# La metastabilità strutturale delle leghe metalliche ottenute per Selective Laser Melting

**A. Molinari**

La metastabilità strutturale dei materiali metallici prodotti con Selective Laser Melting è una caratteristica peculiare di questa tecnologia, derivante dall'elevato sottoraffreddamento in solidificazione. Essa dà origine a proprietà meccaniche anche molto diverse da quelle degli stessi materiali ottenuti in getti o per lavorazione a caldo. Talvolta queste proprietà sono assolutamente inadatte alle applicazioni, come mostrato per la lega Ti6Al4V e per l'acciaio 17-4PH. Talvolta invece si rivelano molto adatte alla applicazioni, come nel caso della lega CoCrMo, o possono offrire prospettive per nuove applicazioni, come nel caso dell'acciaio 17-4PH.

**PAROLE CHIAVE:** SELECTIVE LASER MELTING - METASTABILITÀ STRUTTURALE - PROPRIETÀ MECCANICHE

## INTRODUZIONE

Le leghe metalliche prodotte mediante Selective Laser Melting (SLM) sono il prodotto di un processo nel quale un volume di polvere di dimensioni (larghezza e spessore) molto limitate viene fuso dall'energia rilasciata dal laser, e solidifica per asportazione del calore da parte della massa di polvere circostante che non viene significativamente riscaldata durante la scansione del laser stesso. Questo determina l'instaurarsi di un campo di alte temperature molto localizzato e di un sottoraffreddamento molto elevato, che promuove una velocità di solidificazione molto elevata. La struttura di solidificazione che ne risulta è pertanto molto fina e, nel caso delle leghe, diversa da quella prevista dall'equilibrio termodinamico. La struttura di solidificazione è pertanto in una condizione di metastabilità termodinamica.

La metastabilità è una condizione energetica definita da un eccesso di energia libera di Gibbs $\Delta G$ rispetto alla condizione di equilibrio, e il materiale ha quindi una tendenza spontanea ad evolvere verso l'equilibrio, riducendo l'eccesso di energia libera di Gibbs. Questo avviene sostanzialmente quando viene aumentata la temperatura per attivare i fenomeni diffusivi.

La metastabilità strutturale ricorre in molti processi tecnologici; solo per fare due esempi molto comuni si possono citare la martensite ottenuta dopo la tempra dell'acciaio e la soluzione solida sovrassatura ottenuta mediante la solubilizzazione nel trattamento termico di indurimento di precipitazione delle leghe di alluminio. In entrambi i casi il materiale viene portato in una condizione di maggiore stabilità termodinamica, rispettivamente con il rinvenimento e con l'invecchiamento. Ma se il rinvenimento viene eseguito a bassa temperatura evitando il terzo stadio (distensione) e l'invecchiamento viene eseguito con l'obiettivo di favorire la formazione dei precipitati coerenti, in entrambi i casi il materiale viene posto in esercizio con una struttura ancora metastabile. Questo per dire che la metastabilità strutturale è una condizione ricorrente nei prodotti industriali. Ne possono risultare proprietà meccaniche molto buone, come ben noto in relazione ai due esempi citati che si riferiscono a materiali molto conosciuti.

Nello sviluppo delle applicazioni delle tecnologie di Additive Manufacturing, quali la SLM oggetto del presente articolo, è ovviamente indispensabile conoscere le strutture di solidificazione altamente metastabili e le loro proprietà, e definire gli eventuali trattamenti termici necessari per stabilizzare la struttura e ottenere proprietà idonee alle applicazioni. In questo articolo vengono presentati tre casi studiati dall'autore in lavori precedenti, nell'ambito di una collaborazione con Eurocoating SpA di Pergine Valsugana, per evidenziare alcuni aspetti significativi delle peculiarità delle strutture dei materiali ottenuti con SLM.

**Alberto Molinari**
Dipartimento di Ingegneria Industriale,
Università di Trento
Via Sommarive 9, 38123 Trento

**Lega Ti6Al4V**

La più nota e diffusa lega α/β ha molteplici utilizzi in vari campi (biomedico, meccanico, energetico, aeronautico, alimentare, …). La microstruttura della lega ottenuta per lavorazione a caldo è bifasica, con presenza dominante della fase α, e una morfologia che dipende dalla temperatura alla quale è eseguita la lavorazione meccanica. La figura 1 mostra la differenza fra la microstruttura ottenuta con lavorazione in campo α/β e quella ottenuta con lavorazione in campo β.

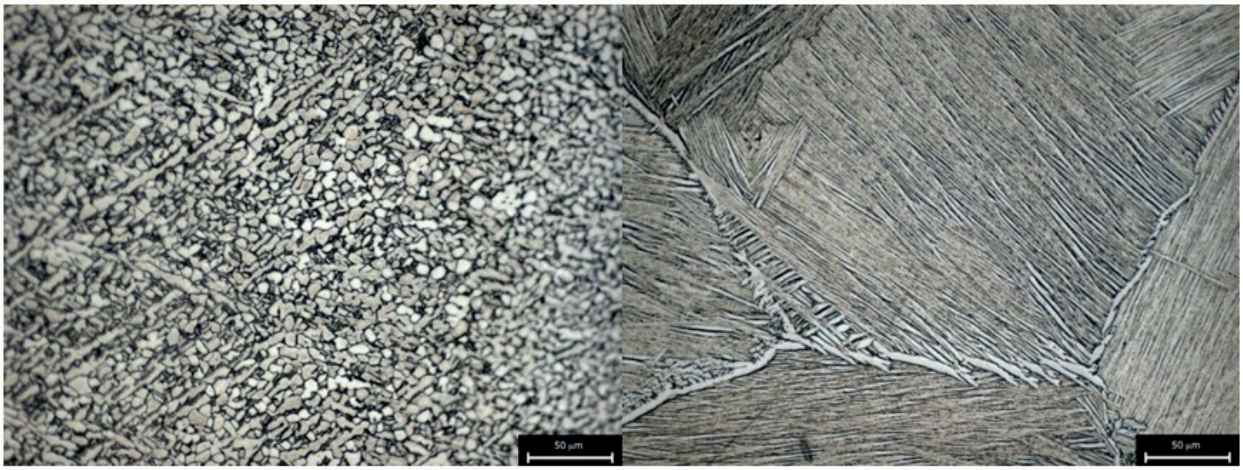


**Fig. 1** - Microstruttura della lega Ti6Al4V ottenuta con lavorazione in campo α/β (sinistra) e con lavorazione in campo β (destra) [1].
*Microstructure of the Ti6Al4V alloy processed in α/β field (left) and in β field (right) [1].*

Nel primo caso si ha una morfologia globulare, nel secondo caso una morfologia lamellare. E' noto che le proprietà meccaniche dipendono fortemente dalla morfologia, e pertanto la temperatura di lavorazione può essere scelta anche sulla base delle proprietà specifiche richieste dall'applicazione. La figura 2 mostra la microstruttura as-built della stessa lega ottenuta con SLM, e lo spettro di diffrazione di raggi x.

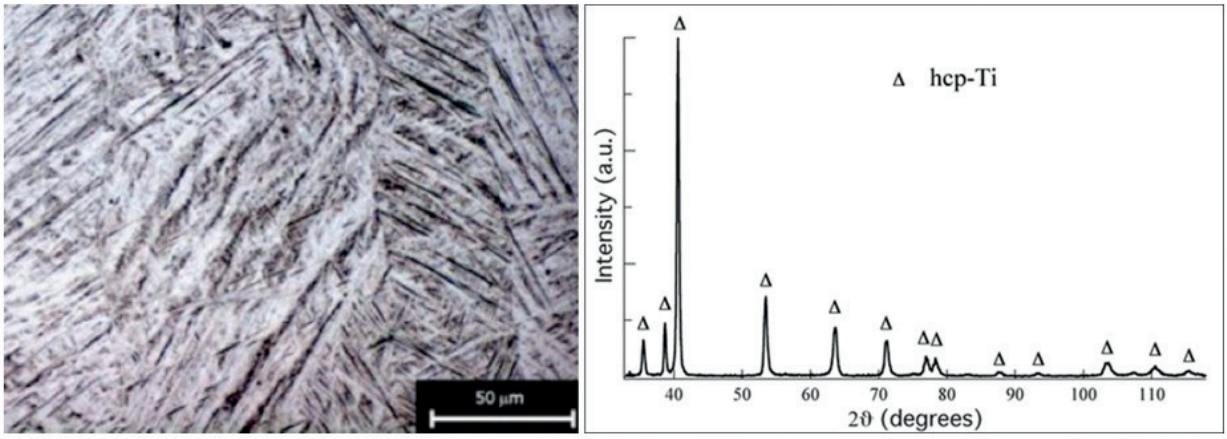


**Fig. 2** - Microstruttura as-built della lega Ti6Al4V ottenuta con SLM e spettro di diffrazione di raggi-X [2].
*As-built microstructure of the SLM Ti6Al4V alloy and XRD spectrum [2].*

La microstruttura è molto fina, con morfologia lamellare/aciculare, e la diffrazione-X rileva solo picchi della fase hcp, evidenziando quindi l'assenza della fase β. Lo spettro di diffrazione può essere attribuito sia alla fase α, che ala martensite α' (le due fasi non sono distinguibili con la diffrazione-X). Uno studio eseguito combinando la DSC con la dilatometria ha consentito di concludere che comunque esiste una quantità notevole di martensite [2]. La microstruttura è quindi in una condizione di elevata metastabilità, sia per la presenza di martensite, sia per la morfologia molto fine e aciculare della fase a.

Le prove di trazione hanno confermato quanto atteso: la presenza di martensite determina un aumento della resistenza allo snerva-

mento e a rottura ma un calo della duttilità rispetto alle proprietà della lega con microstruttura tradizionali. Non solo, ma l'allungamento percentuale a rottura è inferiore al valore minimo richiesto, ad esempio, dalle normative per gli utilizzi in campo biomedico che, inoltre, prescrivono una quantità minima di fase β.
E' ben noto che la martensite delle leghe di titanio, in quanto fase metastabile, evolve in α/β se sottoposta a trattamento termico. E' stato quindi necessario studiare i parametri ottimali di trattamento termico (che dipendono dalla microstruttura as-built) per migliorare la duttilità del materiale e ottenere la microstruttura bifasica. La figura 3 mostra la microstruttura dopo trattamento termico e lo spettro di diffrazione-X.

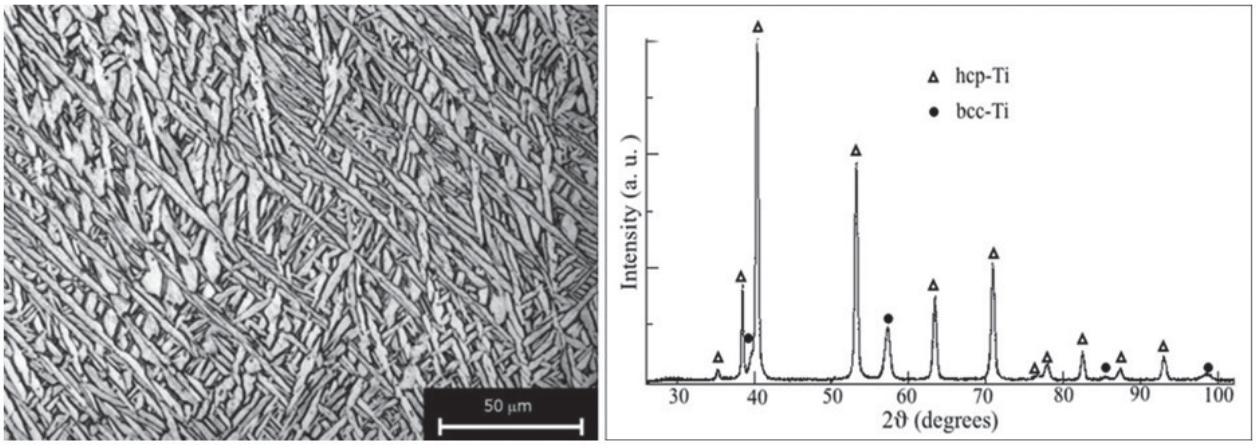


**Fig. 3** - Microstruttura dopo trattamento termico della lega Ti6Al4V ottenuta con SLM e spettro di diffrazione di raggi-X [2].
*Heat treated microstructure of the SLM Ti6Al4V alloy and XRD spectrum [2]*

Si osserva una microstruttura bifasica, con una percentuale di fase β del 9%, dalla quale risulta una combinazione di resistenza a trazione e duttilità in grado di soddisfare le specifiche definite dalla normativa.

**Lega Co-Cr-Mo-C**

La lega di cobalto più diffusamente utilizzata in campo biomedico contiene 28%Cr, 6%Mo e una percentuale di carbonio fino a 0.35%. In pratica, la percentuale di carbonio viene definita in base alla tecnologia di produzione utilizzata: si raggiunge il limite massimo nel caso della fonderia, per massimizzare la fluidità della lega liquida, si rimane sui valori più bassi (0,05%) per le lavorazioni a caldo per massimizzare la forgiabilità. All'aumentare della percentuale di carbonio aumenta la frazione volumetrica di carburi. La matrice metallica è costituita da una miscela variabile dei fase α, fcc (stabile ad alta temperatura) e fase ε, hcp. La trasformazione α/ε è una trasformazione martensitica reversibile, con un ciclo di isteresi piccolo, e che può avvenire sia per raffreddamento continuo che per trattamento isotermo. La figura 4 mostra la microstruttura tipica di un getto (alto carbonio) e di un forgiato (basso carbonio).

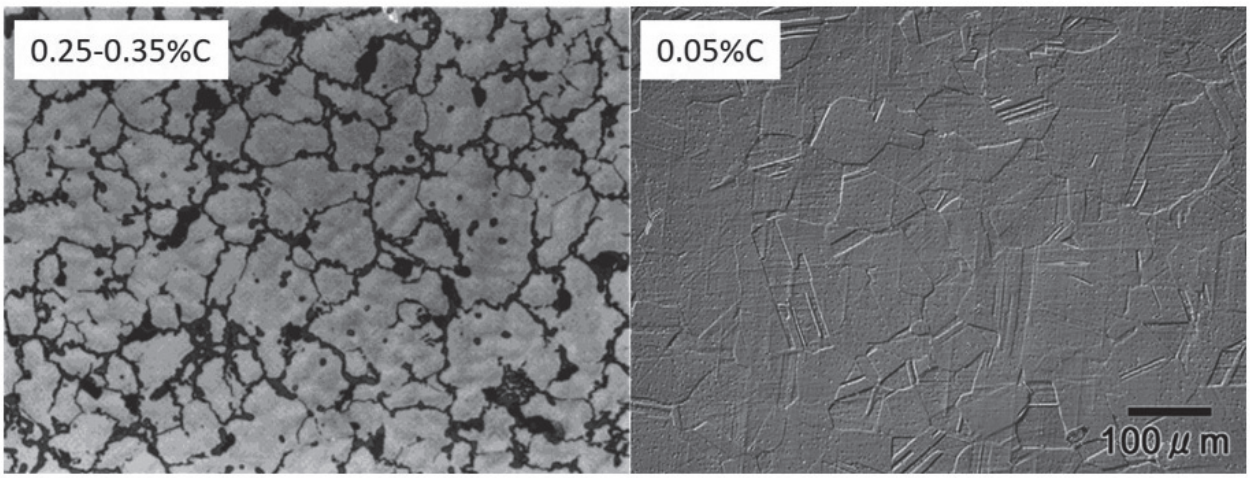


**Fig. 4** - Microstruttura della lega CoCrMo ottenuta in fonderia (sinistra) e con lavorazione a caldo (destra) [1].
*Microstructure of the CoCrMo alloy: as cast (left) and wrought (right) [1].*

I due materiali sono molto diversi per la presenza dei carburi solo nel getto. I carburi conferiscono elevata durezza, resistenza meccanica in temperatura e, soprattutto, resistenza all'usura ma, allo stesso tempo, diminuiscono la duttilità della lega. Si può concludere che l'esigenza di un'elevata forgiabilità limita la resistenza all'usura ottenibile con questa lega. La figura 5 mostra la microstruttura as-built della lega con 0.25%C ottenuta per SLM e il relativo spettro di diffrazione-X.

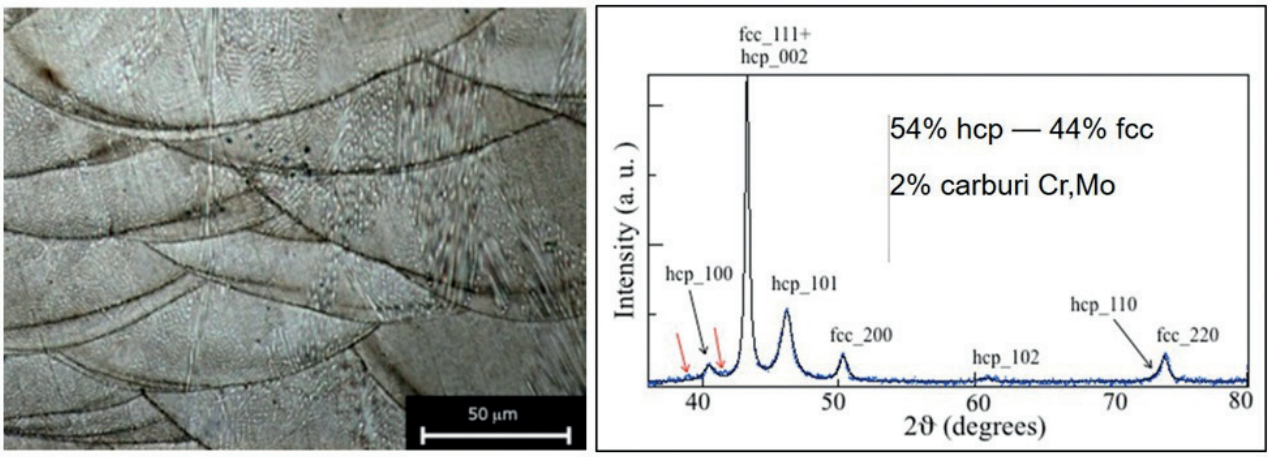


**Fig. 5** - Microstruttura as-built della lega CoCrMo (0.25%C) ottenuta con SLM e spettro di diffrazione di raggi-X [3].
*As-built microstructure of the 0.25%C CoCrMo alloy and XRD spectrum [3]*

La struttura è molto fina, e contiene 2% in volume di carburi. La finezza della struttura è mostrata in dettaglio in figura 6; si osserva una fine struttura cellulare, e i carburi sembrano concentrati soprattutto sul bordo fra i grossi grani formati dalla solidificazione del cordone liquido.

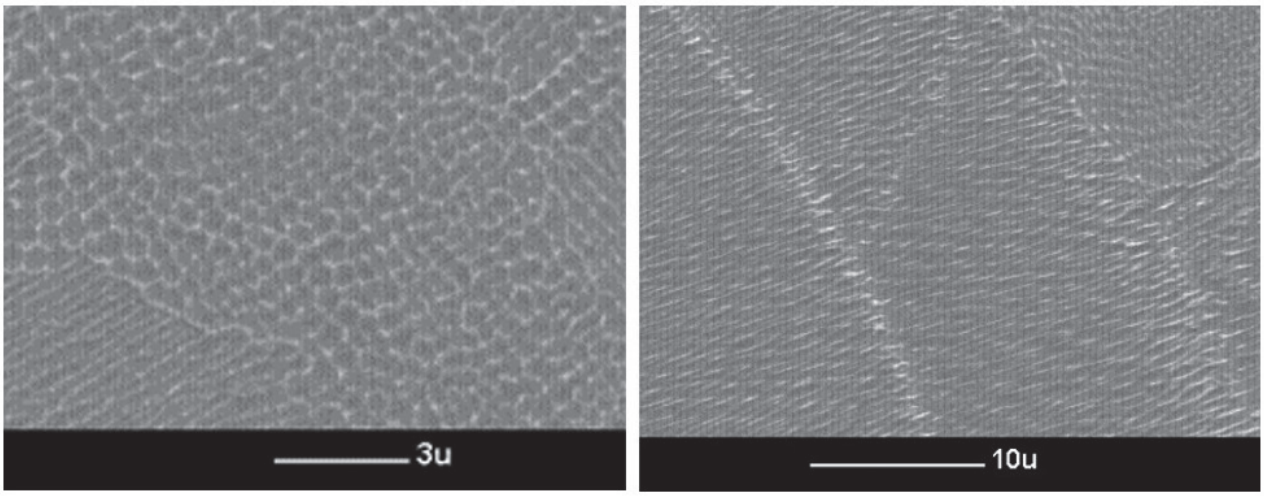


**Fig. 6** - Microstruttura as-built della lega CoCrMo (0.25%C) ottenuta con SLM (SEM) [3].
*As-built microstructure of the 0.25%C CoCrMo alloy (SEM) [3].*

Anche in questo caso la struttura è caratterizzata da una condizione di metastabilità, in quanto la percentuale di carburi è inferiore a quanto atteso sulla base della percentuale di carbonio. Il carbonio in soluzione solida influenza il rapporto fra le fasi della matrice metallica. Le proprietà a trazione sono mostrare in figura 7.

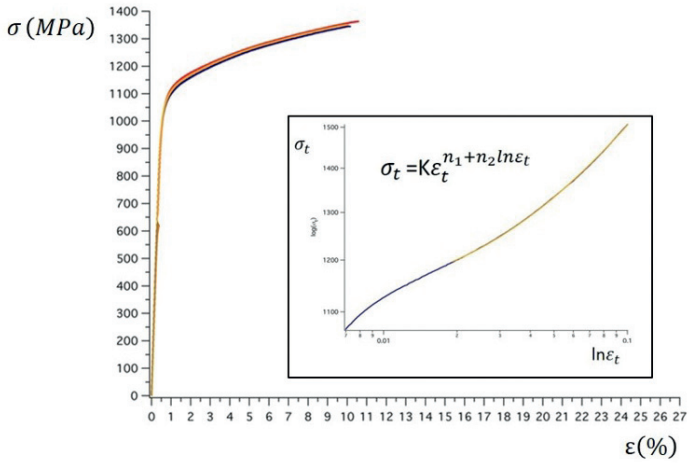


**Fig. 7** - Curva sforzo-deformazione a trazione della lega CoCrMo (0.25%C) ottenuta con SLM; nel riquadro curva sforzo vero - deformazione vera [3].
*Tensile stress-strain curve of the as-built 0.25%C CoCrMo alloy; in the frame true stress – true strain diagram [3].*

La lega mostra un'elevata resistenza allo snervamento e alla frattura e un allungamento a rottura superiore a 10%, che rappresenta una combinazione di resistenza a duttilità decisamente superiore a quanto ottenibile in un getto di analogo contenuto di carbonio e compatibile, ad esempio, con le specifiche richieste ai getti per la applicazioni in campo biomedico. E' inoltre interessante l'elaborazione del tratto plastico della curva di trazione, che segue il modello proposto per le austeniti stabili [4] con un coefficiente di incrudimento che aumenta con la deformazione. Ne risulta una elevata capacità di resistenza ai sovraccarichi. Le proprietà ottenibili anche in condizioni di metastabilità strutturale sono molto interessanti e, quindi, per molte applicazioni non sembra necessario eseguire trattamenti termici atti a stabilizzare la struttura.

**Acciaio 17-4 PH**

L'acciaio 17-4PH è un acciaio inossidabile martensitico (può contenere tracce di ferrite delta) indurente per precipitazione. La presenza nella composizione chimica di elementi come Cu e Nb promuove la formazione di precipitati durante il trattamento termico di indurimento per precipitazione, che conferiscono elevata resistenza meccanica anche in temperatura. La figura 8 mostra la microstruttura di questo acciaio forgiato.

**Fig. 8** - Microstruttura dell'acciaio inossidabile 17-4PH forgiato [5].
*Microstructure of the wrought 17-4PH stainless steel [5].*

Nella matrice martensitica si osserva la presenza di lamelle di ferrite delta. I precipitati non sono invece visibili al microscopio ottico. La figura 9 mostra la microstruttura dello stesso acciaio prodotto con SLM, come appare al microscopio ottico e al Microscopio Elettronico in Trasmissione (TEM).

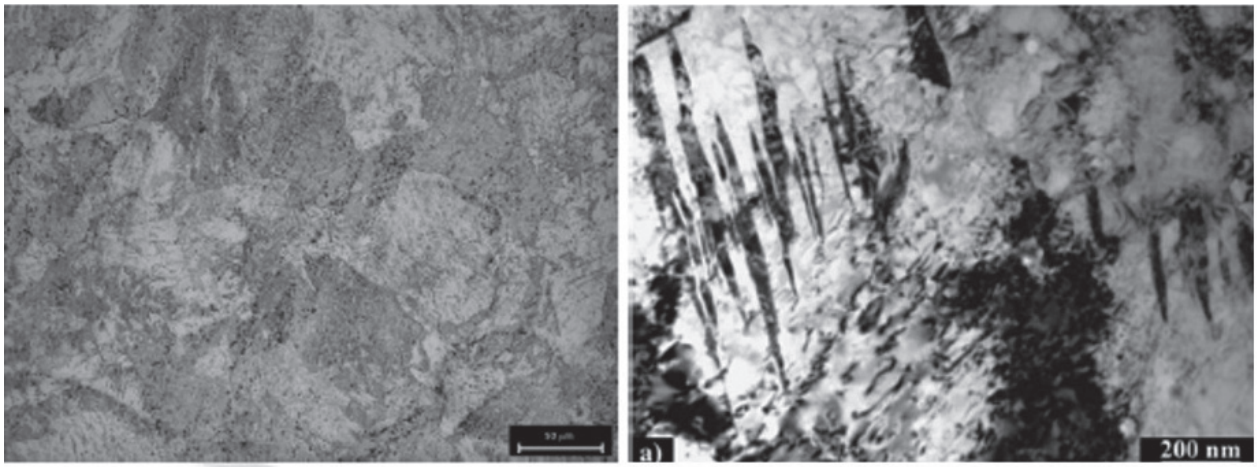


**Fig. 9** - Microstruttura as-built dell'acciaio inossidabile 17-4PH prodotto con SLM [6].
*Microstructure of the as-built 17-4PH stainless steel [6].*

All'ottico si osserva una microstruttura molto fine che al TEM, e con il supporto della diffrazione di elettroni, risulta essere composta da 75% di austenite e 25% di martensite. Si tratta di una microstruttura assolutamente diversa da quella dei prodotti forgiati, per la presenza di una notevole quantità di austenite non trasformata in martensite. Essa rimane pressoché invariata anche dopo un trattamento cryogenico, suggerendo un meccanismo di stabilizzazione meccanica della trasformazione martensitica dovuto alla notevole finezza strutturale. Per ottenere le proprietà tipiche di questo acciaio, è stato necessario sviluppare un trattamento termico di destabilizzazione dell'austenite, dopo il quale l'invecchiamento promuove la precipitazione responsabile dell'indurimento. Un aspetto molto interessante derivante dalla metastabilità strutturale può essere dedotto dalla curva sforzo-deformazione a trazione mostrata in figura 10.

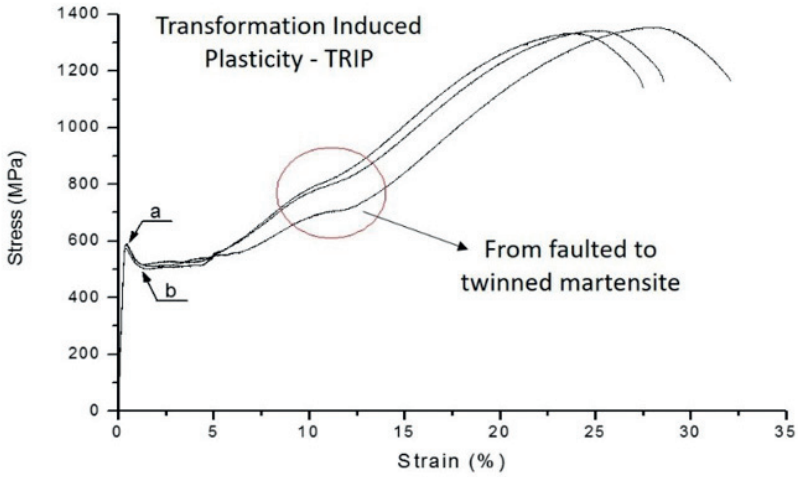


**Fig. 10** - Curva sforzo-deformazione a trazione dell'acciaio 17-4PH as-built [6].
*Tensile stress-strain curve of the as-built 17-4PH steel [6].*

Il comportamento a trazione è caratterizzato da uno snervamento manifesto e, aspetto molto interessante da un incrudimento particolarmente elevato fino ad una resistenza massima di 1400 MPa. Eseguendo analisi di diffrazione-X su campioni deformati a vari livelli del tratto plastico della curva è stato individuato un meccanismo di plasticità causato dalla trasformazione martensitica indotta dalla deformazione (TRIP). L'austenite si trasforma in martensite che nella fase iniziale del fenomeno è ricca di difetti di impilaggio che poi evolvono in geminati. La combinazione della trasformazione indotta da deformazione e della difettosità strutturale della martensite che si forma è responsabile dell'elevatissimo incrudimento. Le proprietà ottenibili nel materiale as-built sono del tutto anomale per un acciaio 17-4PH, ma possono essere di grande interesse per applicazioni nelle quali siano richieste resistenza ai sovraccarichi e all'usura per abrasione, combinate con la resistenza alla corrosione.

## CONCLUSIONI

In questo articolo sono stati trattati tre esempi di come la metastabilità strutturale dei materiali metallici prodotti con SLM si manifesti in modo fortemente dipendente dalla lega specifica e possa dare origine a proprietà meccaniche più o meo compatibili con le applicazioni cui i materiali sono destinati.

L'elevato sottoraffreddamento in solidificazione promuove la formazione di strutture metastabili nella lega Ti6Al4V, nella lega CoCrMo e nell'acciaio inossidabile 17-4PH. Tali strutture sono caratterizzate, nei tre materiali, dalla presenza di martensite, di una percentuale di carburi inferiore a quanto atteso dalla percentuale di carbonio e di un'austenite stabilizzata meccanicamente. Nella lega di titanio, è indispensabile eliminare la martensite con un trattamento termico, per ottenere la duttilità richiesta dalle applicazioni. Nella lega di cobalto, la struttura metastabile può essere utilizzata in esercizio perché la limitata percentuale di carburi non penalizza la duttilità a fronte di una resistenza meccanica elevata e di una notevole resistenza ai sovraccarichi. Nell'acciaio 17-4PH il materiale deve essere stabilizzato con un trattamento termico non convenzionale per ottenere le proprietà richieste. Tuttavia l'austenite stabilizzata meccanicamente dà origine a trasformazione in martensite per deformazione, che promuove un comportamento nella deformazione plastica di potenziale interesse per applicazioni nelle quali, oltre alla resistenza alla corrosione, sia richiesta resistenza ai sovraccarichi e all'usura abrasiva.

Gli esempi proposti dimostrano come il contributo della metallurgia fisica e della metallurgia meccanica sia indispensabile per il consolidamento delle applicazioni dei prodotti delle tecnologie di Additive Manufacturing, e possa aprire prospettive interessanti per nuove applicazioni, in quanto i materiali possono sviluppare proprietà molto particolari grazie alla loro metastabilità strutturale.

## BIBLIOGRAFIA


[1] Metals Handbook vol. 2, Properties and selection: non ferrous alloys and special-purpose materials, ed. ASM International, 1990

[2] L. Facchini, E. Magalini, P. Robotti, A. Molinari, S. Hoges, K. Wissenbach, Ductility of a Ti-6Al-4V alloy produced by selective laser melting of prealloyed powders, Rapid Prototyping Journal 16(6)(2010)450-459

[3] L. Facchini, E. Magalini, P. Robotti, A. Molinari, Mechanical and microstructural characterization of ASTM F75 alloy produced by laser melting, Journal of Biomechanics 41(S1)2008

[4] X. Tian, Y Zhang, Mathematical description for flow curves of some stable austenitic steels, Materials Science and Engineering A174 (1994) L1

[5] Metals Handbook vol. 1, Properties and selection: iron, steels and high performance alloys, ed. ASM International, 1990

[6] L. Facchini, N. Vicente Jr., I. Lonardelli, E. Magalini, P. Robotti, A. Molinari, Metastable austenite in 17-4 Precipitation-Hardening stainless steel produced by Selective Laser Melting of powders and its effect on tensile properties, Advanced Engineering Materials, 12(3)(2010)184-188


# *The structural metastability of metallic alloys produced by Selective Laser Melting*

**KEYWORDS:** SELECTIVE LASER MELTING - STRUCTURAL METASTABILITY- MECHANICAL PROPERTIES

*The structural metastability is a peculiar characteristic of the metallic alloys produced by Selective Laser Melting. It is due to the large solidification undercooling. Such a metastability may give rise to mechanical properties largely different from those of the as-cast and wrought materials. In case of the Ti6Al4V alloy and of the 17-4PH steel, as built properties are not suitable for the applications, and the structure has to be stabilized through specific heat treatments. In case of the CoCrMo alloy, as-built properties are instead suitable for applications. In case of 17-4PH, the properties resulting from the structural metastability may open new perspectives for applications in different fields.*