



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE
FACOLTÀ DI INGEGNERIA
Corso di Laurea Triennale in Ingegneria Meccanica

“Analisi della risposta a creep di una lega di Titanio prodotta per additive manufacturing”

“Creep behaviour of a Titanium alloy
produced by Additive Manufacturing”

Relatore:

Prof. Spigarelli Stefano

Tesi di laurea di:

Aureli Antonio

Correlatore:

Ing. Chiara Paoletti

ANNO ACCADEMICO 2019/2020

Indice

1. Creep: definizione e storia.....	3
1.1 Definizione.....	3
1.2 Storia ed utilità.....	3
1.3 La prova di creep oggi.....	4
2. Prove di creep.....	6
2.1 La curva di creep.....	6
2.2 Sforzo vero e sforzo nominale.....	7
2.3 Calcolo resistenza a creep e legge di Baley-Norton.....	7
3. Il titanio e le sue leghe.....	11
3.1 Storia del titanio.....	11
3.2 Caratteristiche chimiche.....	12
3.3 Caratteristiche fisiche.....	13
3.4 Leghe di titanio.....	13
3.5 Impieghi del titanio.....	17
3.6 La lega Ti6Al4V.....	18
3.7 Diffusione del Ti6Al4V nell'Additive Manufacturing.....	19
4. Additive Manufacturing.....	21
4.1 Nascita dell'Additive Manufacturing.....	21
4.2 Cos'è e come funziona	22
4.3 Tecnologie di Additive Manufacturing.....	23
4.4 Materiali e relative applicazioni.....	29
4.5 Impieghi attuali dell'AM.....	30
4.6 Vantaggi	32
5. Prove di creep sul Ti6Al4V.....	34
5.1 Dettagli sperimentali.....	34
5.2 Risultati	35
5.3 Conclusioni.....	42
6. Ringraziamenti.....	46

INTRODUZIONE

L'elaborato qui presente si pone come obiettivo lo studio della risposta a creep del *Ti6Al4V*, prodotto per *Additive Manufacturing*. Il *Ti-6-4*, tra tutte le leghe di titanio, rappresenta quella che trova il maggior impiego. Le già fenomenali proprietà del titanio vengono amplificate tramite l'aggiunta degli alliganti (alluminio, vanadio...) originando un materiale largamente utilizzato in settori come quello aerospaziale o biomedico.

Seppur la lega originata dal "wonder metal", come viene definito il titanio, sia già stata ampiamente analizzata in vari studi, non sono ancora state elaborate a pieno le proprietà che un sistema di produzione "giovane" ed innovativo come l'*Additive Manufacturing* riesca a conferirgli. Più nello specifico, il seguente elaborato, si concentra sulla risposta a creep: un materiale sottoposto a carichi ad elevate temperature manifesta un fenomeno di scorrimento viscoso definito, appunto, "Creep". Lo studio e la conoscenza di questo fenomeno risultano di vitale importanza ai fini di una corretta progettazione, dato che sono svariati i campi in cui le ipotesi che originano scorrimento viscoso vengono rispettate.

L'*Additive Manufacturing*, altro elemento cardine della seguente tesi, rappresenta un sistema di produzione che sta' rivoluzionando l'intero mondo del manifatturiero. Presenta enormi vantaggi rispetto ai metodi di produzione classici, che sia in termini di tempo di produzione o di complessità delle forme ottenibili o molti altri ancora. Va da sé che per molti l'AM rappresenti il futuro per quanto riguarda la produzione industriale.

Ogni tema trattato nella seguente tesi verrà analizzato, oltre che per le sue caratteristiche, anche per la sua storia. Infatti, risulta sempre fondamentale capire il percorso che ci ha condotto alle conoscenze attuali per poter continuare questo cammino in futuro.

Buona lettura

Antonio Aureli

CAPITOLO 1

CREEP: DEFINIZIONE E STORIA



1.1 Definizione

I materiali metallici il più delle volte sono sottoposti a sforzi a temperature molto alte. Quando il rapporto fra la temperatura di lavoro e quella di fusione supera la metà della temperatura di fusione stessa ($T/T_f > 0,5$) il metallo, se sottoposto ad uno sforzo anche inferiore allo snervamento, subisce una deformazione plastica progressiva nel tempo. Questa deformazione consiste in uno scorrimento viscoso, e muta le caratteristiche geometriche dell'eventuale pezzo in modo irreversibile. Il fenomeno appena descritto viene appunto definito *creep*. La causa del fenomeno del *creep* è da ricercarsi nella natura elasto-visco-plastica della risposta costitutiva di molte classi di materiali. Analizzando le 3 tipologie sopracitate, possiamo quindi avere:

- Deformazioni elastiche: compaiono con l'applicazione del carico e sono immediatamente recuperate quando il carico viene rimosso.
- Deformazioni viscosi: comparsa di deformazione a causa dell'applicazione della sollecitazione a velocità di deformazione proporzionale allo sforzo. La deformazione raggiunge il suo valore massimo solo dopo che lo sforzo lo ha già raggiunto e la deformazione non viene recuperata fino a quando lo sforzo non viene rimosso. Le deformazioni elastiche e viscosi possono prodursi contemporaneamente: viscoelasticità.
- Deformazioni plastiche: la deformazione si produce contemporaneamente all'applicazione dello sforzo e non svanisce con la sua rimozione.

Le deformazioni elastiche, viscosi e plastiche possono avvenire contemporaneamente: elasto-visco-plasticità.

In termini generali, con *creep* ci si riferisce ad una deformazione che dipende dal tempo e può comprendere deformazioni elastiche, viscosi e plastiche. Il *creep* è una caratteristica di tutti i metalli e le relative leghe, ma non solo.

1.2 Storia ed utilità

Negli anni si è visto che lo studio e la conoscenza del comportamento a *creep* di un determinato materiale sono parametri fondamentali per procedere alla progettazione in sicurezza di svariate apparecchiature o componenti di un impianto. Un chiaro esempio sono le pale di una turbina, che accompagna al

processo di scorrimento diversi riarrangiamenti microstrutturali tra cui il movimento delle dislocazioni, l'invecchiamento della microstruttura e la cavitazione del bordo di grano. Nel corso dei decenni precedenti, sono state eseguite molte indagini numeriche e sperimentali per migliorare la conoscenza del creep di strutture ad alta temperatura. Il fenomeno del creep nei metalli è studiato sin dall'inizio dell'inizio della seconda era industriale.

Per alcuni decenni si era pensato che fosse una prerogativa dei materiali «morbidi» (soft metals). Solo nel 1905-1910 con i lavori di Andrade [1] ed altri si è compreso che il fenomeno del creep si attiva in un materiale quando viene superata uno specifico valore della temperatura omologa:

$$T^* = \frac{T}{T_m}$$

Con T che indica la temperatura di esercizio e T_m che invece indica quella di fusione del materiale

Gli studi effettuati nel corso degli anni ci hanno permesso, quindi, non solo di definire le proprietà dei vari metalli sottoposti a scorrimento viscoso, ma anche di determinare i requisiti necessari al materiale per il corretto svolgimento di un determinato processo ove ci sia possibilità di creep. Riprendendo l'esempio precedente, vengono oggi definiti i requisiti USA per la progettazione turbine di potenza [1]:

- sforzo ammissibile pari allo sforzo che provoca un accumulo di deformazione dell'1% in 10.000 ore (per turbine a gas);
- sforzo ammissibile pari allo sforzo che provoca un accumulo di deformazione dell'1% in 100.000 ore (per turbine a vapore)

1.3 La prova di creep oggi

La risposta di un materiale viene, ad oggi, definita attraverso delle prove di creep. Il materiale viene sottoposto a prolungata trazione, o compressione, costante a temperatura costante. Durante la prova viene misurata la deformazione accumulata relativamente alla lunghezza iniziale del tratto utile del provino L_0 . La macchina che viene utilizzata è simile a quella usata per le prove di trazione. Il provino, di dimensioni normate e che può essere a sezione circolare o rettangolare, viene montato sugli appositi supporti e mediante l'applicazione degli opportuni pesi, lo sottoponiamo ad un conseguente stato tensionale. Se il provino è circolare la sua sezione dovrà essere almeno di 4 mm^2 mentre, se rettangolare, il rapporto tra il lato più lungo e quello più corto dovrà essere di 4:1 con il lato minore di almeno 2 mm [2]. La deformazione, che originariamente veniva misurata manualmente mediante prove di creep

interrotte, viene oggi continuamente misurata e registrata attraverso dei trasduttori di spostamento come gli LVDT estensimetrici. La differenza sostanziale con altre prove meccaniche, come la prova di trazione, è che la prova di creep viene effettuata a carico costante e non a velocità di deformazione costante; l'aumento di temperatura viene imposto al provino sfruttando il calore prodotto tramite un forno di riscaldamento tipicamente a resistenze a 3 zone, controllate separatamente da 3 termocoppie [3]. I dati ricavati dalla prova vengono automaticamente inviati ad un software di gestione dei dati, su un computer, in modo da essere memorizzati ed elaborati al fine di produrre i relativi grafici.

Tutti i test di creep vengono realizzati seguendo le normative di riferimento [1]:

- ISO/DIS 204. Materiali metallici – prova di scorrimento uniassiale in trazione – metodo di prova.
- BS EN 10291. Materiali metallici – prova di scorrimento uniassiale in tensione.
- BS 3500 Metodi per prove di creep e rottura dei metalli.
- ASTM E139. Conduzione di prove di scorrimento viscoso, rottura da scorrimento e rottura da sforzo di materiali metallici.
- BS EN ISO 899. Plastiche – determinazione del comportamento a creep.
- BS EN 761. Determinazione del fattore di creep delle materie plastiche termoindurenti rinforzate con vetro – condizioni asciutte.
- BS EN 1225. Determinazione del fattore di creep delle materie plastiche termoindurenti rinforzate con vetro – condizioni umide.

CAPITOLO 2

PROVE DI CREEP



2.1 La curva di creep

La prova di creep serve a valutare e determinare gli effetti della temperatura e della sollecitazione imposta al materiale metallico sulla velocità di deformazione. I set di prove su un materiale possono essere effettuati o a vari livelli di sforzo a parità di temperatura o al contrario, a diversi livelli di temperatura ma imprimendo la stessa sollecitazione.

Un parametro importante da valutare per ogni curva è la $\dot{\epsilon}$, cioè la velocità di deformazione:

$$\dot{\epsilon} = \frac{d\epsilon}{dt}$$

Possiamo quindi ricavare, per un generico materiale, la curva di creep, cioè l'andamento della deformazione in funzione del tempo:

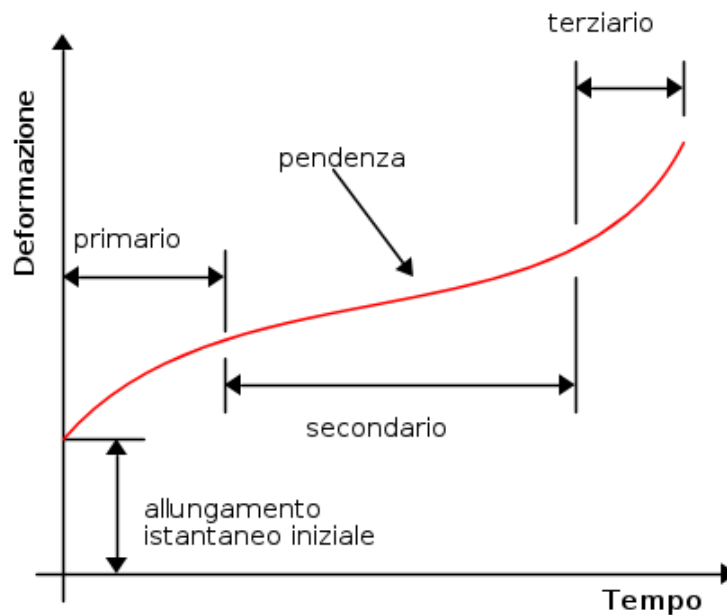


Fig. 2.1 Diagramma deformazione-tempo prova di creep [2]

Dopo un allungamento istantaneo iniziale, ϵ_0 , possiamo distinguere 3 diversi tratti della curva:

1. Creep primario o creep transitorio: $\dot{\epsilon}$ decrescente
2. Creep secondario o creep stazionario: $\dot{\epsilon}$ costante
3. Creep terziario: $\dot{\epsilon}$ crescente

La curva si interrompe in corrispondenza della rottura a creep, che definisce il tempo per cui si ha rottura per un assegnato livello di sforzo [2].

2.2 Sforzo vero e sforzo nominale

Anche se l'ideale sarebbe condurre test a sollecitazione costante, di solito la prova di creep si effettua in condizioni di carico costante per motivi di convenienza, praticità e semplicità. Al procedere della deformazione a creep lo sforzo effettivo, o vero, varia continuamente a causa della progressiva riduzione d'area con conseguente effetto sulla velocità di deformazione da creep:

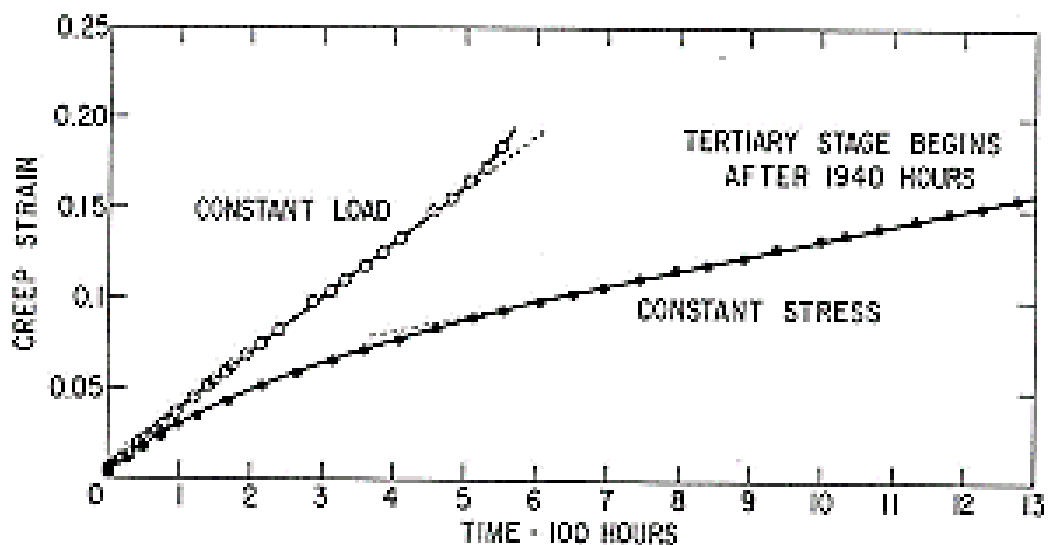


Fig. 2.2 Curve a carico costante ed a sforzo costante [1]

La curva a carico costante, quindi, può divergere da quella a sforzo costante fin da piccoli valori di deformazione. Se si assume valida l'ipotesi di costanza del volume plastico, lo sforzo vero in una prova a carico costante è dato da:

$$\sigma = \frac{P}{A} = \frac{P}{A^0} (1 + e) = \sigma_0 \exp(\epsilon)$$

Pertanto, in trazione, lo sforzo vero è sempre più grande di quello nominale mentre vale l'inverso per la compressione. Poiché il creep rate è fortemente dipendente dallo sforzo, sarebbe corretto studiare il comportamento a creep a sforzo costante. Considerando però l'applicazione reale, il componente sollecitato a creep nella sua vita di esercizio è principalmente prossimo al caso di carico costante, il che implica una che lo studio con queste condizioni non risulterà errato.

2.3 Calcolo resistenza a creep e legge di Baley-Norton

Eseguendo varie prove a parità di temperatura su un determinato materiale, possiamo valutare come la velocità di deformazione minima cambi a seconda

della sollecitazione usata nella prova. Lo studio di questo andamento risulterà infatti utile per verificare la resistenza a creep del materiale. Consideriamo a titolo di esempio l'acciaio inossidabile AISI 316 [2]: ogni prova definisce una coppia di valori $(\sigma; \dot{\epsilon}_{min})$ tramite le quali possiamo ottenere la curva isoterma che lega questi due valori; tracciando l'isoterma per 3 valori di temperatura (600°C, 700°C e 800°C) otterremo il grafico in fig. 2.4.

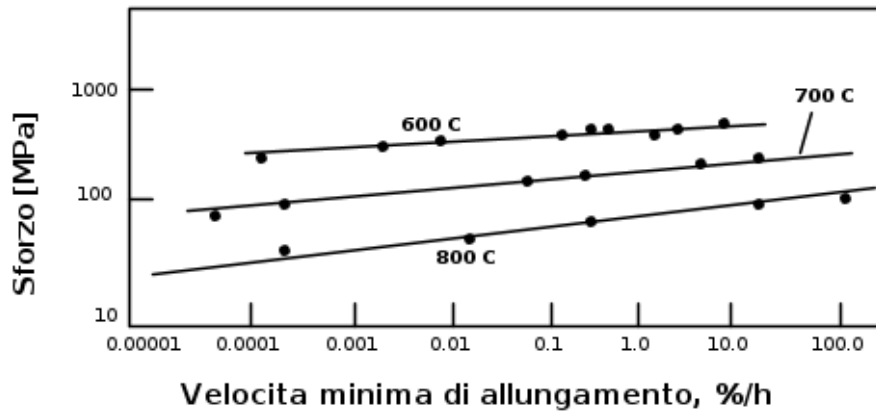


Fig 2.3 grafico sforzo-velocità minima di deformazione [2]

Il fenomeno del creep è fortemente influenzato da:

- Sforzo (σ)
- Temperatura (T)
- Microstruttura (Z)

Per poter descrivere il comportamento a creep in un materiale è necessario stabilire la relazione che lega questi tre parametri di influenza:

$$\epsilon = f(\sigma, T, t, Z) \qquad \dot{\epsilon} = f(\sigma, T, Z)$$

Sfruttiamo come ipotesi la separazione degli effetti:

$$\epsilon_c = F(\sigma)G(T)H(t)$$

Da tale ipotesi, possiamo ricavare la relazione tra i parametri ottenendo la **Legge di Baley-Norton**:

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n$$

La relazione appena descritta sarà valida per il regime secondario.

Possiamo applicare il logaritmo da entrambi i lati dell'uguaglianza, in modo da ottenere una funzione lineare:

$$\ln(\dot{\epsilon}_c) = \ln(A) + n \ln(\sigma)$$

Dove la costante A terrà conto dell'effetto della temperatura identificando una funzione A(T) [1][fig. 2.4].

Fonte: rielaborazione personale

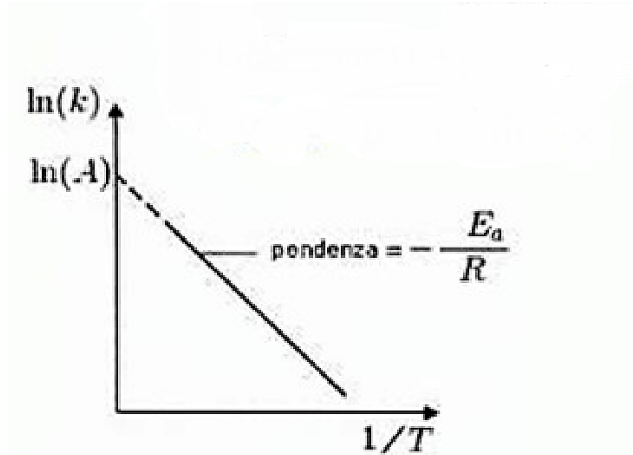


Fig. 2.4 Curva logaritmica A-1/T

Il valore di A viene riportato in funzione dell'inverso della temperatura T, espressa in kelvin. La si ricava tramite la **Relazione di Arrhenius:**

$$A = A_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

Q corrisponde all'energia di attivazione per il *creep*, cioè l'energia minima richiesta perché il processo possa avere luogo (o altrimenti altezza della barriera o salto potenziale da superare). L'energia di attivazione dipende dalla temperatura, in quanto a diverse temperature si attivano diversi meccanismi di deformazione (twinning, climb, diffusione). Pertanto, si parla di «energia di deformazione apparente». L'energia di attivazione dipende anche dallo sforzo in quanto c'è bisogno anche di uno sforzo meccanico per superare le barriere che si oppongono al moto dislocazionale:

$$Q = Q_0 - V(\sigma - \sigma_i)$$

Con V volume di attivazione (dipende dalla deformazione) e σ è lo sforzo interno: resistenza interna (*drag stress*) che deve essere superata per consentire la deformazione [1].

L'esponente a *creep* n dipende invece dallo sforzo e debolmente dalla temperatura:

$$\ln\left(\frac{\dot{\epsilon}_c}{\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)}\right) = \ln(A_0) + n \ln(\sigma)$$

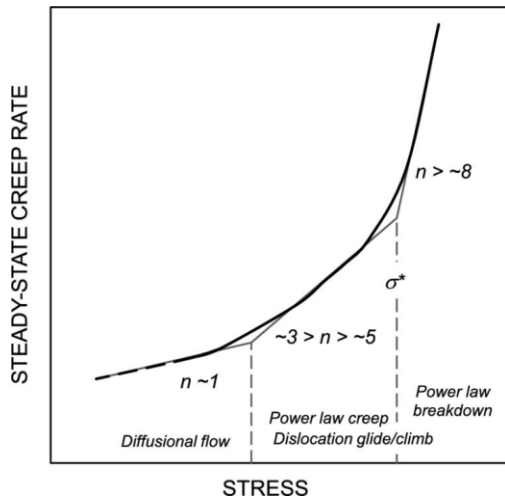


Fig 2.5 Dipendenza n da sforzo e temperatura [1]

- A bassi sforzi, $n=1$
- Sforzi intermedi: $n=3-5$
- Altri sforzi: $n=7-11$

A sforzi elevati si osserva un significativo incremento dell'esponente a creep. Questo regime si definisce: power-law breakdown.

Partendo dalla legge di Arrhenius si può predire la durata del materiale in funzione del tempo sfruttando il **parametro di Larson-Miller**. Il parametro verrà calcolato come [4]:

$$P_{LM} = T[\log(t_r) + C]$$

Dove:

- T è la temperatura in kelvin
- t_r è il tempo di creep a rottura
- C è una costante tipica del materiale (spesso approssimata a 20)

CAPITOLO 3

IL TITANIO E LE SUE LEGHE



3.1 Storia del titanio



Fig. 3.1 Titanio [6]

La prima osservazione di questo metallo è attribuita a William Gregor, pastore e studioso della mineralogia per passione [5]. Un giorno la sua attenzione venne catturata da alcune sabbie di un fiume che presentavano dei granuli nerastri attaccati su un minerale magnetico [6]. Dall'analisi di queste, notò la presenza di un materiale ai tempi sconosciuto a cui affida il nome di "menacinite" o "menachina". In realtà, tale materiale, consisteva in un ossido noto oggi come

"ilmenite" che rappresenta il 92% dell'estrazione di titanio [5]. Solo qualche anno dopo, nel 1795, Martin Heinrich Klaproth, famoso chimico tedesco a cui viene riconosciuta anche la scoperta dell'uranio [5], studiando un minerale noto come "schrol rosso", nota la presenza di un ossido ancora non classificato, battezzandolo con il nome che tutti oggi conosciamo: il titanio [6].

"Ogni volta che non è possibile trovare un nome per un nuovo fossile che indichi le sue proprietà peculiari e caratteristiche (in quale situazione mi trovo attualmente), penso sia meglio scegliere una denominazione del genere in quanto non significa nulla di per sé, e quindi non può dar luogo a eventuali idee errate. (come Lavoisier aveva suggerito) In conseguenza di ciò, come ho fatto nel caso dell'uranio, prenderò in prestito il nome di questa sostanza metallica dalla mitologia, e in particolare dai Titani, i primi figli della terra. Pertanto, chiamo questo nuovo genere metallico Titanium."

[cit. Martin Heinrich Klaproth [5]]

La difficoltà principale riscontrata da questo momento in poi era dovuta all'impossibilità di ricavare il metallo puro. Questo era dovuto alla forte tendenza del materiale a reagire con i gas presenti in atmosfera incluso l'ossigeno. Per quasi 100 anni ogni tentativo fallì finché, nel 1887, Lars Nilson e Otto Petterson riuscirono a raggiungere una purezza del 95% [5]. Il metodo fu poi perfezionato nel 1910 ad opera di Matthew A. Hunter sfruttando il sodio, e definendo il "Processo Hunter". Se pur funzionale, il metodo presentava elevati rischi a causa della natura esplosiva del processo. A causa di ciò il titanio rimase confinato nei laboratori senza entrare nella produzione industriale.

Solo nel 1940, William J. Kroll, chimico lussemburghese, migliorò il processo combinando il tetracloruro di titanio col calcio. Tutt'oggi il "processo Kroll" è la base per la maggior parte della produzione di titanio, il cui utilizzo resta limitato anche a causa del costo elevato [6].

3.2 Caratteristiche chimiche

Il titanio, Ti, è un elemento chimico dal peso atomico pari a 47.90 e numero atomico pari a 22. Questo metallo forma un rivestimento di ossido passivo e protettivo che gli conferisce resistenza alla corrosione quando esposto a temperature elevate in aria, mentre a temperatura ambiente resiste all'appannaggio. Il suo stato principale di ossidazione è 4+, anche se è possibile riscontrarlo negli stati 3+ e 2+ che sono meno stabili [7]. Il titanio è un metallo di transizione leggero, forte, brillante e resistente alla corrosione con un colore metallico bianco-argenteo. Dal punto di vista della struttura cristallina, il titanio ammette una



Fig. 3.2 Titanio tavola periodica [8]

trasformazione allotropica tramite la quale il reticolo cristallino passa da *esagonale compatto* (EC), a temperatura ambiente, a *cubico a corpo centrato* (CCC), a temperature elevate, che dipendono fortemente dalla composizione chimica specifica della lega. Tipicamente, per il titanio puro la struttura cristallografica esagonale compatta (o fase α) è mantenuta fino a 882°C, temperatura a cui viene convenzionalmente assegnato il nome di β -transus. A temperatura superiore la struttura stabile è quella cubica a corpo centrato (fase β), che si mantiene fino a 1670°C, valore che corrisponde al punto di fusione del titanio puro [8].

Nonostante non sia possibile trovare in natura il titanio puro, questo rappresenta il nono elemento più abbondante sulla terra (0,63% in massa) ed è presente nella maggior parte delle rocce eruttive ed in sedimenti che ne derivano. Il principale minerale estratto, l'ilmenite, ossido di ferro e titanio [9], si presenta in ampi depositi di sabbia in Australia occidentale, in Norvegia, nel Canada ed in Ucraina. I grandi depositi dell'America del Nord e del Sud Africa contribuiscono significativamente alle riserve mondiali di titanio. La produzione mondiale del metallo è di circa 90.000 tonnellate all'anno e quella del diossido di titanio, TiO₂, è pari 4,3 milioni di tonnellate all'anno [7].

Il titanio è un elemento presente anche all'interno del corpo umano e viene stimata un'assunzione giornaliera di 0,8 mg, la maggior parte della quale non verrà però assorbita. Risulta quindi un materiale non nocivo per il corpo umano che è in grado di sopportarlo anche in grandi quantità [7].

3.3 Caratteristiche fisiche

Il titanio è dotato di spiccate proprietà fisiche che lo rendono un materiale adatto al suo impiego in molti campi. Tra queste troviamo una bassa densità, 4.5 g/cm^3 , pari a circa la metà di quella degli acciai [8]. È dotato inoltre di una bassa conducibilità elettrica e termica, avendo coefficienti rispettivamente di 22 W/mk e $8.4 * 10^{-6} \text{ C}^{-1}$, inferiori sia agli acciai che all'alluminio [8].

Il titanio può essere passivato, fenomeno elettrochimico che consiste nella formazione di un sottile film sulla superficie del metallo [10], e quindi presenta un elevato grado di immunità agli attacchi di acidi minerali e cloruri [11].

Grazie ad un alto punto di fusione, pari a 1998 K ($1725 \text{ }^\circ \text{C}$), sarà in grado di sostenere elevate temperature [12]. La sua temperatura di fusione risulta infatti maggiore di circa 400°C rispetto all'acciaio e di 1000°C rispetto all'alluminio [8].

Il titanio ha un'ottima resistenza meccanica alla rottura ed allo snervamento, ovvero al raggiungimento di quel valore di tensione dopo il quale le deformazioni del materiale da elastiche, e quindi reversibili, diventano plastiche, e conseguentemente irreversibili anche una volta cessata la forza che le ha provocate.

È dotato di un modulo elastico di circa 115 GPa e un'eccellente resistenza alle varie forme di corrosione [8]. Quest'ultima proprietà, unita ad un'ottima biocompatibilità e alla sua resistenza meccanica rendono il titanio e le sue leghe utili in applicazioni chimiche e petrolchimiche, ambienti marini e applicazioni biomedicali.

Caratteristica non meno importante è anche la sua resistenza allo scorrimento viscoso (creep). Il titanio è dotato di un'ottima duttilità e si presta a lavorazioni di stampaggio a caldo. Per quanto riguarda le lavorazioni a freddo invece, avrà bassa formabilità tendendo a tornare alla forma iniziale [12].

In conclusione, le leghe di titanio rispetto a qualsiasi altro materiale, a parità di resistenza meccanica, presentano i valori più elevati di resistenza alla fatica, quel fenomeno che causa una progressiva degradazione di un materiale sottoposto nel tempo a carichi variabili, pur non avendo mai tali carichi superato la tensione di rottura, e che può portare alla rottura del materiale per cedimento improvviso.

3.4 Leghe di titanio

Come abbiamo visto, il titanio è un materiale dalle grandi proprietà grazie alla sua alta resistenza, tenacità, rigidità, basso peso specifico e grazie anche alla sua tendenza a passivarsi. Queste proprietà possono essere ulteriormente migliorate grazie all'alligazione [13], cioè tramite l'aggiunta di elementi che portano ad ottenere una sua lega.

Più in generale, una lega metallica, potrà distaccarsi in termini di proprietà dal metallo di partenza anche in modo netto. Questo perché l'aggiunta di un elemento estraneo, definito appunto alligante, potrà variare tutte le proprietà del materiale di base come ad esempio la resistenza, la duttilità, la conducibilità e così via. Oltre la pura aggiunta di elementi, le proprietà possono essere ulteriormente modificate sfruttando dei trattamenti termici, come la tempra. L'aggiunta di alliganti varierà anche la struttura cristallina e le relative temperature di transizione in proporzione alla percentuale dei componenti della lega. Questi comportamenti vengono classificati attraverso i diagrammi di stato come illustrato nella figura 3.3.

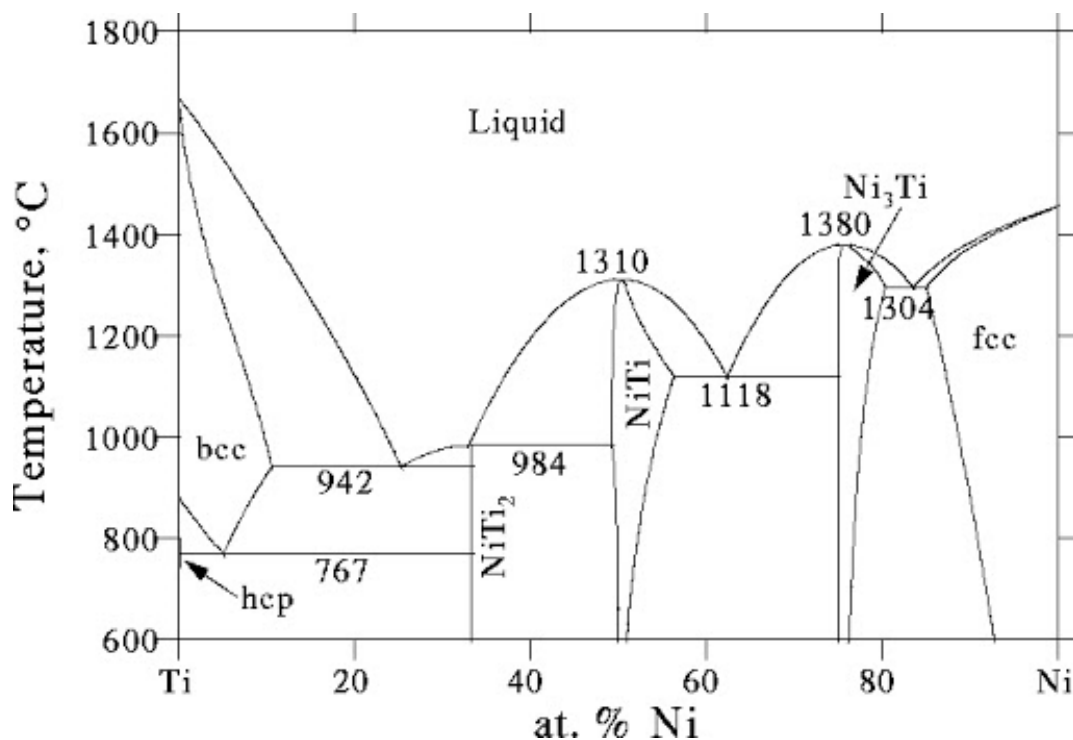


Fig. 3.3 Diagramma di fase Ti-Ni [14]

Di conseguenza, a causa delle diverse temperature che caratterizzano gli elementi costituenti la lega, in casi diversi da quello di una lega eutettica, il passaggio da una fase α ad una β , non avviene per una determinata temperatura ma per un ΔT che varia a seconda del tipo di lega. Possiamo quindi catalogare gli alliganti come α o β -stabilizzanti, ovvero distinguendoli in base gli effetti che hanno sulla temperatura di transizione [8].

Nel caso del titanio, potenti α -stabilizzanti sono rappresentati da Al, O, C ed N, che di conseguenza vanno ad innalzare la temperatura di transizione. Al contrario i β -stabilizzanti la abbassano, e tra questi possiamo trovare gli β -isomorfi (V, Mo, Nb, Ta) o gli β -eutettoidi (Mn, Fe, Cr, Co, Ni, Si, H), a seconda della forma del diagramma di stato binario a cui danno luogo con il titanio [8]. Gli effetti e le differenze sui diagrammi di stato sono illustrati in figura 3.4.

Ultimi elementi che possiamo trovare sono invece alliganti che hanno comportamento neutro, come ad esempio Sn e Zr.

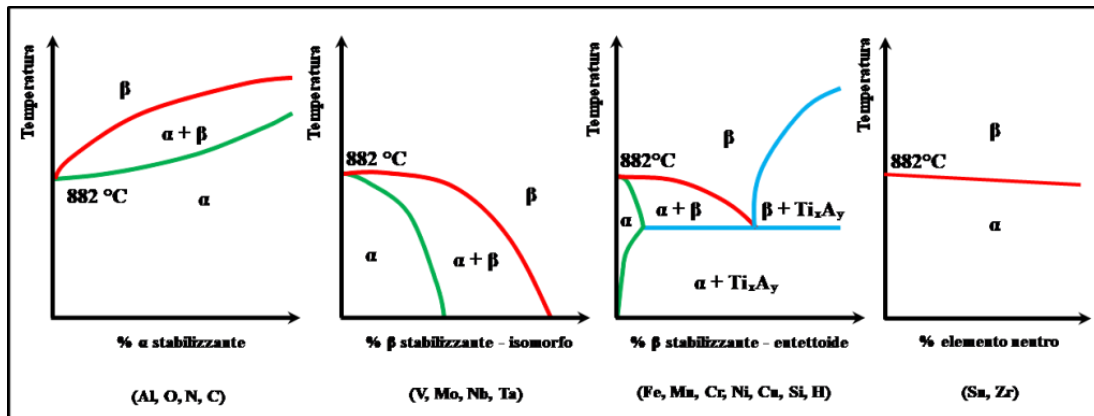


Fig.3.4 Esempi delle differenti tipologie di diagrammi di stato binari, in cui si evidenzia l'effetto dei principali elementi di lega sulla temperatura di transizione e sulla stabilità delle fasi α e β [8] È quindi facile notare come sarà possibile anche a parità di temperatura, come ad esempio quella ambiente, avere sia una fase che l'altra o anche un composto bifasico α - β .

Quello che però interessa principalmente, è la possibilità di ottenere materiali con delle proprietà specifiche desiderate. Ad esempio, tramite leghe di titanio, si potranno raggiungere resistenze meccaniche anche superiori ai 1200 MPa [8]. Per arrivare a questo scopo si può sfruttare l'aggiunta di molibdeno allo 0.4-0.6% o il nichel allo 0.7-0.9% [13]. Possiamo valutare l'andamento della resistenza specifica (intesa come limite di snervamento rapportato alla densità) al variare della temperatura per differenti tipi di leghe metalliche:

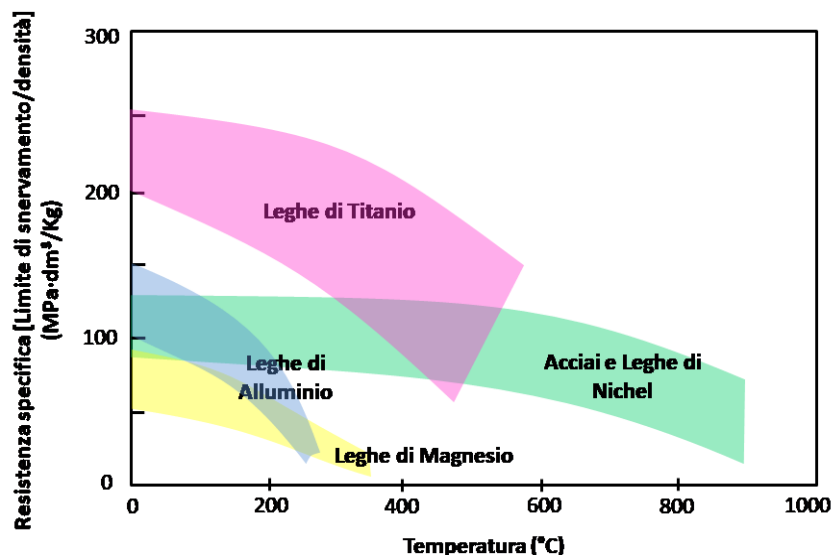


Fig. 3.5 Resistenza specifica in funzione della temperatura di esercizio delle leghe di titanio a confronto con altre tipologie di materiali metallici di comune utilizzo nell'industria [8]

Il titanio commercialmente puro viene classificato in gradi dall'1 al 4. Questa distinzione si basa in funzione del tenere di ferro, degli elementi interstiziali, ma

soprattutto in funzione delle percentuali di ossigeno. Il grado 1 infatti parte da una percentuale di 0.18% di ossigeno e, salendo di grado, sale fino al 0.40% che caratterizza il grado 4 [15]. Con queste percentuali varia anche il carico unitario di snervamento (da 170 MPa a 480 MPa) e l'allungamento a rottura (da 24% a 15%) [6]. Sfruttando aggiunte di palladio allo 0.20%, che gli conferisce resistenza ad erosione, otterremo i gradi 7 e 11, mentre con aggiunte di 0.1% di rutenio, che darà lo stesso effetto, si ottiene il grado 26 e 27 [15]. Un elenco delle tipologie di titanio e le sue leghe raggruppate per famiglie può essere visto nella figura 3.6.

Nome Comune	Composizione (%)	β -Transus (°C)
Leghe α e titanio commercialmente puro		
Grado 1	CP-Ti (0,2 Fe – 0,18 O)	890
Grado 2	CP-Ti (0,3 Fe – 0,25 O)	915
Grado 3	CP-Ti (0,3 Fe – 0,35 O)	920
Grado 4	CP-Ti (0,5 Fe – 0,40 O)	950
Grado 7	Ti-0,2Pd	915
Grado 12	Ti-0,3Mo-0,76Ni	880
Ti-5-2,5 / Grado 6	Ti-5Al-2,5Sn	1040
Ti-3-2,5 / Grado 9	Ti-3Al-2.5V	935
Leghe quasi α		
Ti-8-1-1	Ti-8Al-1V-1Mo	1040
IMI 685	Ti-6Al-5Zr-0,5Mo-0,25Si	1020
Ti-6-2-4-2	Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0,1Si	995
IMI 834	Ti-5,8Al-4Sn-3,5Zr-0,5Mo-0,7Nb-0,35Si-0,06C	1045
Leghe $\alpha + \beta$		
Ti-6-4 (0.20 max O) / Grado 5	Ti-6Al-4V	995
Ti-6-4 ELI (0.13 max O) / Grado 23	Ti-6Al-4V	975
Ti-662	Ti-6Al-6V-2Sn	945
IMI 550	Ti-4Al-2Sn-4Mo-0,5Si	975
Ti-6-2-4-6	Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo	935
Leghe quasi β		
β -CEZ	Ti-5Al-2Sn-2Cr-4Mo-4Zr-1Fe	890
Ti-5553	Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr	855 - 870
TMMA	Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn	-
Ti-10-2-3	Ti-10V-2Fe-3Al	790 - 805
-	Ti-35Nb-5Ta-7Zr	-
Leghe β		
-	Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr	-
-	Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn	750 - 770
Beta 21S	Ti-15Mo-3Al-3Nb-0,2Si	795 - 805
Beta C	Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr	715- 740
-	Ti-12Mo-6Zr-2Fe	-
B120 VCA	Ti-13V-11Cr-3Al	650
Alloy C ⁽¹⁾	Ti-35V-15Cr	-

(1) E' l'unica tra le leghe riportate appartenente al sottogruppo delle leghe β -stabili, con un valore di Molibdeno Equivalente pari a 47,5

Fig. 3.6 Elenco delle principali tipologie di titanio commercialmente puro e delle leghe di titanio di interesse industriale raggruppate per famiglia [15].

3.5 Impieghi del titanio

Grazie alle sue notevoli proprietà, il “wonder metal”, come viene definito il titanio, è ampiamente usato in moltissimi campi. Primo su tutti, sia per volume di utilizzo che a livello temporale, è il settore aerospaziale. Le leghe di titanio, con delle piccole percentuali di alluminio, ferro, molibdeno e vanadio, sono state sfruttate per sostituire l'acciaio inossidabile nella costruzione di parti critiche riducendo fino al 50% il loro peso. Unico limite di utilizzo, in questo campo come in altri, è l'elevato costo riferito alla produzione, sia per la sua riduzione che per la sua lavorazione. Infatti, le sue proprietà meccaniche elevate che lo rendono ideale lo rendono allo stesso tempo poco lavorabile [16].

Il titanio trova largo impiego anche in campo biomedico dove viene utilizzato per ottenere valvole cardiache, pacemaker, impianti dentali, protesi (fig.3.7) [17]. A renderlo così importante per questo settore non è solo la sua natura meccanica ma anche la sua mancanza di nocività nei riguardi del corpo umano, che potrà sopportarne anche elevate quantità [7]. Gli studi dell'EFSA (autorità europea per la sicurezza alimentare), effettuati su questo materiale non portano all'associazione con effetti nocivi, seppur si necessitano nuovi approfondimenti per definire un suo limite di ingestione [6].

Altro diffuso utilizzo del titanio è come pigmento bianco nelle pitture esterne essendo chimicamente inerte, resistente ai raggi UV ed ha un elevato potere coprente. Viene anche utilizzato come colorante nell'industria alimentare ritrovandosi in caramelle, snack, dolci, dolcificanti artificiali ed altri. Infine, possiamo riscontrare un suo impiego anche in prodotti cosmetici come creme per il corpo e prodotti per il make-up. Un così diffuso utilizzo del TiO_2 è motivato dalla brillantezza che l'aggiunta di questo conferisce ai prodotti.



Fig. 3.7 Protesi all'anca con stelo in titanio [18]

3.6 La lega Ti6Al4V

La composizione chimica di questa lega è caratterizzata dalla presenza dell'alluminio, tra 5.50 e 6.75 %, e del vanadio, tra il 3.50 e il 4.50 %, ma si trovano anche tracce di Fe, O, N, C e H [19]. Corrisponde alla lega più utilizzata fra quelle di titanio, arrivando a coprire il 50% della produzione di questo metallo. Il settore delle protesi ne sfrutta il 3% ed altre piccole percentuali appartengono all'industria automobilistica e alla produzione di attrezzatura sportiva, ma il suo maggior impiego, corrispondente a più dell'80%, lo si trova nell'industria aerospaziale [20]. Viene utilizzato nelle cellule dei velivoli per componenti strutturali, come bulloni o binari dei sedili, e nei motori soprattutto per pale di compressori [19]. Esiste anche una sua versione a basso contenuto di elementi interstiziali (carbonio, idrogeno, ossigeno e azoto): il Ti6Al4V-ELI (Extra Low Interstitial), noto anche come "titanio grado 23", che sarà sì più fragile e con un minore allungamento a rottura ma presenta migliori proprietà in termini di duttilità e tenacità [21].



Fig. 3.8 F-22 con telaio al 42% in lega di titanio [16]

Il Ti6Al4V è una lega α - β dove l'elemento α -stabilizzante è rappresentato dall'alluminio (oltre che da elementi interstiziali come ossigeno, azoto e carbonio), mentre il β -stabilizzante sarà il vanadio. Il primo conferisce al materiale eccellenti proprietà ad alta temperatura, mentre il secondo permette trattamenti di solubilizzazione seguiti da tempra ed invecchiamento [15,16]. Il materiale può essere sottoposto anche a processi di ricottura per ottenere una microstruttura equiassiale e quindi isotropa, ma con solubilizzazione-tempra si ottengono caratteristiche meccaniche migliori di oltre il 35%.

Il processo di solubilizzazione viene svolto in atmosfera protettiva dove si sfruttano gas nobili come l'argon per evitare fenomeni di ossidazione superficiale. I tempi che caratterizzano le varie fasi di questo processo saranno un importantissimo elemento per una sua corretta esecuzione. In primo luogo, per quanto riguarda la velocità di passaggio dal forno di riscaldamento al mezzo refrigerante: il tempo impiegato non dovrà superare i 6-10 secondi altrimenti si arriva ad un decadimento delle proprietà meccaniche.

Altro ruolo molto importante viene giocato dalla velocità di raffreddamento che, sempre per una corretta esecuzione, richiede un gradiente superiore agli 800°C/min. A seguito della solubilizzazione viene svolto il processo di

invecchiamento, che permette di ottenere un materiale indurito per precipitazione. La temperatura di invecchiamento va tipicamente dai 450°C ai 650°C con un tempo variabile tra le 4 e le 8 ore.

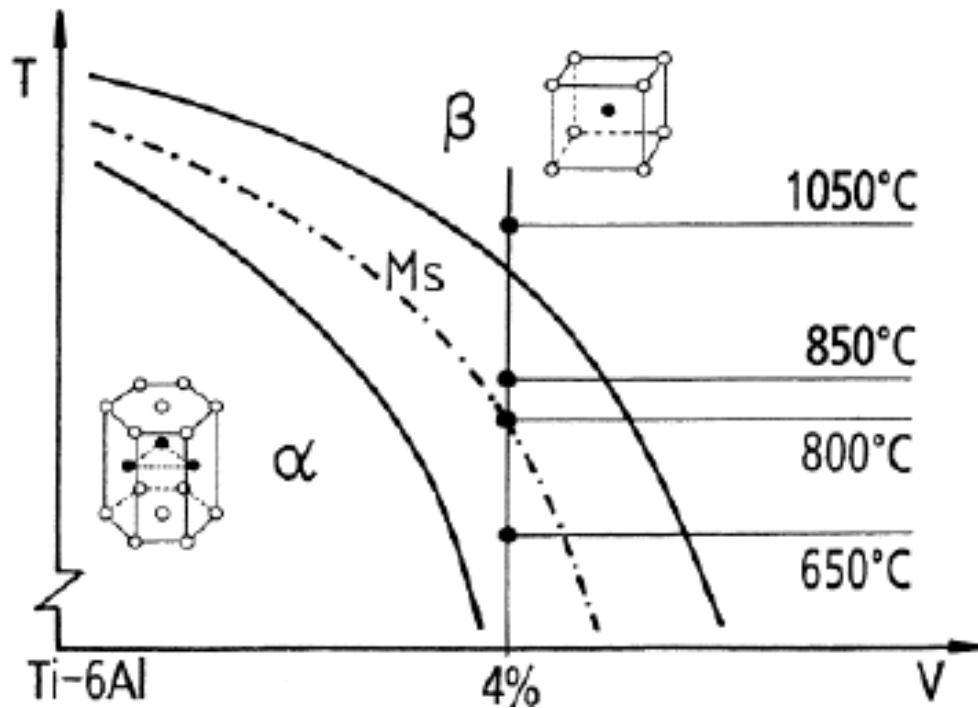


Fig. 3.9 Diagramma di fase Ti-6Al-4V [22]

3.7 Diffusione del Ti6Al4V nell'Additive Manufacturing

Il titanio è un materiale ideale da utilizzare per la produzione tramite manifattura additiva. Anche la sua lega di maggior utilizzo Ti6Al4V, quindi, sarà ampiamente usata attraverso queste tecnologie. La stampa del titanio grado 5 però corrisponde ad un metodo di produzione che originerà un materiale con caratteristiche che possono più o meno discostarsi da quelle che si avrebbero nel caso di metodo di produzione classica, come ad esempio tramite la forgiatura. Anche all'interno del mondo dell'AM si possono ottenere risultati variabili a seconda del tipo di tecnologie di stampa che verranno impiegate.

Le prime differenze si possono riscontrare nella microstruttura. Sfruttando tecnologie che si basano sull'utilizzo di laser per solidificare il componente si ottengono processi caratterizzati da rapidi raffreddamenti che favoriscono la formazione di martensite α, la quale rende il materiale più resistente e con bassa duttilità [23]. È da considerarsi però che la solidificazione di questi processi è una solidificazione fortemente orientata, con direzione di raffreddamento parallela

alla direzione di costruzione. Questo implica che i grani hanno una microstruttura colonnare e quindi proprietà anisotrope, cioè con proprietà che differiscono tra la direzione di costruzione e le altre direzioni [24]. Sfruttando invece tecnologie che impiegano fasci di elettroni si favorisce la presenza di fase β a causa di un lento raffreddamento, invertendo sostanzialmente le proprietà: bassa resistenza ed alta duttilità [23].

Sotto ponendo i vari provini a trazione si possono riscontrare ancora una volta proprietà diverse a seconda della tecnologia indicata, come si vede in figura 3.10. Si può quindi affermare che i pezzi stampati originano una resistenza simile o superiore rispetto al caso di forgiatura.

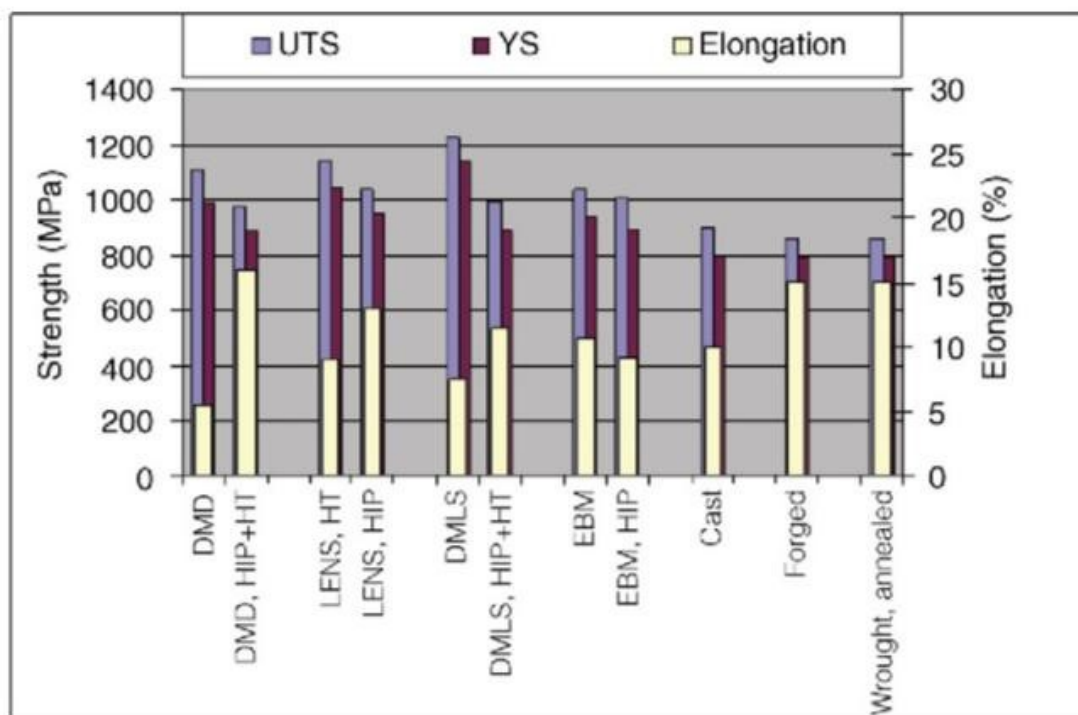


Fig. 3.10 Confronto tensioni di materiali ottenuti tramite varie tecnologie [23]

Vi sono tutt'oggi numerosi studi che puntano ad analizzare, catalogare e confrontare i vari comportamenti dei materiali stampati 3D, come anche questo stesso elaborato.

CAPITOLO 4

ADDITIVE MANUFACTURING



4.1 Nascita dell'additive manufacturing

L'additive manufacturing rappresenta un processo di produzione innovativo che nel corso degli anni, grazie anche ad un suo continuo sviluppo, sta entrando sempre di più nel mondo dell'industria manifatturiera. Si basa su un processo concettualmente opposto al classico metodo di produzione che vede lo sviluppo delle geometrie desiderate attraverso la rimozione di materiale, in questo caso, infatti, sarà l'aggiunta del materiale, strato su strato, ad originare il componente 3D. Seppur l'AM stia vivendo il suo periodo di massimo sviluppo solo da tempi recenti, le sue origini sono identificabili a più di 50 anni fa.

Il primo tentativo di produzione riconducibile alla stampa 3D avviene a fine anni '60, presso il Battelle Memorial Institute, a Columbus, Ohio [25]. La vera nascita però, ovvero il primo brevetto storico legato a questa tecnologia, risale al 1984 e fu presentato da Chuck Hull. Fece quindi la sua comparsa la SLA (stereolitografia), basata sullo stampaggio "layer by layer" attraverso una sorgente di luce in una vasca di resina [26].



Charles Hull

Pochi anni dopo, nel 1986, viene presentato il secondo brevetto a cura di Michael Feygin, che introduce la LOM (Laminated Object Modeling) [25], che sfrutta la sovrapposizione di lamine o fogli solidi l'uno su l'altro incollandoli fra di loro.



Carl Deckard

Nel 1989 sarà invece l'inventore statunitense Carl Deckard a presentare il terzo brevetto storico per la SLS (Selective Laser Sintering) [26] che per la prima volta permetteva di lavorare con i metalli, a partire da polveri. Tecnologia che più tardi evolverà nella DMLS (Direct Metal Laser Sintering) e nella SLM (Selective Laser Melting).

Importante da citare è anche il brevetto riferito all'invenzione della FDM (Fused Deposition



Scott Crump

Fig 4.1 Charles Hull, Carl Deckard e Scott Crump

Modeling) da parte di Scott Crump, che sfrutta il passaggio in un ugello di filamenti di polimeri scaldati attraverso delle resistenze [26]. A partire da questo concetto si sono poi sviluppate le moderne tecniche di DED (Direct Energy Deposition), le quali si basano sulla deposizione diretta di materiale ove necessario; in questa tecnica il materiale, sotto forma di polvere o filamento (metallico/polimerico) viene fuso, all'uscita dalla testa di estrusione, mediante sorgenti laser.

Il mondo dell'*additive* è in continuo sviluppo, ed anche negli ultimi anni sono state studiate ed introdotte un gran numero di tecnologie volte a migliorare le prestazioni in termini di velocità, costi e proprietà del pezzo finito, ma anche per quanto riguarda la possibilità di utilizzare la stampa 3D con un pacchetto sempre più ampio di materiali.

4.2 Cos'è e come funziona

Come già introdotto nel capitolo precedente, l'*additive manufacturing* o manifattura additiva, è un metodo di produzione che sfrutta la creazione di un oggetto 3D finito attraverso la sua progressiva stratificazione.

Come accade anche nei metodi tradizionali, il processo parte dalla progettazione del componente, e quindi dalla definizione di quelle che saranno le geometrie che lo caratterizzano, i materiali e le proprietà che dovrà avere. Questo primo passo viene svolto attraverso i software di CAD (Computer Aided Drafting), che permettono di ottenere il modello tridimensionale del componente desiderato. Per poter essere processato dai macchinari di stampa 3D, il file di progetto viene convertito in formato STL, utile alla stratificazione di questo mediante elaborazione software [26]. Gli strati ottenuti andranno, in seguito, a corrispondere con i layer richiesti alla tecnologia di stampa; mediante software appositi si studia la stampabilità del componente e se ne progettano i supporti necessari ad evitare che durante le fasi di stampa e di solidificazione del



Fig. 4.2 Processo di AM [26]

componente questo collassi su sé stesso. Si può a questo punto procedere con la stampa effettiva del componente inviando il file STL generato direttamente al macchinario. Conclusa la fase di stampaggio, oltre ad ottenere il pezzo finito, in alcuni casi, è possibile recuperare quello che è il materiale in eccesso che non è stato sfruttato per la produzione, e di riciclarlo per le future stampe.

La produzione per additive manufacturing può essere seguita da ulteriori lavorazioni. Tra queste possiamo trovare:

1. Rimozione dei supporti:

i supporti servono per sorreggere il componente fino alla sua solidificazione, specialmente in presenza di sottosquadri o parti a sbalzo ed è sempre necessario stampare un layer di supporto sulla piastra base di stampa per facilitarne poi il distacco. Da questo, quindi, deriva la necessità di una loro rimozione per ultimare la produzione. La rimozione può essere fatta in svariati modi, primi tra tutti mediante azione meccanica e/o elettrochimica.

2. Trattamenti superficiali:

con molte delle tecnologie di stampa attuali, i singoli strati di produzione saranno visibili sul pezzo finito, rendendo quindi la superficie del pezzo ruvida. La qualità superficiale viene migliorata attraverso processi come la verniciatura, pallinatura o, in particolare, con la sabbiatura, dove sfruttando un getto ad alta pressione di sabbia si asporta per urto e abrasione il materiale incrostante [27].

3. Integrazione additiva:

consiste cioè all'integrazione a valle della produzione additiva di ulteriori lavorazioni alle macchine CNC (macchine a controllo numerico) come, ad esempio, con processi di filettatura o alesatura [28].

4.3 Tecnologie di additive manufacturing

Quando si parla di additive manufacturing nel gergo comune si fa riferimento ad una qualsiasi tipologia di stampa 3D. Nella realtà manifatturiera però è importante distinguere le svariate tipologie di macchine ad oggi esistenti. Queste differiscono per materiali utilizzabili, risultati ottenibili, ma soprattutto, per processo di stampa vero e proprio. Una classificazione dei vari modelli di manifattura additiva a cui si fa riferimento è quella stilata dall' ASTM (American

Society for Testing and Materials) nel 2010, attraverso la normativa "ASTM F42 - Additive Manufacturing" che identifica 7 diverse categorie:

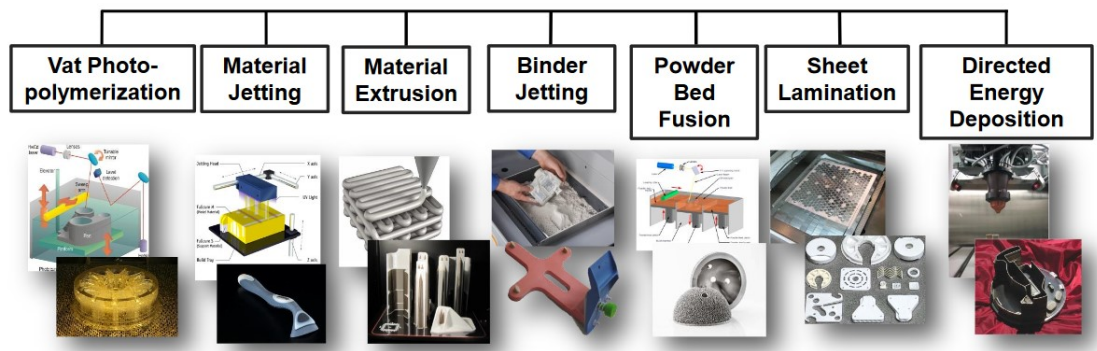


Fig 4.3 Sette processi di produzione additiva secondo ASTM committee F42 on AM [29]

1. Vat Polymerization:

A far parte di questa categoria tecnologica di stampa 3D sono la SLA (stereolitografia), il DLP (Digital Light Processing) e la LCD (Liquid Crystal Display). Tutti questi macchinari sfruttano la resina fotopolimerica contenuta in una vasca, che verrà solidificata strato dopo strato in modo diverso per i singoli processi. I principali vantaggi legati all'utilizzo del Vat Polymerization consistono nelle definizioni superficiali ottenibili, oltre che ai grandi volumi di produzione realizzabili in tempi brevi [30].

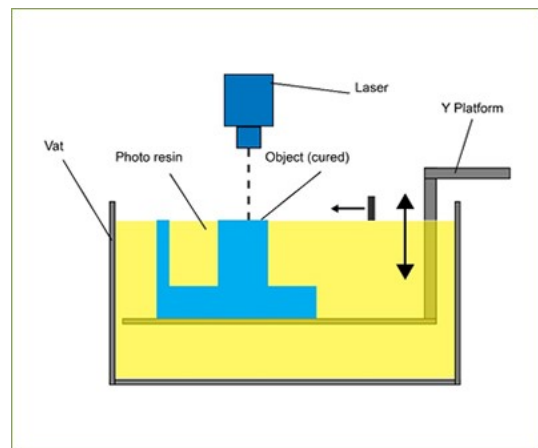


Fig. 4.4 Processo di fotopolimerizzazione [32]

2. Material Jetting:

Sfruttano un principio molto simile alle comuni stampanti ad inchiostro, depositando gocce di materiale per formare mano a mano i singoli strati. Le tecnologie che sfruttano il getto di materiale sono: Tecnologia PolyJet, NanoParticle Jetting (NPJ) e Drop-On Demand (DOD) [31]. I singoli strati depositati vengono

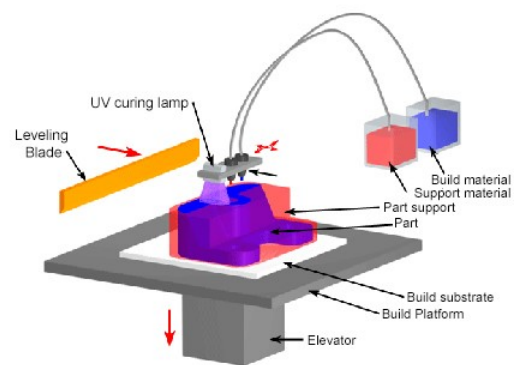


Fig. 4.5 AM per getto di materiale [32]

polimerizzato o induriti attraverso l'utilizzo di luce ultravioletta (UV). Il limite di questa categoria viene marcato dalla poca variabilità di materiali utilizzabili, in quanto saranno pochi quelli con la capacità di formare gocce [32].

3. Binder Jetting:

Tra le tecnologie citate finora, è la prima che sfrutta materia prima in polvere, che può essere di metalli, sabbia, ceramiche o materiali compositi [33]. Il pezzo viene ricavato attraverso un processo ciclico: depositato il primo strato di polvere sul piano di stampa, viene depositato il legante attraverso una testina mobile; solidificato il primo layer, il piano di stampa, anch'esso mobile si abbassa per permettere la deposizione del nuovo strato di polvere e ricominciare il ciclo da capo fino ad ottenere il componente finito. A valle del processo di stampa sarà possibile recuperare la polvere non solidificata dal legante, permettendo anche un suo riutilizzo in una lavorazione successiva. Il processo non permette di ottenere finiture superficiali ottime ma viene ugualmente utilizzato in campo industriale data la possibilità di utilizzare colori sull'agente legante [34].

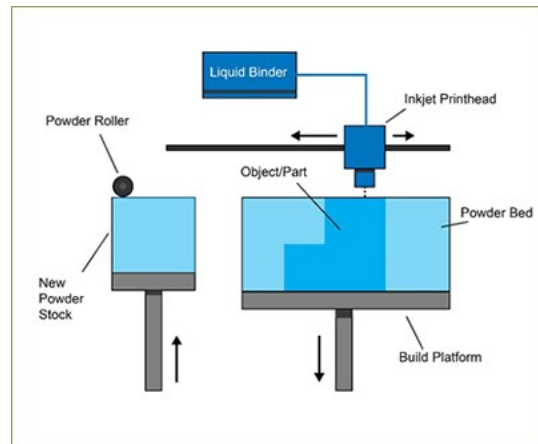


Fig. 4.6 AM per getto di materiale [32]

4. Material Extrusion:

Il sistema di stampa 3D basato sull'estrusione di materiale vede la luce grazie Scott Crump, che crea l'FDM (Fused Deposition Modelling) [26]. Negli anni si sono sviluppate anche altre tecnologie che sfruttano questo principio, come avviene ad esempio con la FFF (Fused Filament Fabrication) a cura di RepRap [35]. Nel primo modello, l'FDM, una ghiera metallica porta un filamento ad un ugello riscaldato al

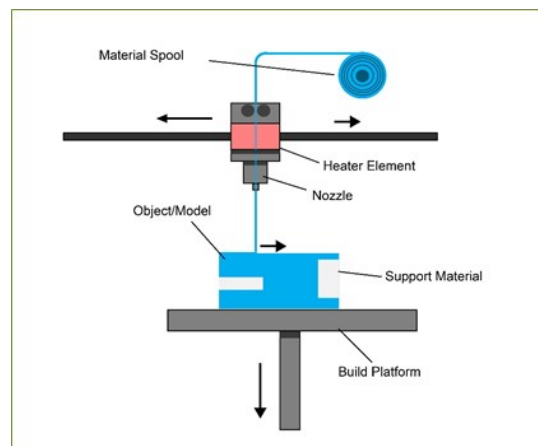


Fig. 4.7 AM per estrusione di materiale [32]

fine di fondere il materiale. Tale ugello è mobile e può muoversi in tutte le direzioni del piano di stampa. Completato il primo strato in modo opportuno, sarà il piano di stampa stesso a muoversi in senso verticale, verso l'alto o verso il basso, per permettere all'ugello di ricominciare il processo di estrusione per il layer successivo [34]. I vantaggi principali legati all'utilizzo di questa tecnologia sono la vasta gamma di materiali utilizzabili, bassi costi (iniziali e di esercizio) e, per piccoli volumi di produzione, anche un vantaggio in termini di tempo. Di contro però vi è la bassa finitura superficiale, la necessità in alcuni casi di ricorrere all'uso di supporti e materiali di stampa tipicamente tossici [35].

5. Powder Bed Fusion:

Racchiude una vasta gamma di tecnologie tra cui: SLS (Selective Laser Sintering), SLM (Selective Laser Melting), DMLS (Direct Metal Laser Sintering) ed EBM (Electron Beam Melting). Queste tecnologie sfruttano un letto di polvere, distribuito uniformemente attraverso un rullo o una lama, sinterizzato attraverso un raggio laser o di elettroni [32]. Lo spessore dello strato di polvere dipende dalla tecnologia specifica che si utilizza e dalla qualità della polvere metallica utilizzata, ma tipicamente è compreso tra 25 e 100 μm [36]. La PBF permette di risparmiare materiale (favorendone il recupero della polvere non coinvolta nella zona di azione del laser) e buona personalizzazione del prodotto, ma necessita di lavorazioni successive per migliorarne la finitura superficiale.

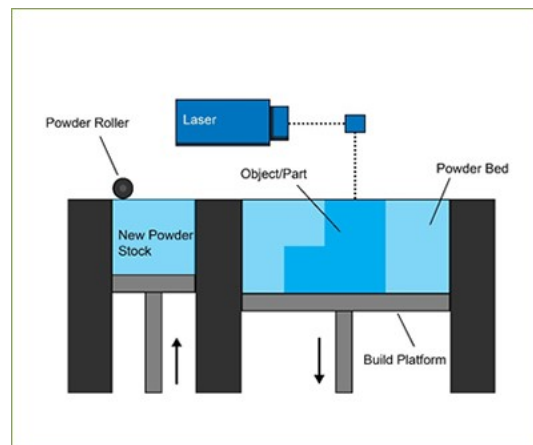


Fig. 4.8 AM per fusione di un letto di polvere

6. Sheet Lamination:

La sheet Lamination può essere vista come una forma di produzione manifatturiera ibrida in quanto spesso viene combinata all'utilizzo di macchine utensili. I fogli solidi, precedentemente ottenuti, vengono saldati fra di loro attraverso laser o sorgenti di elettroni per poi apportare il nuovo

strato di materiale [34]. La definizione superficiale del pezzo finito è strettamente legata alle dimensioni delle lamine di partenza. Ultimato il processo di stampa con metodi di questa categoria, come il LOM (Laminated Object Manufacturing), le geometrie possono essere ridefinite attraverso l'impiego, ad esempio, di utensili per foratura [37]. Questo metodo viene utilizzato non solo per la produzione, ma anche per processi di riparazione o aggiunta di particolari. Grazie a questa sua duttilità viene utilizzato in molti settori come quelli navali ed aeronautici [34].

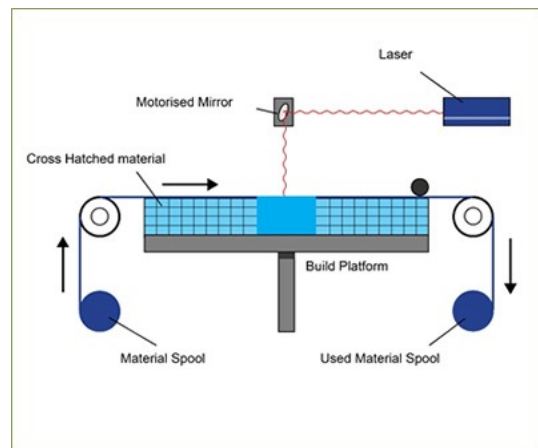


Fig. 4.9 AM per sheet lamination [32]

7. Direct Energy Deposition

La DED è una tipologia di stampa 3D molto complessa e tecnologicamente molto avanzata. La materia prima che viene sfruttata ai fini della produzione può essere sottoforma di polvere o filo. Un ugello mobile si occupa della deposizione del materiale che, ancora prima di entrare a contatto con la forma su cui apporre materiale, viene surriscaldato attraverso un raggio laser o elettronico [32]. L'intero processo si svolge all'interno di una camera ermetica contenente gas inerte in modo da impedire l'ossidazione del metallo in fusione [38]. Si può sfruttare questo processo per riparazioni o aggiunta di particolari su pezzi già esistenti, o per la generazione ex-novo di componenti. La principale peculiarità delle DED risiede nella estrema mobilità dell'ugello grazie a macchina a 4 o 5 assi [32]. Utilizza una buona gamma di metalli e leghe e descrive un processo molto rapido che origina componenti dalle alte proprietà. Di contro, come nella maggior parte di queste tecnologie, si ha la bassa finitura superficiale ottenibile.

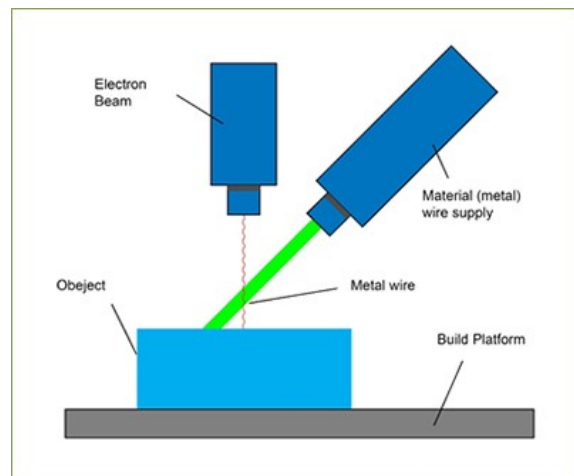


Fig. 4.10 AM per deposizione diretta di energia [32]

8. Hybrid Manufacturing

Lo sviluppo recente di questo nuovo modo di interpretare il mondo manifatturiero ha portato alla nascita dell'Hybrid Manufacturing. L'ultima frontiera della produzione industriale vede cioè i nuovi metodi di costruzione dell'AM combinarsi con quelle che sono le tradizionali lavorazioni alle macchine utensili (Fig. 4.11). Non esiste ancora una catalogazione di queste tecnologie, ma possiamo sostanzialmente dividerle in due gruppi. Il primo gruppo di appartenenza vede la combinazione in sequenza di metodi additivi e sottrattivi, ovvero, il pezzo prenderà man mano forma dalla stampa 3D per poi, a fine stampa, proseguire con l'aggiunta di particolari o migliorie geometriche attraverso lavorazioni utensili nei punti che ne necessitano. Nel secondo gruppo di Hybrid Manufacturing si identifica invece un processo di lavoro alternato tra le 2 tecnologie: mentre nel primo caso il pezzo viene lavorato dagli utensili solo a fine stampa, in questo caso si ha un alternarsi continuo fino a fine processo [39]. Non tutte le 7 tecnologie viste precedentemente sono adatte alla combinazione ibrida. La tecnologia maggiormente sfruttata a questo scopo attualmente è la DED. I materiali utilizzabili dipendono dalla tecnologia utilizzata, tra questi si trovano cromo, cobalto, rame, alluminio e varie tipologie di acciaio. I vantaggi di questo sistema di produzione, sintetizzati in figura 4.12, derivano dalla combinazione dei punti di forza della lavorazione alle macchine utensili con quelli della manifattura additiva.



Fig. 4.11 Combinazione di DED e fresatura CNC (macchine a controllo numerico) [39]

Vantaggi Hybrid Manufacturing

Additive manufacturing

- Riduzione dei materiali di scarto
- Rapidità di prototipazione e personalizzazione
- Libertà geometrica, possibilità di stampare componenti premontati
- Materiali utilizzabili

Macchine utensili

- Ripetibilità
- Precisione, possibilità di accoppiamenti tollerati
- Finitura Superficiale
- Alti livelli di produzione

*Fonte: Rielaborazione personale
Fig. 4.12 Vantaggi dell'Hybrid Manufacturing*

4.4 Materiali e relative applicazioni

Con l'aumento delle tecnologie a disposizione cresce automaticamente il numero di materiali con cui è possibile produrre per stampa 3D. Tutt'oggi, la possibilità di usare sempre una maggior varietà di materia prima rappresenta uno dei traguardi più importanti da raggiungere nel campo dell'additive manufacturing per sviluppare ulteriormente le possibilità di produzione [30]. Le categorie da materiali attualmente utilizzabili sono svariate:

- Poliammidi: tra questi si può identificare il nylon, dotato di ottime proprietà meccaniche e capace di saldarsi su se stesso permette di originare pezzi in cui i singoli strati saranno poco marcati [30]. In particolare, il più usato è il Nylon 12 (PA12 - uno dei polimeri del nylon) con il quali otteniamo oggetti resistenti, flessibili e duraturi [40]. Unico limite è rappresentato dalla necessità di lavorare ad alte temperature, anche superiori ai 250°C [30].
- Resine: le resine artificiali sono miscele di composti tipicamente derivanti da petrolio, metano e carbon fossile [41]. Vengono utilizzate in processi come la SLA che permette la loro solidificazione attraverso l'impegno di raggi laser UV [40]. Il principale vantaggio che offre questo materiale risiede nella possibilità di ottenere, indipendentemente dal volume del pezzo in produzione, delle elevate finiture superficiali.

- **Materiali termoplastici:** in questa categoria vi sono una vastissima quantità di materiali. Tra i più importanti si trova il PLA (acido polilattico), che presenta vantaggi soprattutto in campo economico grazie al suo basso costo e ad una temperatura di fusione bassa (con ulteriore risparmio sull'energia) [30]. Il materiale è di origine vegetale e biodegradabile, caratteristiche tali da renderlo anche eco-friendly. Altro materiale termoplastico molto importante è l'ABS (acrilonitrile-butadiene-stirene) dotato di ottima resistenza meccanica ed al calore. Presenta una durata maggiore del PLA ma è più soggetto ad effetti di ritiro. La principale tecnologia di impiego di entrambi è l'FDM [40]. Altri materiali appartenenti a questa categoria sono il PET (polietilentereftalato), il PC (policarbonato) o il PCL (policaprolattone).
- **Gomma:** materiali che sfruttano principalmente una tecnologia di produzione FDM ottenendo così resistenza a strappo, allungamento, torsione e piegatura. Infatti, seppur lavorabili con metodi di laminazione si andrebbe a facilitare la lacerazione e l'assorbimento della memoria elastica [40].
- **Metalli:** rappresentano i materiali che offrono le migliori proprietà meccaniche, è quindi importante la possibilità di sfruttarli nell'additive manufacturing. Si possono trovare pezzi stampati in alluminio, leggero e con buone capacità termiche, varie tipologie di acciaio, come quelli temprabili o quelli inossidabili, ottimi sia per i costi che per le proprietà, o ancora il nichel, il cobalto-cromo ed il titanio [30].

Ad ogni materiale corrisponde una tecnologia di additive manufacturing ideale, in modo da ottenere pezzi dalle proprietà quanto più simili, o migliori, a quelli ottenuti da metodi tradizionali.

4.5 Impieghi attuali dell'AM

Visti i molti vantaggi che questo rivoluzionario metodo offre al mondo del manifatturiero sta crescendo sempre di più il suo impiego in svariati campi di applicazione. A confermarlo è uno studio a condotto da IDtechEx, che si occupa di ricerche di mercato, business intelligence ed eventuali tecnologie emergenti. Secondo questo studio nel decennio 2019-2029 il 75% dei nuovi veicoli saranno dotati di motori ottenuti per stampa 3D, il 25% dei chirurghi si eserciterà su modelli ottenuti per additive e il 20% tra le prime 100 aziende mondiali di beni useranno la manifattura additiva per personalizzare i prodotti da

commercializzare. Avrà quindi un grande impatto nei riguardi delle aziende manifatturiere, di cui si stima che il 40% produrrà proprio per AM [42].

Il principale impiego ad oggi rimane quello industriale, soprattutto grazie al principio di “rapid prototyping”. I maggiori utilizzi vengono da impieghi aerospaziali e della difesa, che passano da piccoli progetti di ricerca a produzione su larga scala. A seguire troviamo l’industria automobilistica che sfrutta proprio la prototipazione rapida per test e modelli [43], si è riuscito ad esempio, ad ottenere ugelli per il carburante il 25% più leggeri e 5 volte più resistente [44].

Un campo in cui questa applicazione si prospetta molto promettente è quello medico. Il primo impiego risale addirittura al 1999 per realizzare un sostegno per un intervento di allargamento della vescica [45]. Ad oggi numerosi rami della medicina ne fanno uso soprattutto grazie all’elevata personalizzazione raggiungibile: per apparecchi acustici, per modelli 3D dall’anatomia del paziente al fine di potersi esercitare, per protesi dentarie sfruttando scansioni della bocca direttamente sul paziente o per protesi generiche [46]. Le complesse geometrie che questo campo richiede portano ad una produzione classica lenta e costosa, quindi potendo ora ottenere il componente in modo rapido e, soprattutto, in un unico passaggio, si ha un notevole vantaggio economico e di tempo.

Un importante sviluppo in Italia dell’AM è nato grazie all’ingegnere toscano Enrico Dini che ha dato vita alla D-Shape, tecnologia in grado di stampare case grazie a 300 ugelli che rilasciano inchiostro-collante [45].

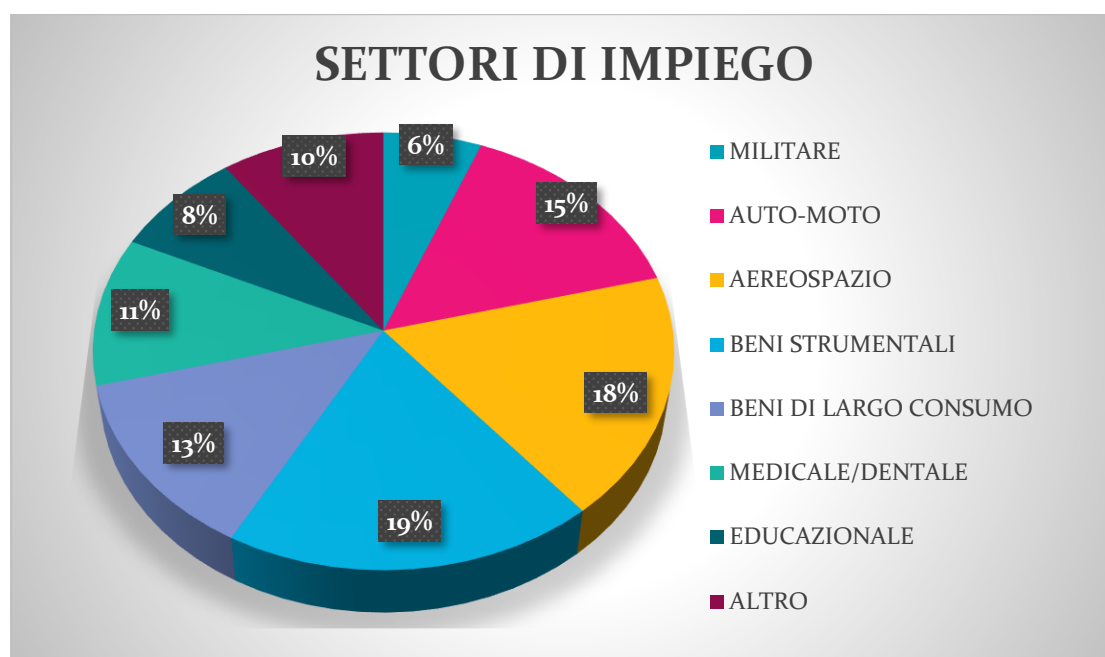


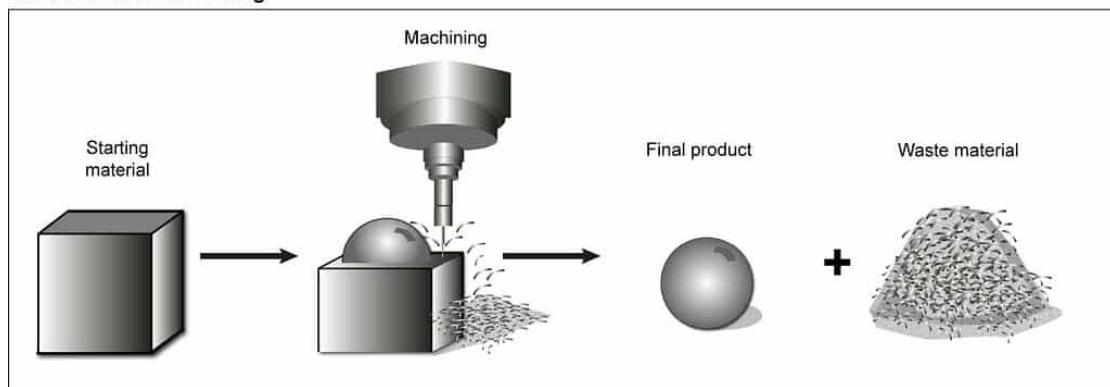
Fig. 4.13 Settori di impiego della produzione per AM

4.5 Vantaggi

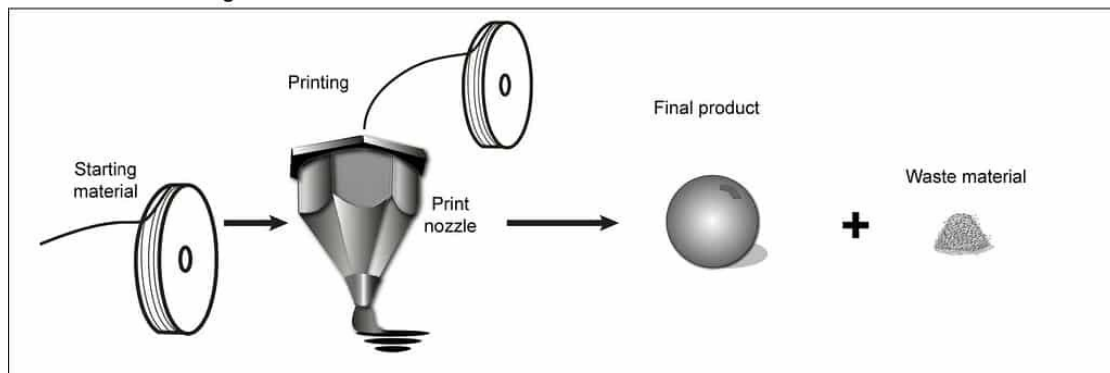
I benefici che la manifattura additiva può portare sono moltissimi e si presentano sotto molti punti di vista diversi. Prima su tutti possiamo nominare la possibilità di ottenere pezzi anche con geometria complessa in un unico passaggio. Con le macchine utensili si ha la necessità di dividere in più componenti singoli a causa per poi procedere all'assemblaggio di questi. In questo modo non solo si possono ridurre le tempistiche ma si vanno anche a ridurre i costi legati a questo ulteriore passaggio e la sua rispettiva manodopera.

Confrontando ancora l'AM con le macchine utensili, si nota che c'è una significativa riduzione dello scarto di materiale. Infatti, uno si basa su metodi sottrattivi, rimuovendo materiale che diventa automaticamente scarto, mentre l'altro si basa su metodi additivi, quindi aggiungendo solo il materiale necessario (fig. 4.14) arrivando a ridurre gli sprechi fino al 90% [47]. Nelle classiche tecnologie di stampa che sfruttano polveri, è anche possibile recuperare il materiale non interessato dalla fusione o non legato e riutilizzarlo in una produzione successiva.

Subtractive manufacturing



Additive manufacturing



Sources: GAO (analysis); Art Explosion (images). | GAO-16-56

Fig. 4.14 Confronto Additive Manufacturing – produzione sottrattiva [48]

Altro punto di forza risiede nella forte personalizzazione che si può inserire all'interno delle produzioni industriali. Tale flessibilità rende possibile realizzare componenti unici e personalizzati per i clienti, in modo da fidelizzare ed aumentare la competitività dell'azienda. Nella classica produzione, variare il progetto in corso d'opera, porta a significativi ritardi ed aumento di costi, cosa che non si presenta nella nuova manifattura [47].

Si sta pian piano procedendo anche verso l'aumento di stampanti 3D nel settore privato. Questo porta alla possibilità di produrre giochi per bambini o piccoli oggetti per la casa in modo autonomo [26]. Ovviamente, dall'altro lato della medaglia, con l'aumento dell'autoproduzione si potrebbe arrivare ad un calo degli ordini nei confronti di aziende manifatturiere che lavorano in questi settori.

Infine, ad oggi, sono presenti importanti sgravi fiscali sull'acquisto di questi macchinari: alle attività di innovazione tecnologica finalizzate alla realizzazione di prodotti o processi di produzione nuovi o sostanzialmente migliorati viene concesso un credito d'imposta riconosciuto in misura pari al 6% delle spese agevolabili nel limite massimo di 1,5 milioni di euro o il credito d'imposta è riconosciuto in misura pari al 10% delle spese agevolabili nel limite massimo di 1,5 milioni di euro in caso di attività di innovazione tecnologica finalizzate al raggiungimento di un obiettivo di transizione ecologica o di innovazione digitale 4.0 [49].

Il limite più grande che ad oggi si riscontra nell'utilizzo dell'additive manufacturing è legato alla poca compatibilità tra i sistemi di disegno informatico CAD e le stampanti. I sistemi CAD, infatti, non risultano ancora aggiornati per poter sfruttare a pieno le potenzialità di questa manifattura 4.0.

CAPITOLO 5

PROVE DI CREEP SUL TI-6AL-4V



5.1 Dettagli sperimentali

I dati ricavati sulla lega di titanio Ti6Al4V prodotta per additive manufacturing hanno l'obiettivo 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 questo metodo produttivo conferisce al materiale rispetto ad una produzione classica. Nel nostro caso specifico il materiale di confronto sarà la medesima lega prodotta per forgiatura con microstruttura duplex.

Come già visto nel capitolo 1, 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 legge di Baley-Norton:

$$\dot{\varepsilon} = A(T)\sigma^n \quad (1)$$

Dove, come già visto, $A(T)$ 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 $\log(\sigma)$ - $\log(\dot{\varepsilon}_{min})$ descritta dalla legge (1). In questo modo sarà possibile ricavare sperimentalmente le costanti A ed n che descrivono il comportamento a creep del pezzo stampato e confrontarle con i dati del pezzo forgiato.

In questo studio, le 5 prove svolte presso l'Università Politecnica delle Marche, sono realizzate tutte ad una temperatura pari a 500°C (773,15 K), variando quindi il carico costante a cui sono sottoposti i diversi provini di Ti6Al4V 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 5 prove, dati relativi a 10 carichi diversi (sempre ad una $T=500^{\circ}\text{C}$) (Fig. 5.1).



Fig. 5.1 Prove di creep svolte a 500°C
Fonte: rielaborazione personale

Le prove sono state svolte attraverso carichi costanti di trazione e la deformazione viene misurata in continuo dal macchinario stesso mediante LVDT.

I processi di additive, per quanto presentino grandi caratteristiche, hanno importanti limiti in termini di finitura superficiale. In base all'esperienza si è riscontrato una riduzione media del 10% in termini di resistenza del provino ruvido rispetto al suo omologo liscio. Per queste motivazioni, prima di procedere con le prove, i provini sono stati preparati mediante lucidatura meccanica per migliorarne la finitura superficiale.

5.2 Risultati

Dalle prove svolte vengono estrapolati i dati riferiti alle differenti condizioni di carico. Da questi si ottengono grafici che mostrano il classico comportamento a creep dei metalli, distinguendo le fasi di creep primario, secondario e terziario. Estrapolata la curva riferita alla sola fase secondaria è possibile ricavare l'equazione che ne descrive l'andamento come si vede nelle figure 5.1-5.10.

Prova di creep 500MPa

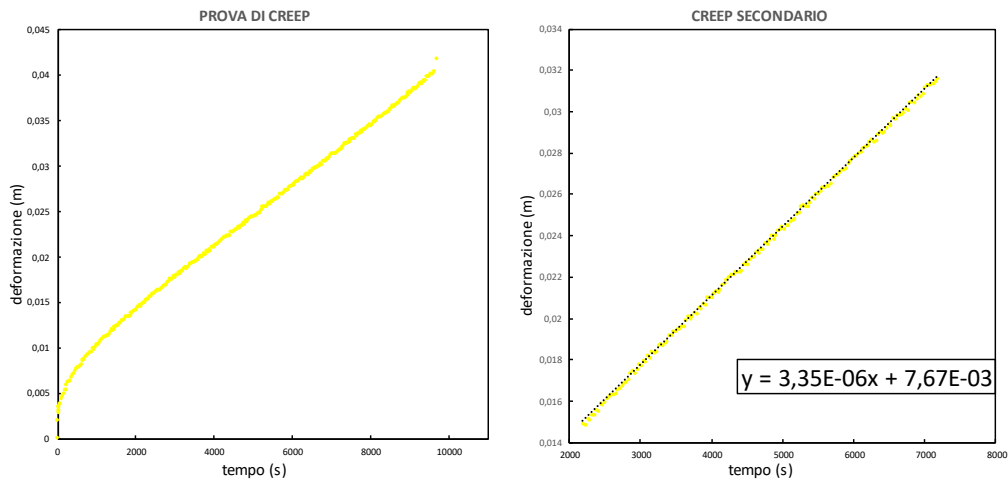


Figura 5.1

Prova di creep 550 MPa

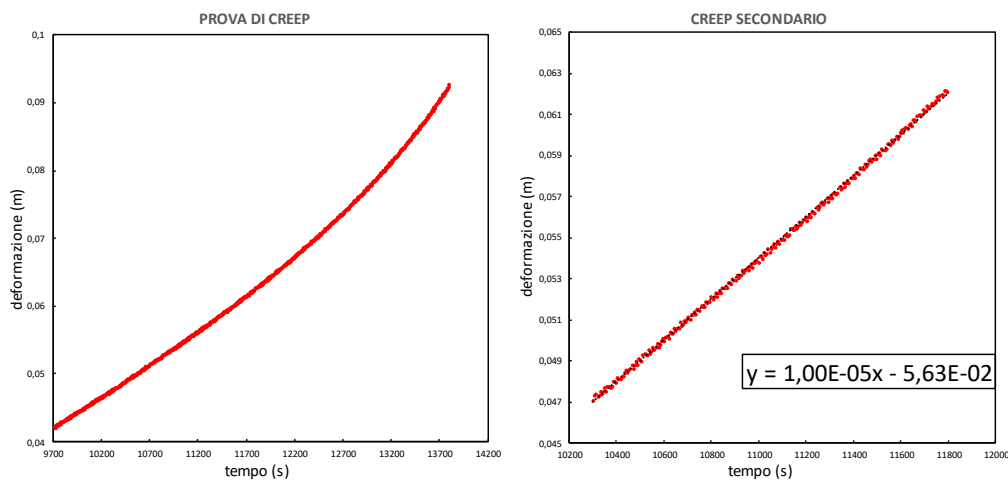


Figura 5.2

Prova di creep a 450 MPa

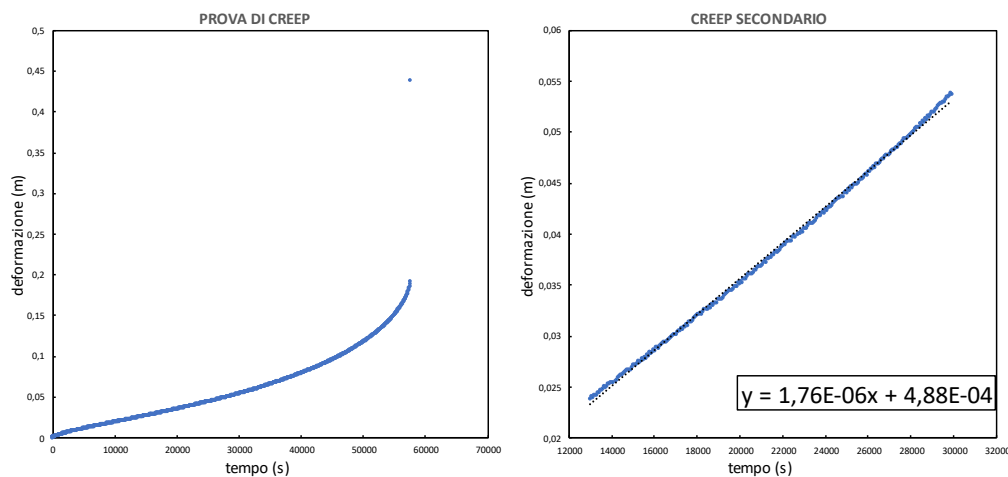


Figura 5.3

Prova di creep a 350 MPa

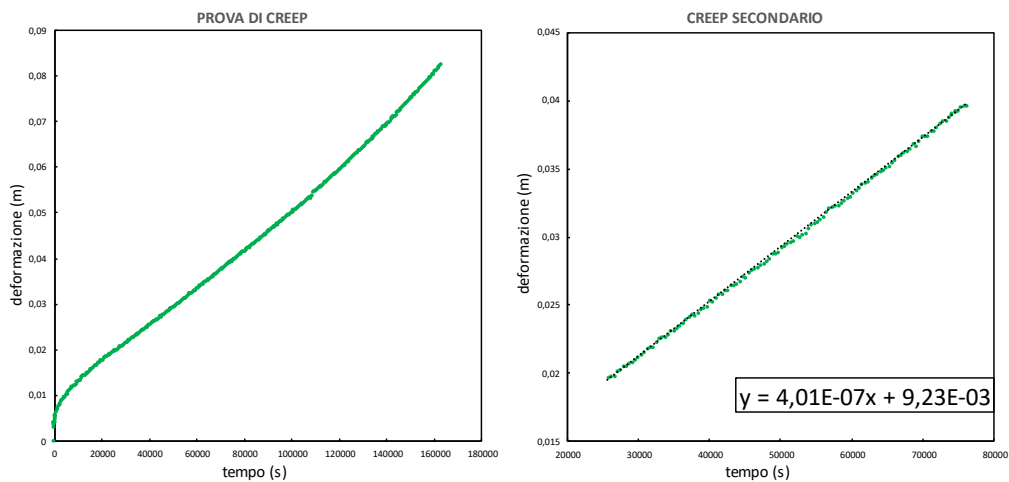


Figura 5.4

Prova di creep a 250 MPa

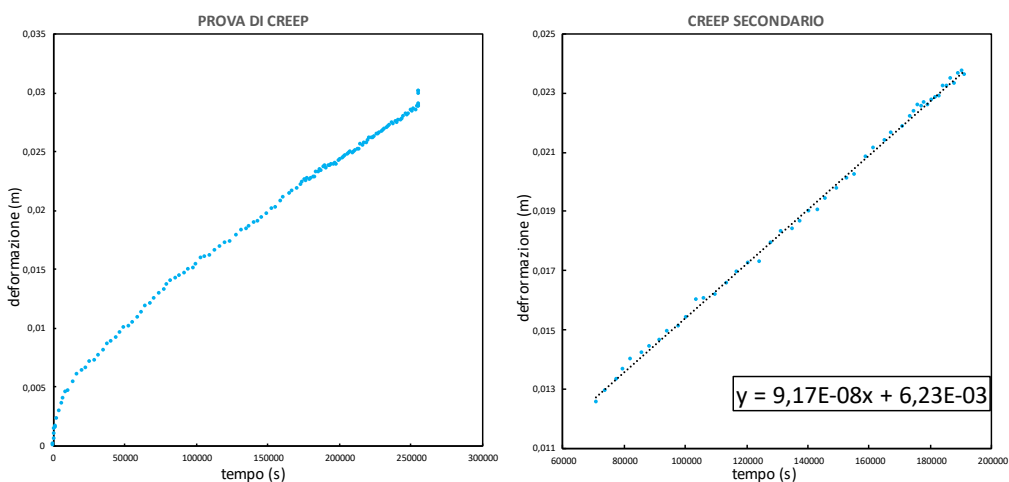


Figura 5.5

Prove di creep a 624 MPa

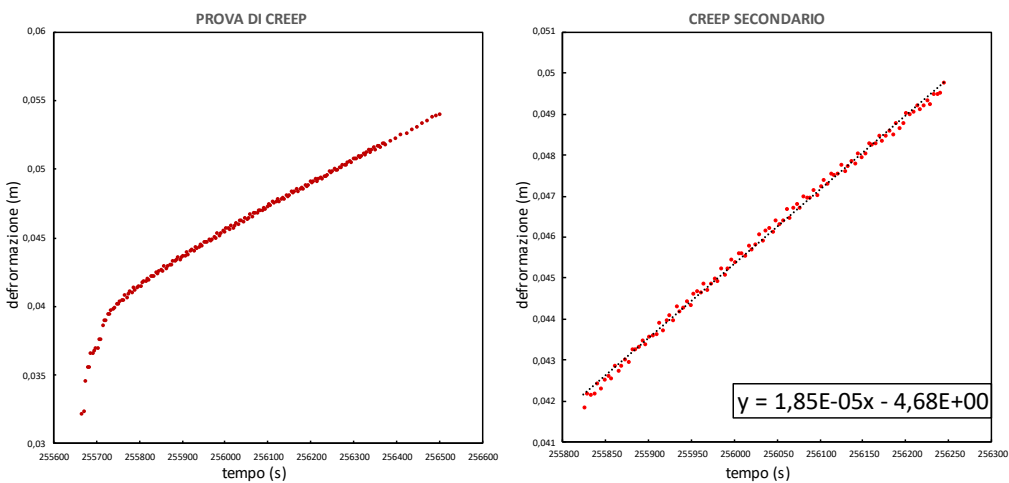


Figura 5.6

Prove di creep a 647 MPa

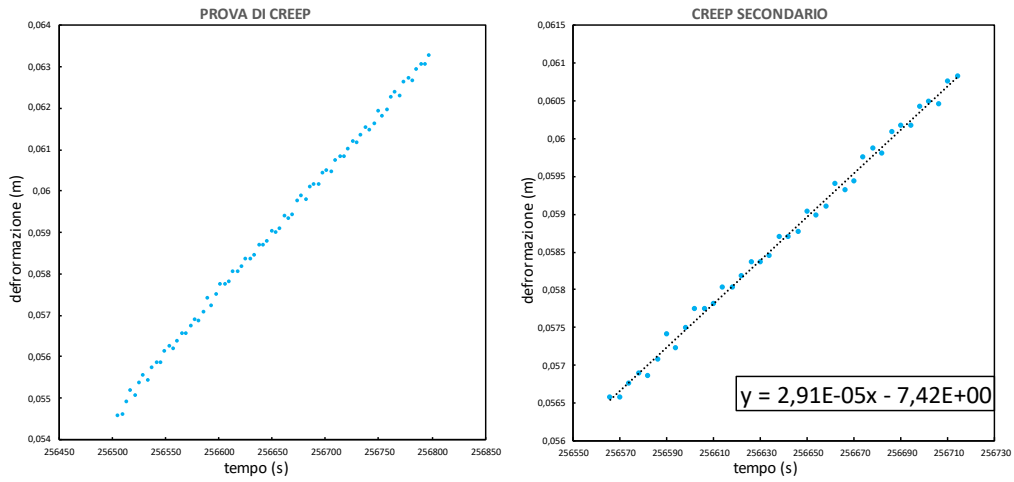


Figura 5.7

Prove di creep a 160 MPa

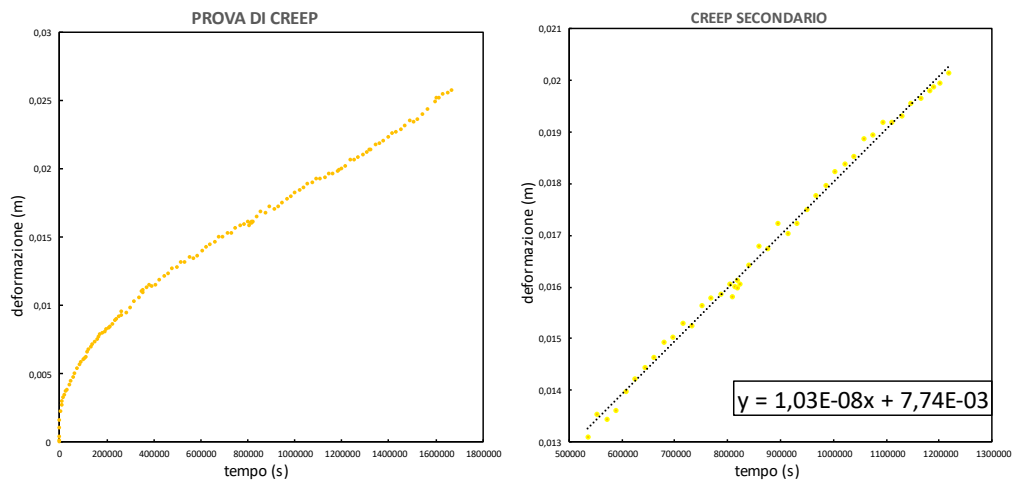


Figura 5.8

Prove di creep a 667 MPa

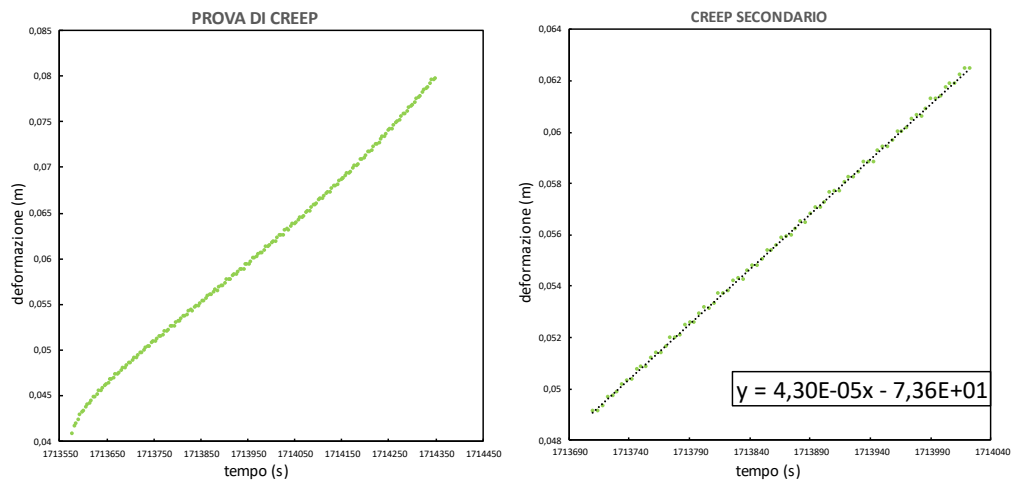


Figura 5.9

Prove di creep a 689 MPa

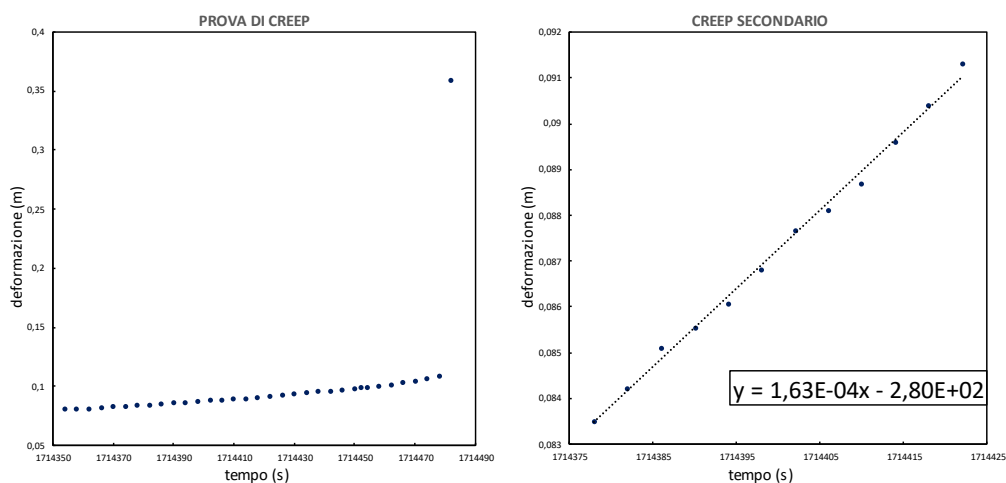


Figura 5.10

L'equazione mostrata nei grafici precedenti, nella fase di creep secondario, è riferita alla linea di tendenza, ovvero alla retta che approssima l'andamento della deformazione ε (m) rispetto al tempo t (s). Questa equazione è del tipo:

$$\varepsilon = \dot{\varepsilon}t + \varepsilon_0 \quad (2)$$

Il che implica che attraverso la (2) è possibile ricavare la velocità di deformazione $\dot{\varepsilon}$ (1/s). Questo valore oltre ad essere stazionario durante la fase, rappresenta il valore di velocità di deformazione minimo; infatti, nella fase primaria la velocità decresce con il tempo, mentre nella fase terziaria segue un rapido aumento, identificando il minimo nel mezzo. La fase secondaria sarà anche la più duratura oltre che essere la fase in cui è tipicamente concentrata la maggior parte della deformazione.

Analizzando i tratti di secondario di tutte le condizioni di carico studiate, è stato possibile individuare i valori di $\dot{\varepsilon}_{min}$ come riportati in figura 5.11.

σ (MPa)	160	250	350	450	500	550	624	647	667	689
$\dot{\varepsilon}_{min}$ (1/s)	$1,03 \cdot 10^{-8}$	$9,17 \cdot 10^{-8}$	$4,01 \cdot 10^{-7}$	$1,76 \cdot 10^{-6}$	$3,35 \cdot 10^{-6}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$1,85 \cdot 10^{-5}$	$2,91 \cdot 10^{-5}$	$4,30 \cdot 10^{-5}$	$1,63 \cdot 10^{-4}$

Fig. 5.11 tabella velocità di deformazione minima-carico

Dai dati precedenti si può facilmente notare come al crescere del carico ad una temperatura di 500°C aumenti gradualmente la velocità di deformazione minima.

Ricavando un grafico log-log dai dati contenuti in *figura 5.11*, si ottiene la *figura 5.12*. Oltre a dare conferma visiva della continua crescita di velocità di deformazione al crescere del carico, si può anche notare come questo andamento sia pressoché lineare. A questo scopo ancora una volta si traccia la linea di tendenza.

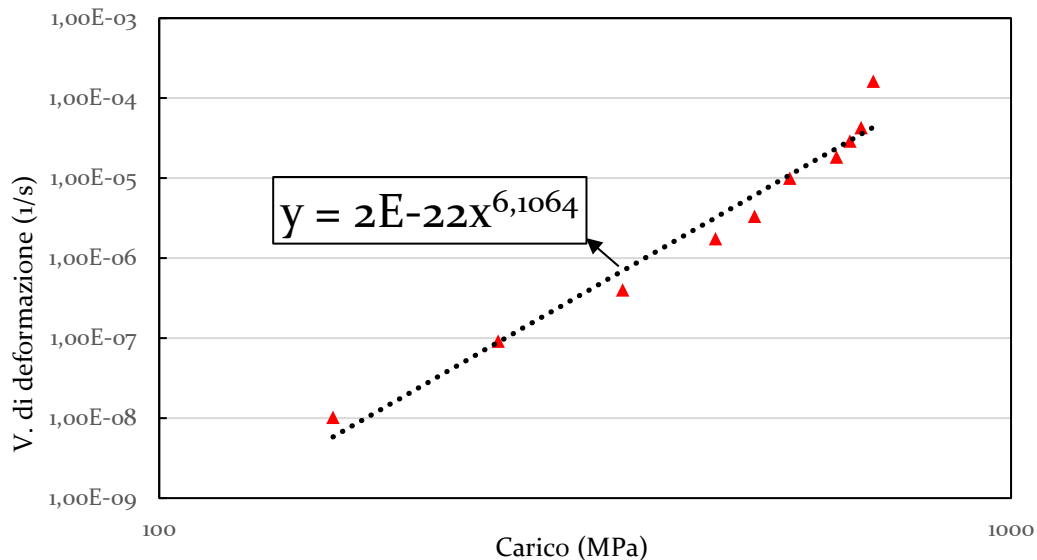


Fig. 5.12 curva isoterma $\lg(\dot{\epsilon}_{min}) - \lg(\sigma)$ Ti6Al4V ottenuto per Additive manufacturing a 500°C

L'equazione che se ne ricava sarà l'equazione corrispondente alla (1). Sono quindi definiti la costante del materiale $A(T)$ e l'esponente a creep n :

$$A = 2 * 10^{-22} \qquad n = 6,1$$

Il valore di A descrive il comportamento a creep della lega Ti-6-4 alla specifica temperatura di 500°C mentre l'esponente a creep indica la sensibilità alle variazioni di carico.

I dati ricavati dalle prove sperimentali sono stati paragonati con quelli derivanti da prove svolte alla *Polytechnic University of Bucarest* presenti sul bollettino scientifico U.P.B. [50].

Le sopra citate prove sono state realizzate su provini della lega Ti-6-4 ricavati da una billetta forgiata a caldo in campo α - β ed aventi microstruttura duplex (formata da grani α equiassici e grani lamellari α - β) [50].

Dai risultati delle prove, contenuti nella *figura 5.13*, si ottiene il grafico in *figura 5.14*, da cui vengono definite le costanti:

$$A_f = 8,88 * 10^{-19} \qquad n_f = 4,7$$

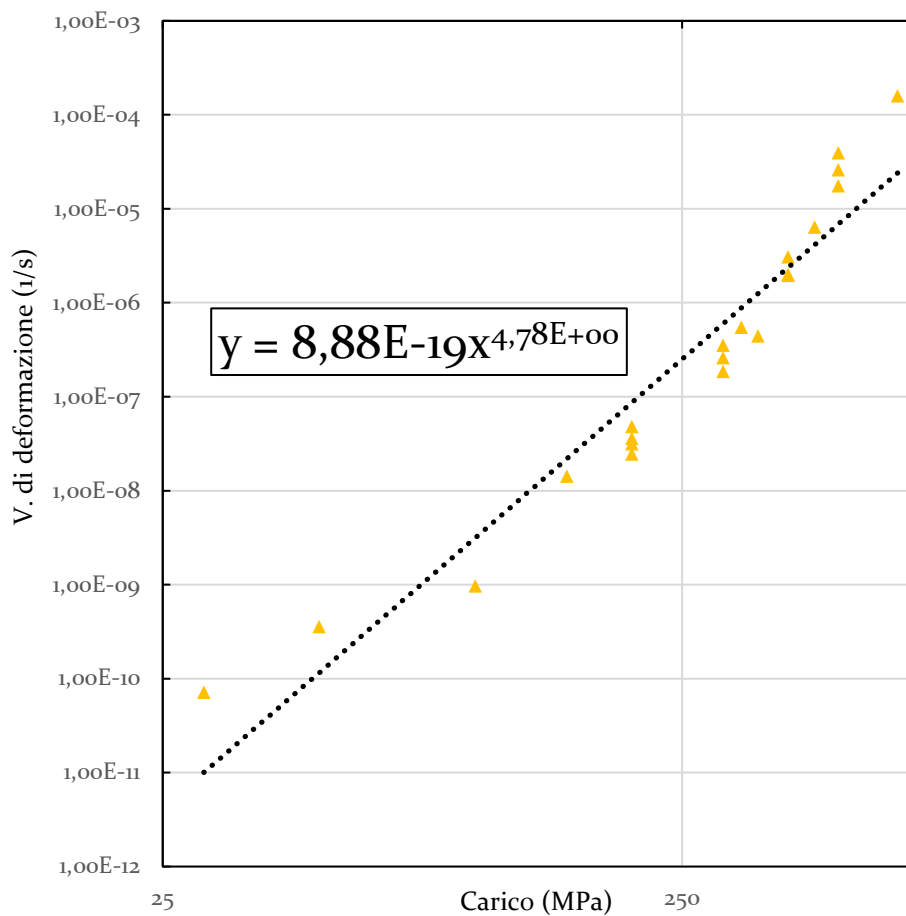
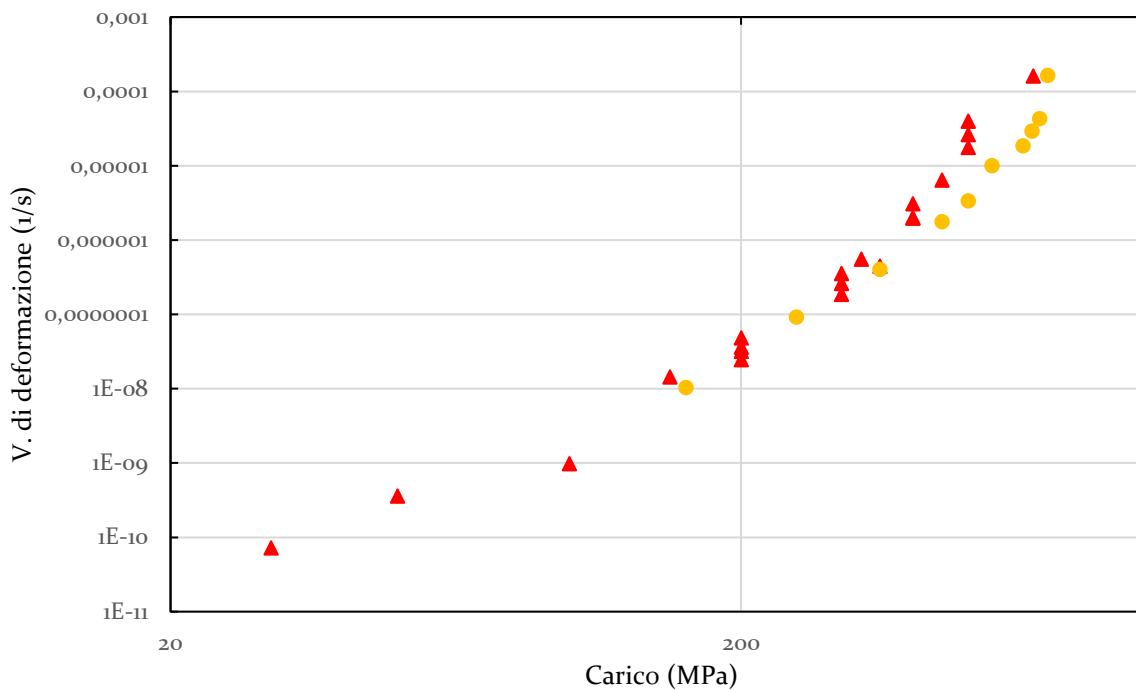


Fig. 5.14 curva isoterma a 500°C $\lg(\dot{\epsilon}_{min}) - \lg(\sigma)$ Ti6Al4V ottenuto per forgiatura

σ (Mpa)	$\dot{\epsilon}_{min}$ (1/s)
30	7,18E-11
50	3,59E-10
100	9,73E-10
150	1,43E-08
200	4,82E-08
200	3,16E-08
200	2,46E-08
200	3,62E-08
300	3,54E-07
300	2,6E-07
300	1,85E-07
325	5,49E-07
350	4,43E-07
400	3,07E-06
400	1,96E-06
400	2,01E-06
450	6,38E-06
500	3,96E-05
500	2,6E-05
500	1,75E-05
650	0,00016

Fig. 5.13 Dati prove di creep su Ti6AL4V a 500°C



▲ Provino prodotto per Additive Manufacturing ● Provino prodotto per forgiatura con microstruttura duplex

fig. 5.15 Confronto dati di creep pezzo prodotto per Additive Manufacturing-Forgiatura

5.3 Conclusioni

Analizzando i dati riportati si può innanzitutto constatare che la lega anche prodotta per additive manufacturing conserva il classico comportamento a creep riscontrato anche con altri metodi di produzione.

Confrontando i dati ottenuti si nota che nel caso di forgiatura, l'esponente a creep risulterà più basso descrivendo una minor dipendenza dal carico. Per quanto riguarda invece la costante $A(T)$ sarà di 3 unità di misura maggiore, di conseguenza il materiale forgiato, a parità delle altre condizioni, è più sensibile al creep per la temperatura di 500°C.

Si nota anche, dalla *figura 5.15*, come a bassi carichi, la velocità minima di deformazione dei 2 materiali sia sostanzialmente simile, mentre per valori che superano i 450 MPa, invece, si nota un distacco di 1 unità di misura a favore del provino prodotto per additive manufacturing che risulterà minore. Questo è legato alla perdita di significato dell'esponente a creep ad alti carichi, descrivendo un regime definito "power law break-down" [50]. Allo stesso tempo la differenza di costante $A(T)$ del materiale continuerà ad influire sulla velocità di deformazione.

Da questo studio si denota che, nonostante una maggior influenza del carico, l'impiego ad alta temperatura del Ti6Al4V porta dei vantaggi in quanto manifesterà una fase di creep secondaria caratterizzata da una velocità di deformazione minore. A questo viene quindi associato un utilizzo in termini di tempo maggiore prima di arrivare alla fase di rapida deformazione del pezzo che lo porterà a rottura.

Bibliografia

- [1] N. Bonara, «Lecture 13 – Introduzione al creep,» 2016. [Online]. Available: https://www.cdmunicas.it/notes/CDM2016/Lecture13_Creep1.pdf.
- [2] «electroyou,» 24 09 2011. [Online]. Available: <https://www.electroyou.it/asdf/wiki/i-materiali-compositi#:~:text=La%20prova%20di%20creep%20serve,metallico%20sulla%20velocit%C3%A0%20di%20creep.&text=Per%20ogni%20curva%20di%20creep%20si%20misura%20la%20velocit%C3%A0%20minima%20di%20creep.>
- [3] L. T. S.r.l., *Brochure macchine per prova di creep, modelli: TCN 20 - TCN 30 - TCN 50*, Monza.
- [4] P. u. d. i. d. C. d. M. t. p. I. F. d. I. d. d. R. ". Sapienza", «Pagina ufficiale degli insegnamenti di Costruzione di Macchine tenuti presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università di Roma "La Sapienza",» 27 09 2003. [Online]. Available: <http://dma.ing.uniroma1.it/users/broggiato/cdm/ancona/no/cdm1/dispense/Creep.pdf>.
- [5] Solid Carbide Tools, «History of Titanium,» [Online]. Available: <https://kyocerasgstoool.co.uk/titanium-resources/titanium-information-everything-you-need-to-know/history-of-titanium/>.
- [6] S. Colletta, «Titanio: tutto ciò che si deve sapere,» 18 02 2020. [Online]. Available: <https://www.meccanicaneews.com/2020/02/18/titanio-tutto-cio-che-si-deve-sapere/>.
- [7] Lenntech, «Lenntech.it,» [Online]. Available: <https://www.lenntech.it/periodica/elementi/ti.htm>.
- [8] Tag, «Tag.it,» 27 02 2019. [Online]. Available: <https://www.tag.it/leghe-di-titanio-introduzione-caratteristiche-applicazioni/>.
- [9] alexstrekeisen, «Ilmenite - FeTiO₃,» [Online]. Available: <http://www.alexstrekeisen.it/pluto/ilmenite.php>.
- [10] Chimica online, «Passivazione,» [Online]. Available: <https://www.chimica-online.it/download/passivazione.htm>.
- [11] Total Materia, «Proprietà del titanio,» [Online]. Available: <https://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=ProprietaTitanio&LN=IT>.
- [12] «Proprietà fisiche del titanio,» 18 05 2018. [Online]. Available: http://mariobon.com/Glossario/___Materiali/Titanio.pdf.
- [13] Chimica online, «Titanio,» [Online]. Available: <https://www.chimica-online.it/elementi/titanio.htm>.
- [14] D. M. Venturi, «endodonziamauroventuri.it,» [Online]. Available: <http://www.endodonziamauroventuri.it/Le%20leghe%20in%20nichel-titanio.htm#Fondo%20pagina>.
- [15] Tag, «SECONDA PUNTATA DEL NOSTRO APPROFONDIMENTO SUL TITANIO: INIZIAMO AD ADDENTRARCI NELLA CLASSIFICAZIONE DELLE SUE LEGHE,» 19 07 2019. [Online]. Available: <https://www.tag.it/le-leghe-di-titanio-la-classificazione/#:~:text=Le%20principali%20classi%20di%20titanio,di%20snervamento%2C%20che%20passa%20da.>
- [16] gundamuniverse, «IL TITANIO: L'ELEMENTO, LE LEGHE E I SUOI UTILIZZI NELL'INDUSTRIA AEROSPAZIALE,» [Online]. Available: <http://www.gundamuniverse.it/gundamworld/fisica/titanio.htm>.
- [17] aonetantalum, «Usi di titanio,» 08 12 2017. [Online]. Available: <http://it.aonetantalum.com/news/titanium-uses-10941065.html>.
- [18] G. Pietro, «Materiali della protesi di anca, componenti e accoppiamenti (tribologia),» 07 01 2017. [Online]. Available: <https://www.girardipietro.it/tipi-protesi-chirurgiche/>.
- [19] J. L. T. Z. T. S. J. F. A. G. e. J. H. S. Chongliang Zhong, «Laser Metal Deposition of Ti6Al4V—A Brief Review,» MDPI, applied sciences, Basel, Switzerland, 2020.

- [20] Tag, «IL TRATTAMENTO TERMICO DELLA LEGA DI TITANIO Ti6Al4V,» 04 06 2018. [Online]. Available: <https://www.tag.it/trattamento-lega-titanio/>.
- [21] Zare, «Titanio Ti6Al4V ELL,» [Online]. Available: <https://www.zare.it/materiali/titanio-ti6al4v>.
- [22] G. Mazzola, «researchgate,» [Online]. Available: https://www.researchgate.net/figure/Ti-6Al-4V-phase-diagram_fig1_256446663.
- [23] F. B. Daniele Dalla Vecchia, «Studio delle Leghe di Titanio ottenute mediante Additive Manufacturing,» PADOVA, 2015-2016.
- [24] TAV, «MANIFATTURA ADDITIVA DEL METALLO E TRATTAMENTI TERMICI IN VUOTO,» [Online]. Available: <https://www.tav-vacuumfurnaces.com/blog/34/it/manifattura-additiva-metallo>.
- [25] S. Vinto, 09 01 2020. [Online]. Available: <https://www.ilprogettistaindustriale.it/additive-manufacturing-una-storia-di-brevetti/>.
- [26] A. B. e. M. Zanardini, «internet4things,» 17 10 2018. [Online]. Available: <https://www.internet4things.it/iot-library/che-cose-il-3d-printing-e-come-si-colloca-nellambito-industry-4-0-e-iot/>.
- [27] Sfiller, [Online]. Available: <https://www.sabbiaturaeverniciatura.it/>.
- [28] Zare, «Post-processo e trattamenti su componenti realizzati in metallo,» [Online]. Available: <https://www.zare.it/post-processo-metallo>.
- [29] G. Kardys, «Fattori da considerare durante la stampa 3D o la produzione additiva di parti metalliche,» 19 12 2017. [Online]. Available: <https://insights.globalspec.com/article/7447/factors-to-consider-when-3d-printing-or-additive-manufacturing-metal-parts>.
- [30] Meccanicanews, «Tutto sull'Additive Manufacturing: una risorsa anche in produzione,» [Online]. Available: <https://www.meccanicanews.com/additive-manufacturing/>.
- [31] engineeringproductdesign, «Material Jetting,» [Online]. Available: <https://engineeringproductdesign.com/knowledge-base/material-jetting/>.
- [32] Loughborough University, «About additive manufacturing,» [Online]. Available: <https://www.lboro.ac.uk/research/amrg/about/the7categoriesofadditivemanufacturing/>.
- [33] ExOne, «Transforming Industrial Powders into Parts and Tooling,» [Online]. Available: <https://www.exone.com/en-US/case-studies/what-is-binder-jetting>.
- [34] F. Puzello, «Additive Manufacturing e stampa 3d: definizione ed esempi,» 07 04 2018. [Online]. Available: <https://3d4growth.com/additive-manufacturing>.
- [35] Engineering Product Design, «Material Extrusion,» [Online]. Available: <https://engineeringproductdesign.com/knowledge-base/material-extrusion/>.
- [36] TWI Global, «WHAT IS POWDER BED FUSION? PROCESS DEFINITION AND ADVANTAGES,» [Online]. Available: <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/what-is-powder-bed-fusion>.
- [37] 3d Printing Lighting, «Sheet Lamination (SL),» [Online]. Available: <https://www.3dprinting.lighting/3d-printing-technologies/sheet-lamination/>.
- [38] amfg, «Metal 3D Printing: What is Direct Energy Deposition?,» 27 09 2018. [Online]. Available: <https://amfg.ai/2018/09/27/metal-3d-printing-what-is-direct-energy-deposition/>.
- [39] S. Mein, «What is Hybrid Manufacturing?,» 16 03 2020. [Online]. Available: <https://www.firetrace.com/fire-protection-blog/hybrid-manufacturing>.
- [40] Sinthesi Engineerign, «Materiali e Finiture per la Stampa 3D,» [Online]. Available: <https://www.sinthesieng.it/materiali-e-finiture-per-la-stampa-3d/>.
- [41] A. Ascione, «Resina vegetale | Glossario dell'artigianato,» 02 09 2018. [Online]. Available: <https://www.artimondo.it/magazine/resina-vegetale/>.
- [42] F. Cerignale, «L'additive manufacturing è il futuro dell'industria (e sarà una vera rivoluzione),» 22 01 2020. [Online]. Available: <https://www.innovationpost.it/2020/01/22/industria-il-futuro-e-3d-e-sara-una-vera-rivoluzione/>.

- [43] Simufact, «Additive Manufacturing Technology,» [Online]. Available: <https://www.simufact.com/additive-manufacturing.html>.
- [44] Metal AM, «Applications for metal Additive Manufacturing technology,» [Online]. Available: <https://www.metal-am.com/introduction-to-metal-additive-manufacturing-and-3d-printing/applications-for-additive-manufacturing-technology/>.
- [45] Il progettista industriale, «L'additive manufacturing, tra prototipi e produzione di massa,» 14 04 2014. [Online]. Available: <https://www.ilprogettistaindustriale.it/ladditive-manufacturing-tra-prototipi-e-produzione-di-massa/>.
- [46] J. Murphy, «Additive manufacturing in the medical industry,» 04 10 18. [Online]. Available: <https://www.manufacturingtomorrow.com/article/2018/10/additive-manufacturing-in-the-medical-industry/12281>.
- [47] S. Brand, «5 Major Benefits of Additive Manufacturing You Should Consider,» [Online]. Available: <https://www.cmtc.com/blog/benefits-of-additive-manufacturing>.
- [48] 3DZ, «Produzione additiva o sottrattiva?,» 21 06 2019. [Online]. Available: <https://www.3dz.it/produzione-additiva-o-sottrattiva/>.
- [49] M. d. s. economico e M. S. Pattuanelli, *Decreto "Transizione 4.0"*, 2020.
- [50] S. & B. M. & P. Adam, «Series A: Applied Mathematics and Physics. 76. 228-238.,» *UPB Scientific Bulletin*, pp. 185-196, 2014.

RINGRAZIAMENTI

Arrivato alla fine di questo percorso di laurea triennale è per me doveroso fare dei ringraziamenti. Ringrazio, in primis, il professore Spigarelli Stefano ed il correlatore Paoletti Chiara, per la disponibilità ad affiancarmi in questo percorso di tirocinio e stesura della tesi.

Voglio ringraziare tutta la mia famiglia e chi oggi non è qui per condividere questa gioia con me. I miei genitori, non solo per avermi dato la possibilità di intraprendere questo percorso, ma per tutto il supporto che mi hanno fornito in questi anni spronandomi a fare sempre di meglio. Doveroso è un ringraziamento particolare a mia sorella Martina ed a Vincenzo, che mi hanno sempre fatto sentire compreso ed ascoltato, sopportando ore dei miei discorsi e dandomi consigli preziosi per arrivare fino ad oggi. I miei nonni, in particolare nonna Teresa, l'unica persona al mondo che non ha mai fallito nello strapparmi una risata.

Scriverei invece pagine per dire quanto sia stata importante dal primo giorno per me Alessia. È stata ed è la mia roccia, senza la quale non sarei mai uscito dai periodi più bui e cupi della mia vita. Siamo stati a 500 km, poi 250 km, ed infine 0.... Ma ho sempre avuto la fortuna di avere il suo supporto incondizionato, nelle mie ragioni e nei miei tanti errori.

Non posso non nominare Nicola, compagno dal giorno 0. Non c'è stato esame, rabbia, tristezza o ansia a livello universitario che io non abbia condiviso con lui.

In fine voglio ringraziare Agostino, Vittorio, Giuseppe e Armando, con cui ho condiviso tutta la mia vita, ed i miei amici Luca, Mirella, Italo, Sara, Marco, Emanuele ...

Chiedo scusa se ho scordato qualcuno, ma voglio ugualmente ringraziare chi in un modo o nell'altro ha fatto parte della mia vita finora.

Grazie

Antonio Aureli