

**ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI
BOLOGNA**

SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA

DIPARTIMENTO

Dipartimento di Ingegneria Industriale - DIN

CORSO DI LAUREA

Ingegneria Meccanica L codice corso 0927

TESI DI LAUREA

in

Metallurgia

*Caratterizzazione microstrutturale e frattografica di componenti in acciaio
316L prodotti tramite Selective Laser Melting*

CANDIDATO
Veronica Ripamonti

RELATORE:
Chiar.mo Prof.
Lorella Ceschini
CORRELATORE
Stefania Toschi

Anno Accademico 2015/2016

Sessione II

Indice

Introduzione.....	4
1. Processi di <i>Additive manufacturing</i>	6
1.1. Proprietà microstrutturali.....	9
1.1.1. Morfologia superficiale e rugosità.....	9
1.1.2. Struttura e dimensione dei grani.....	11
1.1.3. Densità.....	16
1.1.4. Tensioni residue.....	18
1.2. Fisica del processo.....	20
2. Analisi bibliografica: AISI-316L e SLM: casi di studio.....	24
2.1. Introduzione.....	24
2.2. Caratteristiche microstrutturali in relazione al processo di <i>selective laser melting</i> (SLM).....	26
2.2.1. Livelli.....	26
2.2.2. Fasi presenti.....	32
2.2.3. Classificazione dei difetti.....	34
2.2.4. Effetti dei parametri di processo.....	38
2.3. Proprietà meccaniche in relazione al processo SLM.....	43
2.3.1. Durezza.....	43
2.3.2. Resistenza a trazione e resilienza.....	46
2.3.3. Resistenza a corrosione.....	52
2.3.4. Resistenza a fatica e tensioni residue.....	53
3. Attività sperimentale.....	54
3.1. Introduzione.....	54
3.2. Materiali e metodi.....	54
3.2.1. Analisi delle polveri di partenza.....	54
3.2.2. Campioni SLM sottoposti ad analisi – parametri di processo...54	54
3.2.3. Analisi compositiva e delle fasi.....	57
3.2.4. Analisi microstrutturale.....	57
3.2.5. Analisi frattografiche.....	58
3.3. Risultati e discussione.....	59
3.3.1. Analisi delle polveri di partenza.....	59

3.3.2. Campioni SLM – sottoposti ad analisi.....	61
Conclusioni.....	84
Bibliografia.....	85

Introduzione

A differenza dei tradizionali metodi per asportazione di materiale, l'*additive manufacturing* è basato sull'idea di apportare materiale, come definito dall'ASTM (*American Society for Testing and Materials International*). È una tecnica produttiva che viene utilizzata da più di 20 anni ma solo ora sta assumendo un ruolo rilevante nell'industria. Il processo consiste nel costruire il componente tridimensionale sovrapponendo strati di polvere metallica, che viene via via fusa mediante una sorgente controllata di energia. Partendo da un modello CAD è possibile realizzare oggetti caratterizzati dalla forma complessa, per soddisfare le esigenze delle industrie automotive, biomedica ed aerospaziale. Il processo di *additive manufacturing* viene indicato anche come *additive layer manufacturing*, *layer manufacturing* e *freeform fabrication*. Tra le potenzialità del processo, oltre alla complessità delle geometrie ottenibili, vengono indicate la riduzione dei costi, il minor consumo di energia e basse emissioni di CO₂ rispetto ai processi convenzionali. Le potenzialità di questo processo risiedono soprattutto nella realizzazione di forme complesse con densità variabile lungo la struttura. Ad esempio, in campo ortopedico si possono progettare e realizzare protesi con geometria personalizzata e struttura che riproduca quella dell'osso, ossia a densità variabile: di tipo corticale all'esterno, più compatta e resistente, mentre di tipo trabecolare all'interno, a densità minore. In questo modo viene implementata la biocompatibilità delle protesi, permettendo una migliore integrazione con l'osso nuovo. Il processo sta assumendo un importante rilievo per realizzare inoltre impianti dentali, in quanto è possibile ridurre i tempi di produzione e il numero di sedute necessarie alla realizzazione degli stampi. In campo industriale, invece, è possibile riparare componenti usurati, come le pale delle turbine, o comunque aree critiche soggette a danneggiamento e usura, nonché ottenere materiali più resistenti rispetto ai corrispettivi di tipo commerciale o derivanti dai tradizionali processi fusori, incontrando esigenze specifiche come nel campo aerospaziale.

Le leghe processate e studiate in letteratura tramite *additive manufacturing* sono ancora un numero limitato, essendo tale processo relativamente recente. La

complessità dei fenomeni coinvolti nel processo rendono il suo studio particolarmente difficile; le elevate velocità di raffreddamento rendono ad esempio difficile il monitoraggio del materiale durante la solidificazione. L'elevato numero di parametri di processo rende poi complesso ottenere una correlazione tra processo, microstruttura e proprietà meccaniche del componente finale.

Il presente lavoro di tesi riguarda in particolare lo studio, dal punto di vista microstrutturale, dell'acciaio inossidabile austenitico 316L processato mediante *powder bed laser melting*, una particolare tipologia di *additive manufacturing*. Viene riportato quanto presente in letteratura circa il processo e la lega in questione, la microstruttura, i difetti, le proprietà meccaniche e l'effetto dei parametri di processo sul componente. Segue l'analisi dei risultati sperimentali condotti su una serie di campioni in 316L prodotti tramite *Selective Laser Melting* presso il laboratorio del Gruppo Laser del DIN (coordinato dal Prof. Fortunato); le attività sperimentali hanno previsto una prima fase di caratterizzazione delle polveri di 316L, successivamente la caratterizzazione dei campioni metallografici, in termini di microstruttura e difetti correlati al processo, infine è stata eseguita la caratterizzazione frattografica dei campioni sottoposti a prove di trazione e di fatica a flessione rotante (attività condotte dal gruppo Laser).

1. Processi di *Additive manufacturing*

Sono numerosi i termini utilizzati per indicare i processi di *additive manufacturing*, tra cui *additive layer manufacturing*, *layer manufacturing* e *freeform fabrication*, proprio come sono numerose le tipologie di questo processo.

Le tre tecniche principali di *additive manufacturing* utilizzate sia per la fusione che per la sinterizzazione delle polveri sono (Figura 1 [1]):

1. *Powder bed system*
2. *Powder feed system*
3. *Wire feed system*

Il *Powder bed system* [1] è una tecnica generalmente utilizzata per la produzione di componenti con volume inferiore a 0.03 m^3 . L'ambiente di lavoro comprende tre pistoni: il primo contiene la polvere e viene sollevato ad ogni ciclo a seconda dello spessore del singolo strato; il secondo contiene il pezzo in costruzione (e la polvere che via via viene processata), mentre il terzo contiene l'eventuale polvere in eccesso. Uno strato di polvere viene steso nell'area di lavoro; la sorgente di energia (laser, fascio elettronico...) colpisce le zone d'interesse secondo il modello realizzato al CAD, fondendo o sinterizzando la polvere. Un successivo strato di polvere viene poi steso sopra quello processato e si ripetono le medesime operazioni. In questo modo viene realizzato un oggetto tridimensionale mediante la sovrapposizione di strati.

Con il *powder feed system* [1] si producono componenti con volumi maggiori, anche superiori a $\sim 1 \text{ m}^3$. Le polveri vengono distribuite nell'area di lavoro tramite un ugello; esse vengono poi fuse tramite il laser, generando così uno strato. Il componente finale sarà costituito da diversi strati. Per realizzare un movimento relativo tra la testa che depone le polveri e il piano su cui esse vengono depositate esistono due metodi: il primo, in cui il componente in costruzione rimane fermo e la testa si muove, e il secondo in cui la testa è stazionaria mentre la tavola porta

pezzo viene movimentata. Con questa tecnologia è anche possibile riparare pezzi danneggiati o usurati.

Il *Wire feed system* [1] consiste invece in una fonte di energia (laser, fascio elettronico, arco al plasma...) che riscalda e fonde un filo di materiale, opportunamente posizionato nell'area di lavoro.

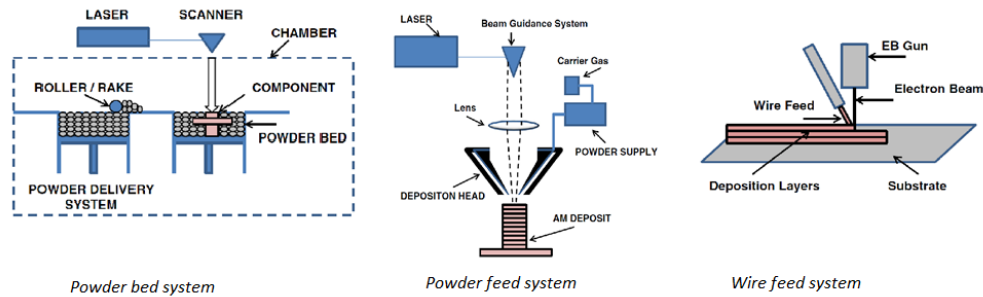


Figura 1 - tipologie di additive manufacturing a confronto [1].

Per quanto riguarda la fonte di energia utilizzata per la fusione o la sinterizzazione della polvere, essa può essere un laser, un fascio di elettroni oppure un arco al plasma. Tra i vari tipi di processi che utilizzano il laser si distinguono: *laser sintering*, *laser melting* e *laser metal deposition*.

Nel *laser sintering* [2] ogni strato di polvere, talvolta preriscaldato, viene sinterizzato tramite laser in un ambiente con gas inerte. Il risultato del processo dipende dalla capacità della polvere di assorbire energia e in particolare dalla lunghezza d'onda utilizzata e dalla densità di energia che caratterizza il fascio laser. Un supporto costituisce la base di deposizione del materiale e il gas inerte viene inserito nella camera di lavoro per ridurre il contenuto di ossigeno. Ciascuno strato di polvere, che presenta spessore generalmente inferiore ai 100 μm , viene fuso dal fascio laser, che scansiona la superficie di polvere secondo la geometria impostata a software. Il tempo di permanenza del laser su ogni singola particella metallica dipende dalla dimensione e dalla velocità del fascio laser ed è un intervallo generalmente compreso tra 0.5 e 25 ms, al di sotto del quale non si completa il processo di sinterizzazione [3]. Il laser sintering induce la fusione parziale della polvere e pertanto è possibile processare polveri multicomponenti e prealligate [4] [5]. Le caratteristiche della polvere e le condizioni di processo

devono essere scelte opportunamente per ottenere un consolidamento ottimale delle polveri. Le polveri impiegate in questa tecnologia sono solitamente miscele di elementi alto-fondenti e basso-fondenti: i primi aventi funzione strutturale, gli altri aventi ruolo di legante. La temperatura raggiunta dalla polvere è compresa tra le temperature di fusione dei materiali affinché gli elementi basso-fondenti fondano completamente e leghino le polveri alto-fondenti, non fuse. La densità ottenuta dipende dalla disposizione delle polveri alto-fondenti e quindi dalle forze di capillarità esercitate dalla fase liquida. Il risultato del processo dipende quindi dal fenomeno di capillarità e dalle caratteristiche di bagnabilità liquido/solido. I difetti si riscontrano soprattutto nel *laser sintering* di polveri prealligate, quali l'incompleta solidificazione o l'ottenimento di microstruttura e proprietà eterogenee. Al fine di ottenere le proprietà meccaniche desiderate, è possibile poi sottoporre i manufatti così prodotti a trattamento termico [6], *hot isostatic pressing* (HIP, pressatura isostatica a caldo) [7] ed infiltrazioni secondarie con metalli a bassa temperatura di fusione [8].

Con il *laser melting* [2] la fusione della polvere è completa e si ottengono componenti caratterizzati da massima densità e buone proprietà meccaniche. Si processano soprattutto leghe non ferrose di titanio, alluminio e rame. Contrariamente al *laser melting*, ove è possibile controllare la densità, nel *laser sintering*, a causa di una fusione solo parziale della polvere, molte leghe (Ti, Al, Cu...) raggiungono elevata viscosità causando l'insorgere del *balling effect*, che consiste nella sferoidizzazione della fase liquida. Per evitare questo problema, è necessario fornire al materiale una maggiore energia specifica, pertanto si utilizza un'elevata potenza su strati molto sottili di polvere. Durante la trasformazione liquido-solido, tende a verificarsi un considerevole fenomeno di ritiro, da cui segue un accumulo di tensioni [9] [10]. Queste causano distorsioni e *hot tearing*. Per evitare la formazione di tali difetti microstrutturali, nonché la formazione di porosità, è necessario scegliere con cura sia il tipo di processo laser che i parametri di deposizione della polvere, per determinare una finestra di processo adatta a produrre un campo di temperatura moderato, scongiurando surriscaldamenti. Altri difetti sono zone di decoesione tra gli strati adiacenti e porosità da gas conseguenti al *balling effect*. La strumentazione utilizzata nel

laser melting è analoga a quella utilizzata nel *laser sintering* e corrisponde a quella schematizzata per il *powder bed system* in Figura 1.

Nel *laser metal deposition* [2] viene proiettato un fascio laser lungo l'asse Z perpendicolare al piano di deposizione, il quale viene fatto convergere da una lente per fondere la polvere dispensata da un ugello; contemporaneamente il componente viene movimentato nel piano XY. Questo processo permette anche di riparare componenti danneggiati o rotti, quali palette di turbine e pompe, e di realizzare rivestimenti e strati rinforzanti [11]. Il sistema composto dai sensori e dal controllo dei parametri permette un'elevata precisione e rende possibile l'utilizzo di più materiali nella stessa deposizione. Da questa possibilità segue la realizzazione di materiali progettati appositamente per uno specifico utilizzo e quindi di nuovi componenti in cui le proprietà variano lungo la geometria. *Direct Metal Deposition*, *Laser Engineered Net Shaping (LENS)* e *Direct light fabrication* sono tre tipologie di processo rappresentative del *laser metal deposition*.

1.1. Proprietà microstrutturali

1.1.1. Morfologia superficiale e rugosità

La microstruttura di un componente realizzato mediante *additive manufacturing*, si distingue in microstruttura propriamente detta e morfologia superficiale, ad esempio i fenomeni del *balling effect* vengono considerati come la microstruttura tipica delle superfici ottenute con *laser sintering/laser melting*. La definizione di *balling effect* utilizzata di solito deriva dalla combinazione di studi precedenti di *Niu et al.* [12], *Tolochko et al.* [13], *Das* [14] and *Simchi et al.* [4]. Durante il *laser sintering/melting*, il percorso del laser consiste in una successione di tracce rettilinee. Il *balling effect* è un fenomeno che si verifica a seguito della diminuzione dell'energia superficiale della traccia fusa, quando la fase liquida si suddivide in gocce sferiche. Durante il processo, il *balling effect* impedisce la deposizione uniforme della polvere sullo strato successivo e tende a causare porosità e delaminazione causata dal debole legame interstrato e dagli stress termici [14]. Questo fenomeno è un processo metallurgico complesso che dipende sia dalle proprietà della polvere che dalle condizioni del processo laser.

Gu et al. [15] presentano studi approfonditi in merito al *balling effect* durante *laser sintering/melting* di polveri a base rame e polvere di acciaio inossidabile 316L, includendo la natura fisica e i metodi per controllare il fenomeno. Nel caso del 316L processato con *Direct Metal Laser Sintering* (DMLS) [16], si verificano difetti come porosità, distorsioni, delaminazione e in particolare il *balling effect*. Vengono distinte due tipologie di *balling effect*: la prima in cui i difetti sferici interrompono la struttura dendritica, infragilendo il componente, la seconda in cui le sfere sono di dimensioni micrometriche compromettendo la superficie della traccia laser. A causare tali difetti sono, nel primo caso, la bassa potenza del laser, mentre nel secondo, un'elevata velocità del laser. I metodi per controllare il *balling effect*, che contribuiscono alla diminuzione di tale fenomeno nel *laser sintering/melting* di polvere di 316L, sono i seguenti [16]:

- (i) Incremento della densità di energia, per unità di volume;
- (ii) Aggiunta di H_3BO_3 e KBF_4 , molecole disossidanti.

In merito alla lega Cu-30CuSn-10CuP processata mediante *laser sintering*, vengono descritti tre meccanismi riguardanti il *balling effect*:

1. *first line scan balling*, un principio di *balling effect*, dovuto agli elevati gradienti termici imposti al *melt pool*. Si verifica sulla prima traccia del laser su polvere fredda.
2. Utilizzando un'elevata velocità del laser (*scan speed*) si verifica *balling effect* causato da ritiro, per fenomeni di instabilità capillare della fase liquida.
3. *Splash induced balling*, fenomeno che si manifesta per elevate potenze del laser e basse velocità di scansione, mediante la formazione di numerose sfere micrometriche, dovute alla bassa viscosità e alla lunga permanenza del materiale allo stato liquido.

Mumtaz e Hopkinson [17] [18] hanno condotto uno studio sulla lega Inconel 625, processata mediante *laser melting*. Gli autori hanno evidenziato come:

- Grandi picchi di potenza tendono a ridurre la rugosità superficiale superiore del componente, nonché la rugosità delle superfici laterali, in quanto elevate potenze incrementano la bagnabilità e quindi riducono la formazione di difetti sferici.

- Mediante il preriscaldamento localizzato delle polveri, è possibile ridurre gli schizzi di metallo liquido.

1.1.2. Struttura e dimensione dei grani

La microstruttura di solidificazione è la chiave per analizzare le proprietà meccaniche di un componente realizzato mediante *additive manufacturing*. Il laser fornisce elevata energia e dunque induce un riscaldamento molto rapido, la fusione delle polveri ed inevitabilmente anche una rapida solidificazione, dovuta ad un rapido raffreddamento. Le velocità di raffreddamento sono dell'ordine di $10^3 - 10^8 K/s$ [19]. La microstruttura è solitamente caratterizzata dalla presenza dei, *melt pool*, strutture ad arco di piccole dimensioni (≤ 1 mm) [20]. Al posto delle convenzionali strutture dendritiche di solidificazione tipiche delle leghe ferrose, si sviluppa una microstruttura cellulare e direzionale, priva di dendriti secondarie, come mostrato in Figura 2a e Figura 2b [16] [21] per la polvere di 316L trattata rispettivamente con *laser sintering (LS)* e *laser metal deposition (LMD)* ed in Figura 2c per la lega Fe-Ni-Cu-Fe₃P processata con *laser melting (LM)* [22].

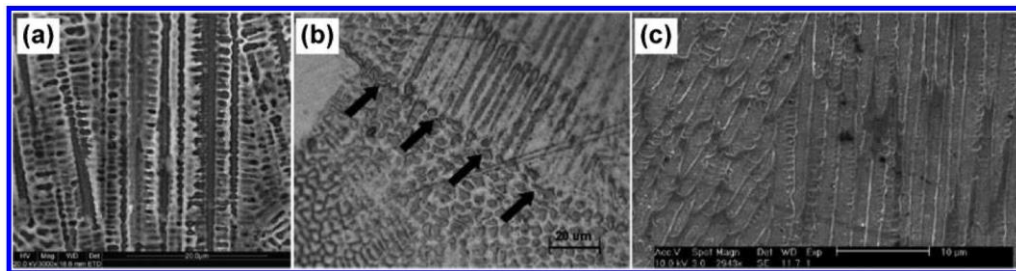


Figura 2 - microstruttura di (a) 316L processato con LS [16], (b) 316L processato con LMD [21] e (c) Fe-Ni-Cu-Fe₃P processato con LM [22]

I gradienti della concentrazione chimica e della temperatura del *melt pool* causano un gradiente di tensione superficiale e il fenomeno di convezione di Marangoni [23] [4], da cui segue un processo di solidificazione di non-equilibrio. I processi con rapida solidificazione vengono limitati cineticamente dai cristalli che si accrescono secondo la direzione di massimo flusso termico. L'azione simultanea ma antagonista dei due precedenti meccanismi, ossia la solidificazione di non-equilibrio contro la tendenza ad una crescita direzionale localizzata, può causare diverse direzioni cristallografiche, localmente regolari

[24]. Pertanto i materiali metallici processati con *additive manufacturing* possono presentare caratteristiche anisotrope intrinseche.

Recenti ricerche hanno dimostrato che il *laser additive manufacturing* può consolidare polveri non convenzionali con nuove microstrutture (ad esempio polveri amorfe e nanostrutturate). Ad esempio, in un lavoro di *Singh et al.* [25] è stata applicata la tecnica di *laser sintering* su di una lega $Al_{50}Ti_{40}Si_{10}$, contenente polveri amorfe e con strutture nanocristalline. Come mostrato in Figura 3a, dopo irraggiamento laser, si ottiene la coesistenza delle due nuove microstrutture.

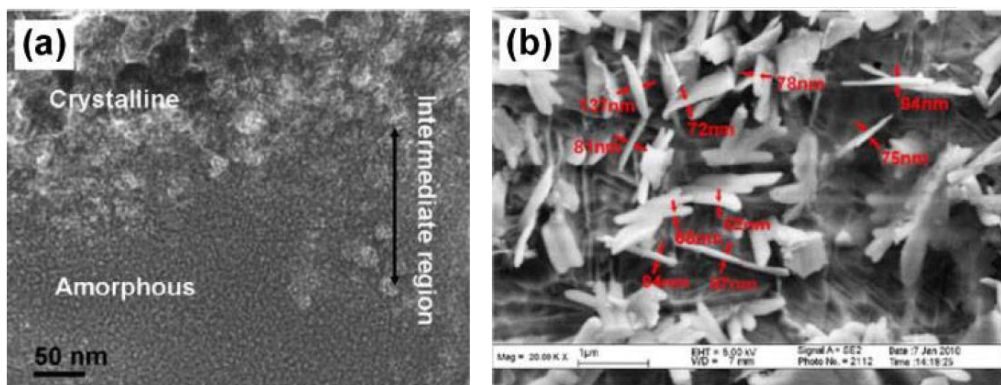


Figura 3 - (a) $Al_{50}Ti_{40}Si_{10}$ processato con *laser sintering* con microstruttura parzialmente amorfa e nanocristallina [25]; (b) nanocomposti TiC_x/Ti processato con *laser melting*.

In un altro studio [26] è stato utilizzato il *laser melting* su polveri macinate e nanostrutturate di titanio e carburo di titanio per la produzione di nanocompositi, dove il composto TiC substechiometrico ha struttura cristallina esagonale e nanostruttura lamellare, agendo così da rinforzo ($<100nm$, Figura 3b). La formazione di tale nanostruttura è indotta proprio dal processo, a seguito del campo di pressioni generate dall'irraggiamento laser e dalla tensione superficiale del liquido, sul piano (111) dei cristalli esagonali (Figura 4).

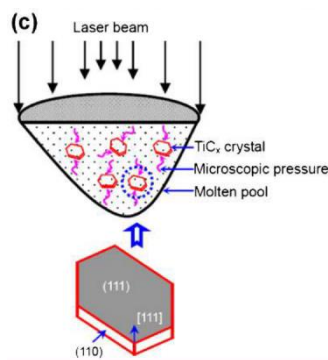


Figura 4 - meccanismo di formazione dei nanocomposti TiC_x/Ti [26]

Un'altra importante caratteristica, intrinseca ai componenti processati con *additive manufacturing*, è il variare della microstruttura lungo la direzione di deposizione. In uno studio condotto da *Hofmeister et al.* [20] è stata analizzata la variazione delle dimensioni delle celle delle leghe 316L e H13 trattate con *laser metal deposition*. Nella lega 316L, l'ordine di grandezza della microstruttura nella parte inferiore del campione, dove prevale la conduzione di calore è di 4.2-4.8 μm . Ad una distanza dalla base di almeno 4 mm, la dimensione media arriva a 5.4 μm . Nei componenti in acciaio H13, nella parte inferiore del componente le dimensioni delle celle sono di ca. 4.8-6.4 μm mentre nella parte superiore, a distanza di 20 mm dalla superficie inferiore, si ha una media di 7.4 μm .

In uno studio di *Wu et al.* [27], una lega di β -Ti processata con *laser metal deposition* mostra la tendenza all'ingrossamento dei grani della fase β nella zona riscaldata periodicamente situata al confine con gli strati adiacenti. Nella zona superiore del componente i grani si accrescono a causa della permanenza a temperature elevate. Pertanto l'accrescimento dei grani è dovuto a:

1. Rifusione della parte superiore degli strati;
2. Prolungato accumulo termico.

I diversi cicli termici subiti dai vari strati sono il motivo della variazione della microstruttura lungo l'altezza del componente, dipendendo dal cambiamento delle condizioni di conduzione, convezione e irraggiamento.

Un esempio di cicli termici subiti dal materiale è riportato in Figura 5. Il grafico riporta l'anadamento della temperatura in funzione del tempo, di un singolo strato di *Ti-6Al-4V* [28] [29] processato con *additive manufacturing*. Dalla scala

delle temperature si osserva che lo strato subisce due trasformazioni liquido-solido e due trasformazioni alfa-beta. Il profilo di temperatura dipende da una serie di variabili tra cui il tempo intercorso tra le passate e le dimensioni del componente finale. Tra gli effetti dei ripetuti cicli termici vi è il bandeggio ossia la variazione della microstruttura lungo gli strati [30] [31] [32] [33].

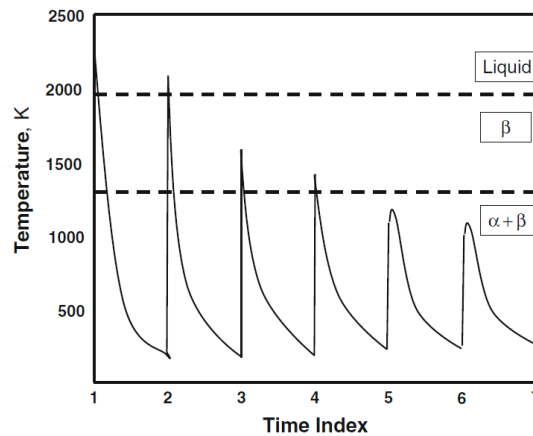


Figura 5 - profilo termico di uno strato di Ti-6Al-4V durante additive manufacturing [1].

Le caratteristiche microstrutturali di un pezzo realizzato mediante *additive manufacturing* vengono fortemente condizionate dai parametri di processo. L'effetto dei parametri di processo (*direct metal deposition*) sulla microstruttura dell'acciaio da utensili H13 è stato valutato da *Mazumder et al.* [34]. Con un'elevata energia specifica, combinata ad un'elevata velocità di deposizione del materiale (*deposition rate/material addition rate*), vengono mantenute elevate temperature per un lungo intervallo di tempo; pertanto i gradienti locali di temperatura sono limitati. In questo caso i grani sono grossolani e di forma equiassica, di dimensioni 10-16 μm (Figura 6a). Al contrario, con energie specifiche minori e velocità di deposizione più bassa, si forma una microstruttura fine (Figura 6b).

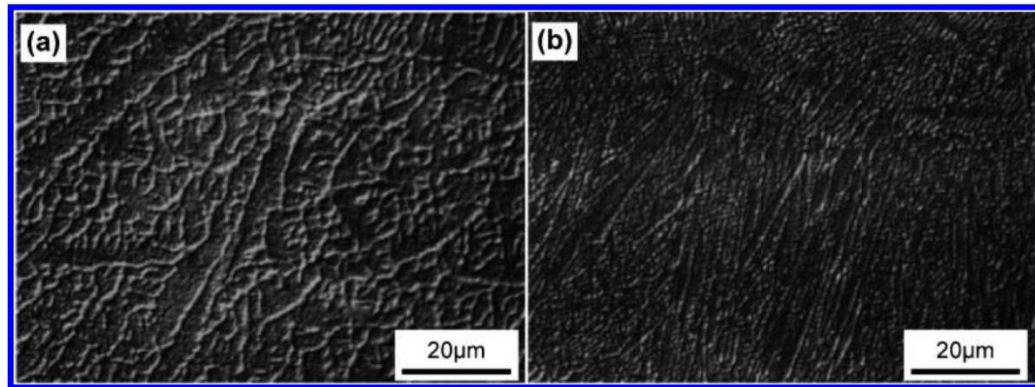


Figura 6 - microstruttura di acciaio da utensili H13 processato con DMD a differenti parametri di processo [34]:

(a)	(b)
potenza 1200 W	potenza 1200 W
velocità 8.5 mm/s	velocità 50.8 mm/s
polvere 8.0 g/min	polvere 4.8 g/min
spessore strato 1.37 mm	spessore strato 0.254 mm
pass overlap 27%	pass overlap 66%

Una bassa energia specifica la si ottiene con un'elevata velocità di avanzamento del laser. In questo caso il profilo dei *melt pool* si restringe, i gradienti di temperatura locali aumentano lungo tutto lo strato e nella maggior parte del componente si ha la formazione di grani colonnari. Nel processo *direct metal deposition* la microstruttura dipende dallo spessore dello strato, dalla potenza, dalla velocità, dall'energia e dalla portata di polvere (*powder mass flow rate*). Qualora diminuisca l'energia specifica è sufficiente uno strato di polvere più sottile in quanto la densità di energia, fornita per fondere il materiale, è minore. La microstruttura diventa grossolana quando aumenta lo spessore dello strato, per un decremento della velocità di raffreddamento [34]. Hofmeister et al. [20] hanno confermato che, con il *laser metal deposition*, la variazione delle dimensioni microstrutturali è più sensibile alle variazioni dello spessore dello strato, piuttosto che alla variazione della potenza e della velocità del laser (*scan speed*). Questo è dovuto all'importanza della conduzione del calore nel substrato.

1.1.3. Densità

La densità è una proprietà fondamentale che determina il comportamento meccanico dei componenti processati con *additive manufacturing*. Con *laser melting* e *laser metal deposition* si possono trattare metalli, leghe, polveri di materiali compositi, con parametri ottimali per una densità prossima al 100%.

Un appropriato aumento di densità di energia permette di ottenere elevate densità, come confermato nello studio di *Kruth et al.* [35] sulla lega Ti-6Al-4V processata con *laser melting* (Figura 7).

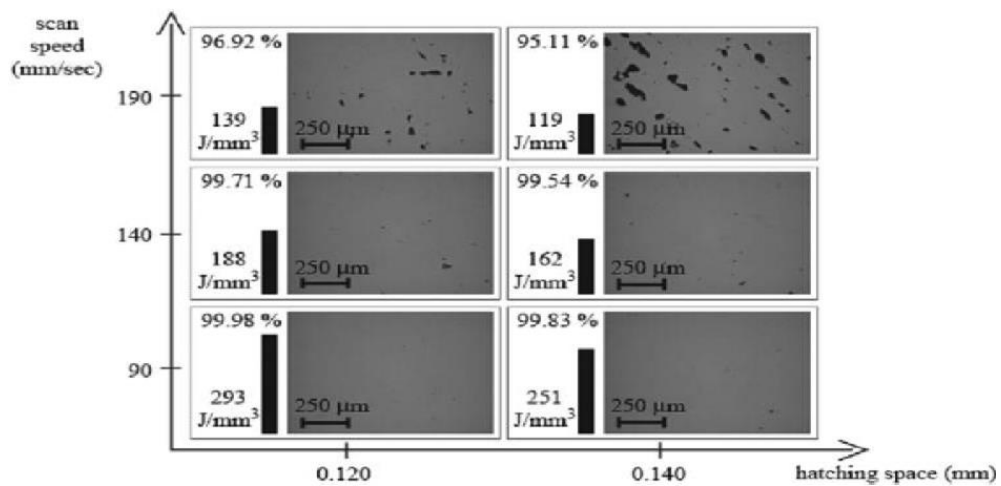


Figura 7 - studio parametrico per la densità e la microstruttura di Ti-6Al-4V con laser melting [35].

A causa della complessità dei fenomeni coinvolti nel processo le combinazioni ottimali di materiale e parametri sono limitate.

L'*additive manufacturing* è un processo che segue una gerarchia: linea, strato e componente a cui sono associati i relativi parametri. I parametri necessari per

tracciare una linea sono la potenza (P) e la velocità del laser (v); la distanza tra due passate contigue di laser viene definito “hatch spacing” (h).

Da considerare sono anche il *point distance* che indica la distanza tra due punti adiacenti, e il tempo di esposizione che si riferisce all’intervallo di tempo in cui il laser colpisce un punto (Figura 8a) [36].

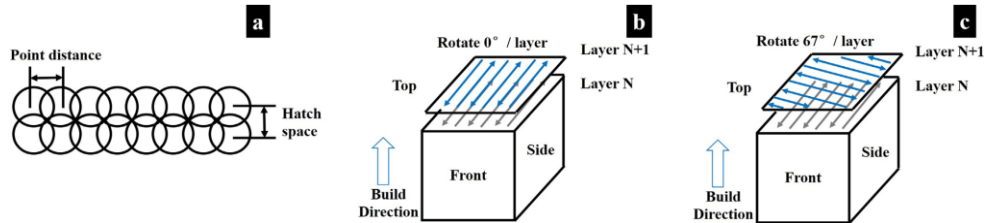


Figura 8 - a) rappresentazione dell’hatch spacing; in b) e c) sono raffigurati due diversi percorsi del laser [37].

I valori impostati per i parametri P, v, d e h influiscono sulla densità finale. Per valutare l’effetto combinato di tali parametri, quindi implementare il controllo del processo, viene definita la densità volumetrica di energia (*volumetric energy density*, VED):

$$VED = \frac{P}{vhd} \left(\frac{kJ}{mm^3} \right) [2] \text{ oppure } VED = \frac{\text{Potenza laser} \left(\frac{\text{tempo di esposizione}}{\text{hatch space} \times \text{point distance}} \right)}{\text{spessore dello strato}} [36].$$

Dal grafico di Figura 7 si osserva che al diminuire di *scan spacing* e velocità, quindi all’aumentare della densità di energia, la porosità diminuisce.

Di fatto i parametri coinvolti sono molto più numerosi rispetto a quelli appena elencati. Un elenco più dettagliato delle variabili del processo è il seguente: tipologia del laser, potenza, distribuzione della potenza, dimensione e forma del fascio, velocità, *hatch spacing*, spessore dello strato, strategia o trama del laser, dimensione e forma delle polveri, portata di alimentazione delle polveri, temperatura del substrato, finitura superficiale del substrato, spessore del substrato, microstruttura del substrato, dimensione e forma del materiale depositato [38].

Gu et al. hanno condotto uno studio sul *laser sintering* nelle leghe W-Cu [39] e Cu-CuSn-CuP [40], e riportano che con VED di 0.6-0.8 kJ/mm³ e 0.16-0.23 kJ/mm³ rispettivamente, si realizzano componenti con elevata densità. L’effetto della VED sulla microstruttura, in particolare sulla densità, di leghe ferrose processate tramite *laser sintering/laser melting* è stato valutato da Sinchi [41] e

Hao et al. [42], i quali hanno riportato che la densità è proporzionale alla densità di energia che a sua volta dipende dai parametri di processo.

1.1.4. Tensioni residue

Generalmente, nei pezzi realizzati strato dopo strato con *additive manufacturing*, sono presenti tensioni residue ingenti. Studi teorici e sperimentali di *Kruth et al.* [43] riportano che i profili delle tensioni residue si suddividono in due parti: una con tensioni di trazione molto elevate, nelle parti inferiore e superiore del componente, una con tensioni di compressione nella parte centrale. L'intensità e la forma del profilo delle tensioni residue dipende da:

- altezza del componente;
- proprietà del materiale;
- percorso del laser e condizioni di processo.

Le due proprietà più importanti per determinare l'entità delle tensioni residue sono il modulo elastico e il coefficiente di dilatazione termica (*CTE, coefficient of thermal expansion*): le tensioni rimangono generalmente limitate nei materiali con basso CTE [44].

Le trasformazioni di fase che alle volte avvengono, possono risultare a beneficio oppure a danno delle tensioni residue. Di solito la formazione di fase fragile induce la formazione di cricche; tuttavia è possibile, mediante il controllo di tali trasformazioni di fase, ridurre o eliminare tensioni e dunque deformazioni. Per esempio, negli acciai, la trasformazione martensitica comporta un aumento di volume fino al 4% [4], pertanto il ritiro che avviene durante la fase di solidificazione viene compensata dall'aumento di volume per trasformazione di fase. Sono comunque necessari ulteriori studi per capire e quantificare il ruolo delle trasformazioni di fase nel controllo delle tensioni residue.

Anche la scelta del percorso del laser (*laser scanning strategy*) influisce sulle tensioni residue [43]. Tali tensioni sono perpendicolari alla direzione del laser pertanto è possibile ridurre la formazione mediante la suddivisione della superficie in settori costituiti da tracce brevi. Altra soluzione per diminuire l'intensità delle tensioni residue è il preriscaldamento del substrato, utile a ridurre il gradiente di temperatura [45].

In Figura 9 vengono riportate tre tipologie di strategia laser: unidirezionale, bidirezionale o zig-zag e bidirezionale alternata. Quest'ultima consiste di strati con configurazione a zig-gag, dove ad ogni strato corrisponde una rotazione della trama di 90°. Si afferma che questa strategia sia associata a un minor rischio di tralasciare zone non fuse e quindi che permetta di ottenere densità maggiori [46].

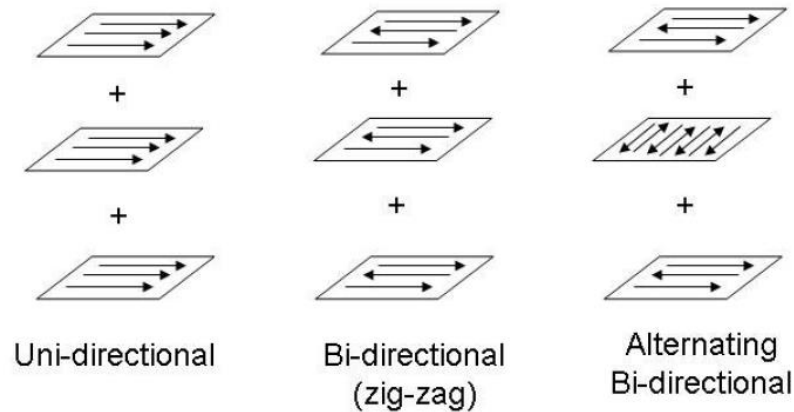


Figura 9 - strategie laser [46].

Tra i difetti presenti nei componenti prodotti con *additive manufacturing*, le cricche possono venir suddivise in microscopiche e macroscopiche. Le prime sono cricche a caldo che si formano durante la solidificazione rapida; la loro formazione è dovuta alle tensioni superficiali che fanno separare la fase liquida [47] [48]. Quelle macroscopiche vengono invece considerate come cricche a freddo [49].

La propagazione delle cricche dipende dalla combinazione della duttilità del materiale e degli stati di tensione indotti dal processo.

La formazione di cricche microscopiche e macroscopiche riduce significativamente l'accuratezza dimensionale, la duttilità e la resistenza del componente.

A questo riguardo, esistono leghe come quelle di Ti dove i componenti realizzati con *laser melting/laser metal deposition* presentano proprietà meccaniche equivalenti o superiori a quelle dei componenti da deformazione plastica. Per leghe di Ni o Fe è invece necessario un trattamento ulteriore con HIP (*hot isostatic pressing*) o ricottura in forno per diminuire le tensioni e/o ridurre le

microcricche ed incrementare le proprietà meccaniche. In uno studio condotto da *Zhao et al.* [50], si sostiene che le macrocricche non possono venir ridotte o eliminate mediante trattamento termico.

Alla presenza di difetti è associata una forte anisotropia nel comportamento a frattura.

1.2. Fisica del processo

S. A. Khairallah et al. [51] hanno condotto uno studio che riguarda gli effetti dei vari processi fisici che vengono coinvolti nel processo di *laser powder bed fusion* (L-PBF) sull'acciaio inossidabile 316L.

La traccia di metallo liquido generata dal laser può venir suddivisa in tre regioni: la “*depression region*” in corrispondenza del fascio laser, la regione finale e quella intermedia detta di transizione.

Queste tre regioni si differenziano per campo di velocità e tipologia di forze agenti sulla fase liquida.

La Figura 10 riporta una scansione temporale della formazione della traccia liquida. Nel terzo fotogramma (240-270 μs) le tre regioni si distinguono chiaramente e la scala cromatica indica la velocità locale della fase liquida. Quest'ultima si dispone per minimizzare l'energia superficiale, causando il distacco di agglomerati di materiale fuso di forma cilindrica e sferica nelle zone di transizione e finale [52] [53]. Il distacco avviene nella zona indicata con il termine *necking*.

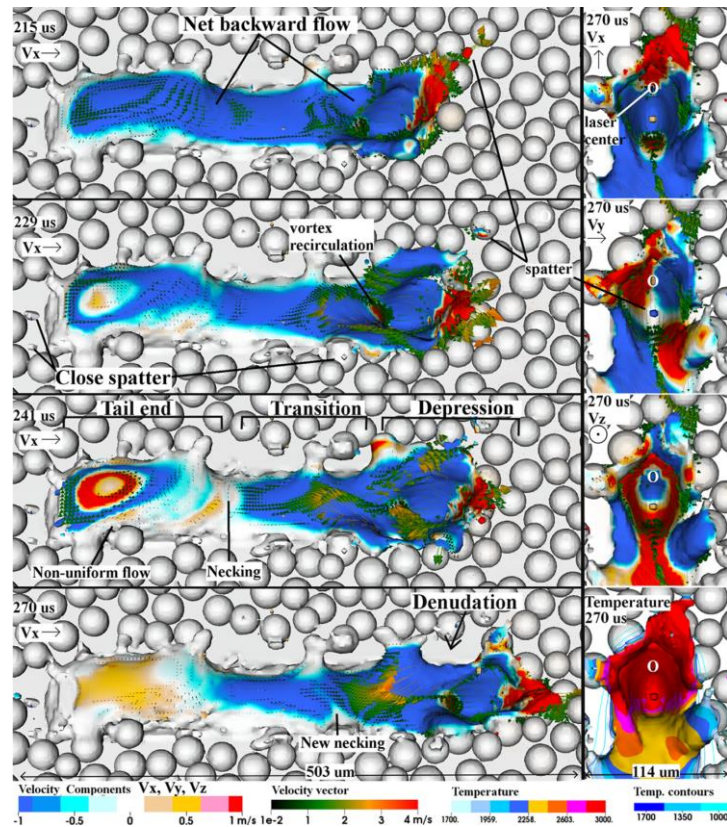


Figura 10 - sviluppo temporale di una traccia liquida con L-PBF; le aree colorate si riferiscono alla velocità della fase liquida come indicato in legenda. [51]

La *depression region*, ossia l'area sottostante il raggio laser, è caratterizzata da una depressione del profilo della superficie della traccia liquida, come si osserva dal fotogramma a 76 μs della Figura 11. In questa regione a prevalere è la pressione esercitata dal vapore, che incrementa la forza normale alla superficie e fa spostare la fase liquida dal centro verso le zone limitrofe, generando un menisco con concavità rivolta verso l'alto. Dopo il passaggio del laser le temperature iniziano a calare e le tensioni superficiali prevalgono facendo convergere in fluido verso il centro della traccia. Questo meccanismo avviene in un intervallo di 5 μs e favorisce la formazione di pori per intrappolamento di gas sulla superficie della traccia.

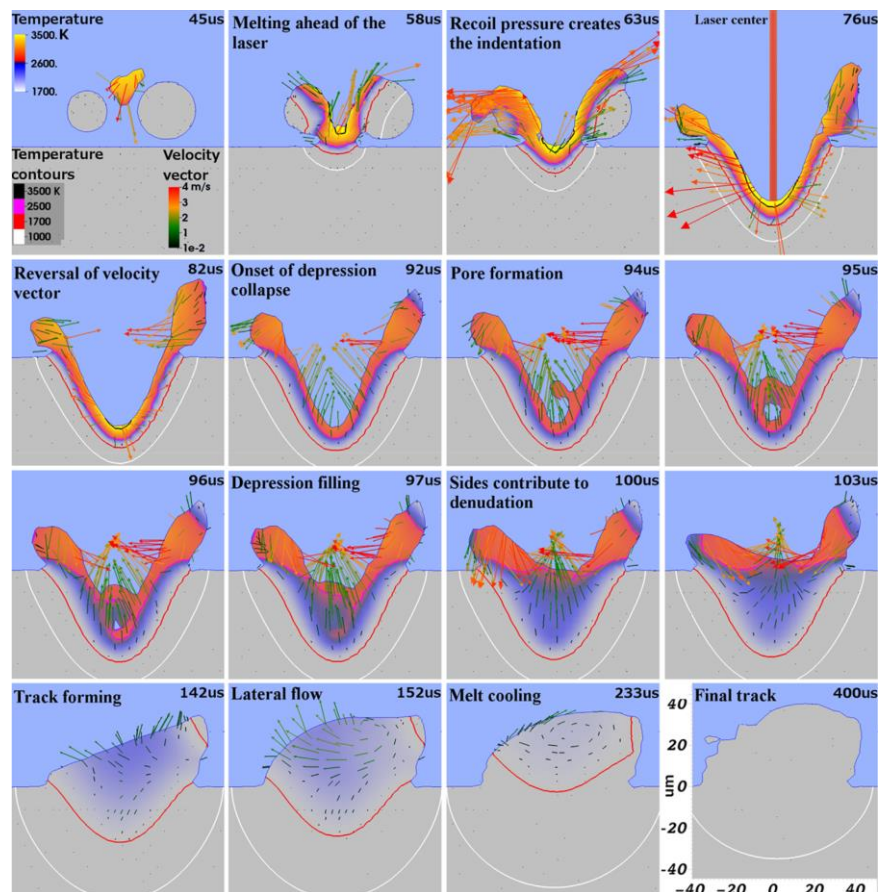


Figura 11 - rappresentazione 2D della sezione trasversale alla traccia, realizzata con L-PBF. I fotogrammi riportano gli eventi relativi al passaggio del laser in un punto fisso. Fino a 76 μs si ha la formazione della depression region, negli istanti successivi si verifica collasso, formazione dei pori e solidificazione asimmetrica della traccia. Le frecce indicano il campo delle velocità e i colori il campo delle temperature (vista trasversale alla traccia). [51]

Altro meccanismo di formazione dei pori è rappresentato in Figura 12. Un vortice sposta il materiale dalla zona di transizione alla *depression region*, intrappolando talvolta dei gas nel materiale. La velocità di raffreddamento aumenta perchè materiale già parzialmente raffreddato viene trasportato nella zona a temperatura più elevata. Nella Figura 12 il vortice viene rappresentato dall'area di colore rosso.

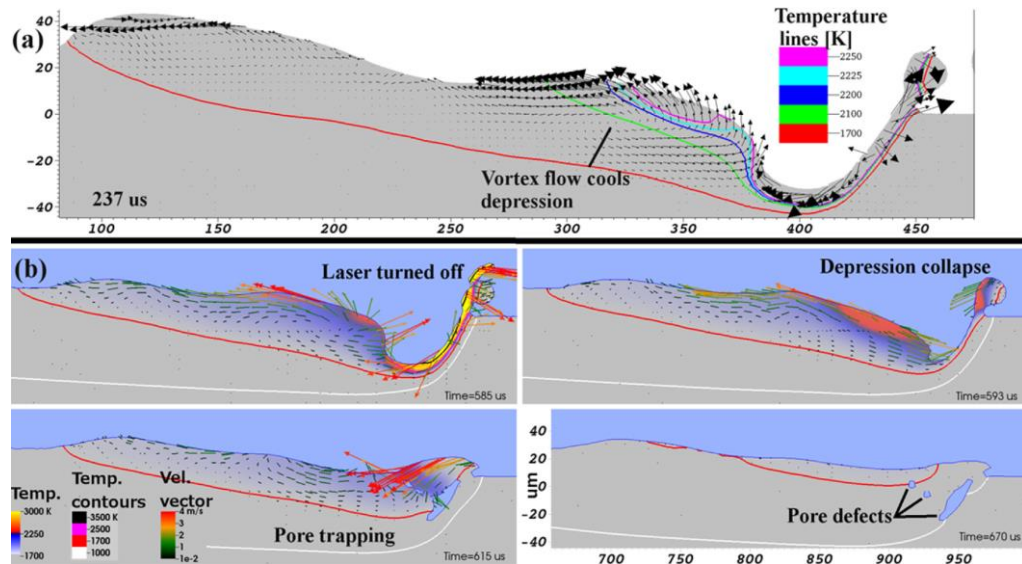


Figura 12 - rappresentazione 2D delle velocità e delle temperature. I fotogrammi descrivono la formazione di pori mediante un vortice di materiale –area rossa- che si sposta da zone a minor temperatura alla depression region (vista longitudinale alla traccia) [51].

La “*denudation zone*”, indicata in Figura 10 nel quarto fotogramma, è una regione priva di polveri che si verifica a seguito dello spostamento laterale della fase liquida rispetto al *melt pool*, che attira le polveri limitrofe, conducendole nella zona di transizione. Questo fenomeno è collegato al meccanismo di formazione dei pori e intrappolamento di polveri non fuse. Pertanto se l’*hatch space* corrisponde alla larghezza del bagno fuso, si ha la formazione di pori paralleli ed equidistanti, di forma allungata in direzione della traccia laser, eliminabili impostando una sovrapposizione delle tracce del 25% [54].

Altro fenomeno localizzato nell’area prossima al fascio laser è la formazione di gocce che si separano dalla fase liquida a causa delle forze agenti sulla superficie della *depression region*. In Figura 10 viene indicato con “*spatter*”.

2. Analisi bibliografica: AISI-316L e SLM: casi di studio

2.1. Introduzione

Gli acciai inossidabili austenitici sono costituiti da fase austenitica stabile, sono noti per elevata resistenza a corrosione e buone proprietà meccaniche. In Tabella 1 sono riportati gli intervalli compositivi degli elementi presenti nell'acciaio inossidabile austenitico *low carbon* AISI 316L.

Grade %	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	S	C	P	Mo	N
316L	Bal.	16.0–18.0	10.0–14.0	< 2.0	< 1.0	<0.03	<0.03	<0.04	2.0–3.0	0.0–0.03

Tabella 1- composizione 316L - ASM Handbooks [55]

Della serie 300 sono elementi alliganti tipici il cromo, il nichel e il molibdeno; la lettera L indica che l'acciaio è di tipo *low carbon* ossia presenta un contenuto di carbonio inferiore a 0.03% anziché 0.08% come nella serie normale.

Il cromo è un elemento alfa-geno ossia ferritizzante che aumenta la temprabilità dell'acciaio, forma carburi che ne incrementano la resistenza ad usura, migliora la stabilità al rinvenimento, la resistenza a corrosione e all'ossidazione a caldo. Affinchè l'acciaio resista a corrosione il contenuto di cromo deve essere superiore al 10.5%, necessario alla formazione di un film protettivo [56].

Il nichel è austenitizzante; se presente almeno al 7%, associato ad un elevato contenuto di cromo, permette di avere austenite stabile a temperatura ambiente. Il nichel fa aumentare tenacità, la resistenza, la temprabilità e la saldabilità dell'acciaio [56].

Il molibdeno fa aumentare resistenza e durezza; determina la formazione di carburi molto duri e stabili. Elimina le fragilità da rinvenimento, rende la martensite più stabile alle elevate temperature, migliora le caratteristiche meccaniche e la resistenza a corrosione [56].

Il manganese è un elemento disossidante, desolforante, gamma-geno, che migliora la temprabilità, aumenta la resistenza a trazione, la tenacità, la resilienza, e la deformabilità a caldo. Causa la diminuzione della conducibilità, la capacità di deformazione a freddo ed aumenta la sensibilità al surriscaldamento [56].

Il silicio è sempre presente in quantità comprese tra 0.2 % e 0.4%, è diossidante, aumenta la resistenza, la durezza, il limite di elasticità ma riduce l'allungamento a rottura e la resilienza.

Tra gli elementi indesiderati c'è l'ossigeno. Esso forma inclusioni non metalliche che peggiorano le proprietà meccaniche dell'acciaio, aumenta la sensibilità al surriscaldamento, riduce la lavorabilità a caldo. Zolfo e fosforo invece causano inclusioni non metalliche e segregazione degli elementi, la diminuzione della lavorabilità a freddo, della tenacità e della resilienza mentre lo zolfo migliora la lavorabilità alle macchine utensili. Infine, idrogeno ed azoto, anch'essi indesiderati, causano porosità da gas, facendo diminuire la resistenza e la duttilità dell'acciaio [56].

Esistono tre famiglie di acciai inossidabili utilizzabili nelle applicazioni della metallurgia delle polveri [55]. Tra questi gli acciai inossidabili martensitici, che trovano impiego soprattutto nelle applicazioni in cui è richiesta un'elevata resistenza ad usura; tuttavia, è importante tenere conto che, se prodotti a bassa densità, presentano ridotte duttilità e durezza, restringendo l'utilizzo al campo strutturale. Sono gli acciai ferritici e austenitici a venire impiegati nelle restanti applicazioni.

Gli acciai austenitici, tra cui il 316L, presentano una buona resistenza a corrosione, rispetto agli acciai inossidabili ferritici e martensitici e vengono preferiti per applicazioni ad elevate temperature in quanto presentano elevata resistenza a *creep* e resistenza ad ossidazione fino a temperature superiori a 900°C. Tendono ad incrudire rapidamente e sono difficili da lavorare. La versione L di questi acciai è saldabile senza l'uso di stabilizzatori. Il molibdeno negli acciai inossidabili austenitici impedisce la corrosione mediante un film di passivazione [57]. Si ha anche la formazione di un sottile strato intermetallico in Mo-Ni tra il metallo e il film di passivazione che protegge dagli anioni come Cl⁻ [58]. L'effetto ferritizzante del molibdeno viene contrastato dall'elevato contenuto di nichel.

2.2. Caratteristiche microstrutturali in relazione al processo di *selective laser melting* (SLM)

2.2.1. Livelli

Nell'attività sperimentale i campioni sono stati prodotti con tecnologia SLM di *powder bed fusion*. Questo è un processo di *additive manufacturing* in cui l'energia termica porta a fusione in modo selettivo delle regioni all'interno di un letto di polveri [59]. Il laser, fornendo elevata energia, provoca un riscaldamento molto rapido con conseguente fusione della polvere e successivo rapido raffreddamento ($10^3 - 10^8$ K/s) [19] mediante conduzione di calore attraverso il substrato. Processando polveri metalliche differenti, le microstrutture ottenute sono tuttavia simili. Generalmente la microstruttura è quella tipica di una rapida solidificazione, ossia cellulare e a grani fini.

La Figura 13 mostra la microstruttura della sezione trasversale di un provino di acciaio inossidabile 316L processato con *selective laser melting* [60]. La microstruttura può essere descritta su più livelli (viene, infatti, anche definita "gerarchica"): macro, micro e nano.

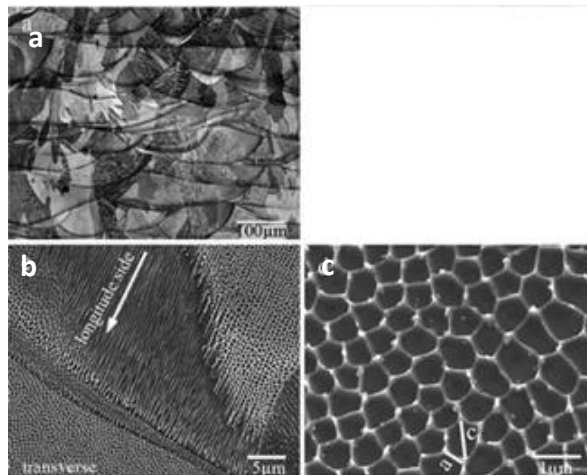


Figura 13- microscopia ottica (a) e al SEM, (b) e (c), di una superficie di acciaio 316L processato con *selective laser melting*, dopo attacco chimico ($HCl:HNO_3:H_2O=3:1:4$ per 40 s) [60].

Al **macro-livello** sono presenti le tracce di fusione e i *melt pool* dovuti al passaggio del laser, con una morfologia simile a quella riscontrabile nelle

saldature laser, come riportato in Figura 13a. Lo spessore e la lunghezza del *melt pool* dipendono dalla dimensione del fascio laser, dalla densità di energia [60] e dalla direzione imposta dal passaggio del laser [61]. I *melt pool* appena formati, essendo ancora caldi, possono rifondere parzialmente al passaggio laser successivo, in concomitanza alla formazione di nuovi *melt pool*. In alcuni studi si riporta l'osservazione di grani colonnari, caratterizzati da dimensioni variabili tra 10 e 100 μm [62], che crescono in direzione del gradiente di temperatura e che si estendono tra un *melt pool* e l'altro (Figura 14).

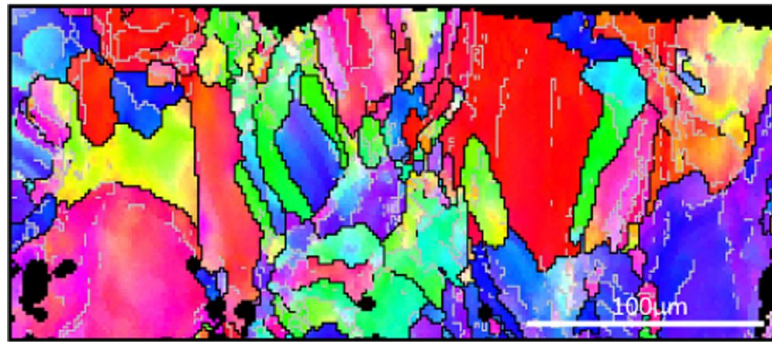


Figura 14-mappa EBSD dell'orientamento dei grani di un campione di 316L processato con laser melting [63].

Al **micro-livello** si osserva solitamente una struttura di tipo cellulare (Figura 13b-c). All'interno di ogni grano colonnare le dimensioni delle celle variano da $\sim 0.2 \mu\text{m}$ a $\sim 1 \mu\text{m}$ [59]. Le singole celle non sono assimilabili a grani, in quanto all'interno dello stesso grano, le celle presentano il medesimo orientamento cristallografico. Per questo motivo tale sottostruttura viene interpretata come conseguenza della variazione locale di composizione all'interno del grano, a seguito di fenomeni di segregazione [63].

Come riportato in studi recenti [62], riguardanti la lega AISI 316L processata con *laser melting*, è stato dimostrato che le dislocazioni e le relative tensioni residue sono concentrate ai bordi delle celle a causa della segregazione di elementi pesanti come il molibdeno. La struttura cellulare si forma a causa delle elevate velocità di raffreddamento e delle condizioni di non-equilibrio, tipiche del processo. La forma assunta dalle celle può risultare equiassica o allungata, a seconda della direzione di accrescimento dei grani colonnari che le contengono, come in Figura 13b. Le celle sono allineate all'interno del grano, generalmente

lungo la direzione longitudinale, con sezione trasversale a forma quadrata, pentagonale o esagonale, come mostrato in Figura 13c. La disposizione della struttura cellulare dipende anche dalla strategia del laser o dal gradiente di temperatura, anche se il meccanismo di formazione della struttura cellulare intergranulare è ancora una questione aperta.

Il processo di solidificazione inizia ai bordi del *melt pool*, mediante crescita epitassiale su grani parzialmente fusi, poi il sottoraffreddamento costituzionale induce la formazione di dendriti cellulari [64]. *D.Wang et al.* [61] riportano che la formazione di dendriti secondarie non avviene a causa delle velocità di raffreddamento molto elevate (ca. 10^6 K/s), osservando piuttosto una morfologia di tipo cellulare. Nello stesso studio riportano e descrivono la microstruttura riportata in Figura 15. Sono facilmente distinguibili le diverse direzioni secondo cui si è sviluppata la microstruttura, ma anche zone prive di struttura definita, conseguenti a solidificazione di tipo planare, come quella contrassegnata con la lettera A in Figura 15a. Le celle si accrescono partendo dalla zona A, in direzione normale alla linea di fusione (linea rossa tratteggiata). L'area contrassegnata con B è la zona di confine tra due *melt pool*, in cui due aree cellulari con direzioni differenti si interfacciano secondo un angolo ψ rispetto al bordo del *melt pool* (Figura 15b). La zona C mostra la sezione trasversale delle celle che si sono accresciute lungo una direzione diversa, perpendicolare al piano di sezione. Le linee bianche tratteggiate indicano il confine tra due tracce adiacenti.

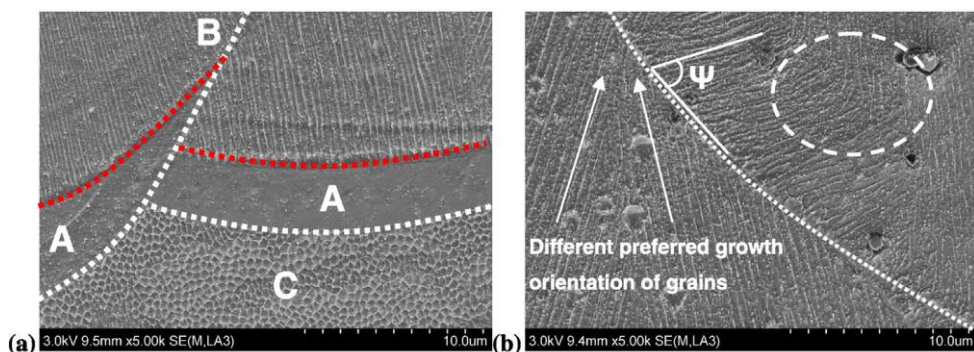


Figura 15 - immagini SEM che mostrano la microstruttura tipica dei componenti SLM-316L; in (a) si distinguono i bordi dei *melt pool* (linee tratteggiate bianche) tra due strati adiacenti, in (b) il bordo del *melt pool* che delimita due tracce adiacenti [61].

Il gradiente di temperatura $\left(\frac{dT}{dx}\right)$ assume un ruolo rilevante nella formazione della microstruttura che può essere planare, cellulare, cellulare-dendritica e dendritica [64]. *K. Saeidi et al.* [63] riportano infatti che l'eterogeneità e l'anisotropia cristallografica sono dovute al rapido movimento del laser, causando elevati gradienti di temperatura e velocità di solidificazione variabili da zona a zona all'interno dei *melt pool*. Pertanto la microstruttura viene correlata alla relazione che sussiste tra il rapporto tra il gradiente di temperatura (G_L) e la velocità di solidificazione (R) e il rapporto tra il sottoraffreddamento (ΔT) e il coefficiente di diffusione (D_l). Si possono verificare due situazioni:

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

Per valori decrescenti di $\frac{G_L}{R}$ si ottengono rispettivamente una struttura planare, colonnare o equiassica. Analogamente *Wang et al.* [61] riportano che con un elevato gradiente di temperatura è difficile che si verifichi sottoraffreddamento costituzionale, favorendo un accrescimento di tipo planare.

Il prodotto tra gradiente di temperatura e velocità di solidificazione viene considerato come indicatore delle dimensioni della microstruttura, infatti maggiore è il suo valore, più fine sarà la microstruttura finale.

L'orientamento dei grani dipende dalla relazione tra conduttività, dissipazione del calore ed equilibrio termico, come riportato anche nello studio di *Yadroitsev et al.* [65]. Nella Figura 15a, la zona C contiene celle orientate trasversalmente al piano di sezione. Questa direzione indica che in quella zona il gradiente di temperatura lungo il percorso del laser era maggiore rispetto a quello lungo la direzione di accrescimento del componente. In Figura 15b l'angolo ψ , orientamento della struttura, è diverso da 90° in quanto dipende sia dalla direzione di massima estrazione del calore che dall'orientamento preferenziale del reticolo cristallino.

Al **nano-livello**, uno studio condotto [63] su AISI 316L processato tramite SLM, ha riscontrato una distribuzione non omogenea degli elementi più pesanti, come riscontrabile in Figura 16a e in Figura 16b. Gli elementi che segregano sono

ferro, molibdeno e nichel. Tale variazione nella composizione è dovuta all'elevata velocità del processo di solidificazione che non permette una completa diffusione degli elementi. Dall'analisi al SEM-EDS (Figura 16) si riporta che ai bordi delle celle segregano il molibdeno e il nichel mentre al centro è elevato il contenuto di carbonio. Questa distribuzione degli elementi influenza in particolar modo la resistenza a corrosione del materiale e può portare alla formazione di fasi ricche in molibdeno o carbonio [59].

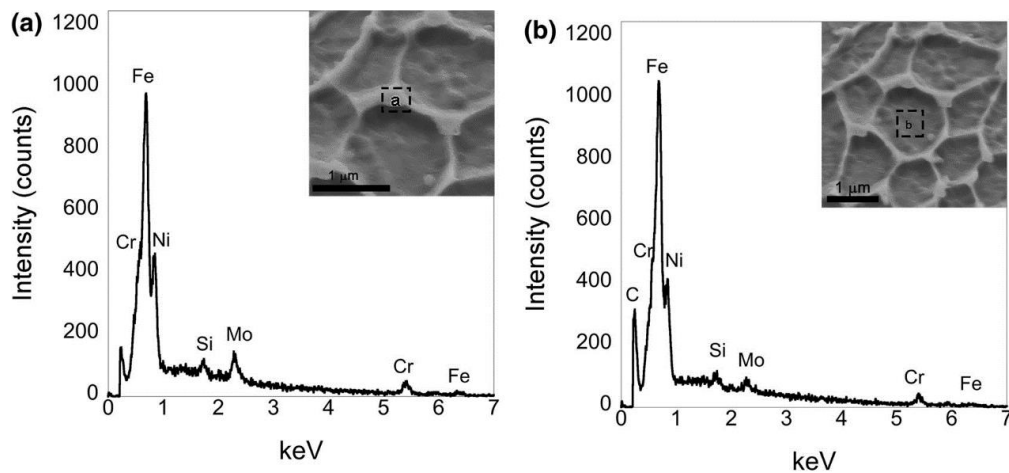


Figura 16- Analisi SEM-EDS del bordo delle celle (a) e del centro delle celle (b) [59].

In Figura 17 sono distinguibili anche zone più scure di forma sferica corrispondenti a nano-inclusioni, disperse omogeneamente nella microstruttura dei campioni; tale osservazione viene riportata da diversi autori [60, 62]. Le dimensioni sono solitamente variabili dai 10 ai 100 nm. All'analisi compositiva mediante sonda EDS le nano-inclusioni risultano essere costituite da silicio, cromo e ossigeno mentre le regioni adiacenti presentano un basso contenuto di tali elementi, pertanto le nano-inclusioni vengono descritte come nanosilicati legati al cromo. La forma sferica è dovuta all'elevata viscosità del silicio allo stato fuso e alla scarsa bagnabilità all'acciaio. L'ossigeno deriva dalla piccola quantità presente nell'ambiente di processo nonostante l'atmosfera inerte sia costituita prevalentemente da argon.

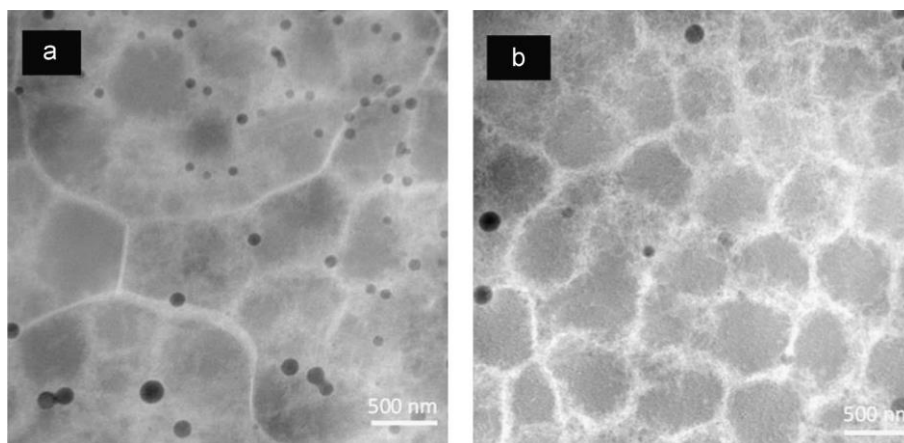


Figura 17-immagine STEM di un provino LM-316L; le zone più chiare indicano zone con segregazione di elementi pesanti come nei bordi delle celle, le sfere più scure sono nano-inclusioni [63].

Le nano-inclusioni cromo-silicatiche sono amorfe, prive di una struttura cristallina, simile al vetro, come mostrato nell'immagine HRTEM in Figura 18. La velocità di raffreddamento necessaria affinché si formi questo tipo di inclusione amorfa è $10^2 - 10^6$ K/s [63]. Il basso coefficiente di espansione termica del silicio determina l'insorgere di tensioni di trazione nella matrice metallica e di tensioni di compressione nelle nano-inclusioni [63].

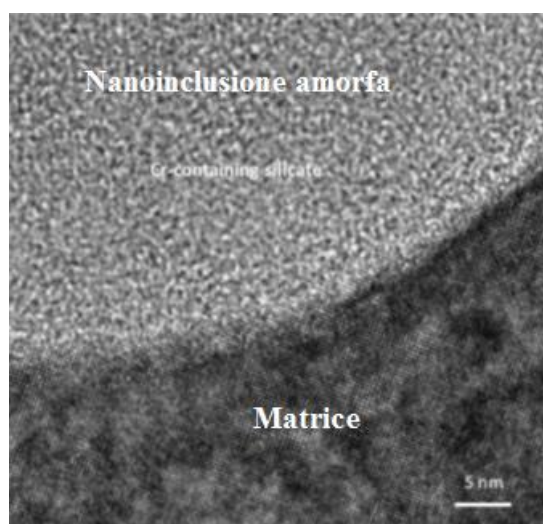


Figura 18 - immagine HRTEM di LM-316L; area tra la matrice metallica e un'inclusione con struttura amorfa. [63]

2.2.2. Fasi presenti

Nello studio di Wang *et al.* [61] polvere di 316L viene processata in atmosfera inerte di argon con SLM. I parametri mantenuti costanti sono la potenza (P), l'*hatch spacing* (h) e lo spessore degli strati (s), mentre varia la velocità (v) e quindi la densità di energia, definita come $\omega = \frac{P}{vsh}$. Con la diffrazione ai raggi X (XRD) si rileva la sola presenza di austenite, tuttavia rispetto ai picchi tipici dell'austenite quelli dei componenti SLM sono traslati leggermente in corrispondenza di angoli maggiori, probabilmente a causa della distorsione dei reticoli cristallini indotta dagli stress termici (Figura 19). Passando da 178.57 J/mm³ a 104.17 J/mm³ di energia i picchi dello spettro decrementano in intensità e si ampliano in termini angolari. Questi risultati sono correlati alla dimensione dei grani secondo l'espressione [66]:

$$D_c = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} ;$$

B è la larghezza a metà altezza del picco, D_c è la dimensione media dei grani, θ l'angolo di diffrazione e λ la lunghezza d'onda dei raggi X. Pertanto al calare della densità di energia si ha un affinamento della struttura.

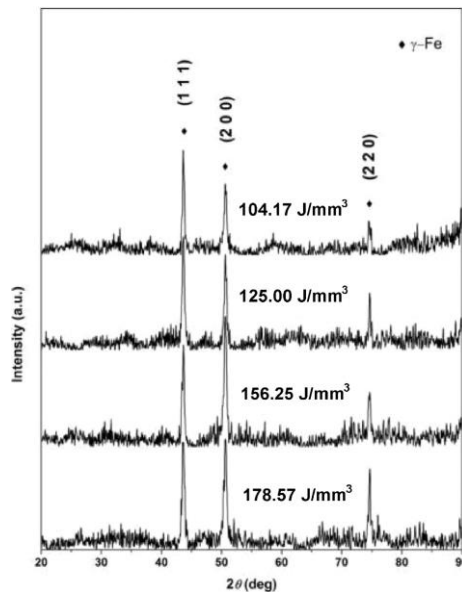


Figura 19 - spettro XRD di SLM-316L processato con diversi valori di densità di energia [61].

J. R. Trelewicz et al. [59] mettono a confronto gli spettri XRD della polvere e del materiale processato con L-PBF (Figura 20). In entrambi i casi si rileva un'unica fase ossia l'austenite; nello spettro del componente laserato i picchi sono nella stessa posizione angolare della polvere ma con intensità inferiore e corrispondenti ad un range angolare maggiore. La differenza tra i due spettri è dovuta all'affinamento della struttura durante la fase di solidificazione [67, 68]. Altri autori asseriscono che la variazione in intensità dei picchi sia dovuto alla formazione di dislocazioni e tensioni residue durante il processo [60].

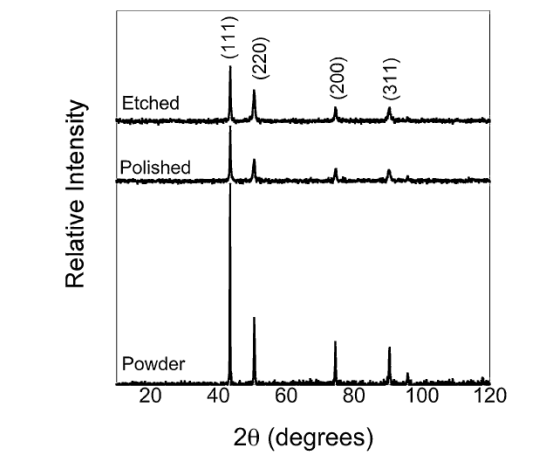


Figura 20 - spettro XRD di polvere e L-PBF-316L dopo lappatura e attacco chimico [59].

K. Saeidi et al. [63] riportano risultati differenti rispetto ai precedenti. In questo studio i componenti sono stati realizzati con *laser melting* in atmosfera inerte, con potenza di 195 W, velocità di 800 mm/s, *scan spacing* di 0.1 mm e pattern bidirezionale con rotazione degli strati di 60°, parametri scelti per ottenere massima densità e il minimo numero di difetti. Il componenti hanno dimensioni di 5x5x2 mm³. Con XRD sono stati analizzati la polvere, la faccia laterale e quella superiore del componente (Figura 21). La fase prevalente è l'austenite, con qualche traccia di ferrite; i picchi dei tre spettri sono presenti negli stessi range angolari e differiscono per le intensità in quanto dovute all'orientamento cristallografico della struttura dopo SLM.

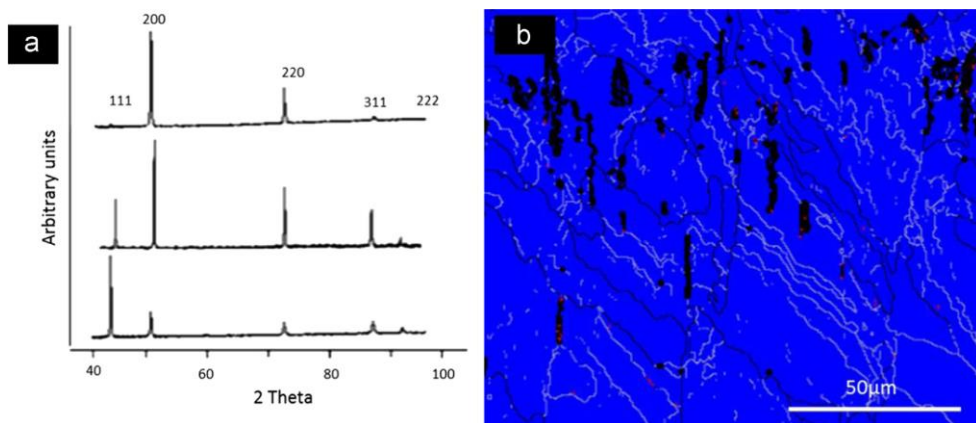


Figura 21 - (a) spettro XRD, a salire, della polvere, della faccia laterale e della faccia superiore del L-PBF-316L; (b) analisi EBSD della distribuzione delle fasi: le regioni blu indicano austenite e quelle rosse la ferrite, le linee bianche e nere indicano i bordi dei grani. [63]

2.2.3. Classificazione dei difetti

I componenti di acciaio inossidabile 316L processato con *selective laser melting* presentano alcune tipologie di difetti che influiscono poi sulle proprietà meccaniche finali. Le principali tipologie di difetti sono elencate e descritte nei paragrafi successivi.

Vuoti e porosità

Le porosità sono cavità che nel caso di SLM-316L possono raggiungere dimensioni di 220 μm, contenenti talvolta particelle di dimensioni 25 μm [69]. Qualora venga utilizzata una bassa densità di energia (Figura 22a) i pori sono

numerosi, distribuiti in modo uniforme e hanno forme irregolari [69]. All'interno sono presenti sfere di materiale con dimensioni compatibili a quelle delle polveri pertanto si ipotizza siano polveri non fuse, in accordo con la teoria che le basse energie e la scarsa penetrazione del laser generino un *melt pool* di dimensioni ridotte con energia insufficiente a fondere completamente tutte le polveri e assicurare un buon legame tra gli strati. Aumentando la densità di energia a 104.52 J/mm^3 [69] la porosità è minima (Figura 22b) perché la viscosità della fase liquida, dipendente dal livello di temperatura, è sufficientemente bassa affinché i vuoti vengano riempiti dal materiale. Incrementando ulteriormente il livello di energia specifica introdotta si ha nuovamente la formazione di pori anche se di forma sferica (Figura 22c). In questo caso la densità di energia è sufficientemente elevata da poter causare la vaporizzazione degli elementi basso-fondenti, causando la formazione di pori. *Kruth et al.* [46] riportano che minore è la velocità del laser, maggiore è la dimensione dei pori e più irregolare è forma del *melt pool*. Altri gas, implicati nel meccanismo di formazione dei pori, derivano dalla reazione tra carbonio e ossigeno [70], che seppur presente in minime quantità causa anche ossidazione e quindi delaminazione e scarsa coesione degli strati [71].

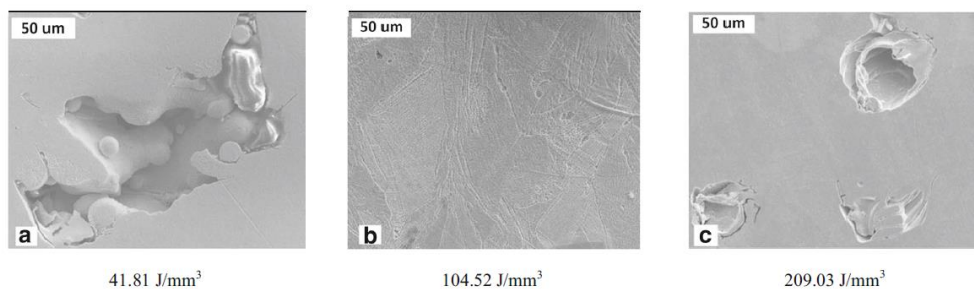


Figura 22 - immagine SEM di SLM-316L: porosità per tre diverse densità di energia; quella intermedia è quella con cui si ottiene massima densità [69].

Tra le cause dei pori da gas vi è anche la rugosità: i picchi e le valli dovute alla rugosità di uno strato impediscono la deposizione di uno strato successivo omogeneo pertanto la densità di energia può essere insufficiente a fondere completamente la polvere in alcune regioni in cui lo spessore può essere maggiore. Inoltre il sistema di picchi e valli può intrappolare dei gas sotto lo strato di polvere, che durante il riscaldamento operato dal laser, si espandono

facendo spostare la fase liquida. Utile alla soluzione di questo problema è il laser re-melting che consiste nel rifondere con il laser lo strato appena depositato [46].

Esiste un altro meccanismo di formazione dei pori, strettamente collegato alla geometria del processo, descritto da *R.Li et al.* [72]. In questo caso viene fatta variare la velocità del laser durante il processo, con conseguente variazione della forma e delle dimensioni dei *melt pool*. In Figura 23 è schematizzata la geometria delle tracce in funzione della velocità del laser: a basse velocità il *melt pool* è abbastanza grande da aderire a quelli adiacenti, scongiurando la presenza di vuoti, aumentando le velocità i *melt pool* non sono sufficientemente estesi da aderire e riempire le cavità. L'incremento della viscosità a seguito dell'aumento della velocità contribuisce al meccanismo di formazione dei pori, causando scarse proprietà reologiche della fase liquida e quindi impedendo il riempimento delle zone di confine tra tracce adiacenti.

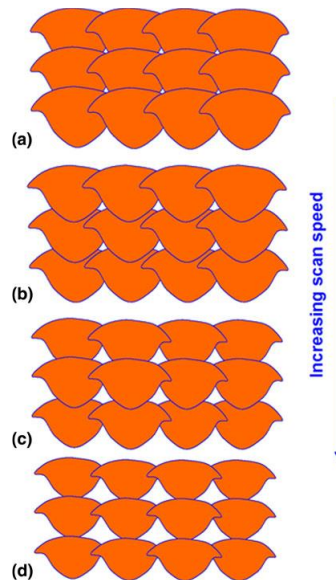


Figura 23 - schematizzazione della realizzazione di più strati con SLM a diverse velocità del laser; da (a) a (d) velocità laser crescente [72].

Delaminazione/decoesione

Per delaminazione si intende la scarsa adesione tra gli strati. Questo difetto si ricollega al meccanismo di formazione dei pori e alla presenza di ossigeno nella camera di lavorazione.

Balling effect

Consiste nella sferoidizzazione della fase liquida per determinate condizioni di temperatura, bagnabilità e tensione superficiale. A seguito di *balling*, durante il processo, viene impedita la deposizione uniforme della polvere; inoltre, per il debole legame interstrato e gli stress termici, tendono ad insorgere porosità e delaminazione [14].

Elevati punti di fusione comportano consistenti forze di coesione ed elevate tensioni superficiali che portano la fase liquida a disporsi secondo forme a minor stato di energia ovvero la tendenza a interrompere il *melt pool* in gocce sferiche. L'elevata viscosità dovuta alla forte energia di coesione intrinseca al materiale, riduce la fluidità della fase liquida e l'elevata conduttività termica favorisce una rapida solidificazione. La presenza di ossigeno può determinare la formazione di un film di ossidi sulla superficie dei *melt pool*, compromettendo la bagnabilità tra strati successivi e generando microstrutture sferiche e con pori [73]. Altro fattore importante è la presenza di solfuri, che influiscono sulla tensione superficiale e quindi sulla presenza di difetti [74]. L'acciaio inossidabile 316L presenta contenuto di zolfo molto limitato, tuttavia non è possibile monitorare la percentuale di zolfo localmente e scongiurarlo quindi dalle cause di *balling effect* [69].

Polveri non fuse

È un difetto associato alla formazione di vuoti infatti, come descritto sopra, per basse densità di energia il laser non riesce a fondere completamente le polveri che rimangono intrappolate nella traccia liquida.

Segregazione

Come riportato nella descrizione della microstruttura, i grani sono composti da una sub-struttura cellulare con medesimo orientamento cristallografico. Pertanto la suddivisione in celle viene interpretata come conseguenza al processo di rapida solidificazione che interrompe i processi diffusivi, facendo segregare gli elementi più pesanti come molibdeno, nichel e ferro a bordo delle celle. In

particolare la segregazione del molibdeno a bordo delle celle può causare un decremento della resistenza a corrosione [59].

2.2.4. Effetti dei parametri di processo

L'*additive manufacturing* è un processo flessibile e complesso anche a seguito dell'elevato numero di parametri coinvolti. Negli studi riguardanti il *selective laser meltig* o *powder bed fusion* vengono di solito fissati alcuni parametri e poi analizzate la proprietà meccaniche e microstrutturali in funzione dei parametri variabili o di indici come la densità di energia, definita come:

$$VED = \frac{\text{Potenza laser} \left(\frac{\text{tempo di esposizione}}{\text{hatch space} \times \text{point distance}} \right)}{\text{spessore dello strato}} \quad [69] .$$

I parametri sono la potenza del laser, la velocità, lo spessore dello strato, l'*hatch space*, il *point distance* (Figura 24), il tempo di esposizione e la strategia laser.

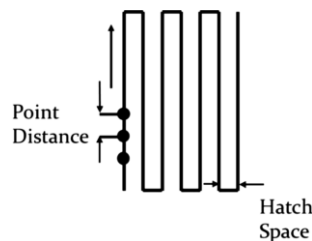


Figura 24 - schematizzazione del percorso del laser con definizione di *hatch space* e *point distance* [69].

Nello studio di *J. A. Cherry et al.* [69] sono stati prodotti diversi campioni in SLM-316L, di volume 10x10x10 mm³, che differiscono per tempo di esposizione e *point distance*. Rimangono costanti la potenza del laser, l'*hatch space* e il percorso del laser. Mediante questi parametri è stata calcolata la densità volumetrica di energia (VED) per ogni provino. Il processo è avvenuto in ambiente inerte, mediante l'introduzione di argon nella camera di processo. Per diversi valori della densità di energia, sia elevati che bassi, si verifica il *balling effect*.

Dall'analisi delle superfici superiori di tre provini prodotti con valori energia di 41.8, 104.52 e 209.3 J/mm³ viene riportato che solo il provino prodotto con valore di energia intermedio (104.52 J/mm³) presenta il minor numero di difetti e porosità (0.38%).

Per valori di densità di energia inferiori a 104.52 J/mm³ le tracce del laser sono discontinue, sono presenti dei vuoti, i difetti sferici hanno dimensioni inferiori a 50 µm e i componenti presentano scarsa finitura superficiale. Il *melt pool* è caratterizzato da basse temperature e dimensioni ridotte, limitando il contatto tra polvere, fase liquida e il substrato. Il *balling effect* viene favorito da scarsa bagnabilità e fusione incompleta delle polveri [75].

Per densità di energia superiori al valore ottimale, il *melt pool* presenta elevate temperature, le tracce sono continue ma il numero di difetti aumenta nuovamente a causa del *balling effect*; i difetti hanno dimensioni di ca. 100 µm. La causa potrebbe essere la variazione locale della composizione, in particolare la riduzione del contenuto dei solfuri e l'incremento della temperatura, con conseguente aumento della tensione superficiale [74]. *Gu e Shen* [16] descrivono che l'elevata densità di energia associata a basse velocità del laser causano il surriscaldamento dei *melt pool*, in cui lo stato liquido permane per un intervallo di tempo sufficiente a far suddividere la fase liquida in gocce sferiche [76]. Teoria analoga viene esposta nello studio di *Li et al.* [75].

Gli effetti della densità di energia sulla porosità vengono studiati mediante l'analisi della faccia superiore e di una laterale dei provini. A basse energie la densità è minima, i pori sono distribuiti in maniera uniforme, hanno forme irregolari di dimensioni ca. 220 µm, contenenti talvolta sfere metalliche di dimensioni 25 µm (Figura 22), compatibili con l'ipotesi che la scarsa penetrazione del laser impedisca la completa fusione delle polveri. Con un valore della densità di energia intermedio si raggiunge massima densità. I risultati ottenuti confermano l'esistenza di una relazione lineare tra densità e il rapporto tra potenza e velocità del laser come descritto da *Simchi* [77].

Per densità di energia elevate i pori sono sferici, localizzati in alcune zone e sono dovuti all'intrappolamento di gas. L'energia introdotta è tale da causare la

vaporizzazione degli elementi basso-fondenti, i cui gas rimangono intrappolati nei pori, tra due strati o all'interno dello stesso strato. *Kruth et al.* [46] riportano che minore è la velocità del laser, maggiore è la dimensione dei pori e più irregolare è il bagno fuso. Altri gas, derivano dalla reazione tra carbonio e ossigeno [70], causando anche ossidazione, delaminazione e scarsa adesione tra gli strati [71].

Densità e porosità sono strettamente correlate da una relazione inversamente proporzionale. Pertanto è possibile rappresentare la densità in funzione della velocità del processo, proprio come il grado di porosità. In Figura 25 [46] vengono riportate tre curve rappresentanti l'andamento della densità relativa in funzione della velocità del laser. Ogni curva si riferisce ad uno specifico spessore dello strato. Si osserva che alle basse velocità la densità non dipende dallo spessore dello strato ed è possibile raggiungere densità relative del 99%. Ad elevate velocità invece la densità dipende anche dallo spessore dello strato, in particolare grandi spessori di polvere comportano minore densità.

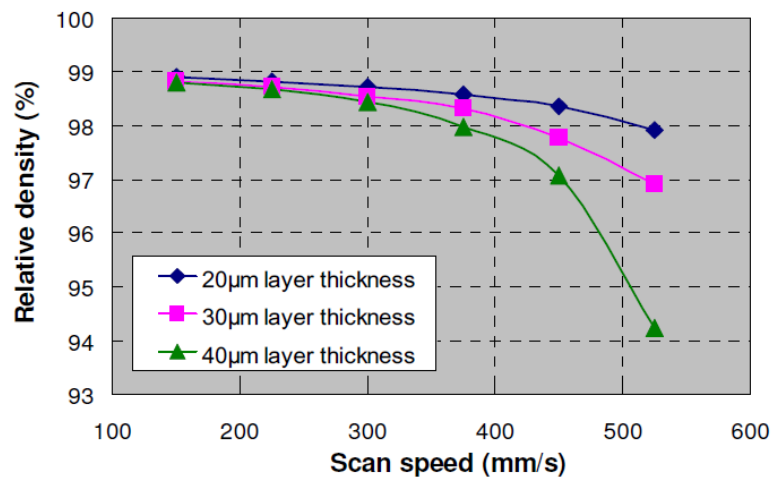


Figura 25 - confronto degli andamenti della densità relativa in funzione della velocità del laser, per diversi spessori dello strato - AISI 316L processato con SLM [46].

Nonostante con SLM sia possibile raggiungere densità fino a 97-99.5% rispetto a quella nominale del materiale, le piccole porosità residue risultano comunque problematiche quando il materiale viene posto in esercizio. Con il *laser re-melting* è possibile eliminare questi difetti, incrementando tuttavia i tempi di

produzione. Questa tecnica consiste nel ripassare con il laser su tutti gli strati già depositati oppure solo su quello superficiale (*Laser surface re-melting*). Di conseguenza si ha un incremento di densità e un miglioramento nella qualità delle superfici.

D. Wang et al. [61] correlano la densità di energia con la microstruttura. In questo studio polvere di 316L viene processata in atmosfera inerte di argon con SLM, mantenendo costanti la potenza (P), l'*hatch spacing* (h) e lo spessore degli strati (s) e variando la velocità del laser (v). In questo caso la densità di energia viene definita come $VED = \frac{P}{vsh}$.

Per elevate velocità del laser la densità di energia è limitata per cui il processo di solidificazione è molto rapido e si ottiene una microstruttura con celle sub-micrometriche e dendriti primarie mentre non sono presenti dendriti secondarie. I risultati vengono confermati dallo studio di *Yadroitsev et al.* [78]. In questo caso i picchi dello spettro XRD risultano più ampi e di minor intensità.

La velocità di solidificazione e quindi la microstruttura risultante sono collegati al grado di sottoraffreddamento cinetico: $\Delta T_k = \frac{v_s}{\lambda}$, dove λ è il coefficiente cinetico all'interfaccia solido-liquido, che dipende a sua volta dalla costante di Boltzmann, dalla temperatura della fase liquida e dalla velocità del suono. Secondo *Fisher et al.* [79], per elevate velocità si ha un elevato grado di sottoraffreddamento cinetico che favorisce la nucleazione da cui segue l'affinamento della microstruttura e la diminuzione della distanza interdendritica. Al contrario le basse velocità comportano un'elevata densità di energia e quindi l'aumento delle temperature. Il calore tende ad accumularsi intorno alle dendriti favorendone l'accrescimento [80]. Per energie ancora più elevate si verifica la ricristallizzazione degli strati adiacenti [81].

Alla luce della reazione tra velocità del laser e la microstruttura, *R. Li et al.* [72] conducono uno studio su componenti SLM-316L con struttura a gradiente di densità in cui i campioni vengono prodotti facendo variare la velocità del laser. La potenzialità di questo processo risiede nel riuscire a produrre componenti a densità variabile ossia con elevata porosità e allo stesso tempo elevate proprietà meccaniche.

La velocità del laser viene fatta variare da 90 a 180 mm/s con incrementi di 30 mm/s; potenza, *hatch spacing* e spessore dello strato rimangono costanti mentre l'ambiente di processo viene protetto con argon. Incrementando la velocità del laser diminuiscono le dimensioni del *melt pool*, lo spessore delle tracce e il grado di penetrazione del laser.

Nelle sezioni parallele alla direzione del laser di Figura 26, all'aumentare della velocità si osservano *melt pool* sempre più piccoli e pori di dimensioni crescenti e forma irregolare.

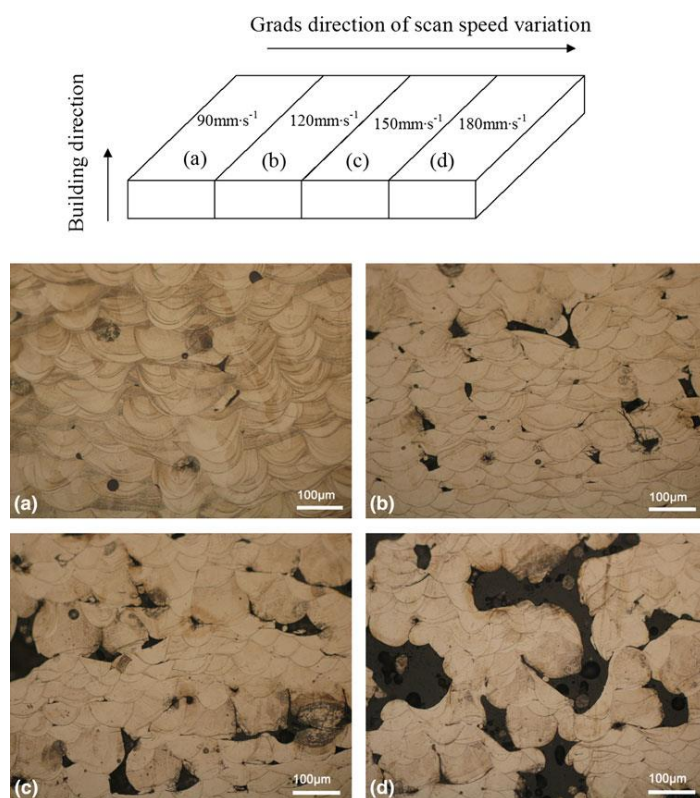


Figura 26 - metallografia delle quattro zone processate a differenti velocità, come schematizzato in alto. [72]

Tra il centro e i bordi del *melt pool* sussiste un elevato gradiente di temperatura da cui dipendono le tensioni superficiali, la convezione Marangoni e le forze capillari che regolano il flusso della fase liquida [39, 82].

Incrementando la velocità del laser il materiale raggiunge una temperatura inferiore, portando a fusione una minor quantità di polvere. Pertanto i *melt pool* avranno dimensioni più ridotte e maggiore concavità. Questo cambiamento della

morfologia è collegato all'aumento dell'angolo di contatto e quindi ad una minore bagnabilità tra strato solido e fase liquida, ascritto ad un aumento di viscosità. Il processo di formazione dei pori è quindi collegato alla geometria dei *melt pool*. A basse velocità il *melt pool* è abbastanza grande da permettere la perfetta adesione della traccia a quelle adiacenti, scongiurando la presenza di pori; ad elevate velocità non si verifica più sovrapposizione e tra le tracce si formano delle cavità (si rimanda allo schema di Figura 23). L'incremento di viscosità associato ad un aumento della velocità comporta scarse proprietà reologiche della fase liquida, impedendo il riempimento dei pori. Scarsa adesione tra gli strati e le tracce si verifica anche per elevati valori di *scan spacing*, insufficienti a garantire un grado di sovrapposizione ottimale [83].

2.3. Proprietà meccaniche in relazione al processo SLM

2.3.1. Durezza

Eseguendo un confronto tra i valori di durezza misurati nei componenti di 316L prodotti con *laser melting* e quelli della medesima lega ottenuta con i metodi tradizionali, i primi sono superiori ai secondi del 50% [84]. Il decremento della durezza in seguito a trattamento termico induce a pensare che a migliorare le proprietà siano le numerose dislocazioni presenti a bordo cella e intorno alle nano-inclusioni. La rete di dislocazioni agisce da rinforzo, bloccando la formazione e lo spostamento di nuove dislocazioni durante l'indentazione. Questo, oltre alla microstruttura fine, rappresenta l'unico meccanismo di rinforzo, non essendo possibile rinforzare l'acciaio mediante trattamento termico [63].

Numerosi studi in letteratura concordano circa la teoria che la densità di energia sia correlata alle proprietà meccaniche, in particolare per valori intermedi di energia è possibile ottenere il massimo picco di durezza. Nello studio di *J. A. Cherry et al.* [69] i campioni SLM-316L processati per valori differenti di densità di energia presentano massima durezza, 225 HV, in corrispondenza di

125 J/mm³ di energia; incrementando ulteriormente il livello di energia si ha un decadimento generale delle proprietà. Un risultato analogo viene riportato nello studio *D. Wang et al.* [61] che riportano l'andamento della durezza in funzione della densità di energia (Figura 27a). Il valore massimo si ottiene, anche in questo caso, per 125 J/mm³ con un valore di 286.1 HV_{0.1}.

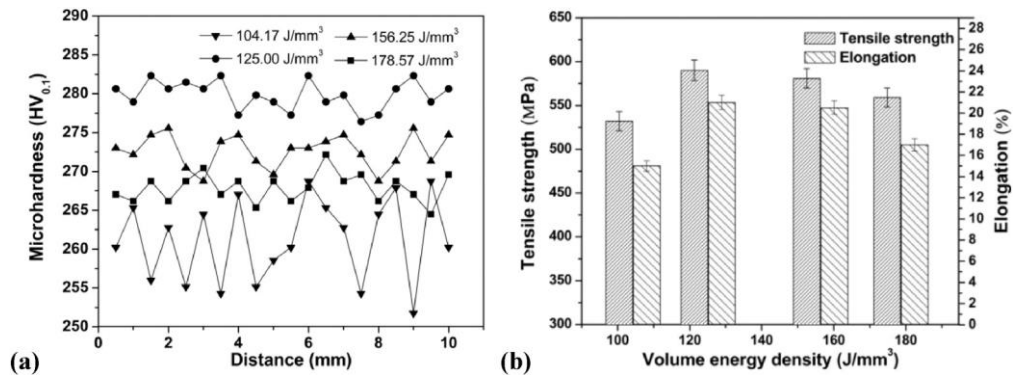


Figura 27 - (a) confronto tra le microdurezze ottenute per diverse densità di energia; (b) andamento della resistenza a trazione e dell'allungamento in funzione della densità di energia [61].

Questi risultati sono correlati alla presenza di difetti: per basse densità di energia si formano vuoti di grandi dimensioni tra gli strati, dovuti alla mancanza di coesione tra i *melt pool*, che causano la diminuzione della densità (Figura 28). Il valore minimo di durezza si registra in corrispondenza del valore di densità di energia minimo in quanto i numerosi pori collassano sotto carico. Anche l'ingrossamento dei grani contribuisce a ridurre la durezza del materiale.

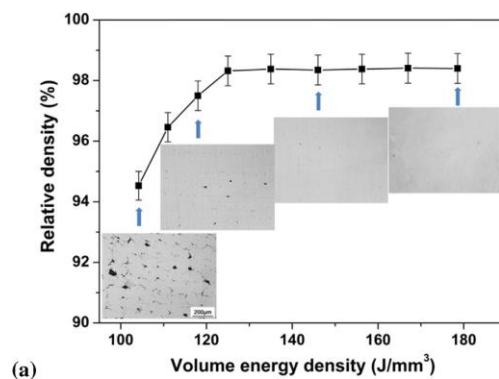


Figura 28 - andamento della densità relativa in funzione della densità di energia di acciaio SLM-316L [61].

Di fatti la densità di energia è inversamente proporzionale alla velocità del laser. Pertanto è possibile controllare la densità, e quindi la durezza, regolando la velocità del laser: con una velocità inferiore a 90 mm/s si ottiene una densità pari al 96% di quella teorica, raddoppiando la velocità si ottiene una densità relativa del 65% [72]. Un effetto analogo si ottiene se aumenta lo *scan spacing* [83]. Aumentando invece la potenza, la densità aumenta e si ottengono resistenza a taglio, durezza e densità maggiori.

Se si considera l'effetto dell'orientamento del provino combinato a quello dei parametri di processo si ottiene che nei provini prodotti orizzontalmente, l'effetto combinato di potenza e *scan spacing* non influisce significativamente sul valore della durezza (Figura 29). Nei provini costruiti verticalmente (Figura 30) se si aumenta la potenza si ottengono valori elevati di durezza, sia che la velocità del laser sia alta o bassa. L'effetto della variazione di potenza è più significativo sulla durezza alle basse velocità. Analoghe considerazioni vengono riportate per i valori di durezza in funzione di potenza e *scan spacing*.

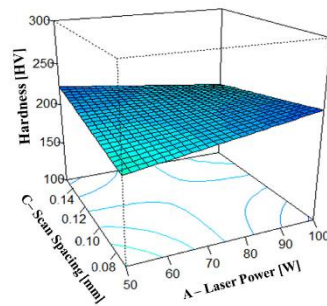


Figura 29 - grafico 3D per i provini prodotti orizzontalmente; durezza in funzione di potenza e *scan spacing* [83].

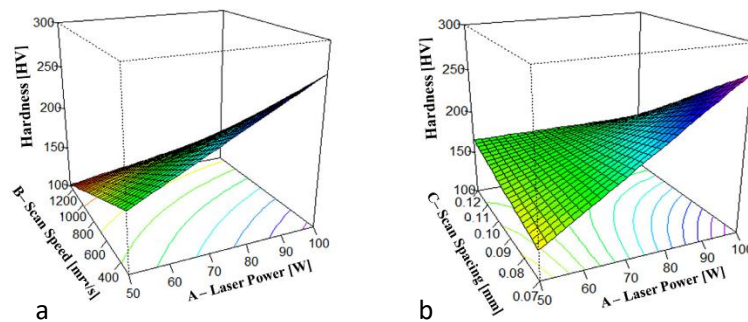


Figura 30 - grafici 3D dei provini prodotti verticalmente; (a) durezza in funzione di potenza e velocità; (b) durezza in funzione di potenza e *scan spacing* [83].

In entrambi i casi, ossia direzione di costruzione verticale e orizzontale, le proprietà dei componenti finali presentano anisotropia. I due modelli differiscono soprattutto per un diverso numero di strati necessari a completare il componente, direzione di solidificazione e numero di supporti necessari alla deposizione degli strati. Cambia anche l'orientamento della struttura interna a livello dei *melt pool* e l'orientamento dei difetti.

Nello studio di *Y. Zhong* [60] i valori di microdurezza dei provini realizzati con SLM sono compatibili a quelli dei provini di riferimento, realizzati con processi tradizionali e trattati con HIP. Lungo la superficie laterale si nota un gradiente di durezza tra la parte superiore e quella inferiore. La causa sono le nano-inclusioni (silicati) descritte anche in altri studi [85]. Si osserva che nella parte superiore è presente un minor numero di nano-inclusioni rispetto alla parte inferiore perchè durante il processo la percentuale di ossigeno che residua nella camera cala a causa delle reazioni di ossidazione (Figura 31). Tali nano-inclusioni di ossidi di silicio agiscono da rinforzo nel materiale, aumentando ne la durezza.

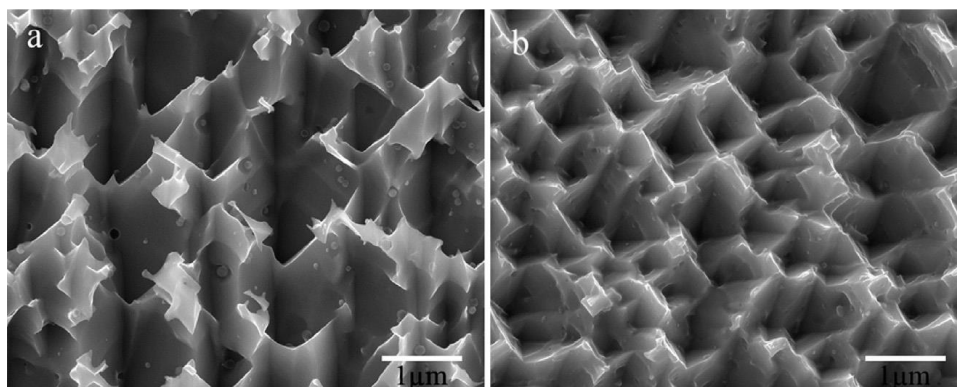


Figura 31 - immagini SEM di acciaio SLM-316L: (a) parte superiore del componente; (b) parte inferiore del componente [60].

2.3.2. Resistenza a trazione e resilienza

In letteratura molti autori riportano che il *selective laser melting* permette di ottenere migliori proprietà resistenziali rispetto a quelle dei getti tradizionali o dei componenti forgiati, per la microstruttura fine [86] e l'elevata densità di dislocazioni [87]; i pori di grandi dimensioni sono la causa della ridotta duttilità

dei componenti [88]. Tuttavia, è bene anche tenere conto delle elevate tensioni residue che spesso caratterizzano i pezzi processati tramite SLM. Le frequenti espansioni e contrazioni termiche inducono tensioni anche superiori alle proprietà resistenziali del materiale, causando distorsioni, innesco di cricche oppure decremento della resistenza meccanica del componente [46].

Altro fattore che influenza il comportamento meccanico è la direzionalità dei grani, che causa anisotropia delle proprietà [89]. La variazione della resistenza meccanica a seconda della direzione di carico è dovuta ai difetti localizzati tra gli strati pertanto nei provini prodotti verticalmente la resistenza meccanica è minore rispetto a quelli costruiti in orizzontale [90]. Questi ultimi hanno resistenza a trazione superiore a quella indicata dall'ASTM per l'acciaio 316L da deformazione plastica (515 MPa) e allungamento analogo. A 125 J/mm³ la tensione ultima e l'allungamento sono massimi e pari a 590 MPa e 21.1% (Figura 27b) [61]. La frattura è principalmente di tipo duttile e la dimensione dei *dimples* è compatibile a quella delle celle.

I valori di tensione ultima minori sono stati ottenuti per densità di energia di 104.17 J/mm³. Sulla superficie di frattura le zone di innesco e rapida propagazione della frattura sono cavità di 3-5 μm. I *dimples* di dimensioni minori si osservano sulla superficie di frattura del provino prodotto a 125 J/mm³ mentre quelli di dimensioni maggiori si osservano sui provini prodotti con 178.57 J/mm³. Le dislocazioni vengono arrestate dai numerosi bordi di grano, migliorando le proprietà resistenziali. A differenza dei componenti rinforzati mediante lavorazione a freddo, in cui incrementa la resistenza a trazione e si riduce la duttilità, con SLM si ha un affinamento del grano e quindi un incremento delle proprietà resistenziali senza perdita di duttilità [61].

Risultati diversi vengono riportati nello studio di *Y. Zhong et al.* [60] in cui la lega 316L viene processata con SLM per ottenere barre cilindriche di dimensioni Φ 17 x 150 mm e barre rettangolari di dimensioni 70 x 11 x 11 mm per la prova di trazione e quella Charpy- V.

I parametri utilizzati sono: velocità di 1000 mm/s, *scan spacing* di 0.1 mm e una potenza massima di 200 W, con strategia laser di tipo *Stripe* rappresentata in Figura 32b.

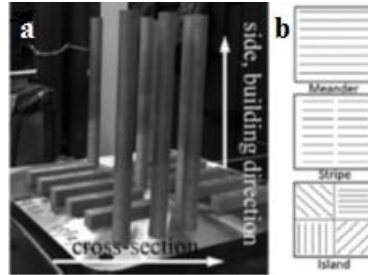


Figura 32 - (a) immagine che riassume le direzioni di riferimento del processo e i provini; (b) schema della strategia laser utilizzata, *Stripe* [60].

Tra i risultati vi sono la tensione di snervamento (487 ± 3 MPa), la tensione ultima (594 ± 4 MPa) e l'allungamento ($49 \pm 4\%$), misurati lungo la direzione di costruzione ovvero quella meno resistente [91], superiori ai valori di confronto ottenuti con provini di riferimento di massima densità e trattati con HIP (220 MPa, 525 MPa, 45%). I test sono stati condotti anche a temperature elevate (250°C) in cui si verifica una diminuzione sia della resistenza a trazione che della duttilità. Al contrario aumenta l'energia assorbita durante la prova Charpy-V.

I valori elevati della tensione di snervamento possono essere attribuiti alle dimensioni sub-micrometriche delle celle contenute nei grani colonnari di dimensioni 50-100 μm , i cui bordi bloccano il movimento delle dislocazioni [92].

A differenza di altri studi, si afferma che con *selective laser melting* è possibile rinforzare il materiale senza perdere duttilità, teoria confermata anche da A. Riemer *et al.* [93]. Viene messo in evidenza che la strategia utilizzata nello studio (*Stripe*) non è quella che minimizza le tensioni e che lo spessore dello strato può essere ottimizzato per ridurre la quantità di difetti e implementare il comportamento del materiale. Come strategia ottimale viene indicata la tipologia *island* (Figura 32b).

Le superfici di frattura dei test a trazione presentano sia *dimples* sub-micrometrici sia caratteristiche delle fratture fragili. I campioni sottoposti a carico durante la prova di trazione a temperatura elevata (250 °C) risultano più fragili rispetto a quelli posti in trazione a temperatura ambiente, pertanto con l'aumentare delle temperature la duttilità diminuisce, in accordo con i risultati delle prove di trazione riportati in Tabella 2 [60]. Sulle superfici di frattura sono visibili molte cavità di dimensioni variabili tra 10 µm e 150 µm, che aumentano con la temperatura (Figura 33a e Figura 33b). Si ipotizza che questi vuoti possano essere siti critici di innesco della frattura. Sono visibili anche polveri sferiche non fuse all'interno delle cavità di grandi dimensioni, indicate dalla freccia bianca in Figura 33c. Durante i test di trazione, nelle aree fragili e a bassa densità, i *melt pool* si separano lasciando delle cavità sulla superficie di frattura [60].

SS316L	YS(MPa)	UTS(MPa)	Uniform elongation (%)	Elongation (%)	Reduction of area (%)	Absorbed energy (J)
SLM at RT	487 ± 3	594 ± 4	–	49 ± 4	58 ± 9	103 ± 4
SLM at ET	376 ± 3	461 ± 3	18 ± 1	31 ± 4	60 ± 11	144 ± 15
HIP at RT/200 °C	220/160	570/450	–	54/42	78/77	–
Criteria RT/ET	220/135	525/415	–	45/-	–	120/-

Tabella 2- proprietà meccaniche dei campioni SLM SS316L [60] , HIP SS316L [94] e design criteria [95].

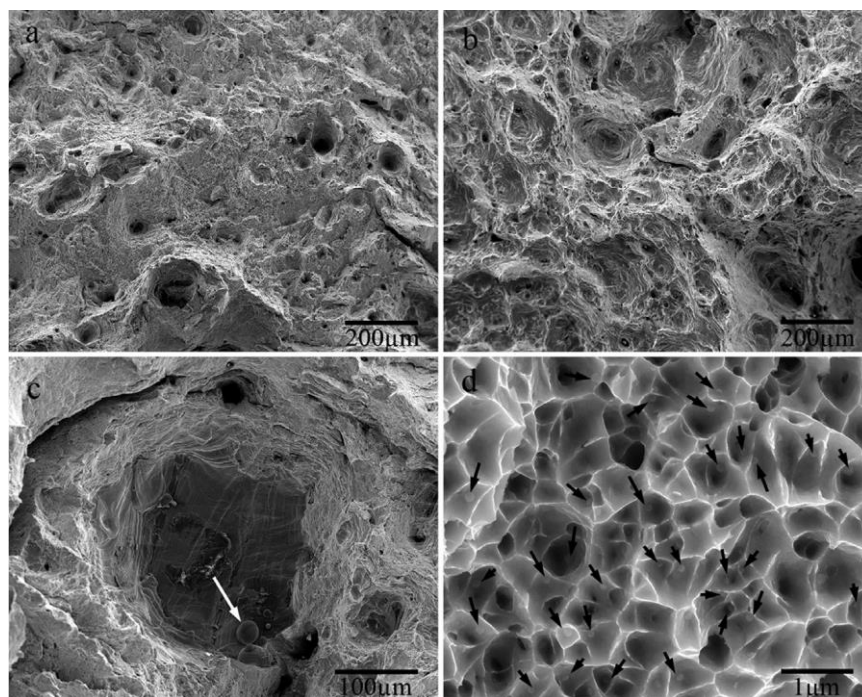


Figura 33 - frattografie SEM dei test a trazione: (a) a temperatura ambiente; (b) a 250 °C; (c) frattura fragile per presenza di difetti (temperatura ambiente); la freccia bianca indica polvere non fusa; (d) frattura duttile a temperatura ambiente (*dimples*) [60].

Nonostante alcuni difetti non siano eliminabili completamente mediante l'ottimizzazione dei parametri, non vengono compromesse le proprietà meccaniche.

Durante i test a trazione la formazione di micro-vuoti viene fortemente ostacolata dalla rete di celle, permettendo solo la formazione di vuoti di dimensioni nanometriche. La frattura duttile si innesca nei ponti di collegamento tra i nanovuoti ossia ai bordi delle celle, generando *dimples* nanometrici. All'interno dei *dimples* sono visibili molte sfere nanometriche, indicate in Figura 33d da frecce nere. Con sonda EDS risulta impossibile determinare la composizione chimica delle nanoparticelle perché l'area colpita dal fascio elettronico è più grande rispetto alle dimensioni delle particelle stesse. Tuttavia dall'analisi della composizione di particelle di dimensioni più grandi si rileva la presenza ossigeno e silicio, come riportato negli altri studi condotti sulle nano-inclusioni.

Anche le immagini SEM delle superfici di frattura dei test Charpy a temperatura ambiente e ad elevata temperatura (250 °C), mostrano morfologia di frattura

mista. Sono simili a quelli trovati nella superficie di frattura dei test a trazione e le dimensioni dei *dimples* sono compatibili con quelle delle celle. A differenza delle prove di trazione, i provini testati ad elevate temperature presentano una migliore resistenza all'impatto (Figura 34).

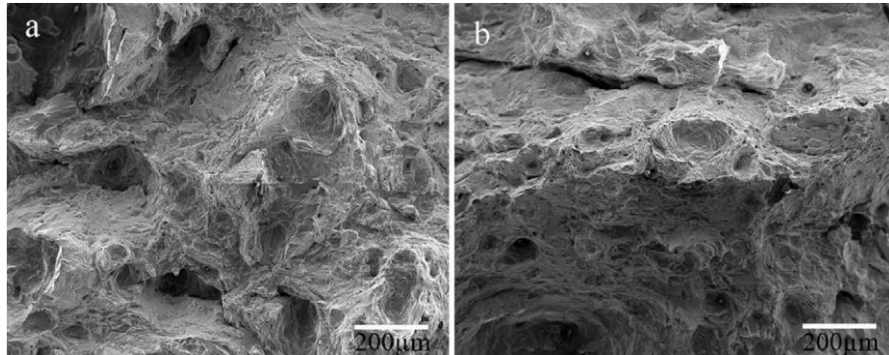


Figura 34 - frattografie SEM delle prove Charpy a temperatura ambiente (a) e a 250°C (b) [60].

La propagazione delle cricche viene ostacolata dalle dislocazioni e dalle nano-inclusioni, rinforzando il materiale. L'efficacia di questo meccanismo di rinforzo viene meno alle alte temperature perché cala l'energia necessaria a sbloccare il movimento delle dislocazioni. Nella superficie di frattura delle prove di trazione a temperatura ambiente le cavità sono piccole e profonde, mentre nelle prove ad elevate temperature sono larghe e poco profonde a causa del debole legame tra gli strati (delaminazione).

Si può notare in Figura 35 che l'allungamento e la riduzione della sezione ottenuta nei test a trazione (Tabella 2) è correlata all'allungamento e alla riduzione di sezione dei *melt pool* e delle celle. Si distinguono tre tipi di bordi: quelli dei *melt pool*, quelli delle celle e quelli dei grani. Le zone che causano l'innesco della frattura sono i bordi dei *melt pool* e dei grani dove si concentrano le dislocazioni e i difetti ovvero dove diminuiscono le forze di coesione. Al raggiungimento del limite di carico il materiale si separa in corrispondenza dei bordi dei *melt pool* e dei bordi di grano lasciando larghe *dimples* e cavità su una delle due superfici di frattura. Le zone prive di difetti possono presentare frattura sia in direzione longitudinale che in direzione trasversale alla struttura cellulare come in Figura 35. La dimensione delle cavità è compatibile con le dimensioni

dei *melt pool* e dei grani columnari. In Figura 35c e Figura 35d si osserva che le celle in vicinanza dei nanopori della regione A non si sono deformate durante la prova di trazione mentre quelle della regione B sono allungate e possono presentare frattura sia intercellulare che intracellulare. Tuttavia l'energia necessaria alla propagazione della cricca è superiore nella zona B dove la microstruttura si deforma; in questo modo il percorso della frattura viene deviato e rallentato.

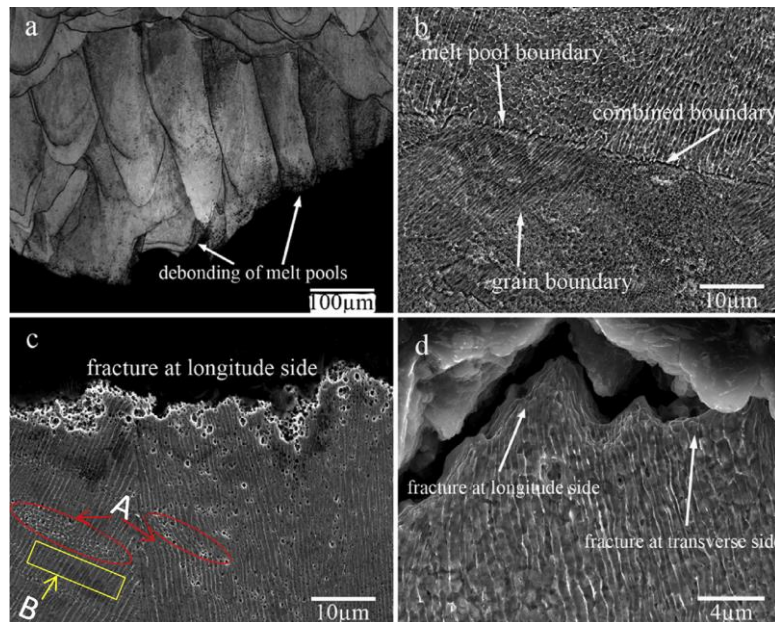


Figura 35 - viste laterali delle superfici di frattura delle prove a trazione: (a) decoesione dei melt pool; (b) rete cellulare che collega i bordi dei grani e quelli dei melt pool; (c) frattura lungo i bordi delle celle; (d) ingrandimento della zona A in cui le celle prossime ai pori nanometrici non sono deformate [60].

Anche la segregazione del molibdeno agisce da rinforzo all'interno dei grani rallentando la fase di propagazione della frattura, tuttavia diminuiscono la capacità di assorbire energia (resilienza) e la duttilità. Con SLM si ottengono quindi componenti con valori di resilienza inferiori o pari a quelli di confronto (HIP SS316L - Tabella 2) [46].

2.3.3. Resistenza a corrosione

Tra gli elementi che compongono l'acciaio inossidabile austenitico 316L, il molibdeno ha un forte influenza sul comportamento a corrosione. Questo

elemento impedisce la corrosione mediante la formazione di un film su cui vengono inibiti gli ossoanioni [57] e di un sottile strato intermetallico Mo-Ni, situato tra il metallo e il film di passivazione, che protegge dagli anioni come Cl^- [58]. Tuttavia anche la microstruttura assume un ruolo importante nel comportamento del materiale a corrosione. I componenti con grani di piccole dimensioni sono soggetti a un maggior grado di corrosione a causa del decadimento delle proprietà del film di passivazione in corrispondenza dei bordi di grano [96]. Componenti in 316L con grani nanocristallini hanno perso completamente la capacità di passivarsi [97]. Il decadimento della resistenza a corrosione è collegata alla segregazione di molibdeno a bordo delle celle [59].

2.3.4. Resistenza a fatica e tensioni residue

I componenti prodotti con *selective laser melting* spesso presentano micropori ed elevate tensioni residue. A causa di questi due tipi di difetti i componenti sottoposti a carichi ciclici si rompono dopo un basso numero di cicli. Nello studio di A. Riemer *et al.* [93] i provini sono stati prodotti in atmosfera inerte con strati di spessore di 30 μm e substrato riscaldato a 100°C. I test a fatica sono stati condotti con carichi ad andamento sinusoidale e rapporto di carico -1, a temperatura ambiente. Il *run-out* viene stabilito per 2×10^6 cicli. Il confronto viene eseguito tra tre tipologie provini: *as-built*, dopo trattamento in forno per 2 ore a 650 °C e HIP (4 ore, 1150 °C , 1000 bar). I provini *as-built* presentano un'elevata rugosità che abbassa il limite di fatica, pertanto eseguendo un trattamento di finitura superficiale è possibile ottenere limiti di fatica analoghi a quelli dei provini processati con metodi tradizionali. Pertanto si può affermare che i difetti riscontrati su SLM-316L non influenzano troppo il comportamento a fatica perchè compensati dall'elevata duttilità del materiale. Con carico 270 MPa i provini *as-built* si sono rotti dopo 953.000 cicli mentre le altre due tipologie di provini hanno raggiunto il limite di *run-out*. Pertanto si afferma che entrambi i trattamenti hanno un effetto positivo sul comportamento a fatica del 316 L processato con SLM.

3. Attività sperimentale

3.1. Introduzione

L'attività sperimentale ha avuto come obiettivo la caratterizzazione microstrutturale di campioni in acciaio inossidabile AISI-316L prodotti tramite il processo di *selective laser melting*, descritto nei capitoli 1 e 2, per valutare in via preliminare, l'effetto di alcuni parametri di processo sulla microstruttura del componente finito. E' stata affrontata anche la caratterizzazione frattografica di alcuni campioni sottoposti a prove di trazione e di fatica a flessione rotante. L'attività è stata svolta presso il Laboratorio di Metallurgia del Dipartimento di Ingegneria Industriale (DIN), nell'ambito di una collaborazione con il Gruppo di Tecnologia – Laser dello stesso DIN, che si è occupato della produzione dei campioni e della caratterizzazione meccanica.

3.2. Materiali e metodi

3.2.1. Analisi delle polveri di partenza

La morfologia e la composizione della polvere di acciaio inossidabile austenitico AISI 316L, fornita dalla **LPW Technology**, è stata analizzata al microscopio elettronico in scansione (SEM), avvalendosi della microsonda a dispersione di energia (EDS). Le polveri sono inoltre state sottoposte a diffrazione ai raggi X per valutare le fasi presenti: l'analisi è stata condotta tramite un diffrattometro Philips PW1710, utilizzando la radiazione Co-K α a 35KV e 30 mA, nel range $2\theta = 45^\circ$ - 130° , utilizzando 0.02° come ampiezza dello step.

3.2.2. Campioni SLM sottoposti ad analisi – parametri di processo

I campioni in AISI316L analizzati sono stati prodotti tramite SLM utilizzando differenti variabili di processo per valutare l'effetto delle stesse su microstruttura e proprietà meccaniche.

In particolare, sono stati utilizzati due livelli di potenza (100 e 150W), due differenti valori di *hatch spacing* (0.05 mm e 0.07 mm) ed infine due differenti direzioni di crescita (45° e 90°, come illustrato in Figura 36 [98]), rispetto al piano di lavoro del laser, per un totale di otto condizioni di processo differenti. I parametri utilizzati sono riassunti in Tabella 3. In tabella viene riportata anche la densità relativa dei campioni, calcolata come percentuale rispetto alla densità nominale del 316L (8 g/cm³), misurata durante precedenti attività di ricerca tramite il metodo di Archimede.

	Serie 1	Serie 2	Serie 3	Serie 4	Serie 5	Serie 6	Serie 7	Serie 8
Potenza [W]	100	100	100	100	150	150	150	150
Hatch Space [mm]	0,05	0,05	0,07	0,07	0,05	0,05	0,07	0,07
Angolo di accrescimento	45°	90°	45°	90°	45°	90°	45°	90°
Fluenza = Volume Energy density (VED) [KJ/mm³]	142,9	142,9	102,0	102,0	214,3	214,3	153,1	153,1
Densità [%]	98.44	98,57	98,56	98,70	99,81	99,54	99,91	100.00

Tabella 3 - parametri di processo (SLM) utilizzati per la produzione dei campioni sottoposti ad analisi.

Uno schema di come è avvenuta la deposizione del materiale viene mostrata in Figura 36.

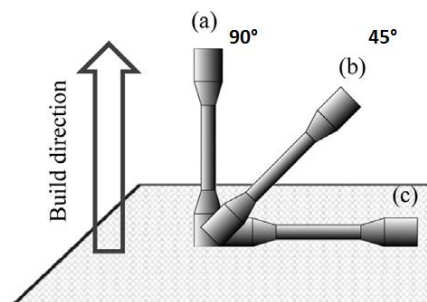


Figura 36 - schema orientamento dei provini durante il processo [98].

La velocità del laser è stata mantenuta costante a 700 mm/s e lo spessore dello strato di polveri deposte pari a 20 µm. La Tabella 3 riporta anche la densità di energia (o fluenza) fornita dal laser, espressa come segue:

$$VED = \frac{P}{vhd} \left[\frac{kJ}{mm^3} \right]$$

- P=potenza del laser
- v=velocità del laser
- h= *hatch space*
- d=spessore dello strato .

In Tabella 4 vengono riportate le proprietà meccaniche relative alle otto serie di provini e alla barra commerciale di 316L di confronto. Sono riportati tensione di snervamento (*yield strength*), resistenza a trazione (*tensile strength*), allungamento a rottura (*percentage plastic extension at fracture A_t*) e resistenza a fatica ($\sigma_{50\%}$). I valori indicati sono stati ottenuti da attività di caratterizzazione meccanica condotte dal Gruppo Laser del Dipartimento di Ingegneria Industriale. Si fa notare che le prove di fatica sono state svolte esclusivamente sulle serie 7 ed 8, alla luce (i) delle misure di densità, poiché i campioni di queste serie hanno presentato la minor quantità di vuoti e (ii) per il buon compromesso tra UTS, YS ed allungamento mostrato nelle prove di trazione. Le prove sono state condotte utilizzando un metodo stair case ridotto (Dixon), con valore di run out 300.000 cicli. Confrontando i risultati delle prove di trazione (Tabella 4) ottenuti per le otto serie di campioni con quelli delle barre ricotte e imbutite a freddo, elencate nelle ultime due colonne, si può asserire che le proprietà meccaniche dei componenti processati con SLM sono generalmente comparabili o superiori rispetto a quelle dei componenti processati con metodi tradizionali.

	Serie 1	Serie 2	Serie 3	Serie 4	Serie 5	Serie 6	Serie 7	Serie 8	Barra 316 L – st. ricotto [99]	Barra 316L – st. ricotto e imbutito a freddo [100]
Yield strength $R_{p0,2}$ [MPa]	527	477	541	474	509	431	524	491	205	380
Tensile strength R_m [MPa]	616	555	643	555	649	547	641	569	515	585
Percentage plastic extension at fracture A_t [%]	49	75	61	110	74	114	72	120	60	45
Resistenza a fatica ($\sigma_{50\%}$)							365	295	-	380

Tabella 4- risultati prove di trazione

3.2.3. Analisi compositiva e delle fasi

Per l'analisi compositiva, un campione della serie 8 è stato analizzato tramite Spettrometria ottica a scarica a bagliore (GDOES), mentre per l'identificazione delle fasi presenti nel materiale, come descritto precedentemente, due campioni provenienti dalle serie 1 e 8 (prodotti rispettivamente a 45° e 90°) sono stati oggetto di diffrazione a raggi X (XRD); i risultanti spettri sono poi stati posti a confronto con quello relativo alle polveri di partenza per valutare possibili effetti indotti dal processo.

3.2.4. Analisi microstrutturale

Per la caratterizzazione microstrutturale dei campioni, sono stati ricavati dei campioni metallografici dalle zone di afferraggio dei provini di trazione, in particolare in sezione longitudinale, parallela all'asse del provino, e in sezione trasversale. Le sezioni sono poi state inglobate in resina conduttiva. Successivamente sono state spianate con carte abrasive da 120 fino a 2000 grit,

utilizzando acqua per esportare i detriti di lucidatura e per raffreddare il campione. I campioni sono poi stati lappati tramite abrasivo in diamante di granulometria decrescente (9, 3 e 1 μ m), utilizzando alcol come agente disperdente. In seguito è stato eseguito un attacco elettrolitico con soluzione di acido ossalico 10% (10 g acido – 100 ml acqua distillata), a 6 V D.C. per un minuto. Delle serie 1, 2, 7 e 8, un campione è stato analizzato sia al microscopio ottico, che in microscopia elettronica a scansione (SEM). Al microscopio ottico sono state rilevate immagini rappresentative di ciascuna sezione di ogni campione, a differenti ingrandimenti. Al SEM sono state analizzate solo le sezioni longitudinali dei quattro campioni per la caratterizzazione dei difetti presenti. Al microscopio SEM sono stati anche analizzati alcuni difetti di provini appartenenti alle serie 4, 5 e 6 e per l'analisi della composizione dei difetti è stata utilizzata la microsonda a dispersione di energia (EDS). Un campione della serie 8 è stato analizzato al microscopio elettronico a scansione ad elevato ingrandimento (FEG). Dai tratti utili di due provini di trazione appartenenti alle serie 7 e 8, sono stati ricavati inoltre dei campioni metallografici per osservare al microscopio ottico la sezione longitudinale, sottoposta a deformazione.

3.2.5. Analisi frattografiche

Le superfici di frattura dei campioni di trazione e di fatica a flessione rotante sono state osservate tramite microscopio elettronico in scansione (SEM), per valutarne la morfologia e le cause di innesco della cricca di fatica.

3.3. Risultati e discussione

3.3.1. Analisi delle polveri di partenza

Le polveri analizzate sono caratterizzate da morfologia sferica e da dimensione variabile, nel range 10-40 μm (Figura 37), coerentemente con quanto dichiarato dal produttore. Il risultato dell'analisi compositiva è riportato in Tabella 5, relativa allo spettro di Figura 38. Le percentuali rientrano negli intervalli indicati nell'ASM Handbooks per AISI 316L, riportati nella terza colonna di Tabella 5, ad eccezione del cromo, leggermente eccedente la forchetta compositiva nominale. Nell'analisi compositiva riportata in Tabella 5 non compare la percentuale di carbonio perchè falsata dal supporto su cui è stata depositata la polvere per l'analisi al microscopio elettronico (SEM).

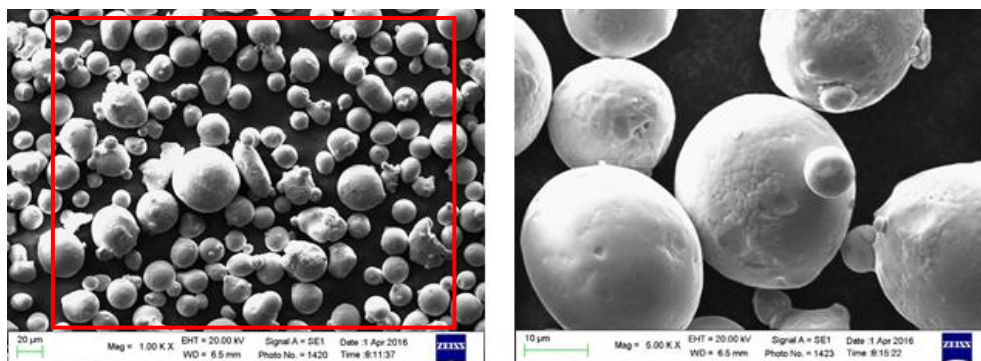


Figura 37 - Immagini SEM della polvere di 316L a (a) basso ed (b) alto ingrandimento. Il riquadro rosso indica l'area investita dall'analisi EDS.

	Peso%	Atomic%	ASM Handbooks [55] Peso%
Silicio	0.89	1.75	< 1.0
Cromo	19.21	20.50	16.0 - 18.0
Manganese	1.85	1.87	< 2.0
Ferro	63.76	63.35	Bal.
Nichel	11.63	11.00	10.0 - 14.0
Molibdeno	2.65	1.54	2.0 - 3.0
Carbonio	-	-	< 0.03

Tabella 5-analisi compositiva SEM-EDS della polvere di AISI316L

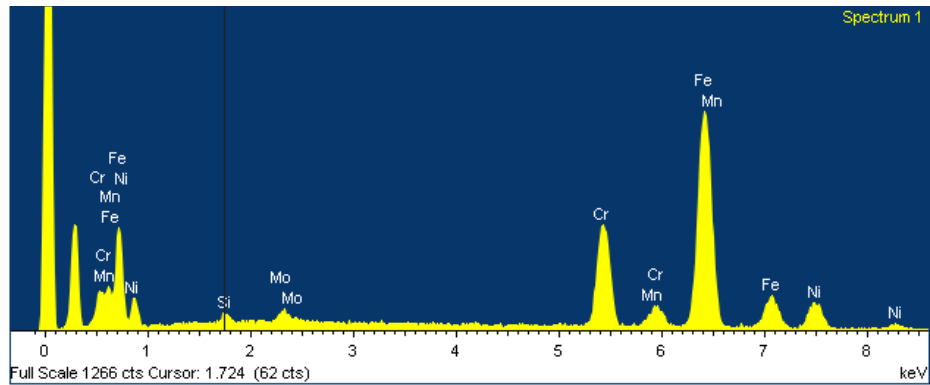


Figura 38 - spettro EDS della polvere di AISI316L relativo all'area indicata in Figura 37.

Lo spettro XRD (Figura 39) ricavato dall'analisi della polvere mostra chiaramente come l'unica fase presente sia la fase austenitica; lo spettro non presenta tracce riconducibili a ferrite- α .

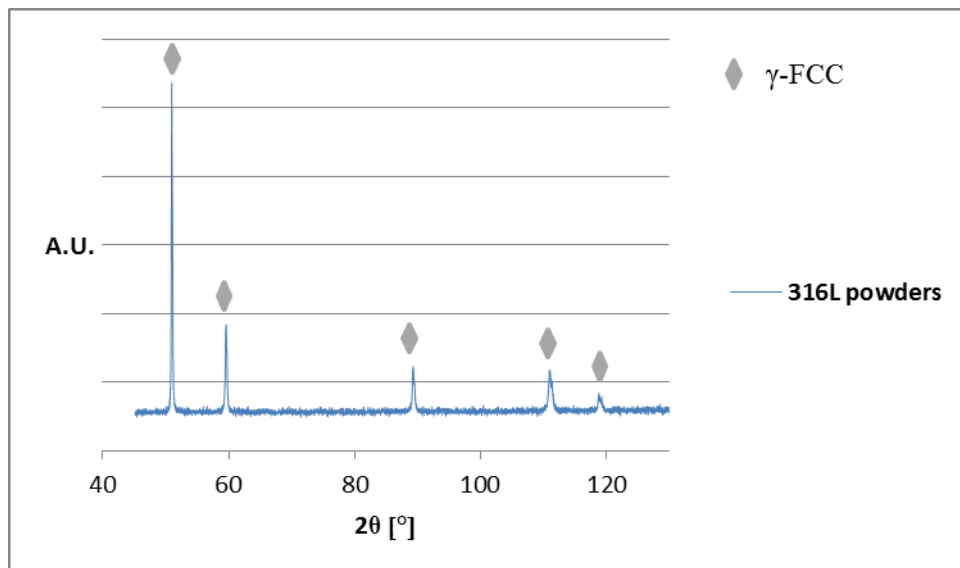


Figura 39 - spettro XRD delle polveri 316L di partenza: l'unica fase presente è l'austenite, caratterizzata da reticolo FCC.

3.3.2. Campioni SLM – sottoposti ad analisi

3.3.2.1. Analisi compositiva e delle fasi

Dal confronto con lo spettro relativo alla polvere (Figura 40), è possibile osservare che entrambi i campioni processati tramite SLM sono caratterizzati dalla sola presenza di picchi austenitici. Inoltre, è possibile riscontrare come, rispetto ai picchi dello spettro realizzato sulla polvere, questi siano più ampi e le intensità relative dei picchi siano differenti. Queste differenze sono rispettivamente riconducibili (i) alle tensioni residue indotte dal processo, come osservato anche in letteratura [60] e (ii) alla differente direzione di accrescimento (45° - 90°), che verosimilmente induce orientazioni cristallografiche preferenziali durante la rapida solidificazione [63].

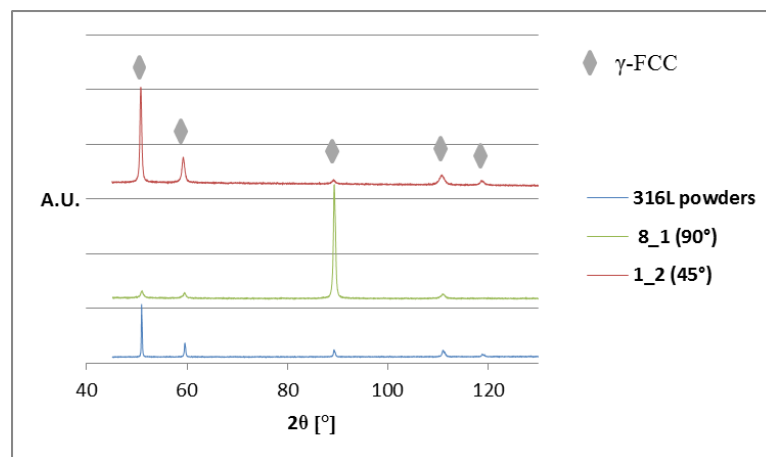


Figura 40 - spettri XRD delle polveri, di due campioni delle serie 1 e 8 e della polvere di partenza. I picchi indicano la presenza di austenite FCC.

La composizione del materiale processato tramite SLM, ottenuta come media di tre analisi GDOES eseguite in punti diversi del campione considerato, viene indicata in Tabella 6. I valori riportati sono compatibili alla composizione designata nell'ASM Handbooks riportati nella terza riga.

Elementi	Fe	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo
Wt.%	64,977	0,008	1,219	0,647	0,0156	0,0074	17,492	12,576	2,776
ASM Handbooks	Bal.	< 0.03	< 2.0	< 1.0	< 0.04	< 0.03	16 – 18	10 - 14	2 - 3

Tabella 6-composizione GDOES del campione 8.1

3.3.2.2. Analisi microstrutturale

3.3.2.2.1. Descrizione della microstruttura ai vari livelli

In Figura 41 sono riportate le immagini ottiche delle sezioni longitudinali di quattro campioni selezionati nelle serie 1, 2, 7 e 8. Sono chiaramente visibili i *melt pool* che delineano le zone di passaggio del laser, che nel caso dei provini 1 e 7 (processati come in Tabella 3) sono inclinate di 45° rispetto a quelle di 2 e 8 (Tabella 3). In questi ultimi due si notano zone di colore più chiaro. In letteratura, questo contrasto cromatico visibile all'ottico, dopo attacco chimico, viene descritto come presenza di grani colonnari di dimensioni superiori ai 100 μm [60], che crescono conseguentemente al gradiente di temperatura, quindi attraverso i bordi dei *melt pool*.

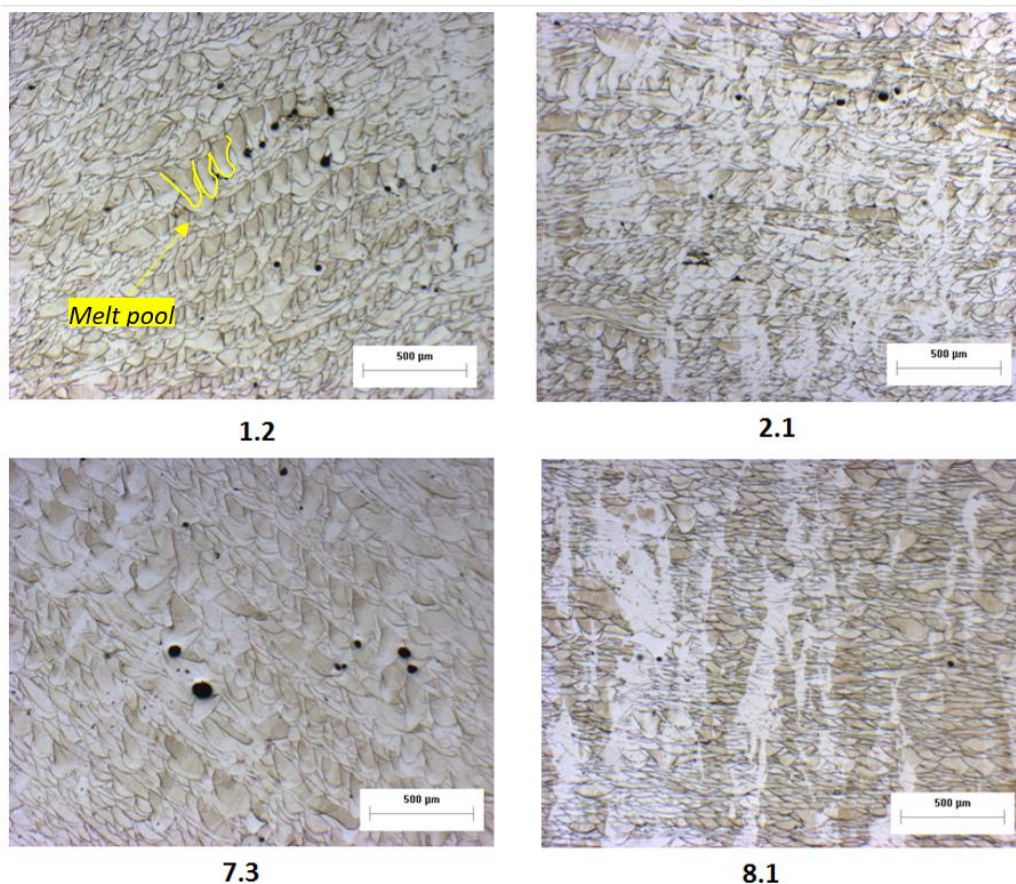


Figura 41 - Immagini ottiche delle sezioni longitudinali nella zona di afferraggio dei quattro campioni analizzati:

campione 1.2 (P) 100 W, (h) 0.05 mm, (θ) 45°; campione 2.1 (P) 100 W, (h) 0.05 mm, (θ) 90°; campione 7.3 (P) 150 W, (h) 0.07 mm, (θ) 45°; campione 8.1 (P) 150 W, (h) 0.07 mm, (θ) 90°.

In Figura 42 vengono riportate le immagini al microscopio ottico delle sezioni trasversali dei quattro campioni. Il campione 8 mostra qualitativamente il minor contenuto di difetti, e ciò è correlabile al maggior valore di densità misurato tra i campioni analizzati, pari al 100% di densità relativa (Tabella 3). Nelle immagini dei campioni 2 e 8 è facilmente distinguibile la strategia del laser adoperata.

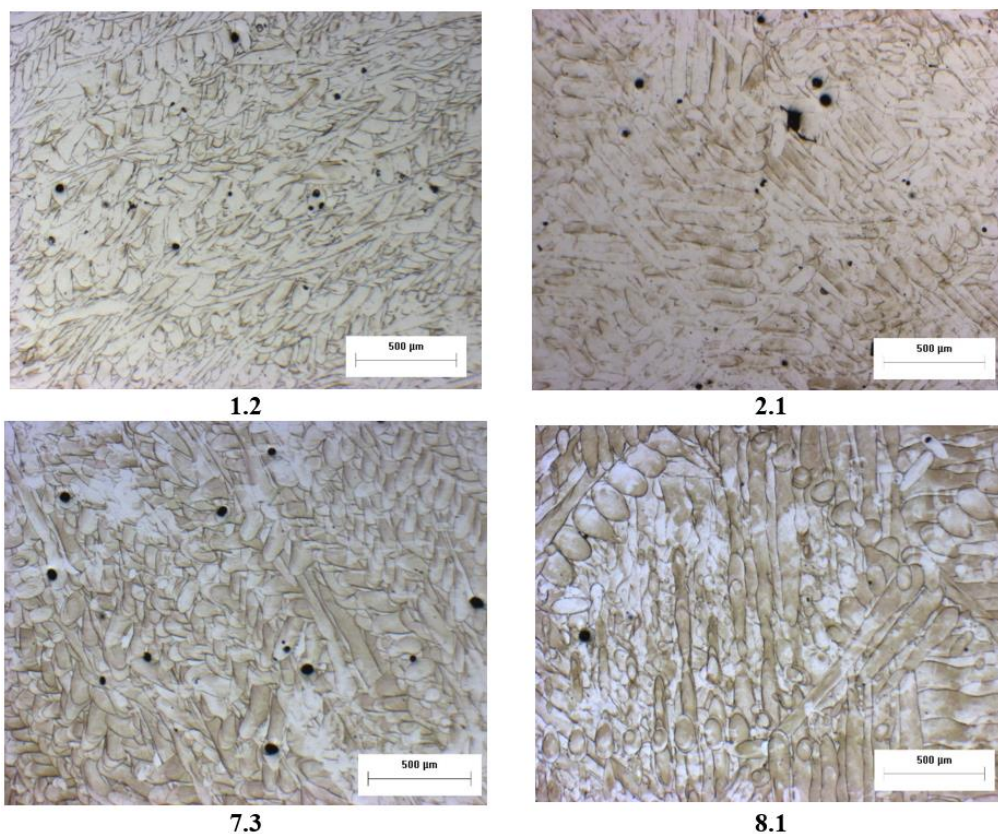


Figura 42 - Immagini ottiche delle sezioni trasversali nella zona di afferraggio dei quattro campioni analizzati:

campione 1.2 (P) 100 W, (h) 0.05 mm, (θ) 45°; campione 2.1 (P) 100 W, (h) 0.05 mm, (θ) 90°; campione 7.3 (P) 150 W, (h) 0.07 mm, (θ) 45°; campione 8.1 (P) 150 W, (h) 0.07 mm, (θ) 90°.

Dei provini utilizzati nella prova di trazione sono state analizzate più sezioni: dalla zona di afferraggio per l'analisi della microstruttura, ipotizzando che sia rimasta indeformata, e dal tratto utile per l'analisi della deformazione. In *Figura 43* sono riportate le immagini al microscopio ottico, a pari ingrandimento, di due provini appartenenti alle serie 7 e 8, realizzate rispettivamente a 45° e a 90°

(Tabella 3). Confrontando le immagini dell'afferraggio con quelle del tratto utile si osserva che i *melt pool* del campione processato a 90° risultano essersi allungati lungo la direzione di applicazione del carico, diversamente dal campione prodotto a 45°. Tale differenza è riconducibile alla forte orientazione indotta dal processo, in particolare a seguito del fatto che nei campioni prodotti a 90° i *melt pool* risultano orientati, in termini di direzione di accrescimento, esattamente lungo la direzione di applicazione del carico. Il diverso comportamento tra le due serie di campioni è riscontrabile anche nei differenti valori di allungamento a rottura.

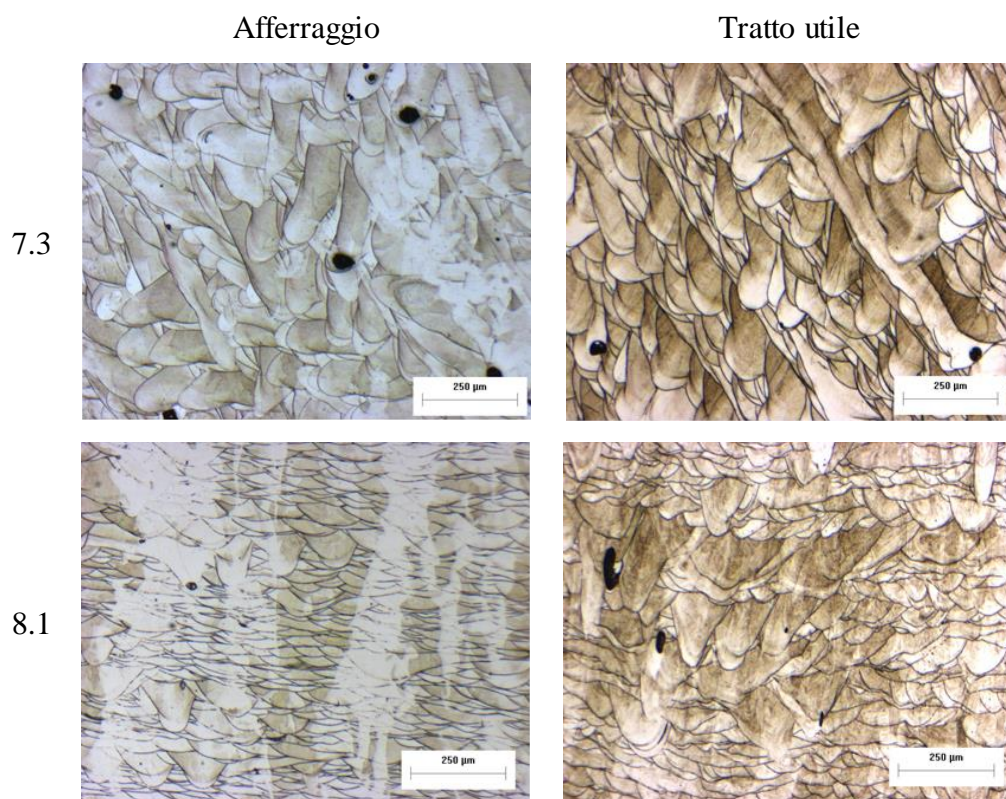
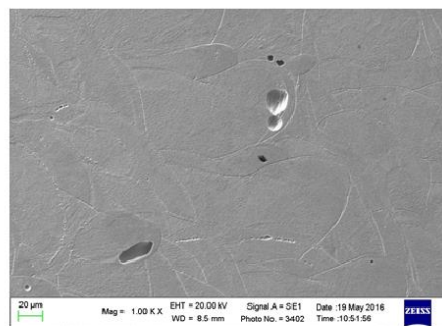


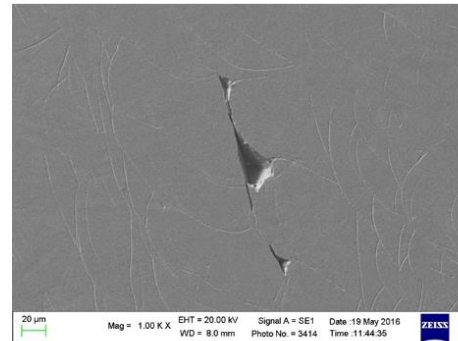
Figura 43 - immagini al microscopio ottico dei *melt pool* nei campioni per la prova di trazione 7.3 e 8.1, nella zona di afferraggio e nel tratto utile.

campione 7.3 (P) 150 W, (h) 0.07 mm, (θ) 45°; campione 8.1 (P) 150 W, (h) 0.07 mm, (θ) 90°.

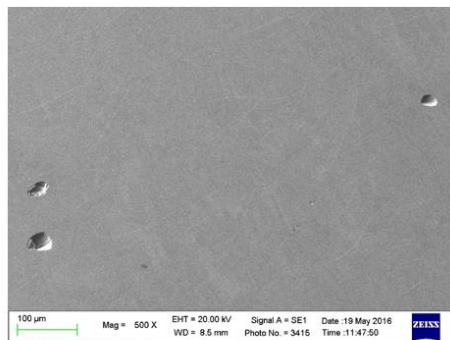
In Figura 44 vengono riportate alcune immagini SEM delle sezioni longitudinali dei campioni analizzati. Sono presenti i bordi dei *melt pool* con forma ad arco, tipici dell'*additive manufacturing*.



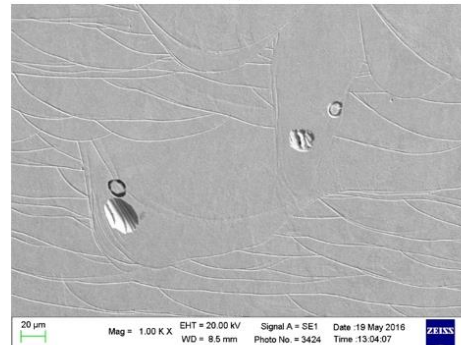
1.2



2.1



7.3



8.1

Figura 44 - immagini SEM delle sezioni longitudinali nella zona di afferraggio dei quattro campioni:

campione 1.2 (P) 100 W, (h) 0.05 mm, (θ) 45°; campione 2.1 (P) 100 W, (h) 0.05 mm, (θ) 90°; campione 7.3 (P) 150 W, (h) 0.07 mm, (θ) 45°; campione 8.1 (P) 150 W, (h) 0.07 mm, (θ) 90°.

Al SEM è stato poi possibile osservare la struttura cellulare (Figura 45, Figura 46), in cui è distinguibile la forma geometrica delle singole celle, come riportato in [60]. Nella Figura 45 è possibile osservare sia la sezione trasversale che quella longitudinale delle celle. Quest'ultima direzione, rappresentata anche in Figura 46, indica che le celle crescono lungo la direzione parallela al piano di sezione metallografica, in funzione del gradiente termico locale [61].

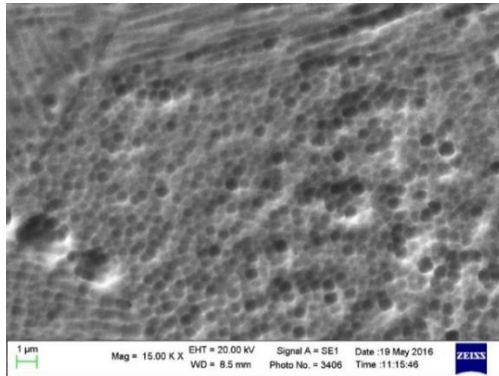


Figura 45 - immagine SEM della struttura cellulare di un campione appartenente alla serie 1. La sezione è stata ricavata dalla zona di afferraggio.

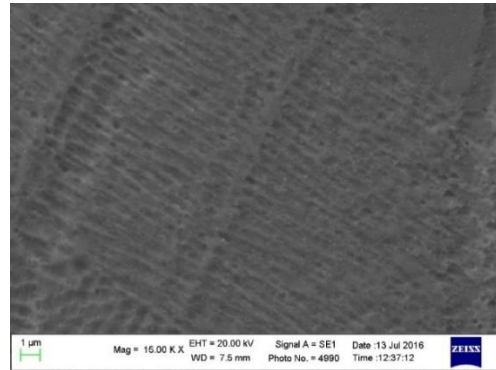


Figura 46 – immagine SEM della struttura cellulare di un campione appartenente alla serie 5. La sezione è stata ricavata dalla zona di afferraggio.

Ad alto ingrandimento, tramite FE-SEM, è stato possibile osservare una uniforme distribuzione di nano-particelle sferiche, di dimensione inferiore i 100 nm, presenti sia all'interno dei *melt pool*, sia lungo i relativi bordi, come riportato in Figura 47. Date le piccole dimensioni, non è stato possibile eseguirne analisi compositiva. In letteratura diversi autori hanno riportato simili osservazioni [63] riguardanti la presenza di tali nano-inclusioni disperse omogeneamente nella microstruttura di campioni in 316L processati tramite SLM. Si riporta in letteratura che le nano-inclusioni siano silicati, costituiti da silicio, cromo (presenti nelle polveri di partenza) e ossigeno (presente in tracce nella camera di lavoro). La forma sferica è dovuta all'elevata viscosità dei silicati stessi allo stato fuso e alla scarsa bagnabilità di questi con l'acciaio.

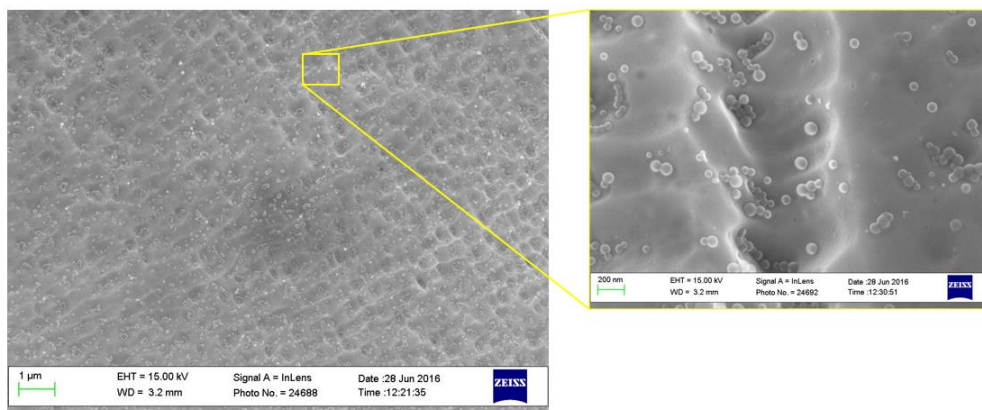


Figura 47 - immagini FE-SEM del campione 8 di una sezione nella zona di afferraggio; ingrandimento che riporta le nano-inclusioni presenti nei bordi dei melt pool.

3.3.2.2.2. Discussione dei difetti presenti

Mediante microscopia SEM sono stati riscontrate diverse tipologie di difetti, classificabili in tre macrocategorie: difetti di riempimento o decoesione, porosità da gas e difetti da tensioni residue. In tutti i campioni sono state osservate le tipologie di difetto elencate, indipendentemente dai parametri di processo con cui sono stati ottenuti.

Difetti di riempimento o decoesione

La Figura 48 riporta la stessa immagine del campione 1 di Figura 44 e sono state evidenziate le diverse tipologie di difetti riscontrate. Due di quelli indicati sono difetti di decoesione, ossia di un distacco tra gli strati.

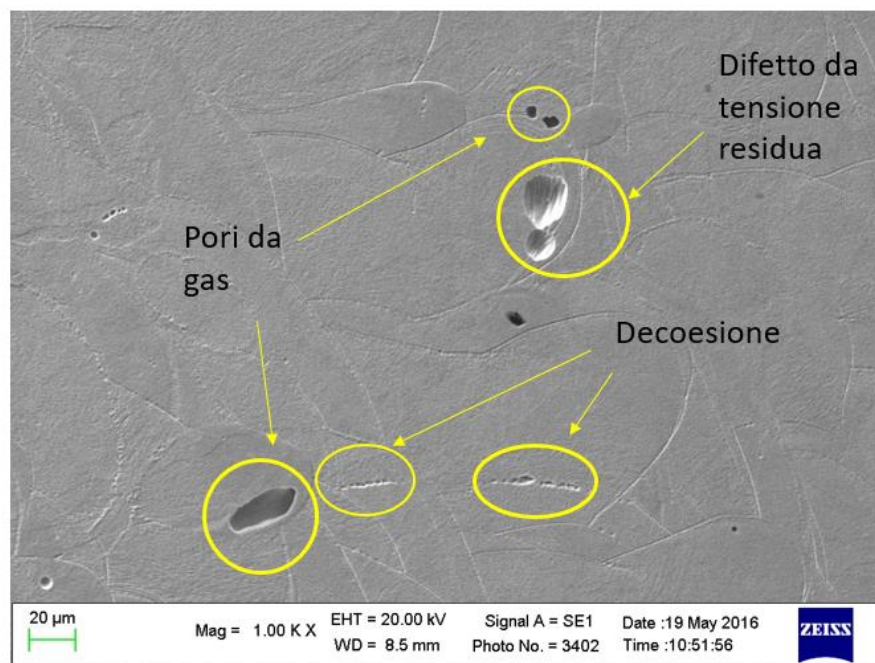


Figura 48- immagine SEM di una sezione tratta dalla zona di afferraggio del campione 1.2. Sono evidenziati diversi difetti: pori da gas, difetti da tensioni residue e zone di decoesione.

Nei componenti realizzati con *laser melting*, durante la trasformazione liquido-solido, tende a verificarsi un considerevole fenomeno di ritiro, da cui può seguire un accumulo di tensioni [9, 10]. Queste possono essere la causa di deformazioni e delaminazione degli strati. Le instabilità nella fusione, inoltre, possono generare sferoidizzazione della fase liquida (conosciuto come *balling effect*) e

porosità interna. Ne consegue la formazione di tracce discontinue e una scarsa coesione tra gli strati.

All'interno dei campioni analizzati sono state rivenute sfere metalliche di dimensioni compatibili a quelle della polvere iniziale, all'interno di cavità come nel caso del campione 1, riportato in Figura 49. All'interno del poro sono presenti due sfere (Figura 49a), una con struttura dendritica (Figura 49b), e una perfettamente sferica, in cui probabilmente non è avvenuta la fusione (Figura 49c). Tali sfere potrebbero essere particelle di polvere non fusa o parzialmente fusa, oppure il risultato del *balling effect*. Sono state eseguite le analisi compositive di entrambe le sfere mediante sonda EDS, i cui risultati sono riportati in Tabella 7. È da evidenziare che nelle sfere, in cui verosimilmente non si è completata la fusione, è presente ossigeno, pari a ca. 2wt%.

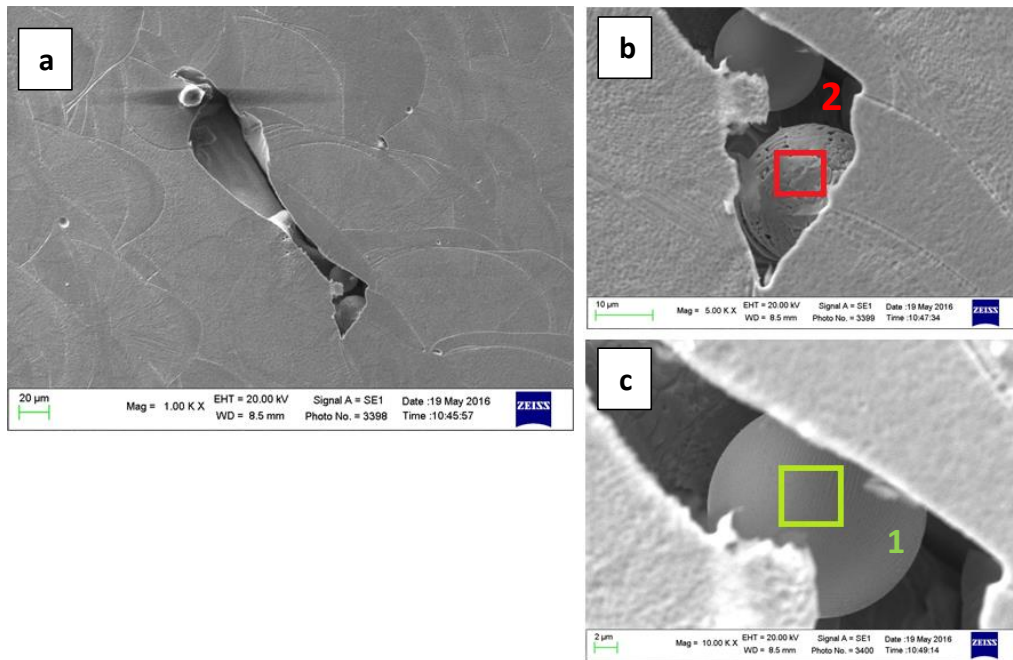


Figura 49 - immagine SEM del campione 1.2 sezione longitudinale nella zona di afferraggio. Sfere metalliche osservate all'interno di una cavità.

	1	2	3
	Particella 1	Particella 2	Polvere prima della fusione
Elemento	Peso%	Peso%	Peso%
C	2.46	3.04	-
O	1.67	2.12	-
Si	0.66	0.52	1.43
Cr	28.55	26.18	19.24
Mn	4.46	3.87	2.01
Fe	58.18	60.42	63.93
Ni	4.03	3.84	12.48
S	-	-	0.91

Tabella 7 - analisi SEM-EDS della composizione chimica delle due aree evidenziate in Figura 49 e della polvere prima di essere processata.

Analogamente, nel campione 2 (Figura 50) sono stati rinvenuti vuoti caratterizzati da morfologia allungata, contenenti sfere metalliche. Tramite analisi compositiva con sonda EDS, è stata rilevata la presenza di ossigeno all'8% in peso.

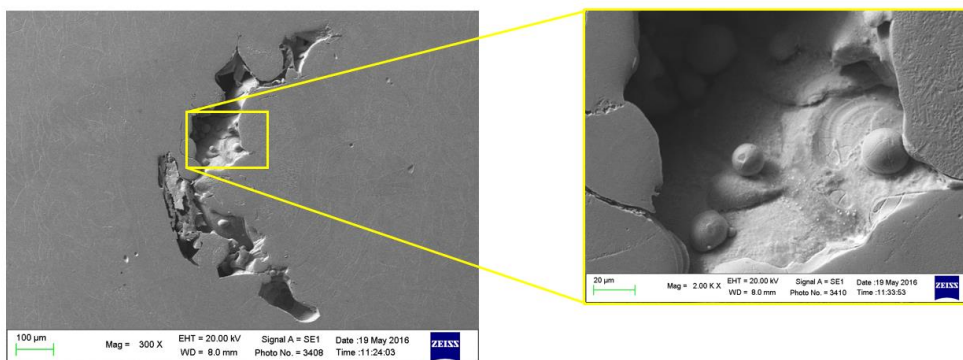


Figura 50 - SEM campione 2.1, sezione della zona di afferraggio. Cavità con sfere metalliche.

Porosità da gas

Le porosità da gas hanno forma sferica come quella riportata in Figura 51, simile ad altri pori da gas indicati in Figura 48. L'area evidenziata con il riquadro rosso indica dove è stata condotta l'analisi compositiva mediante sonda EDS. Il risultato dell'analisi e il relativo spettro sono riportati in Tabella 8 e Figura 52.

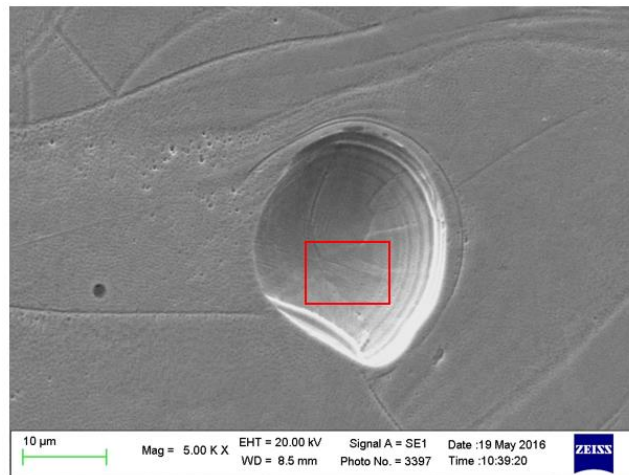


Figura 51 – immagine SEM di una sezione della zona di afferraggio del campione 1.2. Poro di forma sferica.

Element	Weight%	Atomic%
C	2.75	11.57
Si	0.79	1.43
Cr	18.15	17.65
Mn	1.40	1.29
Fe	62.00	56.13
Ni	12.19	10.50
Mo	2.72	1.43

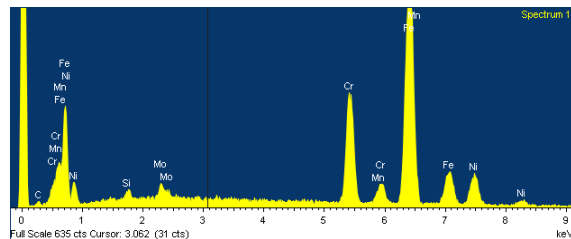


Figura 52 – spettro dell'analisi SEM-EDS riferita ai risultati di Tabella 8 (campione 1.2).

Tabella 8 - risultati analisi compositiva SEM-EDS dell'area evidenziata in Figura 51 (campione 1.2).

Difetti da tensioni residue

Al SEM si individuano per lo più vuoti di forma sferica con striature interne, come riportato anche per altri campioni, e dall'analisi compositiva del difetto in *Figura 53* non si rilevano particolari discrepanze rispetto alla matrice.

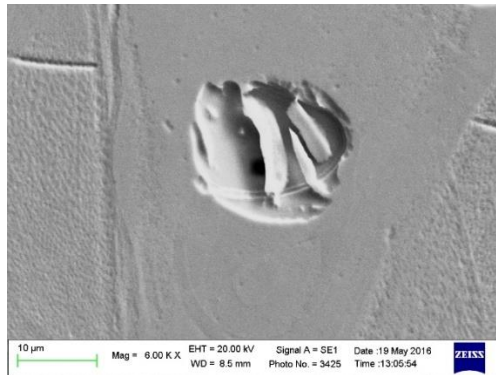


Figura 53- Immagine SEM di una sezione nella zona di afferraggio del campione 8.1. Difetto da tensioni residue.

In *Figura 54* e *Figura 55* vengono riportate le immagini ad alto ingrandimento di difetti della medesima tipologia. In particolare la cavità di *Figura 54* contiene un'inclusione (la cui analisi è stata eseguita nell'area 2 in rosso). Per eseguire un confronto tra inclusione e 316L in *Tabella 9* vengono riportati i risultati dell'analisi compositiva relativi al vuoto e all'inclusione. Le due aree analizzate presentano analoga composizione.

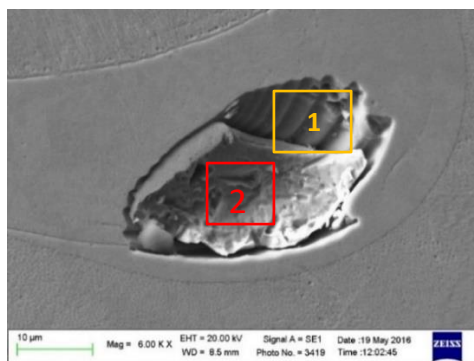


Figura 54 - immagine SEM del campione 7.3. Inclusione metallica.

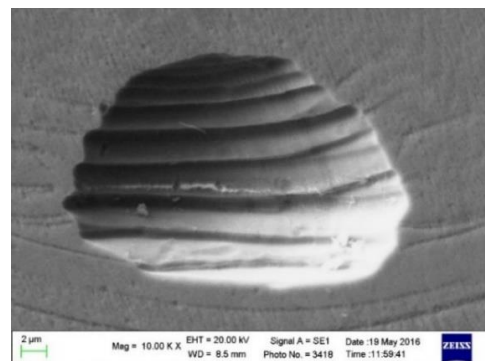


Figura 55 - immagine SEM del campione 7.3; vuoto con bordi dei melt pool.

	1	2
	Vuoto	Inclusione
Elemento	Peso%	Peso%
C	2.04	2.60
Si	0.70	0.83
Cr	17.94	18.06
Mn	1.70	1.18
Fe	63.51	62.72
Ni	12.11	12.13
Mo	2.00	2.48

Tabella 9 - analisi SEM-EDS riferita a Figura 54

Un altro tipo di difetto osservato tramite SEM-EDS è riportato in Figura 56. Nell'inclusione all'interno del vuoto si distinguono due zone: una costituita dall'inclusione e l'altra da uno strato di interfaccia tra 316L ed inclusione. Sull'inclusione sono state eseguite le analisi compositive 3 e 4 riportate in Tabella 9. L'inclusione 3 presenta un elevato contenuto di carbonio e silicio mentre l'inclusione 4 presenta anche ossigeno, pari a ca. 4%wt. Nella medesima tabella sono riportate le composizioni 1 e 2 di due punti all'interfaccia tra 316L e inclusione. La zona all'interfaccia presenta percentuali di carbonio e silicio leggermente superiori a quelle del 316L e ossigeno a ca. 1% wt.

Alla luce della morfologia del difetto, si è ipotizzato che questi vuoti possano essere indotti dalle tensioni residue presenti all'interno del pezzo, generate dalla presenza di inclusioni con differente coefficiente di dilatazione termica (*CTE*, *coefficient of thermal expansion*) [44], verosimilmente contenenti Si e C. Tale ipotesi rimane comunque da approfondire, in quanto in letteratura non è stato individuato alcun caso analogo.

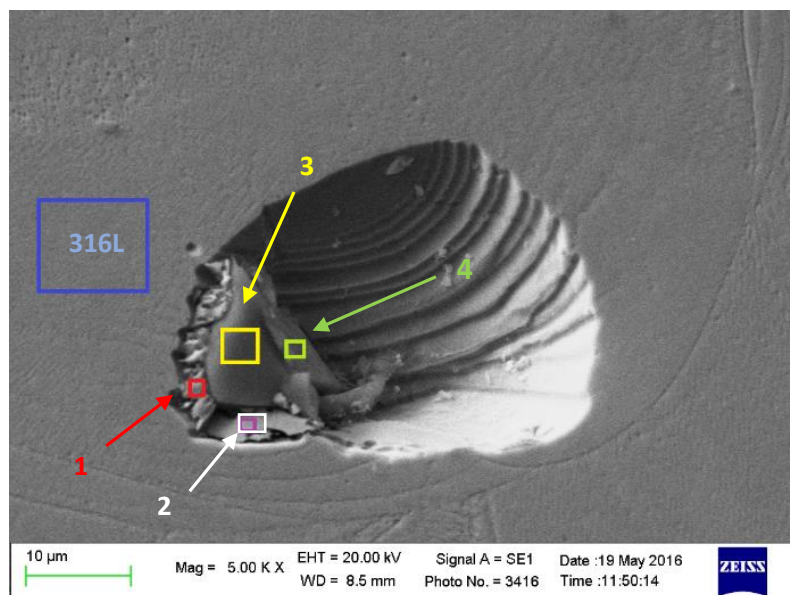


Figura 56- immagine SEM del campione 7.3. Vuoto contenete inclusione di carburo di silicio e striature.

	Interfaccia 1	Interfaccia 2	Inclusione 3	Inclusione 4	316L
C	4.13	3.32	34.70	59.09	2.44
O	1.24	0.70	0.00	4.10	0.00
Si	5.77	3.41	64.30	27.15	0.69
Cr	15.92	17.00	0.19	2.03	17.61
Mn	0.99	1.15	0.00	0.19	1.33
Fe	57.83	60.07	0.81	6.05	62.95
Ni	11.61	11.75	0.00	1.03	12.32
Mo	2.50	2.59	0.00	0.37	2.65

Tabella 7- analisi SEM-EDS riferita a Figura 56.

3.3.2.3. Analisi frattografiche

3.3.2.3.1. Superfici di frattura di trazione

A seguito delle analisi delle superfici di frattura tramite SEM, è emerso come le superfici siano caratterizzate dalla presenza di numerose cavità, come mostrato in Figura 57. La presenza di tali vuoti è riconducibile alle porosità presenti nella microstruttura dei campioni, rinvenute anche durante le analisi metallografiche. Questi difetti costituiscono senza dubbio un percorso di sviluppo preferenziale di frattura durante la prova di trazione, pertanto sulle superfici di frattura si osserva un numero di cavità apparentemente superiore rispetto a quanto non si sia osservato nelle sezioni metallografiche. Simili osservazioni sono state riportate anche da *Y. Zhong et al.* [60], i quali hanno osservato cavità di dimensioni comprese tra i 10 e i 150 μm talvolta dovute alla separazione dei *melt pool*.

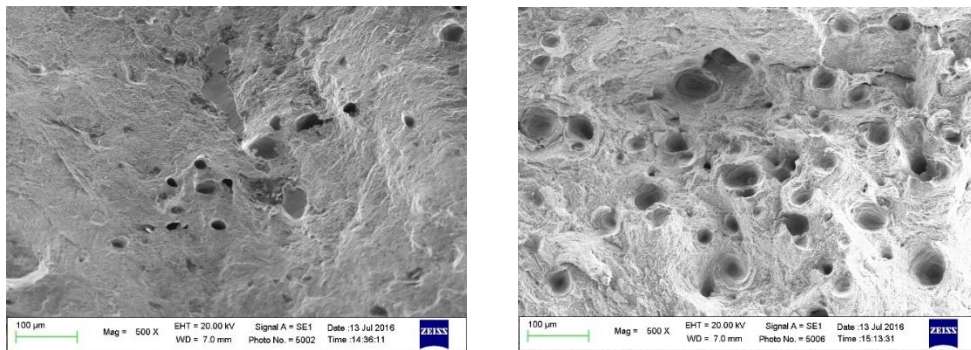


Figura 57 - frattografia SEM delle prove di trazione: cavità micrometriche.

La morfologia di frattura prevalente è quella tipica della frattura duttile, caratterizzata da *dimples* di dimensione sub-micrometrica. Tali dimensioni sono compatibili con la dimensione delle celle che costituiscono la microstruttura del materiale (Figura 58a), analogamente a quanto riportato in letteratura [60]. Ad alto ingrandimento è anche possibile osservare, all'interno di alcune cavità, la presenza di particelle sferiche micrometriche di 316L (Figura 58b), verosimilmente non fuse durante il processo di SLM [60].

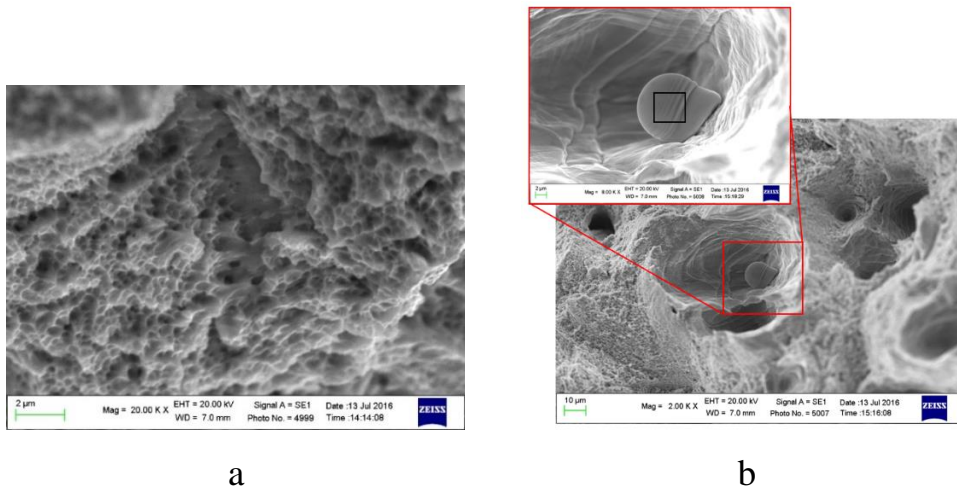


Figura 58 -frattografia SEM delle prove di trazione: (a) *dimples* e (b) particella sferica all'interno di una cavità.

La Figura 58b riporta un particolare della superficie di frattura che consiste in una particella sferica probabilmente parzialmente fusa all'interno di una cavità, priva di *dimples*. La sfera ha dimensioni micrometriche e di questa è stata condotta un'analisi compositiva mediante sonda EDS, riportata nella Tabella 10. Rispetto alla composizione della matrice metallica si è riscontrato un aumento del tenore di ossigeno.

Elementi	Peso%
C	9.58
O	3.93
Si	0.61
Cr	26.58
Mn	2.01
Fe	48.29
Ni	6.99
Mo	2.01

Tabella 10 – risultati dell'analisi compositiva SEM-EDS condotta nell'area nel riquadro nero di Figura 58b.

3.3.2.3.2. Superfici di frattura di fatica

Tutte le superfici di frattura dei campioni rotti durante gli stair case delle serie 7 ed 8 sono state osservate al microscopio elettronico in scansione. Come risultato generale, non sono state osservate sostanziali differenze tra le superfici di frattura relative ai campioni processati a 45° e 90°.

In Figura 59 sono riportate le immagini del campione F2, prodotto a 45°. La Figura 59a rappresenta l'intera superficie di frattura; il rettangolo rosso indica la zona dove si è verificato l'innesco mentre le altre due si riferiscono alla zona di propagazione e alla rottura di schianto. La Figura 59b è un ingrandimento della zona della rottura di schianto, in cui sono presenti *dimples* sub-micrometrici. La Figura 59c mostra le linee di propagazione della cricca.

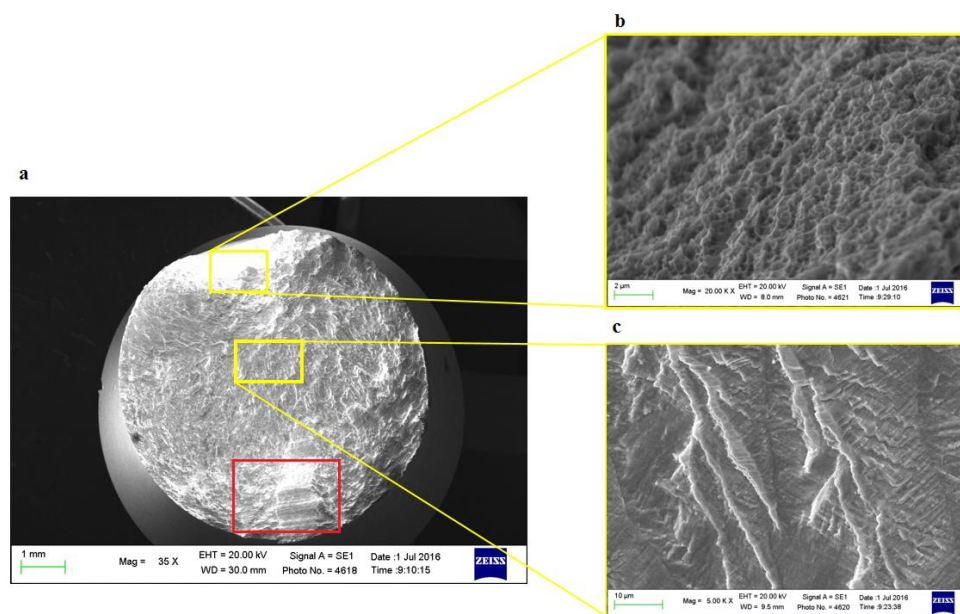


Figura 59 - immagini SEM della superficie di frattura della prova di fatica del campione F2 prodotto a 45°; (a) superficie di frattura; (b) ingrandimento zona della rottura di schianto; (c) ingrandimento zona di propagazione.

In questo campione le origini della cricca di fatica sono risultati essere i difetti presenti in Figura 60. Il difetto in Figura 60a è un poro mentre in Figura 60b c'è un'area di decoesione sub-superficiale del materiale, probabile causa di innesco della cricca.

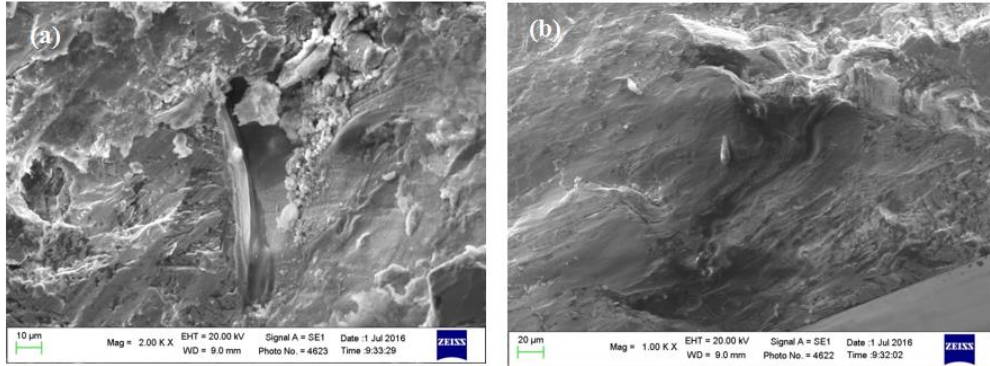


Figura 60 - immagini SEM della superficie di frattura della prova di fatica del campione F2, prodotto a 45°; (a) poro; (b) innesco, decoesione sub-superficiale.

Nella Figura 61a è rappresentata la superficie di frattura del provino F3, prodotto a 90°; l'area riquadrata in giallo indica la zona di innesco della frattura mentre quella riquadrata in rosso indica la zona della rottura di schianto. L'innesco è costituito da un poro superficiale, visibile in Figura 61b. Le zone di propagazione e rottura di schianto hanno morfologia simile a quelle del campione F2 ossia presentano linee di propagazione della cricca e *dimples* (Figura 61c e Figura 61d).

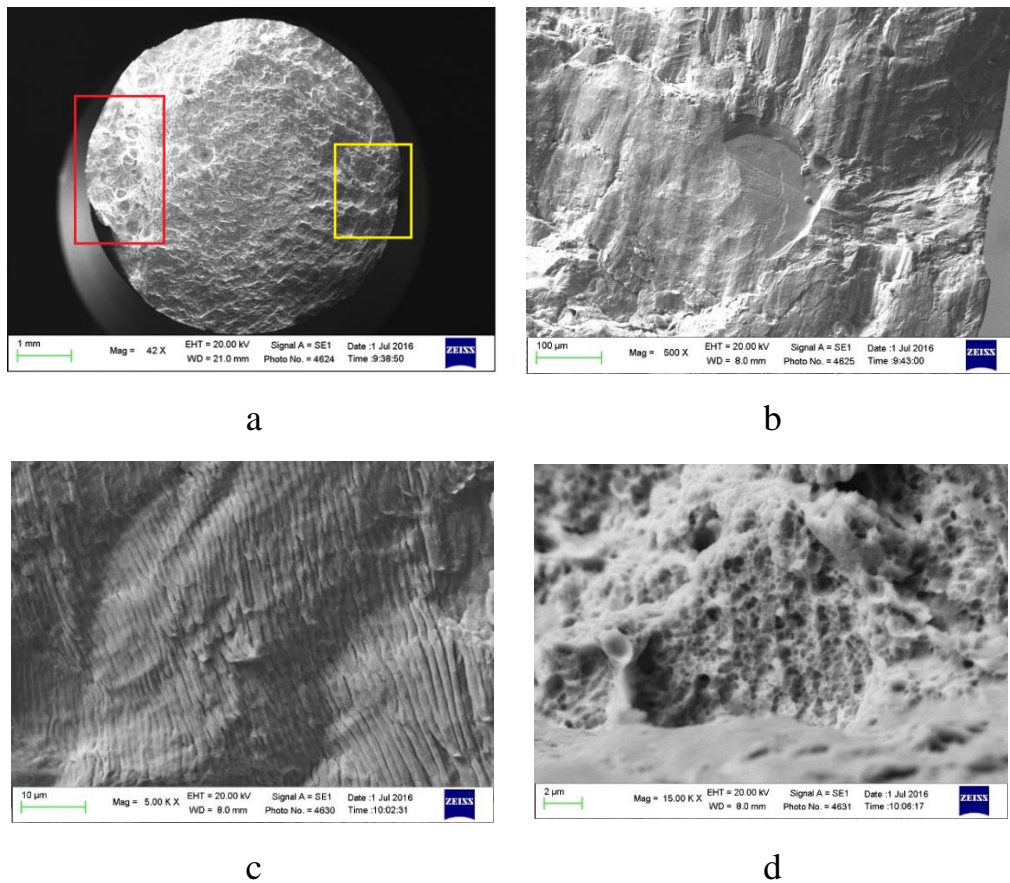


Figura 61 - immagini SEM della superficie di frattura della prova di fatica del campione F3, prodotto a 90°; (a) superficie di frattura; (b) poro di innesco; (c) linee di propagazione; (d) dimples dell'area della rottura di schianto.

La frattura che avviene nell'area della rottura di schianto è di tipo mista perchè sono presenti sia *dimples*, come riportato in Figura 61d, sia aree di frattura fragile come nell'ingrandimento di Figura 62, nell'area circostante il poro. L'area esterna alla cavità presenta nuovamente una morfologia di frattura di tipo duttile.

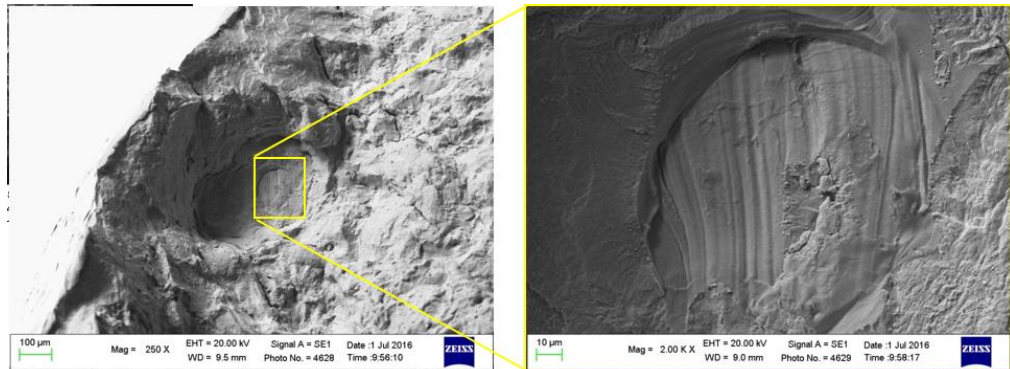


Figura 62 - immagini SEM dell'area della rottura di schianto del campione F3, prodotto a 90°, con ingrandimento del poro all'interno della cavità.

La Figura 63 riporta un altro ingrandimento dalla zona di rottura di schianto del campione F3, prodotto a 90°, in cui è facile distinguere una cavità in corrispondenza di un poro, *dimples* ai lati della cavità e linee di propagazione.

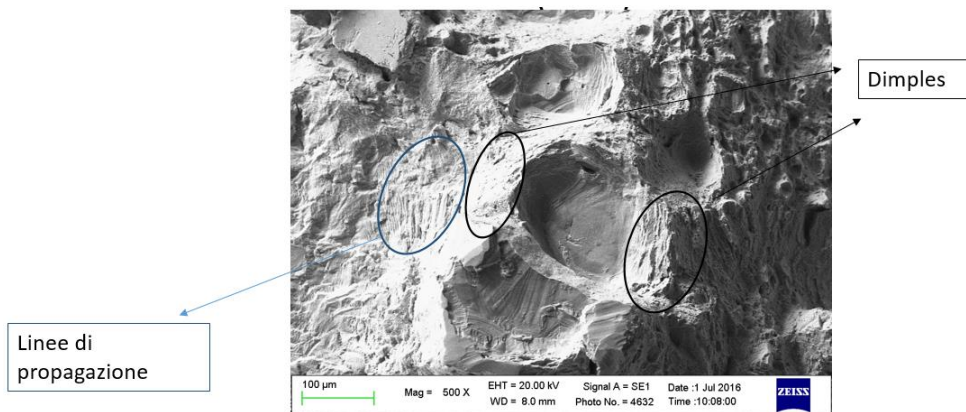


Figura 63 - immagine SEM dell'area della rottura di schianto del campione F3, prodotto a 90°.

Anche nel campione F5, prodotto a 90° , l'innesco della cricca è costituito da un poro superficiale, Figura 64.

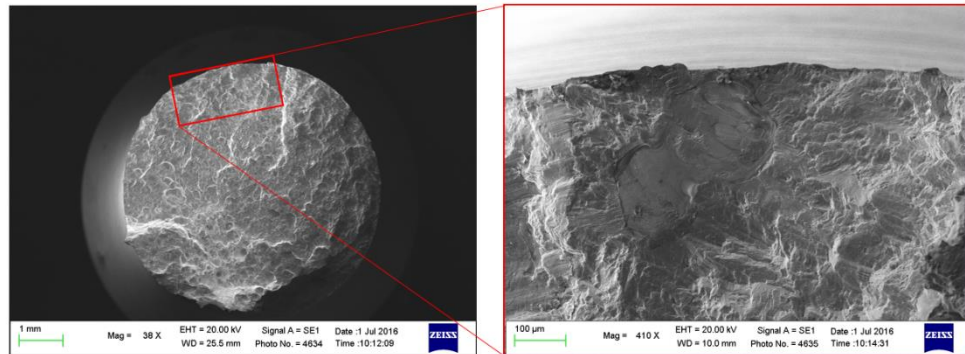


Figura 64 - immagine SEM dell'innesco della cricca nel campione F5 prodotto a 90° .

Sulla superficie di frattura della prova a flessione del campione F5 è stata rinvenuta una probabile cricca secondaria, riportata in Figura 65. Una polvere non fusa devia il percorso della cricca.

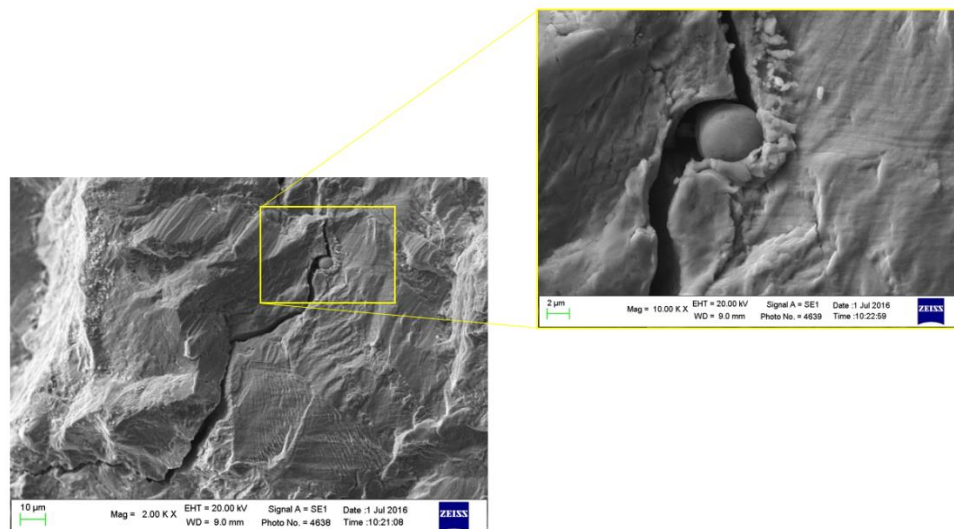


Figura 65 - immagini SEM della superficie di frattura di fatica del campione F5 prodotto a 90° . Particolare di una cricca secondaria deviata da una particella di polvere non fusa.

I *dimples* del campione F5 sono riportati in Figura 66. Hanno dimensioni sub-micrometriche e contengono sfere compatibili con le nano-inclusioni descritte in letteratura [63]. Siccome la propagazione delle cricche viene ostacolata dalle dislocazioni e dalle nano-inclusioni, rinforzando il materiale, si ipotizza che le nano-inclusioni influiscano anche sullo sviluppo della frattura e quindi sulla formazione dei *dimples* [60].

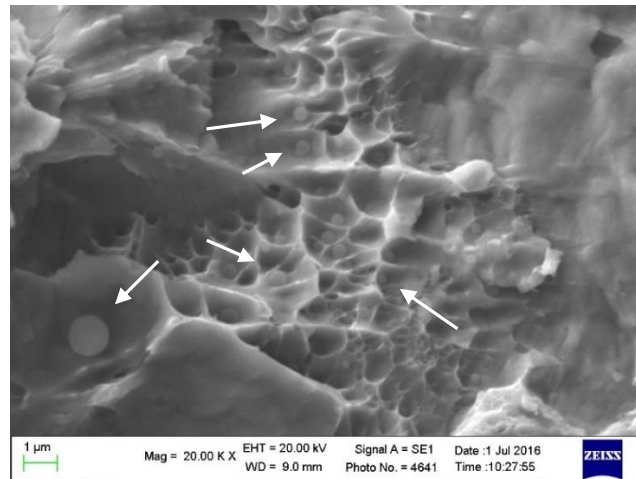


Figura 66 - immagine SEM della superficie di frattura per fatica del campione F5 prodotto a 90°: *dimples* e nano-inclusioni indicati dalle frecce bianche.

Nell'immagine SEM della superficie di frattura a fatica del campione F6, prodotto a 90°, (Figura 67) vengono indicate le zone di innesco e rottura finale. Della prima viene riportato l'ingrandimento: l'innesco della cricca è causato da un poro superficiale.

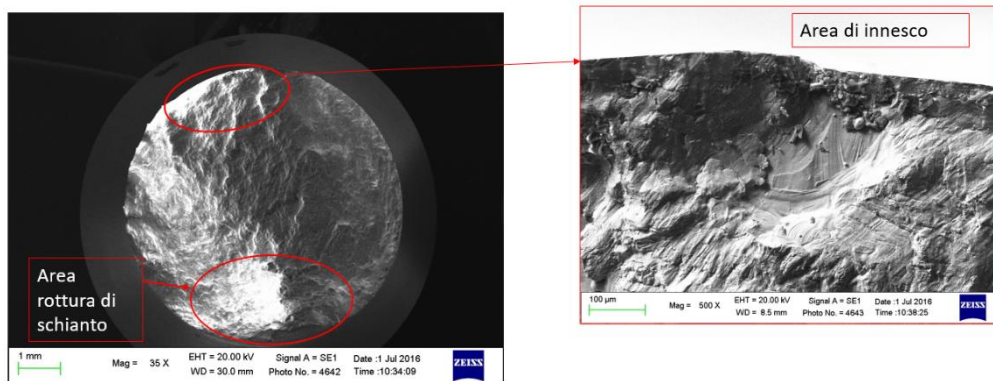


Figura 67 - immagine SEM della superficie di frattura per fatica del campione F6 prodotto a 90°; ingrandimento dell'innesco della cricca

Nella zona di propagazione della cricca, adiacente a quella di innesco è presente il poro di Figura 68. Anche in questo caso sono presenti particelle di materiale sferiche, che probabilmente sono polveri non fuse.

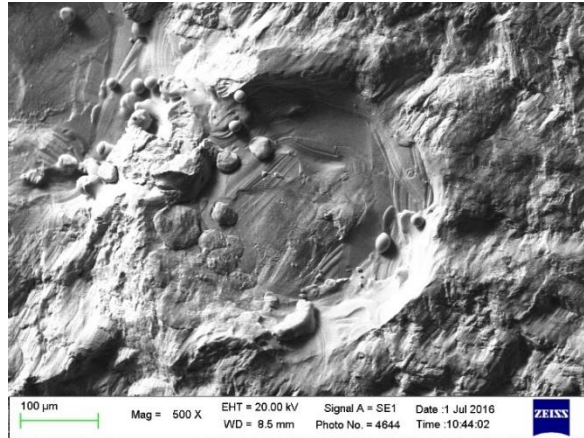


Figura 68 - immagine SEM della superficie di frattura per fatica del campione F6 prodotto a 90°: poro con polveri non fuse

Conclusioni

L'attività di tesi è stata volta alla caratterizzazione microstrutturale di componenti in acciaio inossidabile AISI-316L prodotti tramite *selective laser melting*, una tecnica di *additive manufacturing*.

Il *selective laser melting* è un processo versatile ma complesso, attraverso il quale è possibile produrre, mediante fusione selettiva di polvere metallica, componenti caratterizzati da geometrie complesse ed elevate proprietà meccaniche.

È stato condotto lo studio della microstruttura di otto serie di campioni in AISI-316L, prodotti con due diversi livelli di potenza del laser (100 – 150 W), due livelli di *hatch space* (0.05 – 0.07 mm) ed infine due direzioni di accrescimento differenti (45° e 90°). Velocità di scansione e spessore dello strato sono stati mantenuti costanti (rispettivamente 700 mm/s e 20 µm).

La microstruttura è risultata caratterizzata da *melt pool*, tipici dei processi additivi, ad indicare il passaggio del laser, e da grani colonnari costituiti da celle micrometriche. All'interno delle celle sono presenti nano-inclusioni uniformemente disperse, verosimilmente costituite da silicati, come riportato in letteratura. I difetti osservati nel materiale sono risultati essere appartenenti a tre principali macrocategorie: difetti di riempimento o decoesione, porosità da gas e difetti da tensioni residue.

Le superfici di frattura relative ai campioni di trazione hanno presentato morfologia tipicamente duttile, essendo caratterizzate da *dimples* sub-micrometriche. Le superfici di frattura dei campioni di fatica presentano la tipica morfologia di una rottura per fatica, costituita da un'area di innesco della cricca, area di propagazione e zona di rottura di schianto. L'innesco è spesso associato a difetti superficiali o sub-superficiali come pori o zone di decoesione. L'area di rottura di schianto ha presentato morfologia prevalentemente duttile, caratterizzata da *dimples*; tuttavia alcune aree di frattura fragile sono state osservate in corrispondenza di macrodifetti. La formazione dei *dimples* è correlata alla presenza di nano-inclusioni, rinvenute all'interno delle fossette.

Bibliografia

1. Metal Additive Manufacturing: A review. W. E. Frazier. 2014, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 23.
2. Laser additive manufacturing of metallic components: materials, processes and mechanisms. D. D. Gu, W. Meiners, K. Wissenbach, R. Poprawe. 2012, *International Materials Reviews*, Vol. 57.
3. Direct selective laser sintering of metals. M. Agarwala, D. Bourell et al. 1995, *Rapid Prototyping Journal*.
4. A. Simchi, F. Petzoldt and H. Pohl. 2001, *Int. J. Powder Metall.*, Vol. 37, pp. 49-61.
5. Consolidation phenomena in laser and powder-bed based. J. P. Kruth, G. Levy, F. Klocke, T. H. C. Childs. 2007, *CIRP Ann.*, Vol. 56, pp. 730-759.
6. Post-processing of selective laser sintered metal parts. M. Agarwala, D. Bourell, J. Beaman, H. Marcus and J. Barlow. 1995, *Rapid Prototyping Journal*, Vol. 1.
7. Processing of titanium net shapes by SLS HIP. S. Das, M. Wohlert, J. J. Beaman and D. L. Bourell. 1999, *Materials & Design*.
8. J. P. Kruth, S. Kumar. 2007, *Materials & Design*, Vol. 28, pp. 400-407.
9. A pragmatic model for selective laser melting with evaporation. F. Verhahaeghe, T. Craeghs, J. Heulens, L. Pandelaers. 2009, *Acta Mater.*, Vol. 57, pp. 6006-6012.
10. Residual stress within metallic model made by selective laser melting process. M. Shiomi, K. Osakada, K. Nakamura, T. Yamashita. 1, 2004, *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, Vol. 53, pp. 195-198.
11. B. Dutta, V. Singh, H. Natu, J. Choi and J. Mazumder. 2009, *Adv. Mater. Process*.
12. H. J. Niu, I. T. H. Chang. 1999, *Scr. Mater.*, Vol. 41, pp. 1229-1234.

13. Balling processes during selective laser treatment of powders. N. K. Tolochko, S. E. Mozzharov, I. A. Yadroitsev, 2004, *Rapid Prototyping Journal*, Vol. 10, pp. 78-87.
14. Physical aspects of process control in selective laser sintering of metals. S. Das. 10, 2003, *Advanced Engineering Materials*, Vol. 5, pp. 701-711.
15. Balling phenomena during direct laser sintering of multicomponent Cu-based metal powder. Y. F. Shen, D. D. Gu, 2007, *J. Alloy Compd*, Vol. 432, pp. 163-166.
16. Balling phenomena in direct laser sintering of stainless steel powder: Metallurgical mechanisms and control methods. D. D. Gu, Y. F. Shen. 2009, *Mater. Des.*, Vol. 30, pp. 2903–2910.
17. Selective Laser Melting of thin wall parts using pulse shaping. K. A. Mumtaz, N. Hopkinson, 2010, *J. Mater. Process Technol.*, Vol. 210, pp. 279-287.
18. Top surface and side roughness of Inconel 625 parts. K. Mumtaz, N. Hopkinson, 2009, *Rapid Prototyping J.*, Vol. 15, pp. 96-103.
19. Laser processing of SiC-particle-reinforced coating on titanium. M. Das, V. K. Balla, D. Basu, S. Bose, A. Bandyopadhyay, 2010, *Scr. Mater.*, Vol. 63, pp. 438-441.
20. Solidification in direct metal deposition by LENS processing. W. Hofmeister, M. Griffith, M. Ensz, J. Smugeresky. 2001, *JOM*, Vol. 53, pp. 30-34.
21. A. J. Pinkerton, L. Li. 2003, *Appl. Surf. Sci.*, Vols. 208-209, pp. 411-416.
22. Selective laser melting of iron-based powder. J. P. Kruth, L. Froyen, J. van Vaerenbergh, P. Mercelis, M. Rombouts, B. Lauwers. 2004, *J. Mater. Process. Technol*, Vol. 149, pp. 616-622.
23. A. Simchi, H. Pohl. 2003, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. A359, pp. 119-128.
24. Selective Laser Melting of in-situ TiC/Ti₅Si₃ composites with novel reinforcement architecture and elevated performance. D. D. Gu, Y. C. Hagedorn,

W. Meiners, K. Wissenbach, R. Poprawe. 10, 2011, Surface & Coatings Technology, Vol. 205, pp. 3285-3292.

25. Studies on laser sintering of mechanically alloyed Al50Ti40Si10 composite. S. S. Singh, D. Roy, R. Mitra, R. V. S. Rao, R. K. Dayal, B. Raj, I. Manna. 2009, Mater. Sci. Eng., Vol. A501, pp. 242-247.

26. D. D. Gu, W. Meiners, Y. C. Hagedorn, K. Wissenbach, R. Poprawe. 2010, J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 43, pp. 295-402.

27. A review of laser fabrication of metallic engineering components and of materials. Wu, X. 6, 2007, Materials Science and Technology, Vol. 23, pp. 631-640.

28. Microstructural Evolution in Laser-Deposited Multilayer Ti-6Al-4V Builds: Part II. Thermal Modeling. Kampe, S.M. Kelly and S.L. 2004, Metall. Trans. A., Vol. 35A, pp. 1869-1879.

29. Microstructure and Mechanical Properties of Wire and Arc Additive Manufactured Ti-6Al-4V. F. Wang, S. Williams, P. Colegrove, and A.A. Antonysamy. 2013, Metall. Trans. A, Vol. 44A, pp. 968-977.

30. Tensile Properties and Microstructures of Laser-Formed Ti-6Al-4V. J. Alcisto, A. Enriquez, H. Garcia, S. et al. 2011, JMEP, Vol. 20, pp. 203-212.

31. Microstructural Architecture, Microstructures, and Mechanical Properties of a Nickel-Base Superalloy Fabricated by Electron Beam Melting. L.E. Murr, E. Martinez, S.M. Gaytan et al. 2011, Metal. Trans. A., Vol. 42A, pp. 3491-3508.

32. An Algorithm for Inverse Modeling of Layer-by-Layer Deposition Processes. K.P.Cooper, S.G. Lambrakos. 2009, JMEP, Vol. 18, pp. 221-230.

33. A General Algorithm for Inverse Modeling of Layer-by-Layer Deposition Processes. K. P.Cooper, S. G. Lambrakos. 2010, JMEP, Vol. 19, pp. 314-324.

34. Direct materials deposition: designed macro and microstructure. J. Mazumder, J. Choi, K. Nagarathnam, J. Koch, D. Hetzner. 3, 1999, Material Research Innovations, Vol. 3, pp. 118-131.

35. Selective laser melting of biocompatible metals for rapid manufacturing of medical parts. B. Vandenbroucke, J. P. Kruth. 4, 2007, *Rapid Prototyping Journal*, Vol. 13, pp. 196-203.
36. Investigation into the effects of process parameters on microstructural and physical properties of 316L stainless steel parts by selective laser melting. J. A. Cherry, H. M. Davies, S. Mehmood, N. P. Lavery, S. G. R. Brown, J. Sienz. 2015, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, Vol. 76, pp. 869-879.
37. Textures formed in a CoCrMo alloy by selective laser melting. Xin Zhou, Kailun Li, Dandan Zhang, Xihe Liu, Jing Ma, Wei Liu, Zhijian Shen. 2015, *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 153-164.
38. The Laser Additive Manufacturing of Ti-6Al-4V., P.A. Kobryn and S.L. Semiatin 2011, *JOM*, Vol. 53, pp. 40-43.
39. Effects of processing parameters on consolidation and microstructure of W–Cu components by DMLS. D. D. Gu, Y. F. Shen. 2009, *J. Alloy Compd.*, Vol. 473, pp. 107-115.
40. Effects of processing parameters on direct laser sintering of multicomponent Cu based metal powder, D. D. Gu, Y. F. Shen, J. L. Yang, Y. Wang. 2006, *Mater. Sci. Technol.*, Vol. 22, pp. 1449-1455.
41. A. Simchi, 2006, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. A428, pp. 148-158.
42. L. Hao, S. Dadbakhsh, O. Seaman, M. Felstead. 2009, *J. Mater. Process. Technol.*, Vol. 209, pp. 5793-5801.
43. P. Mercelis, J. P. Kruth. 2006, *Rapid Prototyping J.*, Vol. 12, pp. 254-265.
44. A. Gaard, P. Krakhmalev, J. Bergstrom. 2006, *J. Alloys Compd*, Vol. 421, pp. 166-171.
45. Y. C. Hagedorn, J. Wilkes, W. Meiners, K. Wissenbach, R. Poprawe. 2010, *Phys. Proced*, Vol. 5, pp. 587-594.

46. Part and material properties in selective laser melting of metals. J. P. Kruth, M. Badrossamay , E. Yasa , J. Deckers , L. Thijs , J. V. Humbeeck. 2010, 16th International symposium on electromachining (ISEM XVI).
47. M. L. Zhong, H. Q. Sun, W. J. Liu, X. F. Zhu, J. J. He. 2005, *Scr. Mater.*, Vol. 53, pp. 159-164.
48. J. Chen, X. Lin, T. Wang, H. Yang and W. D. Huang. 2003, *Rare Met. Mater. Eng.*, Vol. 32, pp. 183-186.
49. J. Chen, H. O. Yang, Y. M. Li, W. D. Huang. 2002, *Appl. Laser.*, Vol. 22, pp. 300-304.
50. X. M. Zhao, X. Lin, J. Chen, L. Xue and W. D. Huang. 2009, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. A504, pp. 129-134.
51. Laser powder bed fusion additive manufacturing: physics of complex melt flow and formation mechanisms of pores, spatter and denudation zones. S. A. Khairallah, A. T. Anderson, A. Rubenichik, W. E. King. 2016, *Acta Materialia*, Vol. 108, pp. 36-45.
52. Modeling the interaction of laser radiation with powder bed at selective laser melting, A.V. Gusarov, I. Smurov. 2010, *Phys. Procedia* , Vol. 5, pp. 381-394.
53. Single track formation in selective laser melting of metal powders. A. Gusarov, I. Yadroitsava, I. Smurov, I. Yadroitsev, 2010, *J. Mater. Process. Technol.*, Vol. 210, pp. 1624-1631.
54. A study of the microstructural evolution during selective laser melting of Ti-6Al-4V. L. Thijs, F. Verhaeghe, T. Craeghs, J. V. Humbeeck, J.P. Kruth. 2010, *Acta Mater.*, Vol. 58, pp. 3303-3312.
55. Alloy Classification and Composition. 2015, *ASM Handbooks*, Vol. 7, pp. 415-420.
56. Prof.ssa, L.Ceschini. *Materiale didattico: "Riepilogo acciai - Sintesi acciai"*. 2014/15.

57. Passivity of high-nitrogen stainless alloys: the role of metal oxyanions and salt films. C. R. Clayton, G. P. Halada, J. R. Kearns. 1995, *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 198, pp. 135-144.
58. Comparison of Mo–N and W–N synergism during passivation of stainless steel through x-ray photoelectron spectroscopy and electrochemical analysis. A. Clayton, G. P. Halada and C. R. 1993, *J. Vac. Sci. Technol.*
59. Microstructure and Corrosion Resistance of Laser Additively Manufactured 316L Stainless Steel. J.R. Trelewicz, G. P. Halada, O. K. Donaldson, G. Manogharan. 2016, *JOM*, Vol. 68, pp. 850-859.
60. Intragranular cellular segregation network structure strengthening 316L stainless steel prepared by selective laser melting. Y. Zhong, L. Liu, S. Wikman, D. Cui, Z. Shen. 2016, *J. Nucl. Mater.*, Vol. 470, pp. 170-178.
61. Investigation of crystal growth mechanism during selective laser melting and mechanical property characterization of 316L stainless steel parts. D. Wang, C. Song, Y. Yang, Y. Bai. 2016, *Mater. Des.*, Vol. 100, pp. 291-299.
62. Transformation of austenite to duplex austenite-ferrite assembly in annealed stainless steel 316L consolidated by laser melting. K. Saeidi, X. Gao, F. Lofaj, L. Kvetková, Z.J. Shen. 2015, *J. Alloys Comp.*, Vol. 633, pp. 463-469.
63. Hardened austenite steel with columnar sub-grain structure formed by laser melting. K. Saeidi, X. Gao, Y. Zhong, Z. J. Shen. 2015, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 625, pp. 221-229.
64. Experimental investigation and statistical optimisation of the selective laser melting process of a maraging steel. G. Casalino, S.L. Campanelli, N. Contuzzi, A.D. Ludovico. 2015, *Opt. Laser Technol.*, Vol. 65, pp. 151-158.
65. Evaluation of residual stress in stainless steel 316L and Ti6Al4V samples produced by selective laser melting, I. Yadroitsev, I. Yadroitsava. 2015, *Virtual Phys. Prototyp.*, Vol. 10, pp. 67-76.

66. Analysis Methods in Materials Science—X-Ray Diffraction and Electron Microscopy in Materials Science. Y. Zhou, G.H. Wu. 2007, first ed. Harbin Institute of Technology Press.
67. Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening. T. Ungár. 2004, *Scr. Mater.*
68. X-ray line profile analysis— An ideal tool to quantify structural parameters of nanomaterials. M. Kerber, M. Zehetbauer, E. Schafler, F. Spieckermann, S. Bernstorff, and T. Ungar. 2011, *JOM* , Vol. 63.
69. Investigation into the effect of process parameters on microstructural and physical properties of 316L stainless steel parts by selective laser melting. J. A. Cherry, H. M. Davies, S. Mehmood, N. P. Lavery, S. G. R. Brown, J. Sienz. 2015, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*
70. Capabilities and performances of the selective laser melting process, new trends in technologies: devices, computer, communication and industrial systems. S. L. Campanelli, N. Contuzzi, A. Angelastro, A. D. Ludovico. 2010, *M. J. Er, Ed.*
71. On selective laser melting of ultra high carbon steel: effect of scan speed and post heat treatment. M. A. Taha, A. F. Yousef, K. A. Gany, H. A. Sabour. 2012, *Mat wiss u werkstofftech*, Vol. 43, pp. 913-923.
72. 316L Stainless Steel with Gradient Porosity Fabricated by Selective Laser Melting. R. Li, J. Liu, Y. Shi, M. Du and Z. Xie. 2010, *JMEPEG*, Vol. 19, pp. 666-671.
73. Balling phenomena in selective laser melted tungsten. X. Zhou, X. Liu, D. Zhang, Z. Shen, W. Liu. 2015, *Journal of Materials Processing Technology* , Vol. 222, pp. 33-42.
74. Determination of the surface tension of liquid stainless steel. Z. Li, K. Mukai, M. Zeze, K. C. Mills. 2005, *J. Mater. Sci.*

75. Balling behavior of stainless steel and nickel powder during selective laser melting process. R. Li, J. Liu, Y. Shi, L. Wang, W. Jiang. 2012, *Int J Adv Manuf Technol*.
76. Selective laser melting (SLM) of pure gold. M. Khan, P. Dickens. 2010, *Gold Bull*, Vol. 43, pp. 114-121.
77. Direct laser sintering of metal powders mechanism, kinetics and microstructural features. A. Simchi. 2006, *Mater. Sci. Eng.*, pp. 148-158.
78. Energy input effect on morphology and microstructure of selective laser melting single track from metallic powder. I. Yadroitsev, P. Krakhmalev, I. Yadroitsava, S. Johansson, I. Smurov. 2013, *J. Mater. Process. Technol.*, Vol. 213, pp. 606-613.
79. *Foundamentals of Solidification*. W. Kurz, D.J. Fisher. 1990, Trans Tech Publications Inc.
80. Evolution of solidification texture during additive manufacturing. H.L. Wei, J. Mazumder, T. DebRoy. 2015, *Sci. Rep.*, Vol. 5.
81. Effect of molten pool boundaries on the mechanical properties of selective laser melting parts. S.F. Wen, S. Li, Q.S. Wei, Y. Chunze, S. Zhang, Y.S. Shi. 2014, *J. Mater. Process. Technol.*, Vol. 214, pp. 2660-2667.
82. Influence of Cu-Liquid Content on Densification and Microstructure of Direct Laser Sintered Submicron W-Cu/ Micron Cu Powder Mixture. D.D. Gu and Y.F. Shen. 2008, *Mater. Sci. Eng. A Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.*, Vol. 489, pp. 169-177.
83. Predictive models for physical and mechanical properties of 316L stainless steel produced by selective laser melting. G. Miranda, S. Faria, F. Bartolomeu, E. Pinto, S. Madeira, A. Mateus, P. Carreira, N. Alves, F. S. Silva, O. Carvalho. 2016, *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 657, pp. 43-56.
84. Studies on pitting corrosion and sensitization in laser rapid manufactured specimens of type 316L stainless steel. P. Ganesh, R. Giri, R. Kaul, P. Ram

Sankar, P. Tiwari, A. Atulkar, R. K. Porwal, R. K. Dayal, L. M. Kukreja. 2012, *Materials & Design*, Vol. 39.

85. Austenitic stainless steel strengthened by the in situ formation of oxide nano-inclusions. K.Saeidi. and al. 2015, *RSC Adv.* 5, Vol. 5, pp. 20747-20750.

86. Strategy of Fabrication of Complex Shape Parts Based on the Stability of Single Laser Melted Track. I. Yadroitsev, I. Yadroitsava, I. Smurov. 2011.

87. Microstructure and tensile properties of iron parts fabricated by selective laser melting. B. Song, S.J. Dong, S.H. Deng, H.L. Liao, C. Coddet. 2014, *Opt. Laser Technol.*, Vol. 56, pp. 451-460.

88. Influence of forming conditions on the titanium model in rapid prototyping with the selective laser melting process. F. Abe, E.C. Santos, Y. Kitamura, K. Osakada, M. Shiomi. 2003, *J. Eng. Mech. Eng. Sci.*, Vol. 217, pp. 119-126.

89. Investigation of the evolution of retained austenite in Fe-13%Cr-4%Ni martensitic stainless steel during intercritical tempering. S.H. Zhang, P. Wang, D.Z. Li, Y.Y. Li. 2015, *Mater. Des.*, Vol. 84, pp. 385-394.

90. Layer thickness dependence of performance in high-power selective laser melting of 1Cr18Ni9Ti stainless steel. M. M. Ma, Z. M. Wang, M. Gao, X.Y. Zeng. 2015, *J. Mater. Process. Technol.*, Vol. 215, pp. 142-150.

91. Microstructures and mechanical properties of stainless steel AISI 316L processed by selective laser melting. A. Mertens and al. 2014, *Mater. Sci. Forum*, Vol. 783, pp. 898-903.

92. Tensile properties of a nanocrystalline 316L austenitic stainless steel. X. Chen, et al. 2005, *Scr. Mater.*, Vol. 52, pp. 1039-1044.

93. On the fatigue crack growth behavior in 316L stainless steel manufactured by selective laser melting. A. Riemer, S. Leuder, M. Thon, H.A. Richard, T. Troster, T. Niendorf. 2014, *Eng. Frac. Mech.*, Vol. 120, pp. 15-25.

94. Mechanical properties of HIP bonded joints of austenitic stainless steel and Cu-alloy for fusion experimental reactor blanket. S. Sato, al. 1996, J. Nucl. Mater. , Vol. 233, pp. 940-944.
95. Design and Construction Rules for Mechanical Components of the FBR Nuclear Installations, RCC-MR, Edition 2007, Section 1, Subsection Z: Technical Appendix A3, Properties Group 1S.
96. Effects of the grain size on the corrosion behavior of refined AISI 304 austenitic stainless steels. A. Di Schino, J. M. Kenny. 2002, Journal of Materials Science Letters , Vol. 21, pp. 1631-1634.
97. Effect of Surface Mechanical Attrition Treatment on Corrosion Behavior of 316 Stainless Steel. Y.W. Hao, B. Deng, C. Zhong, Y.M. Jiang, and J. Li. 2009, J. Iron. Steel Res. Int. , Vol. 16, pp. 68-72.
98. Fatigue strength of Co–Cr–Mo alloy clasps prepared by selective laser melting. Y. Kajima, A. Takaichi, T. Nakamoto et al. 2016, Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, Vol. 59, pp. 446-458.
99. AISI Type 316L Stainless Steel, annealed bar . MATWEB.COM. [Online]
100. AISI Type 316L Stainless Steel, annealed and cold drawn bar. MATWEB.COM. [Online]
101. Laser processing of SiC-particle-reinforced coating on titanium. M. Das, V. K. Balla, D. Basu, S. Bose, A. Bandyopadhyay. 2010, Scr. Mater., Vol. 63, pp. 438-441.