UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Corso di Laurea triennale in ingegneria meccanica

Risposta a creep della lega Ti-6Al-4V con rivestimento AlCrN

Creep response of AlCrN-coated Ti-6Al-4V alloy

Relatore:

Prof. Stefano Spigarelli

Correlatore:

Ing. Alberto Santoni

Tesi di Laurea di:

Andrea Battistoni

A.A. 2025/2026

Sommario

Sommario 0

Indice figure 0

1 Introduzione 1

2 Additive Manufacturing 2

2.1 Vantaggi e svantaggi della fabbricazione additiva 4

2.2 Laser Powder Bed Fusion 5

2.2.1 Parametri di processo 6

2.2.2 Difetti di costruzione 8

3 Materiale: Ti-6Al-4V 11

3.1 Caratteristiche microstrutturali 11

3.1.1 Microstrutture delle leghe di titanio prodotte da AM 16

3.2 Caratteristiche meccaniche 18

3.3 Trattamenti termici 18

3.4 Rivestimento AlCrN 21

4 Creep 22

4.1 Introduzione 22

4.2 La curva di creep 23

4.3 Velocità di deformazione minima e tempo a rottura 25

5 Procedure sperimentali 28

5.1 Preparazione del provino 28

5.2 Microscopio ottico invertito 29

5.2.1 Caratteristiche metallografiche 30

5.3 Durezza 32

5.3.1 Microdurezze 32

6 Prove di creep 35

7 Risultati sperimentali 37

7.1 Analisi dei dati delle prove di microdurezza 37

7.1.1 Conclusioni prove di microdurezza 43

7.2 Analisi dei dati delle prove di creep 44

7.2.1 Conclusioni prove di creep 60

8 Ringraziamenti 61

Indice figure

Figura 1. differenza di ciclo tra manifattura additiva e sottrattiva [1] 2
Figura 2. schema della tecnologia powder bed fusion [1] 6
Figura 3. schema di alcuni parametri di processo [2] 6
Figura 4. schema rappresentativo dei parametri di processo [2] 7
Figura 5. Keyhole Porosity [2] 9
Figura 6. difetti LOF e porosità Keyhole [2] 9
Figura 7. schematizzazione effetto Balling [2] 10
Figura 8. tendenza dei difetti al variare dei parametri operativi [2] 10
Figura 9. Schema delle strutture cristalline del titanio, (a) esagonale e (b) cubica [4] 11
Figura 10. Rappresentazione schematica dell'effetto degli elementi di lega sui diagrammi di fase delle leghe di titanio [4] 13
Figura 11. Classificazione delle leghe di titanio [4] 14
Figura 12. Microstruttura martensitica prodotta da un trattamento di solubilizzazione a 1100°C seguito da tempra in acqua [4] 15
Figura 13. grafico rappresentante i diversi tipi di microstrutture [5] 16
Figura 14. Rappresentazione grafica dei trattamenti termici eseguiti sulla lega Ti-6Al-4V [4] 19
Figura 15. schema PVD [7] 21
Figura 16. limite di temperatura al di sotto del quale il creep è un fenomeno irrilevante [8] 22
Figura 17. esempio del tipico andamento di una curva di creep [8] 24
Figura 18. dipendenza della velocità di creep nel secondario della tensione di prova [8] 26
Figura 19. calcolo dell energia di attivazione [8] 27
Figura 20. esempio di microscopio ottico invertito [9] 29
Figura 21. rivestimento nella testa del provino sottoposto a prova di creep a 600°C 30
Figura 22. rivestimento nel tratto utile del provino sottoposto a prova di creep a 600°C 30
Figura 23. fenomeno di delaminazione con formazione di vuoti all'interfaccia film-substrato 31
Figura 24. impronta del penetratore a forma di piramide quadrata 33
Figura 25. schema delle impronte durante la prova di microdurezza Vickers 34
Figura 26. prove di creep a 600°C 36
Figura 27. prove di creep a 650°C 36
Figura 28. schema delle impronte del provino sottoposto a prova di creep a 600°C 37
Figura 29. schema delle impronte del provino sottoposto a prova di creep a 650°C 37
Figura 30. prima serie di impronte con valore della durezza media 38
Figura 31. seconda serie di impronte con valore della durezza media 38
Figura 32. terza serie di impronte con valore della durezza media 39
Figura 33. quarta serie di impronte con valore della durezza media 39
Figura 34. quinta serie di impronte con valore della durezza media 40
Figura 35. prima serie di impronte con valore della durezza media 40
Figura 36. seconda serie di impronte con valore della durezza media 41
Figura 37. terza serie di impronte con valore della durezza media 41
Figura 38. quarta serie di impronte con valore della durezza media 42
Figura 39. quinta serie di impronte con valore della durezza media 42
Figura 40. curva di creep a carico variabile (a 600°C-100->60->325 Mpa) 44
Figura 41. curva di creep a carico costante (a 600°C-150Mpa) 45
Figura 42. curva di creep a carico costante (a 600°C-200Mpa) 45
Figura 43. curva di creep a carico costante (a 600°C-240Mpa) 46
Figura 44. curva di creep a carico costante (a 650°C- 220Mpa) 46

Figura 45. curva di creep a carico variabile (a 650°C-40->322Mpa) 47
Figura 46. curva di creep a carico variabile (a 650°C-55->80->276Mpa) 47
Figura 47. curva di creep a carico costante (a 650°C-100Mpa) 48
Figura 48. curva di creep a carico variabile (a 600°C-100->60->325Mpa) 49
Figura 49. curva di creep a carico costante (a 600°c-150Mpa) 49
Figura 50. curva di creep a carico costante (a 600°C-200Mpa) 50
Figura 51. curva di creep a carico costante (a 600°C-240Mpa) 50
Figura 52. curva di creep a carico costante 8a 650°C- 220Mpa) 51
Figura 53. curva di creep a carico variabile (a 650°C-40->322Mpa) 51
Figura 54. curva di creep a carico variabile (a 650°C-55->80->276Mpa) 52
Figura 55. curva di creep a carico costante (a 650-100Mpa) 52
Figura 56. curva di creep a carico variabile (a 600°C-100->60->325Mpa) 53
Figura 57. curva di cree a carico costante (a 600°C-150Mpa) 53
Figura 58. curva di creep a carico costante (a 600°C-200Mpa) 54
Figura 59. curva di creep a carico costante (a 600°C-240Mpa) 54
Figura 60. curva di creep a carico costante (a 650°C-220Mpa) 55
Figura 61. curva di creep a carico variabile (a 650°C-40->322Mpa) 55
Figura 62. curva di creep a carico variabile (a 650°C-55->80->276mpa) 56
Figura 63. curva di creep a carico costante (a 650°C-100Mpa) 56
Figura 64. tabella dei dati, di minima velocità di deformazione e tensione ad essa associata, relativi alla prova eseguita a 600°C 57
Figura 65. grafico minima velocità di deformazione-tensione relativo ai dati ottenuti dalla prova a 600°C 57
Figura 66. tabella dei dati, di minima velocità di deformazione e tensione ad essa associata, relativi alla prova eseguita a 650°C 58
Figura 67. grafico minima velocità di deformazione-tensione relativo ai dati ottenuti dalla prova a 650°C 58
Figura 68. tabella dei valori di 1/t (1/K) e V.D.Min (1/s) ottenuti da un carico costante di 100Mpa 59
Figura 69. grafico V.D.Min (1/S) -1/T (1/K) per una tensione di 100Mpa 59

1 Introduzione

La costante richiesta di componenti strutturali alleggeriti e ad alte prestazioni nei settori aerospaziale e dell'energia ha guidato la massiccia adozione della lega di titanio Ti-6Al-4V. Parallelamente, l'avvento delle tecnologie di Additive Manufacturing (AM) ha rivoluzionato i paradigmi industriali, permettendo la fabbricazione di geometrie complesse e ottimizzate topologicamente altrimenti impossibili da realizzare con metodologie sottrattive convenzionali.
Tuttavia, quando questi componenti operano in condizioni severe ad alta temperatura (generalmente superiori a 500 °C), l'esposizione prolungata a carichi costanti innesca fenomeni di creep (scorrimento viscoso) e una rapida degradazione ambientale per ossidazione, che ne compromettono l'integrità strutturale e ne accelerano il collasso. Mentre la microstruttura intrinseca della lega generata via AM può essere controllata e ottimizzata mediante mirati trattamenti termici post-processo, la superficie rimane l'anello debole esposto all'attacco termo-chimico esterno.
In questo contesto si inserisce il presente lavoro di tesi, che mira a studiare la risposta a creep della lega Ti-6Al-4V prodotta via AM e rivestita con un film sottile protettivo di Al-Cr-N (Nitruro di Alluminio e Cromo) depositato mediante tecnologia PVD. In particolare, andremo a valutare come tale rivestimento ha influenzato la durezza del materiale, andando ad eseguire delle prove di micro-durezza nelle diverse zone del nostro provino, concentrando la nostra attenzione in prossimità del rivestimento.
Inoltre, dall'analisi dei dati ottenuti con le prove di creep, andremo a ricavare le curve di creep e le equazioni costitutive. I dati così ottenuti ci permetteranno di fare un confronto tra il materiale rivestito e quello non rivestito.

2 Additive Manufacturing

La stampa 3D è ad oggi, nell'ambito di Industry 4.0, la tecnologia più dirompente, potenzialmente in grado di stravolgere i tradizionali paradigmi produttivi. Si tratta di una vera e propria rivoluzione, visto che la produzione non avviene più per asportazione di materiale dal pieno, bensì si parte da un modello 3D (virtuale) e poi si "stampa" strato dopo strato come mostrato in figura 1. Proprio per questa ragione si parla di additive manufacturing (AM) o manifattura additiva.



FIGURA 1. DIFFERENZA DI CICLO TRA MANIFATTURA ADDITIVA E SOTTRATTIVA [1]

Il termine AM racchiude tre concetti:

- **Rapid prototyping**: insieme di tecniche industriali volte all'ottimizzazione topologica del prodotto, a partire da una definizione matematica tridimensionale dell'oggetto (CAD). Questi processi hanno l'obiettivo di ridurre sia i costi di realizzazione che i tempi di costruzione del prototipo stesso.
- **Rapid tooling**: tecnica che consente, in tempi rapidi, di realizzare attrezzature per la creazione di prototipi come alternativa allo stampo metallico

- **Rapid manufacturing**: si intende la produzione rapida di prodotti personalizzati per il cliente. Contrariamente a quello che avviene con il Rapid Prototyping, con il rapid manufacturing non viene realizzato alcun modello, bensì prodotti finali per l'utilizzo in condizioni reali. Il processo di produzione additiva ha come input la realizzazione del modello 3D (progettazione CAD), seguito da un processo semi-automatico di conversione del file in formato STL. Attraverso software di modellazione, si provvede alla scomposizione dell'oggetto in strati stampabili (layer). A seconda delle finalità d'uso, sono necessarie attività di postproduzione e finitura per ottenere adeguati livelli di finitura e proprietà meccaniche. [1]

2.1 Vantaggi e svantaggi della fabbricazione additiva

I vantaggi principali della fabbricazione additiva sono:

- La fabbricazione di parti a uso diretto è realizzata in tempi brevi;
- Tempi di produzione indipendenti dalla complessità geometrica del pezzo;
- Produzione flessibile: è possibile modificare dei dettagli del prodotto senza aumento di costi e consente una produzione personalizzata per le esigenze del cliente;
- Bassi costi di produzione di singole unità o di serie con limitato numero di prodotti;
- Non si hanno costi tipici dei processi produttivi convenzionali (realizzazione degli stampi, utensili, attrezzature ecc.);
- Riduzione o assenza degli sfridi di lavorazione;
- Macchine di stampa con consumi energetici contenuti.

Gli svantaggi che invece comporta questo tipo di fabbricazione sono:

- I materiali disponibili sono limitati e con un prezzo elevato;
- Il volume di produzione è limitato;
- Si ottengono superfici con scarsa finitura superficiale;
- Soprattutto se si lavora con polveri metalliche vi è una difficoltà per il cambio materiale dato che c'è la necessità di ricorrere alla pulizia accurata della macchina di stampa con lo scopo di evitare delle contaminazioni. [2]

2.2 Laser Powder Bed Fusion

La fusione a letto di polvere attualmente è la tecnologia più promettente per quanto riguarda l'additive manufacturing dei metalli, in quanto permette di realizzare particolari strutturali dalle elevate prestazioni. Per la realizzazione della fusione selettiva si hanno due principali fonti di energia utilizzate che sono laser e fasci di elettroni, infatti, si possono distinguere due principali tecnologie disponibili:

- Laser Powder Bed Fusion (L-PBF): sfrutta un fascio luminoso di una sorgente laser fissa direzionato verso un sistema di lenti mobile. La fusione avviene grazie al fascio che colpisce le polveri portando alla formazione di legami atomici
- Electron Beam Melting (EBM): sfrutta un fascio di elettroni (elettroni ad alta velocità concentrati in un fascio sottile) per portare a fusione le polveri metalliche. [2]

Il processo, mostrato in figura 2, è molto semplice: strati di polveri metalliche vengo successivamente solidificati mediante un raggio laser orientato da specchi mobili. La microfusione innescata dal laser restituisce un materiale molto uniforme ed è per questo motivo che le proprietà delle leghe, lavorate in questo modo, sono perfino superiori a quelle lavorate mediante tecnologie meccaniche classiche. Si possono lavorare molte leghe metalliche dall'alluminio al titanio con geometrie complesse, però le macchine lavorano su superfici molto ridotte e con costi molto elevati. Questo genere di processo additivo necessita di un gran numero di supporti quando in gioco ci sono sorgenti laser e polveri metalliche, mentre nel caso in cui la sorgente energetica sia un fascio di elettroni, i supporti nel caso di polveri metalliche sono molto ridotti se non del tutto assenti; sarà a polvere stessa degli strati già fusi a svolgere la funzione di supporto locale al pezzo in costruzione. [1]

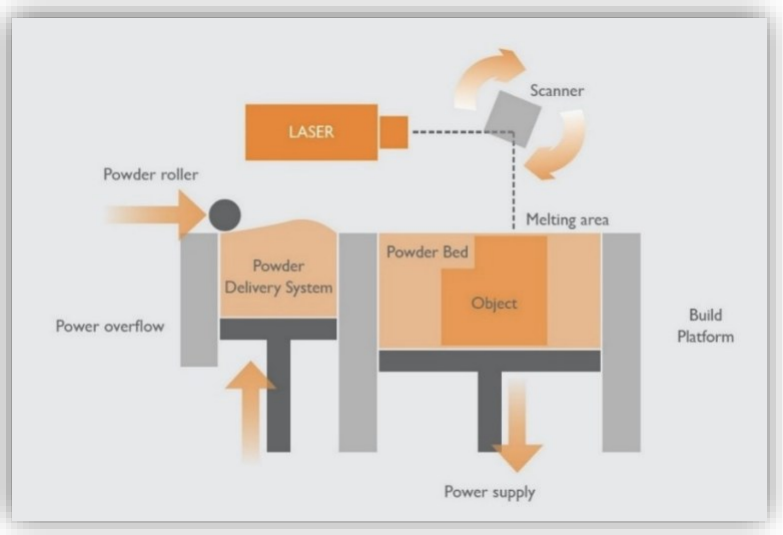


FIGURA 2. SCHEMA DELLA TECNOLOGIA POWDER BED FUSION [1]

2.2.1 Parametri di processo

Le proprietà meccaniche e la presenza dei difetti sono strettamente legate ai parametri operativi di stampa che sono stati impiegati. Il numero di parametri che concorre alla qualità della costruzione è molto elevato come mostrato dalla figura 3. Inoltre, la maggior parte di questi non sono facilmente controllabili; perciò, risulta difficoltoso andare a definire un set di parametri univoco e valido per qualsiasi tipo di pezzo prodotto.

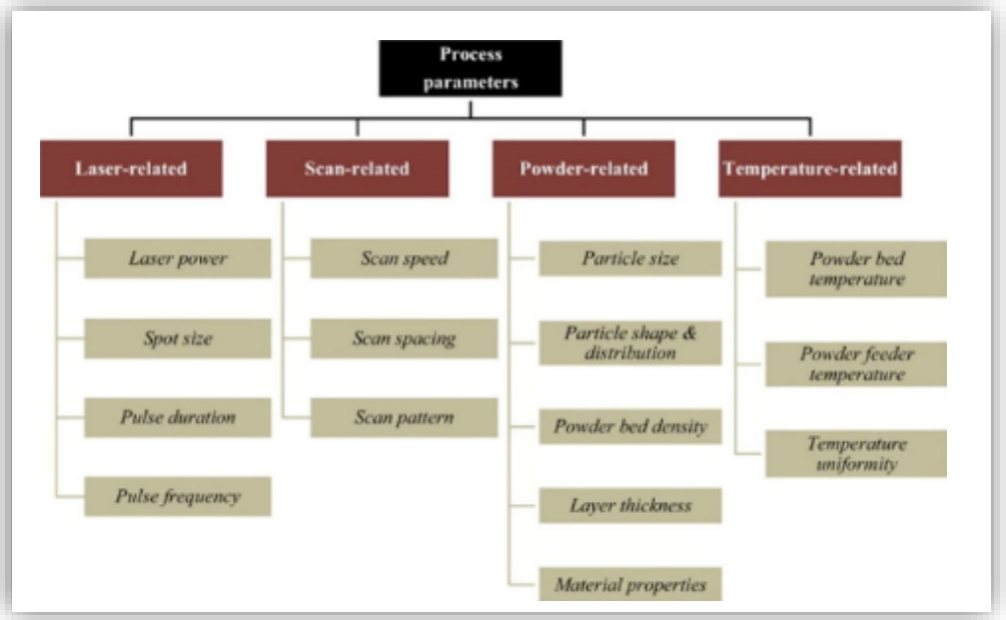


FIGURA 3. SCHEMA DI ALCUNI PARAMETRI DI PROCESSO [2]

Tra i parametri elencati nella Figura 3 i più controllabili e quindi i più utilizzati sono:

- **Potenza del laser** (laser power), che indica la quantità di energia assorbita dal materiale influenzando quindi la fusione e la dimensione e la continuità dello spot del laser;
- **Distanza tra le tracce** (Hatch spacing), che indica la separazione tra le due tracce. L'obiettivo è trovare un compromesso tra aumentare la distanza per avere tempi di realizzazione più brevi e diminuirla per garantire una buona aderenza senza l'insorgenza di vuoti;
- **Velocità di scansione** (scanning speed), che indica indirettamente il tempo in cui il punto del materiale è esposto allo spot del laser. Ciò influenza anche la successiva solidificazione e quindi la microstruttura del pezzo realizzato;
- **Strategia di scansione** (scanning strategy), indica il percorso e la modalità con cui il fascio di energia si muove sulla polvere per solidificare la sezione del pezzo. La scelta della strategia è fondamentale perché influenza direttamente le tensioni residue, le deformazioni, la densità e le proprietà meccaniche del componente finale.

Nella figura sottostante (figura 4) vengono rappresentati graficamente i parametri sopra elencati.

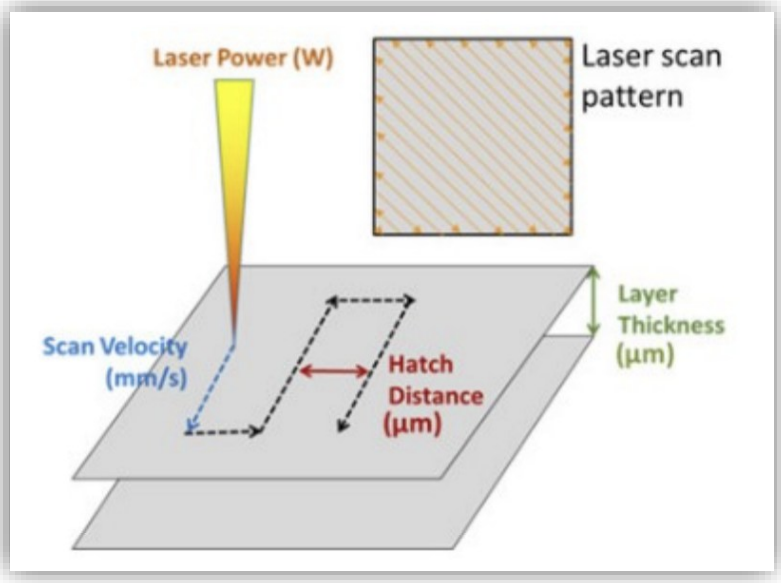


FIGURA 4. SCHEMA RAPPRESENTATIVO DEI PARAMETRI DI PROCESSO [2]

Come detto precedentemente non esiste alcun parametro in grado di riassumere e descrivere in maniera completa il processo. Nonostante ciò, per permettere il confronto tra più condizioni operative e ottimizzare i parametri di processo si fa ricorso alla densità energetica, che può essere calcolata con un approccio lineare, superficiale o volumetrico:

$$\boldsymbol{Linear\ Energy\ Density\ (LED)} = \frac{\boldsymbol{P}}{\boldsymbol{v}} \qquad \text{EQUAZIONE 1}$$

$$\boldsymbol{Areal\ Energy\ Density\ (AED)} = \frac{\boldsymbol{P}}{\boldsymbol{vh}} \qquad \text{EQUAZIONE 2}$$

$$\boldsymbol{Volumetric\ Energy\ Density\ (VED)} = \frac{\boldsymbol{P}}{\boldsymbol{vht}} \qquad \text{EQUAZIONE 3}$$

In cui:

- P è la potenza del laser (W);
- v è la velocità di scansione (mm/s);
- h è lo spessore dello strato (mm);
- t è la distanza tra le tracce (mm).

Tra questi parametri la più utilizzata è la Volumetric Energy Density (VED) poiché tiene conto di più parametri possibili, tuttavia, nessuna di queste grandezze è in grado di rappresentare l'energia effettivamente fornita al materiale durante il processo. [2]

2.2.2 Difetti di costruzione

I difetti che si generano nel pezzo fabbricato per AM sono strettamente legati ai parametri operativi definiti precedentemente. Una scelta inappropriata di questi parametri comporta la formazione di effetti indesiderati quali:

- **Keyhole Porosity**: si verifica quando all'interno del pool di fusione si genera un flusso turbolento dovuto all'effetto "Marangoni", tipico dei processi di fusione ad alta energia, provocando un collasso e l'espulsione di alcuni elementi come l'idrogeno come mostrato in figura 5 e 6. Per evitare questo fenomeno si può ridurre la potenza del laser o aumentare la velocità di fusione;

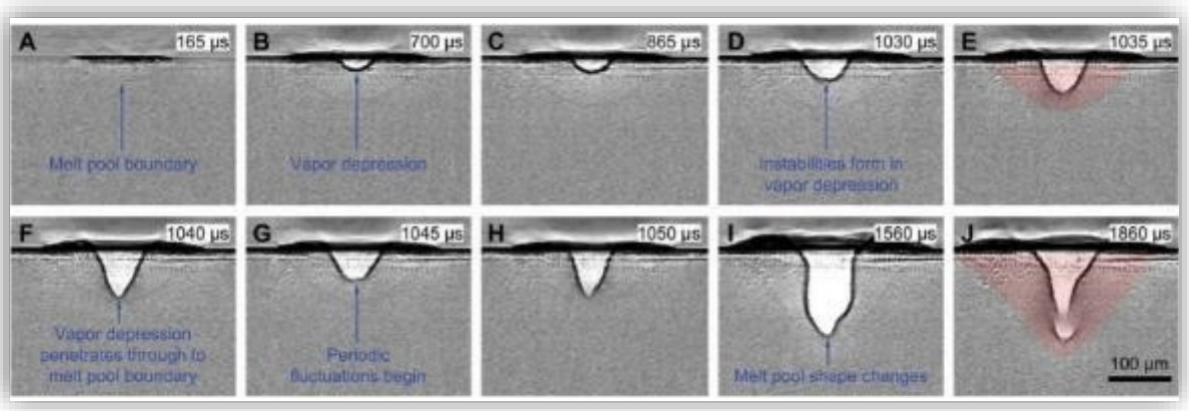


FIGURA 5. KEYHOLE POROSITY [2]

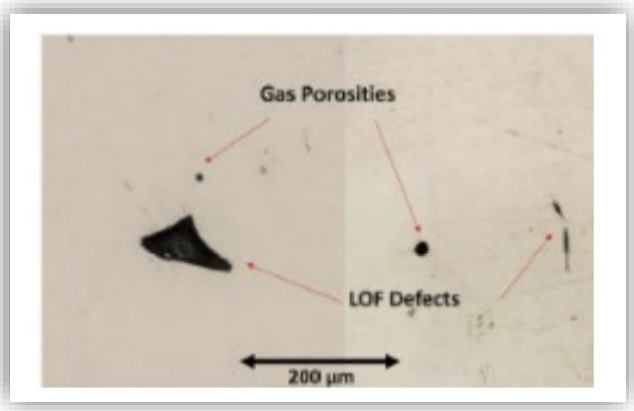


FIGURA 6. DIFETTI LOF E POROSITÀ KEYHOLE [2]

- **Balling**: effetto tipico sulla superficie delle parti fabbricate in LPBF a causa della presenza di polveri sciolte nel letto di polvere. Si tratta dell'accumulo sulla superficie di piccole particelle di materiale fuso che viene scomposto in sfere in miniatura per ridurre al minimo l'energia superficiale. Dipende dalla velocità di fusione e dalla potenza del laser. L'effetto Balling si verifica per velocità di fusione elevate e per una bassa potenza del laser come mostrato in figura 7;

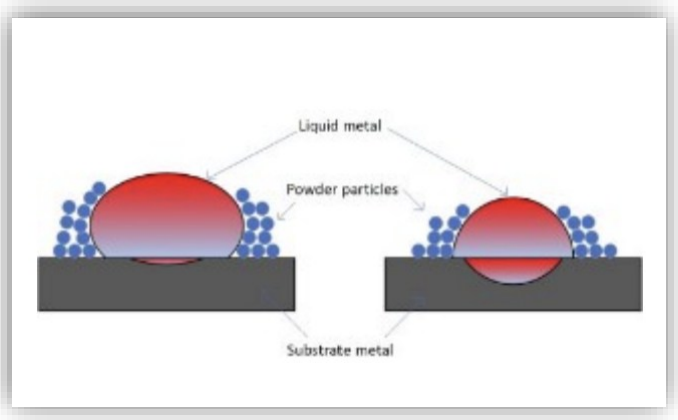


FIGURA 7. SCHEMATIZZAZIONE EFFETTO BALLING [2]

- Lack-of-Fusion Porosity (LOF): fusione incompleta dovuta alla non perfetta sovrapposizione del pool di fusione. A differenza della Keyhole porosity dipende dalla strategia di deposizione e dalle dimensioni del pool di fusione. Inoltre, anche avere energia insufficiente causa un legame compromesso tra gli strati e crea difetti LOF. Questi difetti di solito hanno spigoli vivi e sono allungati come mostrato in figura 6; [2]

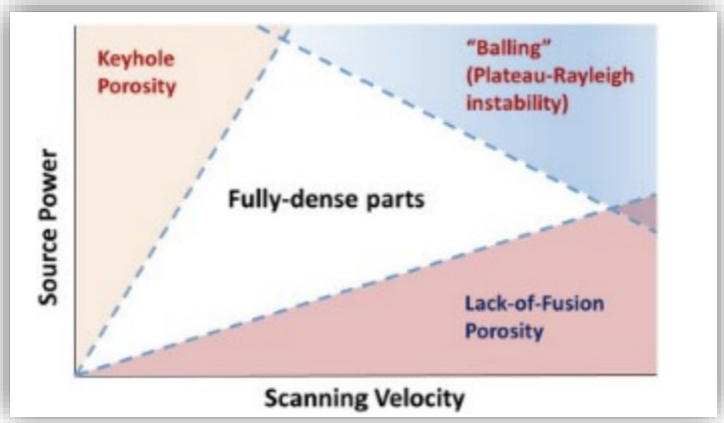


FIGURA 8. TENDENZA DEI DIFETTI AL VARIARE DEI PARAMETRI OPERATIVI [2]

3 Materiale: Ti-6Al-4V

Il titanio e le sue leghe, compresa la nota composizione Ti-6Al-4V (lega bifasica α-β composta dal 6% di alluminio e il 4% di vanadio), sono tra i materiali più frequentemente studiati e impiegati per applicazioni nei settori aerospaziale, automobilistico e dei componenti medici a causa del loro eccellente rapporto resistenza-peso, della resistenza alla corrosione, della biocompatibilità, ecc... Le leghe Ti-6Al-4V prodotte mediante manifattura additiva, e in particolare quelle ottenute tramite il processo di fusione laser su letto di polvere (L-PBF), noto anche come fusione laser selettiva (SLM), possiedono microstrutture peculiari. [3]

3.1 Caratteristiche microstrutturali

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

Il titanio presenta più di una forma cristallina:

- Fase α; struttura cristallina esagonale compatta (hcp), stabile al di sotto di 882°C. Essa è visibile in (Figura 9a);
- fase β; struttura cubica a corpo centrato (bcc), stabile alle alte temperature. Essa è visibile in (Figura 9b).

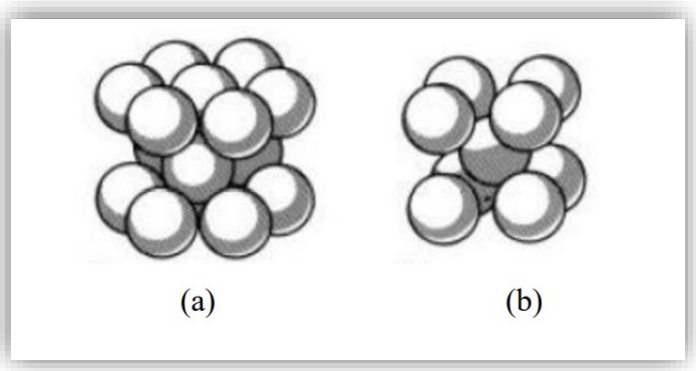


FIGURA 9. SCHEMA DELLE STRUTTURE CRISTALLINE DEL TITANIO, (A) ESAGONALE E (B) CUBICA [4]

Nel titanio non legato la fase α è stabile fino a 882°C, al di sopra di questa temperatura di soglia, nota come temperatura β-transus, la fase β è invece stabile fino a 1660°C. La temperatura β-transus viene definita come la più bassa temperatura di equilibrio in corrispondenza della quale si ha il 100% di fase β. La conoscenza di questa temperatura, funzione della composizione della lega che si sta utilizzando, risulta essere molto importante quando si vogliono eseguire dei trattamenti termici poiché permette di conoscere preventivamente quale sarà il comportamento della lega a livello di microstruttura.

Gli elementi che si possono ritrovare come alliganti del titanio vengono suddivisi in due diverse categorie in funzione di come agisce sul diagramma di stato: α-stabilizzanti e β-stabilizzanti.

- α-stabilizzanti: alluminio, ossigeno o azoto. Essi permettono di ampliare il campo di esistenza della fase α a più alte temperature; aumentano la resistenza al creep e migliorano la saldabilità.
- • β-stabilizzanti: molibdeno, vanadio, manganese o cromo. Stabilizzano la fase β a più basse temperature; aumentano la densità del materiale, migliorano la lavorabilità, incrementano la resistenza meccanica riducendo la deformabilità.

In funzione della fase stabile a temperatura ambiente, le leghe di titanio si suddividono in: α, α-β e β.

- Le leghe α, grazie alla struttura esagonale del reticolo cristallino, sono dotate di buona resistenza alla deformazione plastica e resistenza al creep, bassa duttilità, proprietà meccaniche e fisiche anisotrope. La minor possibilità di diffusione e di distorsione del reticolo della fase α è il motivo principale della maggior resistenza al creep. Sono leghe che dopo trattamento termico non subiscono sensibili cambiamenti: questo è il motivo per il quale presentano un'ottima saldabilità.
- •Le leghe α-β presentano entrambe le fasi stabili a temperatura ambiente. La presenza della fase β rende possibile il rafforzamento della lega tramite trattamento di solubilizzazione seguito da invecchiamento: raggiungendo temperature al di sopra della β-

transus o comunque producendo una significativa quantità di fase β, è possibile ottenere al termine dell'invecchiamento una percentuale di fase β inalterata, martensite e alfa aciculare.

- Le leghe β sono caratterizzate da alta temprabilità, con una fase β metastabile che si conserva in seguito anche a raffreddamento in aria o in acqua, eccellente forgiabilità e possono essere indurite fino a raggiungere alti livelli di resistenza meccanica. Queste leghe sono metastabili: processi di indurimento o trattamenti che raggiungono temperature dai 450 ai 650°C possono causare parziali trasformazioni della fase β in α creando una struttura stabile α+β per poter ristabilire condizioni di equilibrio. La fase α si sviluppa nella β sottoforma di lamelle molto fini, rendendo paragonabile la resistenza ottenuta a temperatura ambiente con quella ottenuta in una lega α-β dopo invecchiamento. Rispetto alle leghe α-β, le leghe β presentano maggiore densità, resistenza al creep e duttilità più bassa. Nonostante la duttilità sia bassa, la resistenza a frattura ottenuta dopo invecchiamento è più alta di una lega α-β a parità di resistenza a snervamento.

(In Figura 10) è possibile comprendere gli effetti degli elementi in lega sui diagrammi di stato.

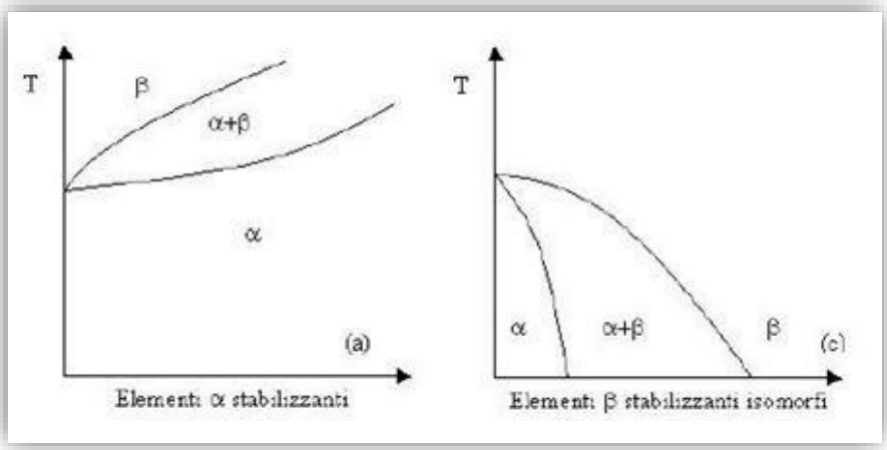


FIGURA 10. RAPPRESENTAZIONE SCHEMATICA DELL'EFFETTO DEGLI ELEMENTI DI LEGA SUI DIAGRAMMI DI FASE DELLE LEGHE DI TITANIO [4]

La microstruttura mostra variazioni nella morfologia della fase α e di quella β, dipendenti dalla composizione chimica, dalla storia termica del materiale, dalle temperature e dalla velocità di raffreddamento. Possono formarsi due diverse strutture: lamellari o equiassiche; esse possono presentarsi grossolane e fini. [4]

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

In (Figura 11) vengono illustrate diverse leghe di titanio in funzione degli elementi β-stabilizzanti.

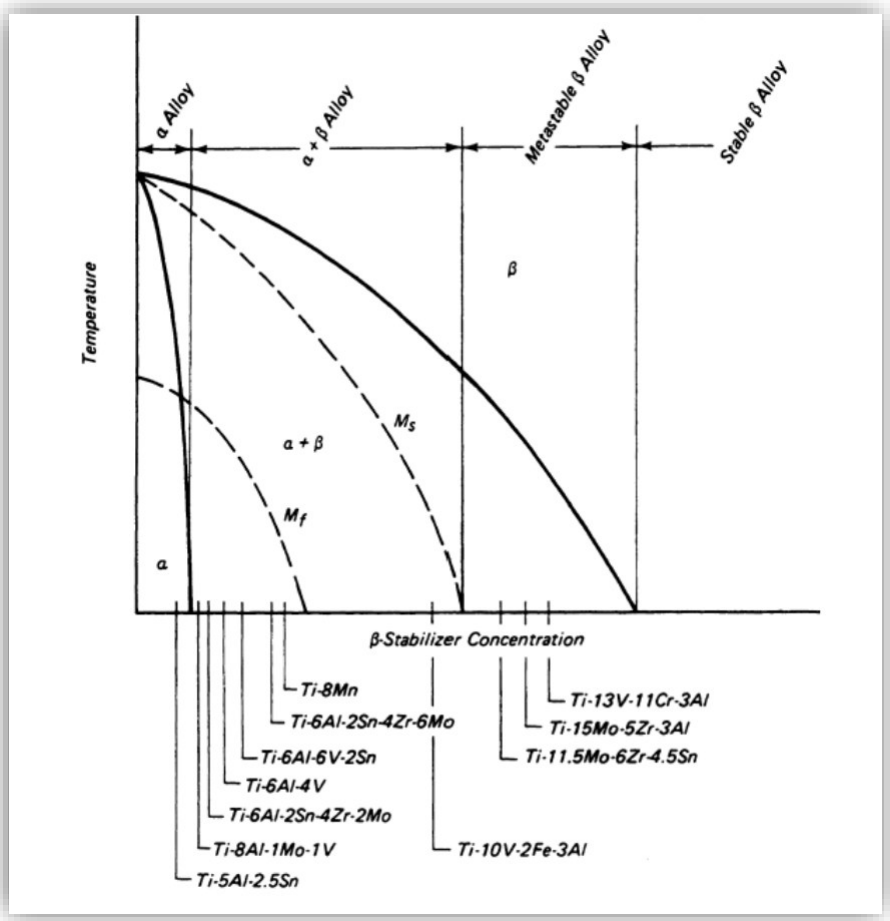


FIGURA 11. CLASSIFICAZIONE DELLE LEGHE DI TITANIO [4]

Le curve Mf (martensite finish) e Ms (martensite finish) presenti nel diagramma definiscono il range di temperatura in cui avviene la formazione di martensite. Le due curve dipendono dalla composizione chimica della lega: come è visibile in (Figura 10), aumentando la solubilità degli elementi β-stabilizzanti, le temperature Ms e Mf diminuiscono. La martensite si genera in seguito a trasformazioni con velocità di raffreddamento molto elevate; la morfologia e il reticolo cristallino dipendono dal contenuto degli elementi in lega: le fasi più comuni sono α' e α''. Il primo, con reticolo esagonale distorto, si genera per bassi valori di β-stabilizzanti; esso assume morfologia aciculare. Le lamelle aciculari si sviluppano lungo direzioni differenti: le più grossolane si formano durante la fase iniziale della trasformazione martensitica, prima lungo i bordi dei grani β o α-β, poi sui grani β fino a incontrare altre placche α'. Le lamelle più fini si formano nell'ultima fase della trasformazione, sviluppandosi tra le particelle preesistenti di fase α'.

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

In (Figura 12) è possibile osservare la struttura della martensite α': in (a) si possono individuare facilmente le lamelle più grossolane, sviluppatesi lungo le diverse direzioni; in (b), grazie ad un maggiore ingrandimento, è possibile osservare una singola lamella, con dimensioni approssimativamente di 200 μm. [4]

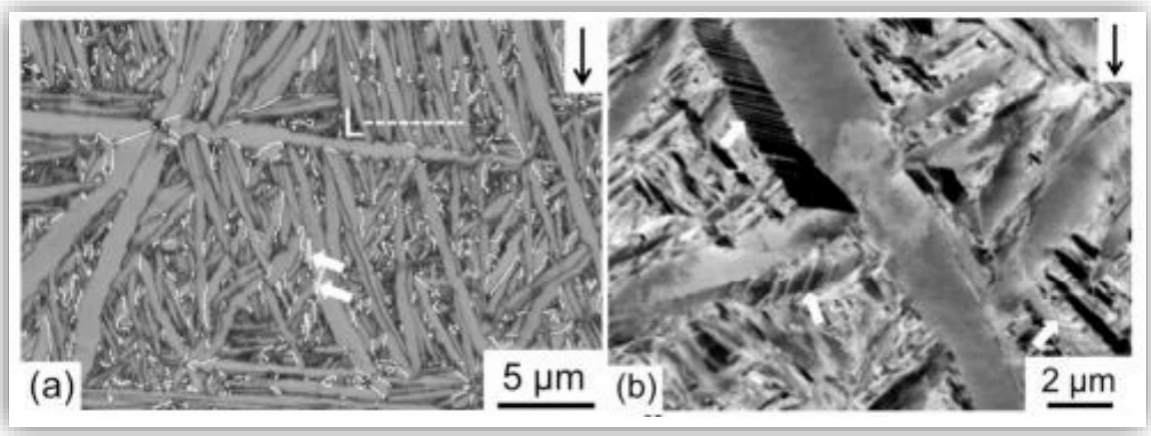


FIGURA 12. MICROSTRUTTURA MARTENSITICA PRODOTTA DA UN TRATTAMENTO DI SOLUBILIZZAZIONE A 1100°C SEGUITO DA TEMPRA IN ACQUA [4]

3.1.1 Microstrutture delle leghe di titanio prodotte da AM

I componenti ottenuti tramite additive manufacturing sono molto differenti rispetto a prodotti ottenuti tradizionalmente. Le tecnologie basate sull'utilizzo del laser come sorgente termica (PBF) consentono di ottenere una maggiore resistenza accompagnata da scarsa duttilità, a causa della formazione della martensite α dovuta al rapido raffreddamento. Utilizzando invece il fascio di elettroni (EBM), il componente avrà una microstruttura con fase β, data dal processo di raffreddamento molto lento, ed il prodotto avrà una minore resistenza a trazione e una maggiore duttilità.

Nella figura 13 sottostante vengono descritte graficamente le varie forme microstrutturali che possiamo trovare nella lega Ti-6Al-4V, ottenuta mediante processi di manifattura additiva e mediante processi convenzionali, ad esempio la forgiatura.

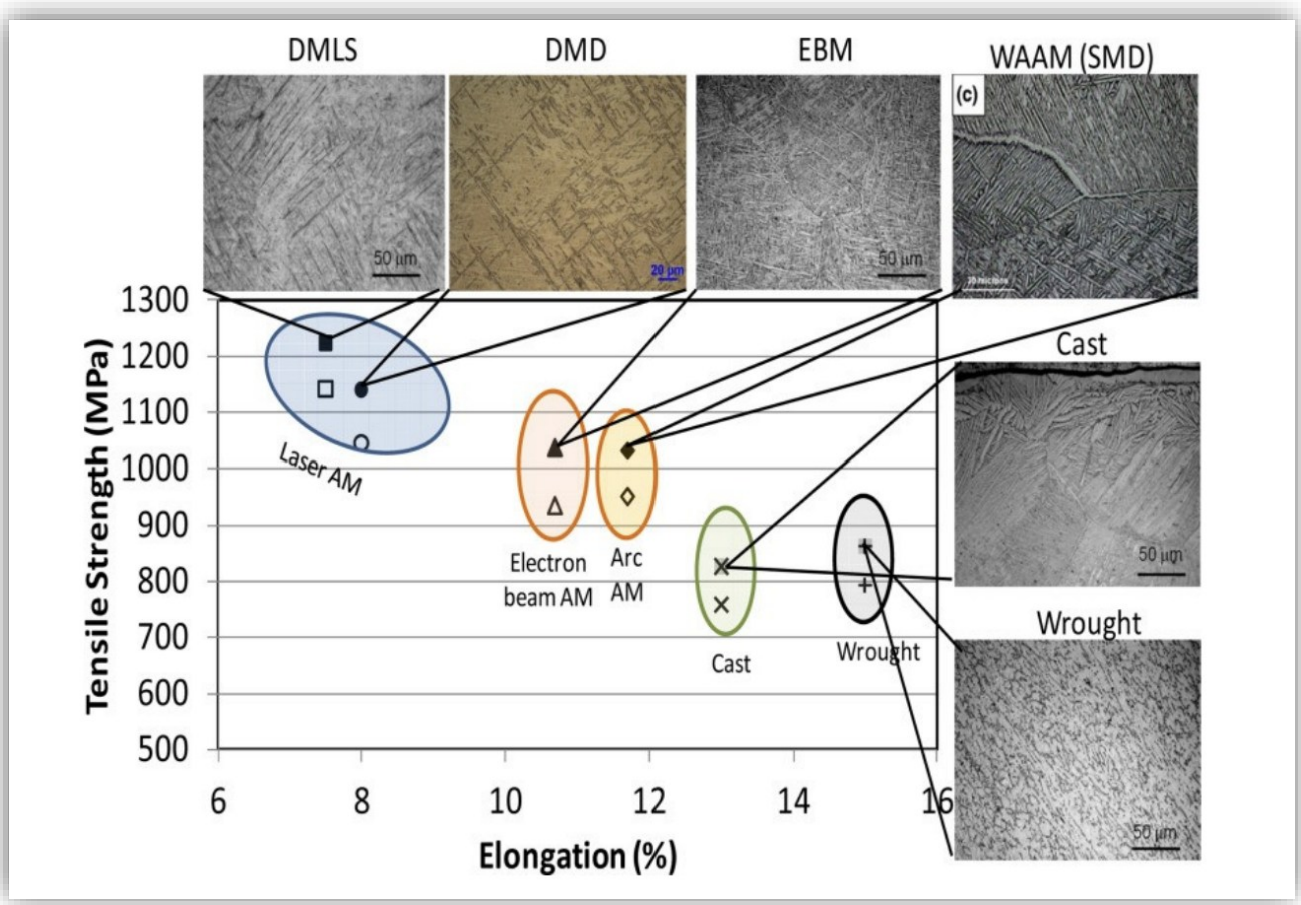


FIGURA 13. GRAFICO RAPPRESENTANTE I DIVERSI TIPI DI MICROSTRUTTURE [5]

Nella figura 13 è ben visibile come provini di Ti-6Al-4V prodotti per “Laser AM” si comportino molto bene a trazione, resistendo a tensioni superiori ai 1200 Mpa, con un allungamento intorno al 5%. Possiamo inoltre osservare come provini prodotti convenzionalmente, ad esempio tramite forgiatura resistano molto meno alla trazione ma si dimostrano più duttili.

Molti ricercatori oggi cercano correlazioni tra la temperatura di stampa e la posizione e l’orientamento del componente relativo al letto di polvere. La differenza tra i profili di temperatura lungo la direzione di costruzione (asse z) è dovuta alla temperatura presente nella piattaforma di costruzione, indicativamente 650-700°C, e dalla capacità termica del materiale, quindi della polvere.

L’analisi microstrutturale fatta su provini posti in posizioni e direzioni diverse, rispetto alla piattaforma di costruzione, mostra come lo spessore delle lamelle α varia con l’altezza e/o la distanza dalla piattaforma di costruzione: questo fenomeno viene attribuito alla storia termica dei successivi strati aggiunti alla figura 13. Lamelle di dimensioni maggiori possono trovarsi sugli strati più bassi del provino, ciò è dovuto all’esposizione per più tempo alle alte temperature della camera rispetto agli strati superiori. [5]

La morfologia del grano del provino di titanio è determinata dalla sua nascita e crescita, le quali sono funzioni della temperatura di fusione e della rapida solidificazione durante il processo. Poiché uno strato di polvere con uno spessore di poche decine di micrometri viene fuso e consolidato da un laser in rapido movimento, i grani colonnari β crescono epitassialmente dallo strato sottostante, estendendosi lungo la direzione di costruzione. Si sviluppa anche la martensite aciculare α' perché il bagno di fusione si raffredda molto rapidamente mentre cede calore al solido sottostante. Il riscaldamento del materiale durante il consolidamento degli strati successivi può indurre alcuni effetti di ricottura/invecchiamento; possono formarsi anche fasi intermetalliche a causa del partizionamento della soluzione nel bagno di fusione. Ciononostante, il Ti-6Al-4V ottenuto tramite L-PBF nello stato grezzo di stampa (*as-built*) si trova in una condizione simile (sebbene non identica) a un componente sottoposto a solubilizzazione e tempra. [3]

3.2 Caratteristiche meccaniche

Tale lega possiede un'elevata resistenza meccanica ma un allungamento a rottura insufficiente per la maggior parte delle applicazioni; le sue superfici di frattura presentano tipicamente una combinazione di fossette duttili (*dimples*) e caratteristiche di clivaggio fragile. Pertanto, il Ti-6Al-4V necessita quasi sempre di un trattamento termico post-processo dopo la lavorazione L-PBF per soddisfare la maggior parte delle specifiche sulle proprietà meccaniche.

Modificare la resistenza meccanica di un componente non ha solo una ovvia rilevanza per le sue prestazioni sotto carichi strutturali, ma influenza anche il supporto meccanico che il componente stesso offre a un rivestimento. Quest'ultimo aspetto è rilevante perché, a dispetto della loro buona resistenza meccanica, il titanio e le sue leghe hanno una resistenza all'usura limitata. [3]

In tale lavoro di tesi sono state studiate le prestazioni meccaniche e la microstruttura di un rivestimento a film sottile depositato su Ti-6Al-4V ottenuto tramite fusione laser a letto di polvere (L-PBF). L'attenzione si è concentrata su come la risposta a creep del materiale, è influenzata dal film di AlCrN depositato tramite Physical Vapor Deposition (PVD) sul substrato di una lega Ti-6Al-4V, sottoposta a trattamento termico a 740 °C.

3.3 Trattamenti termici

I campioni in Ti-6Al-4V sono stati prodotti mediante il processo di fusione laser su letto di polvere (L-PBF). Il trattamento termico condotto a 740 °C per 130 minuti viene eseguito principalmente con l'obiettivo di alleviare le forti tensioni interne residue (stress relieving) accumulate durante il processo di fusione laser su letto di polvere (L-PBF), caratterizzato da gradienti termici estremamente elevati e rapidi cicli di solidificazione come mostrato in figura 14. Dal punto di vista microstrutturale, questa temperatura (situata nel campo bifasico $\alpha + \beta$), ben al di sotto del transus β favorisce la decomposizione della martensite α' instabile tipica dello stato *as-built* e promuove la successiva stabilizzazione termica e chimica delle

fasi α e β . Il mantenimento prolungato per 130 minuti consente una parziale coalescenza delle lamelle α e una ridistribuzione equilibrata degli elementi alloganti (come il vanadio nella fase β e l'alluminio nella fase α. Questo processo si traduce in un significativo recupero della duttilità del materiale e in una maggiore stabilità dimensionale, preparando in modo ottimale la superficie del Ti-6Al-4V per la successiva applicazione del rivestimento senza compromettere la resistenza meccanica complessiva.

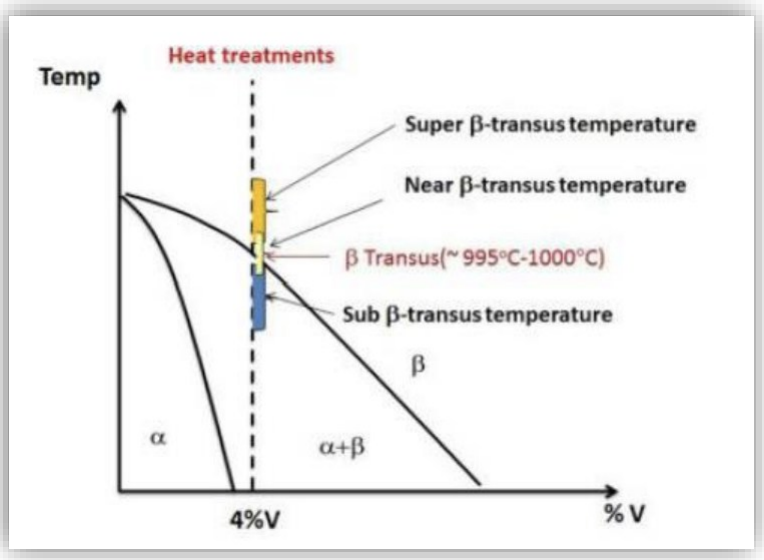


FIGURA 14. RAPPRESENTAZIONE GRAFICA DEI TRATTAMENTI TERMICI ESEGUITI SULLA LEGA TI-6AL-4V [4]

Nei prodotti as built, ossia senza successivi trattamenti, ottenuti tramite AM sono, però, presenti alcuni difetti:

- **Porosità**; può peggiorare le caratteristiche meccaniche, infatti la forma e la direzione dei pori può influire molto sulla tenacità. I pori possono essere di due tipi; quelli dovuti alla presenza di gas residui che rimangono intrappolati durante la solidificazione del materiale fuso e quelli dovuti alla lack of fusion, causati dalla fusione incompleta. Nel primo caso i pori sono distribuiti in maniera casuale e hanno una forma sferica o ellittica, nel secondo caso invece hanno una forma più irregolare e allungata e sono distribuiti principalmente nelle zone di confine tra due strati. Questi ultimi risultano maggiormente dannosi rispetto ai primi ma, essendo in genere causati da un'energia insufficiente per la fusione, sono evitabili aumentando l'apporto energetico del laser o del fascio elettronico.

- **Tensioni residue**; sono causate dall'elevato gradiente termico e aumentano con l'aumentare degli strati e il valore massimo delle tensioni residue si verifica in prossimità della superficie libera dello strato finale.
- **Rugosità superficiale**; è causata dall'ossidazione e dalla presenza di particelle parzialmente fuse sulla superficie. La diversa qualità superficiale può dipendere dalla velocità di scansione, dalla granulometria delle polveri e dall'altezza degli strati. Il metodo principale per migliorare la qualità superficiale è la lucidatura delle superfici. [6]

3.4 Rivestimento AlCrN

La deposizione fisica in fase di vapore (PVD) consiste in diversi metodi, come l'evaporazione, lo sputtering e l'epitassia da fascio molecolare Molecular Beam Epitaxy (MBE). Nell'evaporazione il materiale viene riscaldato in fase gassosa, dove poi si diffonde attraverso il vuoto sul substrato come mostrato nella figura 15. Nello sputtering viene generato un flusso di plasma contenente ioni argon ed elettroni. Successivamente, gli ioni argon colpiscono gli atomi del bersaglio che vengono così espulsi e si depositano formando uno strato sul substrato. Infine, il metodo dell'epitassia a fascio molecolare prevede di pulire il substrato e di caricarlo in una camera ad alto vuoto che viene riscaldata per allontanare i contaminanti superficiali e per aumentare la rugosità della superficie del substrato. I fasci molecolari emettono una piccola quantità di materiale sorgente attraverso un otturatore, che poi si raccoglie sul substrato.

I rivestimenti prodotti mediante deposizione fisica da vapore sono riconosciuti come una delle tecnologie più interessanti per la protezione e la modifica della superficie dei prodotti, grazie alla possibilità esistente di deporre materiali con proprietà fisiche e chimiche uniche come, ad esempio: durezza di indentazione estremamente elevata (40-80 GPa), resistenza alla corrosione, eccellente resistenza all'ossidazione ad alta temperatura, elevata resistenza all'abrasione e all'erosione. [7]

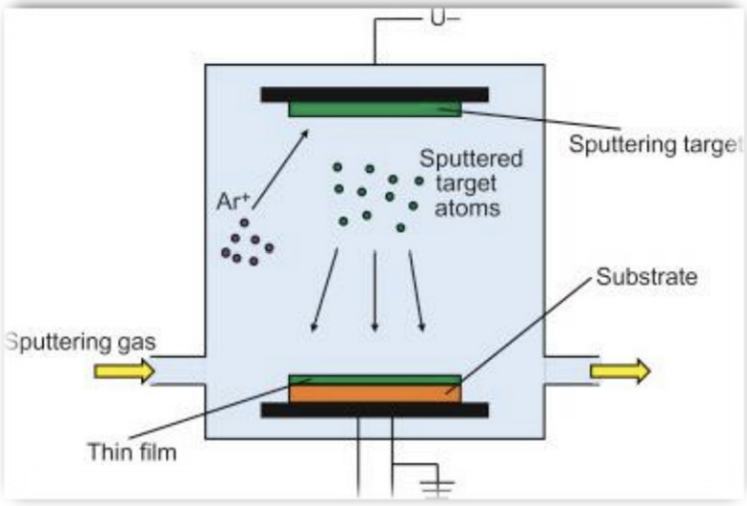


FIGURA 15. SCHEMA PVD [7]

4 Creep

4.1 Introduzione

Il termine creep indica una deformazione di carattere permanente, che aumenta nel tempo quando un materiale viene sottoposto ad un carico costante ad elevata temperatura. Il creep è un fenomeno tipico di tutti i metalli, purché la temperatura abbia un valore superiore ad un limite identificabile nel 30-50% della temperatura assoluta di fusione (TF). La figura 16 illustra, per diversi metalli, il limite inferiore di temperatura, sotto il quale il creep diventa un fenomeno irrilevante. Si noti come, ad esempio, l'alluminio subisca deformazione da creep importanti già a temperature relativamente basse (200-300°C). In genere il fenomeno del creep viene studiato effettuando prove a carico costante; questa procedura non è totalmente accurata, in quanto la tensione effettiva, nel corso della prova, tende ad aumentare a causa della riduzione di sezione trasversale legata all'allungamento del campione. Nonostante questo problema, i dati così ottenuti sono particolarmente utili, in quanto molti dei casi pratici è il carico sul componente a mantenersi costante in esercizio, e non la tensione.

Alluminio	$T<0.54T_F$
Titanio	$T<0.30T_F$
Acciai bassolegati	$T<0.36T_F$
Acciai inossidabili austenitici	$T<0.49T_F$
Superleghe	$T<0.56T_F$

FIGURA 16. LIMITE DI TEMPERATURA AL DI SOTTO DEL QUALE IL CREEP È UN FENOMENO IRRILEVANTE [8]

La Figura 17 mostra l'andamento della curva deformazione-tempo che si ottiene dalla registrazione dei dati di una prova di creep. Dopo una deformazione istantanea ε_0, la deformazione aumenta monotonicamente con il tempo t, fino alla rottura (ε_R). La deformazione totale, quindi assume il valore [8]

$$\boldsymbol{\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon(\sigma, T, t)} \qquad \textbf{EQUAZIONE 4}$$

4.2 La curva di creep

La curva di creep in generale può essere suddivisa in tre diversi stadi:

I. un primario, durante il quale la velocità di deformazione $\varepsilon = \frac{\partial \varepsilon}{\partial t}$ diminuisce con il tempo; in questa fase la deformazione diventa sempre più difficile, a causa della moltiplicazione delle dislocazioni.
II. uno stadio stazionario, o secondario, che può ridursi ad un tratto estremamente breve o ad un punto; in questa fase la velocità di deformazione assume un valore costante $\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_{SS}$. L'instaurarsi di questo stadio in genere viene spiegato con il bilanciarsi dei fenomeni di rafforzamento (moltiplicazione ed interazione fra dislocazioni) e di addolcimento (ripristino).
III. un terziario, durante il quale la velocità di deformazione aumenta con il tempo, portando infine alla rottura. L'aumento della velocità di deformazione nella fase finale della prova è legato a tutta una serie di fenomeni, come la nucleazione di cavità (cavitazione) e la loro crescita, alla formazione di cricche ed infine alla formazione di strizioni. Tutti questi meccanismi, producendo una diminuzione di sezione resistente, portano ad un aumento della tensione effettiva, e quindi ad un processo degenerativo ed alla rottura.

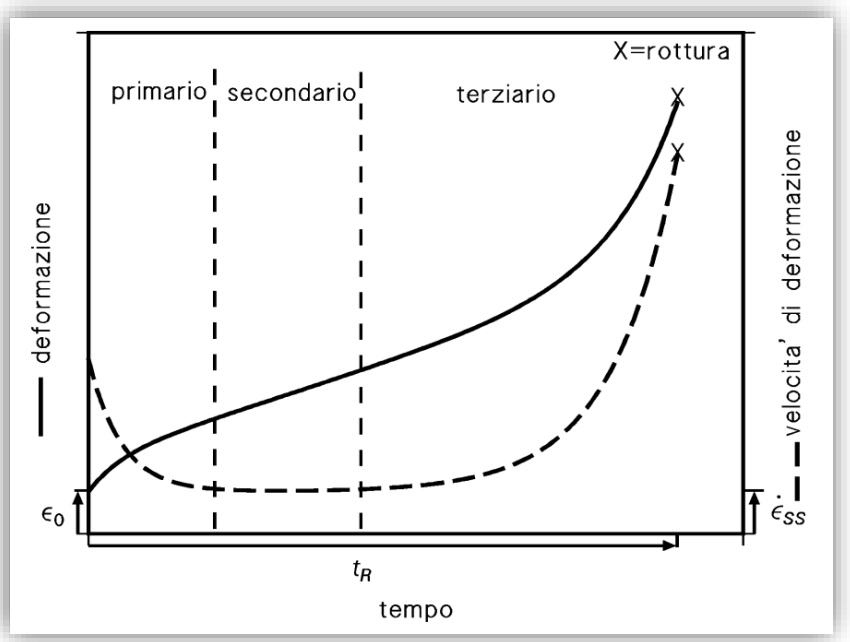


FIGURA 17. ESEMPIO DEL TIPICO ANDAMENTO DI UNA CURVA DI CREEP [8]

Sono state proposte differenti equazioni per descrivere l'andamento della curva di creep; una delle più utilizzate, anche per la sua relativa semplicità, è la seguente:

$$\boldsymbol{\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_p \left(1 - e^{\left(-\frac{t}{t_p}\right)}\right) + \dot{\varepsilon}_{SS} t + \varepsilon_T \left(e^{\left(\frac{t}{t_T}\right)} - 1\right)} \qquad \textbf{EQUAZIONE 5}$$

dove ε_p e t_p sono due parametri associati con la durata e l'ampiezza della deformazione primaria, ε_T e t_T sono i corrispondenti parametri per il terziario, ε_0 è la deformazione elasto-plastica istantanea all'applicazione del carico, ed infine $\dot{\varepsilon}_{SS}$ e t è il termine relativo al secondario. In generale tutti questi parametri dipendono dalla tensione e dalla temperatura di prova. La curva di Figura 17 mostra l'andamento tipico che si riscontra nella maggior parte dei metalli; in qualche caso, però, il primario ed il secondario possono essere addirittura assenti, o si può avere un primario inverso in cui la velocità di deformazione anziché diminuire aumenta. [8]

4.3 Velocità di deformazione minima e tempo a rottura

La semplice analisi di una curva di creep permette di identificare due parametri ingegneristici che consentono di valutare la risposta a creep del materiale. Il tempo a rottura t_R è il parametro più semplice da ricavare, e molto spesso il più utile, almeno quando la vita a rottura del componente è la preoccupazione principale del progettista. Il secondo parametro è la velocità di deformazione nello stadio stazionario (secondario), o al limite la velocità minima di deformazione se il secondario si riduce ad un punto. Questo parametro deve essere senz'altro considerato quando non ci si aspetta che si verifichi rottura nel componente, a causa dei carichi estremamente bassi. Piuttosto, la velocità di deformazione nel secondario può essere utilizzata per stimare, sia pure con le cautele del caso, l'accumularsi della deformazione in servizio e per stimare approssimativamente la vita del componente. E' bene precisare che il secondario di una curva di creep è sostanzialmente analogo allo stadio stazionario di una curva tensionedeformazione ottenuta sottoponendo ad una prova a velocità di deformazione costante lo stesso materiale; in entrambi i casi, infatti, ad una data temperatura si hanno valori costanti della sollecitazione (la differenza fra una prova a carico costante ed una a sollecitazione costante, nel caso del creep, diviene rilevante solo per deformazioni piuttosto alte, tipicamente associabili al terziario) che corrispondono a velocità di deformazione costanti. Anche in questo caso, quindi, si correlano la velocità di deformazione (nello stazionario, o nel suo valore minimo $\dot{\varepsilon}_m$) alla tensione di prova, tramite una relazione del tipo

$$\boldsymbol{\varepsilon_{SS} = B\sigma^n} \qquad \textbf{EQUAZIONE 6}$$

B dipende dalla temperatura, ed n, per i metalli puri, è pari a 4-5.

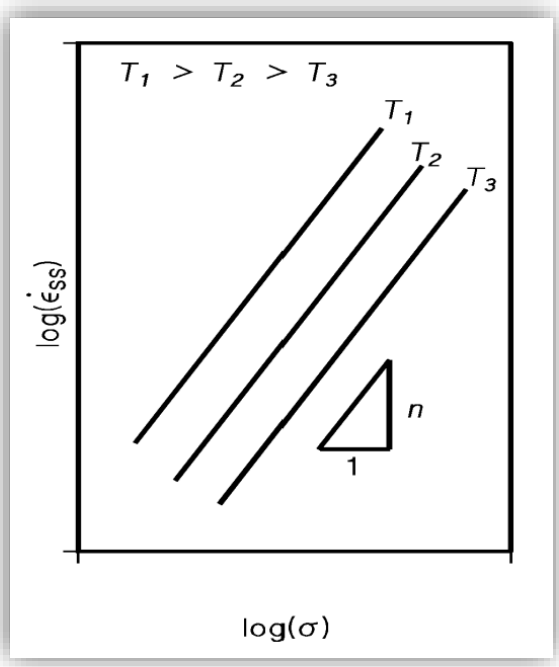


FIGURA 18. DIPENDENZA DELLA VELOCITÀ DI CREEP NEL SECONDARIO DELLA TENSIONE DI PROVA [8]

Un grafico bilogaritmico della velocità di deformazione nel secondario, in funzione della tensione di prova (Figura 18) in queste condizioni fornisce una serie di rette, ciascuna relativa ad una temperatura di prova (isoterme) di pendenza pari ad n. Se la tensione di prova è particolarmente bassa, si riscontra un valore della pendenza di queste curve pari ad n=1. La transizione da n=4-5 a n=1 viene comunemente associata ad un passaggio da creep da dislocazioni (alti carichi) a creep puramente diffusivo (carichi bassi). La variazione, a parità di carico, della temperatura produce naturalmente significativi cambiamenti nel valore della velocità di deformazione nel secondario, e più in generale nella forma stessa della curva. A sollecitazione costante, la dipendenza della velocità di deformazione nel secondario dalla temperatura può essere espressa dalla relazione:

$$\dot{\varepsilon}_{SS} = Ce^{\left(-\frac{Q}{RT}\right)} \qquad \text{EQUAZIONE 7}$$

dove C è una costante che dipende dal carico applicato, e Q è l'energia di attivazione del creep.

La similitudine fra questa relazione e quella che regola la dipendenza del coefficiente di diffusione D dalla temperatura è evidente. Per di più, finché si considerano i metalli puri, si ha $Q = Q_d$. Evidentemente sono gli stessi meccanismi auto-diffusionali che controllano, nei metalli puri, la deformazione da creep; in particolare, la diffusione di vacanze, consentendo il moto non conservativo delle dislocazioni (il climb) è il meccanismo che governa la deformazione da creep. Come si è visto, infatti, il movimento delle dislocazioni alle temperature elevate consiste in una sequenza di scorrimenti e salti; in queste condizioni è il meccanismo più lento che regola la velocità di deformazione. Lo scorrimento, nei metalli puri, è un meccanismo relativamente rapido, ed è quindi il salto a rappresentare la fase lenta: si ha in queste condizioni il creep controllato dal climb, anche detto creep controllato dal ripristino (climb-controlled o recovery-controlled creep). Riportando su scala semilogaritmica la velocità di deformazione in funzione dell'inverso della temperatura assoluta, infatti, si ottengono direttamente una serie di rette, relativa ciascuna ad una tensione di prova (isobare), di pendenza -Q/R (Figura 19). Combinando le due relazioni precedenti, si ottiene l'equazione: [8]

$$\boldsymbol{\varepsilon_{SS} = A\sigma^n e^{\left(-\frac{Q}{RT}\right)}} \qquad \textbf{EQUAZIONE 8}$$

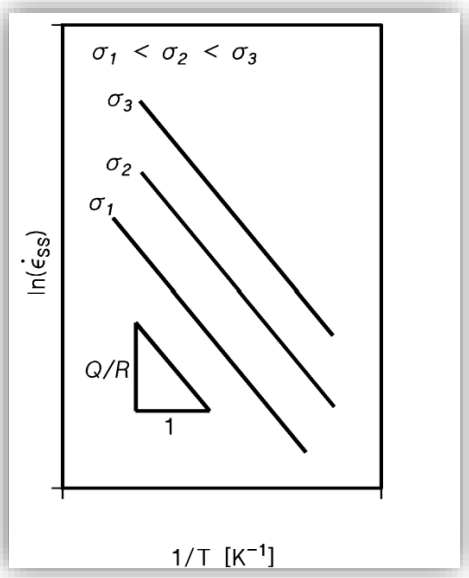


FIGURA 19. CALCOLO DELL ENERGIA DI ATTIVAZIONE [8]

5 Procedure sperimentali

5.1 Preparazione del provino

La preparazione metallografica dei provini in lega di titanio Ti-6Al-4V, rivestiti con un film sottile di AlCrN, è stata eseguita per consentire le successive caratterizzazioni microstrutturali e superficiali.

Inizialmente, i campioni sono stati sottoposti a un processo di inglobamento a caldo in resina termoindurente, condotto alla temperatura di 150 °C e sotto una pressione compresa tra 20 e 25 bar. Questa operazione è stata fondamentale per garantire un adeguato supporto al rivestimento superficiale durante le fasi successive e per agevolare la manipolazione del provino.

Si è quindi proceduto alla fase di pre-lucidatura e lucidatura meccanica mediante lappatrice, utilizzando acqua come fluido lubrificante e refrigerante. Il processo di spianatura ha previsto il passaggio sequenziale su carte abrasive a base di carburo di silicio a granulometria progressivamente più fine (300P, 400P, 600P, 1200P e 2400P). Inoltre, dopo ogni cambio di carta abrasiva, il provino è stato ruotato di 90°. Questa azione ha lo scopo di eliminare i “solchi” lasciati dalla carta abrasiva precedentemente usata. Infine, l'eccellente finitura superficiale richiesta è stata ottenuta tramite una lucidatura a specchio, eseguita impiegando una pasta abrasiva diamantata con particelle di 1 μm. Tale finitura superficiale è fondamentale per ottenere un’ottima visualizzazione della microstruttura del provino al microscopio ottico invertitito.

5.2 Microscopio ottico invertito

Il microscopio ottico invertito metallografico è uno strumento fondamentale per l'analisi dei materiali opachi. A differenza dei microscopi biologici standard, ha una configurazione "capovolta": la sorgente di luce e l'obiettivo si trovano sotto il tavolino portaoggetti, mentre il campione viene posizionato a faccia in giù sopra di esso come mostrato nella figura 20.

Il funzionamento si basa sulla microscopia a riflessione (o episcopica), poiché i metalli non possono essere attraversati dalla luce:

- **Illuminazione dall'basso:** La luce viene generata dal corpo inferiore, passa attraverso un sistema di lenti e viene indirizzata verso l'alto.
- **Riflessione sul campione:** La luce attraversa l'obiettivo, colpisce la superficie lucidata del metallo (preparata tramite inglobamento, lucidatura ed eventuale attacco chimico) e viene riflessa nuovamente verso il basso.
- **Formazione dell'immagine:** La luce riflessa rientra nell'obiettivo, viene deviata da prismi o specchi verso gli oculari o verso una fotocamera per l'analisi digitale della microstruttura (grani cristallini, inclusioni, porosità).



FIGURA 20. ESEMPIO DI MICROSCOPIO OTTICO INVERTITO [9]

5.2.1 Caratteristiche metallografiche

Al termine del processo di lucidatura a specchio del provino, sono state acquisite diverse micrografie mediante microscopia ottica per valutarne le caratteristiche metallografiche. L'analisi delle immagini ha permesso di osservare il film protettivo in AlCrN, depositato tramite PVD, il quale mostrava uno spessore uniforme dell'ordine di 5-6 μm nelle zone meno degradate come mostrato in figura 21. Tuttavia, in corrispondenza del tratto utile del provino, il rivestimento ha evidenziato una marcata disomogeneità, caratterizzata da fenomeni di delaminazione e, in alcuni punti, dalla totale assenza dello strato protettivo come mostrato nella figura 22. Si ipotizza che tale degradazione e il conseguente distacco del rivestimento siano imputabili alle severe sollecitazioni termomeccaniche subite dal materiale durante la prova di creep.

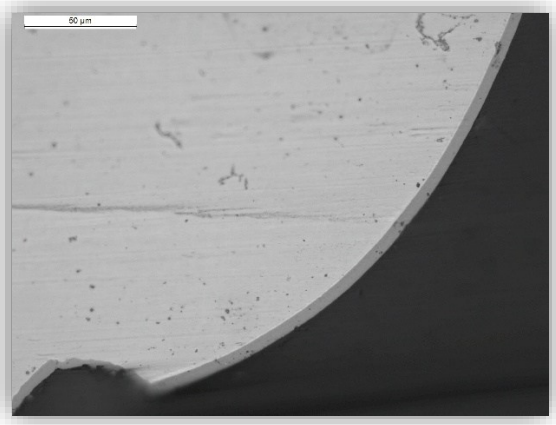


FIGURA 21. RIVESTIMENTO NELLA TESTA DEL PROVINO SOTTOPOSTO A PROVA DI CREEP A 600°C



FIGURA 22. RIVESTIMENTO NEL TRATTO UTILE DEL PROVINO SOTTOPOSTO A PROVA DI CREEP A 600°C

La figura 23 ha permesso di evidenziare il meccanismo di danneggiamento del sistema film-substrato. In corrispondenza delle discontinuità geometriche del substrato, generate dalla deformazione plastica per creep della lega Ti6Al4V, il rivestimento in AlCrN mostra una fessurazione macroscopica di tipo fragile. Tale cricca attraversa l'intero spessore del film in modo transgranulare.

Una volta raggiunta l'interfaccia con il substrato, l'energia di frattura si è dissipata lateralmente, promuovendo la nucleazione di una fessura di delaminazione (evidenziata dall'ampia zona di vuoto sottostante il frammento). Questo comportamento conferma che il distacco del rivestimento nel tratto utile non avviene solo per degradazione chimica, ma è guidato da un collasso meccanico dovuto all'incompatibilità geometrica e deformativa tra la matrice duttile in titanio e il film ceramico rigido ad alta temperatura.

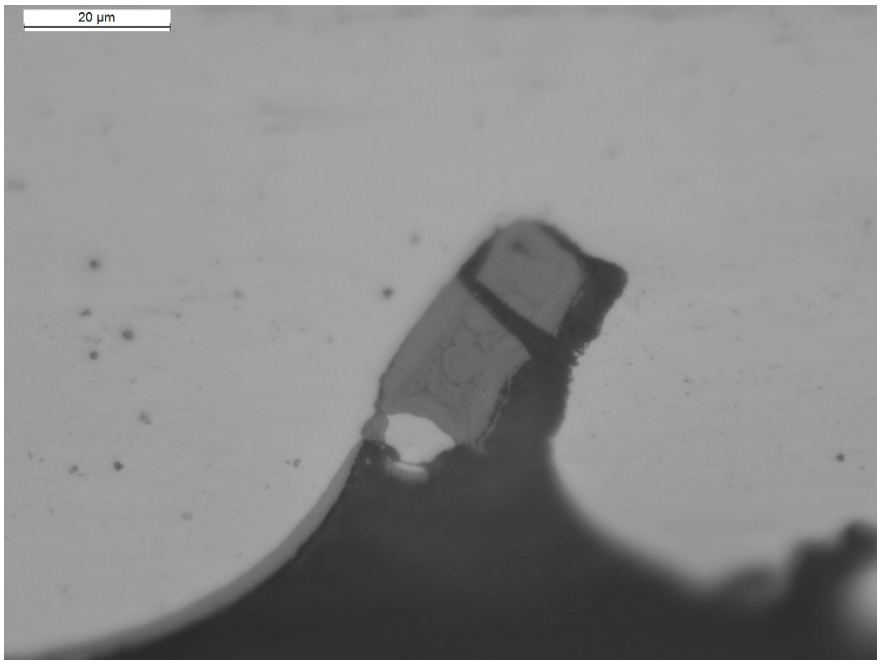


FIGURA 23. FENOMENO DI DELAMINAZIONE CON FORMAZIONE DI VUOTI ALL'INTERFACCIA FILM-SUBSTRATO

Il provino non ha subito attacco, come evidente dalle figure sopra riportate, in quanto l'attacco chimico tenderebbe a erodere preferenzialmente l'interfaccia o a scurire la matrice, rendendo meno nitida la valutazione dei micron di spessore e dei dettagli di frattura del film.

5.3 Durezza

In metallurgia per durezza s'intende la resistenza che un materiale oppone alla penetrazione di un materiale più duro secondo una compressione localizzata.

Le prove di durezza si dividono in:

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

In funzione delle dimensioni del provino si parla di:

- *Prove di macrodurezza (Brinell, Vickers o Rockwell)*: quando l'impronta provocata dal penetratore, di massa e dimensioni definite, interessa un notevole volume di materiale. Essa sarà dunque di notevoli dimensioni, generalmente visibile ad occhio nudo. I carichi applicati sul penetratore variano da un minimo di 2 N ad un massimo di 30 KN.
- *Prove di microdurezza (Vickers, Knoop)*: quando l'impronta provocata dal penetratore interessa un piccolissimo volume di materiale. L'impronta è visibile solo tramite l'utilizzo di un microscopio. I carichi applicati sono solitamente inferiori a 2N. [10]

5.3.1 Microdurezze

In tale lavoro di tesi sono state effettuate delle prove di microdurezza Vickers.

I provini lucidati a specchio vengono fatti entrare in contatto con un penetratore di diamante a forma di piramide a base quadrata, con angolo al vertice di 136°, e sottoposto ad un carico F.

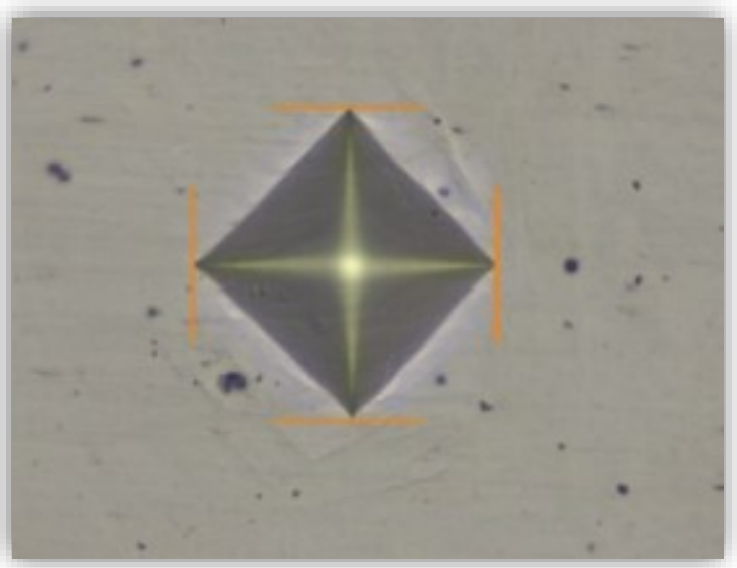


FIGURA 24. IMPRONTA DEL PENETRATORE A FORMA DI PIRAMIDE QUADRATA

Il valore della durezza è ricavato dalla misurazione della diagonale media dell'impronta. Si definisce la durezza Vickers (HV) come il rapporto tra il carico di prova F e l'area della superficie S dell'impronta:

$$\boldsymbol{HV = \frac{F}{S} = 1,854 \times \frac{F}{D^2}} \qquad \textbf{EQUAZIONE 9}$$

Dove S è il valore della superficie della piramide in funzione della diagonale D e la diagonale media D_m si calcola:

$$\boldsymbol{D_m = \frac{d_1 + d_2}{2}} \qquad \textbf{EQUAZIONE 10}$$

I campioni sono stati staffati e posizionati nel piano di lavoro dello strumento. La superficie dei provini è stata in un primo momento scansionata e poi sottoposta ad una penetrazione.

La durezza è stata valutata in 5 diverse parti della superficie del campione, come mostrato nella figura 25. Per ogni fascia sono state effettuate dalle 10 alle 30 impronte distanti 0.05 mm circa l'una dall'altra, posizionate in modo da evitare zone con difetti che avrebbero potuto alterare i risultati.

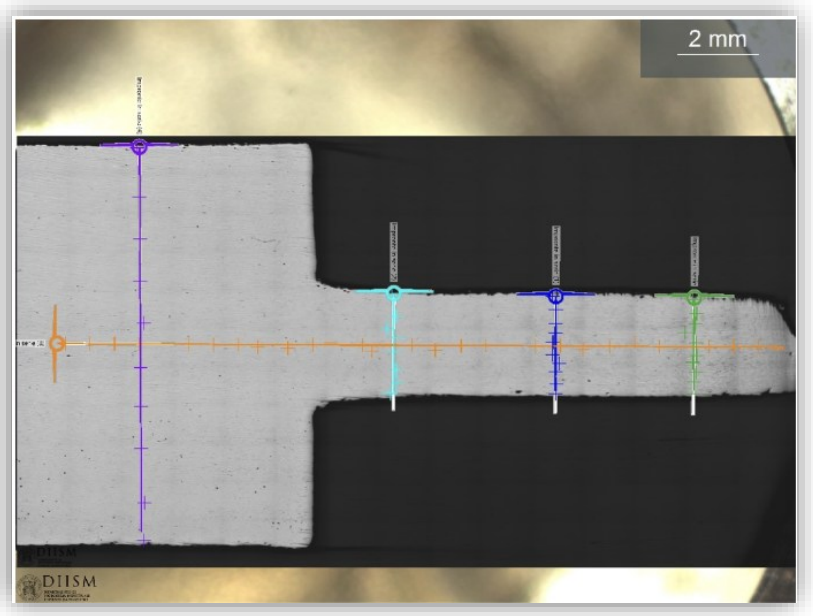


FIGURA 25. SCHEMA DELLE IMPRONTE DURANTE LA PROVA DI MICRODUREZZA VICKERS

Nel capitolo dei risultati sperimentali vengono riportati i valori ricavati e le analisi effettuate di tali prove.

6 Prove di creep

I dati ricavati sulla lega di titanio Ti6Al4V prodotta per additive manufacturing, e inseguito rivestita con AlCrN, hanno l'obbiettivo non solo di valutarne il comportamento che esso manifesta se sottoposto a creep, ma anche quello di evidenziare, nel caso ci fossero, le differenti proprietà che il rivestimento conferisce al materiale rispetto alla condizione base (ovvero lo stesso materiale privo di rivestimento).

Come già visto nel capitolo 4, la prova di creep viene svolta a temperatura costante ed a carico costante, al fine di ottenere l'andamento della deformazione ε nel tempo. Da questo grafico sarà possibile ricavare l'andamento della velocità di deformazione $\dot{\varepsilon}$ e più nello specifico, il valore di velocità minima, identificata nella fase di creep secondario a velocità di deformazione costante. La relazione fisica che lega di valori di velocità di deformazione allo sforzo è fornita dalla equazione 6, ovvero la legge di Baley-Norton:

$$\boldsymbol{\varepsilon_{SS} = B\sigma^n}$$

Dove, come già visto, B è una costante del materiale legata alla temperatura di esercizio ed n è l'esponente di creep.

Una volta registrati i valori di (ε, t) e ricavata la $\dot{\varepsilon}_{min}$ per più prove si può ricavare la curva isoterma che lega log (σ)-log ($\dot{\varepsilon}_{min}$) descritta dalla legge di Baley-Norton. In questo modo sarà possibile ricavare sperimentalmente le costanti A ed n che descrivono il comportamento a creep del pezzo stampato e rivestito e confrontarle con i dati del pezzo non rivestito.

In questo studio, le 8 prove svolte presso l'Università Politecnica delle Marche, 4 sono state eseguite ad una temperatura pari a 600°C e le altre ad una temperatura pari a 650°C, variando quindi il carico costante a cui sono sottoposti i diversi provini di Ti6Al4V rivestiti con AlCrN durante le prove.

Ai fini dello studio si è limitata la ricerca alla velocità di deformazione minima corrispondente alla pendenza della curva $\varepsilon - t$ nella fase di creep secondario, con mancanza di interesse per quanto riguarda la fase terziaria e le misure riferite alla rottura. Date queste considerazioni, si ha la

possibilità, arrivati alla fase di creep secondario, di aumentare il carico applicato. In questo modo sarà possibile lo studio del comportamento a creep ed il calcolo della relativa velocità di deformazione minima per più carichi su uno stesso provino. Sfruttando questo principio si sono ottenute, dalle 8 prove, dati relativi a 12 carichi diversi come riassunto nelle figure 26 e 27(6 ad una T=600°C e 6 ad una T=650°C).

Prove di creep a 600 °C

Prova	Tensione / Carico (MPa)
Prima prova	60 MPa
	100 MPa
	325 MPa
Seconda prova	150 MPa
Terza prova	200 MPa
Quarta prova	240 MPa

FIGURA 26. PROVE DI CREEP A 600°C

Prove di creep a 650 °C

Prova	Tensione / Carico (MPa)
Prima prova	220 MPa
Seconda prova	40 MPa
	322 MPa
Terza prova	55 MPa
	80 MPa
	276 MPa
Quarta prova	100 MPa

FIGURA 27. PROVE DI CREEP A 650°C

Nel capitolo dei risultati sperimentali vengono riportati i valori ricavati e le analisi effettuate di tali prove.

7 Risultati sperimentali

7.1 Analisi dei dati delle prove di microdurezza

Questo capitolo presenta i risultati delle prove di microdurezza eseguite su provini in lega Ti-6Al-4V realizzati tramite manifattura additiva (L-PBF) e rivestiti con un film sottile di AlCrN depositato via PVD. I test sono stati condotti su due campioni precedentemente sottoposti a prove di creep a temperatura costante, rispettivamente a 600 °C e 650 °C. Per ogni campione la durezza è stata valutata in 5 diverse parti della superficie in esame, come mostrato nelle figure 28 e 29. Per ogni fascia sono state effettuate dalle 10 alle 30 impronte distanti 0.05 mm circa l'una dall'altra, posizionate in modo da evitare zone con difetti che avrebbero potuto alterare i risultati.

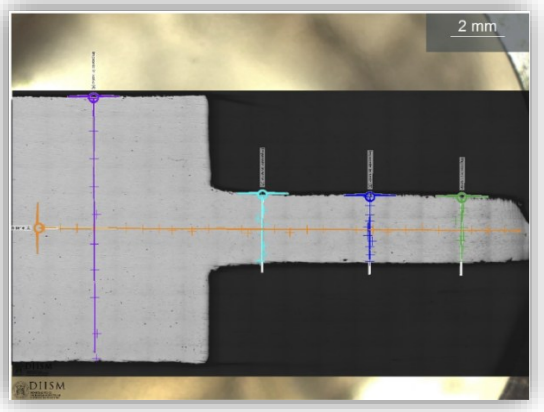


FIGURA 28. SCHEMA DELLE IMPRONTE DEL PROVINO SOTTOPOSTO A PROVA DI CREEP A 600°C

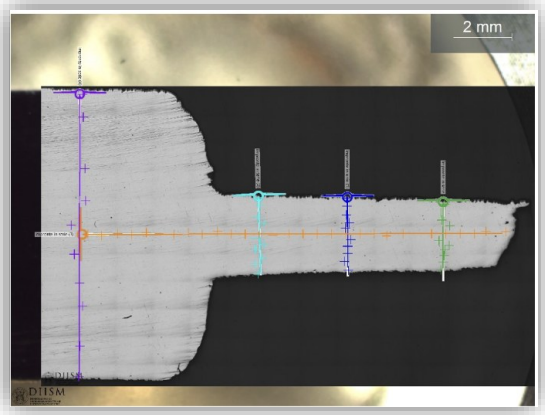


FIGURA 29. SCHEMA DELLE IMPRONTE DEL PROVINO SOTTOPOSTO A PROVA DI CREEP A 650°C

Dai test di microdurezza eseguiti sul provino sottoposto a prova di creep a 600°C, sono emersi i dati riportati nelle figure 30, 31, 32, 33, 34:

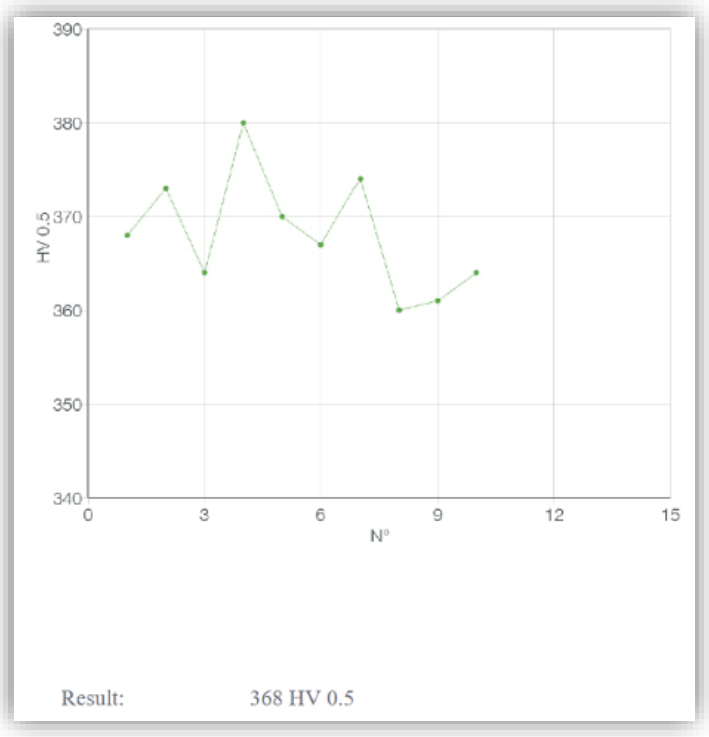


FIGURA 30. PRIMA SERIE DI IMPRONTE CON VALORE DELLA DUREZZA MEDIA

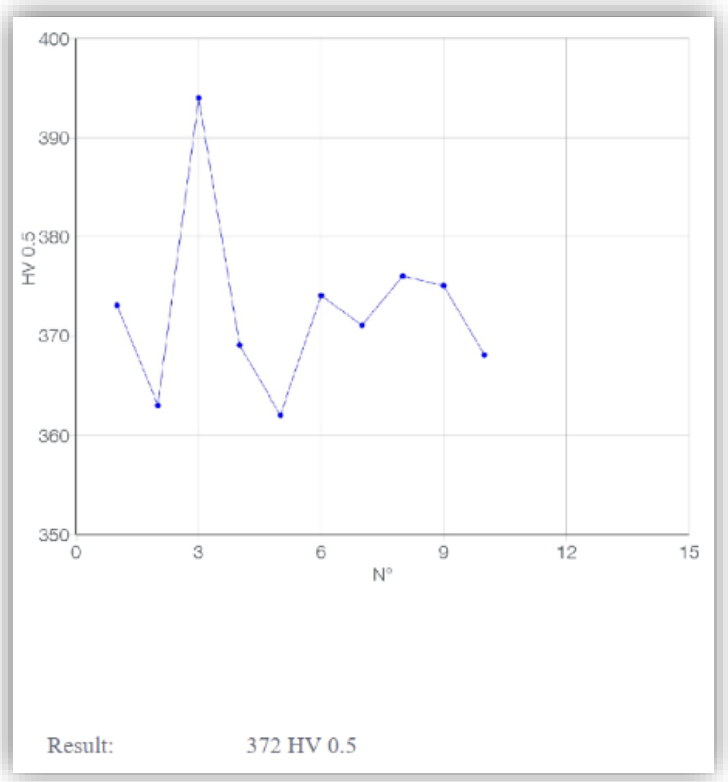


FIGURA 31. SECONDA SERIE DI IMPRONTE CON VALORE DELLA DUREZZA MEDIA

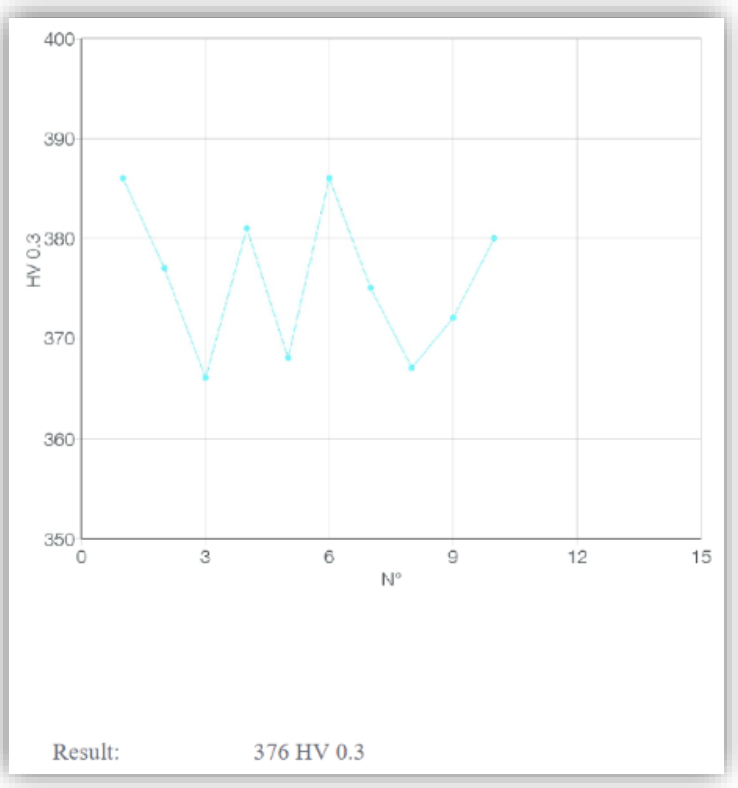


FIGURA 32. TERZA SERIE DI IMPRONTE CON VALORE DELLA DUREZZA MEDIA

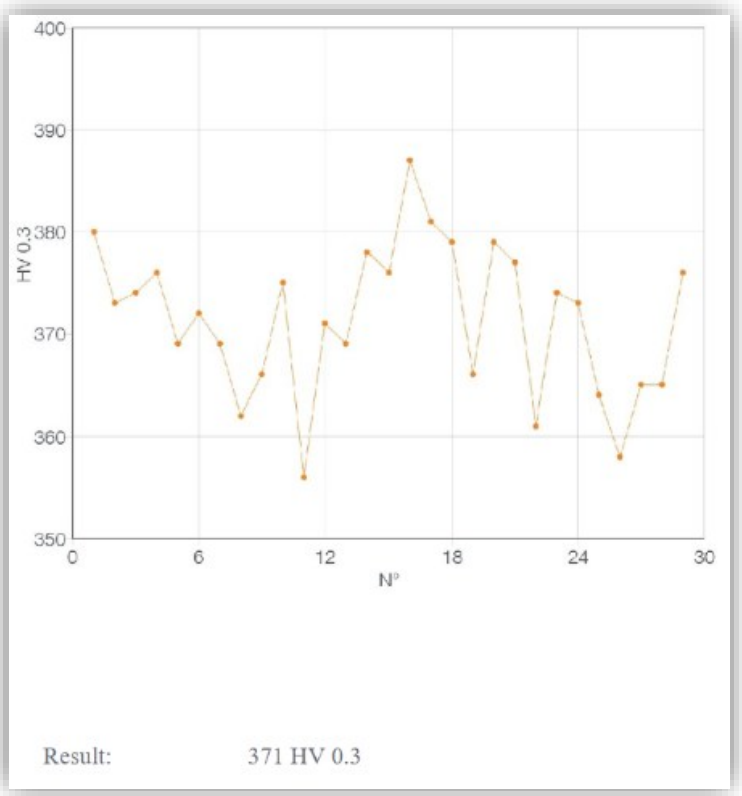


FIGURA 33. QUARTA SERIE DI IMPRONTE CON VALORE DELLA DUREZZA MEDIA

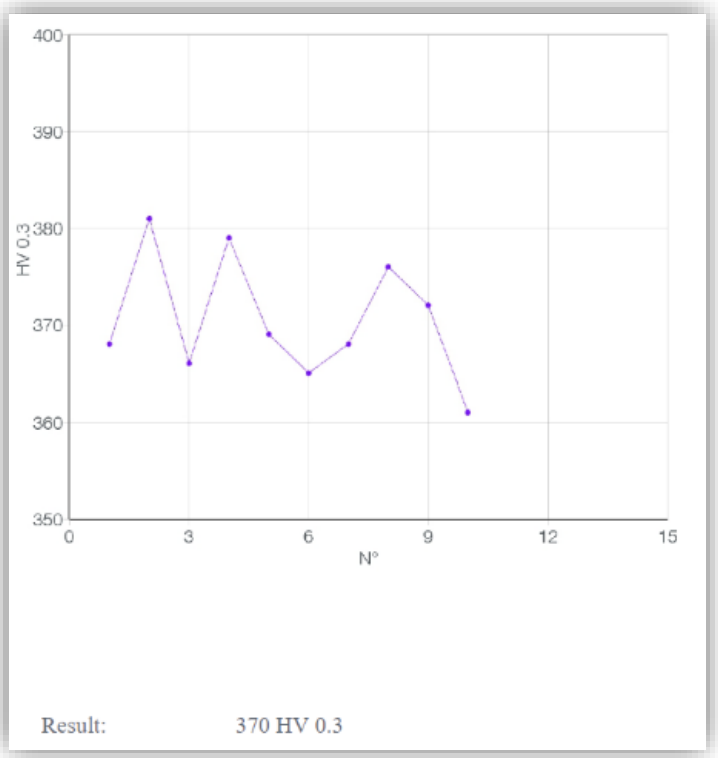


FIGURA 34. QUINTA SERIE DI IMPRONTE CON VALORE DELLA DUREZZA MEDIA

Dai test di microdurezza eseguiti sul provino sottoposto a prova di creep a 650°C, sono emersi i dati riportati nelle figure 35, 36, 37, 38, 39:

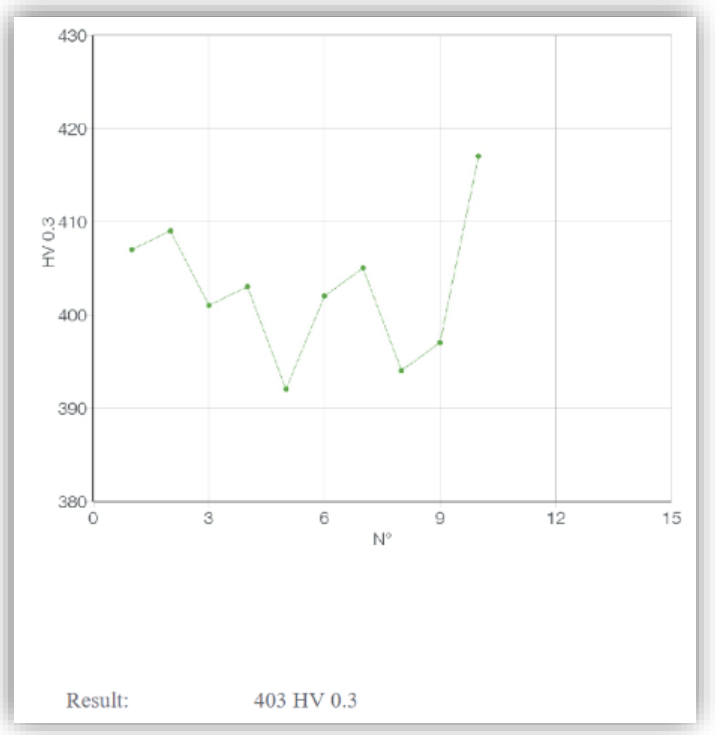


FIGURA 35. PRIMA SERIE DI IMPRONTE CON VALORE DELLA DUREZZA MEDIA

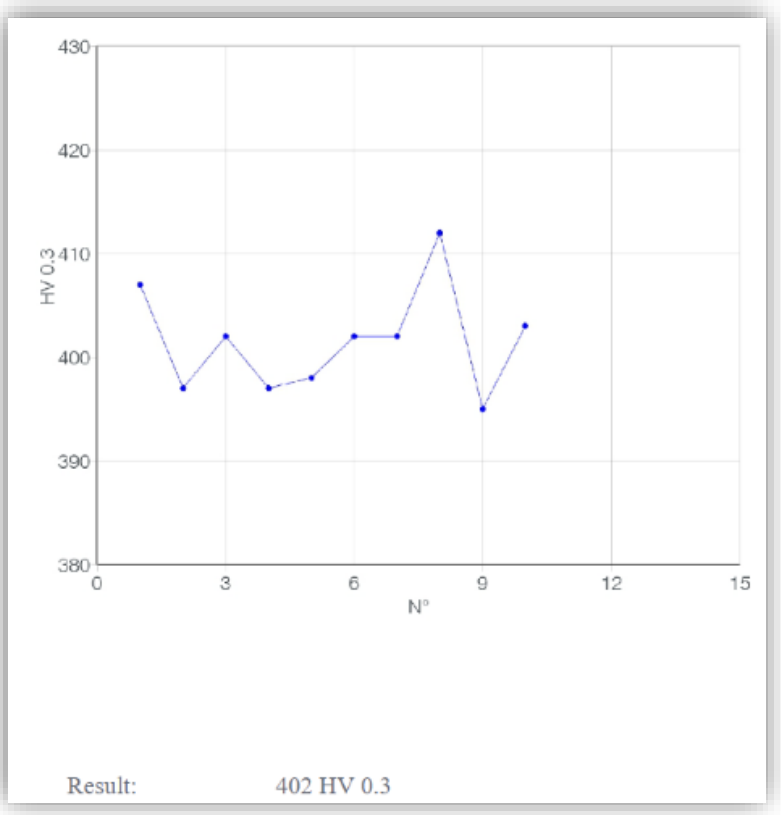


FIGURA 36. SECONDA SERIE DI IMPRONTE CON VALORE DELLA DUREZZA MEDIA

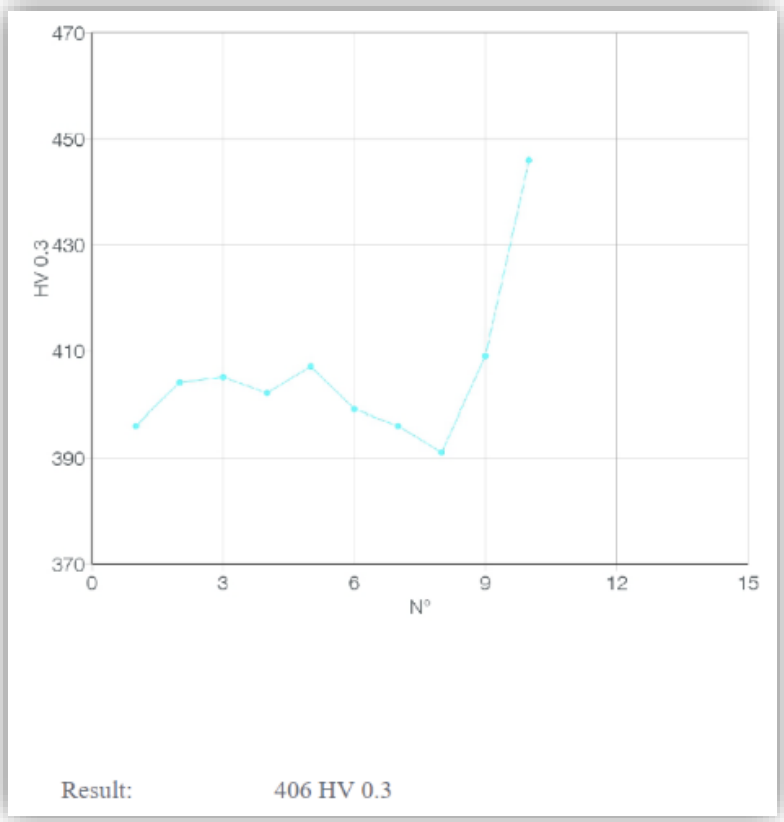


FIGURA 37. TERZA SERIE DI IMPRONTE CON VALORE DELLA DUREZZA MEDIA

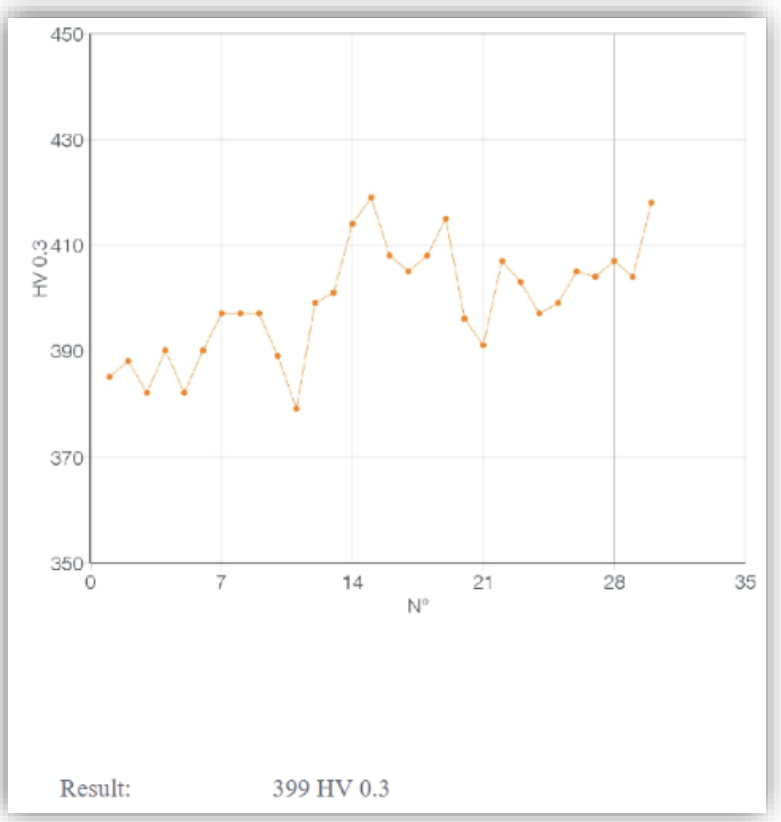


FIGURA 38. QUARTA SERIE DI IMPRONTE CON VALORE DELLA DUREZZA MEDIA

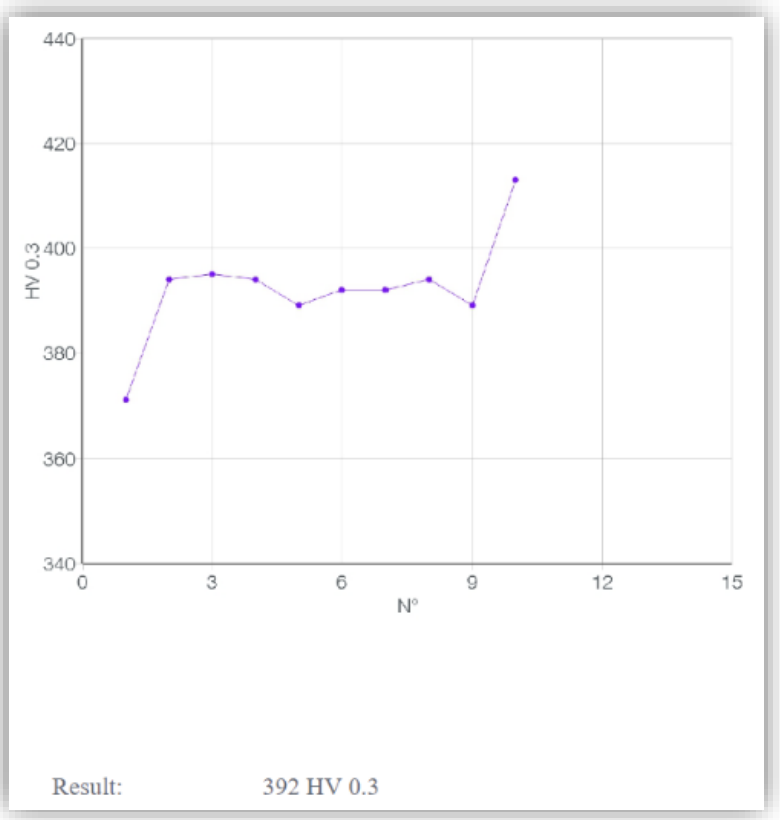


FIGURA 39. QUINTA SERIE DI IMPRONTE CON VALORE DELLA DUREZZA MEDIA

7.1.1 Conclusioni prove di microdurezza

Dai grafici sopra riportati, possiamo ipotizzare che il rivestimento di composizione AlCrN depositato mediante la tecnologia PVD sulla matrice di Ti-6Al-4V, non abbia influenzato la durezza nell'interfaccia rivestimento-matrice in quanto le dimensioni del suo spessore sono dell'ordine dei 5-6 μm. A giustificazione di questo confrontando la figura 33 (serie di impronte dirette lungo l'asse del provino) con la figura 34 (serie di impronte nella testa del campione e perpendicolari all'asse del provino) è evidente che i valori della durezza media sono pressoché identici. Discorso analogo può essere fatto mettendo a confronto le figure 38 e 39.

Per approfondire tale discorso sarebbe interessante eseguire delle prove di nanoindentazione in prossimità del rivestimento, in maniera tale da analizzare il problema non più scala micrometrica ma in scala nanometrica.

7.2 Analisi dei dati delle prove di creep

Le curve di creep oggetto di studio del presente elaborato sono state ottenute con prove a carico costante alla temperatura di 600°C per il primo provino e di 650 °C per il secondo. Alcuni campioni sono stati sottoposti a un carico costante per tutta la durata della prova, mentre altri sono stati sottoposti a un carico variabile. Dai test sui campioni si sono ricavate le curve di creep di seguito riportate; queste sono state acquisite a partire dai dati registrati dal computer, il quale monitora la prova di creep mediante la presenza dei sensori LVDT al fine di registrare l'allungamento subito dal campione durante la prova in un determinato intervallo di tempo. Nota la lunghezza iniziale del campione (l_0) si ricava la deformazione (ε) mediante la relazione:

$$\boldsymbol{\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}} \qquad \textbf{EQUAZIONE 11}$$

Procedendo quindi nella registrazione dei dati per tutte le prove ed al calcolo della deformazione, si sono determinate le curve di creep individuate dai grafici σ−ε (Deformazione-Tempo).

- *Curve relative alle prove condotte a 600°C:*

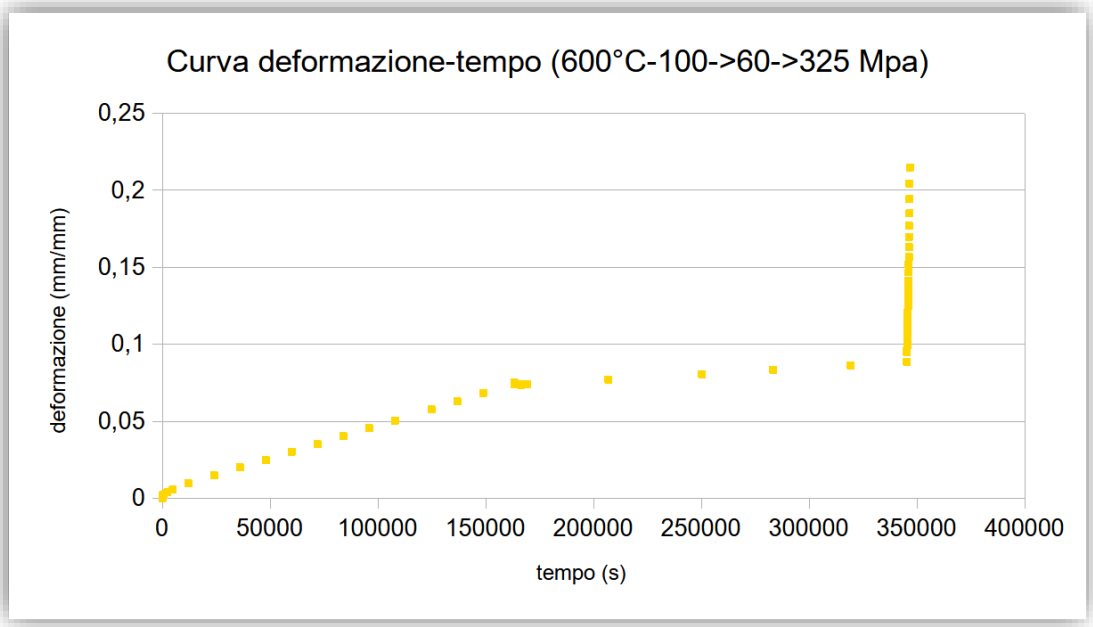


FIGURA 40. CURVA DI CREEP A CARICO VARIABILE (A 600°C-100->60->325 MPA)

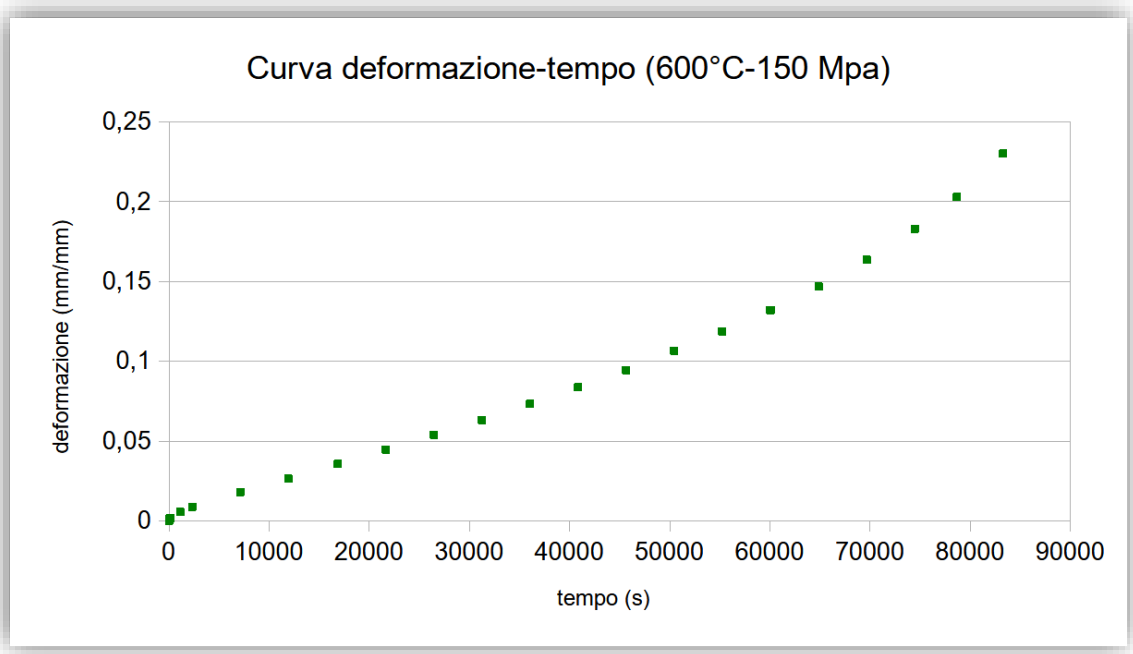


FIGURA 41. CURVA DI CREEP A CARICO COSTANTE (A 600°C-150MPA)

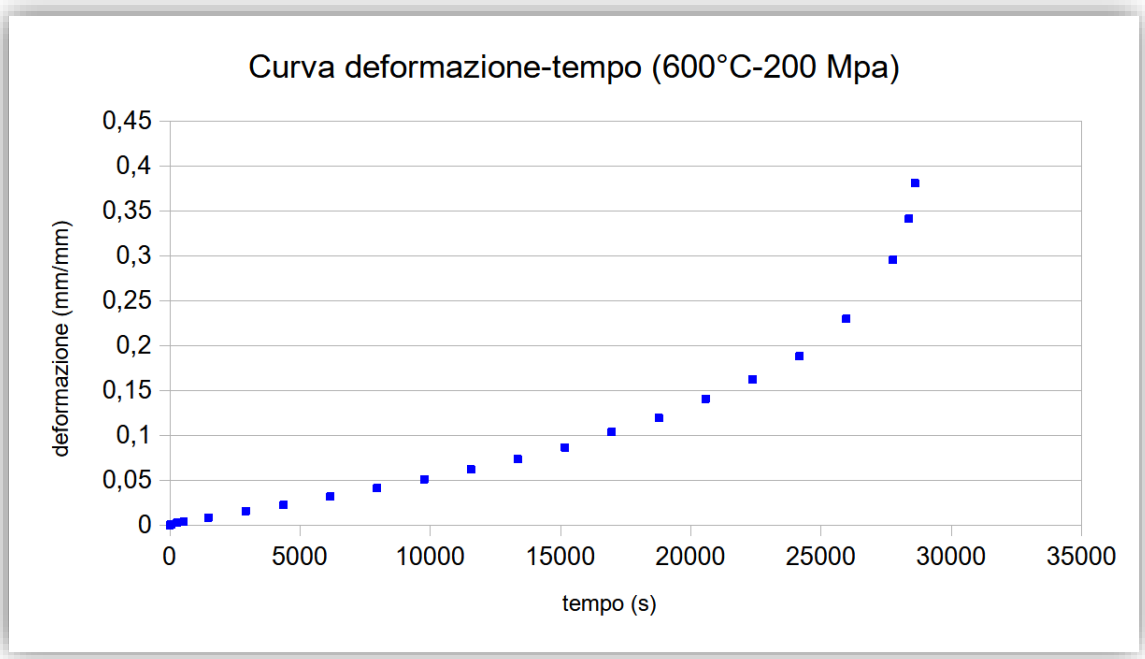


FIGURA 42. CURVA DI CREEP A CARICO COSTANTE (A 600°C-200MPA)

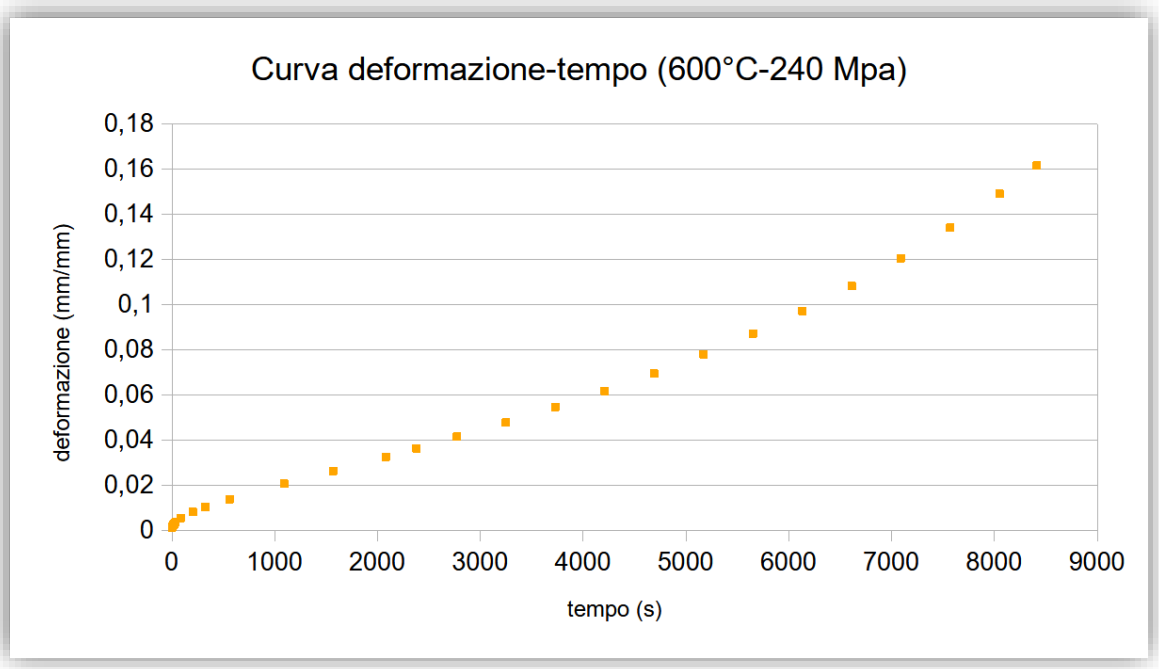


FIGURA 43. CURVA DI CREEP A CARICO COSTANTE (A 600°C-240MPA)

- *Curve relative alle prove condotte a 650°C:*

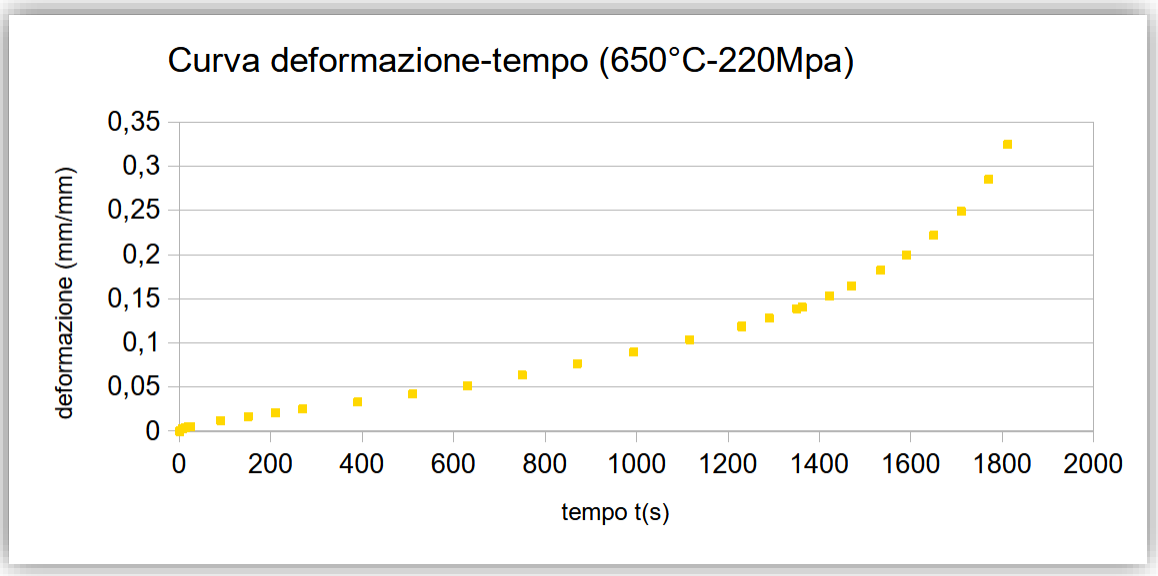


FIGURA 44. CURVA DI CREEP A CARICO COSTANTE (A 650°C- 220MPA)

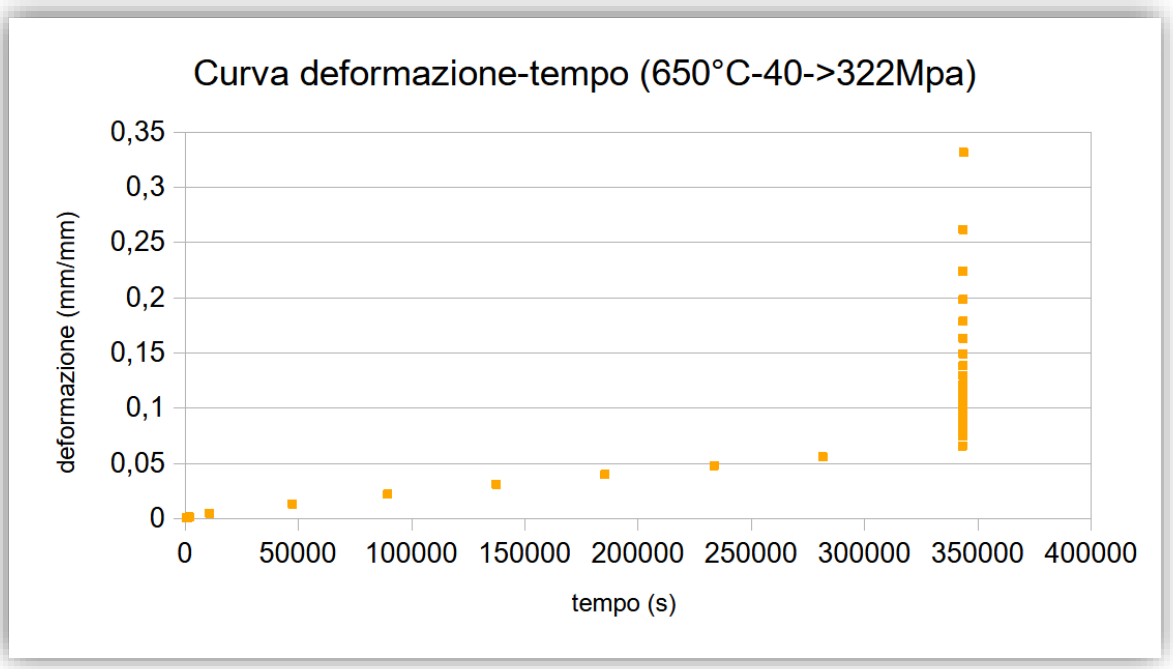


FIGURA 45. CURVA DI CREEP A CARICO VARIABILE (A 650°C-40->322MPA)

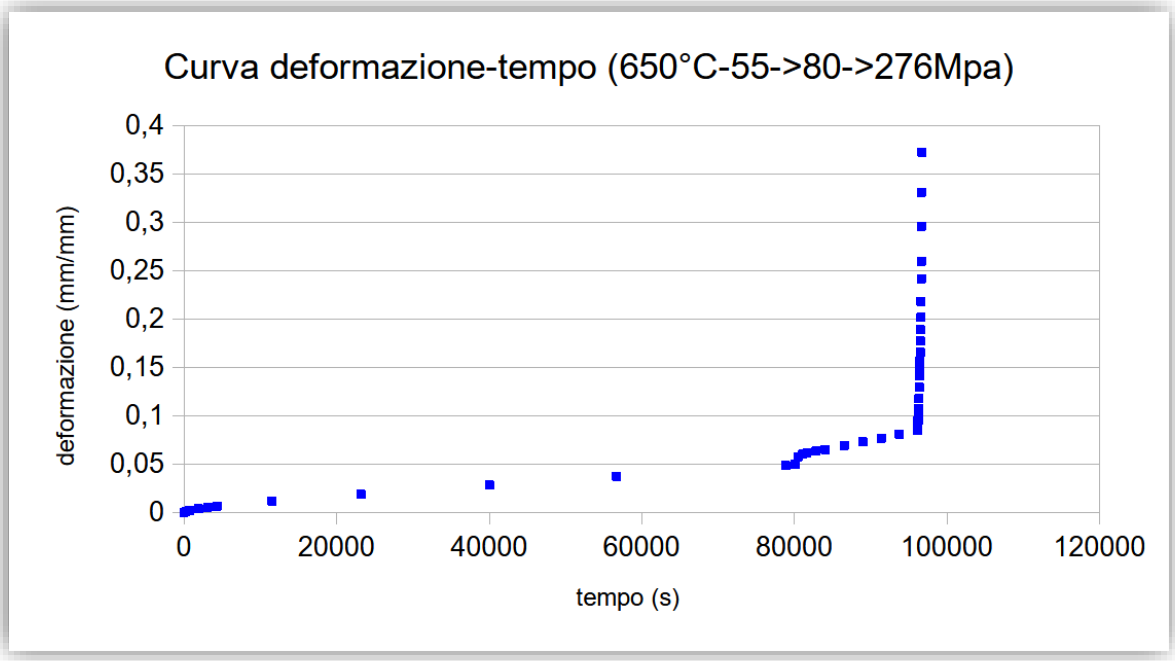


FIGURA 46. CURVA DI CREEP A CARICO VARIABILE (A 650°C-55->80->276MPA)

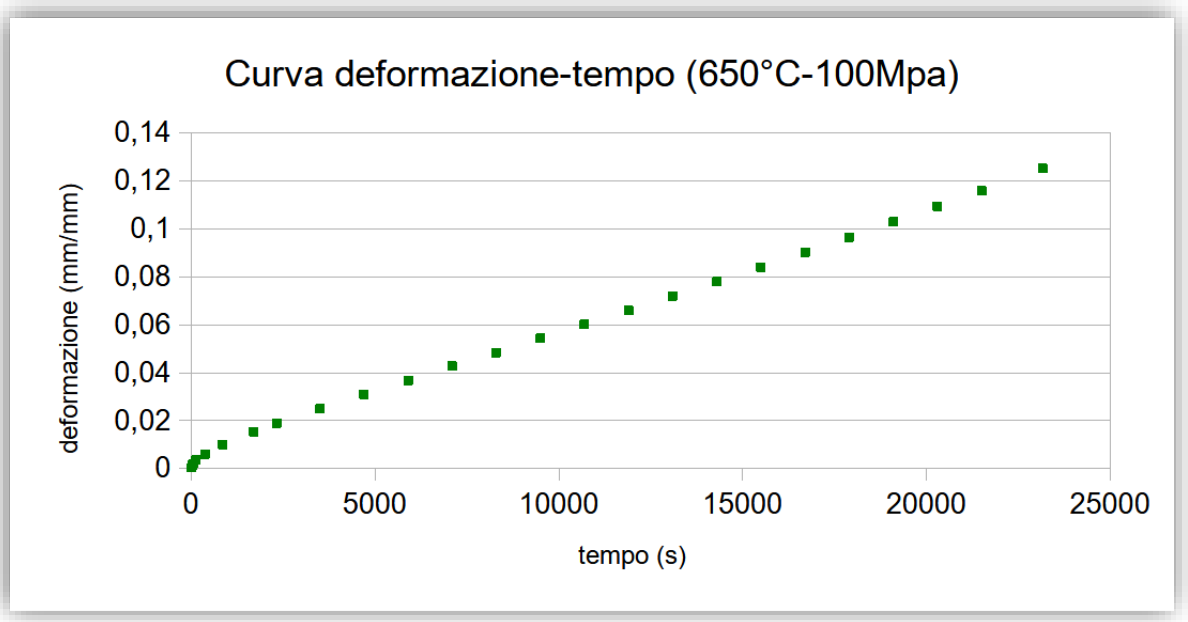


FIGURA 47. CURVA DI CREEP A CARICO COSTANTE (A 650°C-100MPA)

Per la successiva determinazione della velocità di deformazione, trattata nel paragrafo 4, abbiamo usato la seguente relazione:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\Delta \varepsilon}{\Delta t} \qquad \textbf{EQUAZIONE 12}$$

Inoltre, abbiamo determinato il tempo intermedio mediante la seguente relazione:

$$t_{inter.} = \frac{(t_1 + t_2)}{2} \qquad \textbf{EQUAZIONE 13}$$

I grafici che seguiranno, in scala bi-logaritmica, saranno espressi in funzione della velocità di deformazione e del tempo intermedio.

- *Curve relative alle prove condotte a 600°C:*

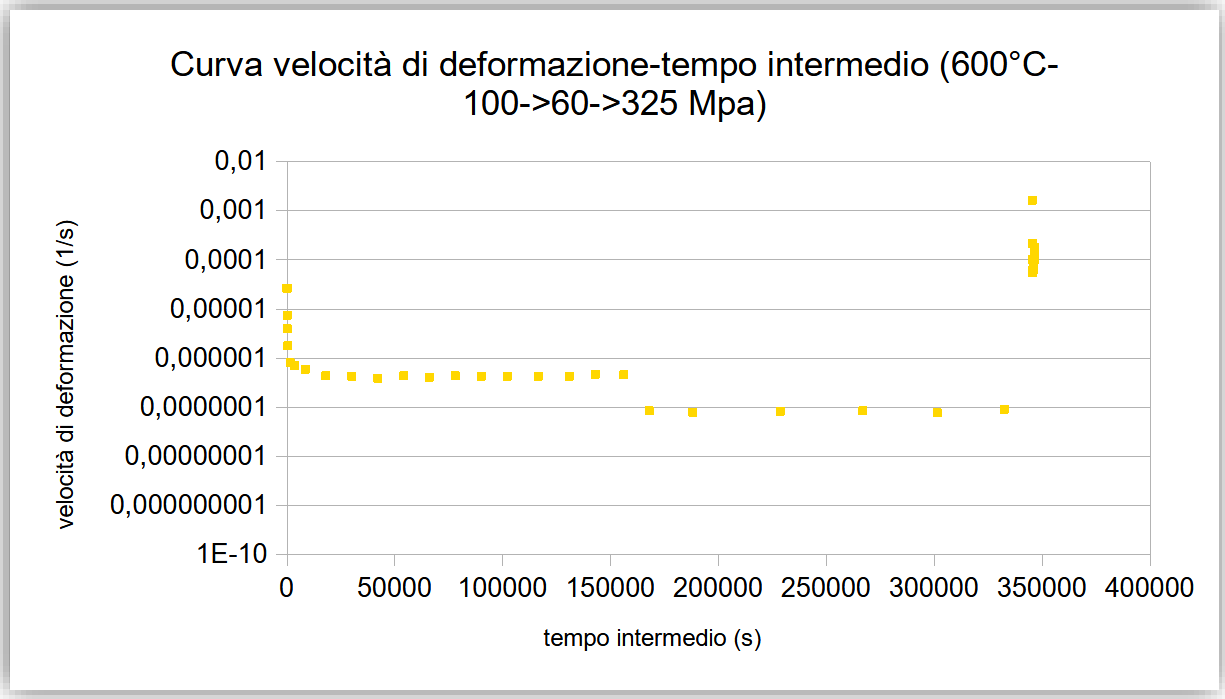


FIGURA 48. CURVA DI CREEP A CARICO VARIABILE (A 600°C-100->60->325MPA)

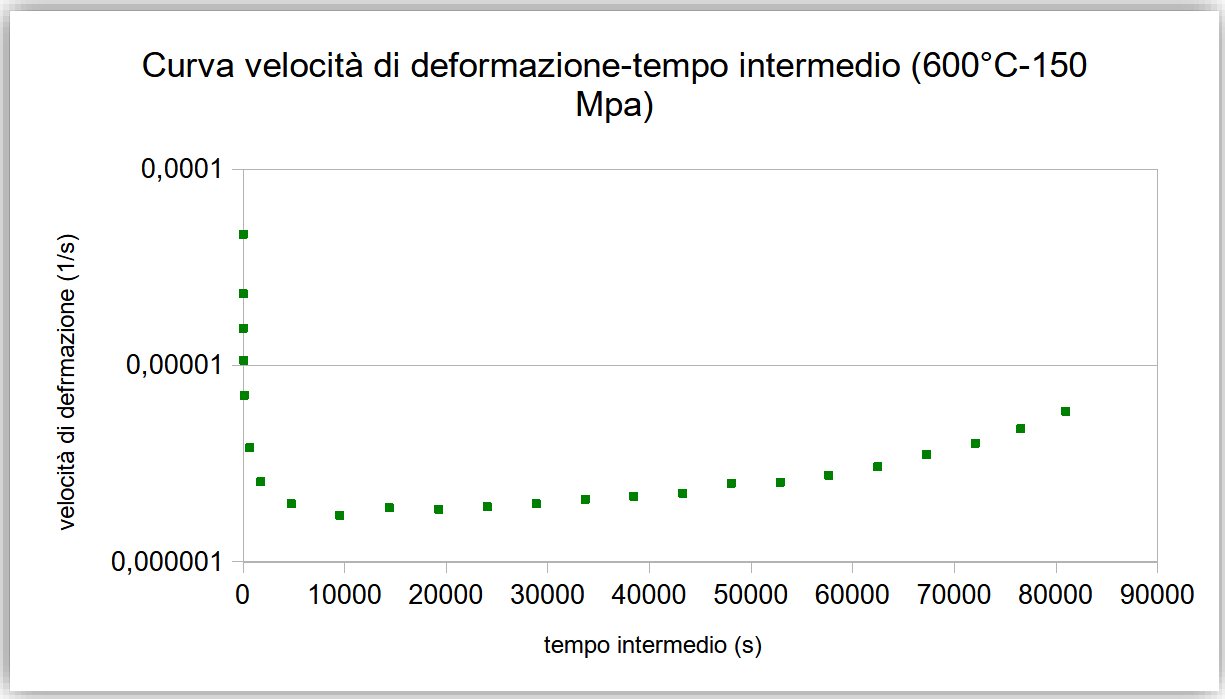


FIGURA 49. CURVA DI CREEP A CARICO COSTANTE (A 600°C-150MPA)

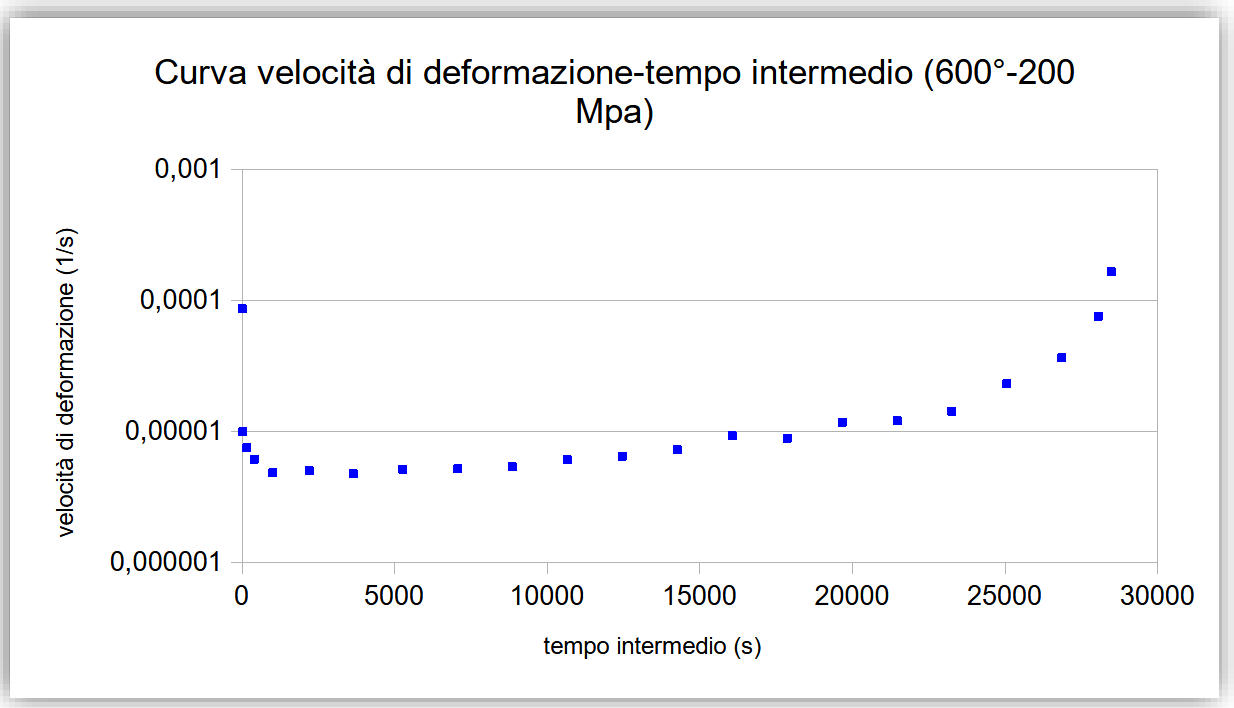


FIGURA 50. CURVA DI CREEP A CARICO COSTANTE (A 600°C-200MPA)

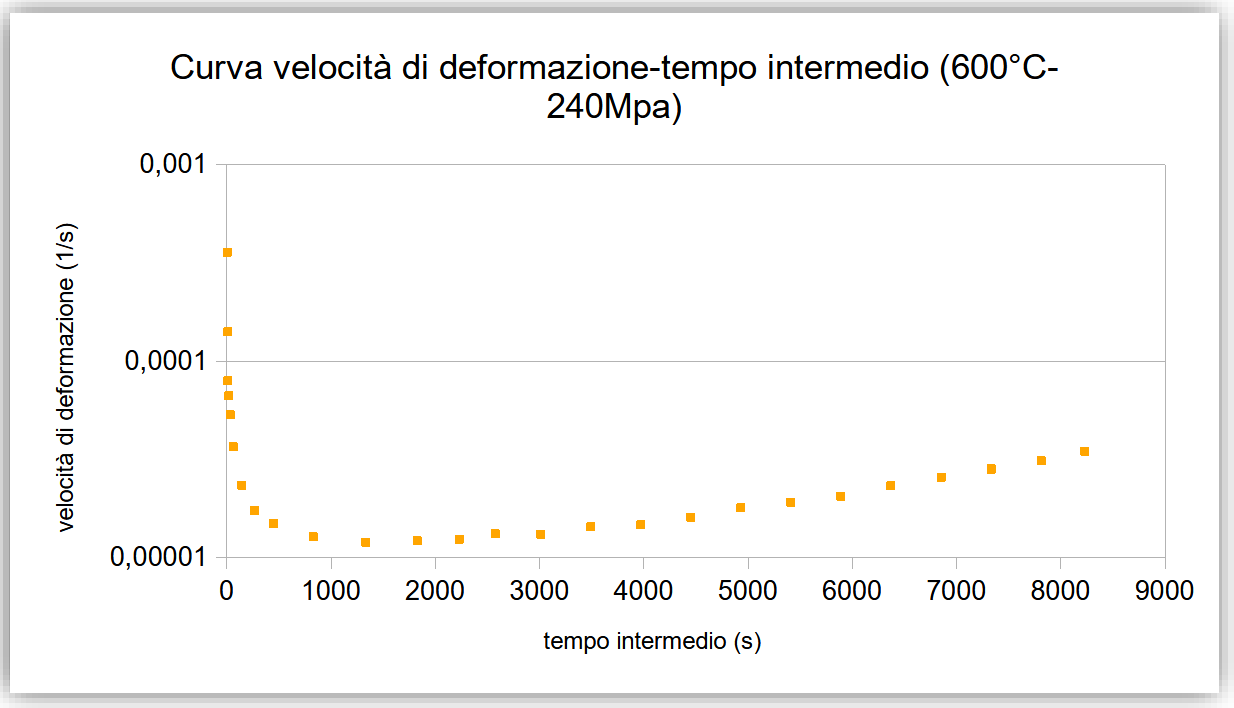


FIGURA 51. CURVA DI CREEP A CARICO COSTANTE (A 600°C-240MPA)

- *Curve relative alle prove condotte a 650°C:*

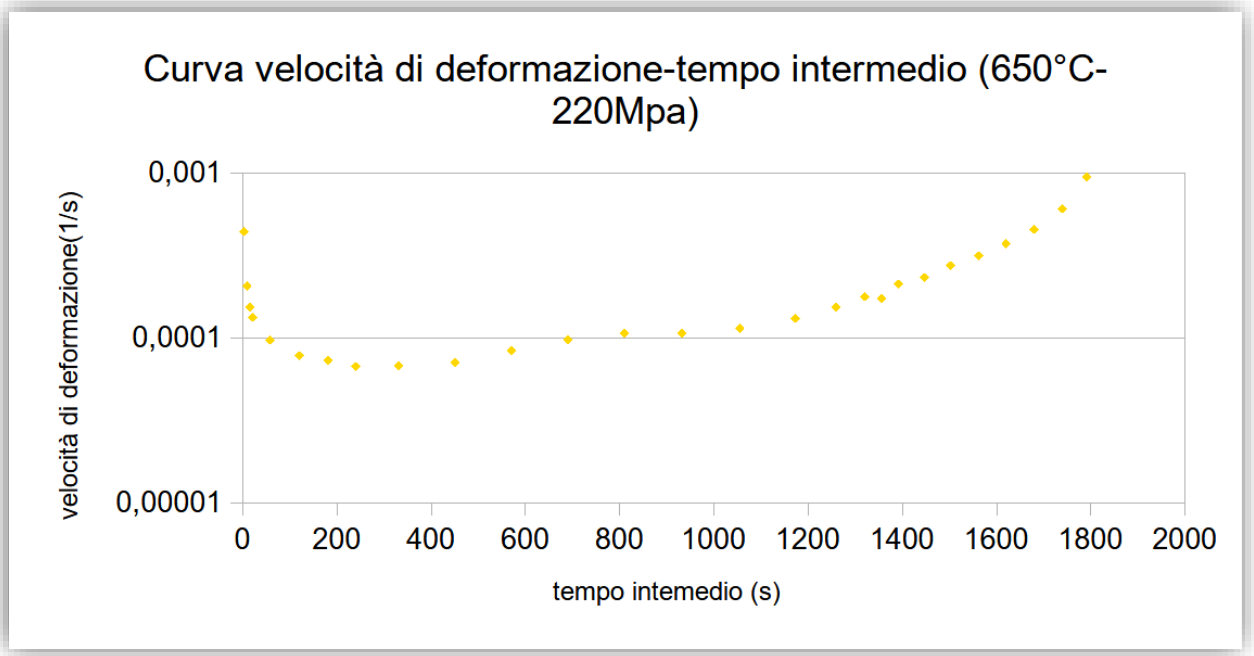


FIGURA 52. CURVA DI CREEP A CARICO COSTANTE 8A 650°C- 220MPA)

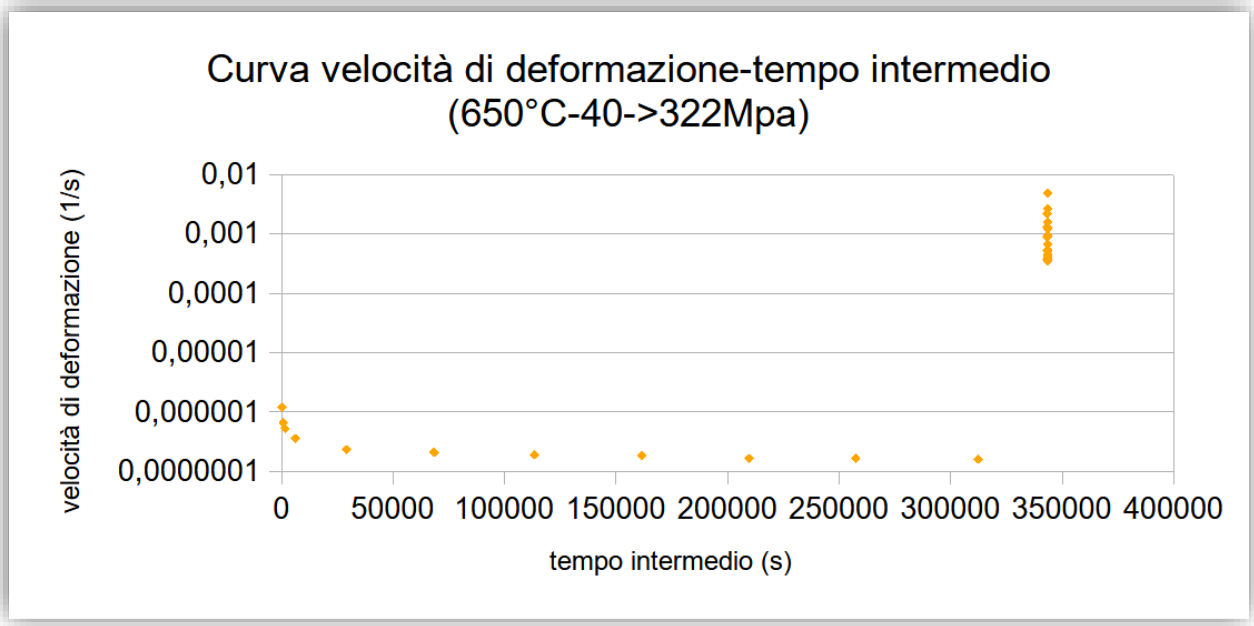


FIGURA 53. CURVA DI CREEP A CARICO VARIABILE (A 650°C-40->322MPA)

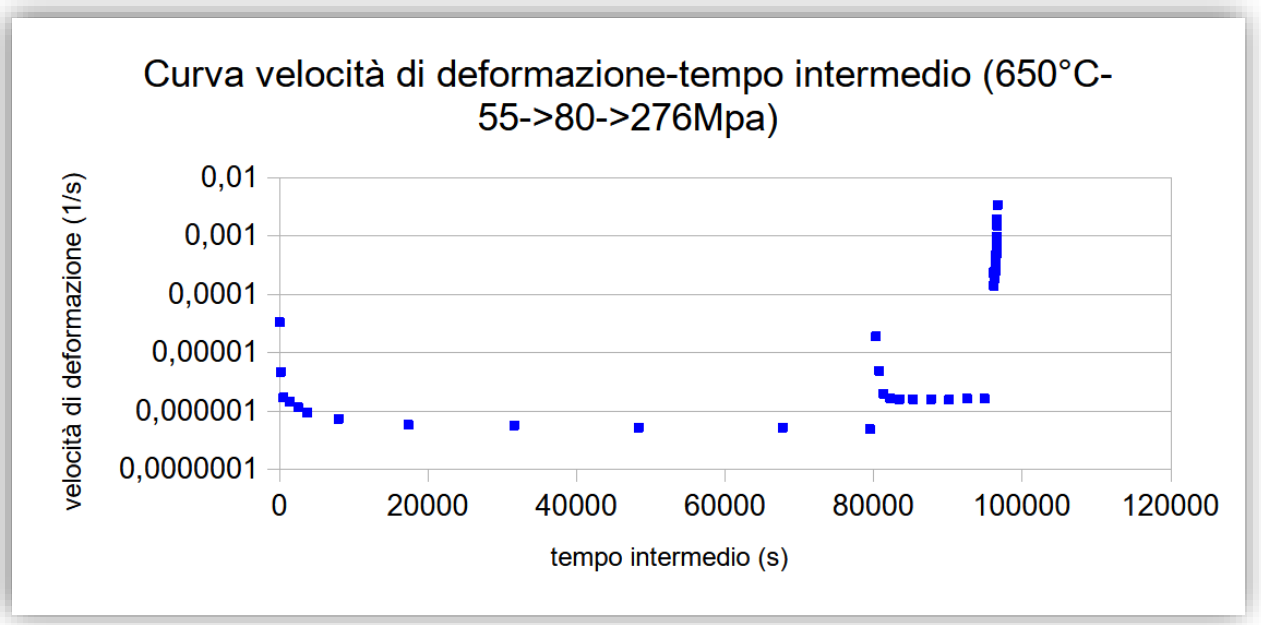


FIGURA 54. CURVA DI CREEP A CARICO VARIABILE (A 650°C-55->80->276MPA)

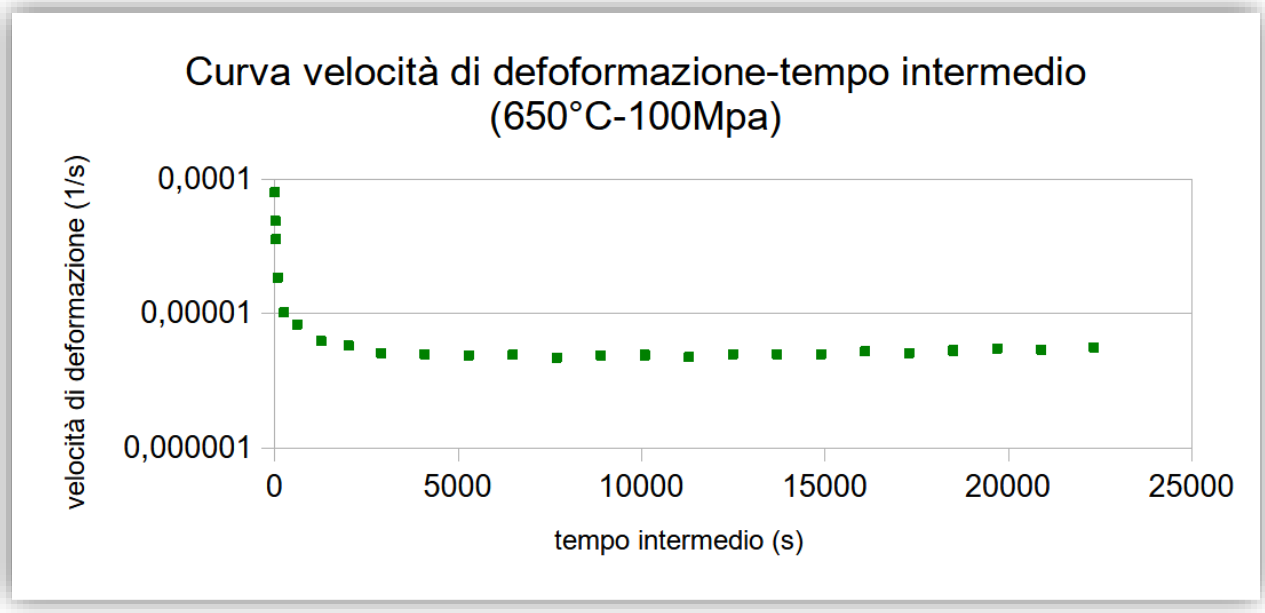


FIGURA 55. CURVA DI CREEP A CARICO COSTANTE (A 650-100MPA)

I grafici che seguiranno, in scala bi-logaritmica, saranno espressi in funzione della velocità di deformazione e della deformazione intermedia.

Dove la deformazione intermedia ($\varepsilon_{inter.}$) è stata calcolata con la seguente relazione:

$$\boldsymbol{\varepsilon_{inter.}} = \frac{(\boldsymbol{\varepsilon_1}+\boldsymbol{\varepsilon_2})}{\mathbf{2}}$$ **EQUAZIONE 14**

- *Curve relative alle prove condotte a 600°C:*

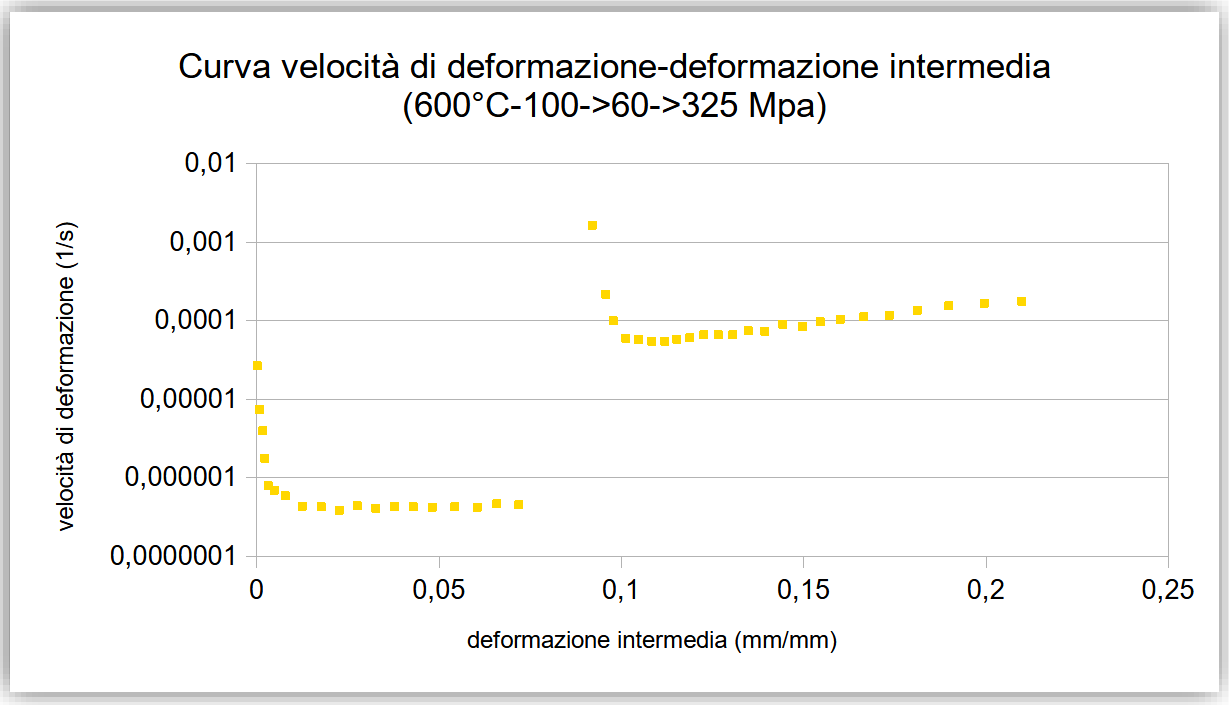


FIGURA 56. CURVA DI CREEP A CARICO VARIABILE (A 600°C-100->60->325MPA)

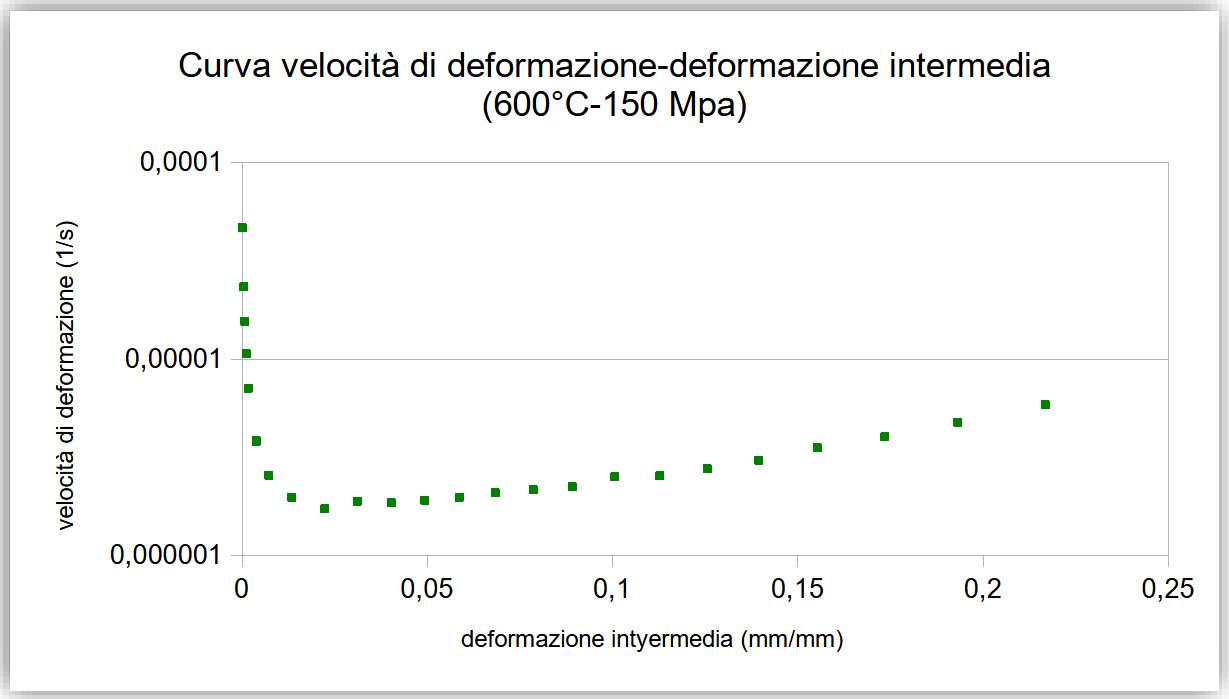


FIGURA 57. CURVA DI CREE A CARICO COSTANTE (A 600°C-150MPA)

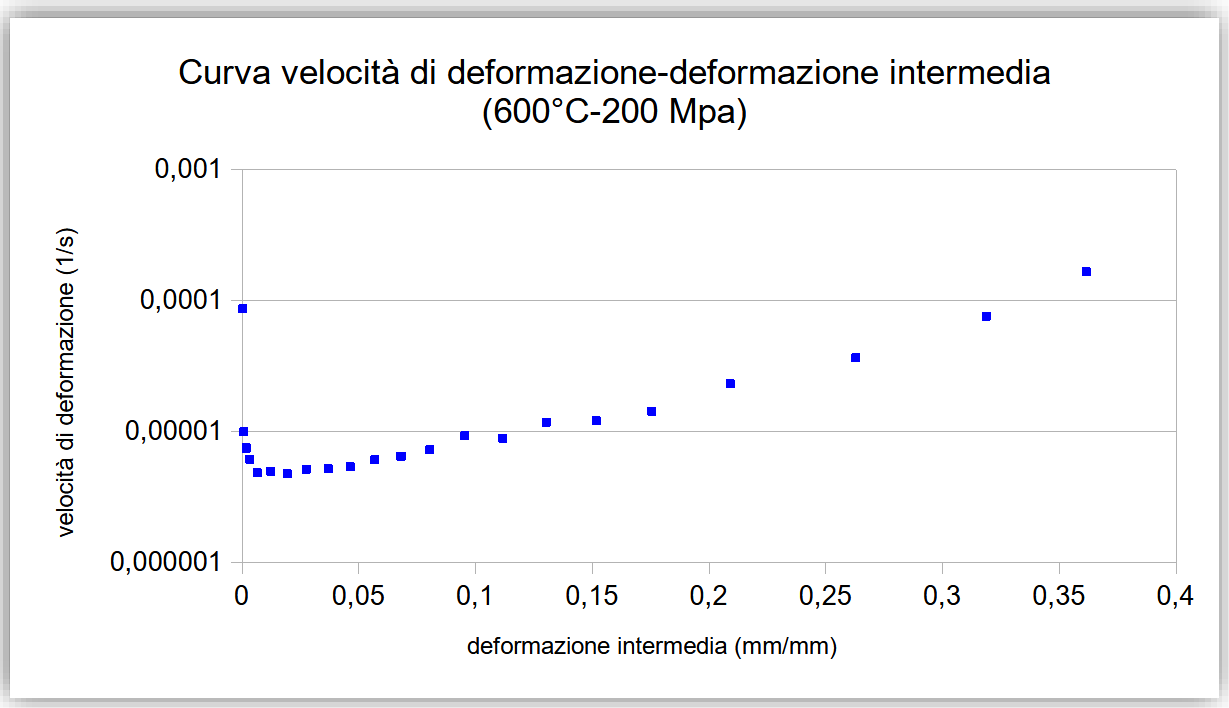


FIGURA 58. CURVA DI CREEP A CARICO COSTANTE (A 600°C-200MPA)

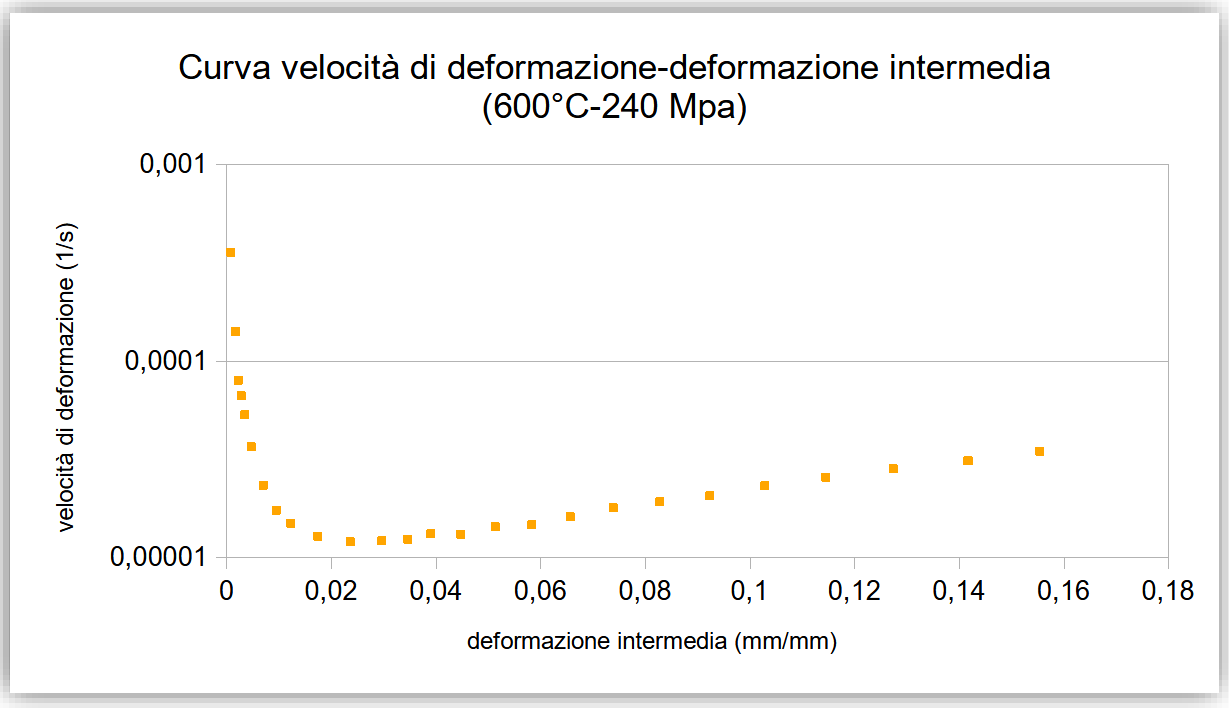


FIGURA 59. CURVA DI CREEP A CARICO COSTANTE (A 600°C-240MPA)

- *Curve relative alle prove condotte a 650°C:*

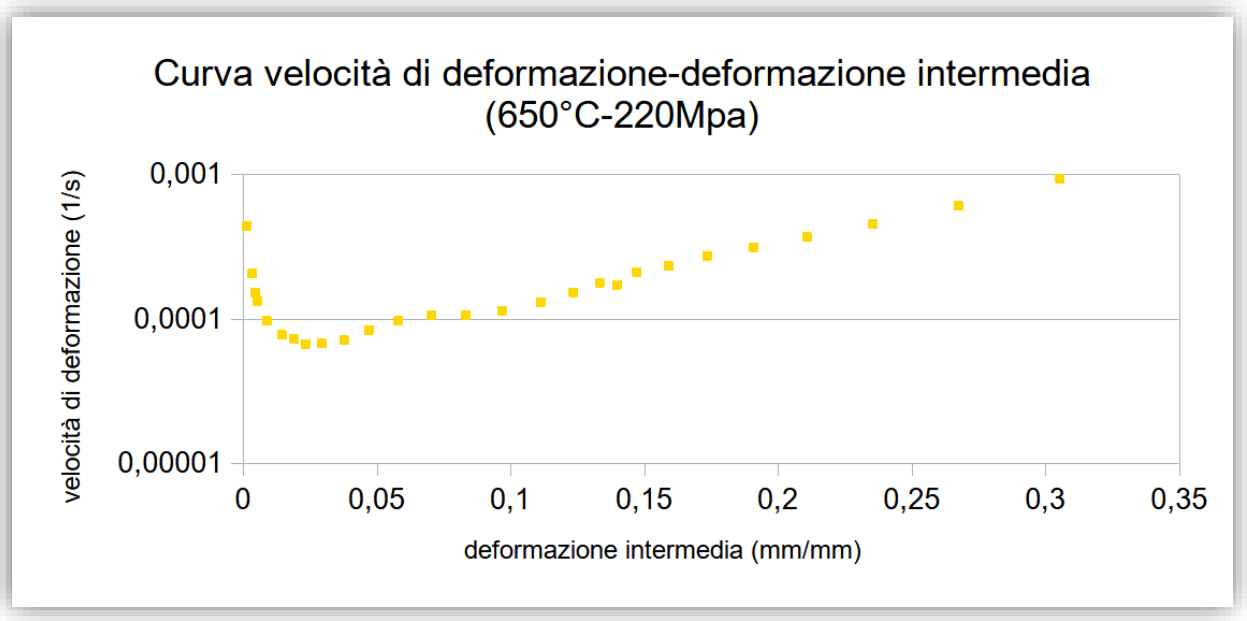


FIGURA 60. CURVA DI CREEP A CARICO COSTANTE (A 650°C-220MPA)

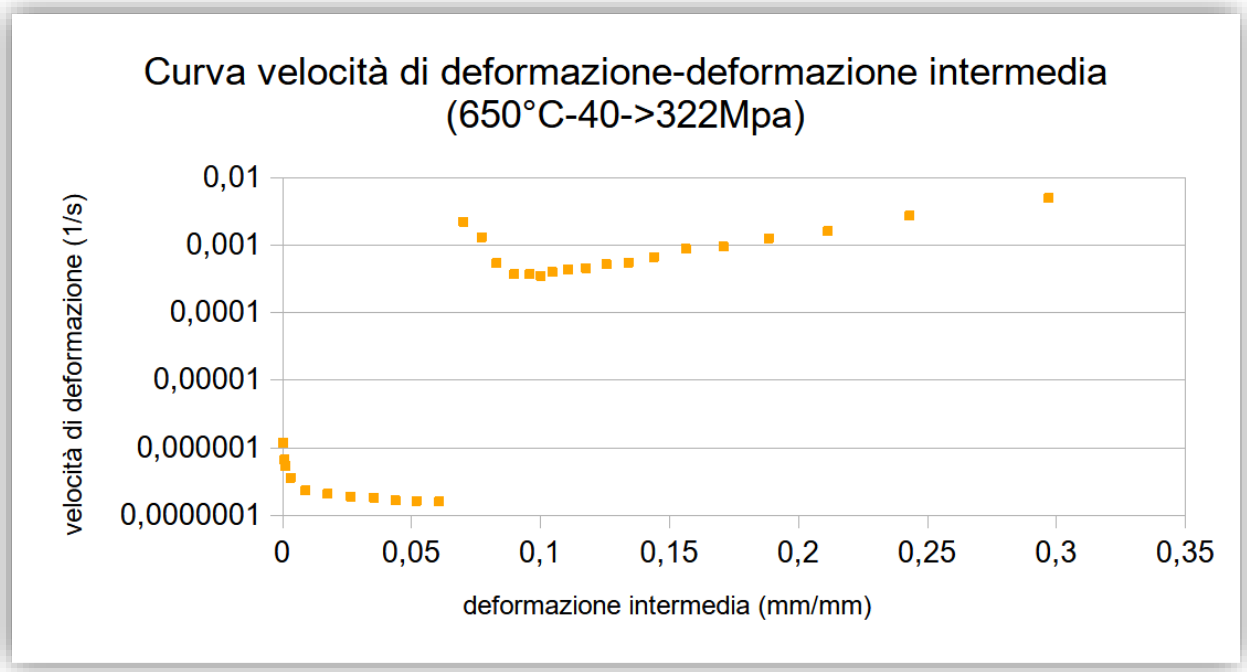


FIGURA 61. CURVA DI CREEP A CARICO VARIABILE (A 650°C-40->322MPA)

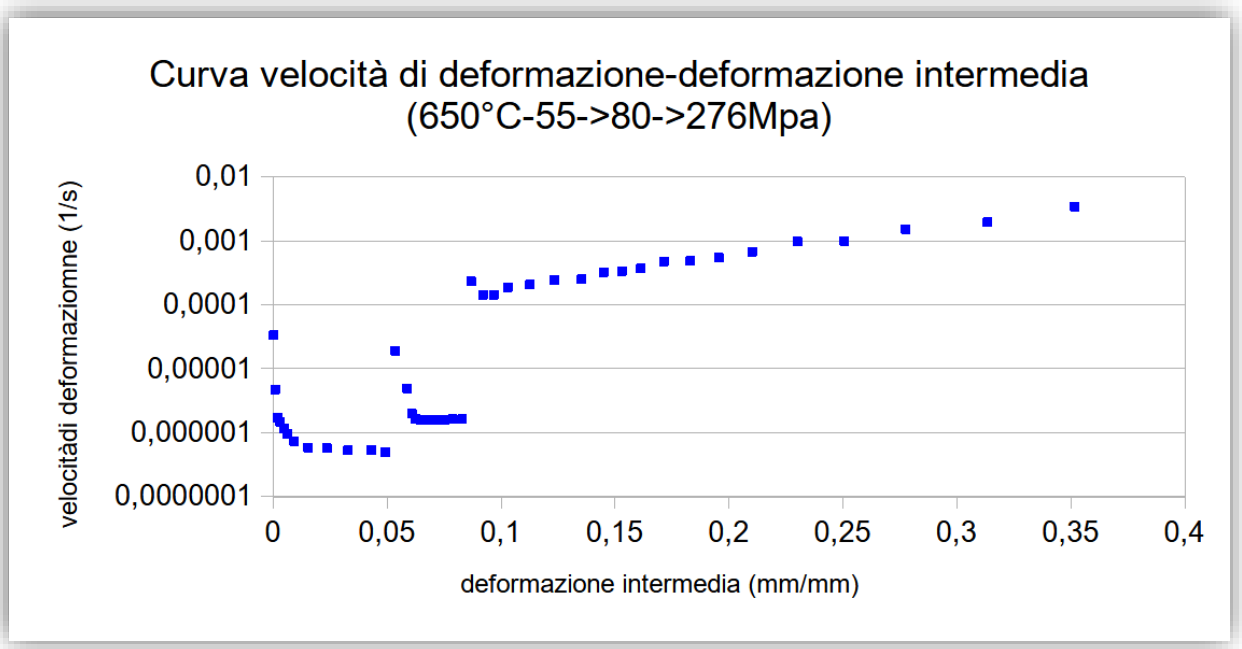


FIGURA 62. CURVA DI CREEP A CARICO VARIABILE (A 650°C-55->80->276MPA)

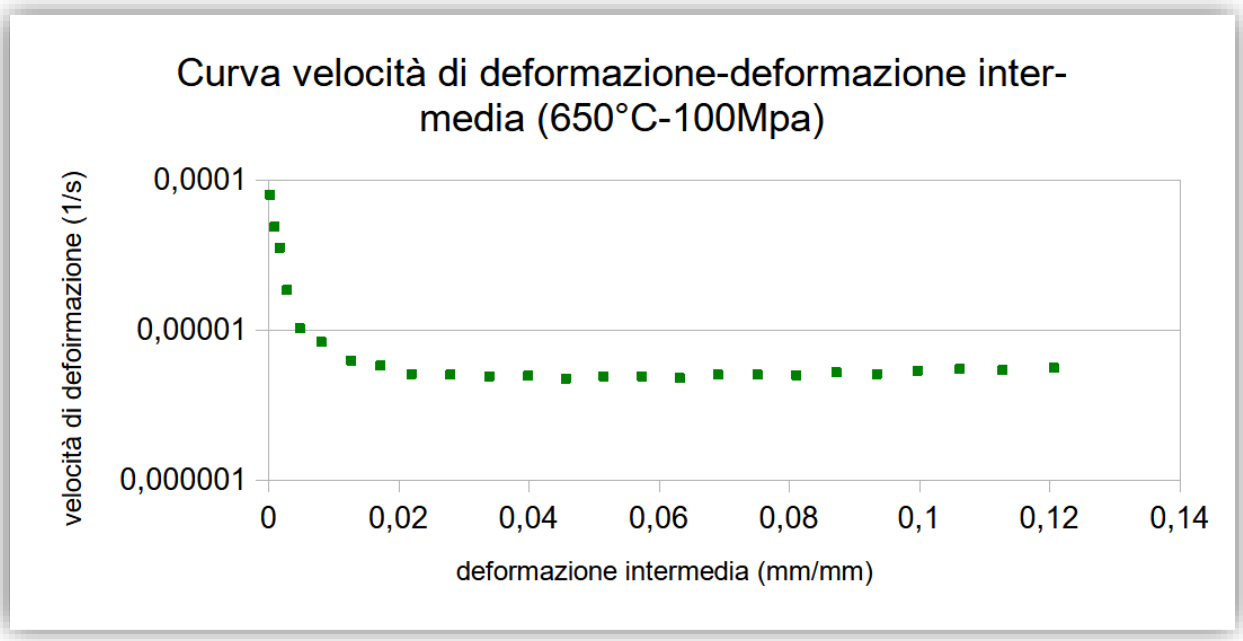


FIGURA 63. CURVA DI CREEP A CARICO COSTANTE (A 650°C-100MPA)

La determinazione dell'esponente (n) della legge di Norton è stata effettuata analizzando i risultati di otto prove di creep condotte a 600 °C e 650 °C. Per ogni prova sono state correlate la velocità minima di deformazione e la relativa tensione associata, strutturando i dati in tabelle dedicate per ciascuna temperatura, come mostrato nelle figure 64 e 66. L'applicazione di una linea di tendenza di tipo potenza ai dati sperimentali ha consentito di ricavare il valore numerico dell'esponente (n) per entrambi i bilanci termici analizzati.

T (°C)	stress (Mpa)	V.D.Min (1/s)
600	60	7,7778E-08
600	100	3,87E-07
600	150	1,725E-06
600	200	4,78E-06
600	240	1,20E-05
600	325	5,531E-05

FIGURA 64. TABELLA DEI DATI, DI MINIMA VELOCITÀ DI DEFORMAZIONE E TENSIONE AD ESSA ASSOCIATA, RELATIVI ALLA PROVA ESEGUITA A 600°C

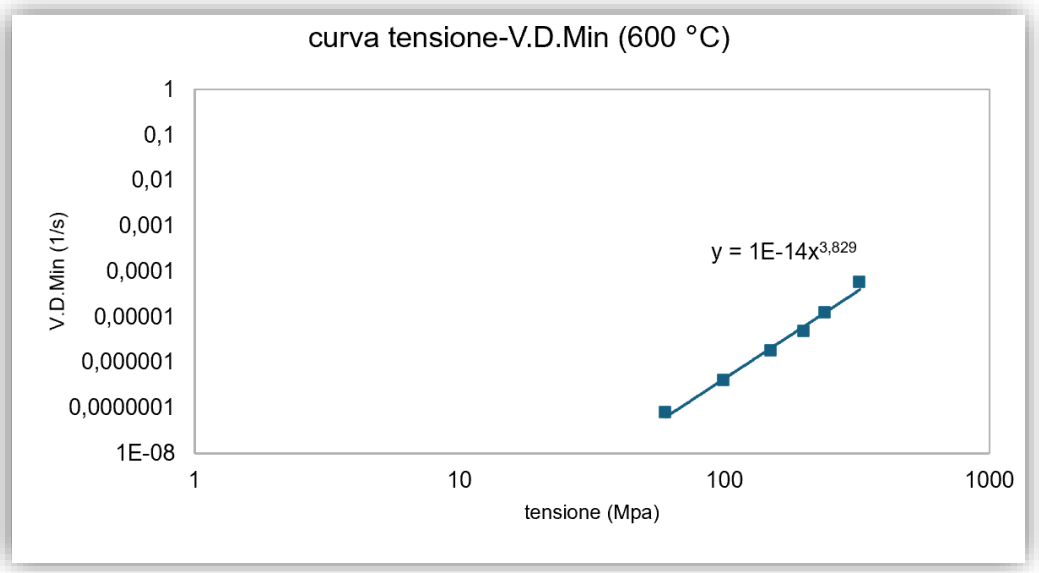


FIGURA 65. GRAFICO MINIMA VELOCITÀ DI DEFORMAZIONE-TENSIONE RELATIVO AI DATI OTTENUTI DALLA PROVA A 600°C

Dalla figura 65 possiamo ottenere l'esponente (n) dell'equazione di Norton, di cui abbiamo parlato nel capitolo 4, ovvero n=3,8 per T=600°C.

T (°C)	Stress (Mpa)	V.D.Min (1/s)
650	40	1,60E-07
650	55	4,94E-07
650	80	1,57E-06
650	100	4,73E-06
650	220	6,73E-05
650	276	0,0001428
650	322	0,00035333

FIGURA 66. TABELLA DEI DATI, DI MINIMA VELOCITÀ DI DEFORMAZIONE E TENSIONE AD ESSA ASSOCIATA, RELATIVI ALLA PROVA ESEGUITA A 650°C

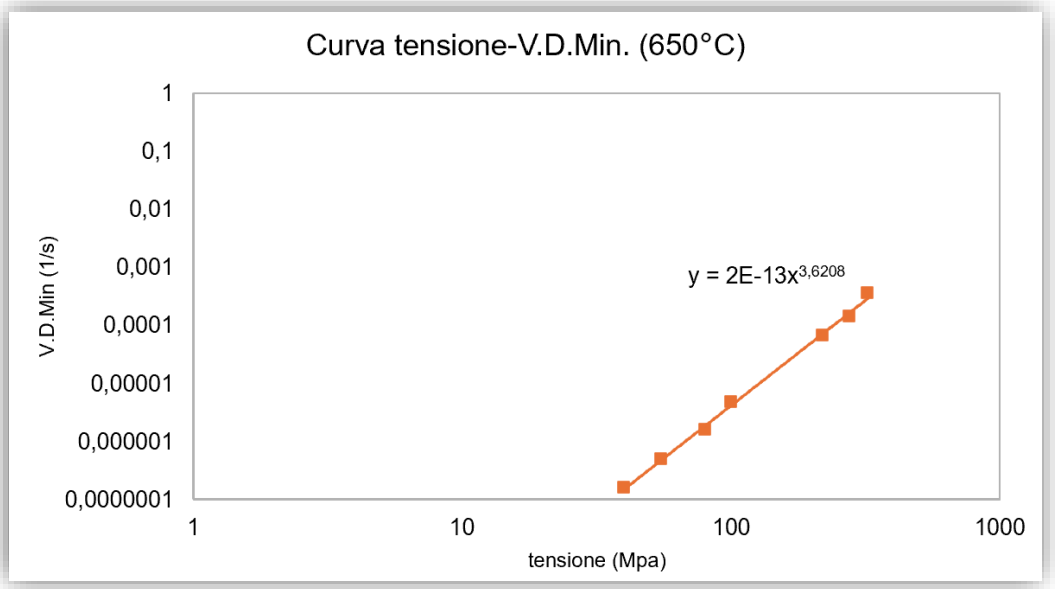


FIGURA 67. GRAFICO MINIMA VELOCITÀ DI DEFORMAZIONE-TENSIONE RELATIVO AI DATI OTTENUTI DALLA PROVA A 650°C

Dalla figura 67 possiamo ottenere l'esponente (n) dell'equazione 6, di cui abbiamo parlato nel capitolo 4, ovvero n=3,6 per T=650°C.

Infine, al fine di calcolare l'energia di attivazione del processo di creep (Q) definita nell'equazione (8) del Capitolo 4, è stato isolato il comportamento del materiale a un livello di tensione comune a entrambi i set di prove, pari a 100 Mpa. Per tale valore di carico, sono stati estratti i corrispondenti valori della velocità minima di deformazione $\dot{\varepsilon}_{min}$, espressa in (1/s) alle due temperature investigate, tali dati sono mostrati nella figura 68. Queste ultime

sono state convertite in gradi Kelvin (K) per consentire la corretta linearizzazione termodinamica e il successivo calcolo del parametro (Q). I dati così ottenuti sono stati plottati in un grafico bi-logaritmico e mediante l'applicazione di una linea di tendenza di tipo esponenziale siamo riusciti a ricavare il valore numerico dell'esponente (m) dell'equazione 8.

	1/T (1/K)	V.D.Min (1/s)
600°C	0,00114528	4,3359E-07
650°C	0,00108325	4,1886E-06

FIGURA 68. TABELLA DEI VALORI DI 1/T (1/K) E V.D.MIN (1/S) OTTENUTI DA UN CARICO COSTANTE DI 100MPA

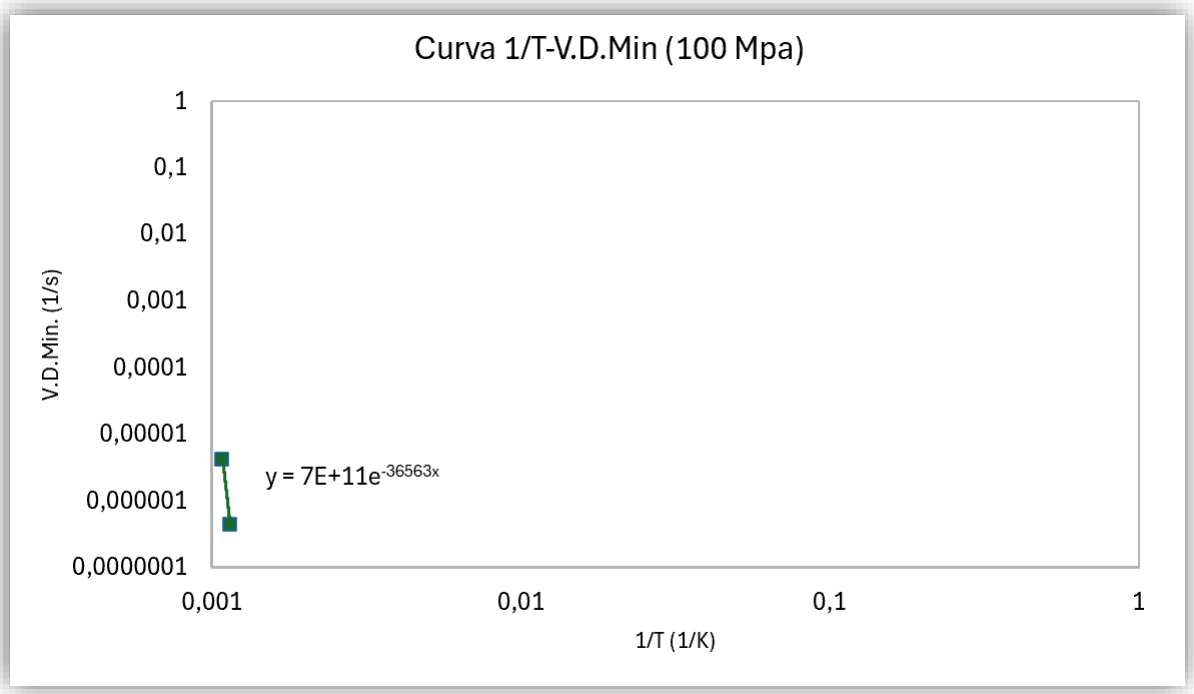


FIGURA 69. GRAFICO V.D.MIN (1/S) -1/T (1/K) PER UNA TENSIONE DI 100MPA

Dalla figura 69 possiamo ricavare l'energia di attivazione (Q), sapendo che $m = -\frac{Q}{R} = -36563$, invertendo la relazione otteniamo il valore numerico di Q=303984,8 (J/mol).

7.2.1 Conclusioni prove di creep

Dalla raccolta ed elaborazione dei dati è stato possibile ricavare e studiare la velocità di deformazione del secondario della curva di creep per ognuna delle otto prove, un parametro necessario per conoscere la risposta a creep della lega Ti-6Al-4V rivestita con AlCrN. In generale il comportamento del materiale è quello tipico dei metalli sottoposti a prove a carico costante, con curve di creep con un primario ben pronunciato, un secondario breve, e un terziario prolungato.

Dai grafici bi-logaritmici di figure 65 e 67 si possono ricavare i valori dei parametri della legge di Norton (legge di potenza), che diventa:

- Per T=600°C $\dot{\varepsilon}_{min} = 1 \times 10^{-14}\sigma^{3,8}$
- Per T=650°C $\dot{\varepsilon}_{min} = 2 \times 10^{-13}\sigma^{3,6}$

I valori dell'esponente di Norton ottenuti (n = 3.8) a 600 °C e (n = 3.6) a 650 °C), stabili e inferiori a 5, suggeriscono che il meccanismo microscopico dominante che governa la deformazione stazionaria sia lo scorrimento assistito dalla salita delle dislocazioni (*dislocation climb*). La lieve diminuzione di (n) all'aumentare della temperatura è coerente con la letteratura scientifica, riflettendo una marginale riduzione della sensibilità del materiale alla tensione applicata a causa dell'incremento dell'energia termica globale.

Infine, dal grafico bi-logaritmico di figura 69 abbiamo ricavato i valori dei parametri dell'equazione 7 (legge esponenziale), che diventa:

- Per $\sigma = 100\ Mpa$ $\dot{\varepsilon}_{min} = 7 \times 10^{11} e^{-36563T}$

Da cui abbiamo ricavato che Q=303984,8 (J/mol). Il valore dell'energia di attivazione così calcolato Q=304 (kJ/mol) risulta significativamente elevato. Questo parametro testimonia l'efficacia del rivestimento in AlCrN nel costituire una barriera protettiva stabile contro i fenomeni diffusivi e di ossidazione alle alte temperature, innalzando la resistenza complessiva a creep del sistema rispetto alla lega Ti-6Al-4V massiva non trattata.

8 Ringraziamenti

In primis, vorrei ringraziare me stesso per la determinazione e i sacrifici fatti per raggiungere questo obiettivo, che rappresenta solo il primo passo della mia carriera accademica. Tuttavia, tutto ciò non sarebbe stato possibile se alle mie spalle non ci fosse stata la mia famiglia; pertanto, il ringraziamento più grande va ai miei genitori, che mi hanno sempre sostenuto e incoraggiato anche nei momenti più difficili. Vorrei ringraziare mia sorella per essermi stata vicina e avermi supportato sia nei momenti felici che in quelli più complessi. Un pensiero speciale va ai miei nonni che ormai non ci sono più: è merito anche loro se oggi sono arrivato a tagliare questo traguardo. Nonna Liliana e nonna Susanna, voglio dedicarvi questo risultato; sono sicuro che oggi sarete insieme a noi a festeggiare. Vi voglio bene.
Voglio ringraziare tutti i parenti che mi hanno accompagnato in questo cammino: lo zio Giorgio, la zia Gabri, Dani, la zia Rita, Beppe, Giovi ed Elena. Un grazie di cuore va ai miei amici, a partire da Luca: sei una persona fantastica e un punto di riferimento su cui si può sempre contare. Ti ringrazio per aver condiviso con me questa avventura, dividendo i momenti belli e quelli meno belli, e rendendo questo percorso decisamente più leggero. Grazie per essere una persona buona e un amico vero. Ringrazio anche Nico e Manila per avermi regalato momenti di spensieratezza lungo il tragitto; anche se ultimamente ci siamo un po' allontanati, vi voglio bene.
Voglio ringraziare la mia fidanzata Stefania e dirle che... *"nonostante tu abbia cercato di mettermi i bastoni tra le ruote, ce l'ho fatta!"* Ovviamente sto scherzando: sei stata il mio punto di forza e questo traguardo è anche merito tuo. Ti ringrazio davvero perché di persone come te ce ne sono poche; sei speciale, la persona più buona che io conosca. Nei momenti più bui ci sei sempre stata, pronta ad aiutarmi con quel modo che solo tu hai (non sempre dolcissimo!), ma sempre orientato al mio bene, e per questo ti ringrazio. Dedico questo traguardo a te, sperando che sia la base per costruire una vita serena insieme. Ti amo.
Infine, voglio ringraziare tutte le persone che mi sono state vicine e che non ho menzionato esplicitamente: grazie a tutti, questo traguardo è anche un po' vostro.

Bibliografia

[1] «DI PLACIDO, S. I. M. O. N. E. (2019). Studio di acciai inossidabili fabbricati con la tecnologia additiva di fusione a letto di polvere.».

[2] «Pesaresi, Laura. "Analisi microstrutturale e morfometrica di scaffold a densità variabile in acciaio inossidabile prodotti per fusione a letto di polvere." (2022).».

[3] «Cerri, E., Ghio, E., Bolelli, G., Bertè, A., & Colombi, P. (2024). Caratterizzazione di film AlCrN depositati su substrati selettivi di Ti6Al4V fusi al laser. La Metallurgia Italiana , 115 (4), 32-37.».

[4] «Nardone, I. (2019). Caratterizzazione e ottimizzazione dei trattamenti termici sulla lega di Ti-6Al-4V prodotto per Electron Beam Melting (EBM)= Characterization and optimization of heat treatments of Ti-6Al-4V alloy fabricated by Electron Beam Melting (E».

[5] «Mattetti, L. (2019). Caratterizzazione microstrutturale di un componente in Ti6Al4V prodotto per additive manufacturing.».

[6] «Croce, B. (2020). Risposta a Creep della lega Ti-6Al-4V prodotta per additive manufacturing e trattata termicamente ad alta temperatura.».

[7] «MARCHETTI, V. (2021). Esperienze di laser nano texturing per l'incremento delle prestazioni di matrici di estrusione.».

[8] «Spigarelli, S. (2004). Il comportamento dei metalli ad alta temperatura. La metallurgia italiana .».

[9] «Amaolo, B. (2023). Effetti della variazione composizionale di acciaio 316L processato tramite Laser Powder Bed Fusion.».

[10] «DUREZZA, L., & MISURAZIONE, D. E. (2010). Itasteel srl-Itasteel srl-Itasteel srl.».