preriscaldamento di 700 °C per 15 minuti in modo tale da ottenere una temperatura uniforme all'interno del campione stesso [56].

Il tempo di permanenza alla temperatura di austenitizzazione è stato di 15 minuti. Successivamente il campione è stato temprato in aria con una velocità di raffreddamento di 30 °C/s [56].

La microstruttura del campione temprato (figura 110a,b) evidenzia che la struttura cellulare/dendritica tipica del campione prodotto tramite SLM è stata rimossa e la microsegregazione è stata notevolmente ridotta grazie alla diffusione degli elementi di lega nell'austenite. I precedenti bordi dei *melt pool*, visibili nei campioni as-built, sono scomparsi e risultano evidenti i precedenti bordi di grano dell'austenite formata durante l'austenitizzazione. Inoltre, sono scomparsi anche i precipitati presenti nel campione as-built che si erano formati durante il rinvenimento intrinseco al processo SLM; questo conferma che gli effetti del rinvenimento intrinseco sono del tutto eliminati dopo la tempra, come si può notare anche osservando il profilo di microdurezza ricavato sulla superficie laterale del campione (figura 111) [56].

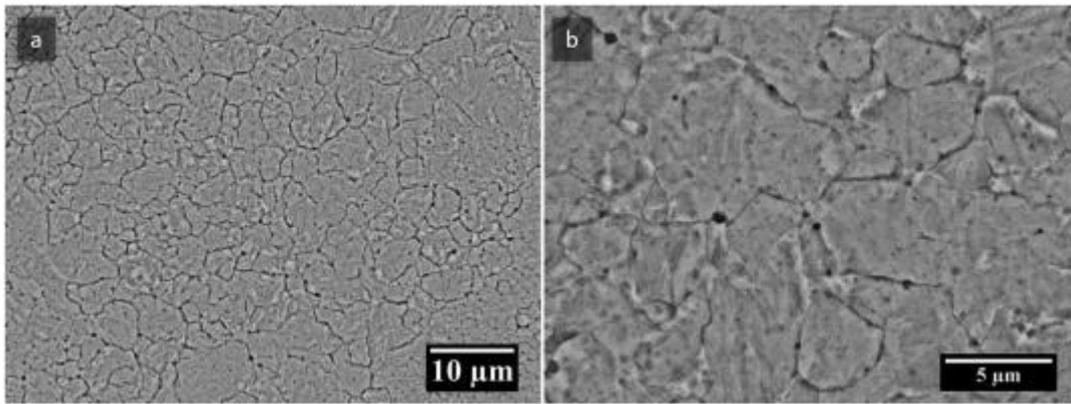


Figura 110. Micrografie SEM della microstruttura del campione temprato [56].

Osservando la figura 111, si nota i valori di durezza ottenuti nei campioni temprati sono quasi costanti, a differenza dei valori fortemente dispersi ricavati dal campione *as-built* [56].

Inoltre, si evince che in alcune zone la durezza del campione temprato è inferiore rispetto a quella misurata nel campione *as-built*. Questo comportamento è dovuto alla ricristallizzazione avvenuta durante l'austenitizzazione e alla minore densità di dislocazioni presenti nella martensite del campione temprato rispetto a quella presente nel campione *as-built* [56].

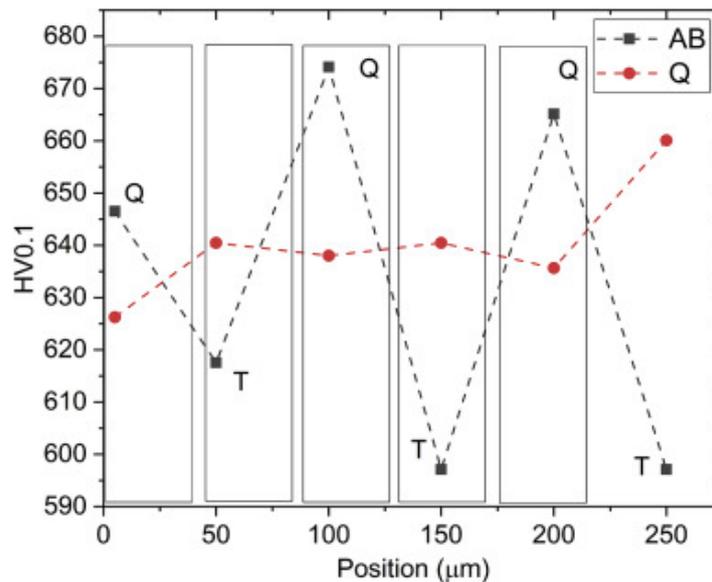


Figura 111. Profilo di microdurezza del campione temprato (Q) e *as-built* (AB) [56].

Infine, l'analisi XRD effettuata sul campione dopo austenitizzazione e tempra evidenzia la quasi totale assenza di austenite residua (meno del 2 %).

Si può quindi dedurre che la tempra diretta effettuata sull'acciaio H13 prodotto tramite SLM, anche se non strettamente necessaria per ottenere una struttura martensitica, porta ad un benefico recupero della struttura di solidificazione ottenuta dopo SLM. Inoltre, stabilisce le

migliori condizioni per il rinvenimento successivo, ovvero microstruttura e durezza omogenee e assenza di austenite residua [56].

Come descritto in precedenza, per i componenti di acciaio H13 realizzati tramite SLM, l'austenitizzazione a 1020 °C per 15-30 minuti determina, dopo tempra, una struttura a grana fine completamente martensitica con una piccola percentuale di carburi in corrispondenza dei precedenti bordi di grano di austenite.

Una diversa microstruttura invece risulta osservabile dopo tempra nei componenti realizzati tramite DED e austenitizzati a 1020 °C. Come mostrato in figura 112a, nel campione temprato risulta ancora visibile la struttura cellulare/dendritica. I precedenti grani colonnari di austenite, caratteristici del processo DED, risultano ancora visibili (figura 112b); questo indica che le microsegregazioni impediscono la completa ricristallizzazione durante l'austenitizzazione. Inoltre, è stato riscontrato un maggior numero di carbonitruri ricchi di vanadio in corrispondenza dei confini della struttura cellulare/dendritica (punto 1 nella figura 112c). Questi carbonitruri presentano delle dimensioni maggiori rispetto a quelli osservati nella microstruttura del campione as-built (figura 86a). Infine, risulta evidente anche la precipitazione di carbonitruri ricchi di vanadio più fini in prossimità dei carburi più grossolani (punto 2 nella figura 112d).

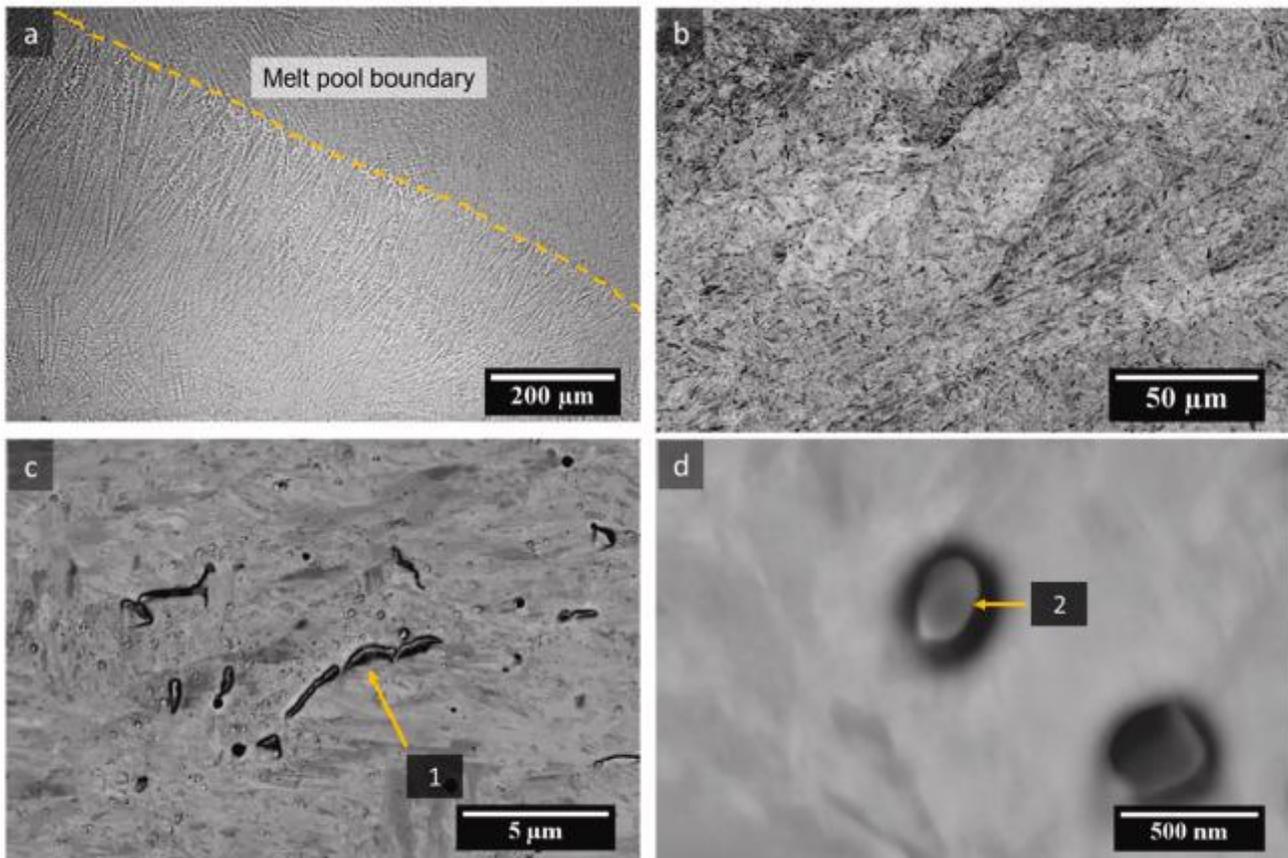


Figura 112. a) Micrografia ottica del campione DED austenitizzato a 1020 °C per 20 min; b) micrografia che evidenzia una morfologia colonnare del grano; c) micrografia ad alto ingrandimento che mostra la presenza di V(C, N); d) micrografia ad alto ingrandimento che mostra la presenza di carburi più fini [54]

Le osservazioni microstrutturali indicano che almeno una parte del carbonio e degli elementi leganti (es. V e Mo) contribuiscono alla precipitazione e/o all'ingrossamento dei carburi osservati dopo l'austenitizzazione a 1020 °C. Pertanto, l'austenite formata a 1020 °C contiene meno carbonio e meno elementi leganti in soluzione solida, questo determina un aumento della temperatura Ms (300 °C rispetto ai 260 °C osservata per i campioni SLM austenitizzati a 1020 °C e poi temprati). Di conseguenza, la martensite formata dopo la tempra contiene meno carbonio ed elementi leganti in soluzione solida sovrasatura [54].

Una ragione per le diverse risposte all'austenitizzazione nei campioni DED e SLM può essere correlata alla presenza nei primi di carbonitruri di grosse dimensioni; invece, i carbonitruri risultano assenti nei campioni SLM. Ciò può essere legato a velocità di raffreddamento più elevate nel processo SLM che sopprimono la crescita di carburi, o al maggiore assorbimento di azoto avvenuto durante il processo DED a causa della minore atmosfera protettiva [54].

L'ottenimento di una microstruttura omogenizzata, con parziale recupero della microsegregazione e parziale dissoluzione del V(C, N) tramite diffusione, richiede quindi per i componenti DED un'austenitizzazione a temperature più elevate e per tempi più lunghi in modo tale da aumentare la diffusività degli elementi microsegregati all'interno della matrice [54].

A tale scopo, si riportano le microstrutture ottenute dopo austenitizzazione a temperature comprese tra 1040 °C e 1100 °C.

La microstruttura del campione temprato dopo austenitizzazione a 1040 °C (figura 113a) risulta notevolmente differente rispetto a quella ottenuta dopo austenitizzazione a 1020 °C (figura 112a). Osservando la microstruttura risulta evidente la formazione di nuovi grani di austenite durante il processo di austenitizzazione; tuttavia, risultano ancora visibili dei segni della microstruttura ottenuta tramite DED, ovvero la presenza di grani colonnari e tracce di microsegregazioni (indiate dalle frecce rosse nell'inserto della figura 113a) [54].

L'austenitizzazione a 1060 °C (figura 113b) consente di recuperare gran parte della microsegregazione, inoltre determina un ingrossamento dei grani rispetto a quelli osservati dopo austenitizzazione a 1020 °C [54].

Una completa omogenizzazione della microstruttura risulta visibile nel campione temprato dopo austenitizzazione a 1100 °C; infatti, osservando la figura 113c, si nota una microstruttura costituita completamente da grani equiassici grossolani. La micrografia SEM ad alto ingrandimento (figura 113e) rileva la presenza di martensite aciculare all'interno dei precedenti grani di austenite.

Inoltre, nel campione austenitizzato a 1100 °C non è stata rilevata la presenza dei carbonitruri di vanadio di grosse dimensioni osservati invece nel campione austenitizzato a 1020 °C; tuttavia, nella microstruttura è stato ancora rilevata la presenza di un numero limitato di carburi ricchi di Mo e Cr (figura 113f) [54].

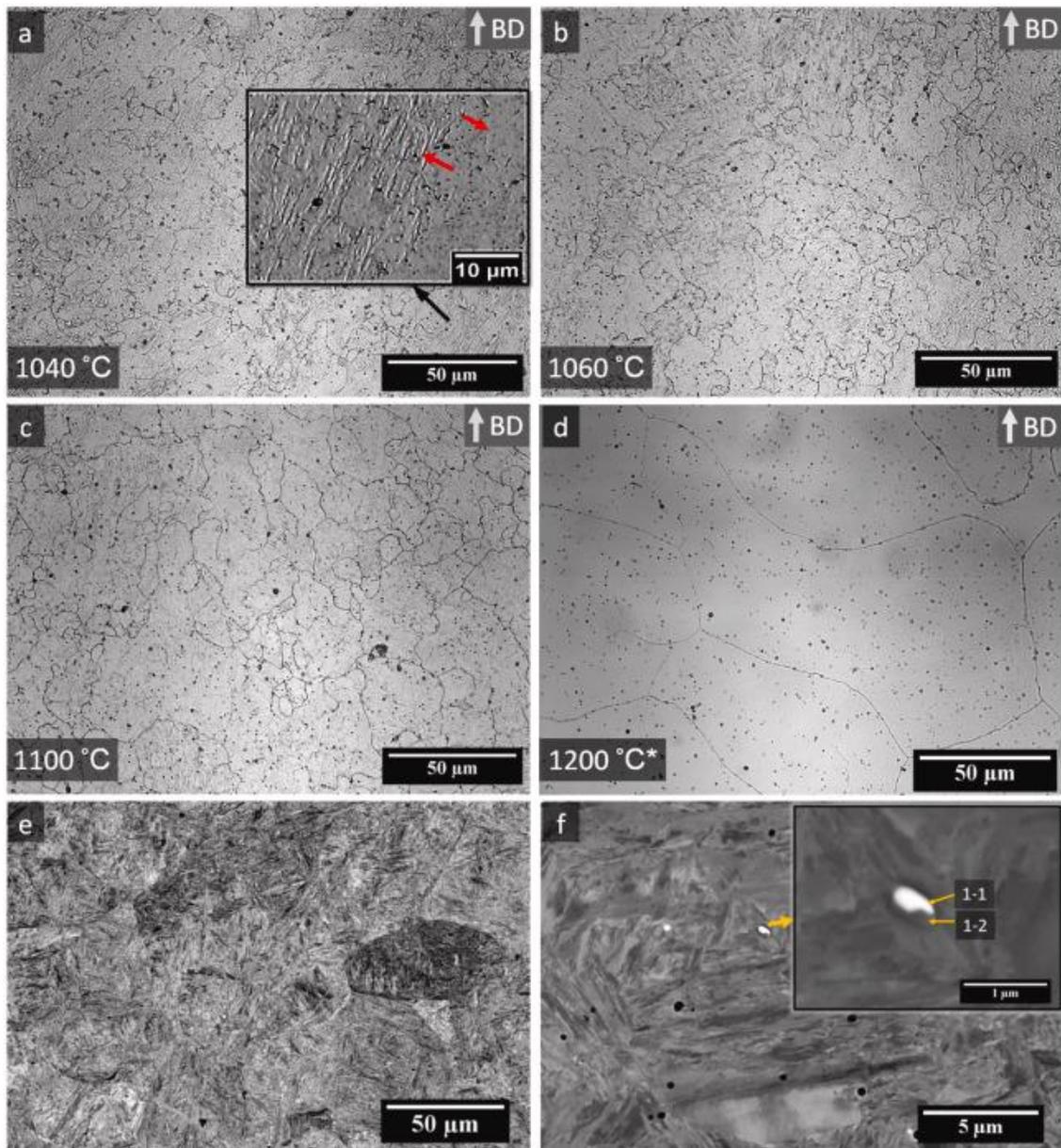


Figura 113. Microstruttura campione DED temprato dopo austenitizzazione a varie temperature [54].

#### 4.6.3 Tempra e rinvenimento

In questa sezione verranno analizzate le differenze riscontrate nella microstruttura dei campioni temprati e successivamente rinvenuti rispetto ai campioni sottoposti a un rinvenimento diretto (sezione 4.6.1).

La figura 114 mostra le curve dilatometriche, del campione as-built (AB) e del campione temprato (Q), registrate durante doppio rinvenimento a 600 °C [56].

Le curve relative ai campioni temprati (figura 114a) mostrano una netta contrazione in corrispondenza della temperatura di austenitizzazione, ciò è dovuto alla sostituzione della struttura cellulare/dendritica tipica dei processi additivi con nuovi grani equiassici di austenite, e alla dissoluzione degli elementi leganti nell'austenite (come visto precedentemente nella figura 110a). Una leggera contrazione, legata alla

trasformazione/precipitazione di carburi secondari, risulta visibile al primo rinvenimento. La curva di raffreddamento (figura 114b) non mostra alcuna chiara trasformazione martensitica, ciò è un'ulteriore conferma dell'assenza di austenite residua nel campione temprato [56].

Nel secondo rinvenimento, si osserva una contrazione meno evidente rispetto alla prima, ciò evidenzia che non si verificano delle precipitazioni significative.

Invece, il primo rinvenimento effettuato sull'acciaio as-built (senza prima effettuare la tempra) è accompagnato da una forte contrazione (figura 114c); ciò è dovuto all'effetto combinato di due fattori: la decomposizione dell'austenite residua altamente legata (risultante dalla forte microsegregazione avvenuta durante il processo SLM) in austenite meno ricca di elementi leganti microsegregati (es. Mn, Mo, V, C) e carburi, e la precipitazione di carburi secondari direttamente dalla martensite. Dopo il raffreddamento l'austenite residua si trasforma in martensite, come conferma la contrazione rilevata nella curva di raffreddamento (figura 114d) [56].

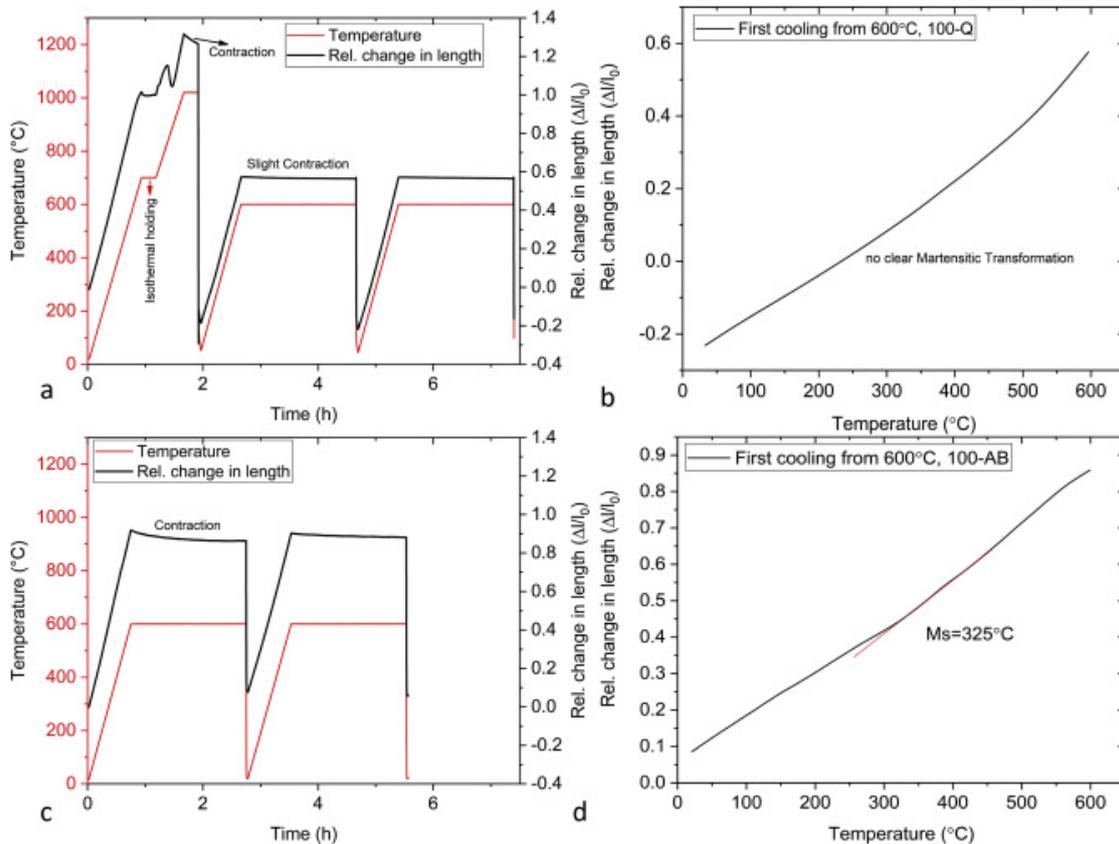


Figura 114. Curve dilatometriche di: a) campione austenitizzato, temprato e rinvenuto 2 volte; b) primo raffreddamento; c) campione rinvenuto direttamente; d) primo raffreddamento [56].

I risultati dell'analisi XRD effettuata su campioni temprati e rinvenuti (indicati con QT) e direttamente rinvenuti (indicati con ABT) sono mostrati in figura 115. Come previsto, il campione QT non contiene austenite residua sia a temperature di rinvenimento di 500 °C che a 600 °C. Invece, il campione rinvenuto direttamente a 500 °C presenta circa l'8 % in volume

di austenite, mentre nessuna traccia di austenite residua è stata trovata nel campione rinvenuto direttamente a 600 °C [56].

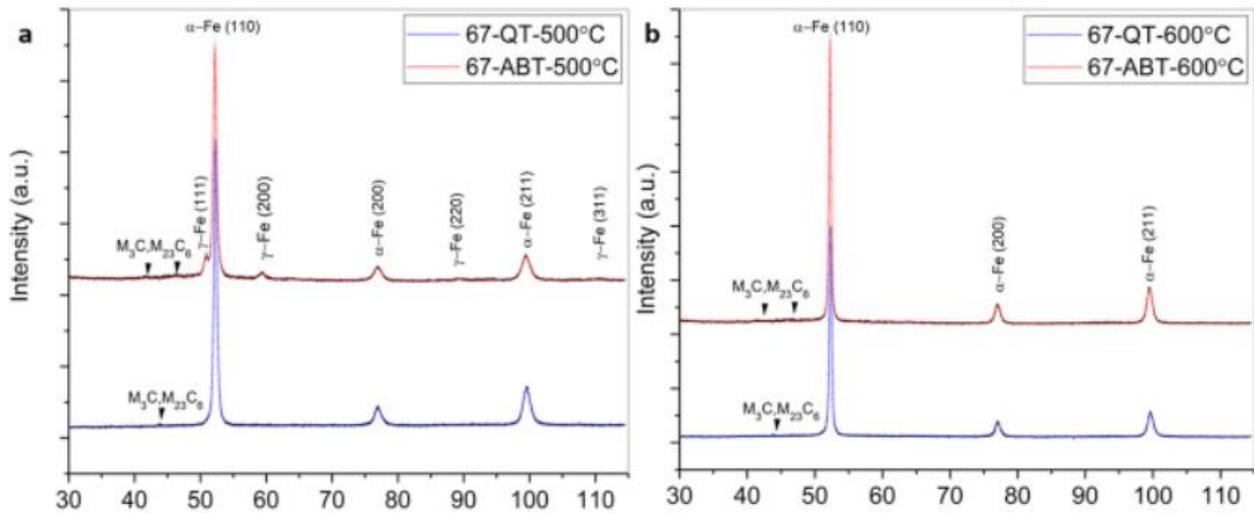


Figura 115. Analisi XRD: a) rinvenimento a 500 °C; b) rinvenimento a 600 °C [56]

Infine, nei campioni temprati e rinvenuti, a qualsiasi temperatura di rinvenimento, la microstruttura è omogenea ed è costituita da martensite rinvenuta in cui sono dispersi dei carburi secondari molto fini. Qualche rete continua di carburi si trova anche sui bordi dei precedenti grani di austenite (figura 116d-f) [56].

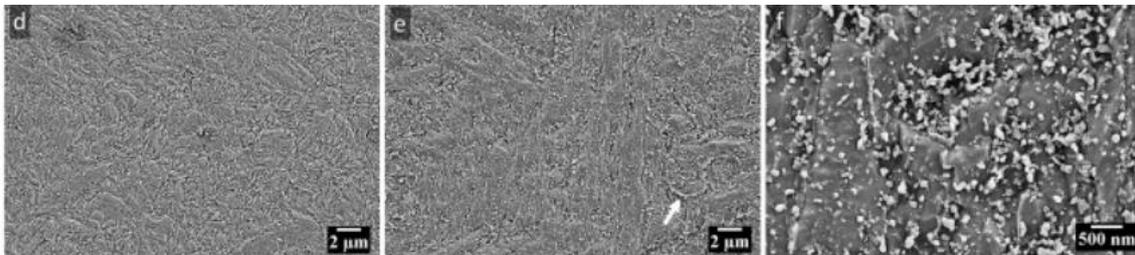


Figura 116. d) Microstruttura del campione temprato e rinvenuto a 600 °C; e) Microstruttura del campione temprato e rinvenuto a 650 °C; f) micrografia a ingrandimenti maggiori che mostra la dispersione di carburi secondari fini nel campione temprato e rinvenuto a 650 °C [56].

La figura seguente mostra le curve di rinvenimento dei campioni di acciaio H13 realizzati tramite tecniche additive e sottoposto a diversi trattamenti termici: in particolare il campione indicato con ABT è stato sottoposto a rinvenimento diretto, il campione Q1020 °C è stato austenitizzato a 1020 °C, temprato e successivamente rinvenuto, mentre il campione Q1060 °C è stato austenitizzato a 1060 °C, temprato e rinvenuto [54].

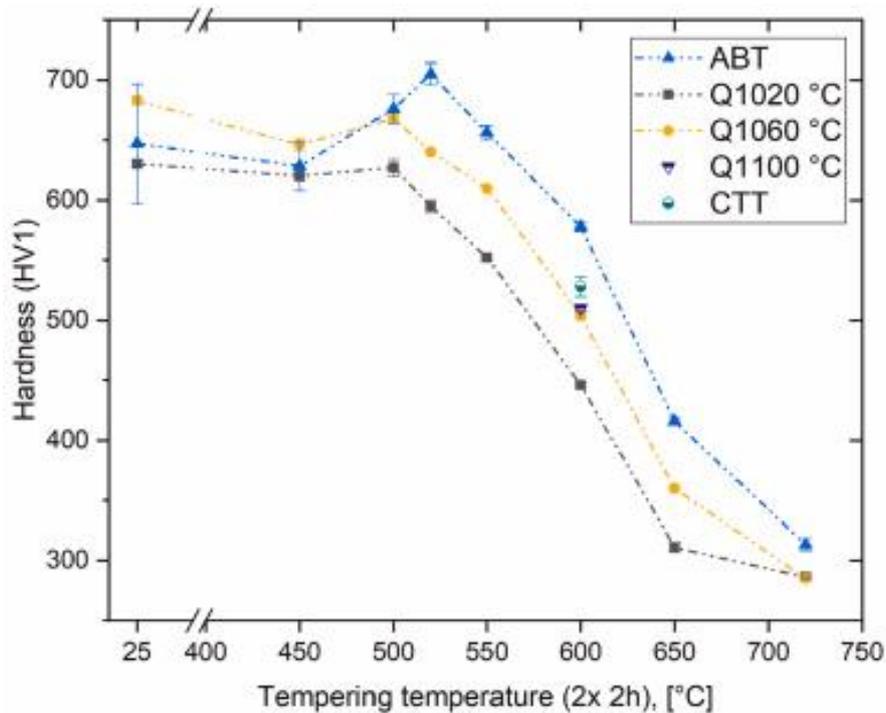


Figura 117. Curve di rinvenimento [54].

Osservando la figura 117 si nota che il campione as-built presenta una durezza iniziale inferiore rispetto a quella rilevata nei campioni temprati. Questo comportamento è dovuto alla presenza nella microstruttura del campione as-built di austenite residua e di carburi grossolani che riducono la quantità di elementi di lega presenti nella martensite sovrassatura.

Inoltre, si nota che la durezza, del campione austenitizzato a 1060 °C e successivamente bonificato, è superiore rispetto a quella del campione austenitizzato a una temperatura inferiore (1020 °C), ciò è legato al maggiore tenore di carbonio ed elementi di lega nella martensite sovrassatura. Il maggiore tenore di carbonio ed elementi leganti nella martensite determinano un maggior numero di carburi precipitati durante il rinvenimento determinando un aumento della durezza. A temperature di rinvenimento superiori a 650 °C, la differenza tra i valori di durezza si riduce, ciò è legato alla diminuzione della densità di dislocazioni, all'ingrossamento dei listelli di martensite e all'ingrossamento dei carburi [54].

Infine, il picco di durezza osservato durante l'indurimento secondario del campione rinvenuto direttamente è superiore rispetto a quello rilevato nei campioni bonificati; inoltre, il picco di durezza è spostato verso temperature di rinvenimento superiori (circa 520 °C). Questo comportamento è attribuito principalmente a due fattori:

- durante il rinvenimento l'austenite residua altamente legata si scompone formando carburi e austenite bassolegata; successivamente durante il raffreddamento l'austenite bassolegata si trasforma in martensite determinando un aumento della durezza del componente;
- il componente as-built è caratterizzato da una sottostruttura martensitica estremamente fine e da un'elevata densità di dislocazioni che comportano un aumento della durezza. Inoltre, i bordi della sottostruttura martensitica e gli accumuli di dislocazioni fungono

da siti di nucleazione preferenziali per la precipitazione di carburi secondari molto fini all'interno della matrice martensitica [54].

Riassumendo, il rinvenimento diretto è il post-trattamento termico più efficace dal punto di vista della durezza. Tuttavia, nei campioni rinvenuti direttamente, la rete interconnessa di carburi formata sui precedenti confini della sottostruttura cellulare/dendritica potrebbe essere dannosa in quanto potrebbe fungere da sito preferenziale per l'innescò e la propagazione di cricche, con conseguente diminuzione della resistenza, tenacità e resistenza a fatica. Inoltre, la microstruttura disomogenea e la durezza non uniforme lungo la direzione di costruzione potrebbero non essere del tutto recuperate durante il rinvenimento diretto.

## CAPITOLO 5

### 5. ACCIAI A BASSO TENORE DI CARBONIO

In questa sezione verranno analizzate la microstruttura e le proprietà degli acciai a basso tenore di carbonio prodotti tramite tecniche additive.

In letteratura, uno dei principali acciai a basso tenore di carbonio processato tramite fabbricazione additiva è l'acciaio ER70S-6, che tradizionalmente viene impiegato come filo per la saldatura di acciai al carbonio e acciai bassolegati. Grazie alla sua elevata saldabilità, risulta facilmente processabile tramite WAAM (Wire arc additive manufacturing). Tuttavia, la formazione di difetti interni, come porosità, tensioni residue localizzate, cricche di solidificazione, e fusione incompleta tra i vari strati, sono quasi sempre inevitabili, indipendentemente dal processo di fabbricazione additivo selezionato, in quanto tali difetti dipendono da numerosi fattori quali la dinamica instabile del *melt pool*, cicli termici multipli e complessi, strategia di deposizione, parametri di processo non ottimizzati [70].

La tabella sottostante riporta la composizione chimica dell'acciaio ER70S-6 [60]:

C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	S	V	Cu	P	Fe
0.06–0.15	1.40–1.85	0.80–1.15	0.15 max	0.15 max	0.15 max	0.04 max	0.03 max	0.50 max	0.03 max	Bal.

Tabella 19. Composizione chimica nominale acciaio ER70S-6 [60].

#### 5.1 Microstruttura as-built dell'acciaio ER70S-6

La figura 118 riporta la microstruttura complessiva di un componente di acciaio ER70S-6 (la composizione nominale è la stessa di quella riportata in tabella 19) prodotto tramite WAAM in diverse regioni; in particolare, vengono evidenziate le diverse microstrutture delle zone in prossimità alla linea di fusione rispetto alle zone al centro del bagno di fusione [69].

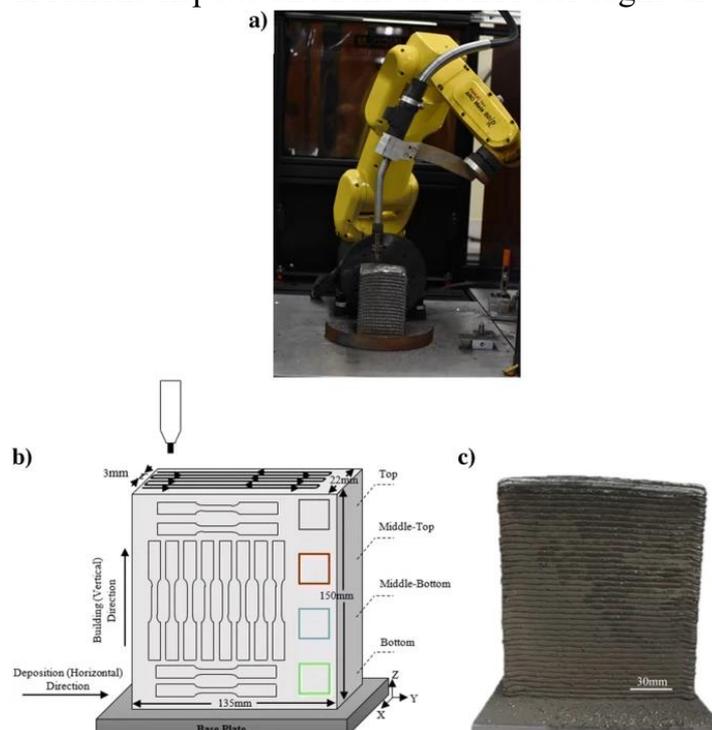


Figura 118. a) Piattaforma robotica usata per il processo WAAM; b) illustrazione schematica del componente WAAM-ER70S-6; c) componente realizzato [69].

Per valutare eventuali disomogeneità strutturali, la caratterizzazione microstrutturale è stata effettuata su quattro campioni ottenuti da diverse zone del componente (fondo, centro e parte superiore), come visibile in figura 118b. Inoltre, per minimizzare gli effetti dei cicli termici consecutivi sulla microstruttura degli strati precedentemente depositati, è stato impostato un tempo di attesa di dieci minuti tra la deposizione di uno strato e il successivo. L'intervallo di tempo selezionato ha consentito di raffreddare ogni strato a una temperatura inferiore a 165 °C prima che il successivo strato di materiale venga depositato [69].

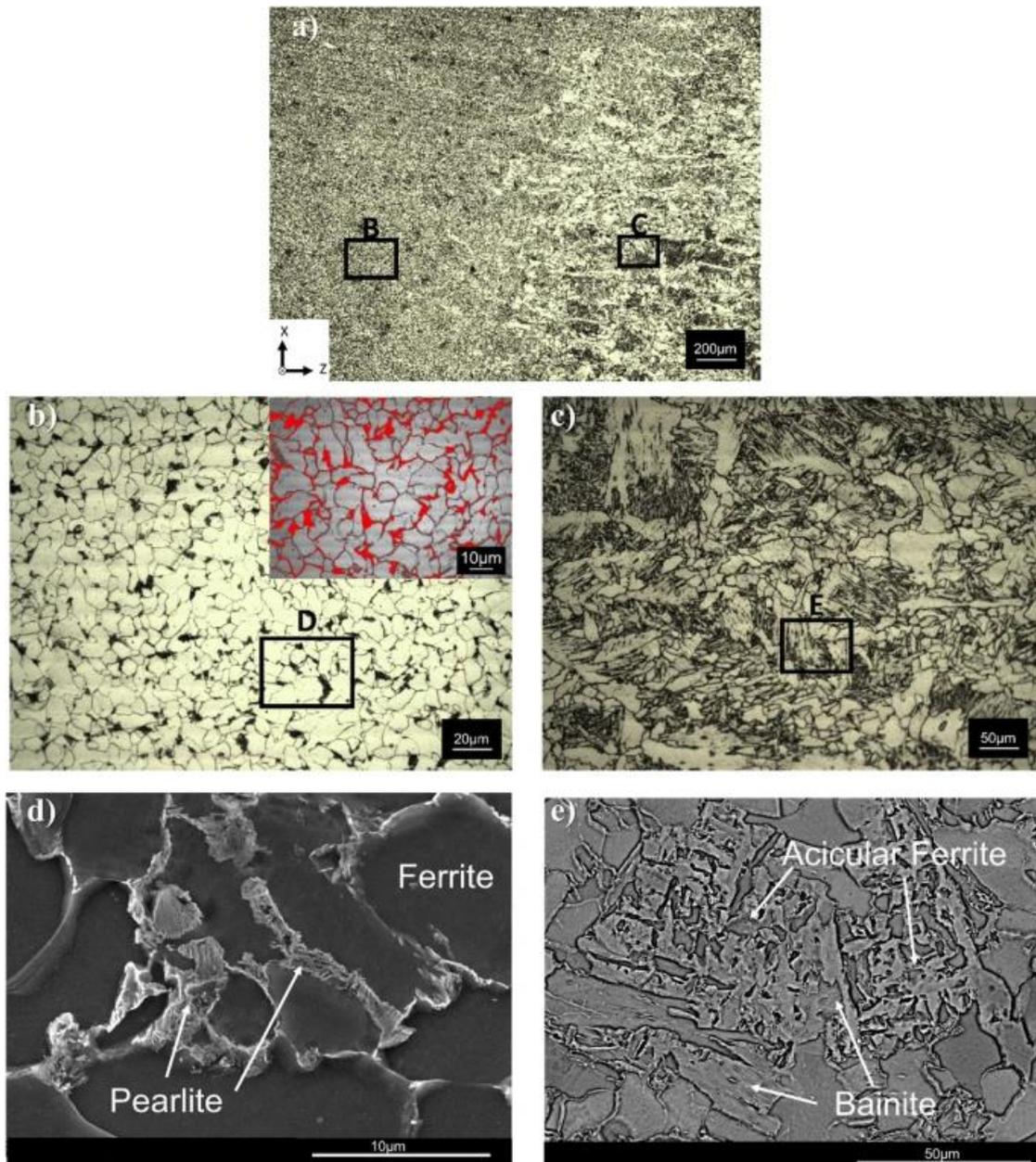


Figura 119. a) Micrografie ottiche di un componente di acciaio ER70S-6 prodotto tramite WAAM; b) maggior ingrandimento dell'area indicata con B nell'immagine a, l'inserito evidenzia la distribuzione della perlite (in rosso) lungo i bordi di grano di ferrite; c) ingrandimento maggiore dell'area indicata con C in a; d) micrografia SEM dell'area indicata con D in c; e) micrografia SEM dell'area indicata con E in d [69].

Le figure 119b,d illustrano la microstruttura presente nelle zone centrali del bagno di fusione; la microstruttura è costituita da ferrite poligonale e una piccola frazione di perlite lamellare (raffigurata in rosso nell'inserto della figura 119b) che si è formata principalmente lungo i bordi di grano di ferrite. A causa del basso contenuto di carbonio (0.06 – 0.15 %) nell'acciaio ER70S-6, la frazione in volume di perlite è solo di circa  $12,54 \pm 0,56\%$  rispetto microstruttura totale. Invece, le figure 119c,e illustrano la microstruttura presente in prossimità dei confini del bagno di fusione; in questo caso è stata individuata la formazione di una miscela di ferrite aciculare e bainite (AF+B). Questa differenziazione nella microstruttura si sviluppa a causa della sovrapposizione delle tracce di scansione durante la deposizione e a causa delle diverse storie termiche subite dalle varie zone del bagno di fusione. In particolare, la presenza di fasi di non equilibrio è stata rilevata nelle zone in prossimità dei bordi del bagno di fusione poiché queste zone subiscono delle velocità di raffreddamento più elevate durante la solidificazione.

Le caratteristiche microstrutturali evidenziate precedentemente sono state osservate anche in tutti gli strati del componente, dalla zona inferiore fino a quella superiore. Pertanto, è stato possibile ottenere una microstruttura uniforme in diverse zone del componente realizzato tramite WAAM, sebbene sia stata rilevata una certa disomogeneità tra il centro e i bordi dei *melt pool*. Questa uniformità della microstruttura riscontrata lungo la direzione di costruzione potrebbe essere attribuita alla strategia di deposizione adottata e al tempo di attesa tra la deposizione di uno strato e il successivo [69].

Una simile microstruttura è stata anche osservata nel lavoro di Ghaffari et al [70], come raffigurato in figura 120.

La figura 120 illustra schematicamente due bagni di fusione sovrapposti; in questo caso risultano distinguibili quattro zone con una microstruttura distinta, ovvero il centro e il bordo del bagno di fusione, e la zona termicamente alterata (HAZ) che si estende in due diverse regioni del bagno di fusione precedentemente solidificato. In particolare, la zona termicamente alterata si espande sia attraverso il centro del bagno di fusione e sia attraverso il confine del bagno di fusione stesso, indicati rispettivamente da HAZ<sub>1</sub> e HAZ<sub>2</sub> nella figura 120 [70].

La microstruttura osservata al centro e al confine del bagno di fusione è uguale a quella descritta precedentemente; infatti, osservando la figura 120b (che illustra la microstruttura al centro del *melt pool*) si nota la presenza di ferrite poligonale (PF) insieme a una piccola frazione di perlite lamellare (P), mentre la figura 120c (che riporta la microstruttura dei confini dei *melt pool*) ha rivelato la presenza di una regione ristretta contenente fasi metastabili, quali ferrite aciculare e bainite (AF+B). La microstruttura nella zona termicamente alterata (HAZ<sub>1</sub>) è costituita invece da grani di ferrite più grossolani rispetto a quelli osservati al centro del bagno di fusione, ciò è dovuto al fatto che il calore generato durante la scansione successiva, riscalda la traccia precedentemente depositata, favorendo l'accrescimento dei grani (figura 120c). Al contrario, il riscaldamento delle zone in prossimità del bordo del bagno di fusione (regione indicata con HAZ<sub>2</sub> in figura 120e), in seguito alla deposizione dello strato successivo, ha portato alla formazione di martensite-austenite (MA) tra la bainite e la ferrite aciculare. La formazione di questa fase fragile durante il processo

WAAM inevitabilmente avrà un'influenza sulle proprietà meccaniche dei componenti prodotti tramite WAAM [70].

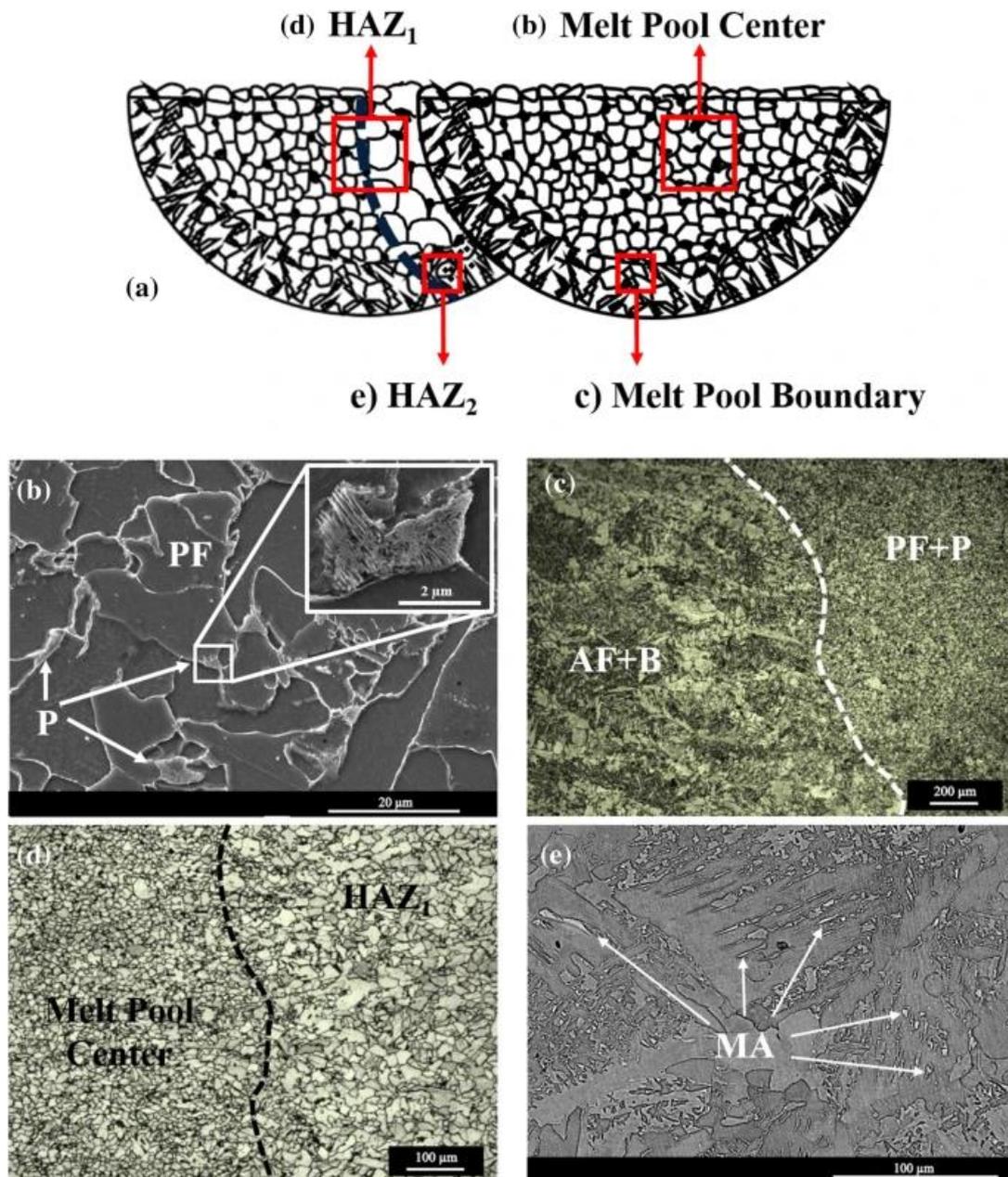


Figura 120. a) Illustrazione schematica di due successive tracce depositate; b) immagine SEM della zona centrale del melt pool; c) immagine OM del confine del melt pool; d) immagine SEM HAZ<sub>1</sub>; e) immagine SEM HAZ<sub>2</sub> [70].

A completamento dell'analisi metallografica, è stata anche eseguita un'analisi EBSD per ottenere maggiori informazioni sulla granulometria e sulla struttura cristallografica dei componenti realizzati (figura 121).

La mappa IPF e la distribuzione statistica dell'area e delle proporzioni dei grani (figure 121 a,b,c) evidenziano che il campione è costituito prevalentemente da grani equiassici (*aspect*

$ratio < 3$ ) orientati casualmente che presentano una dimensione media di circa  $7,30 \mu\text{m}$ . Un ingrossamento dei grani risulta visibile nella zona termicamente alterata; infatti, in questa zona è stata rilevata una granulometria media di  $15,76 \pm 2,34 \mu\text{m}$ , mentre al centro del bagno di fusione presenta una granulometria media notevolmente inferiore ( $4,94 \pm 1,26 \mu\text{m}$ ) [69].

Il grafico di distribuzione dell'area del grano (figura 121b) conferma la prevalente struttura a grana fine osservata nel campione prodotto tramite WAAM, in quanto la maggior parte dei grani (circa l'80%) ha un'area inferiore a  $100 \mu\text{m}^2$ . Invece, il rapporto di aspetto (*aspect ratio*) della forma dei grani può essere utilizzato come criterio per differenziare i grani equiassici da quelli colonnari; in particolare, un grano viene considerato equiassico quando il suo rapporto di forma è inferiore a tre, mentre i grani colonnari possiedono un rapporti di aspetto maggiori o uguali a 3. Come evidenzia il grafico della distribuzione dei rapporti di forma dei grani (figura 121d), più del 90% dei grani possiede una forma equiassica e solo una porzione dei grani (6%) è caratterizzata da una morfologia colonnare [69].

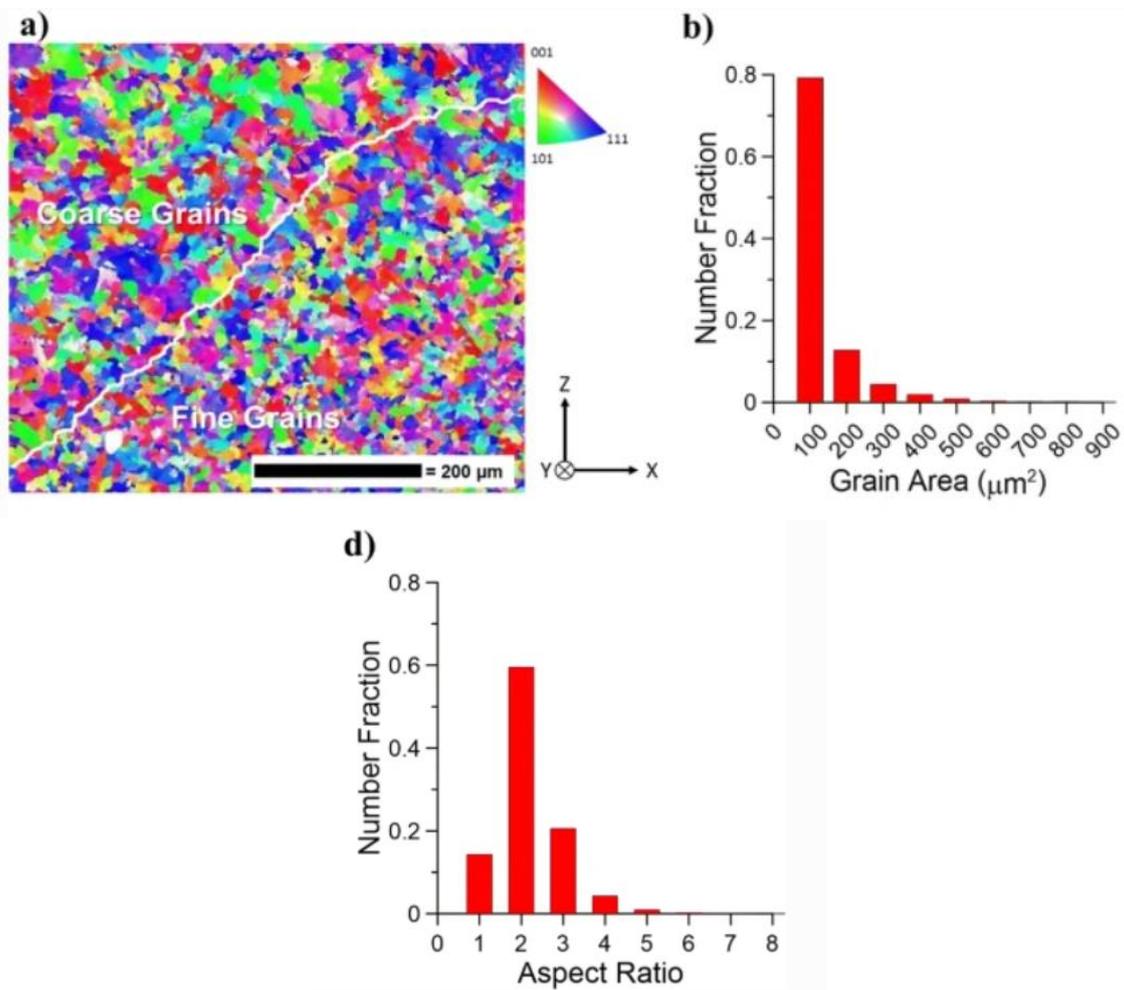


Figura 121. a) Mappa IPF del campione ER70S-6; b) distribuzione statistica dell'area dei grani; d) distribuzione statistica dell'aspect ratio [69].

Infine, l'analisi XRD (figura 122) effettuata su diversi campioni estratti da varie zone del componente ha rivelato la presenza di ferrite come costituente principale. Invece, non è stata rivelata la presenza di austenite e cementite (contenuta sotto forma di lamelle nella perlite) a causa delle frazioni di volume drasticamente inferiori rispetto alla ferrite [69].

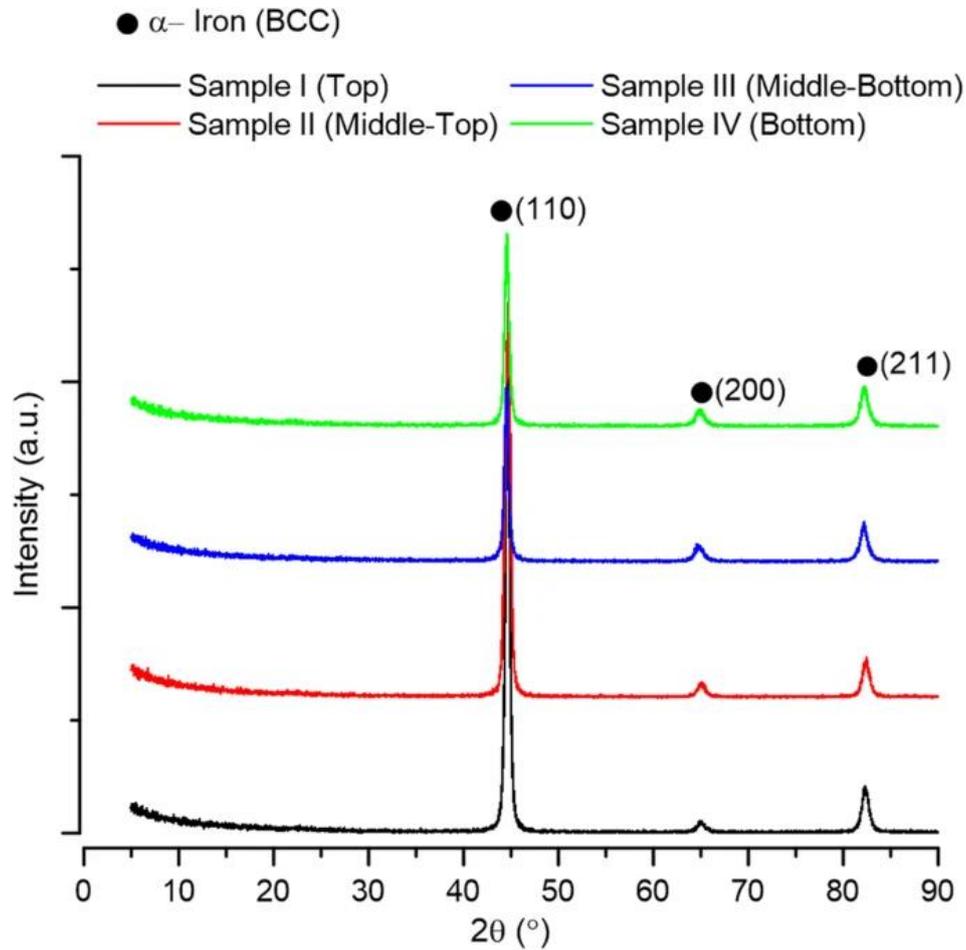


Figura 122. Analisi XRD effettuata in diverse regioni del componente [69].

## 5.2 Proprietà meccaniche

### 5.2.1 Proprietà meccaniche di trazione

La figura 124 riporta le curve sforzo-deformazione del componente di acciaio ER70S-6 prodotto tramite WAAM nella direzione di costruzione del componente e nella direzione di deposizione (come risulta visibile in figura 123).

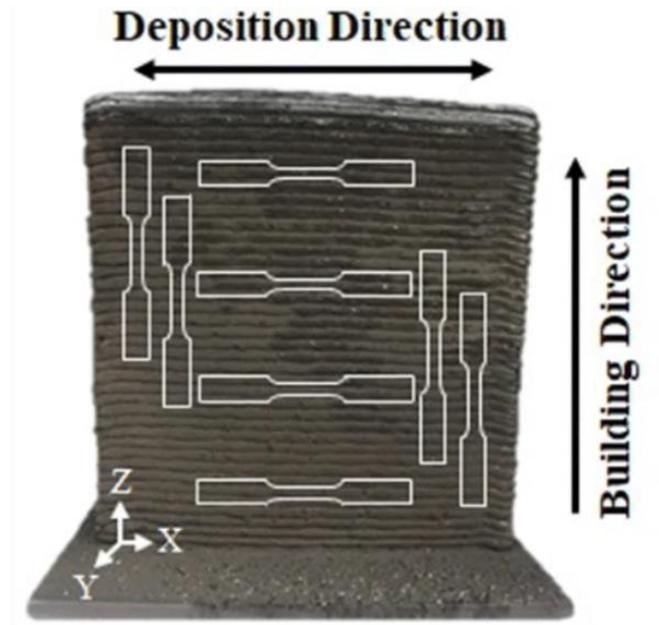


Figura 123. Componente ER70S-6 realizzato tramite WAAM [70].

Osservando la figura 124 si nota che il carico di snervamento e il carico di rottura risultano essere approssimativamente gli stessi in entrambe le direzioni (direzione di costruzione e direzione di deposizione), rispettivamente 400 Mpa e 500 MPa. Tuttavia, l'allungamento a rottura è significativamente più elevato in direzione orizzontale ( $35 \pm 2\%$ ) rispetto alla direzione verticale ( $12 \pm 3\%$ ) [70].

Analoghe considerazioni sono state ottenute anche in altri lavori presenti in letteratura ([69], [71], [72]); la tabella sottostante riassume i risultati ottenuti:

	$\sigma_{0,2}$	UTS (Mpa)	Allungamento a rottura (%)	rif.
<b>H</b>	~ 400	~500	$35 \pm 2$	70
<b>V</b>	~400	~500	$12 \pm 3$	70
<b>H</b>	$396 \pm 26$	$503 \pm 21$	$35 \pm 2$	69
<b>V</b>	$396 \pm 26$	$503 \pm 21$	$12 \pm 3$	69
<b>H</b>	$406 \pm 23$	$524 \pm 13$	$37 \pm 3$	71
<b>V</b>	$386 \pm 26$	$405 \pm 22$	$10 \pm 2$	71
<b>H</b>	-	$497 \pm 18$	$35 \pm 2$	72
<b>V</b>	-	$504 \pm 21$	$12 \pm 3$	72

Tabella 20. Proprietà meccaniche ottenute in diversi lavori.

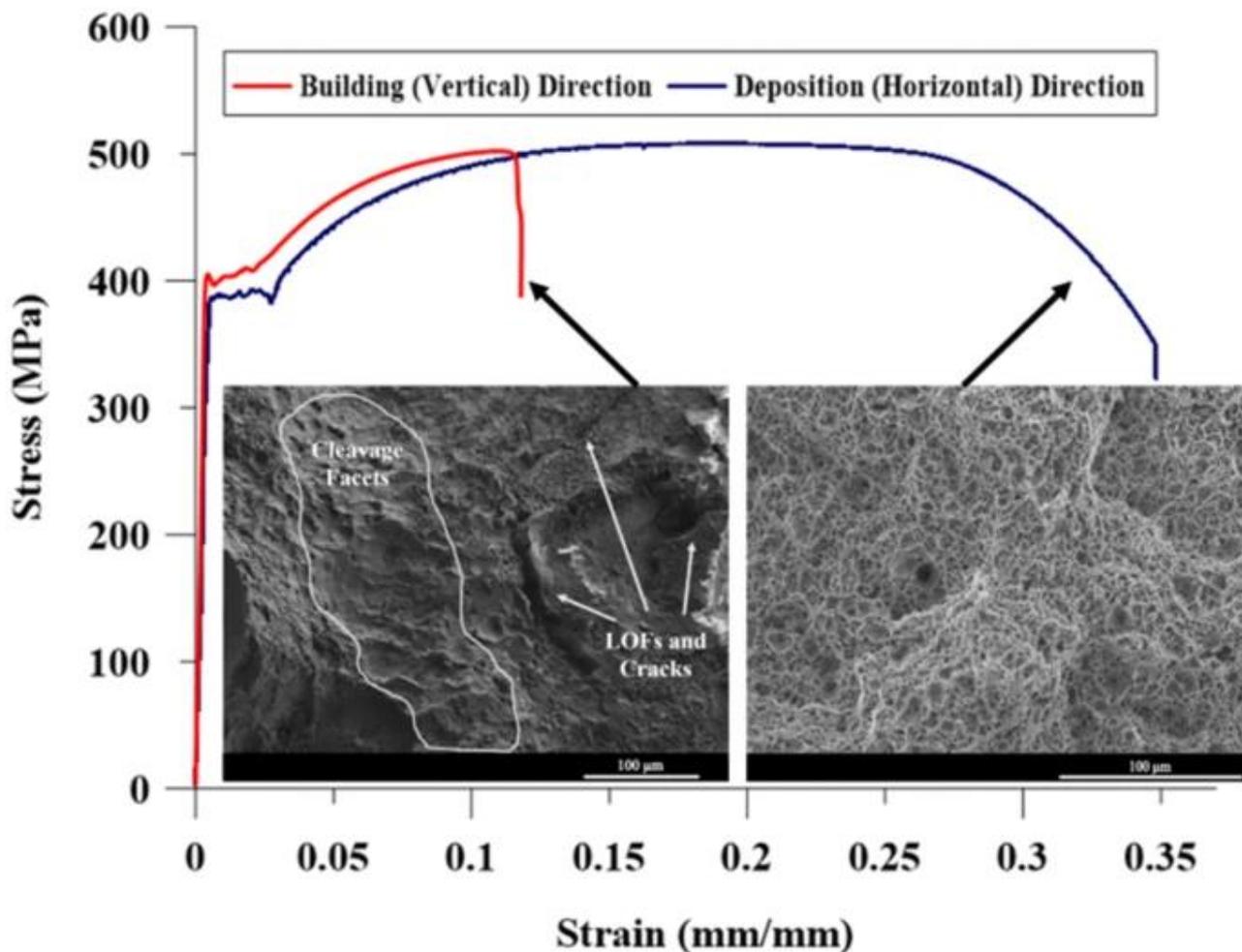


Figura 124. Curva sforzo-deformazione nella direzione di costruzione (verticale) e di deposizione (orizzontale) [70].

Per studiare ulteriormente il meccanismo di frattura dei componenti nelle direzioni di costruzione e deposizione, sono state analizzate le superfici di frattura dopo la prova di trazione (figura 124). La frattografia del campione orizzontale contiene un elevato numero di depressioni e fossette senza alcuna presenza di discontinuità; a conferma che il meccanismo di frattura è interamente governato da frattura duttile.

Al contrario, i campioni verticali presentano un meccanismo di frattura di tipo misto (duttile e fragile), infatti, oltre alle fossette compaiono delle faccette di clivaggio, cricche e fusioni incomplete (*lack of fusion*) [70].

La presenza di imperfezioni all'interno dei campioni verticali è stata anche riscontrata nello studio effettuato da Rafieazad et al. [71]; infatti, il campione disposto verticalmente rispetto al piano di deposizione (figura 125c), mostra una microstruttura periodica non uniforme caratterizzata dalla presenza di discontinuità, come mancanza di fusione e porosità, tra uno strato e il successivo (figura 125c). Mentre, le micrografie ottiche della sezione trasversale dei campioni disposti orizzontalmente o a 45° rispetto al piano di costruzione (figure 125a,b) evidenziano una microstruttura uniforme e quasi priva di imperfezioni con un chiaro legame

metallurgico tra le tracce adiacenti; ciò è stato attribuito all'elevata temperatura all'interno dello strato e di conseguenza alle inferiori velocità di raffreddamento di interpass [71].

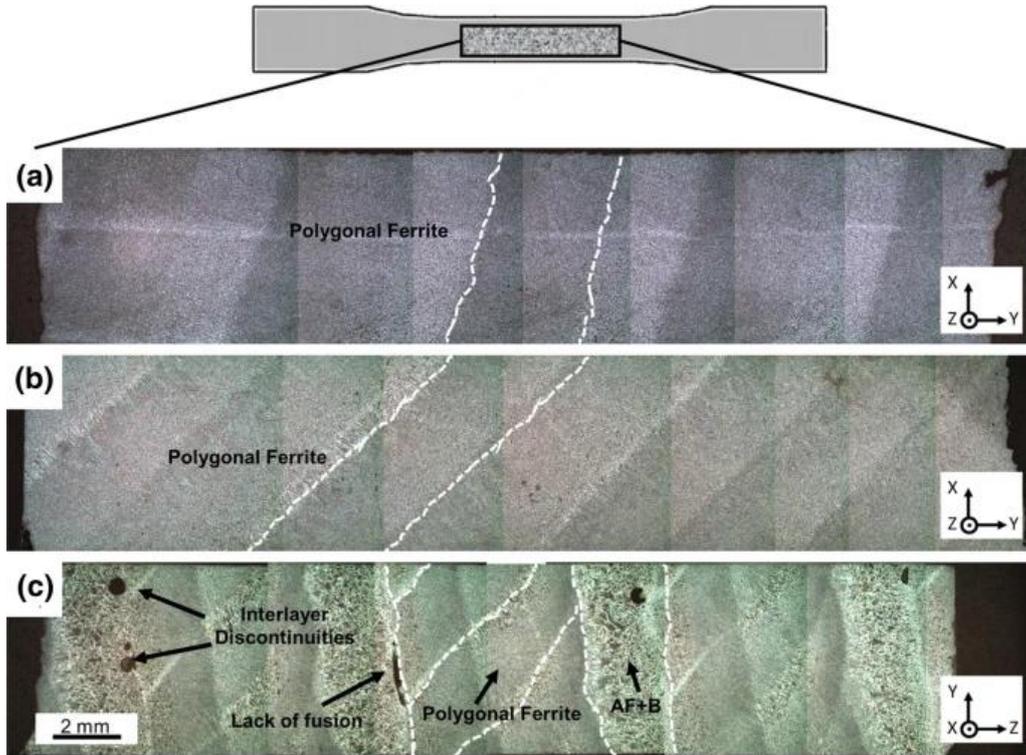


Figura 125. Micrografie ottiche della sezione trasversale dei campioni a) orizzontali; b) a 45 gradi; c) verticali rispetto al piano di deposizione [71].

Ghaffari et al. [70] hanno riscontrato la presenza di mancanza di fusione tra un cordone di saldatura e un altro anche nei campioni orizzontali (come raffigurato in figura 126).

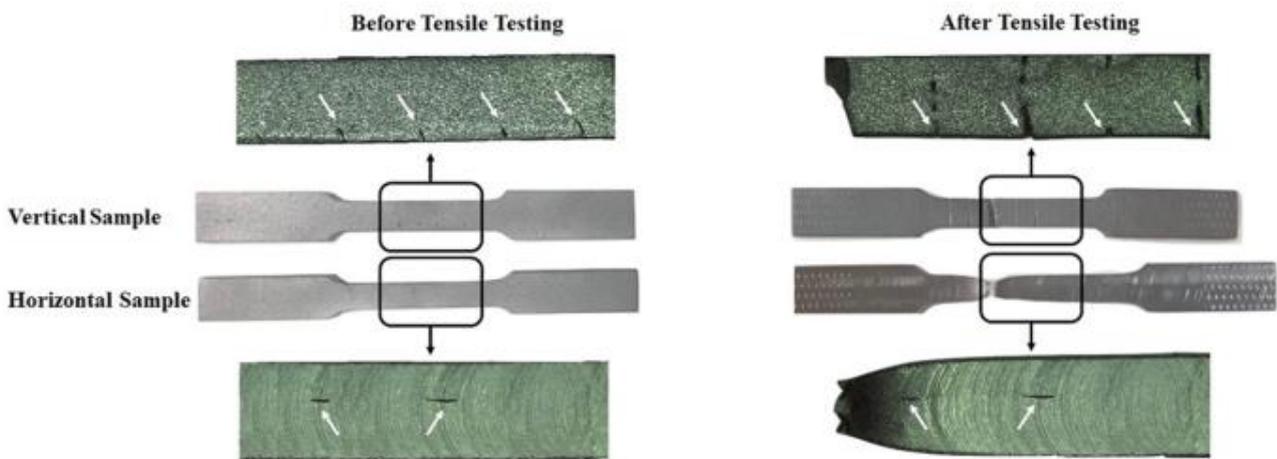


Figura 126. Campioni di trazione orizzontali e verticali prima e dopo la prova di trazione [70].

Tuttavia, si è osservato che i difetti presentano dei diversi orientamenti rispetto alla direzione di applicazione del carico. In particolare, i difetti nei campioni orizzontali presentano l'asse maggiore parallelo alla direzione di applicazione del carico, mentre i campioni verticali contengono difetti con l'asse maggiore disposto perpendicolarmente alla direzione di trazione. Nella seconda configurazione, il campo tensionale all'apice del difetto aumenta bruscamente provocando la rapida crescita e propagazione della discontinuità. Invece, nessun

segno di propagazione del difetto è stato riscontrato nel campione orizzontale (figura 127) [70].

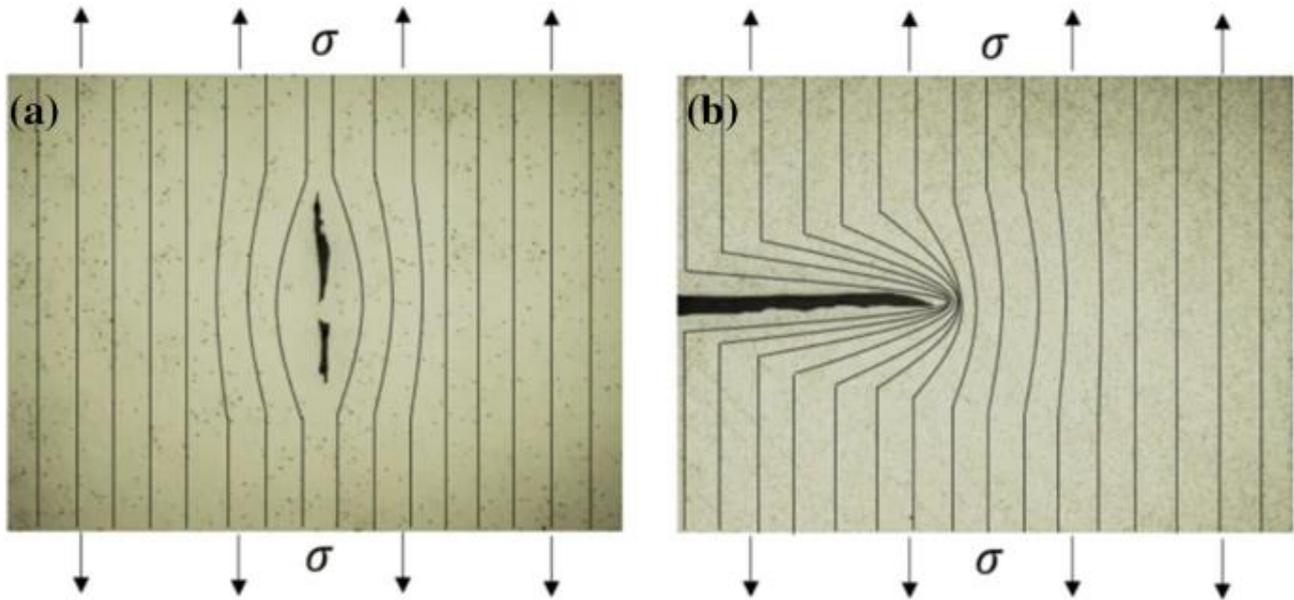


Figura 127. Illustrazione schematica della concentrazione di tensioni in prossimità della mancanza di fusione: a) mancanza di fusione disposta longitudinalmente nei campioni orizzontali; b) mancanza di fusione disposta trasversalmente nei campioni verticali [70].

Un'ulteriore causa che determina una diminuzione della duttilità dei componenti di acciaio ER70S-6 è la presenza di zone fragili, come le regioni costituite da martensite-austenite descritte nella sezione precedente, localizzate principalmente tra uno strato e l'altro, dove è più probabile la formazione di fusioni incomplete. Oltre alla fragilità della fase austenite-martensite, altri fattori che contribuiscono alla riduzione dell'allungamento a rottura sono le tensioni residue indotte sulla matrice a causa della formazione della martensite, l'incoerenza tra la fase martensite-austenite e la matrice ferritica e la sua notevole differenza di durezza rispetto alla matrice. Come detto precedentemente, le zone fragili sono situate soprattutto nella zona termicamente alterata presente tra un cordone di saldatura e il successivo; siccome i campioni verticali contengono una maggiore densità di tali zone, la riduzione della duttilità è molto più evidente in tali campioni [69], [70].

Inoltre, si è osservato che le cricche tendono a nucleare tendenzialmente a partire dalla zona termicamente alterata; questa regione è caratterizzata prevalentemente dalla presenza di grani grossolani che favorirebbero ulteriormente la propagazione della cricca stessa [69], [70].

Sebbene la formazione di fusioni incomplete e porosità possa essere minimizzata ottimizzando i parametri di processo ed eventualmente la strategia di scansione, è noto che fabbricare un componente impeccabile utilizzando processi basati sulla saldatura è praticamente impossibile. Pertanto, un altro approccio per migliorare la duttilità e anche ridurre al minimo il comportamento meccanico anisotropo del componente è modificare la microstruttura disomogenea attraverso dei trattamenti termici [70].

### 5.2.2 Durezza

La figura 128 mostra la variazione complessiva della microdurezza del componente *as-built* misurata lungo la direzione di costruzione. I risultati ottenuti evidenziano una microdurezza media di circa  $160 \pm 7$  HV in tutto il campione, indicando una distribuzione quasi uniforme della durezza lungo la direzione verticale. I valori di microdurezza uniformemente distribuiti presentano alcune piccole deviazioni ( $\pm 7$  HV) dal valore medio (160 HV) a causa della presenza di vari costituenti microstrutturali, con diverse frazioni di volume, riscontrati ai confini del bagno di fusione, al centro del bagno di fusione e nella zona termicamente alterata (come descritto nella 6.1) [69].

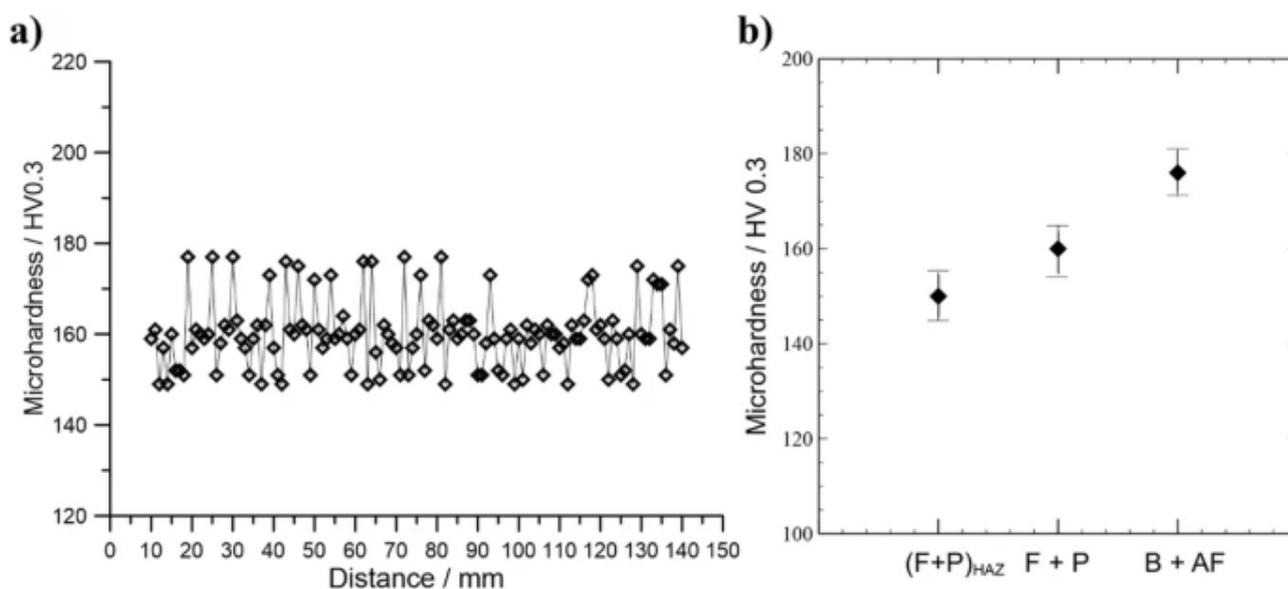


Figura 128. a) Microdurezza Vickers misurata lungo la direzione di costruzione, dal basso verso l'alto; b) valori di microdurezza dei diversi costituenti esistenti nella struttura [69].

La microindentazione effettuata su diverse microstrutture (figura 128b) evidenzia che il più alto valore di microdurezza ( $\sim 175 \pm 2$  HV) corrisponde alle regioni costituite da una miscela di ferrite aciculare e bainite (AF+B) situate lungo i confini del *melt pool*, mentre il più basso valore ( $\sim 150 \pm 1$  HV) è stato riscontrato nelle regioni, costituite da ferrite poligonale grossolana e perlite (F+P)<sub>HAZ</sub>, situate all'interno della zona termicamente alterata. Va inoltre notato che sulla maggior parte della microstruttura costituita da ferrite poligonale e perlite (F+P) è stato riscontrato il valore medio di microdurezza ( $160 \pm 2$  HV) [69].

Risultati simili sono stati riscontrati anche in ulteriori lavori presenti in letteratura [70], [72].

## 5.3 Trattamento termico

### 5.3.1 Normalizzazione

La figura 129 riporta la microstruttura dei campioni di acciaio ER70S-6 ottenuti tramite WAAM e riscaldati a  $900$  °C (sopra  $A_{c3}$ ) per 1 ora e successivamente raffreddati in aria. L'immagine OM a basso ingrandimento (figura 129a) conferma che le disomogeneità microstrutturali intrinseche del campione prodotto tramite WAAM sono state completamente eliminate dopo il trattamento termico di normalizzazione; infatti, non risulta visibile né una

transizione da grana fine a grana grossa né la formazione di fasi metastabili come ferrite aciculare, bainite e martensite (come invece osservato nella microstruttura del campione WAAM).

L'immagine SEM a maggiore ingrandimento (figura 129b) rileva che la microstruttura del campione normalizzato è caratterizzata dalla presenza di ferrite come fase primaria e una piccola frazione di perlite lamellare formata lungo i bordi di grano [70].

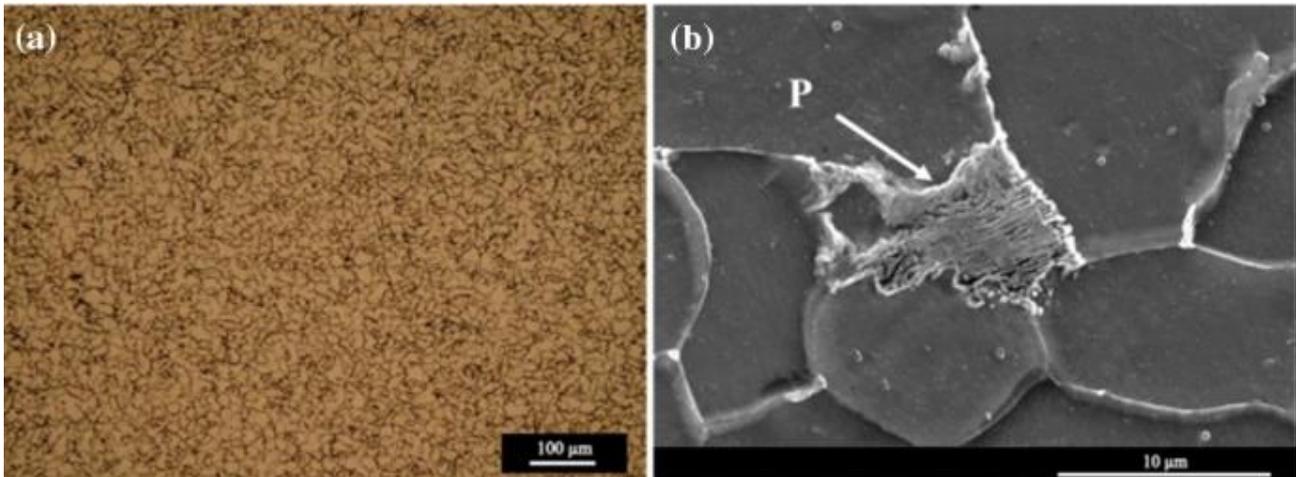


Figura 129. a) OM a basso ingrandimento del campione normalizzato; b) immagine SEM a elevato ingrandimento del campione normalizzato [70].

Inoltre, dopo normalizzazione, si è ottenuta una granulometria relativamente uniforme di  $10,44 \pm 0,97 \mu\text{m}$ .

La figura 130 confronta le proprietà meccaniche del campione WAAM *as-built* e di quello trattato termicamente; si nota che la resistenza a trazione del campione normalizzato è leggermente inferiore a quello del campione *as-built*, tendenzialmente a causa di una microstruttura più grossolana; tuttavia, la differenza significativa della duttilità tra i campioni orizzontali e verticali osservata nei componenti *as-built* è stata notevolmente minimizzata; ciò è un ulteriore conferma dell'ottenimento di una microstruttura omogenea dopo l'applicazione del trattamento termico [70].

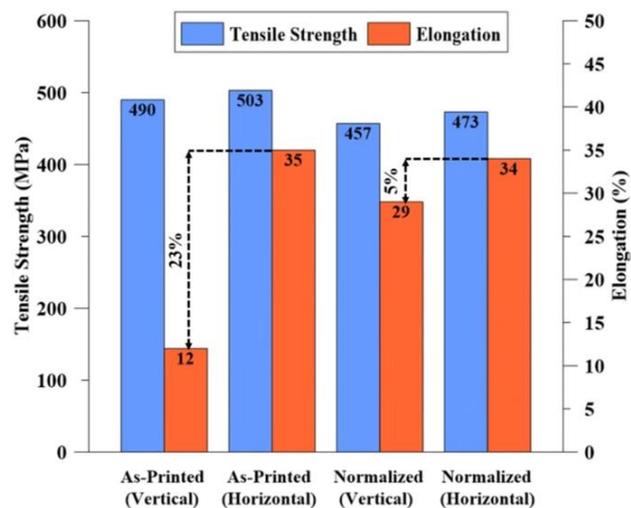


Figura 130. Confronto tra le proprietà meccaniche del campione *as-built* e normalizzato [70].

Per quanto riguarda la microdurezza, nei campioni normalizzati si è osservata una diminuzione del valore medio di microdurezza riscontrato lungo la direzione di costruzione rispetto ai campioni *as-built*, rispettivamente  $154 \pm 1$  HV contro  $160 \pm 7$  HV. Tuttavia, a causa di una struttura più omogenea ottenuta dopo il trattamento termico, i valori di microdurezza presentano dei minori scostamenti dal valore medio.

Il leggero calo di microdurezza osservato nel campione normalizzato può essere attribuito a diversi fattori, tra cui la leggera crescita della dimensione del grano, la scomparsa dai confini di fusione della miscela di ferrite aciculare e bainite e l'attenuazione delle tensioni residue [70]

### 5.3.2 Tempra

Nemani et al. [72] hanno analizzato gli effetti del trattamento termico riportato in figura 131 sulla microstruttura di un campione *as-built* di acciaio ER70S-6 ottenuto tramite WAAM, la composizione dell'acciaio è riportata nella tabella 21.

C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	S	Al	V	Nb	Cu	P	Fe
0.08	1.45	0.98	0.05	0.07	0.05	0.01	-	0.04	-	0.25	0.01	Bal.

Tabella 21. Composizione chimica acciaio ER70S-6 [72].

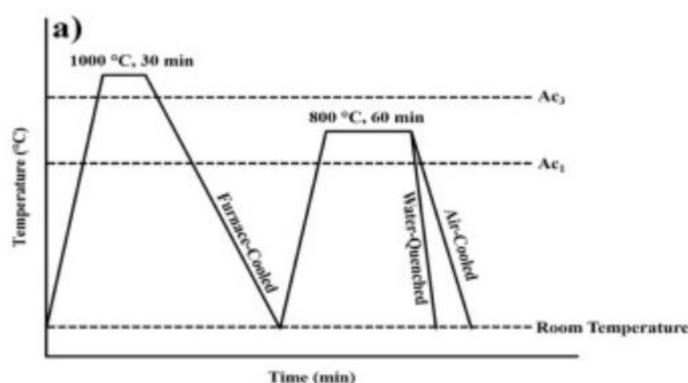


Figura 131. Schema trattamento termico [72].

Come risulta visibile nella figura 131, i campioni *as-built* sono stati riscaldati fino a 1000 °C per 30 minuti e successivamente raffreddati in forno in modo tale da ottenere una microstruttura omogenea prima di applicare il trattamento termico principale. Dopo la ricottura, i campioni sono stati riscaldati a una temperatura di 800 °C per 1 ora e successivamente raffreddati a diverse velocità di raffreddamento, ovvero raffreddati in aria e in acqua [72].

La microstruttura ottenuta dopo raffreddamento in aria (figura 132a,b) è costituita prevalentemente da ferrite e perlite situata in prossimità dei bordi di grano. Non si sono formate fasi metastabili come martensite e ferrite aciculare.

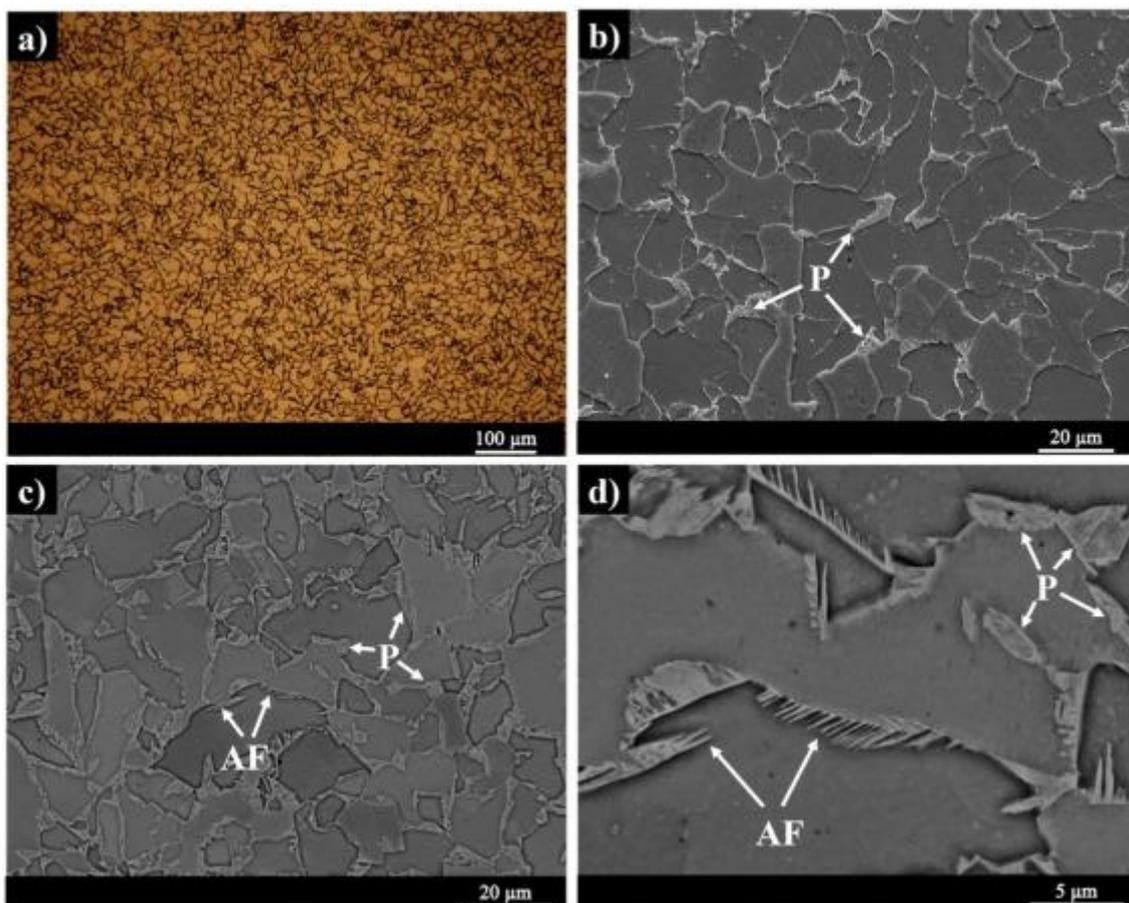


Figura 132. a), b) microstrutture ottenute dopo raffreddamento in aria; c), d) microstrutture ottenute dopo tempra in acqua [72].

Il raffreddamento in acqua invece ha prodotto una microstruttura costituita da ferrite poligonale insieme a perlite intergranulare e ferrite aciculare. Per quanto riguarda la distribuzione delle fasi, la ferrite aciculare nuclea lungo i bordi di grano della ferrite poligonale e cresce leggermente all'interno del grano stesso (figura 132d). Dopo tempra, sebbene il campione abbia subito un rapido raffreddamento, non si è formata una microstruttura martensitica a causa del basso tenore di carbonio (0.08%). È noto che la presenza di ferrite aciculare nella microstruttura può migliorare sia la resistenza a trazione che la duttilità del materiale, grazie alla sua granulometria fine, ai bordi di grano ad alto angolo, e alla densità di dislocazioni relativamente elevata che ostacola il facile movimento delle dislocazioni [72].

Le proprietà meccaniche dei componenti dopo trattamento termico vengono riassunte nella tabella seguente:

AC: raffreddato in aria; WQ: temprato in acqua

	<b>UTS (Mpa)</b>	<b>Allungamento a rottura (%)</b>	<b>Microdurezza (HV)</b>
<b>AC (orizzontale)</b>	447 ± 11	34 ± 1	145 ± 1
<b>AC (verticale)</b>	455 ± 13	30 ± 2	145 ± 1
<b>WQ (orizzontale)</b>	551 ± 16	35 ± 1	201 ± 1
<b>WQ (verticale)</b>	555 ± 17	33 ± 1	201 ± 1

Tabella 22. Proprietà meccaniche dopo diversi trattamenti termici [72].

## CAPITOLO 6

### 6. FERRO COMMERCIALEMNTE PURO

Oltre agli acciai a basso tenore di carbonio, in letteratura si trovano alcuni studi in cui vengono realizzati, tramite additive manufacturing, dei componenti a partire da polveri di ferro puro. Inizialmente, gli studi sui componenti di ferro puro erano finalizzati a comprendere i meccanismi di base dei principali processi di produzione additiva; in particolare, Simchi et al. [61], [62] hanno analizzato l'effetto dei parametri di processo e delle dimensioni delle polveri precursori sulla microstruttura e sulla densificazione della polvere di ferro, analogamente Kruth et al. [63] si sono concentrati sulla ricerca di parametri di processo ottimali per la produzione di oggetti di ferro puro completamente densi e privi di porosità.

Recentemente, alcuni studi hanno evidenziato la possibilità di impiegare i componenti di ferro puro prodotti tramite AM come impianti biomedici biodegradabili, in particolare per la produzione di scaffold ossei, stent e suture [64], [65]. I materiali biodegradabili forniscono funzioni simili agli impianti metallici permanenti ma, dopo la completa guarigione, si degradano lentamente evitando in questo modo interventi chirurgici per la rimozione del dispositivo. I principali materiali biodegradabili utilizzati finora sono stati magnesio, zinco e ferro; tuttavia, rispetto ai primi due il ferro puro presenta delle migliori proprietà meccaniche e, a differenza del magnesio, la sua degradazione non dà origine allo sviluppo di idrogeno. Inoltre, risulta relativamente economico e facile da produrre [64], [65].

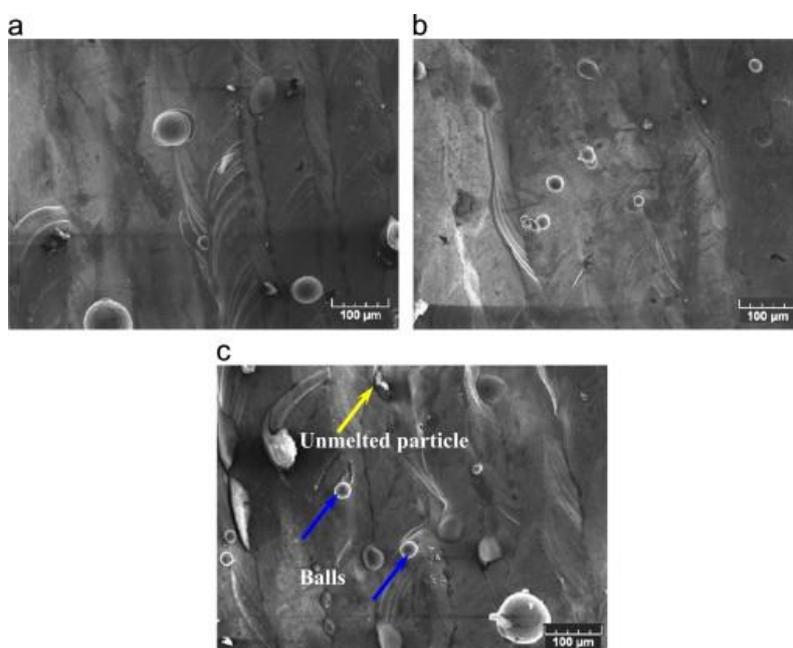


Figura 133. Micrografie SEM che evidenziano diverse morfologie della superficie superiore di cubetti di ferro puro realizzati tramite SLM ottenuti attraverso diversi parametri di processo: potenza del laser di 100 W e velocità di scansione rispettivamente di a) 0.27 m/s; b) 0.33 m/s; c) 0.4 m/s [59].

Per quanto riguarda la fattibilità, a causa della quasi totale assenza di carbonio ed elementi di lega, il ferro commercialmente puro risulta tendenzialmente facilmente realizzabile tramite fabbricazione additiva; in alcuni casi si possono riscontrare dei difetti che sono principalmente legati alla scelta sbagliata dei parametri di processo; ad esempio, nel lavoro di

Song et al. [59], sulla superficie superiore di alcuni cubetti di ferro puro realizzati tramite SLM sono stati riscontrati occasionalmente dei difetti come particelle non fuse o piccole palline (dovute all'effetto *balling*) di diametro di circa 10 micrometri (figura 133).

### 6.1 Microstruttura as-built

La figura 134 riporta la microstruttura di un componente di acciaio puro realizzato tramite EBM (figura 134a,b); inoltre, la microstruttura del componente as-built viene confrontata con quella ottenuta tramite laminazione a caldo (figura 134c).

La tabella 23 invece confronta la composizione chimica del componente ottenuto tramite laminazione a caldo (HR) e di quello processato tramite EBM. Si nota che le composizioni dei due componenti sono molto simili, si trova solo una minore concentrazione di azoto e ossigeno nei componenti EBM, ciò è dovuto al fatto che il processo EBM si sviluppa in un ambiente sottovuoto [65].

ELEMENT	HR	EBM	ELEMENT	HR	EBM	ELEMENT	HR	EBM
Al	0.008	0.005	P	<0.005	<0.005	Zn	<0.01	<0.01
Co	<0.01	<0.01	Pb	<0.02	<0.02	O	0.0166	0.0059
Cr	<0.01	<0.01	Si	<0.01	<0.01	N	0.005	<0.002
Cu	<0.01	0.01	Sn	<0.01	<0.01	C	<0.005	<0.005
Fe	Basis	Basis	Ta	<0.02	<0.02	S	0.002	0.003
Mn	0.03	0.03	Ti	<0.01	<0.01	Nb	<0.01	<0.01
Mo	<0.01	<0.01	V	<0.01	<0.01			
Ni	<0.01	0.01	W	<0.02	<0.02			

Tabella 23. Composizione chimica ferro puro trattato tramite laminazione a caldo (HR) e EBM [65].

Osservando la figura 134a,b, la microstruttura dei componenti di ferro puro realizzati tramite EBM presenta una complessa morfologia dei grani caratterizzata da una forte frammentazione del grano stesso, come evidenziato dalle linee tratteggiate in figura 134a. Inoltre, i grani sono leggermente allungati lungo la direzione di costruzione, invece i componenti prodotti tramite laminazione a caldo mostrano una morfologia dei grani più omogenea ed equiassica (figura 134c) [65].

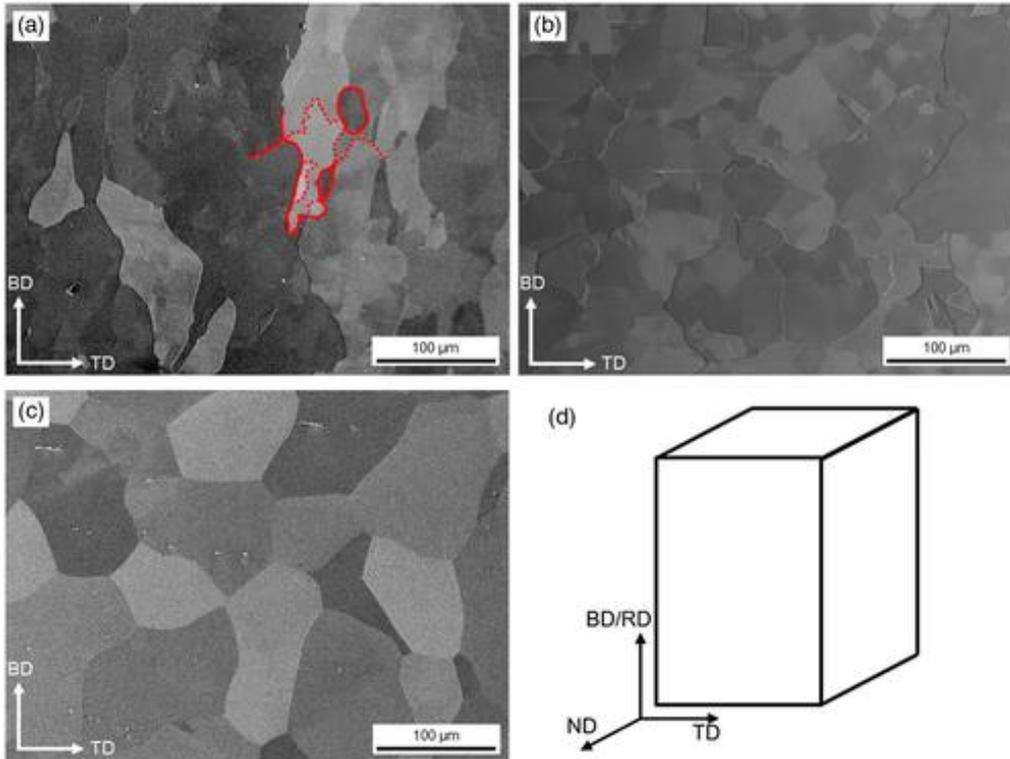


Figura 134. a) Micrografia della vista laterale di un componente di ferro puro prodotto tramite EBM; b) micrografia della vista superiore del componente EBM; c) micrografia del componente prodotto tramite laminazione a caldo [65].

Una morfologia irregolare del grano, simile a quella descritta precedentemente, è anche riscontrata nei componenti di ferro puro realizzati tramite SLM. In particolare, Lejček et al. [66] hanno rilevato che anche in un materiale così semplice come il ferro puro, il processo SLM produce una microstruttura gerarchica, come osservato ad esempio per gli acciai inox austenitici. Questa struttura è costituita da: 1) grandi grani, quasi equiassici, separati da bordi di grano ad alto angolo; 2) sottograni di dimensioni micrometriche con bordi di grano a basso angolo; 3) celle di dimensioni nanometriche situate all'interno dei sottograni e separate da pareti di dislocazioni. Uno studio dettagliato della microstruttura mediante TEM ha rilevato la presenza di queste piccole celle, quasi prive di dislocazioni e di dimensioni di circa 100-350 nm, separate l'una dall'altra da pareti di dislocazioni (figura 136); lo spessore delle pareti è di circa 5-10 nm [66].

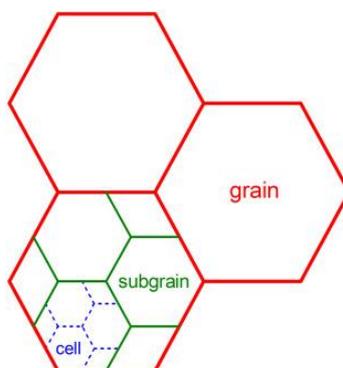


Figura 135. Rappresentazione schematica della gerarchia microstrutturale dei componenti di ferro puro prodotti tramite SLM [66].

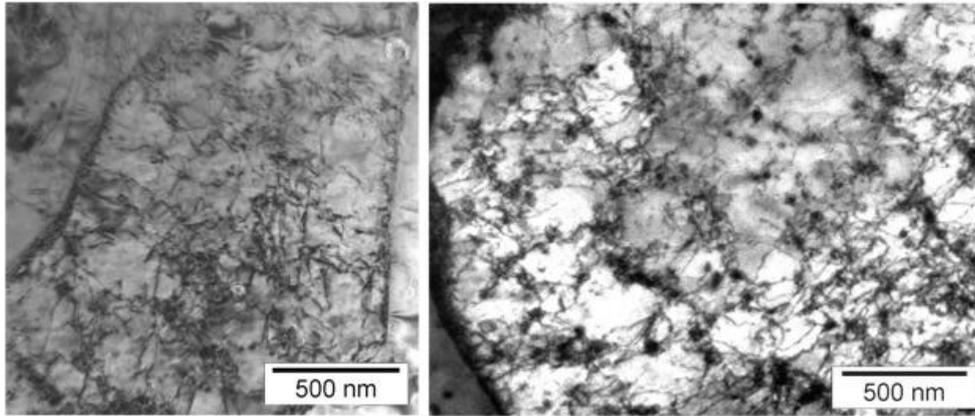


Figura 136. Microstruttura caratteristica del ferro puro realizzato tramite SLM [66].

Una simile microstruttura è stata ottenuta da Song et al. [59], come risulta visibile nella figura 137.

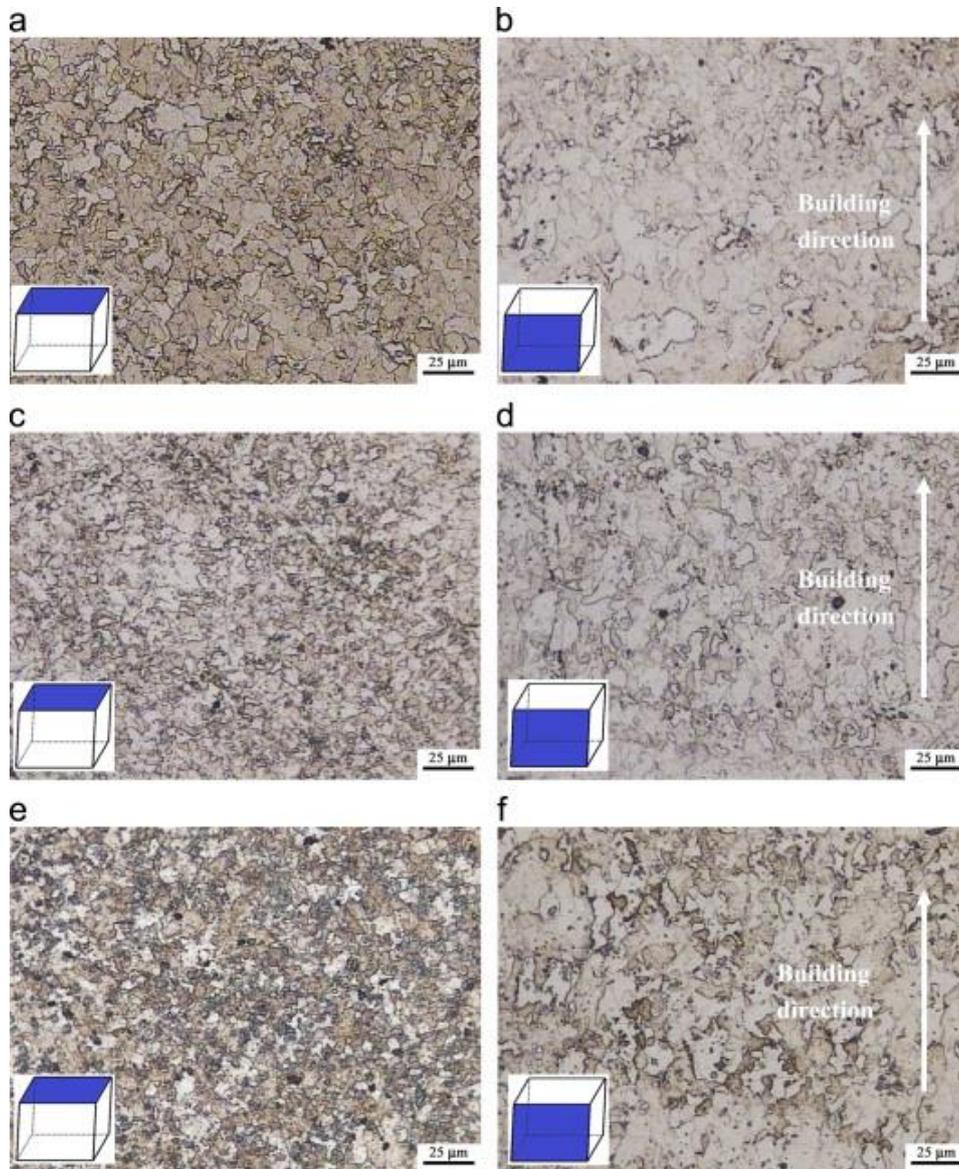


Figura 137. Osservazione metallografica della vista dall'alto e della vista laterale di cubi di ferro prodotti tramite SLM con una potenza del laser di 100 W e velocità di scansione di: a)-b) 0.27 m/s; c)-d) 0.33 m/s; e)-f) 0.4 m/s [59].

In particolare, le figure 137a,c,d mostrano la struttura metallografica delle facce superiori dei cubi di ferro realizzati tramite SLM con velocità di scansione rispettivamente di 0.27 m/s, 0.33 m/s e 0.4 m/s; si nota chiaramente la presenza di piccoli grani di ferrite; inoltre, la granulometria diventa sempre più piccola all'aumentare della velocità di scansione. Le figure 137b,d,f mostrano invece la struttura metallografica delle facce laterali dei cubi; si nota che la morfologia dei grani risulta diversa rispetto a quella osservata nella faccia superiore, in particolare, i grani risultano più grandi e più irregolari. Tuttavia, non si osservano i caratteristici grani allungati lungo la direzione di costruzione osservati nella maggior parte degli acciai prodotti tramite SLM [59]. Questo è stato anche osservato nei campioni realizzati da Lejček, come evidenziano le mappe IPF raffigurate nella figura 138; dalle mappe IPF si nota la presenza di grani prevalentemente equiassici; in particolare, sono stati riscontrati grani di dimensioni di  $12 \pm 6 \mu\text{m}$  nella sezione parallela alla direzione di costruzione, e grani di dimensioni di  $9 \pm 4 \mu\text{m}$  nelle sezioni perpendicolari alla direzione di costruzione del componente. Questo significa che i grani sono solo leggermente allungati (di circa il 25%) nella direzione di costruzione [66].

Negli studi pubblicati da Lejček, Song e Torrent, questa tipica microstruttura finale è attribuita alle molteplici trasformazioni di fase ferrite  $\leftrightarrow$  austenite che a loro volta hanno portato a una frammentazione dei grani colonnari solidificati in precedenza [66], [59], [65].

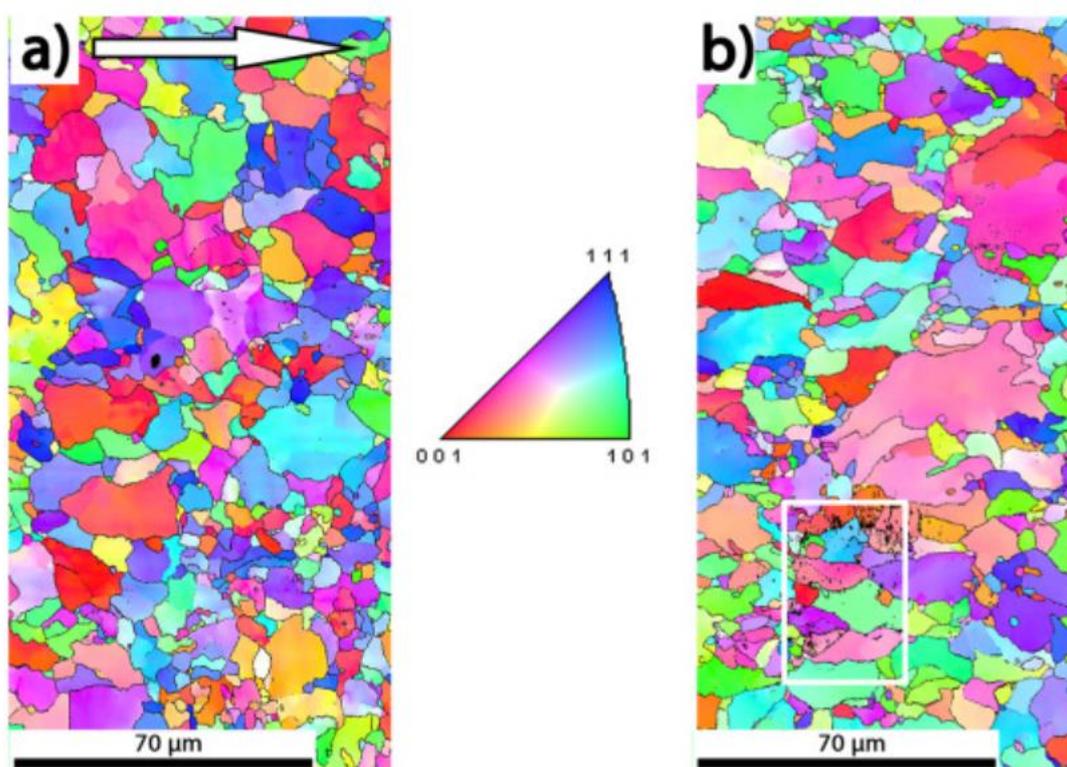


Figura 138. Mappe IPF di un campione di ferro SLM: a) sezione perpendicolare alla direzione di costruzione; b) sezione parallela alla direzione di costruzione [66].

Una spiegazione dettagliata della microstruttura ottenuta viene riportata nel lavoro di Lejček et al. [66].

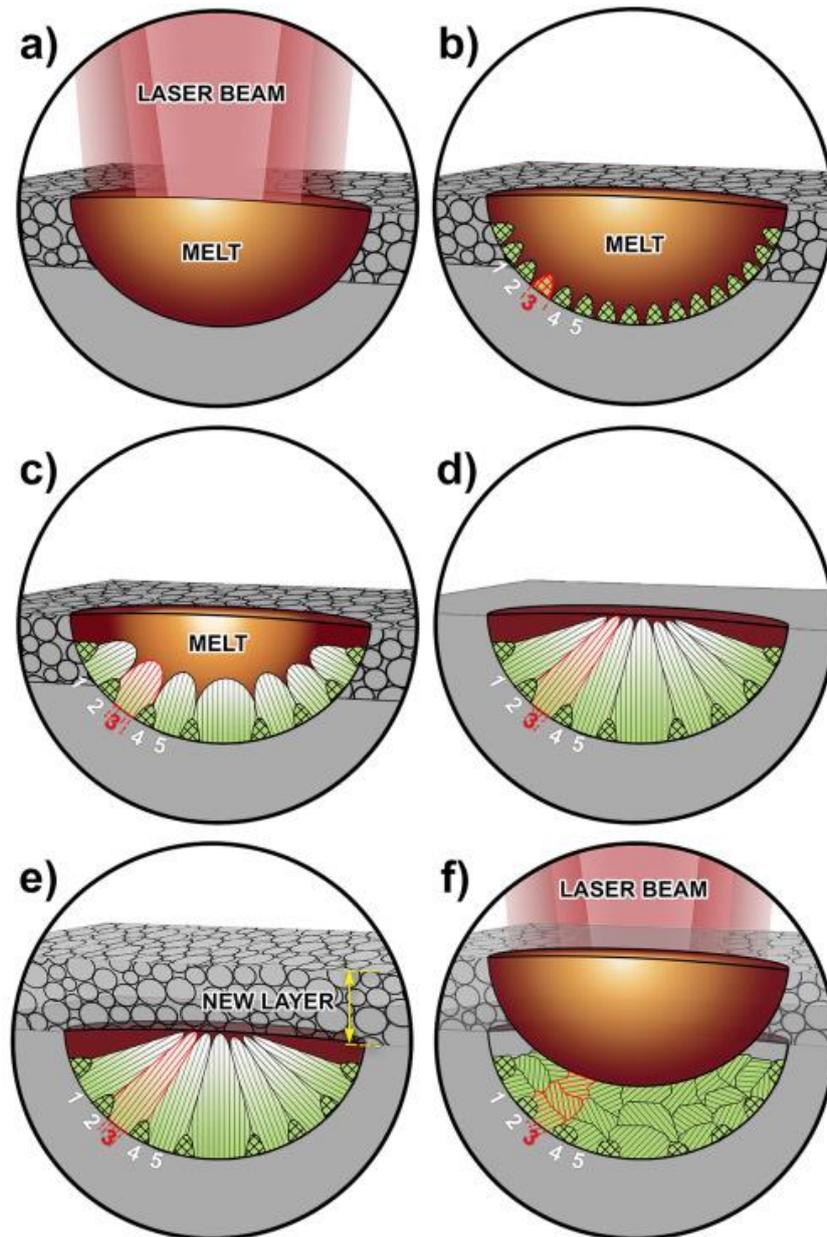


Figura 139. Modello di solidificazione del bagno di fusione del ferro puro prodotto tramite SLM [66].

Il materiale fuso nel *melt pool* (figura 139a) si cristallizza successivamente al passaggio del laser. A causa di un elevato gradiente di temperatura tra il centro del bagno di fusione e il suo bordo, i grani di ferrite nucleano ai bordi del *melt pool* (figura 139b) e crescono allungandosi verso il centro del *melt pool* stesso. La crescita dei grani colonnari è anisotropa; in particolare, i grani con orientamenti preferenziali (es grani 1 e 5 in figura 139c), ovvero i grani orientati nella direzione di costruzione (nelle strutture cubiche a corpo centrato i grani con orientamento  $\langle 100 \rangle$ ) cresceranno maggiormente a discapito di quelli sfavorevolmente orientati (es grani 2 e 4 in figura 139c). Non è neanche da escludere che il grano di un altro *melt pool* situato al di sotto di quello considerato, continui a crescere attraverso il bordo del bagno di fusione (es. grano 3 in figura 139c). Come conseguenza, si ottiene una struttura costituita da piccoli grani in prossimità dei bordi del bagno di fusione e grani colonnari di

grandi dimensioni diretti verso il centro del bagno di fusione stesso (figura 139d). Questa microstruttura è stata anche osservata in altri acciai elaborati tramite SLM.

Quando il raggio laser, alla scansione successiva, ritorna nella stessa posizione, fonde non solo il nuovo strato di polvere, ma anche una porzione del bagno di fusione precedentemente solidificato (figura 139e); ciò comporta un aumento di temperatura che determina la trasformazione dei grani colonnari in austenite e ferrite  $\delta$  e, dopo raffreddamento, si ottiene nuovamente ferrite. Queste trasformazioni di fase nel ferro puro sono non-diffusive sotto riscaldamenti e/o raffreddamenti molto rapidi (simile alla trasformazione austenite martensite). A causa dei diversi parametri reticolari delle singole strutture (i parametri reticolare della ferrite e dell'austenite differiscono di quasi il 26 %), le trasformazioni sono associate a variazioni di volume che determinano un aumento delle deformazioni interne. Queste deformazioni possono essere ridotte mediante accomodazione elasto-plastica [67] o attraverso nucleazione autocatalitica di grani di ferrite di fronte all'interfaccia  $\gamma/\alpha$  durante il raffreddamento [68]. Di conseguenza, i grani di ferrite colonnari presenti nel bagno di fusione solidificato (figura 139e) subiscono queste complesse trasformazioni che comportano la rottura dei grandi grani colonnari con conseguente formazione di grani equiassici più piccoli (figura 139f) [66].

Per quanto riguarda le fasi presenti, le analisi XRD effettuate sui campioni di ferro puro realizzati tramite SLM, EBM hanno rilevato la presenza prevalentemente di ferrite. In alcuni casi, l'analisi XRD ha rilevato la presenza di alcuni ossidi di ferro formatosi sulla superficie a causa di un'atmosfera poco protettiva (figura 140) [64].

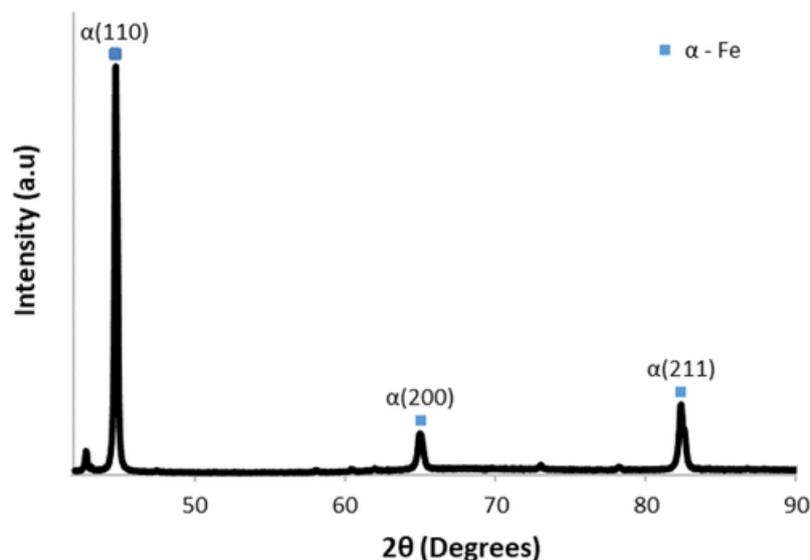


Figura 140. Analisi XRD di un componente di ferro puro prodotto tramite SLM [64].

Inoltre, in alcuni componenti realizzati tramite SLM sono state riscontrate anche delle seconde fasi probabilmente derivanti dalla presenza di alcune impurità [59].

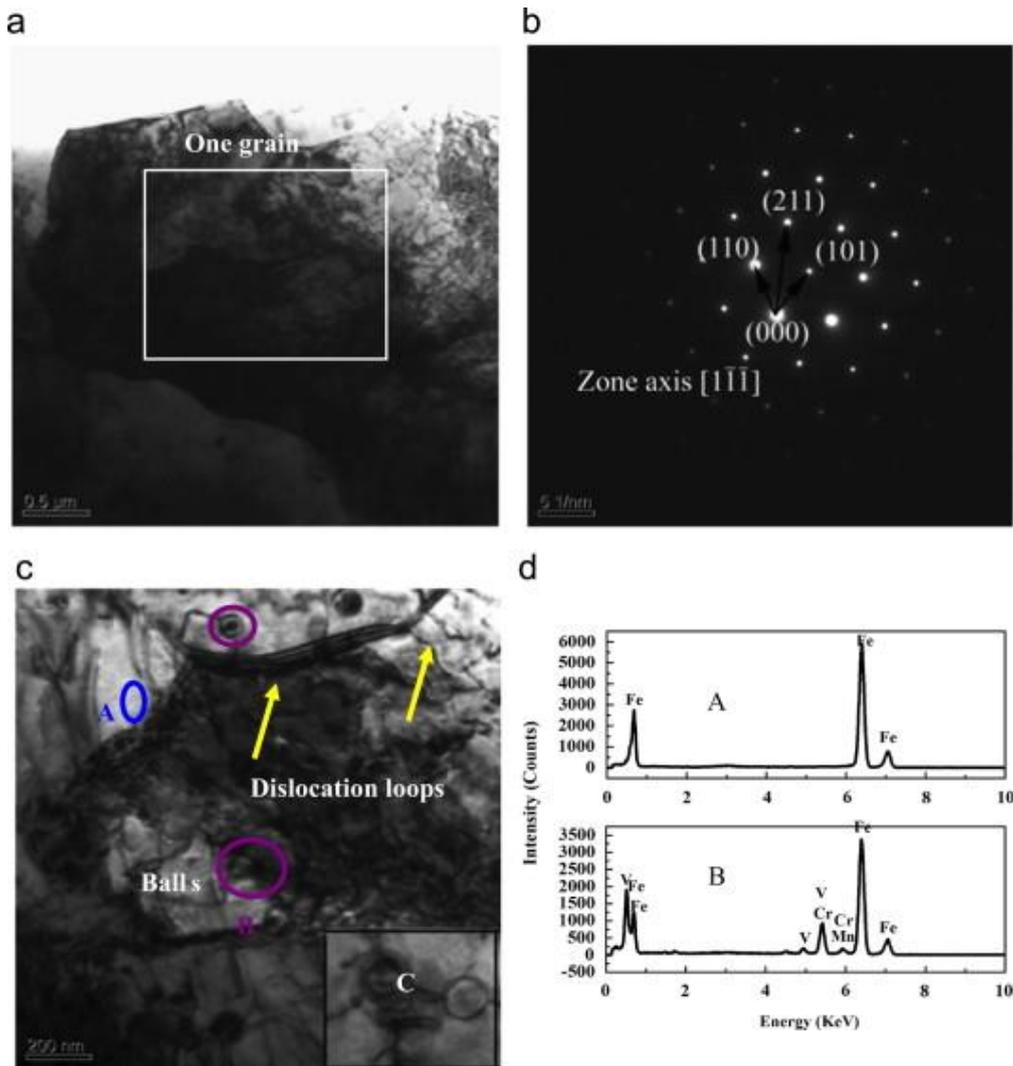


Figura 141. Immagine TEM della sezione trasversale di un campione di ferro puro realizzato tramite SLM [59]

Osservando la figura 141c, infatti, si possono notare delle piccole palline nella zona indicata con B. Attraverso l'aiuto dell'analisi EDS, è stato scoperto che queste zone contengono ferro, manganese, cromo e vanadio; mentre, le restanti zone, ad esempio la zona contrassegnata dalla lettera A in figura 141c, contengono solo ferro. Queste seconde fasi disperse nella matrice di ferro, potrebbero ostacolare il movimento delle dislocazioni contribuendo ad aumentare la resistenza del materiale [59]. Le proprietà meccaniche verranno discusse dettagliatamente nella sezione successiva.

## 6.2 Proprietà meccaniche

La tabella sottostante riporta i risultati della prova di trazione dei campioni di ferro prodotti tramite SLM impiegando una potenza del laser di 100 W e diverse velocità di scansione del laser. Le curve sforzo-deformazione vengono raffigurate nella figura 142. Rispetto ai materiali in ferro dell'*American National Standards Institute (ANSI)*, la resistenza a trazione dei campioni di ferro elaborati tramite SLM risultano molto più elevate [59].

V (m/s)	E (GPa)	$\sigma_{0,2}$	UTS (Mpa)
0.27	205.6±16	245.8±17	354,2±18
0.33	208,7±16	256.5±17	356,6±22
0.35	210.5±18	285.4±20	402.7±24
0.4	215.8±20	305.3±22	411.5±25
ANSI	125-293	98-166	158-225

Tabella 24. Proprietà di trazione in funzione di diverse velocità di scansione [59].

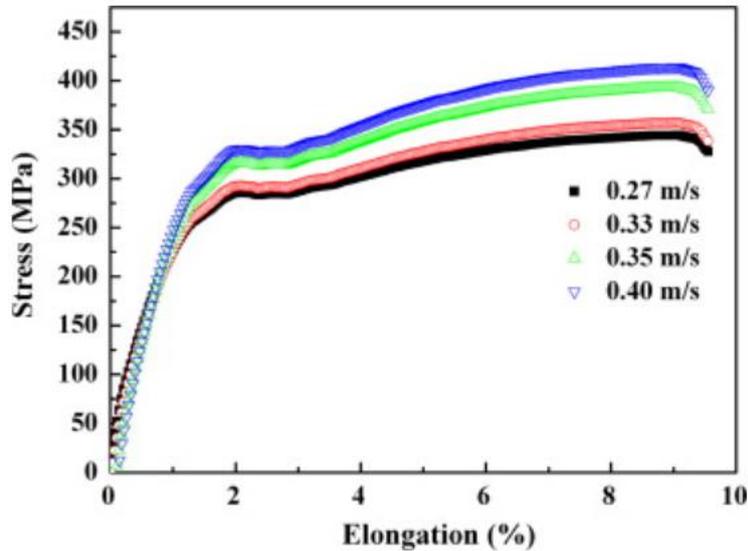


Figura 142. Curve sforzo-deformazione di campioni di ferro puro elaborati tramite SLM utilizzando varie velocità di scansione [59].

Inoltre, si può riscontrare che con l'aumento della velocità di scansione del laser, aumentano la resistenza allo snervamento e la resistenza a trazione dei componenti; ciò è legato alla granulometria più fine ottenuta aumentando la velocità di scansione [59].

Naturalmente, tutti i campioni presentano un'elevata duttilità; infatti, osservando le superfici di frattura si nota la tipica morfologia di una frattura duttile caratterizzata da ampie fossette che confermano l'elevata deformazione plastica avvenuta prima della rottura (figura 143) [59].

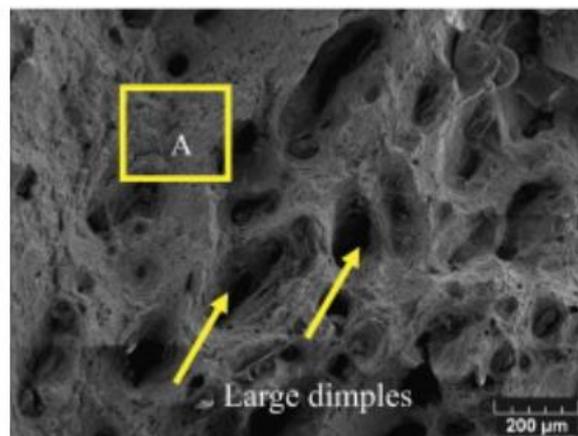


Figura 143. Morfologia della superficie di frattura di un campione di ferro puro prodotto tramite SLM con una potenza del laser di 100 W e una velocità di scansione di 0.33 m/s [59].

La figura 144 invece confronta le proprietà di trazione dei componenti in ferro puro realizzati tramite EBM e laminazione a caldo (HR). Entrambe le curve sforzo-deformazione rilevano un comportamento duttile con allungamenti a rottura uguali o quasi superiori al 60 %. La resistenza allo snervamento dei componenti processati tramite EBM risulta leggermente superiore rispetto a quelli laminati a caldo (rispettivamente 210 Mpa e 193 MPa). La maggiore resistenza allo snervamento è in linea anche con i maggiori valori di durezza riscontrati nei campioni EBM (83.6 HV1 contro 67.9 HV1 misurato nei campioni HR). Queste migliori proprietà meccaniche sono generalmente dovute alla particolare microstruttura descritta precedentemente; infatti, la presenza di numerosi sottogranuli di piccole dimensioni separati da bordi di grano a basso angolo blocca il movimento delle dislocazioni determinando un rafforzamento per affinamento del grano [64].

Inoltre, osservando le curve sforzo-deformazione si può osservare che il tasso di incrudimento nei campioni laminati a caldo è superiore rispetto a quello riscontrato per i campioni EBM; ciò è stato attribuito a una minore densità di dislocazioni nel materiale laminato a caldo nella condizione non deformata. [65]

Infine, osservando le curve di trazione, si nota la presenza di uno snervamento inferiore e superiore, caratteristica degli acciai a basso tenore di carbonio. Questo fenomeno è dovuto alle atmosfere di Cottrel che si formano in seguito alla segregazione di impurità interstiziali come il carbonio [64].

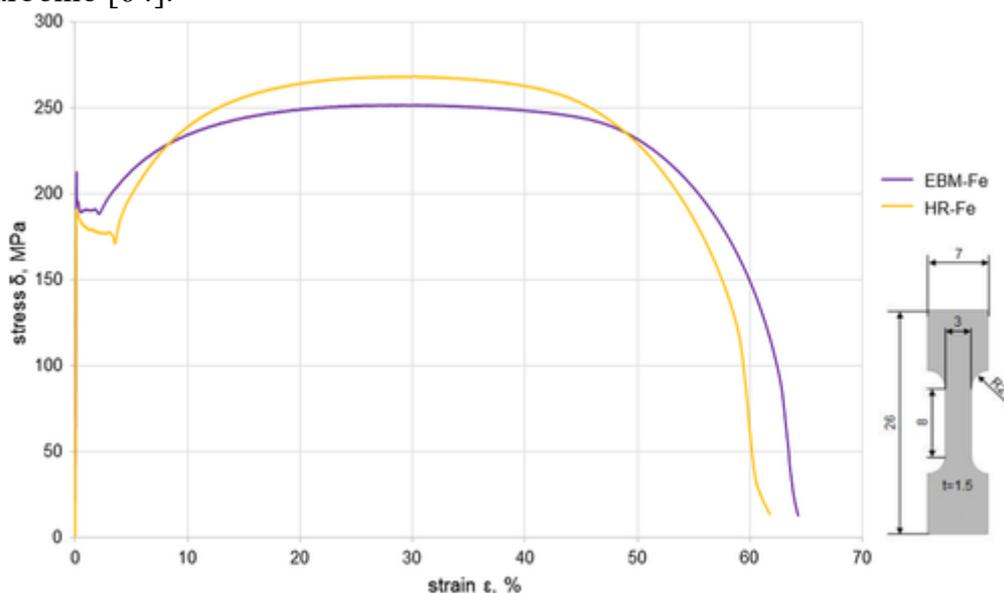


Figura 144. Curva sforzo-deformazione di componenti in ferro laminati a caldo (HR) e processati tramite EBM [64].

Come visto in precedenza, i componenti realizzati tramite tecniche additive presentano delle migliori proprietà meccaniche rispetto ai materiali ferrosi di riferimento, questo comportamento è dovuto alla presenza di una microstruttura più fine, ad un'elevata densità di dislocazioni a causa delle elevate velocità di raffreddamento sviluppate durante i processi e, in alcuni casi, anche alla presenza di seconde fasi (come evidenziato in figura 141). Song et al. [59] hanno cercato di determinare quale tra questi effetti avesse maggiore influenza sul miglioramento delle proprietà meccaniche.

In un primo approccio, l'incremento del carico di snervamento può essere ricavato dall'espressione seguente [59]:

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_{cr} + \Delta\sigma_{wh} + \Delta\sigma_{ps}$$

in cui,  $\Delta\sigma_{cr}$  è l'incremento del carico di snervamento indotto dall'affinamento del grano,  $\Delta\sigma_{wh}$  è il contributo dovuto all'incrudimento del materiale,  $\Delta\sigma_{ps}$  è il contributo dovuto alla presenza di seconde fasi. I risultati ottenuti vengono espressi nella tabella seguente:

$\Delta\sigma_{cr}$ (MPa)	$\Delta\sigma_{wh}$ (MPa)	$\Delta\sigma_{ps}$ (MPa)
200	28	0.6

Tabella 25. Fattori di rafforzamento del carico di snervamento [59].

I risultati ottenuti evidenziano che l'affinamento del grano è il meccanismo di rafforzamento più significativo.

## CONCLUSIONE

L'obiettivo di questo elaborato era quello di effettuare una ricerca bibliografica sulle microstrutture e sulle proprietà degli acciai realizzati tramite additive manufacturing; in particolare, l'attenzione è stata rivolta agli acciai inossidabili austenitici (soprattutto l'acciaio 316L), agli acciai per utensili (soprattutto l'acciaio H13), agli acciai a basso tenore di carbonio (soprattutto l'ER70S-6) e infine al ferro commercialmente puro. Per ogni classe di acciaio è stata descritta la microstruttura, l'evoluzione della microstruttura nei vari strati del componente a causa del trattamento termico intrinseco al processo produttivo, le proprietà meccaniche (tra cui principalmente carico di snervamento, resistenza a trazione, allungamento a rottura e durezza) e l'effetto dei trattamenti termici post-processo sulla microstruttura e sulle proprietà.

I risultati ottenuti evidenziano che tutti gli acciai prodotti mediante fabbricazione additiva presentano una microstruttura fortemente anisotropa ed eterogenea, fondamentalmente a causa dei diversi gradienti termici e delle diverse condizioni di solidificazione sviluppate durante il processo.

In particolare, la microstruttura può essere definita su più livelli che vengono definiti gerarchie. Al macro-livello la microstruttura è caratterizzata dalla presenza di grani colonnari che crescono lungo la direzione di costruzione del componente. La direzione di crescita dei grani è influenzata principalmente da due fattori, ovvero la direzione del gradiente termico e l'orientamento cristallografico preferenziale dei grani "genitori" (meccanismo di crescita epitassiale). Tuttavia, la presenza di grani colonnari lungo la direzione di costruzione non è stata osservata nei componenti di ferro puro; in questi componenti delle complesse trasformazioni hanno determinato la rottura dei grani colonnari con conseguente formazione di grani equiassici più piccoli.

Al micro e al nano livello, si è osservata la presenza di una sottostruttura cellulare; in particolare, ogni grano, è costituito da un insieme di celle con una morfologia equiassica o colonnare. Ai confini delle singole celle, molto spesso, si è rilevato un arricchimento di elementi pesanti e un'elevata densità di dislocazioni. Le sottostrutture cellulari sono attribuite alla segregazione di elementi pesanti avvenuta durante la rapida solidificazione e alla teoria del sottoraffreddamento costituzionale.

Per quanto riguarda le proprietà meccaniche, generalmente le tecniche additive consentono di ottenere delle proprietà meccaniche confrontabili con quelle degli stessi acciai ottenuti con le convenzionali tecnologie. In alcuni casi si sono osservati un carico di snervamento, un carico di rottura e una durezza superiore rispetto agli acciai convenzionali. Queste migliori proprietà resistenziali sono soprattutto attribuite alla presenza di una microstruttura fine e ad un'elevata concentrazione di dislocazioni e stress residui. Tuttavia, la duttilità dei componenti realizzati tramite additive manufacturing è fortemente influenzata dalla presenza, all'interno dei componenti, di difetti sviluppati durante il processo produttivo. Infatti, anche se l'ottimizzazione dei parametri di processo ha consentito la produzione additiva di componenti con una densità prossima al 100%, comunque risulta inevitabile la formazione di piccoli difetti (fessurazioni, delaminazioni, fusioni incomplete) che possono fungere da siti preferenziali per la formazione di cricche.

Anche le proprietà meccaniche risultano fortemente anisotrope; in particolare, molto spesso, sono state osservate delle proprietà meccaniche inferiori quando il componente è sollecitato con un carico parallelo alla direzione di costruzione, poiché risulta molto probabile la presenza di difetti nelle regioni disposte tra uno strato e l'altro.

Per ottenere microstruttura e proprietà meccaniche omogenee all'interno dell'intero componente si ricorre a trattamenti termici post-processo; quest'ultimi sono anche necessari per attenuare gli stress residui indotti dal processo produttivo e migliorare la duttilità.

I più comuni trattamenti termici sono: distensione/normalizzazione, tempra e rinvenimento.

I primi due trattamenti termici (distensione e normalizzazione) si effettuano principalmente sugli acciai inossidabili austenitici, mentre per gli acciai per utensili il trattamento termico post-processo maggiormente impiegato è la tempra e il rinvenimento. Inoltre, si è anche visto come il rinvenimento diretto sia il miglior trattamento termico dal punto di vista della durezza per gli acciai per utensili; tuttavia, la formazione di una rete interconnessa di carburi e una microstruttura non totalmente omogenea nei campioni rinvenuti direttamente potrebbero portare ad alcuni problemi dal punto di vista della tenacità e resistenza a fatica. Per questo motivo, spesso, si preferisce sottoporre gli acciai per utensili a un trattamento termico di bonifica che determina la presenza di una microstruttura fortemente omogenea costituita da martensite rinvenuta nella quale sono dispersi dei finissimi carburi secondari.

## Riferimenti

- [1] DebRoy, T., Wei, H. L., Zuback, J. S., Mukherjee, T., Elmer, J. W., Milewski, J. O., ... & Zhang, W. (2018). Additive manufacturing of metallic components—process, structure and properties. *Progress in Materials Science*, 92, 112-224.
- [2] ISO/ASTM 52900.2015, Additive Manufacturing – General Principles – Terminology, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 2015
- [3] Paolo Fino, Mariangela Lombardi, *Materili innovativi nella stampa 3D*, Progetto “Nanocoat”,
- [4] <https://www.yndetech.com/storia-ed-evoluzione-della-stampa-3d/>
- [5] <https://italiantechweek.org/news/la-storia-della-stampa-3d-italian-tech-speak/>
- [6] <https://www.objectsmag.it/storia-completa-della-stampa-3d/>
- [7] E. Atzeni, Materiale didattico “Sistemi integrati di produzione”, 2019
- [8] EPMA, “*Introduction to additive manufacturing technology, a guide for designers and Engineers*”, 3rd Edition.
- [9] C. S. Confindustria, “*La manifattura additiva, alcune valutazioni economiche con particolare riferimento all’industria italiana*”, Scenari Industriali, n. 5, 2014.
- [10] <https://engineeringproductdesign.com/knowledge-base/additive-manufacturing-technology-works/>
- [11] Donghong Ding, Zengxi Pan, Dominic Cuiuri, Huijun Li and Stephen van Duin, “Advanced Design for Additive Manufacturing: 3D Slicing and 2D Path Planning”, 2016
- [12] FRAZIER, William E. Metal additive manufacturing: a review. *Journal of Materials Engineering and performance*, 2014, 23.6: 1917-1928.
- [13] Krell, J., Röttger, A., Geenen, K., & Theisen, W. (2018). General investigations on processing tool steel X40CrMoV5-1 with selective laser melting. *Journal of Materials Processing Technology*, 255, 679-688.
- [14] F. Calignano, “Materiale didattico Sistemi integrati di produzione”, 2019
- [15] Tucho, W. M., Lysne, V. H., Austbø, H., Sjolyst-Kverneland, A., & Hansen, V. (2018). Investigation of effects of process parameters on microstructure and hardness of SLM manufactured SS316L. *Journal of Alloys and Compounds*, 740, 910-925.
- [16] Krauss, George. *Steels: processing, structure, and performance*. Asm International, 2015.

- [17] Haghdam, N., Laleh, M., Moyle, M., & Primig, S. (2020). Additive manufacturing of steels: a review of achievements and challenges. *Journal of Materials Science*, 1-44.
- [18] CHEN, Ling; LIU, Wenyang; SONG, Lijun. A multiscale investigation of deformation heterogeneity in additively manufactured 316L stainless steel. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, 141493.
- [19] Lu, J., Hultman, L., Holmström, E., Antonsson, K. H., Grehk, M., Li, W., ... & Golpayegani, A. (2016). Stacking fault energies in austenitic stainless steels. *Acta Materialia*, 111, 39-46.
- [20] Bartolomeu, F., Buciumeanu, M., Pinto, E., Alves, N., Carvalho, O., Silva, F. S., & Miranda, G. (2017). 316L stainless steel mechanical and tribological behavior—A comparison between selective laser melting, hot pressing and conventional casting. *Additive Manufacturing*, 16, 81-89.
- [21] Zhong, Y., Liu, L., Wikman, S., Cui, D., & Shen, Z. (2016). Intragranular cellular segregation network structure strengthening 316L stainless steel prepared by selective laser melting. *Journal of Nuclear Materials*, 470, 170-178.
- [22] Saeidi, K., Gao, X., Zhong, Y., & Shen, Z. J. (2015). Hardened austenite steel with columnar sub-grain structure formed by laser melting. *Materials Science and Engineering: A*, 625, 221-229.
- [23] Wang, D., Song, C., Yang, Y., & Bai, Y. (2016). Investigation of crystal growth mechanism during selective laser melting and mechanical property characterization of 316L stainless steel parts. *Materials & Design*, 100, 291-299.
- [24] Ziętała, M., Durejko, T., Polański, M., Kunc, I., Płociński, T., Zieliński, W., ... & Bojar, Z. (2016). The microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of 316 L stainless steel fabricated using laser engineered net shaping. *Materials Science and Engineering: A*, 677, 1-10.
- [25] Xu, X., Mi, G., Luo, Y., Jiang, P., Shao, X., & Wang, C. (2017). Morphologies, microstructures, and mechanical properties of samples produced using laser metal deposition with 316 L stainless steel wire. *Optics and Lasers in Engineering*, 94, 1-11.
- [26] Mai, Dinh Si. "Microstructural and mechanical characteristics of 308L stainless steel manufactured by gas metal arc welding-based additive manufacturing." *Materials Letters* 271 (2020): 127791.

- [27] FARSHIDIANFAR, Mohammad H.; KHAJEPOUR, Amir; GERLICH, Adrian P. Effect of real-time cooling rate on microstructure in laser additive manufacturing. *Journal of Materials Processing Technology*, 2016, 231: 468-478.
- [28] Saeidi, K., Gao, X., Lofaj, F., Kvetková, L., & Shen, Z. J. (2015). Transformation of austenite to duplex austenite-ferrite assembly in annealed stainless steel 316L consolidated by laser melting. *Journal of Alloys and Compounds*, 633, 463-469.
- [29] Tascioglu, Emre, Yusuf Karabulut, and Yusuf Kaynak. "Influence of heat treatment temperature on the microstructural, mechanical, and wear behavior of 316L stainless steel fabricated by laser powder bed additive manufacturing." *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* (2020): 1-10.
- [30] Barkia, B., Aubry, P., Haghi-Ashtiani, P., Auger, T., Gosmain, L., Schuster, F., & Maskrot, H. (2020). On the origin of the high tensile strength and ductility of additively manufactured 316L stainless steel: Multiscale investigation. *Journal of Materials Science & Technology*, 41, 209-218.
- [31] D. Benjamin, C.W. Kirkpatrick (Eds.), Properties and Selection: Stainless Steels, Tool Materials and Special-Purpose Metals, Metal Handbook, Vol. 3, ASM Int. Met. Park (1980), pp. 113-121.
- [32] Zhang, K., Wang, S., Liu, W., & Shang, X. (2014). Characterization of stainless steel parts by laser metal deposition shaping. *Materials & Design*, 55, 104-119.
- [33] Pinkerton, Andrew J., and Lin Li. "Direct additive laser manufacturing using gas-and water-atomised H13 tool steel powders." *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 25.5 (2005): 471-479.
- [34] PHAM, M. S.; DOVGYY, B.; HOOPER, P. A. Twinning induced plasticity in austenitic stainless steel 316L made by additive manufacturing. *Materials Science and Engineering: A*, 2017, 704: 102-111.
- [35] Steels, High-Strength Low-Alloy. "ASM handbook, volume 1, properties and selection: irons, steels, and high performance alloys section: carbon and low-alloy steels." (2005).
- [36] Yan, F., Xiong, W., Faierson, E., & Olson, G. B. (2018). Characterization of nano-scale oxides in austenitic stainless steel processed by powder bed fusion. *Scripta Materialia*, 155, 104-108.
- [37] Saboori, A., Aversa, A., Marchese, G., Biamino, S., Lombardi, M., & Fino, P. (2020). Microstructure and mechanical properties of AISI 316L produced by Directed Energy Deposition-based additive manufacturing: A review. *Applied Sciences*, 10(9), 3310.

- [38] Guo, P.; Zou, B.; Huang, C.; Gao, H. Study on microstructure, mechanical properties and machinability of efficiently additive manufactured AISI 316L stainless steel by high-power direct laser deposition. *J. Mater. Process. Technol.* 2017, 240, 12–22.
- [39] Yang, N.; Yee, J.; Zheng, B.; Gaiser, K.; Reynolds, T.; Clemon, L.; Lu, W.Y.; Schoenung, J.M.; Lavernia, E.J. Process-Structure-Property Relationships for 316L Stainless Steel Fabricated by Additive Manufacturing and Its Implication for Component Engineering. *J. Spray Technol.* 2016, 26, 610–626.
- [40] Platl, J., Leitner, H., Turk, C., Demir, A. G., Previtali, B., & Schnitzer, R. (2020). Defects in a Laser Powder Bed Fused Tool Steel. *Advanced Engineering Materials*, 2000833.
- [41] Mertens, R., Vrancken, B., Holmstock, N., Kinds, Y., Kruth, J. P., & Van Humbeeck, J. (2016). Influence of powder bed preheating on microstructure and mechanical properties of H13 tool steel SLM parts. *Physics Procedia*, 83, 882-890.
- [42] Boes, J., Röttger, A., Mutke, C., Escher, C., & Theisen, W. (2018). Microstructure and mechanical properties of X65MoCrWV3-2 cold-work tool steel produced by selective laser melting. *Additive Manufacturing*, 23, 170-180.
- [43] Tanvir, Ali Newaz Mohammad, Md RU Ahsan, Gijeong Seo, Brian Bates, Chanhoo Lee, Peter K. Liaw, Mark Noakes, Andrzej Nycz, Changwook Ji, and Duck Bong Kim. "Phase stability and mechanical properties of wire+ arc additively manufactured H13 tool steel at elevated temperatures." *Journal of Materials Science & Technology* 67 (2021): 80-94.
- [44] Narvan, Morteza, Kassim S. Al-Rubaie, and Mohamed Elbestawi. "Process-structure-property relationships of AISI H13 tool steel processed with selective laser melting." *Materials* 12.14 (2019): 2284.
- [45] Lin, M., Zhao, X., Han, L., Liu, Q., & Gu, J. (2016). Microstructural evolution and carbide precipitation in a heat-treated H13 hot work mold steel. *Metallography, Microstructure, and Analysis*, 5(6), 520-527.
- [46] <https://www.aqm.it/it>
- [47] <https://www.steelmaster.it/acciai-rapidi/>
- [48] <http://www.euroacciai.com/prodotti/acciai-da-utensili-per-lavorazioni-a-freddo>
- [49] <https://www.lucefin.com/it/famiglie-acciai/acciai-per-utensili>
- [50] Yan, J. J., Zheng, D. L., Li, H. X., Jia, X., Sun, J. F., Li, Y. L., ... & Yan, M. (2017). Selective laser melting of H13: microstructure and residual stress. *Journal of Materials*

*Science*, 52(20), 12476-12485.

- [51] Liu, Z. H., Zhang, D. Q., Chua, C. K., & Leong, K. F. (2013). Crystal structure analysis of M2 high speed steel parts produced by selective laser melting. *Materials characterization*, 84, 72-80.
- [52] XUE, L.; CHEN, J.; WANG, S.-H. Freeform laser consolidated H13 and CPM 9V tool steels. *Metallography, Microstructure, and Analysis*, 2013, 2.2: 67-78.
- [53] Wang, J., Liu, S., Fang, Y., & He, Z. (2020). A short review on selective laser melting of H13 steel. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 108, 2453-2466.
- [54] Amirabdollahian, S., Deirmina, F., Pellizzari, M., Bosetti, P., & Molinari, A. (2021). Tempering behavior of a direct laser deposited hot work tool steel: Influence of quenching on secondary hardening and microstructure. *Materials Science and Engineering: A*, 814, 141126.
- [55] Wang, M., Li, W., Wu, Y., Li, S., Cai, C., Wen, S., ... & Chen, Z. (2019). High-temperature properties and microstructural stability of the AISI H13 hot-work tool steel processed by selective laser melting. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 50(1), 531-542.
- [56] Deirmina, F., Peghini, N., AlMangour, B., Grzesiak, D., & Pellizzari, M. (2019). Heat treatment and properties of a hot work tool steel fabricated by additive manufacturing. *Materials Science and Engineering: A*, 753, 109-121.
- [57] BAJAJ, Priyanshu, et al. Steels in additive manufacturing: A review of their microstructure and properties. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, 772: 138633.
- [58] HOLZWEISSIG, Martin Joachim, et al. Microstructural characterization and mechanical performance of hot work tool steel processed by selective laser melting. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2015, 46.2: 545-549.
- [59] Song, B., Dong, S., Deng, S., Liao, H., & Coddet, C. (2014). Microstructure and tensile properties of iron parts fabricated by selective laser melting. *Optics & Laser Technology*, 56, 451-460.
- [60] Rafieazad, M., Ghaffari, M., Nemani, A. V., & Nasiri, A. (2019). Microstructural evolution and mechanical properties of a low-carbon low-alloy steel produced by wire arc additive manufacturing. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 105(5), 2121-2134.

- [61] Simchi, A. "The role of particle size on the laser sintering of iron powder." *Metallurgical and Materials Transactions B* 35.5 (2004): 937-948.
- [62] Simchi, A., and H. Pohl. "Effects of laser sintering processing parameters on the microstructure and densification of iron powder." *Materials Science and Engineering: A* 359.1-2 (2003): 119-128.
- [63] Kruth, J. P., Froyen, L., Van Vaerenbergh, J., Mercelis, P., Rombouts, M., & Lauwers, B. (2004). Selective laser melting of iron-based powder. *Journal of materials processing technology*, 149(1-3), 616-622.
- [64] Carluccio, D., Bermingham, M., Kent, D., Demir, A. G., Previtali, B., & Dargusch, M. S. (2019). Comparative study of pure iron manufactured by selective laser melting, laser metal deposition, and casting processes. *Advanced Engineering Materials*, 21(7), 1900049.
- [65] Torrent, C. J. J., Wackenrohr, S., Richter, J., Sobrero, C. E., Degener, S., Krooß, P., ... & Niendorf, T. (2021). On the Microstructural and Cyclic Mechanical Properties of Pure Iron Processed by Electron Beam Melting. *Advanced Engineering Materials*, 2100018.
- [66] Lejček, P., Roudnická, M., Čapek, J., Dvorský, D., Drahokoupil, J., Šimek, D., ... & Vojtěch, D. (2019). Selective laser melting of pure iron: Multiscale characterization of hierarchical microstructure. *Materials Characterization*, 154, 222-232.
- [67] Song, S. J., Liu, F., & Zhang, Z. H. (2014). Analysis of elastic–plastic accommodation due to volume misfit upon solid-state phase transformation. *Acta materialia*, 64, 266-281.
- [68] Liu, Y., Sommer, F., & Mittemeijer, E. J. (2008). Abnormal austenite-ferrite transformation kinetics of ultra-low-nitrogen Fe-N alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 39(10), 2306-2318.
- [69] Rafieezad, Mehran, Mahya Ghaffari, Alireza Vahedi Nemani, and Ali Nasiri. "Microstructural evolution and mechanical properties of a low-carbon low-alloy steel produced by wire arc additive manufacturing." *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 105, no. 5 (2019): 2121-2134.
- [70] Ghaffari, Mahya, Alireza Vahedi Nemani, Mehran Rafieezad, and Ali Nasiri. "Effect of solidification defects and HAZ softening on the anisotropic mechanical properties of a wire arc additive-manufactured low-carbon low-alloy steel part." *Jom* 71, no. 11 (2019): 4215-4224.
- [71] Rafieezad, M., Nemani, A. V., Ghaffari, M., & Nasiri, A. (2021). On Microstructure and

Mechanical Properties of a Low-Carbon Low-Alloy Steel Block Fabricated by Wire Arc Additive Manufacturing. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 1-9.

- [72] Nemani, Alireza Vahedi, Mahya Ghaffari, and Ali Nasiri. "Comparison of microstructural characteristics and mechanical properties of shipbuilding steel plates fabricated by conventional rolling versus wire arc additive manufacturing." *Additive Manufacturing* 32 (2020): 101086.
- [73] Lee, J., Choe, J., Park, J., Yu, J. H., Kim, S., & Sung, H. (2019). Microstructural effects on the tensile and fracture behavior of selective laser melted H13 tool steel under varying conditions. *Materials Characterization*, 155, 109817.
- [74] ESHKABILOV, Sulaymon, et al. Mechanical and thermal properties of stainless steel parts, manufactured by various technologies, in relation to their microstructure. *International Journal of Engineering Science*, 2021, 159: 103398.
- [75] RÖTTGER, A., et al. Microstructure and mechanical properties of 316L austenitic stainless steel processed by different SLM devices. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2020, 108: 769-783.
- [76] TUCHO, Wakshum M., et al. Investigation of effects of process parameters on microstructure and hardness of SLM manufactured SS316L. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 740: 910-925.
- [77] Thompson, S. M., Bian, L., Shamsaei, N., & Yadollahi, A. (2015). An overview of Direct Laser Deposition for additive manufacturing; Part I: Transport phenomena, modeling and diagnostics. *Additive Manufacturing*, 8, 36-62.
- [78] Milana Salvatore, *I materiali metallici per l'Additive Manufacturing. Caratteristiche metallurgiche e parametri di processo*, Tecniche nuove, 2021.
- [79] Galati, Manuela, and Luca Iuliano. "A literature review of powder-based electron beam melting focusing on numerical simulations." *Additive Manufacturing* 19 (2018): 1-20.
- [80] Zhang, Y., Wu, L., Guo, X., Kane, S., Deng, Y., Jung, Y. G., ... & Zhang, J. (2018). Additive manufacturing of metallic materials: a review. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 27(1), 1-13.
- [81] Yu, J., M. Rombouts, and G. Maes. "Cracking behavior and mechanical properties of austenitic stainless steel parts produced by laser metal deposition." *Materials & Design* 45 (2013): 228-235.
- [82] Jin, W., Zhang, C., Jin, S., Tian, Y., Wellmann, D., & Liu, W. (2020). Wire arc additive manufacturing of stainless steels: a review. *Applied Sciences*, 10(5), 1563.

- [83] Wu, B., Pan, Z., Ding, D., Cuiuri, D., Li, H., Xu, J., & Norrish, J. (2018). A review of the wire arc additive manufacturing of metals: properties, defects and quality improvement. *Journal of Manufacturing Processes*, 35, 127-139.
- [84] Rosli, N. A., Alkahari, M. R., Abdollah, M. F., Maidin, S., & Ramli, F. R. (2021). Review on effect of heat input for wire arc additive manufacturing process. *journal of materials research and technology*.
- [85] FAYAZFAR, Haniyeh, et al. A critical review of powder-based additive manufacturing of ferrous alloys: Process parameters, microstructure and mechanical properties. *Materials & Design*, 2018, 144: 98-128.
- [86] TAN, Jun Hao; WONG, Wai Leong Eugene; DALGARNO, Kenneth William. An overview of powder granulometry on feedstock and part performance in the selective laser melting process. *Additive Manufacturing*, 2017, 18: 228-255.
- [87] Debbie Huck-Jones, Cathryn Langley; "Beyond particle size: Exploring the influence of particle shape on metal powder performance"; Metal AM - The Magazine For The Metal Additive Manufacturing Industry; vol. 3, n. 4; Winter 2017
- [88] SPIERINGS, Adriaan B.; HERRES, Nikolaus; LEVY, Gideon. Influence of the particle size distribution on surface quality and mechanical properties in AM steel parts. *Rapid Prototyping Journal*, 2011.
- [90] Morrow, B. M., Lienert, T. J., Knapp, C. M., Sutton, J. O., Brand, M. J., Pacheco, R. M., ... & Gray, G. T. (2018). Impact of defects in powder feedstock materials on microstructure of 304L and 316L stainless steel produced by additive manufacturing. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 49(8), 3637-3650.
- [91] Wang, Y. M., Voisin, T., McKeown, J. T., Ye, J., Calta, N. P., Li, Z., ... & Zhu, T. (2018). Additively manufactured hierarchical stainless steels with high strength and ductility. *Nature materials*, 17(1), 63-71.
- [92] Qiu, C., Al Kindi, M., Aladawi, A. S., & Al Hatmi, I. (2018). A comprehensive study on microstructure and tensile behaviour of a selectively laser melted stainless steel. *Scientific reports*, 8(1), 1-16.