

**POLITECNICO DI TORINO**

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale  
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

**Trattamenti termici della lega AlSi10Mg  
realizzata mediante Additive  
Manufacturing: microstruttura e  
proprietà meccaniche**



**Relatori**

Prof. Claudio Francesco Badini

Dott.ssa Elisa Padovano

Ing. Fabio D'Aiuto

**Candidato**

Anna Pantarelli

Marzo 2019



# Indice

<b>Introduzione.....</b>	<b>i</b>
<b>Capitolo 1: L'additive Manufacturing.....</b>	<b>1</b>
1.1 Additive Manufacturing: vantaggi e svantaggi.....	1
1.2 Il processo di Additive Manufacturing .....	3
1.3 Le tecniche di Additive Manufacturing .....	5
1.3.1 Electron Beam Melting (EBM) .....	7
1.3.2 Selective Laser Sintering (SLS) .....	8
1.3.3 Selective Laser Melting (SLM) .....	10
1.4 Influenza dei principali fattori su parti prodotte mediante SLM .....	11
1.4.1 Influenza delle principali proprietà della polvere.....	12
1.4.2 Influenza della potenza del laser e della velocità di scansione.....	15
1.4.3 Influenza della distanza tra le tracce .....	17
1.4.4 Influenza dello spessore del layer .....	19
1.4.5 Influenza della strategia di scansione .....	20
1.4.6 Influenza dell'hatch angle .....	20
1.4.7 Influenza della direzione di crescita.....	21
1.4.8 Influenza dell'atmosfera di processo.....	22
1.4.9 Influenza del tipo di laser .....	22
1.5 Teoria della solidificazione in SLM .....	22
1.6 Difetti metallurgici in SLM .....	24
1.6.1 Balling.....	25
1.6.2 Porosità .....	26
1.6.3 Stress residui .....	26
1.6.4 Ossidazione.....	27
1.6.5 Perdita di elementi .....	27
1.7 Metodi di produzione delle polveri metalliche.....	28
1.7.1 Gas atomizzazione .....	28
1.7.2 Atomizzazione in acqua .....	29
1.7.3 Plasma atomizzazione .....	30
1.7.4 Atomizzazione centrifuga.....	31

1.7.5 Sferoidizzazione al plasma .....	31
1.8 Materiali metallici per SLM e loro applicazioni .....	32
<b>Capitolo 2: Leghe di Alluminio .....</b>	<b>35</b>
2.1 Le caratteristiche dell'alluminio .....	35
2.2 Trattamenti termici per le leghe di alluminio .....	36
2.2.1 Ricottura .....	36
2.2.2 Indurimento per precipitazione .....	37
2.3 Le leghe di alluminio nel settore automotive .....	38
2.4 Difficoltà legate all'uso di leghe di alluminio nel processo SLM .....	39
2.5 La lega AlSi10Mg .....	40
2.5.1 Microstruttura e proprietà meccaniche di parti in AlSi10Mg prodotte mediante SLM .....	41
2.5.2 Stato dell'arte relativo ai trattamenti termici .....	43
<b>Capitolo 3: Materiali e metodi .....</b>	<b>47</b>
3.1 Polveri .....	47
3.2 EOS M290 .....	47
3.3 Campioni .....	48
3.4 Trattamenti termici .....	50
3.5 Preparazione dei campioni .....	51
3.5.1 Troncatrice .....	51
3.5.2 Lucidatrice .....	52
3.5.3 Attacco chimico .....	52
3.6 Microscopio ottico metallografico .....	53
3.7 FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) .....	53
3.8 Diffrazione di raggi X (XRD) .....	55
3.9 Calorimetria differenziale a scansione (DSC) .....	56
3.10 Prova di durezza Brinell .....	57
3.11 Prova di trazione .....	59
<b>Capitolo 4: Risultati sperimentali .....</b>	<b>61</b>
4.1 Microstruttura del campione as-built .....	61
4.2 Evoluzione della microstruttura con il trattamento termico .....	66
4.3 Diffrazione di raggi X .....	73
4.4 Calorimetria differenziale a scansione .....	75

4.5 Evoluzione della durezza con il trattamento termico .....	80
4.6 Prove di trazione.....	85
4.7 Superfici di frattura.....	94
<b>Capitolo 5: Conclusioni e sviluppi futuri .....</b>	<b>99</b>
<b>Bibliografia.....</b>	<b>101</b>



# Introduzione

“A process of joining materials to make objects from 3D model data, usually layer upon layer, as opposed to subtractive manufacturing methodologies” è la definizione di Additive Manufacturing (AM) fornita da ASTM (American Society for Testing and Materials) [1]. Le tecniche di produzione additiva consistono quindi nello scomporre un modello 3D digitale in vari strati e nel trasformarlo in un prodotto finito tramite aggiunta progressiva di materiale. Tale approccio permette di realizzare componenti aventi geometria complessa e personalizzabile riducendo al minimo gli scarti di materiale. La tecnologia di Additive Manufacturing nacque negli anni '80 ad opera di Charles Hull che brevettò la stereolitografia che fu inizialmente impiegata nella produzione di prototipi. Successivamente, lo sviluppo tecnologico e l'intensa ricerca hanno permesso l'utilizzo della produzione additiva per la fabbricazione diretta di componenti near-net-shape. Secondo la società di ricerca Wohlers Associates l'AM rappresenta ancora una quota ridotta del mercato manifatturiero globale, ma si stima che possa raggiungere in pochi anni almeno il 5% della produzione mondiale. In particolare ci si aspetta che il mercato complessivo dell'Additive Manufacturing nel settore automotive raggiunga i 5,3 miliardi di dollari di fatturato nel 2023 e poi cresca a 12,4 miliardi di dollari nel 2028.

L'alleggerimento strutturale rappresenta uno dei principali obiettivi del settore automotive; tale tendenza deriva dalle stringenti normative in materia ambientale che impongono la riduzione del consumo di carburante e le emissioni di gas inquinanti. L'uso di leghe leggere e la fabbricazione di strutture lightweight rappresentano infatti le principali strategie per ridurre il peso di un componente. A tal fine si può ricorrere alla produzione di strutture aventi sezioni cave e parti a sezione variabile che sono però difficili o impossibili da realizzare con tecniche tradizionali. Lo sviluppo dell'Additive Manufacturing ha permesso di soddisfare queste esigenze fornendo libertà di design, maggiore efficienza nell'utilizzo del materiale e minimizzazione delle lavorazioni successive. Un classe di materiali adatti alla fabbricazione di strutture leggere sono le leghe di alluminio. In particolare la lega AlSi10Mg viene largamente utilizzata nel settore automotive grazie alla combinazione di un basso peso e di buone performance meccaniche. La lega AlSi10Mg è una lega da fonderia trattabile termicamente le cui caratteristiche composizionali la rendono adatta ai processi di Additive Manufacturing. La composizione vicina all'eutettico fornisce infatti una buona colabilità e riduce l'intervallo di temperatura di solidificazione. La presenza di Mg all'interno della lega permette inoltre la precipitazione di  $Mg_2Si$  durante il trattamento termico di indurimento per precipitazione (T6). Nel processo Selective Laser Melting, usato in questa tesi per processare le polveri della lega AlSi10Mg, l'interazione tra il fascio laser e le polveri metalliche determina la formazione di un melt pool caratterizzato da una rapida velocità di raffreddamento, compresa tra  $10^6$  °C/s e  $10^8$  °C/s. Tale velocità inibisce la crescita del grano e la segregazione degli elementi in lega portando alla formazione di una microstruttura fine non ottenibile attraverso un processo di casting convenzionale. Parti in lega AlSi10Mg

prodotte tramite SLM presentano quindi caratteristiche di resistenza superiori rispetto a quelle dell'analogia lega prodotta per casting.

La lega AlSi10Mg può essere sottoposta a differenti tipologie di trattamento termico allo scopo di modificarne le proprietà in funzione della specifica applicazione. Il trattamento di ricottura viene generalmente usato per promuovere la duttilità, mentre l'indurimento per precipitazione determina un rafforzamento della matrice. La microstruttura prodotta dal processo SLM, diversa da quella ottenuta utilizzando processi tradizionali, influenza il comportamento della lega sottoposta a trattamento termico. Risulta quindi importante investigare l'effetto di differenti cicli termici sulla microstruttura e sulle proprietà meccaniche della lega AlSi10Mg realizzata mediante SLM.

È in questo contesto che si inserisce il seguente lavoro di tesi, frutto della stretta collaborazione tra il Politecnico di Torino e il Centro Ricerche Fiat. La ricerca ha avuto come obiettivo quello di individuare dei trattamenti termici per la lega AlSi10Mg prodotta per SLM volti al raggiungimento di tre obiettivi; massimizzare la resistenza a rottura  $R_m$  ( $R_m \geq 450$  MPa,  $A\% \geq 7\%$ ), massimizzare l'allungamento a rottura ( $R_m \geq 220$  MPa,  $A\% \geq 12\%$ ) e individuare un buon compromesso tra le proprietà meccaniche ( $R_m \geq 300$  MPa,  $A\% \geq 9\%$ ). A tal fine sono stati eseguiti trattamenti di stress-relieving, ricottura e indurimento per precipitazione (T6). I trattamenti termici e le prove di caratterizzazione sono state svolte presso il Politecnico di Torino e presso i laboratori del Centro Ricerche Fiat di Mirafiori, dipartimento Metals Materials Lab. I provini utilizzati sono stati prodotti presso il dipartimento di Prototypes di FCA, all'interno del complesso di Mirafiori. Le ricerche sono state effettuate usando due tipologie di campioni; provini cubici e provini di trazione. I provini cubici sono stati sottoposti a differenti trattamenti termici seguiti da prove di durezza allo scopo di stimare la resistenza meccanica del materiale. Questi sono stati inoltre sottoposti a caratterizzazione microstrutturale al fine di individuare una correlazione tra la variazione della durezza e l'evoluzione della microstruttura. I trattamenti termici ritenuti più idonei al raggiungimento delle proprietà meccaniche target sono stati quindi eseguiti sui provini di trazione, allo scopo di valutare la resistenza meccanica e l'allungamento a rottura del materiale. Sono stati usati provini cresciuti in direzione Z e sul piano XY per studiare l'anisotropia delle proprietà meccaniche.

Il lavoro di tesi è organizzato in 4 capitoli. Il capitolo 1 tratta le principali tecniche di Additive Manufacturing per materiali metallici, con particolare attenzione al processo di Selective Laser Melting. Viene inoltre analizzata l'influenza dei principali parametri di processo sulla tecnologia SLM. Nel capitolo 2 viene trattata la classificazione delle leghe di alluminio con particolare attenzione alla lega AlSi10Mg. Viene inoltre illustrato lo stato dell'arte relativo ai trattamenti termici per la lega in esame. Nel capitolo 3 vengono descritti i parametri di processo usati per la produzione dei campioni e le tecniche adoperate per la caratterizzazione. Il capitolo 4 mostra i risultati conseguiti nella fase sperimentale. Infine nelle conclusioni vengono discussi i principali risultati sperimentali ed esposti possibili sviluppi per proseguire e approfondire le ricerche oggetto di questa tesi.

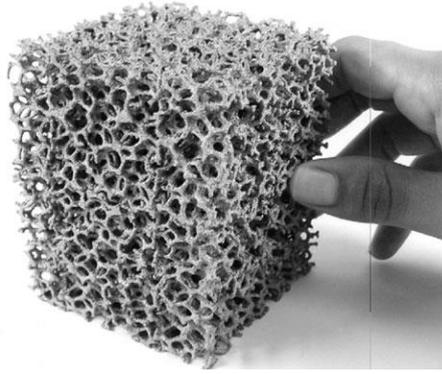
# Capitolo 1

## L'Additive Manufacturing

Nel seguente capitolo vengono presentati i principali vantaggi e criticità dei processi di Additive Manufacturing. Si descrivono in seguito le tecniche di stampaggio 3D per materiali metallici ponendo particolare attenzione al processo Selective Laser Melting (SLM). Viene inoltre analizzato l'effetto delle proprietà della polvere e dei principali parametri di processo sulle caratteristiche del componente finale. Si descrivono infine i principali metodi di produzione delle polveri, i campi di applicazione della tecnica SLM e i materiali metallici utilizzabili.

### 1.1 L'Additive Manufacturing: vantaggi e svantaggi

Con il termine Additive Manufacturing si fa riferimento ad una famiglia di tecniche di produzione che permettono la realizzazione di oggetti tridimensionali mediante stratificazione successiva di materiale a partire da un modello 3D digitale (CAD). Le tecniche di Additive Manufacturing si differenziano quindi dai processi sottrattivi in cui il componente viene costruito tramite progressiva rimozione di materiale a partire da un blocco iniziale con conseguente produzione di elevati volumi di materiale di scarto. Le tecniche di produzione additiva sono invece caratterizzate da un più efficiente utilizzo del materiale; la maggior parte dei processi utilizza infatti materie prime che possono essere riciclate e riutilizzate minimizzando così gli sprechi. Uno dei principali vantaggi delle tecniche di Additive Manufacturing è la possibilità di poter costruire parti geometricamente complesse che sono difficili o impossibili da produrre usando processi tradizionali, come quella mostrata in figura 1.1. Questo offre inoltre il vantaggio di poter conseguire un alleggerimento strutturale tramite uso di strutture trabecolari e parti a sezione variabile, utilizzando materiale solo dove questo è necessario ai fini della resistenza [2]. Grazie alle tecniche di AM un componente avente forma complessa può essere prodotto come un singolo oggetto. Le tecniche tradizionali prevedono invece la suddivisione del pezzo in parti più piccole e il successivo assemblaggio. Questa pratica implica processi ad alto consumo energetico e spreco di materiale legato alle operazioni di sagomatura e taglio e al materiale aggiunto per il processo di giunzione; si ha inoltre un incremento del peso della parte prodotta a causa dei materiali utilizzati nell'operazione di assemblaggio. L'utilizzo delle tecniche di Additive Manufacturing determina quindi sia una riduzione degli utensili necessari alla fabbricazione sia una riduzione del peso e della concentrazione degli stress normalmente associata alla saldatura e ad altri metodi di giunzione [3].



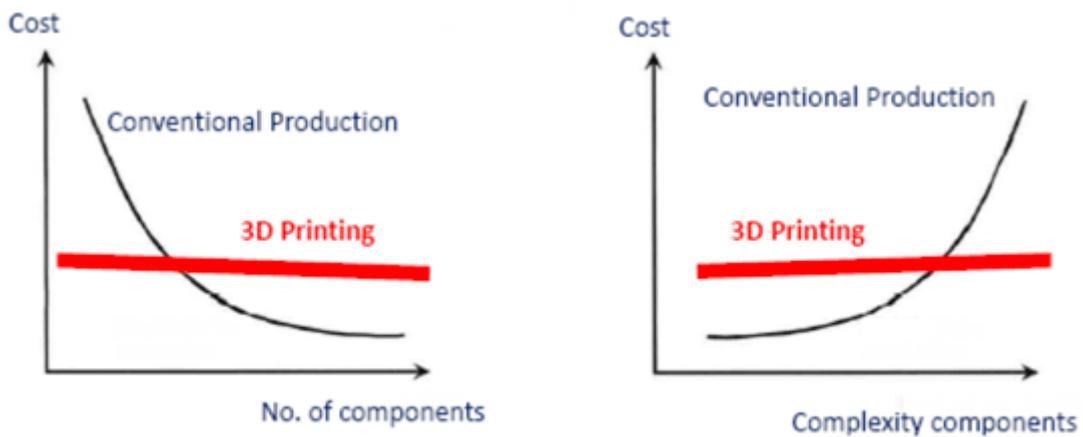
**Figura 1.1:** Prototipo di schiuma in Ti6Al4V prodotta mediante EBM [4].

I processi additivi sono anche caratterizzati da una maggiore libertà di design rispetto ai processi tradizionali, quali fonderia o lavorazioni alle macchine utensili. La progettazione di un componente è infatti strettamente legata all'abilità nella modifica del modello CAD e la produzione non richiede stampi o altre attrezzature ausiliarie. Inoltre, se in passato per ottenere un prototipo erano necessari giorni o settimane, la produzione additiva consente di stampare modelli semplici o complessi in poche ore riducendo i tempi e i costi di progettazione e permettendo di correggere rapidamente eventuali errori.

Nonostante i progressi effettuati nell'ambito della tecnologia AM, esistono ancora delle limitazioni. Tra i principali svantaggi vi è il limitato numero di materiali utilizzabili e il ridotto volume delle parti prodotte. Ad esempio, la maggior parte dei sistemi SLM presenti sul mercato consente la produzione di componenti aventi dimensione massima di 300 x 350 x 300 mm [5]. Inoltre, mentre la produzione sottrattiva tende a creare parti di ottimo aspetto e finitura che spesso non hanno bisogno di alcuna ulteriore elaborazione, i componenti prodotti utilizzando processi di Additive Manufacturing possiedono generalmente una scarsa finitura superficiale. Alcune tecniche possono anche presentare problemi di porosità residua che rendono necessario un post trattamento come l'infiltrazione con un materiale avente basso punto di fusione o l'Hot Isostatic Pressing (HIP). La realizzazione di parti tramite Additive Manufacturing richiede spesso l'uso di supporti che devono essere successivamente rimossi con conseguente aumento del costo e del consumo di polvere e possibilità di danneggiamento del componente. I prodotti ottenuti presentano inoltre caratteristiche anisotrope, mostrando in particolare una differenza tra le proprietà lungo la direzione di crescita e nel piano di deposizione. Grazie all'elevata velocità di raffreddamento e alla ridotta dimensione dei grani le parti hanno proprietà meccaniche superiori a quelle di analoghe leghe ottenute da getti; possono tuttavia contenere rilevanti tensioni residue, derivanti da gradienti di temperatura, che devono essere rimosse tramite trattamenti termici.

Per quanto riguarda il costo del processo, in figura 1.2 sono rappresentati dei grafici che pongono a confronto il costo di produzione di parti tramite processi convenzionali e tramite processi di Additive Manufacturing in funzione del numero di componenti e della complessità del pezzo. In generale il costo associato alla produzione può essere suddiviso in costi fissi e costi ricorrenti. I costi fissi includono ad esempio utensili e stampi e devono essere ammortizzati sul numero di articoli prodotti, mentre i costi ricorrenti includono

materiali e manodopera. È possibile osservare che il costo totale della produzione convenzionale diminuisce esponenzialmente all'aumentare del numero di parti prodotte e aumenta in modo analogo al crescere della complessità del pezzo. Il costo della produzione additiva non varia invece significativamente con il numero di parti prodotte e con la complessità del pezzo. I costi fissi dei processi tradizionali sono maggiori rispetto ai costi fissi dei processi additivi a causa della necessità di stampi, utensili e ampi spazi di produzione. I costi ricorrenti di AM sono invece maggiori a causa dell'elevato costo delle materie prime. Dal momento che il costo delle materie prime per i processi di Additive Manufacturing costituisce un costo ricorrente significativo si può concludere che l'AM è attualmente favorito per piccoli lotti di produzione e/o per parti singole e personalizzate in cui l'elevato costo delle materie prime è compensato da una riduzione dei costi fissi. I processi convenzionali sono invece più competitivi per i grandi lotti di produzione [5].



**Figura 1.2:** Confronto tra costo di produzione tramite processo convenzionale e processo di AM.

## 1.2 Il processo di Additive Manufacturing

Uno dei principali aspetti che riguarda i processi di Additive Manufacturing è la riprogettazione del componente; la geometria del pezzo deve essere infatti ottimizzata in modo tale da svincolarsi dai limiti tecnologici dei processi di produzione convenzionale e per sfruttare i vantaggi della specifica tecnologia additiva. A tal fine si utilizzano dei software di ottimizzazione topologica che hanno lo scopo di trovare una ottimale distribuzione del materiale e dei vuoti in un determinato spazio di progettazione rispettando i vincoli di progetto e i requisiti richiesti. Si parla pertanto di Design for Additive Manufacturing (DfAM). Uno dei principali obiettivi del Design for Additive Manufacturing è quello di ridurre i tempi di produzione, gli scarti di materiale e la quantità di supporti utilizzati. Le strutture di supporto sono necessarie per la corretta crescita del componente e possono essere realizzate con lo stesso materiale del pezzo o con materiale diverso. I supporti devono garantire un buon ancoraggio della parte alla piattaforma di costruzione, devono essere rimossi con facilità per limitare il danneggiamento della superficie e devono assicurare una corretta dissipazione del calore. Un altro importante aspetto da considerare in

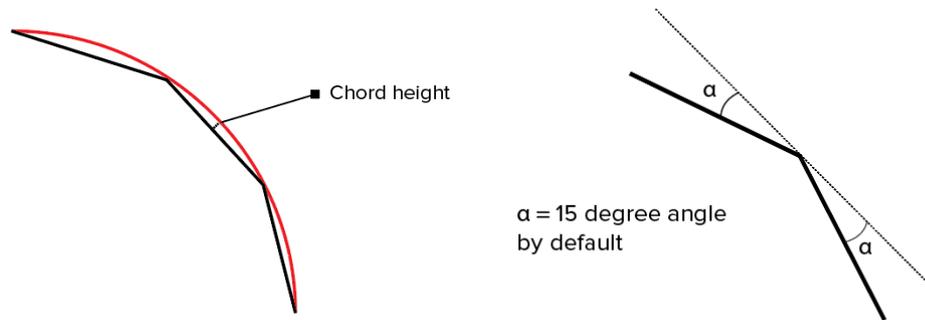
fase di progettazione è l'orientazione del pezzo che influenza l'anisotropia, la finitura superficiale e la scelta dei supporti [6].

In generale un processo di Additive Manufacturing si compone di diversi step [2]. Il primo consiste nella creazione di un modello 3D dell'oggetto da stampare e il metodo più comune per la produzione di un modello digitale è la progettazione assistita da computer (CAD). Il file CAD viene quindi convertito in formato STL. Quest'ultimo utilizza faccette triangolari per rappresentare le superfici di un solido. Un file STL consiste quindi nella ripetizione di vettori contenenti le coordinate dei tre vertici di ciascun triangolo e l'orientazione della normale alla superficie. All'aumentare della risoluzione del file STL aumenta il numero di triangoli utilizzati, approssimando meglio le superfici del modello 3D ed aumentando anche le dimensioni del file STL. Un aumento della risoluzione oltre un certo valore non porta ulteriori vantaggi in quanto dettagli molto fini non possono essere stampati in 3D; la dimensione del file aumenterebbe quindi inutilmente rendendone più difficile la gestione e l'elaborazione. In figura 1.3 è rappresentata una sfera in tre diverse risoluzioni.



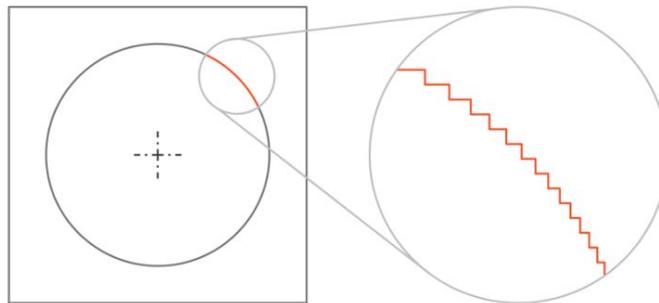
**Figura 1.3:** Sfera in tre diverse risoluzioni.

La risoluzione del file STL viene espressa in termini di altezza della corda e tolleranza angolare. Come si osserva in figura 1.4(a) l'altezza della corda è rappresentata dalla distanza massima consentita dal software tra la superficie del modello 3D originale e la superficie del file STL. L'utilizzo di un'altezza di corda ridotta consente di rappresentare accuratamente la curvatura di una superficie. Il valore consigliato per l'altezza della corda è  $1/20$  dello spessore dello strato di stampa 3D e mai inferiore a  $0,001$  mm. Un'altezza di corda più piccola non comporta alcun effetto sulla qualità della stampa poiché le stampanti 3D più comuni non sono in grado di riprodurre un livello di dettaglio così elevato. Come rappresentato in figura 1.4(b) la tolleranza angolare è invece definita come l'angolo tra le normali di triangoli adiacenti. L'impostazione predefinita è spesso di  $15$  gradi.



**Figura 1.4:** (a) altezza della corda; (b) tolleranza angolare.

Il file STL viene quindi trasferito alla stampante 3D e convertito in linguaggio macchina (codice G) attraverso un processo chiamato "slicing". Questo può essere di tipo uniforme oppure adattivo quando lo spessore di ciascuna slice è variabile e dipende dalla curvatura della superficie. Lo spessore di ciascuno strato influenza la qualità del componente finale; al diminuire dello spessore dei livelli si ha infatti una riduzione della rugosità superficiale. Il risultato di un'operazione di slicing è detto staircase in quanto la superficie del componente finale presenta una struttura a gradini (figura 1.5).



**Figura 1.5:** Struttura a gradini in seguito ad operazione di slicing.

L'ultimo step consiste nella costruzione del componente strato per strato. Al termine del processo l'oggetto stampato viene separato dall'eventuale supporto e/o dal materiale in eccesso. Il componente può essere quindi sottoposto a stress-relieving al fine di rimuovere gli stress termici accumulati durante lo stampaggio. Possono poi seguire ulteriori lavorazioni per migliorare la finitura superficiale del pezzo.

### 1.3 Le tecniche di additive manufacturing

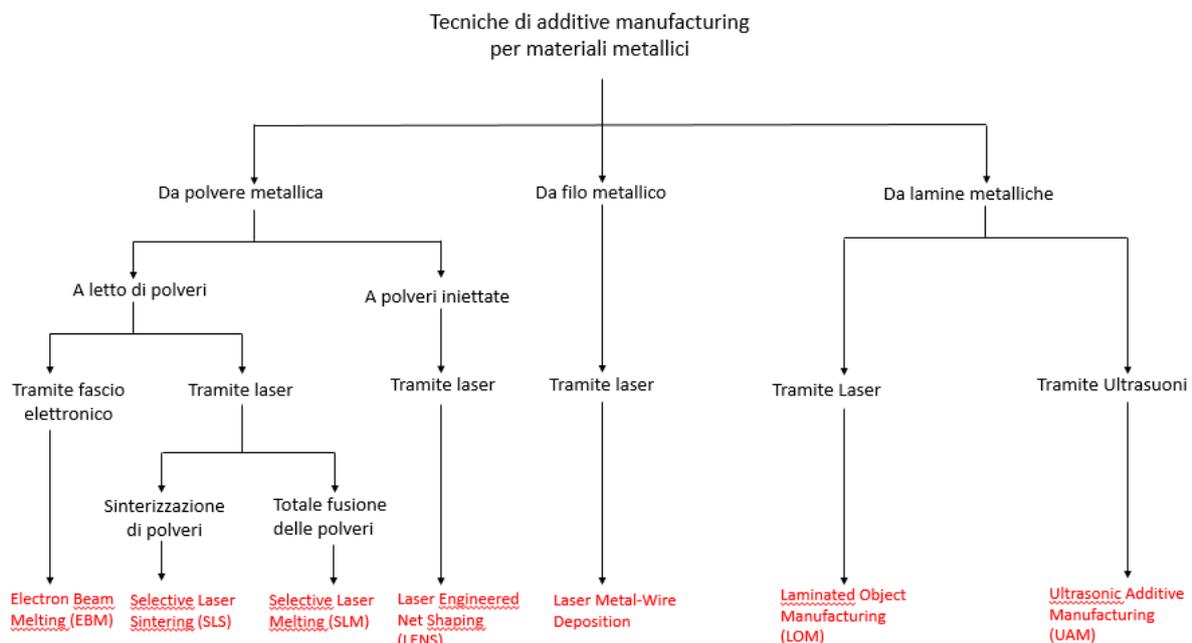
Il processo di Additive Manufacturing venne introdotto nel 1986 da Charles Hull che brevettò la stereolitografia (SLA). Quest'ultima prevede l'utilizzo di una vasca contenente una resina liquida fotosensibile dalla quale l'oggetto viene costruito strato per strato. Un fascio laser ultravioletto (UV) viene infatti proiettato sulla superficie della resina consentendone la reticolazione secondo i dati forniti dallo strumento. Dopo che ciascun

singolo strato è stato completato la piattaforma di costruzione si muove verso il basso e il processo si ripete fino alla completa realizzazione del pezzo [2]. Negli anni successivi le tecniche di stampaggio 3D si sono evolute e differenziate permettendo l'utilizzo di materiali diversi e trovando applicazione in differenti settori.

Le tecniche di Additive Manufacturing possono essere classificate in base ai materiali utilizzati e in base al modo in cui avviene la formazione del singolo strato. Secondo l'ASTM è possibile distinguere tra 7 tipologie di tecniche di fabbricazione additiva:

- Vat Polymerization;
- Material Jetting;
- Binder Jetting;
- Material Extrusion;
- Sheet Lamination;
- Direct Energy Deposition;
- Powder Bed Fusion.

In particolare le tecniche di Additive Manufacturing per materiali metallici possono essere suddivise in base al materiale di partenza e alla forma di energia utilizzata secondo lo schema riportato in figura 1.6.



**Figura 1.6:** Tecniche di AM per materiali metallici.

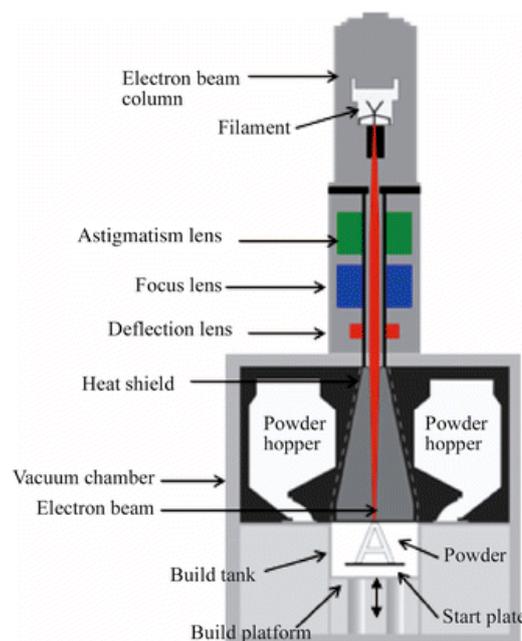
Come si osserva in figura 1.6, alcune tecniche di AM utilizzate per la fabbricazione di parti metalliche prevedono l'utilizzo di polveri come materiale di partenza. Le polveri metalliche possono essere sinterizzate o portate a fusione per mezzo di una fonte di energia, la quale può essere costituita da un fascio elettronico (EBM) o un fascio laser (SLS, SLM, LENS). Il fascio elettronico permette il trasferimento di un maggior quantitativo di energia rispetto al

fascio laser e consente di ridurre gli shock termici; esso risulta quindi adatto alla fabbricazione di materiali difficilmente lavorabili come ad esempio la lega Ti6Al4V. Il fascio elettronico richiede inoltre un ambiente di lavoro sotto vuoto (ordine di  $10^{-3}$  Pa), mentre utilizzando un fascio laser è sufficiente un'atmosfera inerte. La presenza del vuoto comporta dei vantaggi quali il degasaggio delle impurità presenti nelle polveri; il fascio elettronico non può però essere utilizzato per lavorare materiali contenenti elementi volatili. Il laser presenta invece il vantaggio di essere più preciso, grazie alla focalizzazione di una grande quantità di energia in una zona ristretta, e risulta adatto alla lavorazione di materiali con più basso punto di fusione come le leghe di alluminio. In particolare, i processi EBM, SLS, SLM appartengono alla categoria *Powder Bed System*. In questo caso la polvere viene dapprima stesa in uno strato sottile e poi investita da un fascio energetico secondo i dati forniti dalla macchina. Dopo la scansione la piattaforma di costruzione si abbassa consentendo la deposizione di un nuovo layer di polvere. Il processo viene quindi ripetuto fino al completamento del componente. La tecnica LENS appartiene invece alla categoria *Powder Feed System*; in questo caso la polvere viene inviata sul substrato mediante un ugello e fusa durante la deposizione tramite l'utilizzo di un opportuno fascio di energia. Le tecniche di Powder Feed System permettono l'ottenimento di componenti di dimensione maggiore rispetto a quelli ottenibili con processi di Powder Bed System. In alternativa il materiale di partenza può essere costituito, invece che da polveri, da un filo metallico (Laser Metal-Wire Deposition). Si parla in questo caso di *Wire Feed System*. Analogamente al caso precedente il filo viene inviato sulla superficie del substrato mediante un ugello e portato a fusione tramite un fascio di energia durante il processo di deposizione [5]. Infine il materiale di partenza può essere costituito da lamine metalliche, come nel caso dei processi UAM (Ultrasonic Additive Manufacturing) e LOM (Laminated Object Manufacturing). Il primo utilizza fogli o nastri di metallo che vengono legati insieme tramite saldatura ad ultrasuoni. Il secondo utilizza un approccio simile ma ricorre all'uso di un adesivo al posto della saldatura [2]. I processi più utilizzati nell'ambito dei materiali metallici sono EBM, SLS e SLM. Si procede quindi ad analizzare più dettagliatamente queste tecniche.

### 1.3.1 Electron Beam Melting (EBM)

Il processo Electron Beam Melting è una tecnica di Additive Manufacturing che permette la realizzazione di componenti tridimensionali a partire da polveri metalliche tramite l'utilizzo di un fascio elettronico. Gli elettroni vengono generati da un filamento di tungsteno riscaldato ad alta temperatura e accelerati verso l'anodo con un potenziale di 60 kV; il fascio elettronico viene quindi focalizzato e direzionato tramite lenti elettromagnetiche e guidato nelle direzioni x-y da un programma in base al modello CAD fornito. La macchina EBM è rappresentata schematicamente in figura 1.7. Come descritto da Murr et al. [7] la polvere metallica viene alimentata da una tramoggia e distribuita tramite una racla sulla piastra di costruzione. Questa viene quindi preriscaldata ad una temperatura prossima a  $0,8T_m$  (dove  $T_m$  è la temperatura di fusione del materiale) tramite passaggi multipli di un fascio elettronico caratterizzato da una corrente di  $\sim 30$  mA con velocità di scanning di  $\sim 10^4$  mm/s. Questo permette una parziale sinterizzazione del letto di polvere che ne garantisce la corretta

posizione durante la lavorazione, riducendo inoltre il gradiente di temperatura all'interno del pezzo e limitando l'insorgere di tensioni residue. Dopo la fase di preriscaldamento la velocità di scanning viene ridotta a  $\sim 10^2$  mm/s e la corrente del fascio a circa 5-10 mA. In questa fase il letto di polvere viene scannerizzato dal fascio elettronico che determina la fusione di determinate aree secondo il modello CAD; infine il metallo fuso solidifica in seguito ad un rapido raffreddamento. Terminata la scansione la piattaforma si abbassa di una quantità pari allo spessore di uno strato per consentire la deposizione di un nuovo layer; il processo procede quindi fino alla completa realizzazione del pezzo. Il processo EBM prevede l'utilizzo di particelle aventi taglia compresa tra 10 e 60  $\mu\text{m}$  circa e viene condotto in condizioni di vuoto di circa  $10^{-4}$  torr. Questo permette di evitare che gli elettroni del fascio collidano con le particelle dell'atmosfera di lavoro provocando una perdita di energia da parte del fascio elettronico prima dell'interazione con la polvere. La presenza del vuoto permette inoltre di processare materiali altamente reattivi e fa sì che non si formino porosità dovute all'inglobamento dei gas presenti nella camera, come ad esempio l'ossigeno. Al contrario, la necessità del vuoto provoca una riduzione della capacità produttiva; il tempo totale di produzione comprende infatti una fase di generazione del vuoto seguita da una fase di re-immissione di aria nella camera, prima dell'estrazione del componente finito [6].

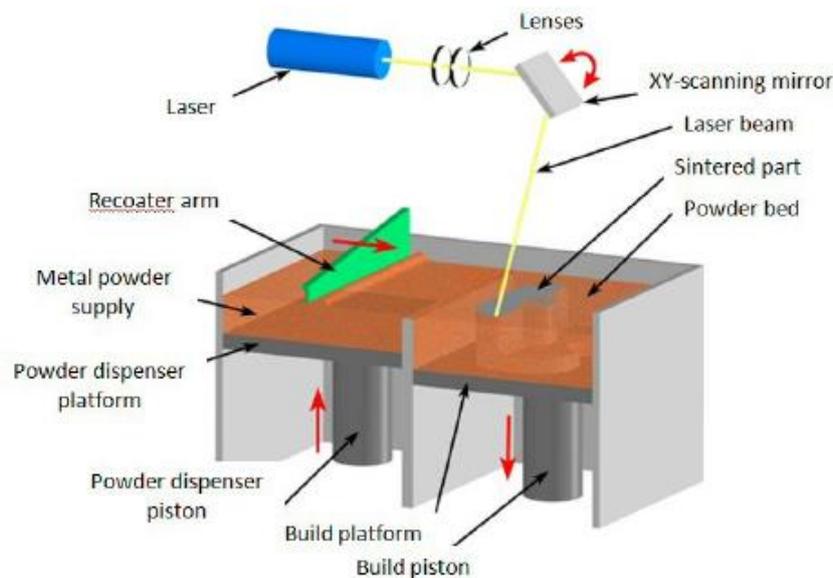


**Figura 1.7:** Rappresentazione schematica della macchina EBM.

### 1.3.2 Selective Laser Sintering (SLS)

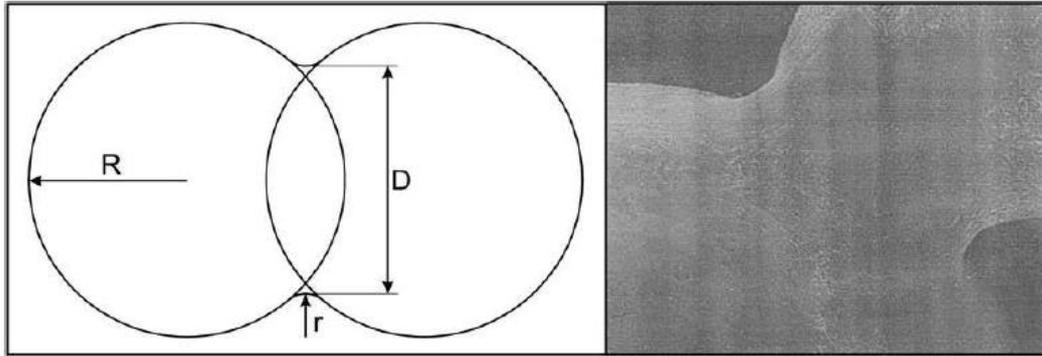
La tecnologia Selective Laser Sintering, sviluppata e brevettata a metà degli anni '80 da Carl Deckard, è una tecnica di AM che permette la realizzazione di parti complesse tramite consolidamento successivo di strati di polvere. La realizzazione del componente avviene all'interno di una camera chiusa con atmosfera controllata (azoto o argon) al fine di evitare fenomeni di ossidazione. Come rappresentato in figura 1.8 il processo prevede la

deposizione di un sottile strato di polvere, con spessore compreso tra 20 e 150 micron, su un pistone mobile tramite l'utilizzo di un rullo. Le polveri vengono quindi preriscaldate ad una temperatura inferiore rispetto a quella di fusione del materiale al fine di ridurre le possibili distorsioni termiche. Il consolidamento della polvere metallica avviene mediante un fascio laser CO<sub>2</sub> o Nd:YAG che scansiona la superficie del letto di polvere secondo i dati forniti dallo strumento. Dopo ogni scansione il pistone su cui è depositato il letto di polvere si abbassa di una quantità pari allo spessore di ciascuno strato; viene quindi depositato un nuovo layer di materiale e il processo si ripete fino al completamento della parte. Si ha infine un raffreddamento controllato per minimizzare l'insorgenza di tensioni residue ed eventuali distorsioni. Il processo SLS non richiede l'utilizzo di materiale di supporto esterno in quanto la parte in costruzione risulta circondata dalla polvere non sinterizzata che svolge una funzione di supporto per la struttura. La polvere non sinterizzata viene quindi riciclata e riutilizzata in job successivi [2].



**Figura 1.8:** Rappresentazione schematica della macchina SLS.

L'energia termica fornita dal laser provoca la sinterizzazione delle polveri. È possibile distinguere tra sinterizzazione allo stato solido e sinterizzazione allo stato liquido. La sinterizzazione allo stato solido (SSS) avviene ad una temperatura compresa tra  $T_m/2$  e  $T_m$ , dove  $T_m$  è la temperatura di fusione del materiale. Questa coinvolge la formazione di un collo di giunzione come si osserva in figura 1.9.



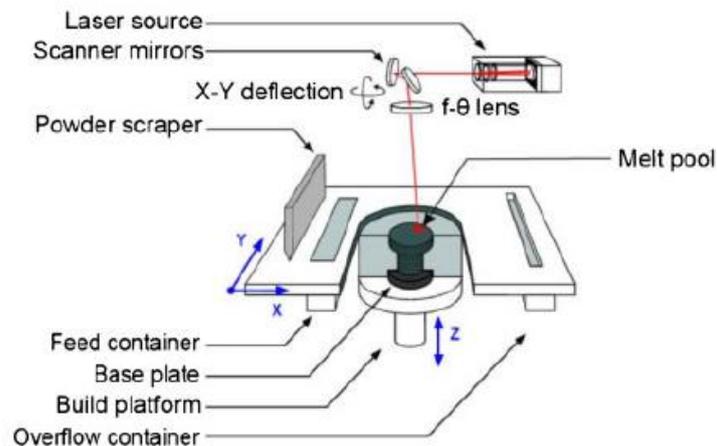
**Figura 1.9:** Formazione del collo di giunzione durante il processo SLS [8].

La driving force al processo di sinterizzazione è rappresentata dalla diminuzione dell'energia libera superficiale. Le zone aventi raggio di curvatura  $r$  negativo possiedono una maggiore concentrazione di vacanze rispetto alle zone con raggio di curvatura  $R$  positivo; si osserva quindi un flusso di atomi dalle zone aventi raggio di curvatura maggiore verso le zone aventi raggio di curvatura inferiore. Il principale vantaggio della sinterizzazione allo stato solido è rappresentato dalla grande varietà di materiali processabili. Tuttavia questo è un processo lento e si rende quindi necessario un preriscaldamento delle polveri per incrementare la velocità di diffusione degli atomi. Più comunemente si ricorre invece alla sinterizzazione allo stato liquido (SPL) che combina un materiale strutturale e un binder che liquefa durante il processo SLS. Spesso la tecnologia SLS non garantisce il raggiungimento di densità prossime alla densità teorica e le porosità residue possono quindi essere eliminate tramite infiltrazione o Hot Isostatic Pressing [8].

### 1.3.3 Selective Laser Melting (SLM)

La tecnologia Selective Laser Melting è una tecnica di Additive Manufacturing che utilizza un fascio laser per fondere selettivamente un letto di polveri al fine di costruire il componente strato per strato. La macchina SLM è schematicamente rappresentata in figura 1.10. Uno strato di polvere avente uno spessore di  $\sim 20-100 \mu\text{m}$  viene depositato su una piattaforma di costruzione tramite l'utilizzo di un recoater avente lama in materiale ceramico, acciaio o gomma a seconda del tipo di polvere e del componente che si vuole fabbricare. La fusione delle polveri viene realizzata con un fascio laser ad alta potenza guidato nelle direzioni x-y tramite opportuni specchi galvanometrici [8]. La maggior parte dei sistemi SLM presenti attualmente sul mercato è equipaggiata con sorgenti laser in fibra attiva che emettono la radiazione laser nel vicino infrarosso (circa  $1 \mu\text{m}$ ), generalmente in modo continuo nel tempo. Esistono infatti due principali tecniche usate allo scopo di fondere le polveri: scansione laser continua e modulata. Nel primo caso l'energia del laser viene rilasciata in modo continuo, mentre nel secondo si ricorre ad una serie di esposizioni sequenziali. Nel processo SLM le potenze del laser variano generalmente da 200 W a 400 W, mentre il picco massimo può raggiungere 1 kW di potenza. La dimensione dello spot varia infine tra  $50 \mu\text{m}$  e  $200 \mu\text{m}$  a seconda delle condizioni di processo. Dopo il completamento di ogni layer la piattaforma di costruzione si abbassa per consentire la deposizione del successivo strato di

polvere. Al termine del processo la polvere non fusa viene allontanata dal componente e riutilizzata in job successivi. La tecnologia SLM prevede l'utilizzo di supporti, allo scopo di sostenere il componente durante la sua realizzazione, che devono essere rimossi al termine del processo evitando il danneggiamento della superficie. Il pezzo può quindi essere sottoposto a trattamenti termici di stress-relieving per distendere le tensioni residue che potrebbero causare distorsione o rottura del pezzo anche prima della sua messa in opera. Per minimizzare l'insorgenza di tali tensioni è possibile preriscaldare la piastra di costruzione riducendo quindi il gradiente di temperatura. È possibile infine eseguire trattamenti di finitura superficiale, come la sabbiatura, con lo scopo di ridurre la rugosità superficiale. Il processo SLM viene condotto all'interno di una camera contenente un'atmosfera controllata di gas inerte, argon o azoto, al fine di evitare fenomeni di ossidazione [6]. Il principale vantaggio della tecnologia SLM rispetto a SLS è rappresentato dal fatto che la prima consente di ottenere densità prossime a quella teorica grazie alla completa fusione delle polveri.



**Figura 1.10:** Rappresentazione schematica della macchina SLM [9].

#### 1.4 Influenza dei principali fattori su parti prodotte mediante SLM

Esistono diversi fattori che influenzano le proprietà finali di un componente prodotto mediante Selective Laser Melting. Questi possono essere classificati in due categorie, come riassunto in figura 1.11: proprietà della polvere e parametri di processo. Ciascuno di questi parametri incide direttamente sulla microstruttura, sulla densità e sulle proprietà meccaniche del componente finale.

Powder Properties	Process Parameters	
Particle shape	Laser power	Layer thickness
Particle size and distribution	Scanning speed	Scanning strategy
Chemical composition	Hatching distance	Building orientation
Thermal conductivity	Protective atmosphere	Gas flow
Melting temperature	Laser beam radius	Bed temperature
Absorptivity/reflectivity	Laser type	-

**Figura 1.11:** Principali fattori che influenzano il processo SLM [10].

#### 1.4.1 Influenza delle principali proprietà della polvere

Come precedentemente descritto, nel processo Selective Laser Melting strati successivi di polvere vengono distribuiti su una piattaforma di costruzione e poi fusi per fabbricare progressivamente il componente. Le proprietà del pezzo finale sono quindi influenzate dalle caratteristiche della polvere. Polveri con elevata capacità di impaccamento permettono l'ottenimento di componenti aventi ridotta porosità residua, mentre la scorrevolezza influenza l'efficienza del processo garantendo uno spessore uniforme dello strato di polvere, assenza di vuoti e un assorbimento uniforme dell'energia del laser. La flow-ability può essere correlata al rapporto di Hausner, calcolato tramite l'equazione (1.1):

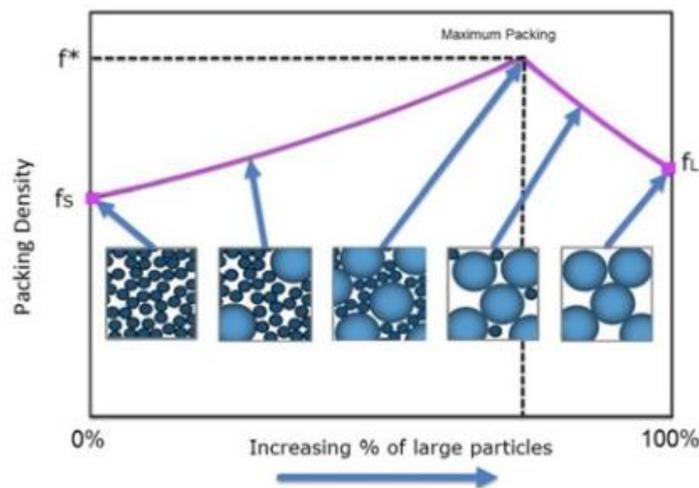
$$H = \frac{P_t}{P_a} \quad (1.1)$$

dove  $P_t$  è la tapped density e  $P_a$  la densità apparente. Un rapporto di Hausner maggiore di 1,25 è indicazione di una scarsa flow-ability. La densità apparente  $P_a$  e la tapped density  $P_t$  si calcolano facendo riferimento alla norma ASTM D7481 [11]. La densità apparente è definita come il rapporto tra la massa del campione di polvere non compattata ed il suo volume, includendo il contributo dello spazio vuoto interparticellare. La tapped density si ottiene invece compattando la polvere mediante vibrazione del contenitore nel quale essa è contenuta.

Sia la capacità di impaccamento che quella di scorrimento sono influenzate dalla morfologia delle particelle. Particelle lisce e di forma regolare scorrono più facilmente rispetto a particelle ruvide e irregolari. Le superfici ruvide sono infatti caratterizzate da un maggior attrito interparticellare rispetto alle superfici lisce. Le particelle di forma irregolare sono invece più inclini all'interblocco meccanico rispetto alle polveri aventi geometria regolare. Quest'ultime tendono inoltre ad impaccarsi più efficacemente rispetto alle altre dando origine ad una maggiore densità del componente finale. Questo suggerisce quindi che la sfericità è una proprietà apprezzata nei processi di Additive Manufacturing. Le proprietà di scorrimento sono inoltre influenzate dalla taglia delle particelle; polveri di dimensione maggiore hanno infatti una migliore flow-ability rispetto alle particelle di piccole dimensioni. Questo è riconducibile al fatto che al diminuire della taglia delle particelle si osserva un incremento delle forze di Van Der Waals e delle forze elettrostatiche che possono causare fenomeni di agglomerazione. Alcuni studi sono stati effettuati al fine di dimostrare

L'effetto della morfologia delle particelle su parti prodotte mediante processo Selective Laser Melting. Aboulkhair et al.[12] hanno investigato la densità di parti in AlSi10Mg prodotte utilizzando due diverse tipologie di polveri; le polveri A, costituite da particelle allungate e di forma irregolare, hanno prodotto campioni aventi densità del 97,74%. Al contrario le polveri B, costituite da particelle di forma sferica, hanno permesso di ottenere campioni con densità del 99,62% grazie alla maggiore capacità di impaccamento e flow-ability. La capacità di scorrimento è infine influenzata dalla presenza di umidità che ne causa una riduzione. L'essiccazione tramite preriscaldamento prima del processo di Additive Manufacturing può ridurre questo problema migliorando inoltre l'assorbimento dell'energia del laser.

La packing-ability, oltre che dalla morfologia delle polveri, è anche influenzata dalla distribuzione della taglia delle particelle. La figura 1.12 mostra che la densità di impaccamento massima si ottiene utilizzando una distribuzione che include sia particelle fini che grossolane in modo tale che le particelle più fini si vadano a collocare negli interstizi lasciati da quelle più grossolane [13]. In genere nel processo SLM si usano polveri con taglia compresa tra 15 e 45 micron.



**Figura 1.12:** Effetto della distribuzione della taglia delle particelle sulla packing-ability [12].

L'effetto della distribuzione della taglia delle particelle è stato investigato da Liu et al. [11] che hanno utilizzato polveri aventi diversa granulometria per l'ottenimento di parti tramite SLM. Questi hanno osservato che particelle aventi un'ampia distribuzione granulometrica permettono l'ottenimento di una densità del letto di polvere superiore. Questo riduce però la flow-ability a causa del maggior attrito interparticellare. È stato infatti misurato un rapporto di Hausner pari a 1,22 nel caso delle polveri con più ampia distribuzione granulometrica e  $H=1,16$  per le particelle con distribuzione granulometrica più stretta.

Anche la composizione chimica delle polveri influenza le proprietà del componente finale. Aboulkhair et al. [12] hanno utilizzato polveri di AlSi10Mg con diversa composizione per produrre parti tramite processo SLM. Le polveri A, con un contenuto di silicio inferiore alle

polveri B, corrispondono ad una lega ipoeutettica mentre le polveri B corrispondono ad una lega eutettica. La differenza nella quantità di silicio influenza la fusione e il comportamento durante la solidificazione. Un maggior quantitativo di silicio comporta un maggior assorbimento dell'energia del laser incrementando quindi la fluidità del metallo liquido e migliorando la bagnabilità. Il Si influenza però negativamente le proprietà meccaniche. Questo, in corrispondenza della composizione eutettica, favorisce infatti la formazione di piastrine che agiscono da siti per la nucleazione della cricca sotto carichi ciclici.

Ulteriori complicazioni legate alle polveri per SLM sono dovute al fatto che il volume del componente finale può essere significativamente inferiore rispetto al volume totale di polvere utilizzata. Vi sarà di conseguenza una grande quantità di polvere non reagita nella camera di costruzione; dato l'alto costo delle polveri metalliche è essenziale che questa venga efficacemente recuperata e riutilizzata. Il continuo e ripetuto riciclo influenza tuttavia le caratteristiche reali della polvere e quindi le proprietà dei componenti finali. Gli effetti termici risultanti dal processo possono infatti causare cambiamenti fisici e chimici della polvere riciclata. Si può inoltre avere contaminazione, attraverso impurità o corpi estranei, a seguito della manipolazione durante le fasi di pre-lavorazione o post-lavorazione.

Alcune importanti proprietà fisiche della polvere che influenzano il processo SLM sono l'assorbanza, la bagnabilità e la viscosità. L'assorbanza è definita come il rapporto tra la radiazione assorbita e la radiazione incidente. Soltanto una frazione della radiazione incidente viene infatti assorbita dalla superficie esterna delle particelle, mentre la restante parte penetra attraverso i vuoti interparticellari. L'assorbanza delle polveri influenza direttamente la profondità di penetrazione  $\delta$  della radiazione e quindi la loro fusione. A causa dell'effetto di riflessione multipla, la  $\delta$  misurata in polveri è più grande rispetto a quella del materiale bulk. Per i metalli l'assorbanza delle polveri aumenta al diminuire della lunghezza d'onda della radiazione; maggiore è l'assorbimento da parte della polvere e minore sarà la potenza del laser richiesta. La determinazione dell'assorbanza permette dunque di selezionare il tipo di laser e i parametri di processo [14].

Un altro aspetto di fondamentale importanza per il processo SLM è la bagnabilità. La bagnabilità di un solido da parte di un liquido può essere espressa tramite l'equazione di Young (1.2):

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (1.2)$$

in cui  $\gamma_{sv}$  è la tensione superficiale del solido,  $\gamma_{lv}$  è la tensione superficiale del liquido,  $\gamma_{sl}$  è la tensione interfacciale solido-liquido e  $\theta$  è l'angolo di bagnabilità. Per valutare il comportamento del metallo fuso è possibile definire un coefficiente di spandimento S, dato dall'equazione (1.3):

$$S = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv} \quad (1.3)$$

Un coefficiente S positivo è indice di buona bagnabilità del solido da parte del liquido. Al contrario, se S è negativo, si ha che  $\gamma_{sl} > \gamma_{sv}$  e  $\theta > 90^\circ$ ; il liquido tende quindi ad assumere una forma sferica per minimizzare l'energia superficiale. La presenza di strati di ossido in superficie riduce la bagnabilità e favorisce la formazione di difetti come il fenomeno del

balling. Al fine di mitigare l'ossidazione, il processo SLM deve essere condotto in atmosfera di gas inerte. Tuttavia, a causa dell'alta reattività alla temperatura di fusione, la maggior parte dei metalli si ossida facilmente anche in presenza di una pressione parziale di ossigeno molto bassa. Durante il processo SLM un certo grado di ossidazione non può quindi essere evitato [14].

Oltre ad una buona bagnabilità è necessario che la viscosità del metallo fuso sia sufficientemente bassa da farlo scorrere facilmente. La viscosità dinamica del liquido è definita dall'equazione (1.4):

$$\mu = \frac{16}{15} \left( \sqrt{\frac{m}{kT}} \right) \gamma \quad (1.4)$$

dove  $m$  è la massa atomica,  $k$  la costante di Boltzmann,  $T$  la temperatura e  $\gamma$  la tensione superficiale del liquido. La viscosità diminuisce all'aumentare della temperatura di lavoro; questo determina migliori proprietà reologiche del liquido e quindi una maggiore densificazione. Per quanto riguarda la viscosità, i sistemi metallici con una forte tendenza alla formazione di composti intermetallici sono difficili da elaborare in quanto gli intermetallici sono generalmente fragili e possono aumentare la viscosità del fuso [14].

#### *1.4.2 Influenza della potenza del laser e della velocità di scansione*

Al fine di produrre componenti metallici mediante Selective Laser Melting è importante scegliere accuratamente i parametri di processo utilizzati. La quantità di energia trasferita al letto di polvere è uno dei principali parametri che influenza la qualità del componente finale. Questa dipende dalla potenza del laser ( $P$ ), dalla velocità di scanning ( $v$ ), dalla distanza tra le tracce ( $h$ ) e dallo spessore del singolo layer ( $t$ ). Al fine di valutarne l'effetto è possibile introdurre un fattore chiamato densità di energia ( $\varphi$ ) definito secondo l'equazione (1.5) [15]:

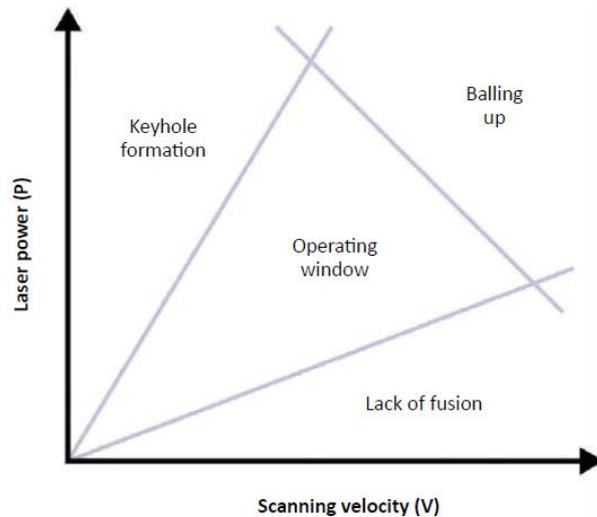
$$\varphi = \frac{P}{vht} \quad \left[ \frac{J}{mm^3} \right] \quad (1.5)$$

In particolare la densità di parti prodotte mediante SLM è correlata alla densità di energia  $\varphi$  tramite una legge di tipo esponenziale definita dall'equazione (1.6) [16]:

$$\rho = C_1 - C_2 e^{-K\varphi} \quad (1.6)$$

dove  $K$  (coefficiente di densificazione)  $C_1$  e  $C_2$  sono costanti di fitting caratteristiche del materiale delle polveri sotto esame. Il loro valore si ottiene andando a fittare i dati sperimentali, che rappresentano il grado di densificazione in funzione della densità di energia del laser, con la curva matematica che meglio approssima l'insieme dei punti dati. L'ottimizzazione dei parametri di processo è quindi necessaria al fine di massimizzare la densità del componente finale; la porosità residua influisce infatti negativamente sulle proprietà meccaniche del pezzo.

Rappresentando la potenza del laser in funzione della velocità di scanning si ottiene il grafico riportato in figura 1.13.



**Figura 1.13:** Potenza del laser vs velocità di scansione [17].

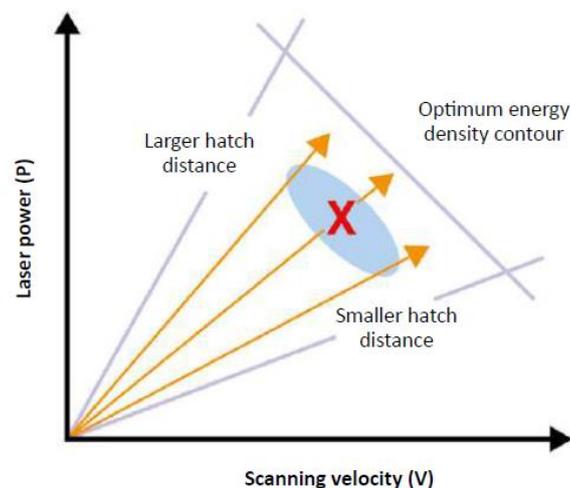
La regione denominata “lack of fusion” è caratterizzata da un’elevata percentuale di porosità dovuta alla scarsa densità di energia del laser, associabile ad una ridotta potenza e ad una elevata velocità di scansione. In questo caso il laser non è grado di penetrare sufficientemente per fondere completamente lo strato di polvere e la superficie dello strato sottostante. La scarsa quantità di fase liquida formatasi non consente quindi un corretto legame interparticellare causando eccessiva porosità e rischio di delaminazione. Al contrario una elevata densità di energia del laser, associabile ad elevata potenza e ridotta velocità di scansione, provoca la formazione di pori “keyhole”. In questo caso si osserva infatti una elevata profondità di penetrazione e una parziale evaporazione del materiale. Questo incremento dell’energia del laser determina una instabilità del melt pool che può provocare l’intrappolamento di gas; i pori così formati prendono il nome di “keyhole pores”. Tra queste due regioni si colloca la finestra operativa all’interno della quale si ottengono parti aventi densità sufficientemente elevata. La densità di energia del laser è in questo caso idonea a fondere completamente la polvere e lo strato metallico sottostante senza penetrare però troppo in profondità. Come si osserva in figura 1.13 la potenza del laser e la velocità di scanning possono essere aumentate per incrementare la produttività pur rimanendo all’interno della finestra operativa. Vi è però un limite oltre il quale si entra nella regione del “balling”; tale fenomeno verrà spiegato successivamente nella sezione 1.6 [17].

Diversi studi sono stati condotti al fine di valutare come la potenza del laser e la velocità di scansione influenzino il processo di densificazione di parti prodotte tramite SLM. Read et al. [15] hanno investigato il ruolo dei parametri di processo sul meccanismo di densificazione di polveri di AlSi10Mg processate mediante SLM. La diminuzione della potenza del laser e l’incremento della velocità di scansione determinano un aumento della porosità a causa della riduzione della densità di energia che non consente una completa fusione del letto di polveri. Risultati analoghi sono stati ottenuti da Kempen et al. [9]; a parità di potenza del laser l’applicazione di alte e basse velocità di scansione porta all’ottenimento

di parti caratterizzate da ridotta densità. Valori minimi di porosità si raggiungono invece quando la densità di energia è tale da produrre un melt pool stabile.

### 1.4.3 Influenza della distanza tra le tracce

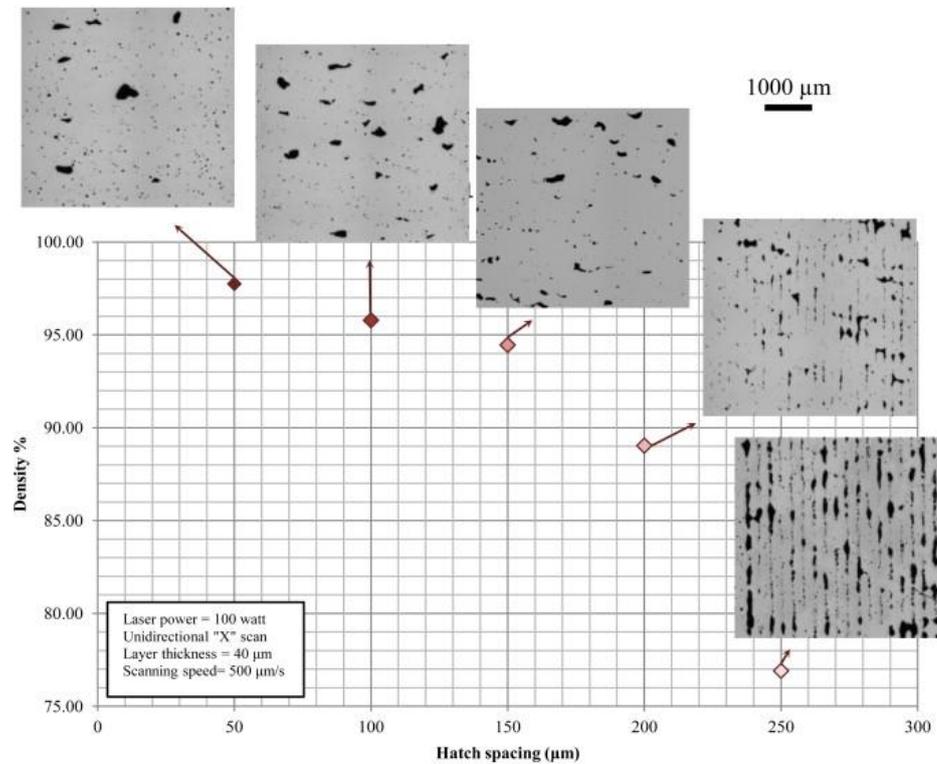
L'analisi condotta nella sottosezione precedente non tiene conto di un altro importante fattore che è la distanza tra le tracce, definita come la distanza che intercorre tra i centri di due tracce adiacenti. Tale parametro controlla la sovrapposizione tra le tracce di scansione e può essere variata indipendentemente da potenza e velocità di scanning influenzando quindi sul livello di densificazione del materiale. Ciascuna freccia rappresentata in figura 1.14 fa riferimento alla stessa densità di energia; adottando quindi un più alto rapporto potenza-velocità di scanning si può mantenere costante la densità di energia aumentando la distanza tra le tracce. In questo modo si ottiene infatti un melt pool più ampio e profondo che consente di aumentare la spaziatura tra le tracce pur continuando a fondere completamente lo strato di polvere. Tuttavia, facendo questo, si avrà probabilmente un calo delle proprietà del materiale a causa dell'avvicinamento alla regione "keyhole formation". Pertanto, nonostante la combinazione di parametri di valore diverso nella zona blu in figura 1.14 dovrebbe fornire risultati accettabili, il punto operativo ideale è quello definito da "X" [17].



**Figura 1.14:** Impatto della distanza tra le tracce sul processo SLM [17].

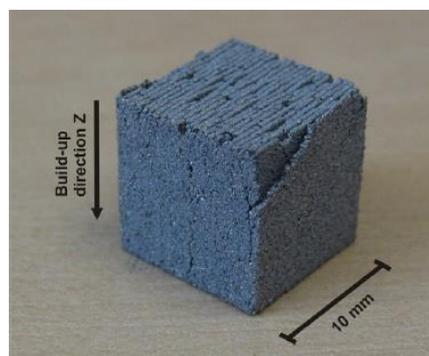
Sono stati eseguiti alcuni studi allo scopo di indagare l'effetto della distanza tra le tracce sul meccanismo di densificazione di componenti prodotti mediante SLM. Aboulkhair et al. [18] hanno condotto tale studio su campioni in lega AlSi10Mg mantenendo costante la potenza del laser e la velocità di scansione. Come si osserva in figura 1.15 l'aumento della hatching distance determina un incremento della porosità a causa della mancanza di sovrapposizione tra le tracce. All'aumentare della spaziatura tra le tracce il metallo liquido formatosi non è in grado di riempire completamente il gap e la parte viene tenuta insieme principalmente attraverso l'interstrato. Elevati valori di hatching distance permettono una fabbricazione più rapida; occorre però tenere in considerazione che tale strategia richiede l'utilizzo di spessori del singolo layer più piccoli al fine di garantire una sovrapposizione tra le tracce sia

all'interno del singolo strato che tra strati adiacenti. La suddivisione del pezzo in un numero maggiore di layer determina però un incremento del tempo di fabbricazione; è necessario quindi individuare un buon compromesso tra densità di energia e tempo di produzione.



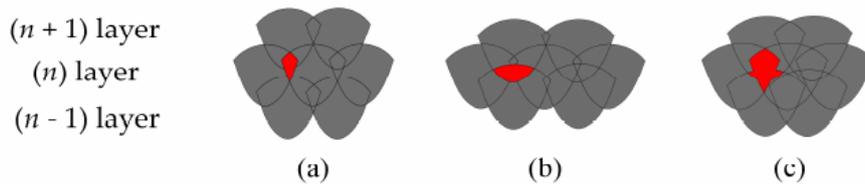
**Figura 1.15:** Effetto della distanza tra le tracce sulla densità relativa [18].

Risultati analoghi sono stati ottenuti da Pei et al. [19]; questi hanno osservato che il tasso di densificazione di campioni in lega AlSi10Mg prodotti mediante SLM diminuisce dal 99,6% al 94,8% quando la spaziatura tra le tracce viene aumentata da 50 µm a 70 µm, usando una potenza del laser di 180 W e una velocità di scanning di 1000 mm/s. Valori eccessivamente elevati di hatching distance possono anche provocare il fenomeno della delaminazione, come mostrato in figura 1.16.



**Figura 1.16:** Delaminazione provocata da valori di distanza tra le tracce eccessivamente elevati [20].

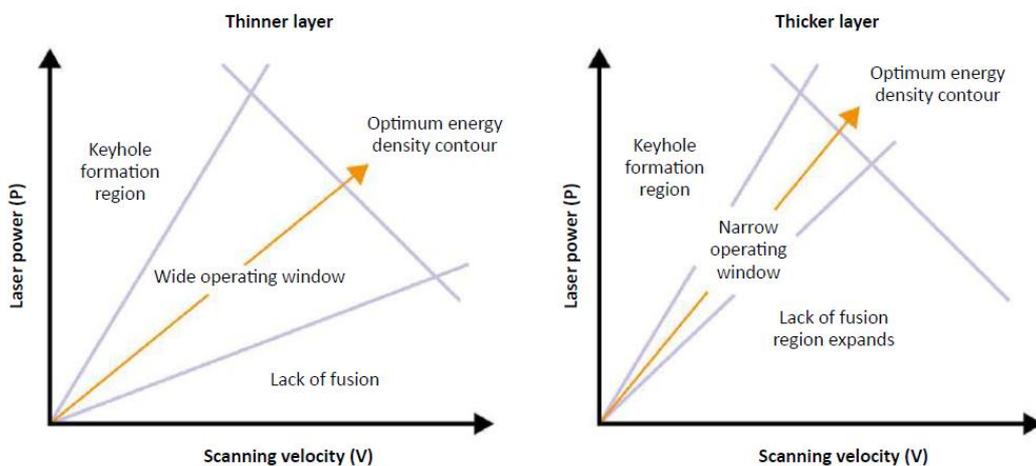
Il valore della distanza tra le tracce influenza inoltre il tipo di overlapping. Per tasso di overlap si intende la quantità di area interessata da una ripetuta fusione. Tre diversi regimi di overlapping (intra-layer, inter-layer e regime misto) sono stati studiati allo scopo di massimizzare il livello di densificazione di parti processate tramite SLM a partire da polveri di acciaio inossidabile 316L (figura 1.17). I risultati mostrano che il valore massimo di densità si ottiene in questo caso con un regime inter-layer determinato da una hatching distance di 0,2 mm [10].



**Figura 1.17:** Tre diversi tipi di overlapping: (a) intra-layer; (b) inter-layer; (c) regime misto [10].

#### 1.4.4 Influenza dello spessore del layer

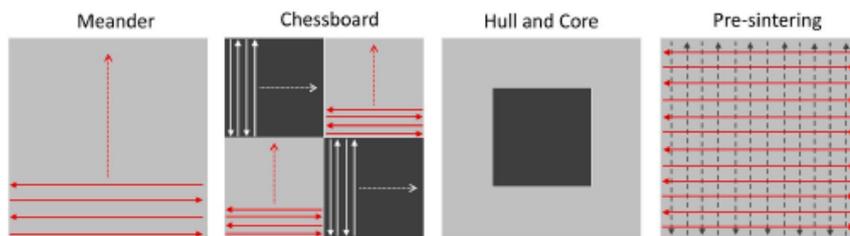
Lo spessore del singolo layer influenza la densità e la qualità superficiale del componente finale. All'aumentare dello spessore del singolo strato diminuisce infatti la risoluzione e quindi la finitura superficiale. Lo spessore  $t$  può essere aumentato per incrementare la velocità del processo in quanto a parità di altezza del componente saranno richiesti meno strati per il completamento dello stesso. Chiaramente strati più spessi richiedono una profondità di penetrazione del laser maggiore per garantirne la completa fusione. A tal fine sarà quindi necessario aumentare la densità di energia del laser agendo su potenza, velocità di scansione e hatching distance. L'aumento dello spessore dello strato determina quindi un restringimento della finestra operativa come si osserva in figura 1.18 [17].



**Figura 1.18:** Influenza dello spessore del singolo strato sulla finestra operativa [17].

### 1.4.5 Influenza della strategia di scansione

La strategia di scansione indica il modo in cui il laser si muove all'interno dei confini di ciascuno strato per fondere la superficie di interesse. Allo scopo di investigare la relazione che intercorre tra la strategia di scanning e la densità del componente prodotto mediante SLM sono stati condotti differenti studi. Si riportano in figura 1.19 alcune delle principali strategie di scansione [21].

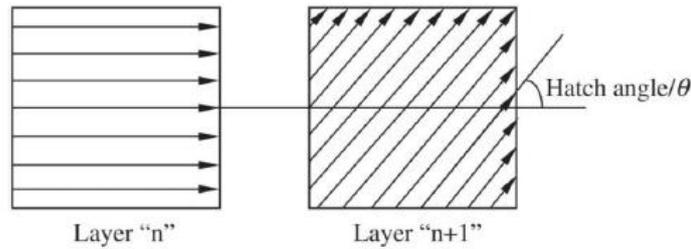


**Figura 1.19:** Esempi di strategie di scansione [21].

La strategia “Meander” consiste nello scansionare tracce adiacenti in direzione opposta mantenendo costante la distanza tra queste. La scansione di grandi aree tramite tale strategia può indurre stress residui elevati a causa della significativa differenza di temperatura tra le estremità opposte dei vettori di scansione. È quindi evidente che tale strategia non è adatta per campioni aventi volume elevato. Per superare tale problematica si può ricorrere alla strategia “Chessboard” che consiste nel dividere l'area da consolidare in piccole celle; si utilizza quindi la strategia “Meander” per scansionare ciascuna sottosezione. Questo ridimensionamento modifica la dinamica termica e limita le disomogeneità della temperatura. Nel caso in cui sia vantaggioso utilizzare diversi parametri di processo all'interno di un singolo strato è possibile utilizzare la strategia “Hull and Core”. In questo caso il campione è diviso in due aree e per ciascuna di queste è possibile impostare diversi parametri. Infine è possibile ricorrere ad un approccio denominato pre-sinterizzazione. Il processo consiste nello scansionare il singolo layer due volte. La prima esposizione viene fatta con una potenza del laser inferiore rispetto alla seconda allo scopo di sinterizzare lo strato di polvere. La seconda esposizione determina invece la fusione delle polveri. Per la lega AlSi10Mg, Aboulkhair et al. [18] hanno raggiunto valori massimi di densità relativa applicando quest'ultima strategia.

### 1.4.6 Influenza dell'hatch angle

Con il termine “hatch angle” si intende l'angolo che intercorre tra la direzione di scansione di due layer consecutivi come mostrato in figura 1.20.



**Figura 1.20:** Hatch angle [22].

La modifica dell'hatch angle può influenzare la densità, la finitura superficiale e le proprietà meccaniche del componente. Al variare dell'angolo di rotazione varia infatti il numero  $N$  di layer dopo il quale la direzione dei vettori di scansione eguaglia quella del primo strato. Ad esempio utilizzando un hatch angle pari a  $90^\circ$  si ha che  $N=4$ . Il componente così prodotto presenta anisotropia delle proprietà meccaniche. Al contrario, è stato osservato in alcuni studi come un angolo di rotazione di  $67^\circ$  permetta di ridurre l'anisotropia del pezzo, il numero di difetti e la rugosità superficiale grazie all'aumento di  $N$ . Alcuni ricercatori hanno inoltre studiato la resistenza a trazione dell'acciaio inossidabile 304 prodotto mediante SLM, usando angoli di rotazione di  $90^\circ$ ,  $105^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $135^\circ$  e  $150^\circ$  e mantenendo costanti gli altri parametri di processo. Dai risultati ottenuti si ha che i campioni fabbricati con hatch angle pari a  $105^\circ$ , che massimizza il valore di  $N$ , presentano prestazioni meccaniche superiori rispetto a quelli ottenuti con angoli di rotazione differenti. È stata quindi trovata una correlazione tra  $N$  e le proprietà meccaniche del materiale. All'aumentare del numero di strati  $N$  le proprietà meccaniche aumentano e le caratteristiche di anisotropia diminuiscono [22].

#### 1.4.7 Influenza della direzione di crescita

Un altro fattore influente e profondamente studiato è la direzione di crescita del componente, definita come l'angolo che intercorre tra l'asse longitudinale del provino e l'asse verticale. Dal punto di vista del tempo di produzione sarebbe preferibile scegliere la direzione di crescita nella quale il pezzo presenta un'altezza inferiore. Questo comporta infatti un minor numero di strati e quindi una più rapida fabbricazione. Nonostante ciò è opportuno sottolineare che l'orientazione del pezzo può modificare l'evoluzione microstrutturale del materiale e può introdurre anisotropia e difetti. Provini cresciuti in direzioni diverse possono quindi presentare differenti proprietà meccaniche. Tali differenze sono riconducibili all'orientazione dei grani ed alla presenza di microvuoti tra i grani. Il processo SLM porta alla formazione di grani allungati nella direzione del gradiente termico; campioni costruiti con una diversa orientazione presentano pertanto grani allungati orientati diversamente e quindi proprietà meccaniche differenti [22]. Ad esempio Tradowsky et al. [23] hanno investigato le caratteristiche meccaniche di provini in lega AlSi10Mg prodotti mediante Selective Laser Melting. Questi hanno constatato che campioni cresciuti in direzione XY presentano una resistenza del 25% superiore rispetto a provini cresciuti in direzione Z. Tale differenza è stata attribuita alla presenza di vuoti di forma irregolare ed allungata e alla loro orientazione. Nei primi i vuoti sono principalmente orientati

parallelamente alla direzione di applicazione del carico di trazione, mentre nei provini verticali i vuoti sono orientati in direzione perpendicolare a quella di applicazione del carico riducendo quindi la sezione resistente e il carico di rottura.

#### *1.4.8 Influenza dell'atmosfera di processo*

L'atmosfera di processo utilizzata durante la fabbricazione di parti metalliche tramite SLM è un altro fattore che influenza il tipo e la quantità di difetti all'interno del componente nonché il suo comportamento meccanico. Le polveri metalliche sono particolarmente sensibili all'ossidazione; la presenza di uno strato di ossido determina un aumento dell'angolo di bagnabilità tra il metallo fuso e lo strato solidificato sottostante favorendo il fenomeno del balling. L'uso di un'atmosfera controllata durante la lavorazione SLM di leghe metalliche è quindi necessaria al fine di impedire reazioni indesiderate [16].

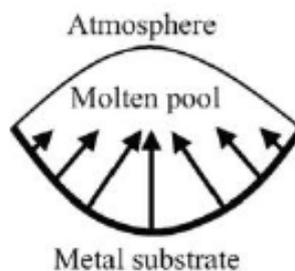
#### *1.4.9 Influenza del tipo di laser*

Il tipo di laser impiegato nel processo SLM influenza il comportamento delle particelle durante l'elaborazione. La densità di energia applicata e l'assorbanza delle polveri determinano infatti la dimensione del melt pool. I laser più comunemente utilizzati sono il laser CO<sub>2</sub> e Nd:YAG. Il primo emette radiazioni nel campo dell'infrarosso con lunghezza d'onda compresa tra 9,0 e 11,0 μm; 10,6 μm è la lunghezza d'onda più utilizzata nella produzione additiva. Il laser CO<sub>2</sub> viene largamente impiegato in quanto possiede alta efficienza, elevata potenza (0,1-20 kW), basso costo ed affidabilità. Il laser Nd:YAG è invece un laser allo stato solido che emette radiazioni nel vicino infrarosso (NIR) aventi lunghezza d'onda di 1064 nm. In questo caso il fascio di luce può essere trasportato attraverso fibre ottiche flessibili rendendo il sistema più semplice da controllare; questo è il principale vantaggio del laser Nd:YAG rispetto al precedente. Attualmente viene sempre più utilizzato il laser Yb-fiber in cui il mezzo attivo è una fibra ottica drogata con itterbio. La radiazione emessa ha lunghezza d'onda compresa tra 1030 e 1070 nm. Questo sta progressivamente sostituendo il laser Nd:YAG grazie alla maggiore potenza media, all'elevata stabilità del sistema e ai bassi costi di manutenzione. Nel processo SLM i laser Nd:YAG e Yb fiber sono preferiti in quanto forniscono una radiazione con lunghezza d'onda inferiore rispetto al laser CO<sub>2</sub>. L'assorbanza delle polveri di materiali metallici aumenta infatti con la diminuzione della lunghezza d'onda; questo determina quindi una minore densità di energia richiesta [24].

### **1.5 Teoria della di solidificazione in SLM**

Il meccanismo di solidificazione che caratterizza il processo Selective Laser Melting è paragonabile a quello che si osserva nella saldatura per fusione. I due processi si differenziano per il fatto che nella saldatura per fusione il metallo base e il metallo di apporto possono avere composizione simile ma non necessariamente uguale, mentre nel processo SLM lo strato sottostante e il nuovo strato di polvere metallica che deve essere fuso possiedono la stessa composizione. Affinché si abbia una buona saldatura è necessario che

si verifichi una parziale rifusione del materiale di base; analogamente nel processo SLM l'energia del laser determina una parziale rifusione dello strato sottostante al fine di garantire un buon legame metallurgico. Sia nella saldatura per fusione che nel processo SLM si ha una barriera nulla alla nucleazione e la solidificazione avviene spontaneamente tramite crescita epitassiale. La crescita avviene quindi per arrangiamento degli atomi in fase liquida sul substrato cristallino esistente. Una volta iniziato il processo di solidificazione all'interfaccia solido-liquido, la crescita continua verso il centro della piscina di fusione secondo due criteri. Il solido cresce nella direzione del gradiente termico, ossia in direzione perpendicolare all'interfaccia S/L come mostrato in figura 1.21. Inoltre la crescita avviene nella direzione cristallografica in cui questa risulta più semplice. Questo processo è detto crescita preferenziale [16].



**Figura 1.21:** Solidificazione del melt pool durante il processo SLM [22].

Il tipo di microstruttura che si ottiene in seguito all'elaborazione tramite processo SLM varia però in funzione della densità di energia del laser e della durata dell'interazione tra polvere metallica e fascio laser; questi fattori modificano infatti la geometria della piscina di metallo fuso. Il gradiente di temperatura che caratterizza il processo è dato da  $G = dT/dx$ , la velocità di solidificazione è definita come  $R=dx/dt$ , mentre la velocità di raffreddamento è data da  $dT/dt = G \cdot R$ . È stato osservato che un incremento del rapporto tra il gradiente di temperatura e la velocità di solidificazione ( $G/R$ ) determina una variazione del regime di solidificazione da dendritico a cellulare e infine a planare. Una elevata velocità di raffreddamento promuove invece la formazione di grani di piccole dimensioni. I parametri  $G/R$  e  $G \cdot R$  controllano quindi il tipo di microstruttura e la dimensione dei grani rispettivamente. La microstruttura può essere pertanto modificata andando a variare i parametri di processo. Una bassa velocità di scanning e un'elevata potenza del laser determinano un'elevata densità di energia e del tempo di interazione tra laser e materiale; in queste condizioni il liquido necessita di maggior tempo per iniziare a solidificare; questo induce un abbassamento della velocità di raffreddamento e la formazione di una struttura grossolana. Al contrario, una bassa potenza del laser e una elevata velocità di scanning inibiscono la crescita del grano.

La velocità di raffreddamento influenza inoltre la distanza tra le dendriti in base all'equazione (1.7):

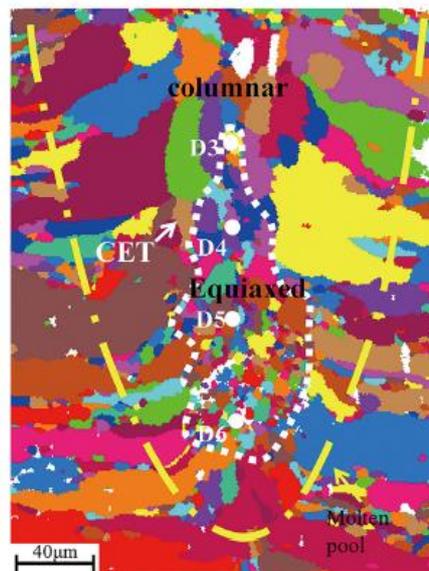
$$\lambda = c \cdot t^n \tag{1.7}$$

dove  $c$  e  $n$  sono costanti caratteristiche del materiale e  $t$  è il tempo di solidificazione. Secondo l'equazione (1.7) la distanza tra le braccia delle dendriti diminuisce al crescere della velocità di raffreddamento [25].

La distribuzione dell'intensità del laser è di tipo gaussiano ed è matematicamente definita dall'equazione (1.8) [26]:

$$q = \frac{2AP}{\pi R^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{R^2}\right) \quad (1.8)$$

dove  $P$  è la potenza del laser,  $R$  è il raggio del laser a cui la densità di energia si riduce ad  $1/e^2$  rispetto al centro dello spot del laser,  $r$  è la distanza radiale da un punto sulla superficie del letto di polvere al centro dello spot del laser e  $A$  è l'assorbanza del materiale. A causa di questa distribuzione il gradiente di temperatura e la velocità di raffreddamento sono diverse in regioni differenti della piscina di metallo liquido. Di conseguenza la microstruttura sarà caratterizzata da grani aventi una morfologia diversa. In figura 1.22 si osserva come la zona centrale della piscina di metallo fuso sia caratterizzata da una struttura equiassica dovuta ad un maggior cooling rate, mentre le zone esterne possiedono una struttura colonnare dovuta ad una minore velocità di raffreddamento.



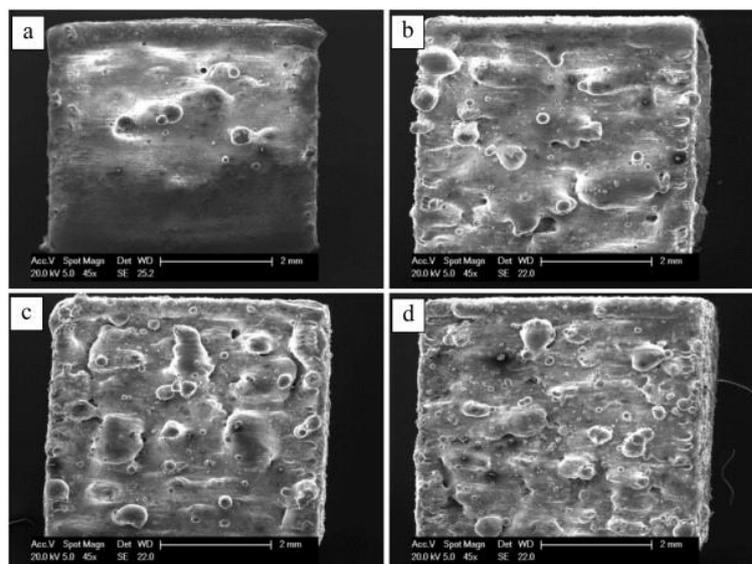
**Figura 1.22:** Tipica microstruttura di una lega processata tramite SLM [25].

## 1.6 Difetti metallurgici in SLM

Il processo SLM richiede l'ottimizzazione di un numero significativo di parametri di processo. L'uso di parametri inappropriati può infatti causare la formazione di difetti che incidono negativamente sulle proprietà del componente finale. Tra i principali difetti vi sono il balling, le porosità, la presenza di stress residui, la formazione di ossidi e la perdita di elementi leganti. In questa sezione viene spiegato il meccanismo di formazione di tali difetti, i principali fattori che lo influenzano e le possibili misure correttive.

### 1.6.1 Balling

Il balling è un fenomeno caratteristico del processo SLM in cui il metallo fuso forma delle gocce sferoidali. Generalmente tale fenomeno può essere attribuito alla scarsa bagnabilità tra metallo liquido e strato solido sottostante. Il fenomeno del balling si traduce in una superficie rugosa accompagnata da un numero elevato di pori che riduce la densità e la qualità delle parti. In alcuni casi il balling può aggravarsi con l'aggiunta degli strati successivi e può bloccare il meccanismo di distribuzione delle polveri con conseguente danneggiamento del recoater. La presenza di un film di ossido amplifica il fenomeno del balling in quanto questi non sono bagnati dal metallo liquido. Il balling potrebbe essere ridotto significativamente mantenendo il livello di ossigeno al di sotto dello 0,1% e applicando un laser con elevata potenza e bassa velocità di scansione. Il melt pool può essere infatti suddiviso in due zone; la parte superiore costituita dalla polvere fusa e la parte inferiore costituita dal materiale fuso del substrato. L'interfaccia liquido-gas della parte superiore tende a promuovere il fenomeno del balling, mentre la parte inferiore tende ad ostacolarlo. Un'alta densità di energia garantisce una maggiore profondità di penetrazione formando una sufficiente quantità di metallo liquido e riducendo quindi il fenomeno del balling. Inoltre una temperatura elevata determina una bassa viscosità e una buona fluidità del metallo liquido, aumentando così la bagnabilità del substrato da parte del metallo fuso. Tuttavia, se l'energia del laser è troppo elevata, si può avere deformazione delle parti a causa dell'insorgenza di tensioni residue. Inoltre un'elevata temperatura può causare la vaporizzazione del materiale. Altre strategie per ridurre il problema del balling consistono nel preriscaldamento del substrato, allo scopo di incrementare la bagnabilità, e nella doppia scansione del singolo strato di polvere. Quest'ultima determina però un aumento del tempo di produzione [25]. In alcuni studi [18] è stato osservato che il fenomeno del balling aumenta al crescere della velocità di scansione come si osserva in figura 1.23. L'alta velocità favorisce infatti l'instabilità del melt pool con conseguente formazione di gocce in superficie.



**Figura 1.23:** Aumento del fenomeno del balling con la velocità di scansione: (a) 250 mm/s, (b) 500 mm/s, (c) 750 mm/s, (d) 1000 mm/s [18].

### *1.6.2 Porosità*

I pori nelle parti prodotte mediante SLM possono essere suddivisi in tre tipi; pori dovuti ad una insufficiente o incompleta fusione, pori dovuti alla presenza di gas intrappolati, pori dovuti a ritiro volumetrico. Le porosità causate da insufficiente/incompleta fusione hanno forma irregolare ed allungata e si collocano generalmente all'interfaccia tra gli strati. Queste sono attribuibili ad una insufficiente densità di energia del laser che causa incompleta rifusione dello strato sottostante. In questo caso il numero di pori è quindi fortemente influenzato dai parametri di elaborazione come la potenza del laser, lo spessore del singolo strato, la velocità di scansione e la spaziatura tra le tracce. La porosità può inoltre formarsi in seguito ad intrappolamento di gas dovuto a moto turbolento del metallo liquido. Il gas intrappolato può derivare dal gas di protezione presente nella camera di processo, dal vapore metallico formatosi in seguito all'irraggiamento del materiale o da una combinazione di entrambi. Infine la porosità da ritiro si verifica durante la solidificazione come conseguenza di una inadeguata alimentazione del metallo fuso. Le strategie utilizzate per la diminuzione del fenomeno del balling, quali aggiustamento dei parametri di processo, preriscaldamento del substrato e rifusione possono essere anche impiegate per ridurre il problema delle porosità. Per le leghe di alluminio l'assorbimento di acqua da parte delle polveri è elevato e la solubilità dell'idrogeno in fase solida e in fase liquida è differente. Le polveri devono essere quindi essiccate per evitare porosità da idrogeno durante la rapida solidificazione [25].

### *1.6.3 Stress residui*

Il processo SLM è accompagnato da elevati livelli di stress residuo derivanti dal gradiente di temperatura che caratterizza la piscina di metallo fuso, dovuto alla distribuzione gaussiana dell'energia del laser, e dalla rapida velocità di raffreddamento. Gli stress residui possono provocare formazione di cricche, delaminazione e distorsione del pezzo; le proprietà meccaniche di parti prodotte tramite SLM sono quindi fortemente influenzate dal livello di tensione residua. Nelle leghe di alluminio tale fenomeno è aggravato dalla loro elevata conducibilità termica, dell'alto coefficiente di espansione termica e dell'ampio intervallo di temperatura di solidificazione. Le tensioni che si originano durante il processo Selective Laser Melting possono essere suddivise in tensioni termiche e tensioni strutturali. Le prime sono dovute ad una distribuzione disomogenea del calore che risulta in una diversa espansione termica, mentre le seconde sono dovute a trasformazioni di fase; il materiale subirà espansioni e contrazioni di volume diverse a seconda del volume specifico delle singole fasi. Lo stress termico rappresenta la prima causa di rottura in parti prodotte tramite SLM. Per ridurre tali problemi è necessario che la fase liquida formatasi a seguito dell'irraggiamento sia sufficiente a garantire un completo riempimento delle cricche generatesi a seguito delle differenti variazioni di volume. Il preriscaldamento del letto di polveri rappresenta una strategia utile per ridurre gli stress residui in quanto determina una diminuzione della velocità di raffreddamento. Un eccessivo cooling rate provoca infatti un incremento della tensione residua a causa dell'elevato gradiente di temperatura e riduce inoltre il tempo a disposizione del metallo liquido per il riempimento delle cricche [25].

### 1.6.4 Ossidazione

Le inclusioni di ossido presenti in parti prodotte tramite SLM derivano principalmente da due fonti; la parziale ossidazione delle polveri di partenza e l'ossigeno intrappolato dal flusso turbolento della piscina di metallo fuso. Infatti, nonostante le parti siano elaborate in atmosfera inerte, c'è ancora lo 0,1% di ossigeno all'interno della camera di processo a causa dell'aria intrappolata negli spazi vuoti tra le particelle. La presenza di ossigeno in polveri di lega di alluminio porta alla formazione di  $Al_2O_3$ . L'allumina ostacola la fusione delle polveri, promuove il fenomeno del balling e riduce il legame metallurgico tra gli strati con conseguente riduzione della densità del componente finale. La presenza di elementi quali Mg o Si in leghe di alluminio può cambiare la natura del film di ossido. In particolare Mg promuove la formazione dello spinello  $MgAl_2O_4$  e il silicio la formazione di mullite  $Al_2O_3SiO_2$ . I film di ossido possono formarsi su tutti i lati del melt pool. Il film sulla superficie superiore tende ad evaporare, mentre il film di ossido sulla superficie inferiore della piscina fusa è rotto dall'azione del flusso di Marangoni. Il flusso di Marangoni è causato dal gradiente termico presente nel melt pool; questo induce un gradiente di tensione superficiale del liquido con conseguente scorrimento del liquido più caldo su quello più freddo. L'intensità del flusso di Marangoni è data dall'equazione (1.9) [19]:

$$M_a = \frac{d\sigma}{dT} \frac{l_0 \Delta T}{\mu \alpha} \quad (1.9)$$

in cui  $\Delta T$  è il gradiente di temperatura,  $l_0$  è la lunghezza del melt pool e  $\alpha$  è la diffusività termica. Il modo in cui il flusso di Marangoni influenza il flusso di metallo liquido e la forma della piscina di fusione dipende dal modo in cui la tensione superficiale varia con la temperatura. Nelle leghe di alluminio la vaporizzazione del film di ossido sulla superficie esterna aumenta la tensione superficiale al centro rispetto ai lati; questo, combinato all'effetto del profilo di temperatura, produce un flusso turbolento che rompe il film di ossido alla base della piscina di fusione, mentre quelli sui lati vengono trattenuti. L'esistenza di questi film di ossido riduce la bagnabilità del substrato da parte del metallo liquido e favorisce la formazione di pori chiusi o semichiusi all'interno dei quali vengono intrappolate alcune particelle di polvere non fuse. Per ridurre l'ossidazione in SLM è necessario che la pressione parziale di ossigeno sia sufficientemente bassa e che la polvere di metallo sia pulita e asciutta. Infatti, sotto l'azione del laser, l'umidità sulla superficie della polvere può essere decomposta in  $H_2$ , che produce porosità da idrogeno, e ossigeno che combinato con gli elementi in lega forma ossidi. Infine i parametri di processo devono essere ottimizzati in modo tale da produrre un flusso di Marangoni in grado di rompere il film di ossido alla base del melt pool [25].

### 1.6.5 Perdita di elementi

Nella produzione mediante tecnologia SLM si può osservare perdita di elementi leganti che determina una variazione della composizione della lega rispetto a quella di partenza riducendo così le prestazioni del materiale. In particolare l'elevata densità di energia impiegata nei processi laser può causare l'evaporazione selettiva di elementi aventi una bassa temperatura di fusione; questi tendono infatti ad avere una tensione di vapore di equilibrio

maggiore rispetto al componente principale della lega. Combinando quindi una moderata potenza del laser con una elevata velocità di scansione si riduce la densità di energia del laser evitando l'evaporazione di tali elementi [25]. Nella lega AlSi10Mg l'evaporazione dovuta ad alte temperature può provocare la perdita di magnesio con conseguente riduzione della durezza del materiale. Pei et al. [19] hanno studiato l'influenza della perdita di magnesio sulla nano durezza del melt pool. Questi hanno osservato che in direzione orizzontale la nano durezza aumenta dal centro spostandosi verso i lati. Questo implica che il tasso di perdita di magnesio cresce con la temperatura.

## 1.7 Metodi di produzione delle polveri metalliche

La produzione di polveri metalliche per Additive Manufacturing consiste generalmente in tre fasi. Il primo stadio riguarda l'estrazione del minerale per l'ottenimento di un prodotto metallico puro o legato (lingotto, billetta o filo) adatto alla produzione di polveri, la seconda fase consiste nell'ottenimento delle polveri, mentre l'ultimo step riguarda la classificazione e la validazione del prodotto. In generale le tecniche di produzione delle polveri possono essere classificate come segue:

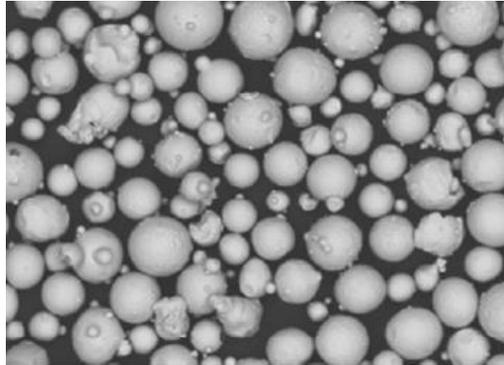
- **Metodi meccanici**
  - Disintegrazione senza cambiamento di fase: comminazione
  - Disintegrazione con cambiamento di fase: tecniche di atomizzazione
- **Metodi chimici e elettrochimici**
  - Riduzione chimica
  - Riduzione elettrolitica

Differenti processi di produzione risultano in diverse proprietà delle particelle, come differente morfologia, dimensione e composizione chimica. Il processo di atomizzazione è la tecnologia più diffusa per la produzione di polveri metalliche per Additive Manufacturing grazie alle proprietà geometriche delle particelle che questo produce.

### 1.7.1 Gas atomizzazione

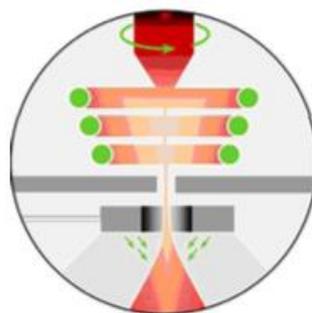
Il processo maggiormente utilizzato per la produzione di polveri per Additive Manufacturing è la gas atomizzazione. Tale processo prevede l'utilizzo di forni ad induzione sotto vuoto (VIM) al fine di controllare il contenuto di elementi interstiziali. Tale accorgimento risulta necessario soprattutto per polveri destinate ad applicazioni speciali, come quelle nel settore aerospaziale. Il forno VIM viene installato direttamente al di sopra della camera di atomizzazione in modo tale che il metallo liquido fluisca nell'atomizzatore dal forno piuttosto che da una panierina. Il flusso di metallo liquido viene quindi disperso sotto forma di particelle tramite l'utilizzo di getti di gas ad alta pressione. Si utilizza un gas inerte come azoto o argon per ridurre il rischio di ossidazione e contaminazione del metallo. A causa della minore capacità termica del gas (rispetto all'acqua utilizzata in altri processi di atomizzazione), le goccioline metalliche hanno un tempo di solidificazione maggiore che si traduce in particelle di forma sferica come si osserva dall'immagine SEM di figura 1.24. Il principale svantaggio è rappresentato dalla formazione di particelle satelliti a causa del gas

all'interno della camera di atomizzazione che favorisce lo scontro tra particelle fini e particelle grossolane ancora parzialmente fuse. Sebbene gli elementi interstiziali possano essere ben controllati nel processo di gas atomizzazione, sussistono ancora potenziali rischi di contaminazione. Il maggiore è rappresentato dai materiali refrattari che possono provenire dai crogioli ceramici e dagli ugelli usati [27].



**Figura 1.24:** Polveri prodotte tramite gas atomizzazione [27].

Una soluzione a questo è l'utilizzo del processo EIGA. Come rappresentato in figura 1.25 la materia prima, che si presenta sotto forma di barra, ruota e raggiunge il punto di fusione grazie ad una bobina ad induzione. Il film di metallo fuso scorre verso il basso e entra quindi nella camera di atomizzazione dove viene investito da gas ad alta pressione. Ciò impedisce ogni tipo di contatto tra il materiale e il crogiolo o l'elettrodo durante il processo minimizzando così il rischio di contaminazione. Questo metodo viene usato principalmente per produrre polveri di leghe reattive come il titanio [27].

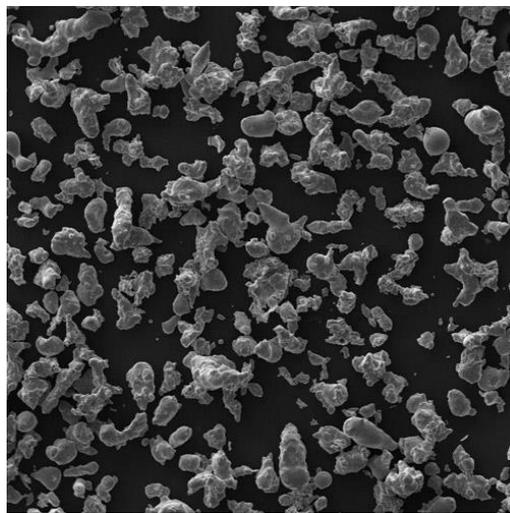


**Figura 1.25:** Processo EIGA [27].

### *1.7.2 Atomizzazione in acqua*

Il processo di atomizzazione in acqua è simile alla gas atomizzazione con la differenza che utilizza getti d'acqua ad alta pressione come mezzo disperdente. Questo metodo è caratterizzato da un costo inferiore rispetto agli altri processi, ma produce polveri aventi una ridotta purezza a causa di fenomeni di ossidazione. Di conseguenza l'atomizzazione in acqua viene principalmente usata per la produzione di polveri di metalli non altamente reattivi. Il processo prevede innanzitutto la fusione del materiale di partenza; il metallo fuso viene

quindi trasferito all'interno di una panierina che ha la funzione di regolare il flusso di metallo liquido all'interno dell'atomizzatore. Il metallo fuso viene infine investito da getti d'acqua ad alta pressione che ne determinano la dispersione sotto forma di particelle. La polvere così ottenuta viene raccolta sul fondo dell'atomizzatore e poi sottoposta a successivi passaggi quali essiccazione e trattamento termico in atmosfera riducente che hanno lo scopo di asciugare le particelle, minimizzare le tensioni residue e ridurre lo strato di ossido formatosi. A causa dell'elevata velocità di raffreddamento le particelle prodotte hanno una forma irregolare (figura 1.26) e sono quindi caratterizzate da scarsa packing-ability e flow-ability. Polveri così ottenute vengono principalmente usate nei processi di Press & Sinter, dove la geometria irregolare favorisce l'interblocco meccanico conferendo una maggiore resistenza meccanica al verde, invece che nell'Additive Manufacturing [27].

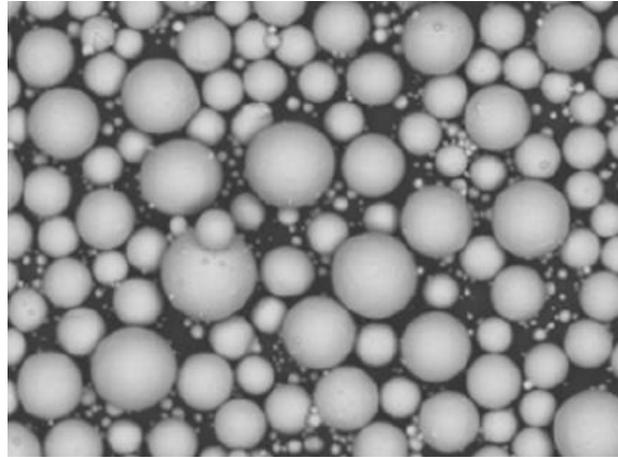


**Figura 1.26:** Polveri prodotte tramite atomizzazione in acqua.

### *1.7.3 Plasma atomizzazione*

Il processo di plasma atomizzazione è stato sviluppato per produrre polveri ad elevata purezza di metalli e leghe metalliche reattive con alto punto di fusione come titanio, zirconio e tantalio. Questo processo permette inoltre l'ottenimento di particelle con geometria altamente sferica e basso contenuto di ossigeno come si osserva in figura 1.27. Il materiale di partenza è rappresentato da un filo o da una barra metallica che viene alimentato all'interno della camera di atomizzazione dove viene simultaneamente fuso da una torcia al plasma e disperso sotto forma di particelle dai gas caldi del plasma. Il reattore è progettato in modo che le particelle possano raffreddarsi fino a una temperatura relativamente bassa prima di raggiungere il fondo del reattore. Pertanto il metallo caldo (reattivo) non entra mai in contatto con le superfici solide del sistema garantendo l'altissima purezza delle polveri. Inoltre, essendo un processo che non utilizza elettrodi, non ci sono parti soggette ad erosione e questo previene l'insorgere di problemi associati alla contaminazione delle polveri. Questa tecnologia permette di produrre in continuo ed è possibile operare con una vasta gamma di gas e a varie pressioni operative creando un'atmosfera inerte, riducente o ossidante a seconda delle necessità. La polvere prodotta ha una distribuzione granulometrica che varia tipicamente

da 0 a 200  $\mu\text{m}$  ed è possibile trattare materiali molto diversi come acciai inossidabili, leghe di titanio, leghe di alluminio e superleghe di nichel [28].



**Figura 1.27:** Polveri prodotte tramite plasma atomizzazione [27].

#### *1.7.4 Atomizzazione centrifuga*

L'atomizzazione centrifuga sfrutta la forza centrifuga per disperdere il metallo sotto forma di particelle. Un esempio di tale processo è il Rotating Electrode Process (REP) in cui un elettrodo metallico viene ruotato ad alta velocità e l'estremità libera viene fusa da un arco elettrico tra l'elettrodo di metallo e quello di tungsteno. Quando è invece coinvolto un arco al plasma si parla di Plasma Rotating Electrode Process (PREP). Tale processo è una variante della plasma atomizzazione in cui un arco al plasma viene utilizzato per fondere l'estremità di una barra rotante di materiale metallico all'interno di una camera di atomizzazione. Le forze centrifughe allontanano dalla barra il metallo fuso che solidifica sotto forma di particelle sferiche. Questo metodo viene usato per produrre polveri di metalli di elevata purezza. Le particelle di polvere prodotte tramite atomizzazione centrifuga hanno una forma sferica con superfici lisce e di alta qualità. La distribuzione granulometrica è compresa tra 50 e 400  $\mu\text{m}$ . Un importante svantaggio di tali processi è la limitazione nella velocità di rotazione, che limita la taglia media minima a circa 50-150  $\mu\text{m}$ . Inoltre la produttività è bassa e il consumo di energia è elevato rispetto ad altri processi di atomizzazione [29].

#### *1.7.5 Sferoidizzazione al plasma*

La sferoidizzazione al plasma non è un metodo di produzione di polveri, bensì un processo che utilizza un plasma ad alta energia per trasformare polveri agglomerate o angolari, prodotte tramite metodi tradizionali di frantumazione, in polveri sferiche. Il materiale di partenza viene introdotto nella camera di atomizzazione dall'alto e il plasma viene usato per riscaldare le particelle fino al raggiungimento del punto di fusione del materiale; la tensione superficiale del liquido consente quindi ad ogni particella di assumere una forma perfettamente sferica. Nel caso della sferoidizzazione al plasma la distribuzione granulometrica della materia prima deve corrispondere a quella della polvere che si vuole

ottenere; questa tecnologia preserva infatti l'integrità del materiale e, di conseguenza, non modifica la distribuzione granulometrica delle particelle. La polvere così ottenuta è completamente densa e altamente sferica. Tale processo riduce quindi la porosità interna, migliora la flow-ability, la densità apparente e la purezza [29].

## 1.8 Materiali metallici per SLM e loro applicazioni

Rispetto ai processi di fabbricazione sottrattiva le tecniche di Additive Manufacturing sono particolarmente adatte per la produzione di parti con geometrie complesse e piccole dimensioni e per bassi volumi di produzione. Queste trovano applicazione principalmente nei settori aerospaziale, automotive, biomedicale e dell'energia. Tra i materiali utilizzati nel processo Selective Laser Melting vi sono [30]:

- **Acciaio e leghe ferrose.** L'acciaio è il materiale maggiormente utilizzato nel campo dell'ingegneria. La maggior parte delle pubblicazioni su leghe ferrose per processo SLM riguardano l'acciaio inossidabile 316L. Sono state inoltre studiate altre tipologie di leghe quali l'acciaio inossidabile 904L, l'acciaio AISI Maraging 300, gli acciai 15-5 PH e 17-4 PH e gli acciai per utensili H20 e X110CrMoVAI 8-2. Dato l'elevato costo di parti elaborate tramite SLM, questi materiali vengono principalmente usati in applicazioni ad elevato valore aggiunto quali settore medicale e industria automotive e aerospaziale. In quest'ultimo campo la possibilità di creare strutture cellulari ha permesso di conseguire un alleggerimento strutturale.
- **Leghe di titanio.** Quasi tutte le pubblicazioni su titanio per processo SLM riguardano il titanio commercialmente puro e la lega Ti6Al4V. Il titanio è un metallo altamente reattivo caratterizzato da una elevata temperatura di fusione; ciò rende difficile la produzione di componenti in lega di titanio tramite processi convenzionali, come il casting. Il processo SLM viene condotto utilizzando un'atmosfera di gas inerte, come l'argon, al fine di evitare l'ossidazione del metallo. Inoltre il rapido raffreddamento riduce la contaminazione da parte di elementi interstiziali, come idrogeno, carbonio e ossigeno. Altre leghe a base di titanio investigate per il processo SLM sono le leghe Ti-6Al-7Nb, Ti-24Nb-4Zr-8Sn, Ti-13Zr-Nb e Ti13Nb-13Zr. Grazie alla sua biocompatibilità il titanio e le sue leghe trovano principale applicazione nel campo biomedicale. Queste hanno infatti un'elevata resistenza specifica e un modulo elastico più vicino all'osso rispetto alle leghe Co-Cr e all'acciaio inossidabile. La lega Ti6Al4V viene anche usata nella produzione di pale di turbine per motori aeronautici.
- **Leghe di Nichel.** Le leghe a base di nichel sono il gruppo di metalli più studiati per il processo SLM dopo l'acciaio e le leghe di titanio. La maggior parte degli studi riguardano le leghe Inconel, una famiglia di superleghe tipicamente utilizzate in applicazioni ad alta temperatura. Altre leghe a base nichel studiate per il processo SLM sono Chromel, Hastelloy X, Nimonic 263, IN738LC, and MAR-M 247. Le superleghe di Nichel prodotte mediante SLM, come Inconel 718, vengono principalmente usate in applicazioni nel settore aerospaziale come la realizzazione di pale di turbine a gas. Queste possiedono infatti un'elevata resistenza alla

corrosione, resistenza meccanica ad alte temperature, ottima resistenza a fatica e all'usura che le rendono adatte a tali applicazioni.

- **Leghe di Alluminio.** Le leghe di alluminio vengono utilizzate principalmente nel settore aerospaziale ed automotive per la realizzazione di componenti aventi geometria complessa e basso peso. Attualmente le leghe più impiegate nel processo SLM sono la AlSi10Mg e la AlSi12. Queste presentano una composizione vicina all'eutettico che conferisce buona colabilità e saldabilità.
- **Leghe Cobalto-Cromo.** Le leghe cobalto-cromo si distinguono per la loro elevata durezza e per la resistenza alla corrosione. Grazie alla loro biocompatibilità queste vengono utilizzate in ambito medico e dentistico. In particolare vengono impiegate per la produzione di protesi dentarie, di ginocchio e di anca. La loro resistenza al calore le rende inoltre adatte per l'uso ad alte temperature. Poiché i componenti in lega Co-Cr sono molto duri, i processi di taglio risultano essere difficili. La tecnologia SLM rappresenta quindi un'opzione efficace per produrre rapidamente componenti in questa tipologia di lega.



# Capitolo 2

## Le leghe di Alluminio

Nel seguente capitolo vengono descritte le principali proprietà dell'alluminio e i suoi campi di applicazione nel settore automotive. Viene inoltre trattata la classificazione delle leghe di alluminio e le principali difficoltà che riguardano la loro elaborazione mediante il processo Selective Laser Melting. Viene quindi posta particolare attenzione alla lega AlSi10Mg SLM, oggetto di questa tesi, descrivendone la microstruttura e le proprietà meccaniche e confrontandole con quelle dell'analogica lega as-cast. Si illustra infine lo stato dell'arte relativo ai trattamenti termici per la lega in esame.

### 2.1 Le caratteristiche dell'alluminio

L'alluminio è un metallo non ferroso caratterizzato da una temperatura di fusione relativamente bassa ( $T_f \approx 660^\circ\text{C}$ ) e da una densità di circa  $2,7 \text{ g/cm}^3$ ; ciò comporta una notevole riduzione di peso rispetto alle leghe ferrose che presentano una densità pari a  $\sim 7,8 \text{ g/cm}^3$ . L'alluminio e le sue leghe possiedono una struttura cubica a facce centrate (FCC) che conferisce elevata duttilità facilitando quindi il processo di deformazione plastica. Esso mostra inoltre una buona conducibilità termica ed elettrica e un'ottima resistenza alla corrosione; l'esposizione all'aria determina infatti la formazione di un sottile strato di ossido che previene l'ulteriore corrosione del metallo. L'alluminio possiede però una scarsa resistenza meccanica che può essere incrementata tramite l'aggiunta di opportuni elementi leganti. L'introduzione di piccole quantità di tali elementi, come ad esempio rame, silicio e magnesio, influisce significativamente sulle proprietà del metallo consentendo l'ottenimento di leghe con ottime proprietà meccaniche, pur conservando le caratteristiche di leggerezza. Le leghe di alluminio possono essere classificate in leghe da deformazione plastica e leghe da fonderia. Queste possono essere ulteriormente suddivise in leghe trattabili termicamente e leghe non trattabili termicamente [31]. Nelle tabelle 2.1 e 2.2 si riporta la classificazione delle leghe di alluminio.

**Tabella 2.1:** Leghe da fonderia.

Nomenclatura leghe	Principali elementi in lega	
1XX.X	Al puro al 99,9%	<b>Non trattabili termicamente</b>
4XX.X	Al-Si	
5XX.X	Al-Mg	
2XX.X	Al-Cu	<b>Trattabili termicamente</b>
3XX.X	Al-Si-Cu/Al-Si-Mg	
7XX.X	Al-Zn	
8XX.X	Al-Sn	
9XX.X	Altri	

**Tabella 2.2:** Leghe da deformazione plastica.

<b>Nomenclatura leghe</b>	<b>Principali elementi in lega</b>	
1XXX	Al puro al 99,9%	<b>Non trattabili termicamente</b>
3XXX	Al-Mn	
4XXX	Al-Si	
5XXX	Al-Mg	
2XXX	Al-Cu	<b>Trattabili termicamente</b>
6XXX	Al-Si-Mg	
7XXX	Al-Zn	
8XXX	Altri	

La designazione delle leghe di alluminio prevede inoltre l'indicazione dello stato di fornitura tramite l'utilizzo di una sola lettera che identifica il tipo di lavorazione a cui è stato sottoposto il prodotto: F = grezzo di lavorazione, O = ricotto, H = incrudito, T = trattato termicamente. La designazione (T) può essere ulteriormente suddivisa come evidenziato in tabella 2.3.

**Tabella 2.3:** Designazione (T) delle leghe di alluminio.

T1	Tempra in aria e invecchiamento naturale
T2	Tempra in aria, incrudimento e invecchiamento naturale
T3	Tempra, incrudimento e invecchiamento naturale
T4	Tempra e invecchiamento naturale
T5	Tempra in aria e invecchiamento artificiale
T6	Tempra e invecchiamento artificiale
T7	Tempra e stabilizzazione
T8	Tempra, incrudimento e invecchiamento artificiale
T9	Tempra, invecchiamento artificiale e incrudimento
T10	Tempra, invecchiamento artificiale e incrudimento

## **2.2 Trattamenti termici per le leghe di alluminio**

Le leghe di alluminio possono essere sottoposte a trattamenti termici allo scopo di modificarne le proprietà. Le strutture ottenute a seguito di cicli termici presentano infatti caratteristiche diverse rispetto a quelle di partenza.

### *2.2.1 Ricottura*

La ricottura consiste nel riscaldamento ad una temperatura inferiore rispetto a quella di fusione del materiale, seguita da una permanenza opportuna alla temperatura prescelta e da un lento raffreddamento (generalmente in forno). Durante il trattamento di ricottura il materiale evolve verso una condizione di equilibrio termodinamico e strutturale e si ha

inoltre un rilassamento delle eventuali tensioni residue. La ricottura può essere eseguita sia su leghe di alluminio trattabili termicamente che non trattabili termicamente e a seconda del suo scopo viene condotta a temperature differenti.

### *2.2.2 Indurimento per precipitazione*

Le leghe trattabili termicamente possono essere rafforzate mediante indurimento per precipitazione. Tale trattamento prevede tre stadi; trattamento termico di solubilizzazione (SHT), tempra ed invecchiamento. Il trattamento di solubilizzazione viene condotto ad una temperatura  $T_s$  (temperatura di solubilizzazione) per un tempo sufficientemente lungo allo scopo di ottenere una soluzione solida omogenea. Il processo di tempra consiste in un brusco raffreddamento, in genere in acqua, fino a temperatura ambiente allo scopo di inibire i processi diffusivi. Ciò consente di ottenere a bassa temperatura una soluzione solida soprassatura in condizioni metastabili. Durante il trattamento di invecchiamento si ha infine la precipitazione di composti indurenti contenenti gli elementi leganti (inizialmente in soluzione solida), determinando così un rafforzamento della matrice. Alcune leghe di alluminio induriscono a temperatura ambiente (invecchiamento naturale), mentre altre vengono invecchiate artificialmente mediante riscaldamento ad una temperatura intermedia tra la temperatura ambiente e quella di solubilizzazione. Come si osserva in tabella 2.3 il trattamento di solubilizzazione, tempra ed invecchiamento naturale si indica con T4, mentre la designazione T6 fa riferimento ad un trattamento di solubilizzazione, tempra ed invecchiamento artificiale [31].

Le curve di invecchiamento, che riportano la durezza in funzione del tempo di invecchiamento, variano con la temperatura; questo indica che la velocità di precipitazione non è costante con la temperatura. La formazione dei precipitati avviene in un certo numero di stadi; il primo step consiste nella formazione di cluster di soluto che possiedono una struttura FCC analoga a quella dell'alluminio, ma sono più ricchi di elementi in lega. Queste aggregazioni, che prendono il nome di zone di Guinier-Preston I (GP I), sono di piccole dimensioni e non offrono significativa resistenza al movimento delle dislocazioni. In questa fase non si ha quindi un rilevante aumento di durezza. Il secondo stadio prevede la formazione delle zone di Guinier-Preston II (GP II). Queste possiedono una struttura FCC, ma hanno dimensioni maggiori rispetto alle precedenti generando un rafforzamento per distorsione reticolare. All'aumentare del tempo di invecchiamento si ha la formazione del precipitato semicoerente. Lo scopo principale del trattamento è giungere a questa tipologia di precipitato perché è quello che maggiormente rafforza la lega. Questo ha infatti la stessa stechiometria della fase di equilibrio, ma possiede una struttura cristallina coerente con la matrice che determina la massima distorsione del reticolo. Infine, dopo un ulteriore periodo di tempo, si forma il precipitato incoerente cui corrisponde un calo di durezza (overaging).

Quando una dislocazione lineare incontra nel suo movimento un precipitato coerente con la matrice, questa può superarlo per taglio o attraverso il meccanismo di Orowan. Si parla di meccanismo di Orowan quando la dislocazione incontra due particelle poste a distanza  $l$  e le supera generando una dislocazione ad anello che avvolge i precipitati e una dislocazione

rettilinea che prosegue il suo movimento oltre l'ostacolo. La tensione di taglio necessaria per avere by pass di Orowan è data dall'equazione (2.1):

$$\tau = \frac{2Gb}{l} \quad (2.1)$$

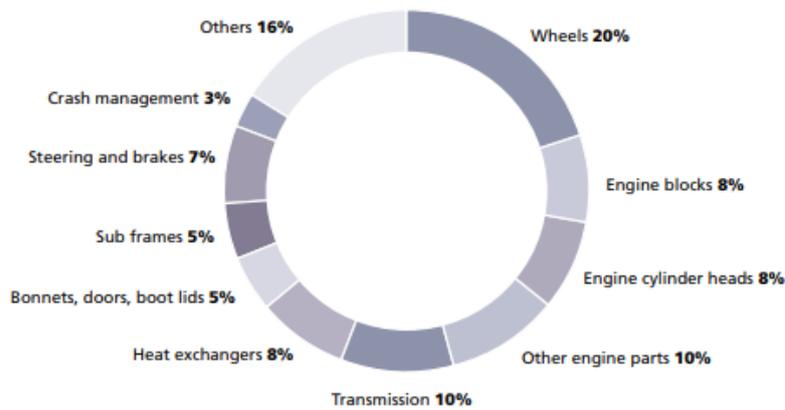
dove  $b$  è il modulo del vettore di Burgers e  $G$  il modulo di taglio. Si parla invece di meccanismo di taglio quando la dislocazione attraversa le particelle tagliandole. Detto  $r$  il raggio della particella, la tensione necessaria perché la dislocazione tagli il precipitato è data dall'equazione (2.2):

$$\tau \propto r^{\frac{1}{2}} \quad (2.2)$$

Per una data  $T$  di invecchiamento all'aumentare del tempo di permanenza in temperatura si ha un aumento della dimensione delle particelle coerenti e quindi della loro distanza media. Dalle equazioni (2.1) e (2.2) si desume che l'incremento di tensione  $\Delta\tau$  necessario perché le dislocazioni taglino i precipitati aumenta, mentre quello occorrente ad Orowan diminuisce. La curva che mostra l'incremento dello sforzo di taglio per il movimento della dislocazione in funzione del tempo di permanenza presenta quindi un massimo; di conseguenza le dislocazioni si muoveranno secondo il meccanismo che richiede lo sforzo minore [32].

### 2.3 Le leghe di alluminio nel settore automotive

Le leghe di alluminio sono tra i materiali metallici più utilizzati, dopo ferro e acciaio, e trovano principale applicazione nei settori aeronautico, aerospaziale ed automobilistico. Queste leghe permettono infatti di sostituire materiali quali ghisa e acciaio, tradizionalmente impiegati nel settore delle automobili, garantendo una riduzione del peso del veicolo e delle emissioni di gas inquinanti, elevate prestazioni e riciclabilità. L'alleggerimento strutturale permette inoltre di ridurre lo spazio di frenata assicurando un miglioramento degli standard di sicurezza del veicolo. L'alluminio possiede infine una maggior capacità di assorbimento di energia in caso di urti. Il primo impiego dell'alluminio nel settore automotive risale al 1897 per il carter del motore della Clark, una vettura a tre ruote. Questo è stato poi utilizzato per la trasmissione e per il cofano della Ford Model T e per i pannelli della carrozzeria della Rolls Royce "Silver Ghost" e della Duesenberg del 1930. A partire dagli anni '80 il suo utilizzo ha subito un progressivo aumento, come testimonia l'European Aluminum Association, secondo la quale il contenuto di alluminio in auto europee è quasi triplicato tra il 1990 e il 2012 passando da 50 kg a 140 kg. Per il futuro prossimo si prevede che tale quantità salirà a 160 kg. I principali campi di applicazione delle leghe di Al nel settore automotive sono riassunti in figura 2.1 [33].



**Figura 2.1:** Distribuzione dell'alluminio in auto europee [33].

## 2.4 Difficoltà legate all'uso di lega di alluminio nel processo SLM

Attualmente le parti in lega di alluminio vengono principalmente prodotte con metodi tradizionali quali colata, forgiatura ed estrusione. Questi processi sono caratterizzati da una bassa velocità di raffreddamento che porta alla formazione di una microstruttura più o meno grossolana e di un elevato grado di segregazione che riducono le proprietà meccaniche del componente. Negli ultimi anni le tecnologie di stampa 3D hanno però assunto un ruolo sempre più importante nella fabbricazione di componenti in alluminio per il settore automotive. Queste tecnologie non rappresentano più solo un mezzo per la prototipazione rapida, bensì uno strumento che permette di ottenere parti con geometria complessa e migliori performance meccaniche grazie alla microstruttura fine prodotta dal rapido raffreddamento. Nonostante i numerosi vantaggi, la produzione di componenti in lega di alluminio mediante processo SLM presenta però delle difficoltà [25]:

1. La tecnologia Selective Laser Melting richiede l'utilizzo di polveri caratterizzate da elevata capacità di scorrimento al fine di ottenere uno spessore dello strato uniforme. Le polveri di lega di alluminio presentano però una scarsa flow-ability che induce la formazione di agglomerati durante la fase di distribuzione del letto di polvere incidendo negativamente sulla qualità del componente finale.
2. L'alluminio è caratterizzato da una ridotta assorbanza del laser; si richiede quindi un'elevata densità di energia per fondere completamente il letto di polvere.
3. Le leghe di alluminio possiedono un'elevata conducibilità termica ( $273 \text{ W/mK}$ ), un alto coefficiente di espansione termica e un ampio intervallo di temperatura di solidificazione che aggravano il problema della formazione di stress residui durante l'elaborazione con possibili distorsioni e fessurazioni del pezzo.
4. L'alluminio possiede elevata reattività nei confronti dell'ossigeno. La presenza di film di ossido promuove la formazione di difetti metallurgici, come il fenomeno del balling. Si richiede quindi un controllo accurato della pressione parziale di ossigeno nella camera di processo.

5. Le polveri di lega di alluminio devono essere opportunamente essiccate prima del processo SLM. Queste possiedono infatti una forte tendenza all'assorbimento di umidità; le elevate densità di energia del laser possono provocare la dissociazione dell'acqua con formazione di porosità da idrogeno.
6. Le leghe di alluminio contengono spesso Mg o altri elementi volatili. Le elevate potenze del laser possono indurre l'evaporazione di questi elementi con conseguente fluttuazione della composizione della lega e variazione delle proprietà meccaniche.

## 2.5 La lega AlSi10Mg

La lega AlSi10Mg è una lega da fonderia trattabile termicamente. In figura 2.2 è rappresentato il diagramma di fase binario Al-Si. La composizione eutettica corrisponde all'11,7% in peso di silicio e ad una temperatura di 577°C. In condizioni di equilibrio termodinamico la solubilità del silicio in alluminio è pari all'1,65% alla temperatura eutettica; questa diminuisce poi progressivamente al diminuire della temperatura ed è pressoché nulla a temperatura ambiente. La lega AlSi10Mg è quindi una lega ipoeutettica che possiede caratteristiche composizionali che la rendono ideale per i processi di Additive Manufacturing. Questa ha infatti una composizione vicina all'eutettico che le conferisce una buona colabilità e un ristretto intervallo di temperatura di solidificazione. La presenza di silicio incrementa inoltre l'assorbimento dell'energia del laser, migliora la fluidità del metallo fuso aumentando la bagnabilità del substrato solido da parte del liquido e facilitando quindi il processo SLM. La lega AlSi10Mg contiene infine magnesio che permette la precipitazione di Mg<sub>2</sub>Si durante il trattamento termico, causando il rafforzamento della matrice [34].

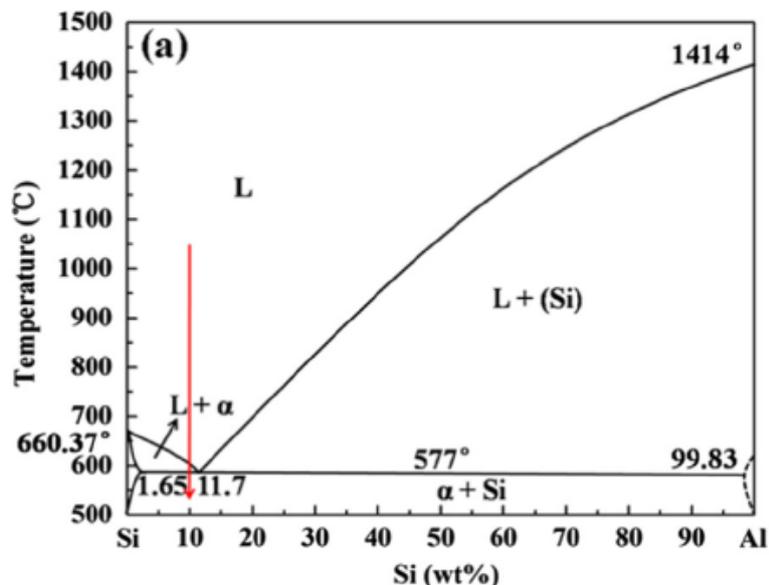
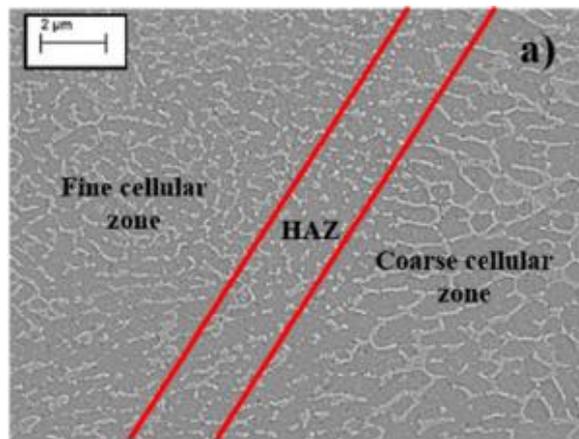


Figura 2.2: Diagramma di fase binario Al-Si [35].

### 2.5.1 Microstruttura e proprietà meccaniche di parti in AlSi10Mg prodotte mediante SLM

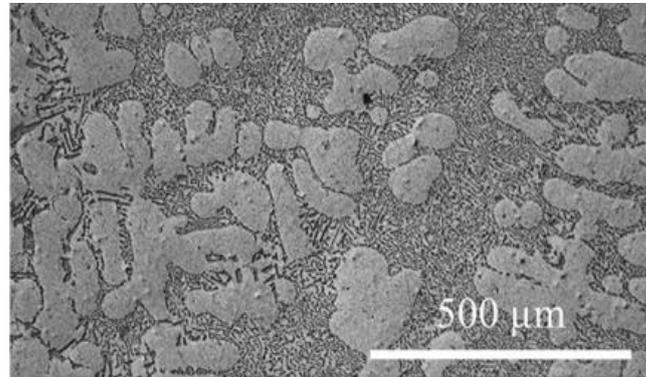
Come evidenziato in precedenza, il processo Selective Laser Melting determina la formazione di una microstruttura fine non ottenibile attraverso un processo di casting convenzionale. Ciò è legato alla piccola dimensione del melt pool che garantisce una rapida solidificazione inibendo l'accrescimento del grano. In figura 2.3 è rappresentata la tipica microstruttura di un componente in AlSi10Mg prodotto tramite SLM. Questa consiste in una struttura dendritico-cellulare costituita da una matrice di  $\alpha$ -Al circondata da un network di fase eutettica  $\alpha$ -Al + Si. In alcuni studi è stata inoltre osservata la presenza di Mg segregato a bordo delle celle di  $\alpha$ -Al. A causa della condizione di non equilibrio che si verifica durante il processo SLM, la quantità di silicio respinto nella fase liquida durante la solidificazione diminuisce estendendo la solubilità del Si nella matrice di Al a temperatura ambiente fino all'8%; si ha quindi una soluzione solida  $\alpha$  soprassatura. Osservando nel dettaglio la microstruttura è possibile identificare tre differenti regioni, "coarse cellular zone", "transition zone o heat-affected zone" e "fine cellular zone". A causa della distribuzione gaussiana dell'energia del laser la temperatura cambia all'interno della singola traccia di scansione; questa raggiunge il valore massimo nella zona centrale mentre diminuisce gradualmente spostandosi verso i bordi del melt pool. Le tre differenti regioni saranno dunque caratterizzate da una diversa storia termica. La "fine cellular zone" è situata al centro della piscina di fusione e possiede una dimensione media delle celle di 0,5-0,7 micron. La "coarse cellular zone", corrispondente al bordo del melt pool, possiede invece celle di dimensione compresa tra 2 e 4 micron. Si ha infine la zona termicamente alterata associata all'overlapping di tracce di scansione adiacenti e alla rifusione dello strato precedentemente depositato [34].



**Figura 2.3:** Microstruttura della lega AlSi10Mg prodotta mediante SLM [34].

Durante l'elaborazione di parti tramite Selective Laser Melting si raggiungono velocità di raffreddamento dell'ordine di  $10^6$ - $10^8$  °C/s. Queste sono molto più elevate rispetto a quelle raggiungibili nei processi tradizionali (meno di  $10^2$  °C/s); la microstruttura sopra descritta si differenzia quindi da quella della stessa lega prodotta tramite un processo di casting convenzionale (figura 2.4).

Quest'ultima consiste in una struttura grossolana costituita da dendriti di  $\alpha$ -Al circondate dall'eutettico  $\alpha$ -Al + Si avente struttura lamellare o fibrosa a seconda della velocità di raffreddamento. La distanza media tra le dendriti è di circa 70  $\mu\text{m}$ , mentre il silicio eutettico possiede una lunghezza di diversi  $\mu\text{m}$  e una larghezza di circa 1  $\mu\text{m}$  [36].



**Figura 2.4:** Microstruttura della lega AlSi10Mg prodotta mediante processo di casting [36].

La diversa microstruttura influenza le proprietà meccaniche del componente finale come illustrato in tabella 2.4.

**Tabella 2.4:** Proprietà meccaniche di parti in lega AlSi10Mg prodotte tramite SLM e casting.

Tipo di processo	Resistenza a rottura (MPa)	Allungamento %	Durezza (HV)	Rif.
AlSi10Mg SLM	330-455	1,5-7%	125-150	[25]
AlSi10Mg cast-alloys	300-317	2,5-3,5%	86	[34]

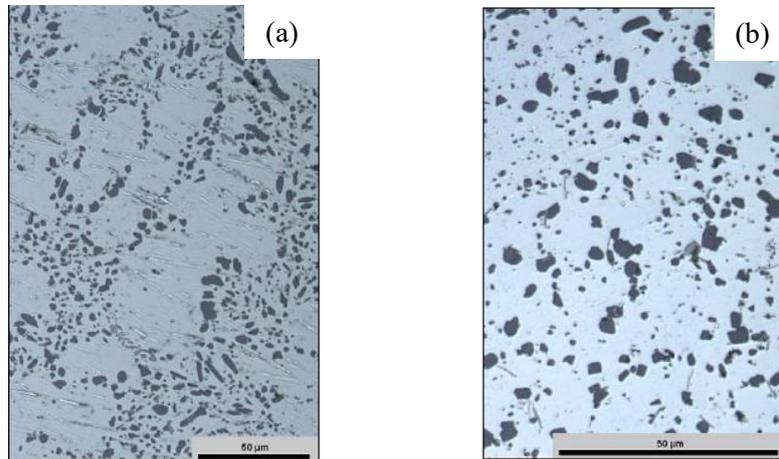
Tali differenze sono riconducibili all'affinamento del grano prodotto dal processo SLM. L'effetto della taglia del grano sulle proprietà meccaniche del componente è descritto dalla relazione di Hall-Patch (equazione 2.3):

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (2.3)$$

dove  $\sigma$  è la tensione di snervamento,  $\sigma_0$  è la resistenza del reticolo al moto delle dislocazioni,  $k$  è il coefficiente di Hall-Patch (tipico di ogni materiale) e  $d$  è il diametro medio del grano. Secondo la relazione di Hall-Patch il limite di snervamento del materiale aumenta al diminuire della dimensione media del grano. I bordi di grano costituiscono infatti un ostacolo al movimento delle dislocazioni poiché in corrispondenza di essi le dislocazioni vengono arrestate a causa della diversa orientazione del grano adiacente. Al diminuire della taglia dei grani si ha un incremento della densità dei bordi di grano che incide negativamente sulla facilità di scorrimento delle dislocazioni.

È stato evidenziato in alcuni studi [37] come il comportamento al trattamento termico della lega AlSi10Mg prodotta mediante SLM differisca da quello dell'analoga lega as-cast. Nel primo caso il trattamento termico T6 porta alla formazione di una microstruttura costituita

da particelle di Si uniformemente disperse nella matrice di alluminio; nel secondo caso si osservano invece particelle di Si sferiche situate al bordo dei grani di  $\alpha$ -Al. Risultati analoghi sono stati riportati da Zigula et al. [38] come si osserva in figura 2.5.



**Figura 2.5:** Microstruttura della lega AlSi10Mg in seguito a trattamento termico T6: (a) cast AlSi10Mg; (b) SLM AlSi10Mg [38].

Il trattamento termico T6 permette di rafforzare la matrice in leghe Al-Si-Mg prodotte per casting. La solubilità del Si in Al a temperatura ambiente è in questo caso prossima alla solubilità di equilibrio. Il trattamento di solubilizzazione determina quindi un incremento della solubilità (al limite fino all'1,65 wt%) del Si in Al. Durante l'invecchiamento si verifica poi la precipitazione di  $Mg_2Si$  e il rafforzamento della matrice. Al contrario, nella lega AlSi10Mg prodotta mediante SLM, il trattamento di solubilizzazione determina la precipitazione di Si dalla soluzione solida soprassatura e l'ingrossamento del grano. Questo riduce il rafforzamento per soluzione solida e per affinamento del grano.

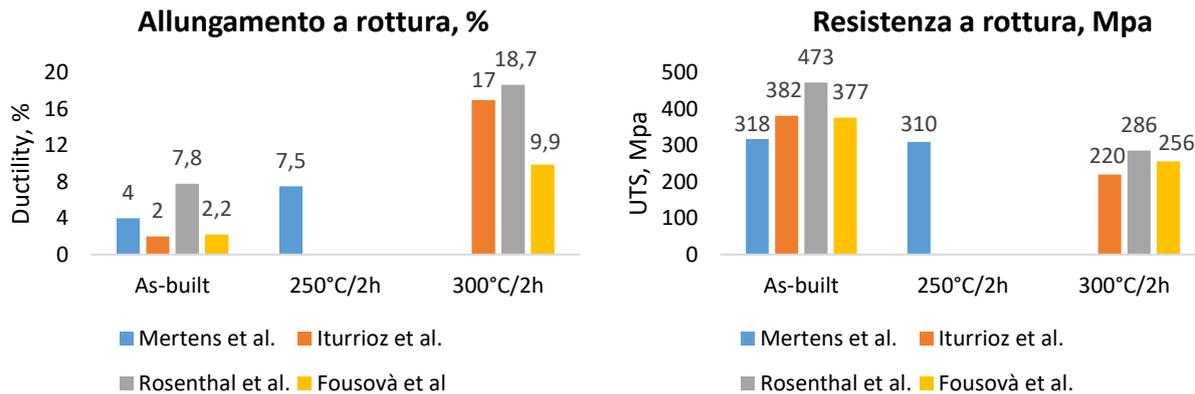
### 2.5.2 Stato dell'arte relativo ai trattamenti termici

Parti in lega AlSi10Mg prodotte tramite SLM possono essere utilizzate in diverse condizioni metallurgiche a seconda della specifica applicazione. Il materiale può essere lasciato nella condizione as-built se l'uso finale richiede un'elevata resistenza; in questo caso occorre però evitare alte temperature durante l'esercizio a causa dell'instabilità del materiale. Al contrario, un trattamento termico si rende necessario nel caso in cui il pezzo venga esposto ad alte temperature durante la messa in opera al fine di garantirne la stabilità. Il processo SLM introduce elevati stress residui all'interno del componente che possono provocare distorsioni e alterazioni delle proprietà meccaniche del pezzo. Allo scopo di ridurre le tensioni residue le parti possono essere quindi sottoposte a trattamento di stress relieving. La terza opzione consiste infine in un trattamento termico T6 (indurimento per precipitazione).

Diversi studi sono stati quindi condotti al fine di valutare l'influenza dei trattamenti termici sulla microstruttura e sulle proprietà meccaniche della lega considerata. Da quanto emerge dalla letteratura la resistenza a rottura dei provini as-built varia tra 320 e 473 MPa, mentre l'allungamento a rottura varia tra l'1,4% e il 7,8%. Questa elevata dispersione dei valori può

essere attribuita alla diversa composizione della polvere utilizzata, ai differenti parametri di processo nonché alla differente forma dei provini utilizzati durante i test di trazione. Tali valori sono comunque superiori rispetto a quelli ottenuti per la stessa lega prodotta mediante processi di casting tradizionali. Dall'analisi dei dati presenti in letteratura emerge che nella condizione as-built il materiale possiede generalmente una resistenza a rottura superiore e un allungamento a rottura inferiore rispetto allo stesso sottoposto a trattamento termico, grazie alla microstruttura fine prodotta dal rapido processo di solidificazione. Fousovà et al. [39] hanno però osservato come l'esposizione del materiale ad una temperatura di 160°C per 5h permetta di incrementare la durezza da 125 HV1 (as-built) a 140 HV1. Valori massimi di durezza sono stati inoltre ottenuti da Rosenthal et al. [40] con un trattamento termico a 200°C per 2h. In entrambi i casi il comportamento è stato attribuito alla precipitazione di nanoparticelle aciculari di Si dalla soluzione solida soprassatura di  $\alpha$ -Al che determinano un rafforzamento della matrice.

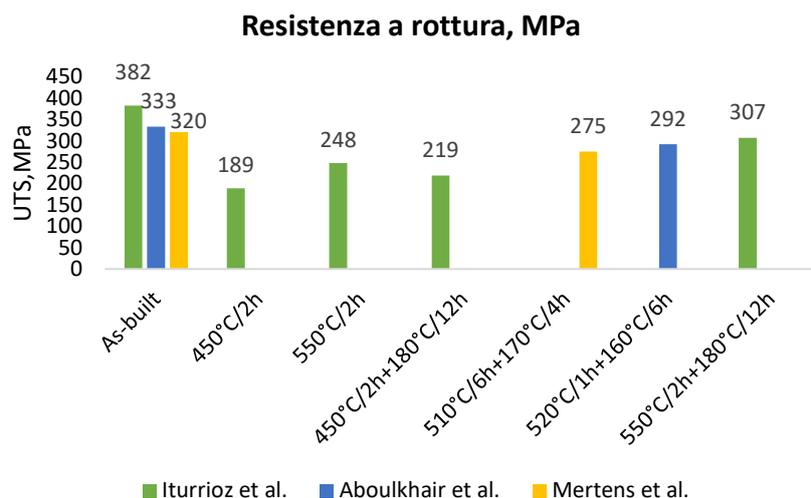
Molti produttori raccomandano un trattamento di stress relieving prima della messa in esercizio del componente allo scopo di eliminare le tensioni residue. I principali risultati a riguardo presenti in letteratura sono riassunti in figura 2.6. Come si osserva, Mertens et al. [41] hanno condotto un trattamento di stress relieving a 250°C per 2h ottenendo una riduzione della resistenza a rottura del 2% e un aumento dell'allungamento a rottura dell'80%. Tale comportamento è stato attribuito al rilascio delle tensioni residue in quanto gli autori non hanno riscontrato differenze microstrutturali significative tra il provino nella condizione as-built e in seguito a trattamento termico. Iturrioz et al. [34] e Rosenthal et al. [40] hanno invece studiato l'effetto di un trattamento termico a 300°C per 2h. Questi hanno osservato che il materiale trattato mostra una resistenza a rottura di circa il 40% inferiore rispetto all'as-built, mentre l'allungamento a rottura aumenta significativamente raggiungendo valori prossimi al 20%. Risultati analoghi sono stati ottenuti da Fousovà et al. [39] che hanno misurato una riduzione della resistenza a rottura da 377 MPa a 256 MPa e un aumento dell'allungamento a rottura dal 2,2% al 9,9% in seguito ad un trattamento termico di stress relieving a 300°C per 2h. Oltre che al rilascio delle tensioni residue, la variazione delle proprietà meccaniche è stata in questi casi attribuita ad un cambiamento nella microstruttura. La persistenza ad alta temperatura determina la parziale rottura del network di Si e la precipitazione di particelle fini di silicio con conseguente riduzione dell'indurimento per soluzione solida e miglioramento della duttilità. In conclusione, il trattamento di stress relieving permette di incrementare notevolmente i valori di duttilità incidendo però negativamente sul carico di rottura.



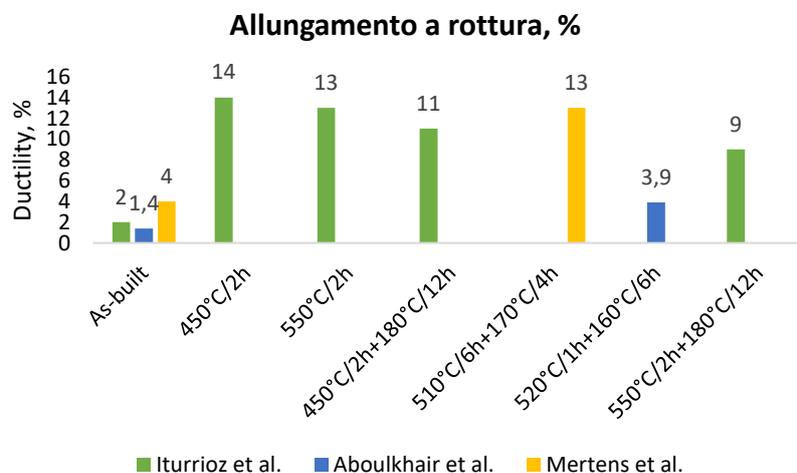
**Figura 2.6:** Variazione del carico di rottura e dell'allungamento a rottura a seguito di stress relieving.

Il trattamento termico T6 porta invece alla formazione di una microstruttura completamente diversa rispetto a quella dell'as-built. Un primo studio per lo sviluppo di un trattamento termico T6 per la lega AlSi10Mg prodotta mediante SLM è stato condotto da Aboulkhair et al. [37] considerando la sola variazione della durezza al variare delle condizioni di invecchiamento. Dallo studio è emerso che il valore più alto di durezza si raggiunge nella condizione as-built (110 HV). In seguito a trattamento termico di solubilizzazione si osserva una significativa diminuzione della durezza a causa della precipitazione di particelle di Si la cui taglia aumenta al crescere della temperatura. La durezza aumenta poi in seguito ad invecchiamento artificiale per la formazione di precipitati  $Mg_2Si$ . Nonostante ciò si ottengono valori di durezza del 12% inferiori rispetto all'as-built. Le ragioni di questo sono riconducibili ai diversi meccanismi di rafforzamento che agiscono nel materiale nella condizione as-built e in seguito a trattamento termico. Nel componente processato tramite SLM il rafforzamento può essere attribuito a tre meccanismi principali: affinamento del grano regolato dall'equazione di Hall-Patch, rafforzamento per soluzione solida dovuto alla presenza di elementi in lega e rafforzamento dovuto all'interazione tra le dislocazioni che ne impedisce il movimento reciproco. Dopo il trattamento T6 tutti questi contributi subiscono una riduzione. Durante la solubilizzazione si ha infatti un rilascio degli stress residui, associato ad una diminuzione della densità delle dislocazioni, e un ingrossamento della taglia dei grani che riduce il contributo del rafforzamento dovuto ai bordi di grano. Inoltre la formazione delle particelle di Si sferoidali riduce il rafforzamento per soluzione solida. In seguito ad invecchiamento le proprietà meccaniche aumentano per formazione di precipitati  $Mg_2Si$ . Il meccanismo di rafforzamento prevalente diviene quindi quello di Orowan; questo non compensa però la riduzione degli altri contributi. Considerazioni simili emergono dai risultati degli studi riassunti in figura 2.7 e 2.8. Iturrioz et al. [34] hanno osservato che un trattamento termico di solubilizzazione a 450 °C per 2h determina una riduzione della resistenza a rottura da 382 MPa (as-built) a 189 MPa. Tuttavia, dopo solubilizzazione a 550°C per 2h, si misura un incremento della resistenza a rottura da 189 MPa (a 450°C) a 248 MPa. Gli autori hanno giustificato l'aumento delle proprietà meccaniche ipotizzando la precipitazione di particelle aciculari di  $Mg_2Si$  o di un intermetallico Al-Fe-Si. L'invecchiamento, condotto a 180°C per 12h, provoca un ulteriore aumento delle proprietà meccaniche probabilmente in seguito alla precipitazione di ulteriore

Mg<sub>2</sub>Si. Tale risultato è in accordo con quanto osservato nello studio precedente sull'andamento della durezza. Mertens et al. [41] hanno invece condotto un trattamento termico di solubilizzazione a 510°C per 6h seguito da un invecchiamento a 170°C per 4h. Rispetto all'as-built, la resistenza a rottura del campione trattato diminuisce del 13% mentre l'allungamento a rottura aumenta del 220%. Risultati simili sono state ottenuti da Aboulkhair et al. [42]; i campioni in lega AlSi10Mg prodotti mediante SLM sono stati solubilizzati per 1h alla temperatura di 520°C e successivamente invecchiati artificialmente per 6h a 160°C. In seguito al trattamento di indurimento per precipitazione gli autori hanno misurato una riduzione della resistenza a rottura da 333 MPa (as-built) a 292 MPa e un aumento dell'allungamento a rottura dall'1,4% al 4%. Si può pertanto concludere che il trattamento termico T6 consente di ottenere delle proprietà meccaniche intermedie; secondo i risultati presenti in letteratura la resistenza a rottura subisce infatti una riduzione compresa tra il 12% e il 20% mentre l'allungamento a rottura aumenta rispetto all'as-built senza raggiungere però i valori ottenibili con un trattamento di stress relieving. Risultati diversi sono stati però ottenuti da Li et al. [35] che hanno misurato una riduzione della resistenza a rottura in seguito ad invecchiamento rispetto al campione solubilizzato. Questi hanno attribuito il calo delle proprietà meccaniche all'ingrossamento della microstruttura.



**Figura 2.7:** Variazione della resistenza a rottura in seguito a trattamento termico T6.



**Figura 2.8:** Variazione dell'allungamento rottura in seguito a trattamento termico T6.

# Capitolo 3

## Materiali e metodi

Nel seguente capitolo viene descritta la composizione chimica delle polveri utilizzate nel lavoro di tesi e la macchina e i parametri di processo usati per la produzione dei provini. Si descrivono inoltre i trattamenti termici eseguiti e le tecniche di caratterizzazione dei campioni usate sperimentalmente.

### 3.1 Polveri

Nel seguente lavoro di tesi sono state utilizzate polveri della lega AlSi10Mg prodotte dall'azienda EOS GmbH. Queste sono state fornite sotto forma di polvere fine ottimizzata per la produzione tramite sistemi EOSINT. Le polveri sono state ottenute mediante atomizzazione in gas e la composizione chimica fornita dal produttore è riportata in figura 3.1.

Element (wt%)	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti
Minum	Balance	9.00	-	-	0.20	0.20	-	-
Actual	Balance	9.70	0.20	<0.01	0.38	0.44	<0.01	0.01
Maximum	Balance	11.00	0.55	0.05	0.45	0.45	0.10	0.15

Figura 3.1: Composizione chimica delle polveri della lega AlSi10Mg.

### 3.2 EOS M 290

I provini sono stati prodotti presso il dipartimento di Prototypes di FCA, nella sede di Mirafiori, utilizzando la macchina EOS M 290 rappresentata in figura 3.2.



Figura 3.2: Macchina EOS M290.

La EOS M 290 è una macchina di medie dimensioni utilizzata per la produzione di parti metalliche a partire da un modello CAD. La camera di processo della EOS M 290 è mantenuta in atmosfera inerte, usando azoto o argon, al fine di evitare fenomeni di ossidazione delle polveri. Questo permette al sistema di elaborare un'ampia gamma di materiali: metalli leggeri, acciai inossidabili, acciai per utensili e superleghe. La strategia di scansione di questa macchina prevede un angolo di rotazione di  $67^\circ$  tra un layer e il successivo al fine di ridurre l'anisotropia della struttura [43]. In tabella 3.1 sono riassunte le principali specifiche tecniche della macchina EOS M 290.

**Tabella 3.1:** Specifiche tecniche EOS M 290 [43].

Volume di costruzione	250 mm x 250 mm x 325 mm
Tipo di laser	Yb-fibre laser, 400 W
Ottica di precisione	F-theta-lens, high-speed scanner
Velocità di scansione	Fino a 7 m/s
Diametro di focus	100 $\mu\text{m}$
Potenza consumata	Massimo 8,5 kW

I campioni utilizzati in questo lavoro di tesi sono stati prodotti utilizzando i parametri di processo riportati in tabella 3.2.

**Tabella 3.2:** Parametri di processo usati per la produzione dei campioni.

<b>Parametri</b>	<b>Valore impostato</b>
Distanza	0,19 mm
Velocità	1300 mm/s
Potenza	370 W
Beam offset	0,02 mm
Scansionamento	Lungo asse X con rotazione di $67^\circ$
Larghezza riga	7 mm
Sovrapposizione riga	0,02 mm
Spessore del layer	30 $\mu\text{m}$

### 3.3 Campioni

Allo scopo di studiare l'effetto di differenti trattamenti termici sulla microstruttura e sulle proprietà meccaniche di provini in AlSi10Mg prodotti mediante Selective Laser Melting sono state realizzate due tipologie di campioni:

- **Job 1**

Provinci cubici aventi dimensione 2 x 2 x 2 cm costruiti in direzione Z (Figura 3.3). Questi sono stati sottoposti a differenti trattamenti termici al fine di valutare l'evoluzione della durezza al variare delle condizioni di trattamento sia nella direzione di crescita Z che in quella perpendicolare a Z. L'evoluzione microstrutturale è stata seguita tramite l'ausilio del microscopio ottico (OM) ed

elettronico (FESEM). Su questi è stata inoltre condotta la diffrazione di raggi X (XRD) e la calorimetria differenziale a scansione (DSC).



**Figura 3.3:** Campioni cubici in lega AlSi10Mg.

- **Job 2**

Provini a clessidra cresciuti in direzione verticale (Z) e in direzione orizzontale (XY) (Figura 3.4) aventi le dimensioni riportate in tabella 3.3. Questi sono stati ottenuti a partire da campioni cilindrici prodotti con la macchina EOS M 290 che sono stati successivamente torniti e filettati. I provini sono stati sottoposti a trattamenti termici precedentemente ottimizzati sui campioni cubici. Su questi sono stati quindi eseguiti test di trazione al fine di determinare le proprietà meccaniche del materiale e la loro superficie di frattura è stata analizzata al microscopio elettronico.



**Figura 3.4:** Provini di trazione in lega AlSi10Mg.

**Tabella 3.3:** Dimensioni dei provini di trazione.

Nominal section	50,2 mm <sup>2</sup>
Original gauge length (L <sub>0</sub> )	40 mm
Parallel length (L <sub>c</sub> )	48 mm

### 3.4 Trattamenti termici

Scopo della ricerca è stato quello di individuare differenti trattamenti termici per la lega AlSi10Mg SLM al fine di soddisfare gli obiettivi posti, ossia il conseguimento della massima resistenza, della massima duttilità e della migliore combinazione fra le due proprietà meccaniche. È stata inizialmente condotta una fase di screening su campioni cubici al fine di effettuare delle analisi comparative e comprendere gli effetti di ogni specifico ciclo termico sulla microstruttura e sulla durezza del materiale in esame. Questo ha portato alla selezione dei trattamenti termici ritenuti più idonei per il conseguimento degli obiettivi posti; tali trattamenti sono stati quindi eseguiti sui provini di trazione al fine di determinarne le proprietà meccaniche.

Il forno Elite Thermal System Limited BSF 11/22, Tersid srl, Italy è stato utilizzato per condurre il trattamento termico di stress-relieving e trattamenti di ricottura per diversi tempi e temperature. Le condizioni di processo sono illustrate in tabella 3.4. Al fine di evitare fenomeni di ossidazione i cicli termici sono stati condotti in atmosfera di argon. I campioni sono stati introdotti all'interno del forno prima dell'inizio del ciclo termico.

**Tabella 3.4:** Trattamenti termici eseguiti utilizzando il forno Elite Thermal System Limited BSF 11/22.

Trattamento termico	Temperatura	Rampa termica	Isoterma	Raffreddamento
Stress-relieving	300°C	200°C/h	2h	In forno
Ricottura	500°C	200°C/h	2h	In forno
Ricottura	500°C	200°C/h	6h	In forno
Ricottura	550°C	200°C/h	2h	In forno
Ricottura	550°C	200°C/h	6h	In forno

Il forno Naberthem GmbH RHTC 80-710/15 è stato invece utilizzato per eseguire trattamenti termici di indurimento per precipitazione (T6). Le condizioni operative sono riportate in tabella 3.5. I trattamenti termici sono stati eseguiti in atmosfera controllata di argon per evitare fenomeni di ossidazione. Anche in questo caso i campioni sono stati introdotti all'interno del forno prima dell'inizio del trattamento termico.

**Tabella 3.5:** Trattamenti termici eseguiti utilizzando il forno Naberthem GmbH RHTC 80-710/15.

Trattamento	Solubilizzazione	Tempra	Invecchiamento	Raffreddamento
T6	520°C/2h	Acqua a T ambiente	160°C	Aria
T6	520°C/2h	Acqua a T ambiente	180°C	Aria
T6	550°C/2h	Acqua a T ambiente	160°C	Aria
T6	550°C/2h	Acqua a T ambiente	180°C	Aria

I trattamenti termici selezionati per i provini di trazione sono riportati in tabella 3.6.

**Tabella 3.6:** Trattamenti termici eseguiti sui provini di trazione.

Stress relieving	300°C/2h
Ricottura	500°C/2h
T6	SHT 550°C/2h + AA 180°C/6h
T6	SHT 520°C/2h + AA 180°C/6h

## 3.5 Preparazione dei campioni

### 3.5.1 Troncatrice

Per sezionare i campioni è stata usata la troncatrice Buehler IsoMet 4000 rappresentata in figura 3.5. L'operazione di taglio è stata eseguita utilizzando una lama diamantata con velocità di taglio di 2 mm/min e velocità di rotazione della lama di 2900 rpm. I campioni sono stati sezionati per l'analisi XRD e DSC.



**Figura 3.5:** Troncatrice Buehler IsoMet 4000.

### 3.5.2 Lucidatrice

La lucidatura dei campioni è stata eseguita utilizzando la lucidatrice Mecatech 234 rappresentata in figura 3.6.



**Figura 3.6:** Lappatrice Mecatech 234.

L'operazione di lucidatura manuale è stata effettuata sui campioni cubici nella condizione as-built e in seguito a trattamento termico per soddisfare il requisito di perfetto parallelismo tra le facce richiesto dalla prova di durezza. A tal fine sono state utilizzate carte abrasive di SiC con numero di grana crescente nell'ordine 500, 800 e 1200. Tale operazione è stata eseguita in presenza di acqua per facilitare l'asportazione dei detriti formati durante l'abrasione. La lucidatura a specchio si è invece resa necessaria per l'osservazione al microscopio ottico ed elettronico. Questa è stata eseguita usando carte abrasive di SiC con numero di grana crescente nell'ordine 500, 800, 1200, 2500 e 4000; successivamente sono stati usati panni con pasta diamantata da 3  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ .

### 3.5.3 Attacco chimico

Per alcuni campioni, successivamente alla lucidatura, sono stati condotti degli attacchi chimici. L'attacco chimico delle superfici metalliche lucidate consiste in una corrosione selettiva che pone in evidenza la microstruttura del metallo. La composizione del reagente chimico dipende dalla natura della lega e delle fasi che si vogliono mettere in risalto. Nel seguente lavoro di tesi è stato utilizzato il reagente di Keller, avente la composizione riportata in tabella 3.7, per mettere in evidenza i melt pool e le tracce di scansione del campione as-built rispettivamente in direzione parallela e perpendicolare alla direzione di crescita Z. Questo è stato inoltre usato per evidenziare la microstruttura della lega in seguito al trattamento termico. L'attacco è stato eseguito per gocciolamento del reagente sulla superficie dei campioni in esame per un tempo di 30 secondi a temperatura ambiente. Successivamente i campioni sono stati lavati con acqua distillata e asciugati con aria compressa.

**Tabella 3.7:** Composizione chimica del reagente di Keller.

Reagente di Keller
2,5 mL HNO <sub>3</sub>
1,5 mL HCl
1,0 mL HF
95 mL H <sub>2</sub> O

### 3.6 Microscopio ottico metallografico

Il microscopio ottico metallografico è un dispositivo usato per studiare la struttura di metalli e leghe metalliche; questo fornisce informazioni circa le dimensioni e la forma dei cristalliti, la distribuzione delle fasi e l'eventuale presenza di inclusioni, porosità e cricche. L'osservazione al microscopio ottico viene effettuata illuminando i provini per riflessione; i campioni devono essere quindi preparati tramite lucidatura ed eventuale attacco chimico. I principali limiti del microscopio ottico sono il limitato potere risolutivo (inferiore a 0,2 micron) e la scarsa profondità di campo, quindi l'impossibilità di mettere a fuoco dettagli posti su piani differenti. Il microscopio ottico Leica DMI 5000 M (figura 3.7) è stato utilizzato in questo lavoro di tesi per studiare l'evoluzione microstrutturale in seguito a trattamento termico dei campioni della lega in esame a bassi ingrandimenti (da 50X a 1000X). L'analisi micrografica è stata eseguita su provini cubici nella condizione as-built e in seguito a differenti trattamenti termici.



**Figura 3.7:** Microscopio ottico Leica DMI 5000.

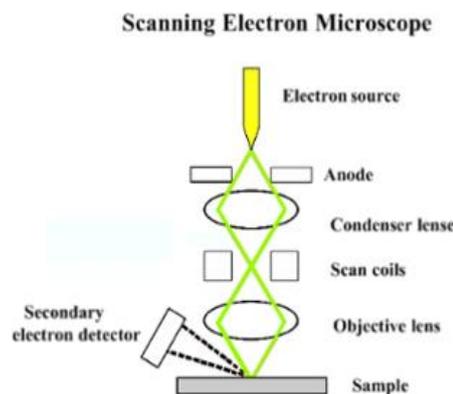
### 3.7 FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy)

Il microscopio elettronico a scansione è uno strumento in grado di fornire informazioni sulla morfologia e sulla composizione chimica di un campione sfruttando la generazione di un fascio elettronico ad alta energia nel vuoto. Gli elettroni espulsi vengono accelerati tramite l'applicazione di una differenza di potenziale; il fascio viene quindi focalizzato da

un sistema di lenti elettromagnetiche e deflesso per permettere la scansione di un'area del campione. L'interazione fascio-materia può dar luogo a urti elastici o anelastici. Gli urti elastici non determinano una variazione dell'energia cinetica dell'elettrone, mentre quelli anelastici causano il trasferimento di energia dal fascio di elettroni agli atomi del campione con conseguente perdita di energia cinetica da parte degli elettroni primari. L'interazione degli elettroni con il campione genera quindi vari segnali che vengono acquisiti da opportuni detectors e successivamente elaborati al fine di fornire un'immagine. In particolare, i segnali generalmente sfruttati nell'analisi SEM sono:

- **Elettroni secondari (SE).** Gli elettroni secondari sono il risultato di un'interazione anelastica tra il fascio di elettroni ed il campione. Questi possiedono un'energia compresa tra 0 e 50 eV e provengono da una profondità di circa 10 nm. Poiché provengono da zone superficiali questi forniscono informazione sulla morfologia del campione.
- **Elettroni retrodiffusi (BSE).** Questa tipologia di elettroni proviene da una zona avente un volume molto più elevato rispetto a quello della regione di provenienza degli elettroni secondari. I BSE derivano da collisioni elastiche tra elettroni e atomi e forniscono informazioni sulla composizione del campione. Il numero di elettroni retrodiffusi dipende infatti dal numero atomico  $Z$ ; questa dipendenza consente quindi di differenziare le diverse fasi che costituiscono il campione. Le fasi con  $Z$  più elevato appariranno più chiare, mentre quelle costituite da atomi con  $Z$  più piccolo più scure.
- **Raggi X.** Quando un elettrone primario interagisce con il livello di core dell'atomo si ha l'emissione di un elettrone secondario e la creazione di una lacuna. Un elettrone appartenente ad un livello energetico più alto recede quindi al livello di core per occupare la lacuna. Questo salto energetico determina l'emissione di un raggio X con lunghezza d'onda caratteristica per ogni elemento chimico. Rilevando quindi lo spettro di raggi X provenienti dal campione è possibile identificare gli elementi in esso contenuti. A tale scopo si utilizza un rivelatore EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) che consiste in un monocristallo di silicio drogato con litio.

In figura 3.8 è rappresentato lo schema di funzionamento del microscopio elettronico a scansione.



**Figura 3.8:** Schema di funzionamento del microscopio elettronico a scansione.

Gli elettroni del fascio vengono generati in cima alla colonna dalla sorgente di elettroni. L'emissione degli elettroni avviene quando la loro energia termica supera l'energia di emissione del materiale che costituisce la sorgente. L'intera colonna di elettroni deve essere sotto vuoto al fine di evitare collisioni tra gli elettroni ed altri atomi o molecole. Per la generazione del fascio di elettroni è possibile sfruttare due diversi metodi:

- emissione termoionica;
- emissione per effetto di campo.

L'emissione termoionica consiste nell'emissione di elettroni eccitati termicamente. Un filamento di metallo percorso da corrente si riscalda per effetto Joule; gli elettroni guadagnano quindi energia sufficiente per superare l'energia di estrazione della sorgente. I principali materiali utilizzati per la costruzione del filamento sono il tungsteno e l'esaboruro di lantanio. Nell'emissione per effetto di campo, sfruttata dal FESEM, si applica al metallo un campo elettrico tale da piegare le bande e permettere la fuoriuscita di elettroni per effetto tunnel. Gli elettroni SE e BSE vengono rivelati da due diversi tipi di detector. Il rivelatore di Everhart-Thornley viene usato per la rivelazione degli elettroni secondari. Questo è costituito da un materiale scintillante posto ad un certo potenziale positivo rispetto al campione che si trova a terra. Gli elettroni vengono accelerati verso lo scintillatore e trasformati in fotoni. Misurando l'emissione di luce dovuta agli elettroni si risale al numero di elettroni secondari. Il rivelatore a semiconduttore viene invece usato per la rivelazione degli elettroni backscattered.

In questo lavoro di tesi il FESEM ZEISS MERLIN interfacciato con EDS Oxford INCA del Politecnico di Torino è stato utilizzato per studiare la microstruttura del materiale nella condizione as-built e in seguito a differenti trattamenti termici. Questo è stato inoltre sfruttato per studiare la superficie di frattura dei provini sottoposti a test di trazione. Infine l'analisi EDS è stata utilizzata per valutare la composizione chimica dei precipitati. La loro dimensione è stata invece misurata tramite il programma d'analisi "ImageJ".

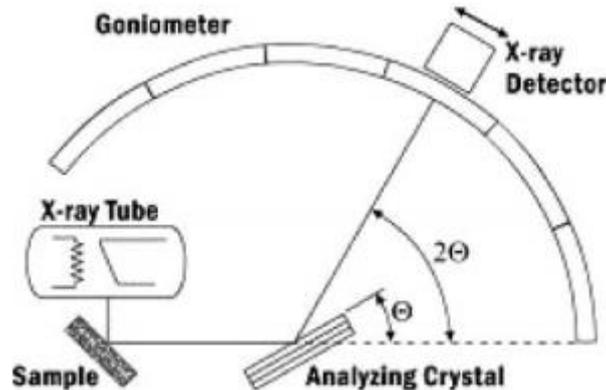
### **3.8 Diffrazione di raggi X (XRD)**

La diffrazione di raggi X è una tecnica non distruttiva per la caratterizzazione di materiali cristallini che permette di identificare le fasi presenti in un materiale fornendo inoltre informazioni sulla struttura cristallina di tali fasi. Lo strumento fornisce un diffrattogramma che registra l'andamento dell'intensità diffratta in funzione dell'angolo  $2\theta$  di raccolta dei dati. Dal confronto del diffrattogramma ottenuto sperimentalmente con le schede presenti in Banche Dati è possibile identificare le fasi cristalline presenti nel materiale. I picchi di diffrazione sono prodotti dall'interferenza costruttiva tra un fascio monocromatico di raggi X e un campione cristallino. L'interazione dei raggi X incidenti con il campione produce interferenza costruttiva quando le condizioni soddisfano la Legge di Bragg (equazione 3.1):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

dove  $\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione incidente,  $d$  è la distanza tra due piani cristallini consecutivi con indici di Miller  $hkl$  assegnati,  $\theta$  è l'angolo di incidenza del fascio

di raggi X rispetto ai piani cristallini di interesse. Come si osserva in figura 3.9, un diffrattometro di raggi X è costituito da tre elementi principali: il tubo di raggi X, il porta campioni e il rivelatore.



**Figura 3.9:** Rappresentazione schematica di un diffrattometro di raggi X [44].

Il fascio di raggi X viene generato all'interno di un tubo catodico. Un fascio di elettroni, prodotto riscaldando un filamento, viene accelerato verso un anodo metallico applicando una differenza di potenziale; il bombardamento del target metallico con il fascio di elettroni provoca l'emissione di raggi X che vengono successivamente filtrati al fine di ottenere un fascio monocromatico. Questo viene quindi collimato e diretto sul campione. Il metallo target più utilizzato è il rame con radiazione  $\text{Cu K}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$  [44].

La diffrazione di raggi X è stata effettuata presso il Politecnico di Torino utilizzando il diffrattometro Panalytical X'PERT PRO PW3040/60 con radiazione  $\text{Cu K}\alpha$  a 40 kV e 40 mA. Il programma utilizzato prevede la variazione dell'angolo di diffrazione  $2\theta$  da  $20^\circ$  a  $110^\circ$  con step size di  $0,013^\circ$ . La diffrazioni di raggi X è stata eseguita sul campione nella condizione as-built e in seguito a differenti trattamenti termici allo scopo di identificare il tipo e la quantità relativa delle fasi cristalline presenti. I campioni sono stati precedentemente tagliati per ottenere piastrine aventi uno spessore di circa 3 mm.

### 3.9 Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

La calorimetria differenziale a scansione è una tecnica di analisi termica che consiste nel misurare la differenza tra i flussi termici nel campione in esame e in un riferimento mentre entrambi sono sottoposti allo stesso ciclo di riscaldamento programmato. Questa tecnica è stata utilizzata in questo lavoro di tesi per studiare i fenomeni di precipitazione della lega  $\text{AlSi10Mg}$ . I test sono stati eseguiti sul campione nella condizione as-built, in seguito a solubilizzazione a  $550^\circ\text{C}$  per 2h e in seguito a trattamento di indurimento per precipitazione (SHT  $550^\circ\text{C}$  /2h + AA  $180^\circ\text{C}$ /6h) usando l'apparecchiatura Perkin Elmer Pyris 1 DSC (figura 3.10). Le prove sono state condotte su campioni aventi una massa di circa 35 mg; questi sono stati riscaldati da  $25^\circ\text{C}$  a  $450^\circ\text{C}$  in atmosfera di argon utilizzando tre diverse

rampe termiche; 5°C/min, 10°C/min e 20°C/min. I campioni sono stati inseriti all'interno di crogioli di allumina.

Lo strumento prevede l'inserimento di due crogioli identici all'interno degli alloggiamenti. Uno di questi funge da riferimento, mentre nell'altro viene inserito il campione in esame. I due crogioli vengono riscaldati in modo tale che la loro temperatura rimanga uguale. Eventuali differenze di temperatura, associate a transizioni che si verificano nel campione in esame, sono istantaneamente compensate da sistemi aggiuntivi di riscaldamento dedicati a campione e riferimento. La differenza tra i flussi di calore erogati dall'apparecchiatura a campione e riferimento allo scopo di mantenerli alla medesima temperatura viene registrata dal sistema di acquisizione dei dati. L'output consiste in un termogramma che riporta il flusso differenziale di calore in funzione della temperatura. La prova può essere condotta in modalità endo-up o endo-down. Nel primo caso si osserveranno picchi verso l'alto per i fenomeni endotermici, viceversa nel secondo caso.



**Figura 3.10:** Perkin Elmer Pyris 1 DSC.

Per il calcolo delle energie di attivazione è stato usato il metodo di Ozawa secondo il quale  $E_a$  è data dall'equazione (3.2):

$$\log v = -0,4567 \frac{E_a}{RT} + cost \quad (3.2)$$

dove  $v$  è la velocità di riscaldamento,  $E_a$  è l'energia di attivazione per il processo considerato,  $R$  la costante universale dei gas e  $T$  la temperatura a cui corrisponde un valore prefissato della frazione  $\alpha$  di materiale trasformato. Per ogni velocità di riscaldamento adottata si riporta quindi in grafico il  $\log v$  contro il corrispondente valore di  $1/T$ ; si ottiene una retta con pendenza pari a  $-0,4567 \cdot E/R$ . In tal modo si ottiene il valore numerico dell'energia di attivazione. I calcoli sono stati eseguiti usando la temperatura di picco.

### 3.10 Prova di durezza Brinell

La durezza è una misura della resistenza di un metallo alla deformazione plastica permanente. Per singole classi di materiali esistono delle correlazioni empiriche tra la durezza e la resistenza meccanica. Il valore di durezza costituisce quindi una misura qualitativa della resistenza del materiale; ad elevati valori di durezza corrispondono

generalmente elevati valori del carico di rottura. La prova di durezza è stata quindi eseguita sui campioni cubici nella condizione as-built e in seguito a trattamento termico allo scopo di avere una stima delle caratteristiche di resistenza del materiale. La prova di durezza è una prova non distruttiva che consiste nel comprimere un penetratore sulla superficie del campione metallico di prova applicando un carico noto al fine di realizzare un'impronta. In base all'area dell'impronta o alla sua profondità lo strumento fornisce un valore empirico di durezza. Affinché la prova sia valida è richiesto perfetto parallelismo tra le facce e perpendicolarità tra il penetratore e la superficie. Esistono diverse tipologie di prove di durezza come la durezza Vickers, Brinell, Rockwell e Knoop che si differenziano tra loro per la geometria del penetratore, per il carico applicato e per la durata di applicazione del carico. Ciascuna di queste prove fornisce valori di durezza diversi che non sono tra loro confrontabili; esistono però tabelle di conversione di tipo sperimentale valide per singole classi di materiali. Il test di durezza prevalentemente usato per le leghe leggere è la durezza Brinell. La norma che illustra le modalità di esecuzione della prova di durezza Brinell è la UNI EN ISO 6506-1. Questa consiste nel comprimere una sfera di acciaio temprato o di metallo duro avente diametro  $D$  contro la superficie del materiale in esame con un carico noto  $F$  per un prestabilito intervallo di tempo e nel misurare il diametro medio  $d$  dell'impronta dopo la rimozione del carico. Perché la prova sia valida il carico applicato  $F$  deve soddisfare la relazione (3.3):

$$F = K \cdot D^2 \quad (3.3)$$

dove  $K$  è una costante caratteristica del materiale in esame, pari a 10 per l'alluminio e le sue leghe. Inoltre il diametro medio dell'impronta  $d$  deve essere compreso tra  $0,24 D$  e  $0,6 D$  e lo spessore del pezzo in esame deve essere almeno 8 volte la profondità dell'impronta. Il carico di prova deve essere aumentato al valore finale entro un minimo di 2 e un massimo di 8 secondi. Il tempo di permanenza del carico di prova è solitamente compreso tra 10 e 15 secondi. Se il tempo di permanenza è superiore occorre indicarne la durata in secondi nel valore di durezza [45].

La prova di durezza Brinell HB 10 è stata effettuata presso i laboratori del Centro Ricerche Fiat di Mirafiori usando il durometro EMCO TEST M5U030 rappresentato in figura 3.11. La macchina utilizzata per il test è equipaggiata con un penetratore sferico in carburo di tungsteno con diametro  $d$  di 2.5 mm. La prova è stata eseguita con carico  $F$  pari a 62,5 kg e tempo di applicazione del carico di 10 s. Per ogni campione sono state effettuate 5 misure di durezza in punti diversi della superficie sia in direzione perpendicolare che parallela alla direzione di crescita  $Z$ .

Il diametro medio  $d$  dell'impronta si calcola attraverso l'equazione (3.4):

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (3.4)$$

dove  $d_1$  e  $d_2$  sono le diagonali dell'impronta ruotate di  $90^\circ$  l'una rispetto all'altra. Il valore di durezza viene calcolato dallo strumento tramite l'equazione (3.5):

$$HB = \frac{2F}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (3.5)$$

dove  $F$  è il carico applicato espresso in Kg,  $D$  il diametro della sfera e  $d$  il diametro medio dell'impronta. Per ottenere dei risultati confrontabili con quelli delle prove precedenti all'uscita della normativa ISO, in cui i valori della forza erano espressi in Newton, è necessario moltiplicare per 0.102.



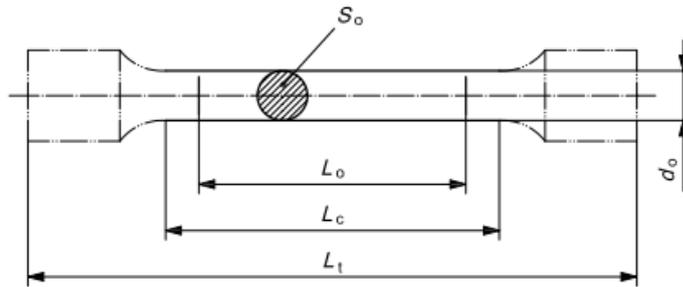
**Figura 3.11:** Durometro EMCO TEST M5U030 usato per le prove di durezza Brinell.

### 3.11 Prova di trazione

Il test di trazione è una prova distruttiva che permette di determinare il carico di rottura del materiale ( $R_m$ ) e la sua resistenza, il carico di snervamento ( $R_{p0,2}$ ) e la resistenza allo snervamento, l'allungamento % a rottura ( $A\%$ ) e il modulo elastico ( $E$ ) in seguito all'applicazione di un carico uniassiale ad un provino di dimensioni standard. La norma che specifica il metodo di prova di trazione dei materiali metallici e definisce le caratteristiche meccaniche che tale prova consente di determinare a temperatura ambiente è la UNI EN ISO 6892-1. La prova di trazione può essere condotta in controllo di velocità di deformazione o in controllo di carico. Nel primo caso la velocità di deformazione viene mantenuta costante durante la prova variando il carico applicato. Nel secondo caso viene invece mantenuto costante il carico applicato mentre varia la velocità di deformazione. La tipologia di prova più usata è quella in controllo di velocità di deformazione. Secondo la norma i provini di trazione possono avere sezione circolare, quadrata o rettangolare e devono soddisfare la relazione (3.6) fra l'area della sezione iniziale  $S_0$  e la lunghezza fra i riferimenti  $L_0$ :

$$L_0 = k\sqrt{S_0} \quad (3.6)$$

dove  $k$  è un coefficiente di proporzionalità avente valore 5,65.  $L_0$  e  $S_0$  sono rappresentati in figura 3.12 [46].



**Figura 3.12:** Geometria di un provino di trazione a sezione circolare[46].

La prova di trazione è stata eseguita presso i laboratori del Centro Ricerche utilizzando la macchina Zwick 1474 rappresentata in figura 3.13. Sono stati usati provini aventi sezione circolare con teste filettate; la macchina prevede infatti il fissaggio delle teste filettate agli ancoraggi della macchina stessa. La prova è stata eseguita a temperatura ambiente in controllo di velocità di deformazione con stress rate di  $0,00025s^{-1}$

La macchina di trazione fornisce direttamente un diagramma sforzo-deformazione che mette in relazione lo sforzo  $\sigma$  e la deformazione  $\varepsilon$ .

Lo sforzo  $\sigma$  è dato dall'equazione (3.7):

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (3.7)$$

dove  $F$  è la forza applicata espressa in Newton e  $A_0$  è la sezione nominale del provino.

L'allungamento unitario  $\varepsilon$  è invece pari a (equazione 3.8):

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (3.8)$$

dove  $\Delta L$  è la differenza tra la lunghezza finale  $L$  e quella iniziale  $L_0$ .



**Figura 3.13:** Macchina Zwick 1474 usata per i test di trazione.

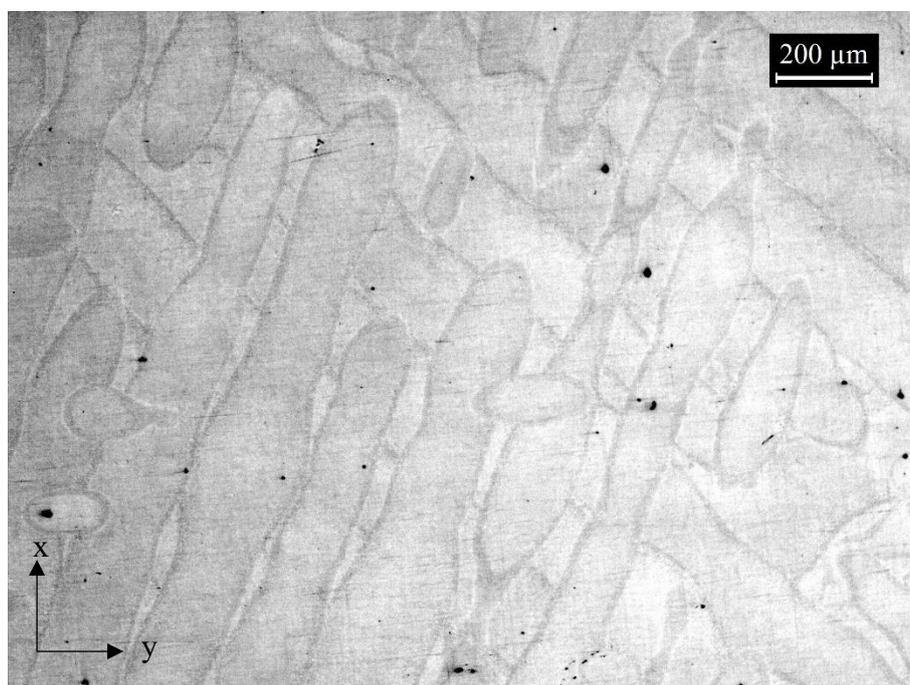
# Capitolo 4

## Risultati sperimentali

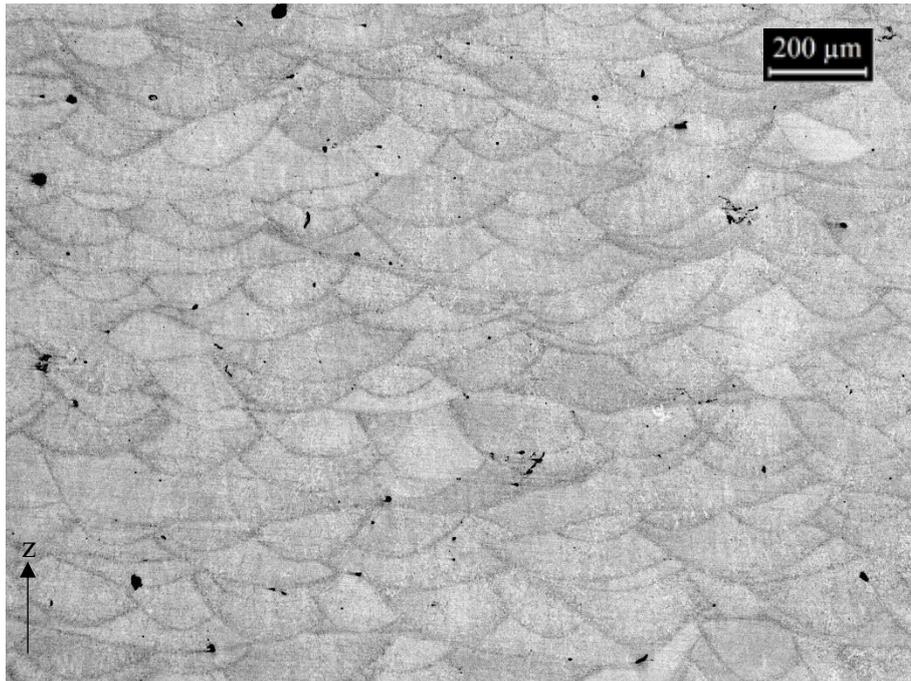
Nel seguente capitolo vengono presentati i risultati sperimentali ottenuti sottoponendo i campioni della lega AlSi10Mg prodotta mediante Selective Laser Melting a differenti tipologie di trattamento termico. I campioni sono stati caratterizzati in termini di microstruttura e proprietà meccaniche. La caratterizzazione microstrutturale è stata condotta sui campioni cubici utilizzando il microscopio ottico metallografico ed il microscopio elettronico a scansione, mentre le proprietà meccaniche sono state determinate tramite prove di durezza su campioni cubici e prove di trazione su provini a clessidra.

### 4.1 Microstruttura del campione as-built

Le figure 4.1 e 4.2 mostrano le immagini al microscopio ottico di campioni cubici nella condizione as-built, ottenute rispettivamente su facce disposte in direzione perpendicolare e parallela alla direzione di crescita Z.



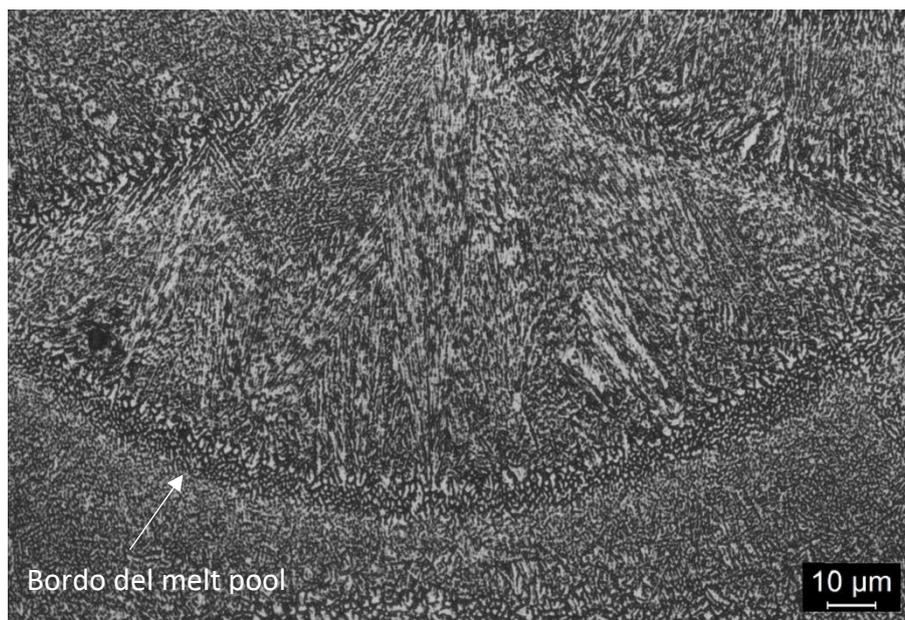
**Figura 4.1:** Micrografia ottica della sezione perpendicolare alla direzione di crescita Z del campione as-built (ingrandimento 50X).



**Figura 4.2:** Micrografia ottica della sezione parallela alla direzione di crescita Z del campione as-built (ingrandimento 50X).

La faccia perpendicolare alla direzione di crescita Z è caratterizzata da una morfologia “track segment”; questa consiste quindi in tracce di scansione caratterizzate da una diversa orientazione dovuta alla strategia utilizzata durante l’elaborazione che prevede un angolo di rotazione di  $67^\circ$  tra un layer e il successivo. Le tracce di scansione hanno una larghezza compresa tra  $100\ \mu\text{m}$  e  $200\ \mu\text{m}$  corrispondente alla larghezza del melt pool. La faccia parallela alla direzione di crescita Z mostra invece una morfologia “fish scale” dovuta alla forma semicircolare del melt pool derivante dalla distribuzione gaussiana dell’energia del laser. In figura 4.2 è possibile inoltre osservare l’overlapping tra le singole tracce di scansione e tra strati adiacenti. Affinché si crei un buon legame metallurgico è infatti necessaria la parziale rifusione del materiale solido sottostante lo strato di polvere su cui il laser agisce. Infine le aree nere in entrambe le micrografie sono dovute alla porosità.

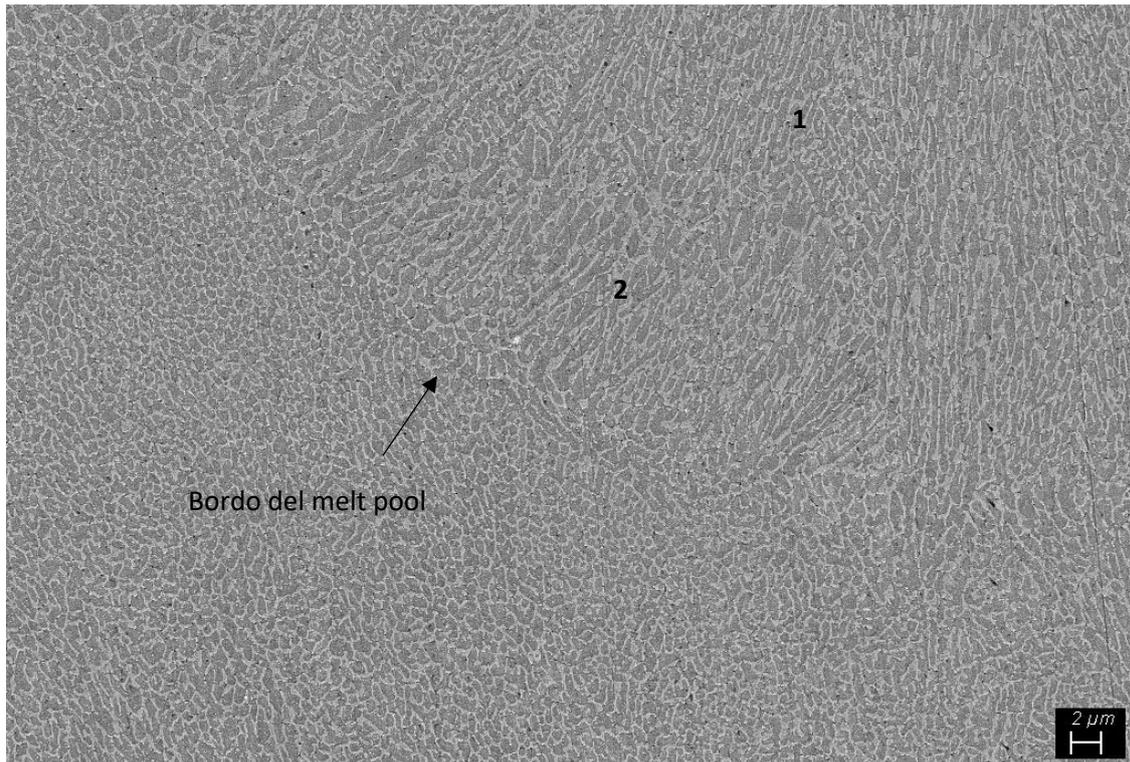
La figura 4.3 rappresenta invece la micrografia ottica ottenuta in seguito ad attacco con reagente di Keller di un singolo melt pool. In essa è possibile osservare una solidificazione direzionale. La solidificazione ha infatti inizio all’interfaccia tra il metallo liquido e il substrato (che progressivamente sottrae calore) e procede verso l’interno del melt pool nella direzione del gradiente termico. I grani cristallini allungati sono quindi orientati parallelamente alla direzione del gradiente termico.



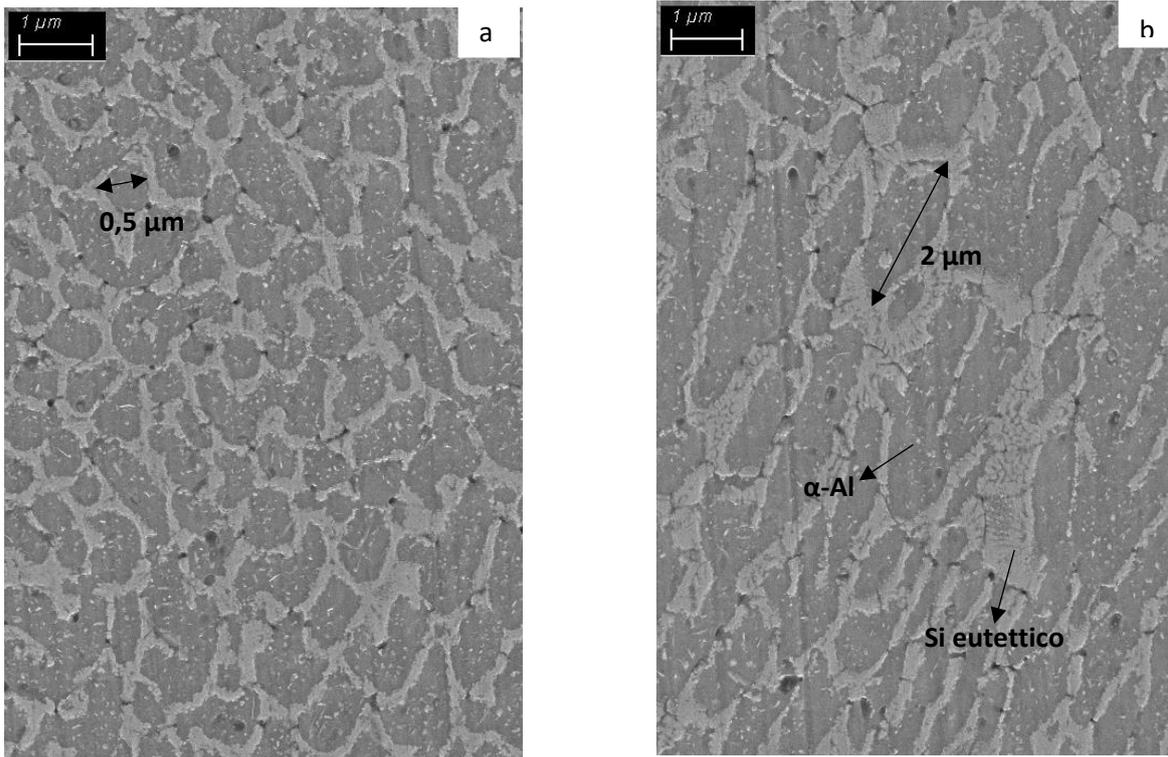
**Figura 4.3:** Micrografia ottica del singolo melt pool (attacco con reagente di Keller, ingrandimento 500X).

La figura 4.4 mostra l'immagine al FESEM del campione as-built in direzione parallela alla direzione di crescita Z in seguito ad attacco chimico con reagente di Keller. Durante il processo SLM l'interazione tra il fascio laser e la polvere metallica determina la formazione di un melt pool caratterizzato da un grande gradiente termico dovuto alla minore temperatura del materiale solido sottostante. Di conseguenza il metallo fuso subisce un rapido raffreddamento ( $\sim 10^6$  °C/s) che conduce alla formazione di una microstruttura fine. In particolare la figura 4.4 pone in evidenza la zona solidificata in prossimità del bordo di un melt pool. Si osserva una struttura dendritico-cellulare costituita da una matrice di  $\alpha$ -Al primario (regione scura) circondata dall'eutettico  $\alpha$ -Al + Si (regione chiara) che forma un network continuo avente uno spessore medio di circa 200 nm. L'immagine mostra inoltre come la dimensione delle celle di  $\alpha$ -Al diminuisce spostandosi verso l'interno del melt pool, sia muovendosi lungo il bordo del melt pool dall'estremità verso il centro sia muovendosi dal confine con lo strato precedente verso il cuore del melt pool. Questo è dovuto alla distribuzione gaussiana dell'energia del laser ed alla diversa velocità di raffreddamento dipendente dalla distanza dallo strato precedentemente solidificato. L'elevata velocità di raffreddamento nella zona centrale del melt pool posta in prossimità dello strato sottostante precedentemente trattato dal laser (e nella quale si riscontra un gradiente di temperatura più elevato) determina infatti la formazione di una microstruttura più fine rispetto alle zone laterali del melt pool. Inoltre le condizioni (temperatura) in cui si realizzano i fenomeni di nucleazione e crescita dei grani variano allontanandosi in direzione perpendicolare al bordo del melt pool. Le zone indicate in figura con 1 e 2 corrispondono quindi a regioni differenti caratterizzate da una diversa storia termica. Le figure 4.5(a) e 4.5(b) mostrano rispettivamente gli ingrandimenti delle regioni denominate 1 e 2. La zona 1 rappresenta la "fine cellular zone" ed è caratterizzata da celle di dimensione compresa tra 0,4 e 0,8 µm, mentre la zona 2 prende il nome di "coarse cellular zone" e possiede celle di  $\alpha$ -Al di dimensione compresa tra 1 µm e 2 µm. In figura 4.6 viene infine messa in evidenza a diversi

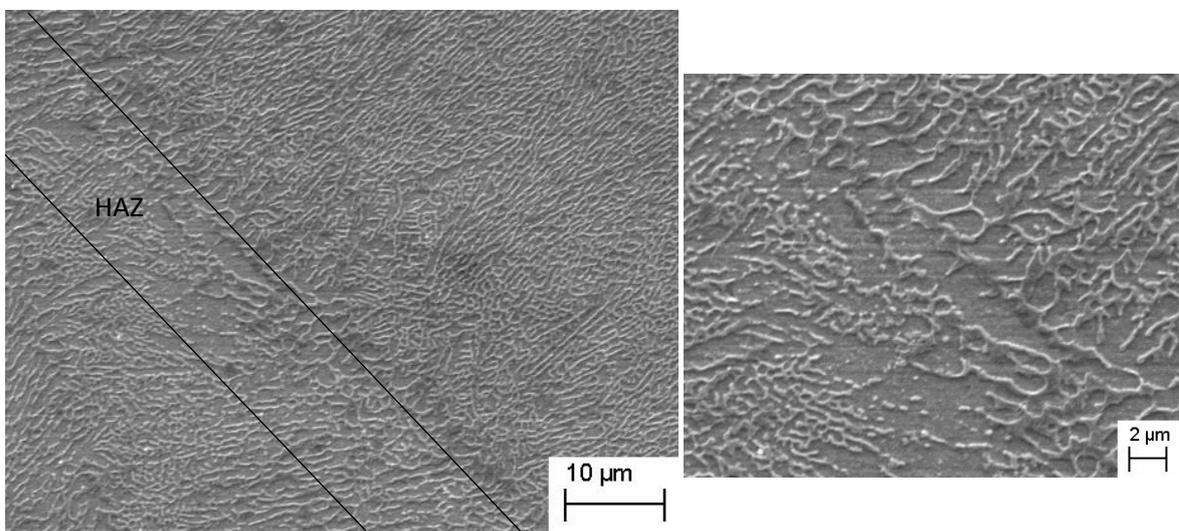
ingrandimenti la zona termicamente alterata (Heat Affected Zone, HAZ). Questa risulta dall'overlapping tra le singole tracce di scansione e gli strati adiacenti. Tale zona subisce quindi una doppia esposizione all'energia del laser e la maggiore quantità di calore fornito determina un'alterazione della microstruttura con ingrossamento della taglia delle celle di  $\alpha$ -Al e parziale rottura della continuità del network di silicio eutettico. Le immagini ad ingrandimenti superiori permettono infine di evidenziare la presenza di particelle fini di Si all'interno delle celle di  $\alpha$ -Al.



**Figura 4.4:** Immagine al FESEM del campione as-built, superficie parallela alla direzione di crescita, attacco con reagente di Keller.



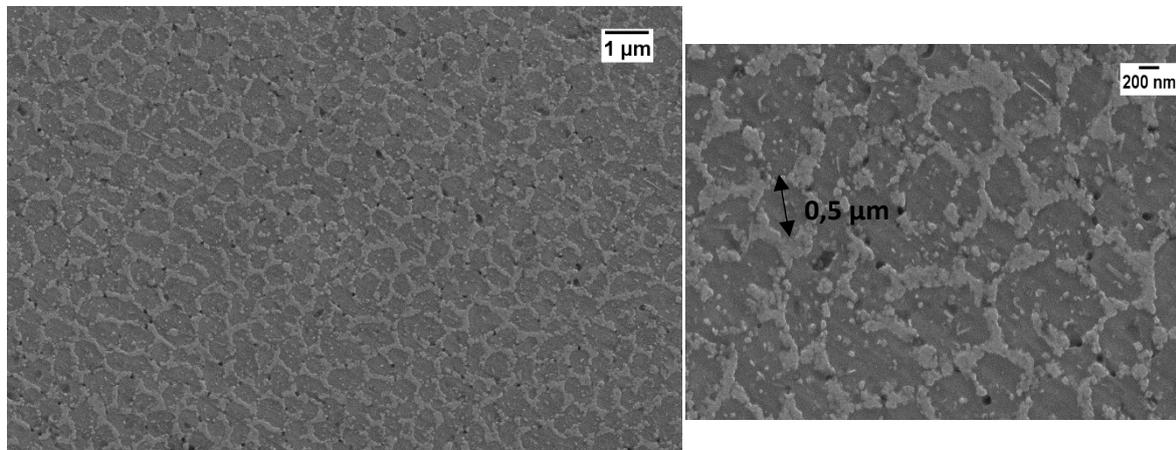
**Figura 4.5:** Immagine al FESEM di (a) Fine cellular zone; (b) Coarse cellular zone.



**Figura 4.6:** Immagine al FESEM della zona termicamente alterata, attacco con reagente di Keller.

In figura 4.7 sono invece mostrate le immagini al FESEM a diversi ingrandimenti della microstruttura del campione as-built in direzione perpendicolare alla direzione di crescita Z. A differenza della sezione parallela a Z, che mostra una morfologia prevalentemente dendritica con celle allungate nella direzione del gradiente termico, la sezione perpendicolare è caratterizzata da una struttura cellulare con dimensione media delle celle

compresa tra  $0,4\ \mu\text{m}$  e  $0,9\ \mu\text{m}$ . Anche in questo caso la microstruttura consiste in una matrice di  $\alpha\text{-Al}$  circondata da un network di silicio eutettico.

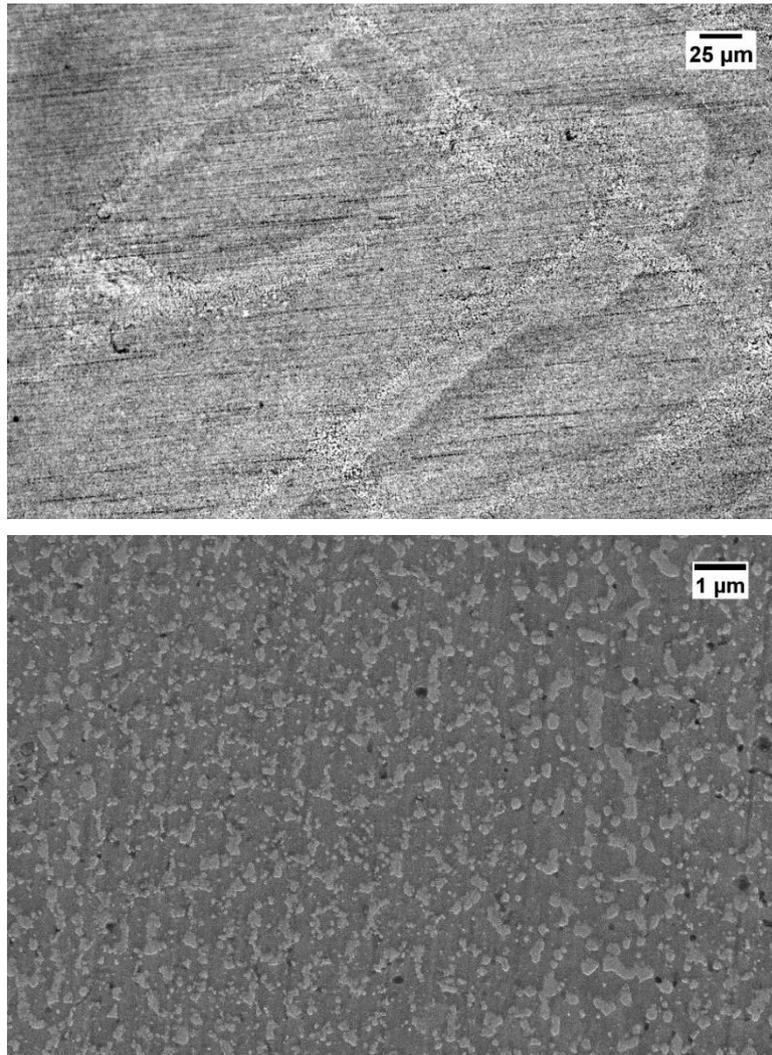


**Figura 4.7:** Immagine al FESEM a diversi ingrandimenti del campione as-built in seguito ad attacco con reagente di Keller.

## 4.2 Evoluzione della microstruttura con il trattamento termico

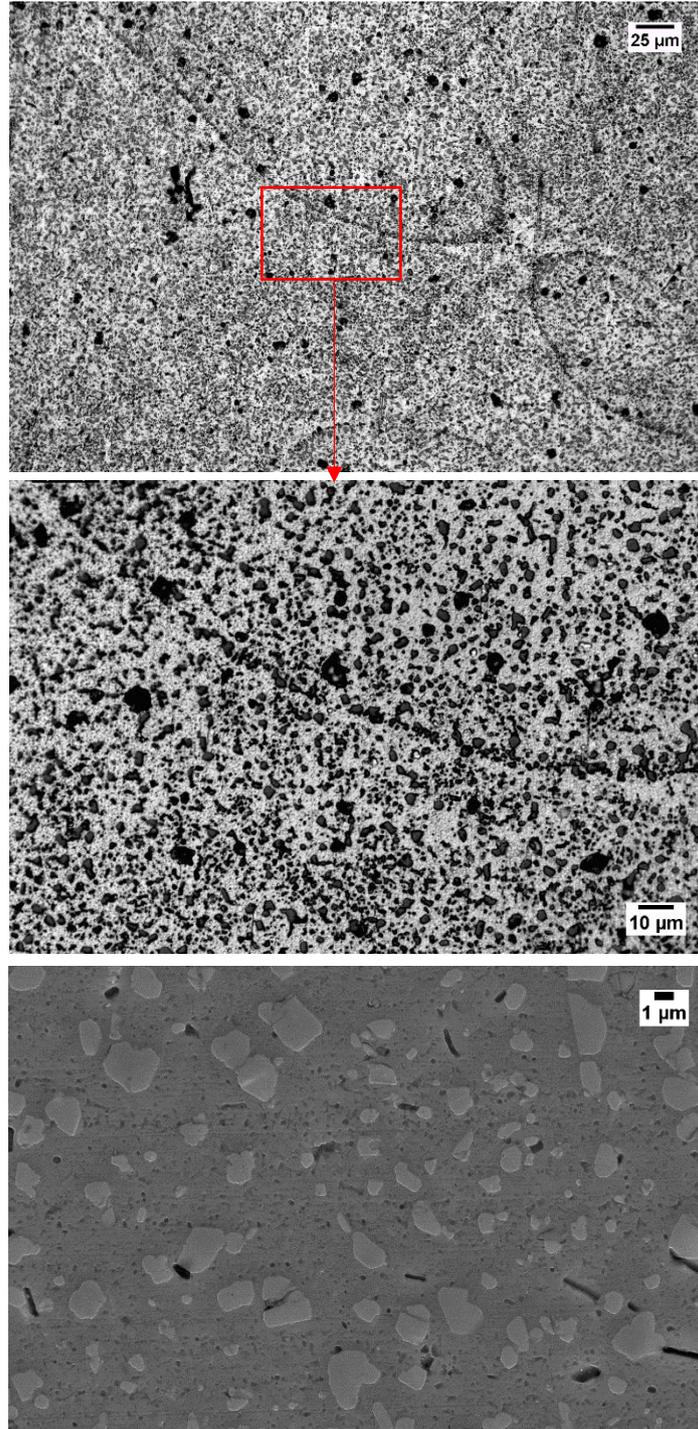
Allo scopo di studiare l'evoluzione microstrutturale della lega  $\text{AlSi10Mg}$  prodotta mediante SLM in seguito a diverse tipologie di trattamento termico sono state acquisite le immagini riportate nelle figure 4.8, 4.9 e 4.10. Dal confronto di queste con la microstruttura del campione nella condizione as-built è possibile affermare che il trattamento termico causa l'ingrossamento dei grani cristallini nella microstruttura. Ciò che si osserva è infatti la progressiva scomparsa del network con struttura eutettica (struttura dendritica  $\text{Si-Al}$ ) che circonda le celle di  $\alpha\text{-Al}$  primario e la formazione di precipitati di silicio poligonali la cui dimensione aumenta con la temperatura.

La figura 4.8 mostra la microstruttura a diversi ingrandimenti della lega in esame in seguito a trattamento di stress-relieving a  $300^\circ\text{C}$  per 2h. L'immagine a bassi ingrandimenti non permette di apprezzare differenze significative tra questo ed il campione as-built. Un maggiore ingrandimento mostra però la parziale rottura della continuità del network di silicio eutettico e la precipitazione di particelle fini di silicio aventi dimensione media di 100-300 nm. A seguito di questo trattamento termico si formano quindi dei grani di silicio più chiaramente distinguibili che vanno a contornare zone costituite da  $\alpha\text{-Al}$ ; il network di silicio non scompare ma diviene discontinuo.



**Figura 4.8:** Microstruttura della lega AlSi10Mg in seguito a stress-relieving a 300°C per 2h, attacco con reagente di Keller.

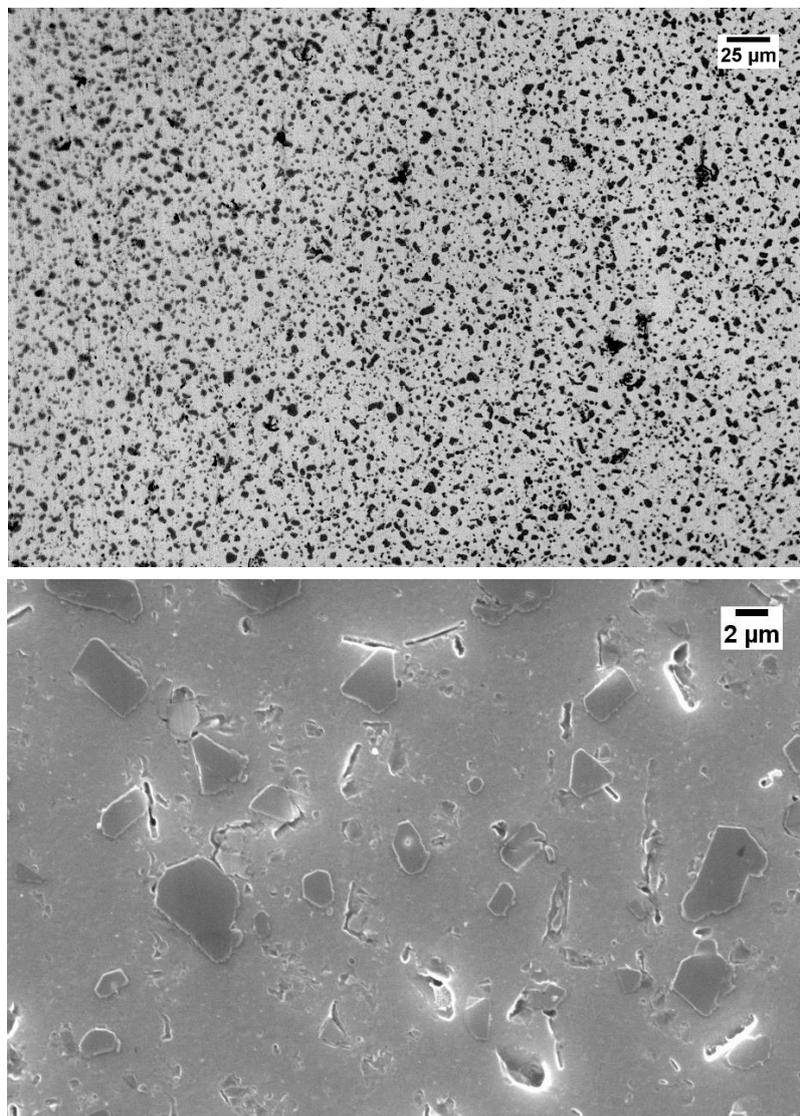
La ricottura ad una temperatura di 500°C per 2h (figura 4.9) porta alla formazione di una microstruttura diversa rispetto a quella osservata per il materiale as-built. A bassi ingrandimenti è ancora possibile osservare le tracce di scansione; queste sono però meno chiaramente distinguibili rispetto al caso precedente. Si osserva inoltre la presenza di precipitati di silicio più o meno grossolani che si accumulano e decorano i bordi delle tracce di scansione e che si distribuiscono in modo omogeneo all'interno della traccia nella matrice di alluminio. L'immagine ad alti ingrandimenti mostra che le particelle più grandi hanno dimensione media compresa tra 2 µm e 3 µm. Si osserva inoltre la presenza di alcuni precipitati aventi forma allungata.



**Figura 4.9:** Microstruttura della lega AlSi10Mg in seguito a ricottura a 500°C per 2h, attacco con reagente di Keller.

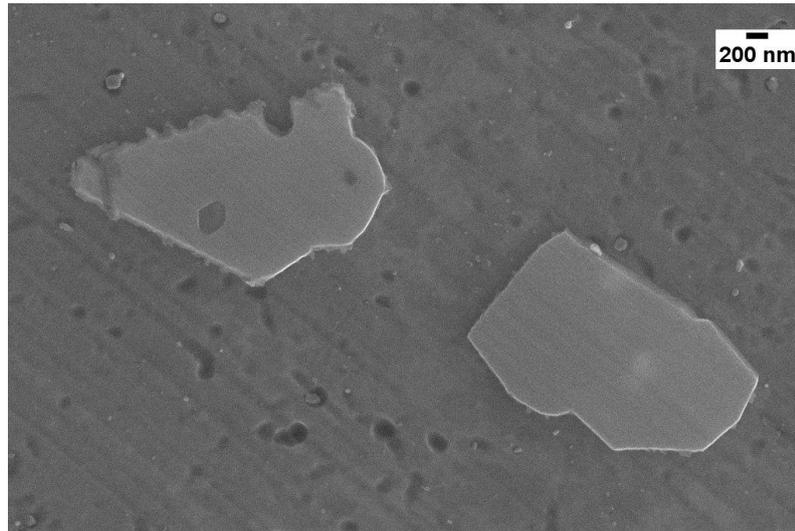
La ricottura a 550°C per 2h determina invece la completa scomparsa delle tracce di scansione e un ingrossamento della taglia delle particelle di silicio (figura 4.10). Ciò può essere attribuito alla maturazione di Ostwald secondo la quale le particelle più piccole vengono inglobate dai precipitati di dimensione maggiore. La taglia delle particelle di silicio raggiunge valori compresi tra 4 μm e 6 μm. A seguito di questo trattamento la microstruttura tipica del campione as-built non è più distinguibile, ma si osserva una microstruttura

costituita da una matrice di  $\alpha$ -Al rinforzata con particelle di Si uniformemente distribuite, simile a microstrutture tipiche di materiali compositi con placchette ceramiche disperse in matrice di alluminio. La maggiore temperatura favorisce quindi una completa omogeneizzazione della microstruttura. La precipitazione di particelle di silicio e l'aumento della loro dimensione con la temperatura di ricottura indicano che il campione as-built è costituito da una matrice di Al contenente silicio in soluzione solida soprassatura, che evolve verso condizioni di equilibrio termodinamico separando cristalli di silicio più o meno rapidamente in dipendenza della temperatura di ricottura. In condizioni di equilibrio termodinamico la concentrazione di silicio nella matrice di Al dipende anche dalla temperatura di ricottura; la concentrazione di Si dovrebbe essere maggiore dopo ricottura condotta a temperature più elevate poiché la solubilità massima si ha alla temperatura eutettica. Poiché la condizione iniziale (prima del trattamento di ricottura) corrisponde ad una soluzione solida soprassatura di Si in Al in quantità largamente eccedente le condizioni di equilibrio, la separazione di cristalli di silicio dalla soluzione solida è dipendente anche da effetti cinetici e non solo termodinamici.



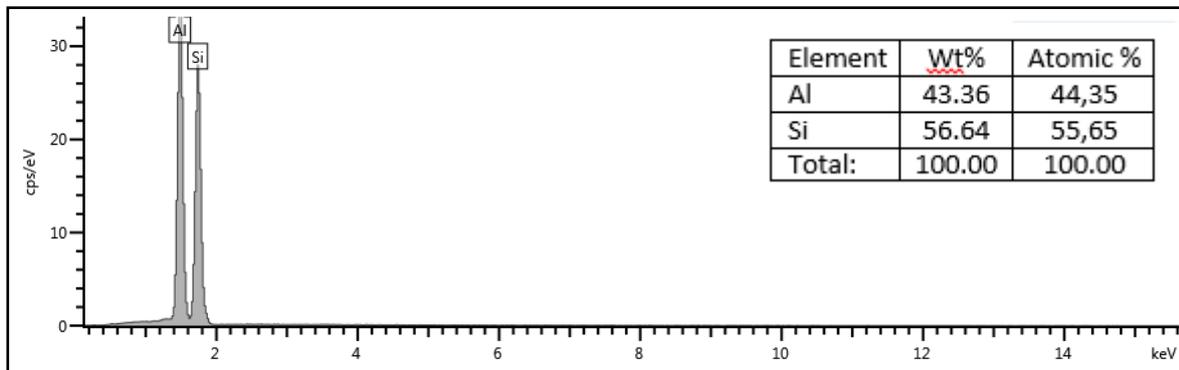
**Figura 4.10:** Microstruttura della lega AlSi10Mg in seguito a ricottura a 550°C per 2h, attacco con reagente di Keller.

La figura 4.11 rappresenta un ingrandimento dei precipitati di Si poligonali.



**Figura 4.11:** Precipitati poligonali.

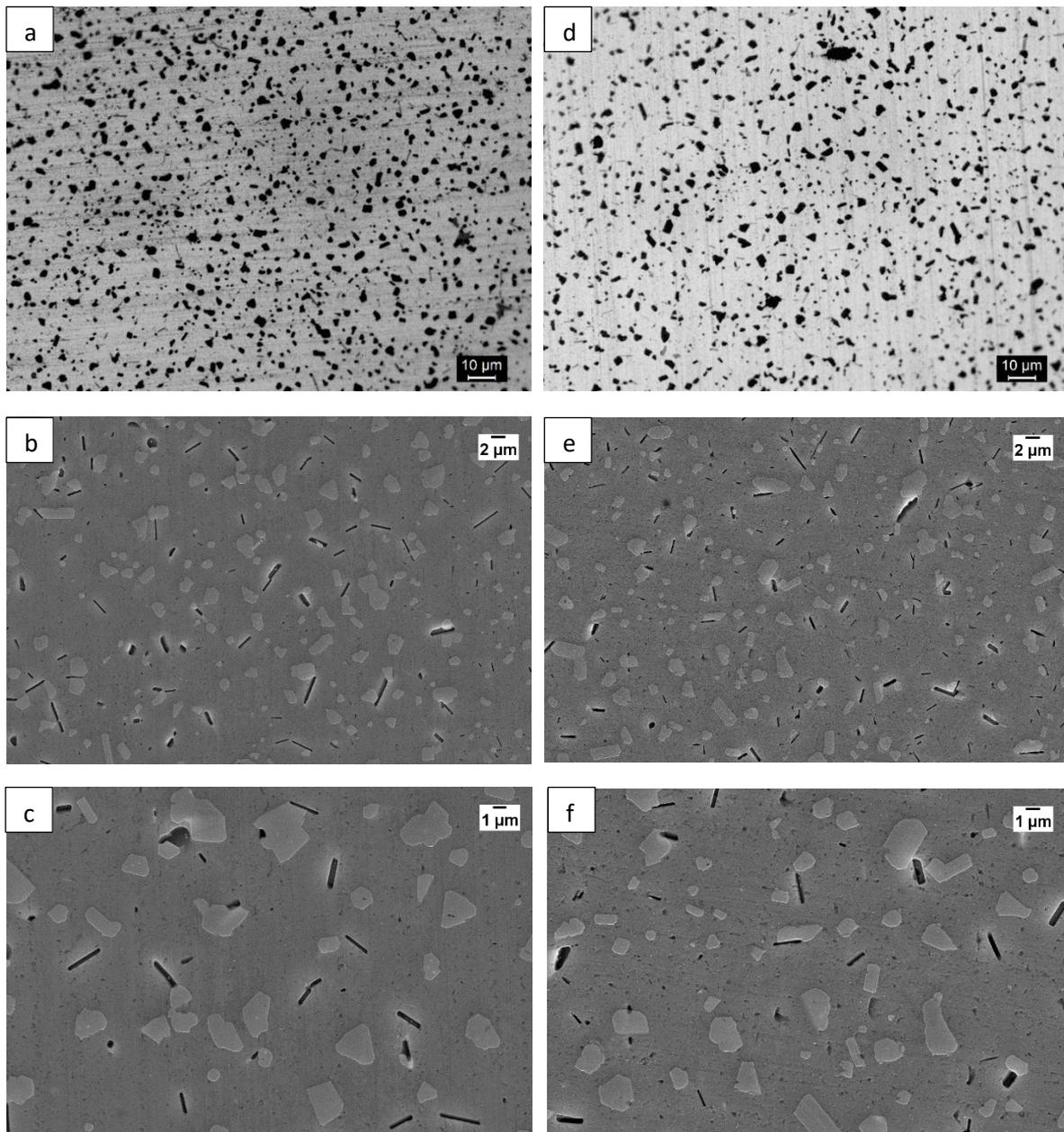
Al fine di confermare la composizione chimica dei cristalli poligonali di maggiori dimensioni è stata condotta un'analisi EDS puntuale; lo spettro ottenuto è riportato in figura 4.12.



**Figura 4.12:** Analisi SEM-EDS dei precipitati poligonali di maggiori dimensioni formati a seguito di trattamenti di ricottura.

I risultati dell'analisi EDS confermano che le particelle poligonali sono dei precipitati di silicio. Nello spettro l'elemento prevalente è l'alluminio in quanto la sonda EDS penetra al di sotto della superficie del campione e si espande lateralmente in modo tale da eccedere la dimensione dei cristalli poligonali di silicio. Esiste quindi un disturbo dovuto alle zone circostanti il punto considerato.

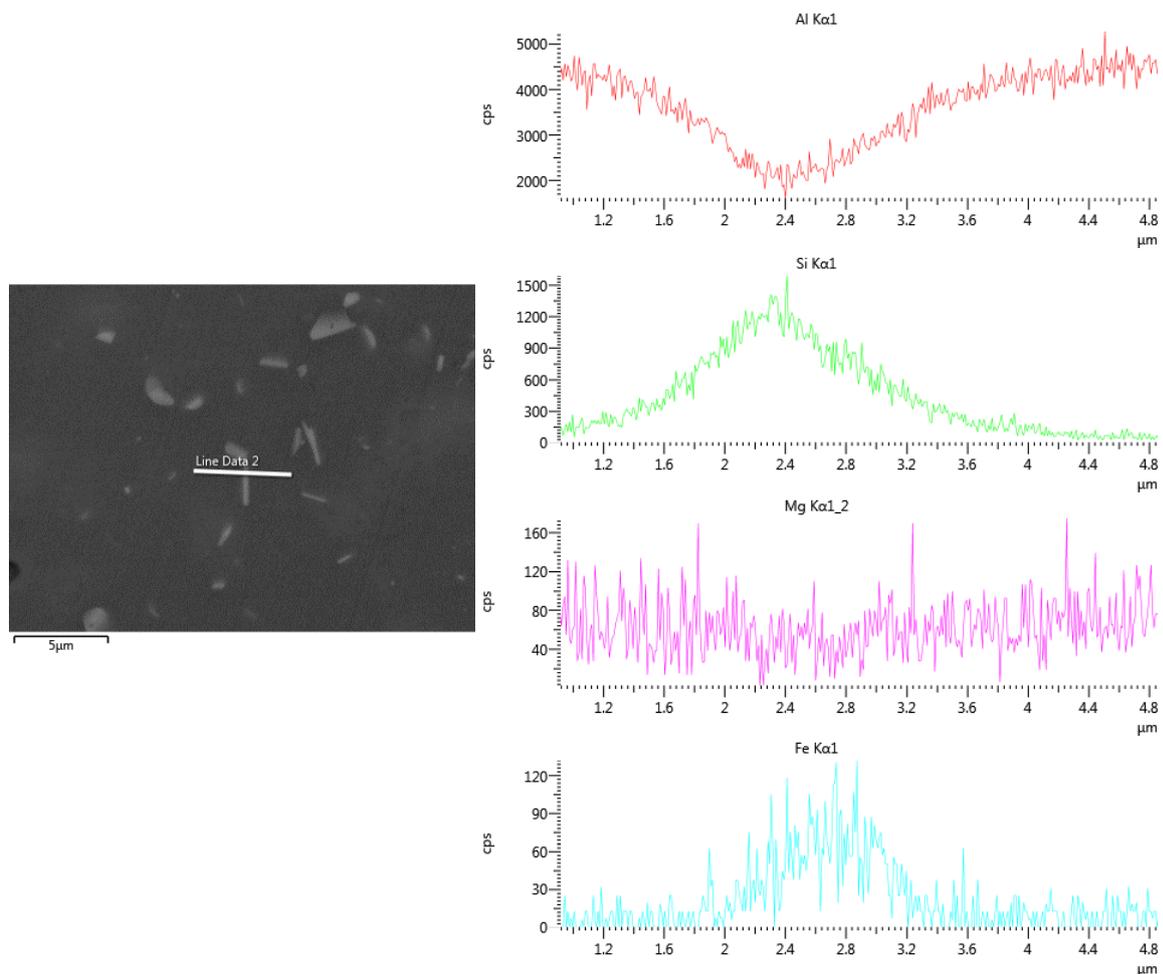
In figura 4.13 è mostrata la microstruttura che si ottiene in seguito a trattamento termico di indurimento per precipitazione. Il campione è stato solubilizzato alla temperatura di 550°C per 2h, temprato in acqua a temperatura ambiente ed in seguito invecchiato a 180°C per 6h.



**Figura 4.13:** Microstruttura della lega AlSi10Mg in seguito a (a), (b), (c) solubilizzazione a 550°C per 2h e tempra; (d), (e), (f) SHT 550°C/2h + AA 180°C/6h, attacco con reagente di Keller.

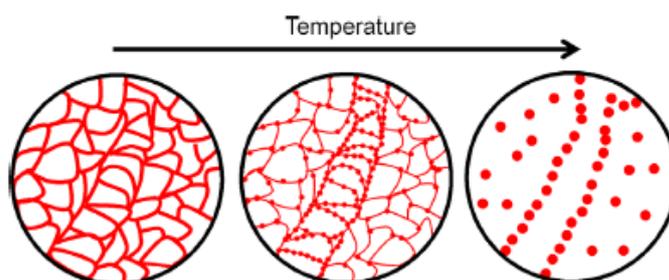
Dalle immagini in figura 4.13 è evidente che il trattamento di solubilizzazione (in modo simile ai trattamenti di ricottura a temperature di 500°C e 550°C) determina una trasformazione microstrutturale con conseguente scomparsa del network di Si eutettico e formazione di particelle poligonali con dimensione media di 2-3 μm uniformemente distribuite nella matrice di alluminio. In seguito ad invecchiamento artificiale la dimensione delle particelle di silicio rimane pressoché invariata. Oltre alle particelle poligonali il trattamento termico di solubilizzazione determina la comparsa di particelle aventi forma allungata. Queste hanno lunghezza compresa tra 1 μm e 2 μm e una larghezza inferiore a 500 nm. La loro dimensione non subisce variazione in seguito ad invecchiamento artificiale,

mentre si ha un aumento del loro numero che determina presumibilmente un rafforzamento della matrice. L'attacco chimico ha provocato la scomparsa di questi precipitati lasciando sulla superficie esaminata cavità che ne riproducono forma e dimensione. Al fine di identificarne la composizione chimica è stata quindi condotta un'analisi EDS di linea sul campione non attaccato. I risultati dell'analisi, riportati in figura 4.14, indicano che i precipitati sono ricchi in ferro. A causa della loro piccola dimensione la composizione non può essere accuratamente identificata; la mancanza di Mg indica però che si potrebbe trattare dell'intermetallico  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi. In questo studio non è stato osservato il precipitato Mg<sub>2</sub>Si. In letteratura è stata però rilevata la presenza di un precipitato avente forma allungata riferibile ad Mg<sub>2</sub>Si in seguito a trattamento termico T6 della lega AlSi10Mg SLM. Anche se l'analisi SEM-EDS non ha prodotto evidenze sperimentali, non si esclude quindi la sua presenza anche nella lega in esame, come prevedibile per tutte le leghe Al-Si-Mg e come suggerito dalle analisi calorimetriche differenziali presentate nel seguito.



**Figura 4.14:** Analisi EDS di linea del precipitato aciculare.

Riassumendo, l'esposizione ad una temperatura crescente determina un'evoluzione microstrutturale che può essere descritta schematicamente facendo riferimento alla figura 4.15 [47]. Come illustrato precedentemente il campione as-built possiede una struttura estremamente fine costituita da una matrice di  $\alpha$ -Al primario circondata da un network ricco di Si eutettico. L'esposizione a bassa temperatura determina la parziale rottura del network e la precipitazione di particelle fini di Si. All'aumentare della temperatura di trattamento la dimensione delle particelle di Si aumenta, mentre il loro numero diminuisce. Questo provoca la scomparsa del network e l'ottenimento di una microstruttura costituita da precipitati uniformemente distribuiti nella matrice di Al.



**Figura 4.15:** Descrizione schematica dell'evoluzione microstrutturale della AlSi10Mg SLM durante il trattamento termico [47].

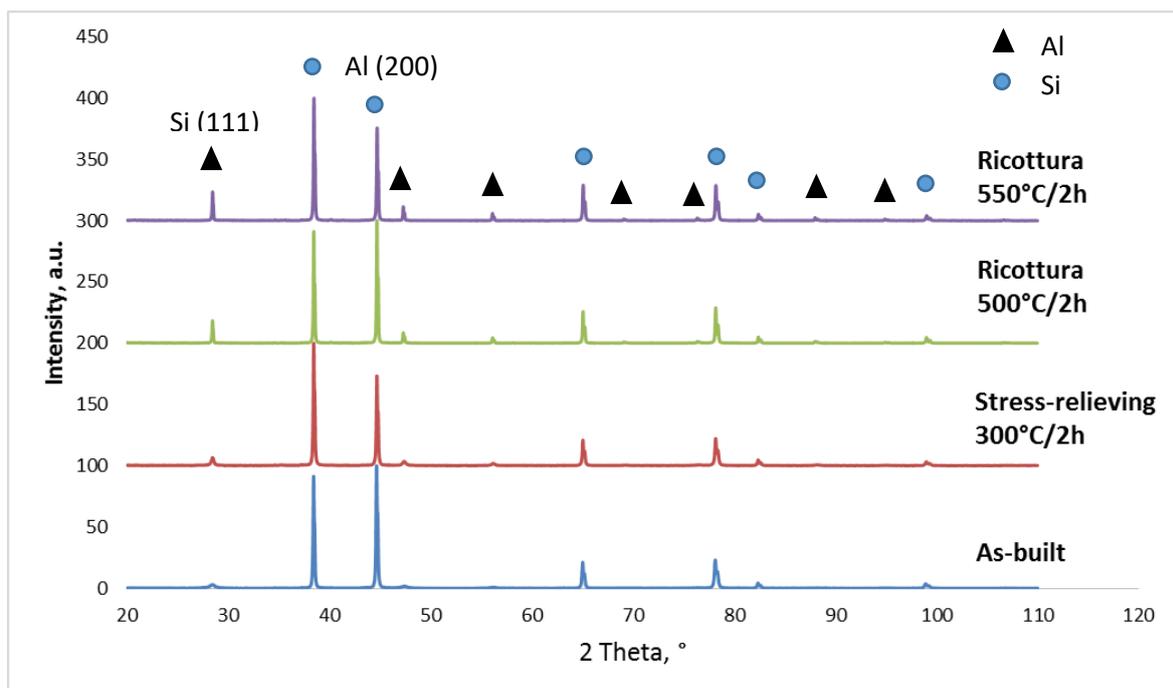
### 4.3 Diffrazione di raggi X

In questo paragrafo sono confrontati gli spettri XRD normalizzati del campione nella condizione as-built ed in seguito a differenti tipologie di trattamento termico (figure 4.16 e 4.17). Nella tabella 4.1 è riportata l'intensità relativa del picco (111) del silicio rispetto al picco (200) dell'alluminio. In tutti gli spettri XRD ottenuti sono stati identificati i picchi dell'alluminio (ICDD card n. 00-004-0787) e del silicio (ICDD card n. 01-080-0018), mentre non è stato individuato il picco relativo al magnesio poiché questo è presente in quantità ridotta (< 0,45%). L'intensità dei picchi di silicio è relativamente inferiore a quella dei picchi di alluminio a causa della minore percentuale in peso. In tabella 4.1 si osserva come l'intensità del picco (111) del Si aumenta al crescere della temperatura di trattamento termico. Questo indica che nel campione as-built gran parte del silicio si trova in soluzione solida soprassatura di  $\alpha$ -Al a causa del rapido raffreddamento che riduce la quantità di silicio respinto nella fase liquida durante la solidificazione. L'esposizione ad alte temperature determina un progressivo allontanamento del Si in eccesso dalla soluzione solida di  $\alpha$ -Al e quindi un aumento dell'intensità del picco relativo al Si. Questo è in accordo con quanto descritto nel paragrafo precedente in cui è stata osservata la precipitazione di particelle di Si la cui dimensione aumenta con la temperatura. Si nota inoltre che il trattamento termico di solubilizzazione determina un incremento dell'intensità del picco (111) del Si rispetto al materiale nella condizione as-built e stress-relieved. L'intensità di questo picco rimane pressoché invariata in seguito ad invecchiamento a 180°C per 6h. Questo è in accordo con quanto emerso dall'analisi microstrutturale; in seguito a solubilizzazione a 550°C per 2h è

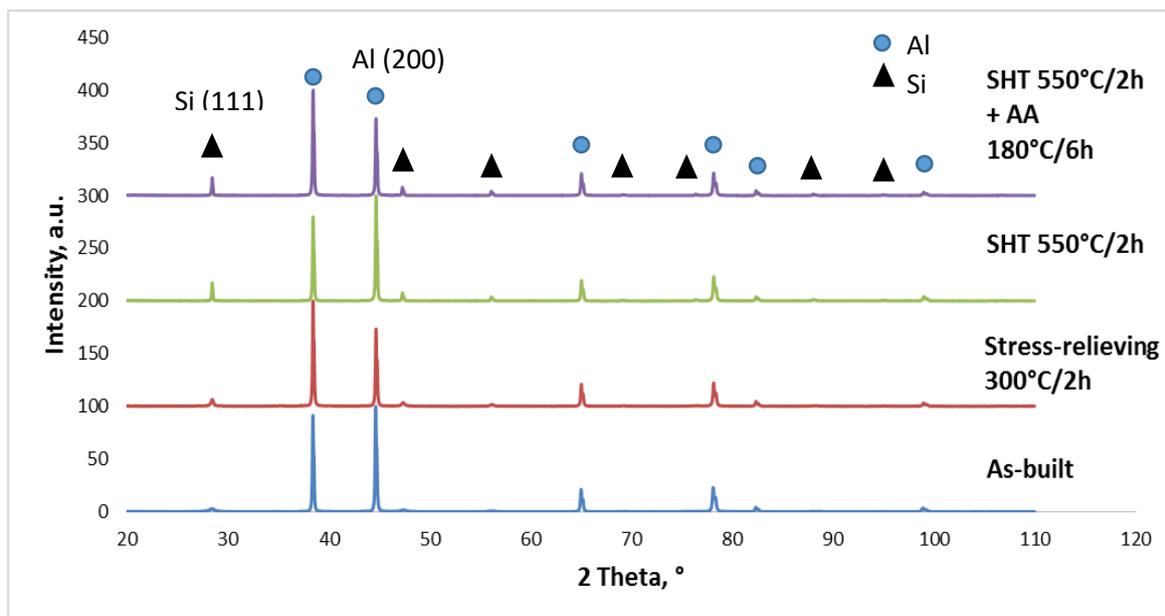
stata infatti osservata la formazione di precipitati di Si poligonali. Il loro numero e la loro dimensione non variano però significativamente in seguito ad invecchiamento. L'analisi XRD non ha permesso di identificare  $Mg_2Si$  in seguito a trattamento termico di indurimento per precipitazione perché presente in quantità inferiore al limite di sensibilità dell'analisi di diffrazione di raggi X. Infine, come si osserva in tabella 4.1, le piccole variazioni della posizione  $2\theta$  del picco (200) dell'alluminio non hanno permesso di calcolare in modo accurato la variazione del parametro di cella dell'alluminio dovuta alla presenza di silicio in soluzione solida in quantità differenti. Di conseguenza non è stato possibile calcolare la solubilità del Si nella matrice di Al nelle diverse condizioni di trattamento termico.

**Tabella 4.1:** Rapporto % tra l'intensità del picco (111) del Si e l'intensità del picco (200) dell'Al.

	Si (111)		Al (200)		$\frac{Si (111)}{Al (200)}$
	Posizione, $^{\circ}2\theta$	Intensità, cts	Posizione, $^{\circ}2\theta$	Intensità, cts	Rapporto, %
As-built	28,4258	1080,62	44,6810	21040,15	5,14
Stress-relieving	28,4212	2066,91	44,6765	22537,91	9,17
Ricottura 500°C/2h	28,4266	8813,27	44,6973	52383,21	16,82
Ricottura 550°C/2h	28,4380	9836,06	44,6946	31616,06	31,11
SHT 550°C/2h	28,4305	5210,85	44,6865	31725,85	16,42
SHT 550°C/2h + AA 180°C/6h	28,4311	5366,93	44,6796	22352,93	24,01



**Figura 4.16:** Spettri XRD dei campioni as-built, stress-relieved, annealed.



**Figura 4.17:** Spettri XRD dei campioni as-built, stress-relieved, SHT 550°C/2h, SHT 550°C/2h + AA 180°C/6h.

#### 4.4 Calorimetria differenziale a scansione

Nel seguente paragrafo vengono analizzati i termogrammi ottenuti tramite calorimetria differenziale a scansione. Nelle figure 4.18-4.20 sono mostrate rispettivamente le curve DSC del campione as-built, del solubilizzato a 550°C per 2h e del campione solubilizzato a 550°C per 2h ed in seguito invecchiato a 180°C per 6h. I termogrammi sono stati acquisiti utilizzando tre diverse velocità di riscaldamento; 5°C/min, 10°C/min e 20°C/min. Le curve sono state ottenute nella modalità endo-up; i picchi verso il basso indicano quindi fenomeni esotermici. Nelle tabelle 4.2-4.4 sono riportate le temperature di onset e di massimo dei picchi individuati nei diversi campioni al variare della velocità di riscaldamento. Si osserva che i picchi si spostano verso temperature più alte al crescere della velocità di riscaldamento; questo indica che si tratta di trasformazioni termicamente attivate. In figura 4.21 vengono infine poste a confronto le curve DSC dei diversi campioni alla velocità di 10°C/min.

Osservando i termogrammi relativi al campione solubilizzato a 550°C per 2h e temprato è possibile distinguere tre picchi. Il picco di maggiore intensità ha una temperatura massima compresa tra 216,43 °C e 247,35 °C a seconda della velocità di riscaldamento. In precedenti studi riguardanti la lega di alluminio 6061 [48] un picco avente temperatura confrontabile è stato associato alla formazione della fase  $\beta''$ . Calcolando inoltre l'energia di attivazione del processo mediante il metodo di Ozawa si ottiene un valore pari a 89,46 kJ/mol (tabella 4.5). Questo risultato è in accordo con i dati di letteratura secondo i quali l'energia di attivazione associata alla precipitazione della fase  $\beta''$  è compresa tra 92 e 105 kJ/mol [49]. Il campione solubilizzato a 550°C per 2h mostra inoltre un secondo picco avente temperatura massima compresa tra 271,69 °C e 302,63 °C. In precedenti studi [48] un picco di precipitazione che appare nello stesso range di temperatura è stato attribuito alla formazione della fase metastabile  $\beta'$ . Tale associazione è ulteriormente confermata dal calcolo dell'energia di

attivazione che assume valore pari a 111,45 kJ/mol (tabella 4.5). In letteratura è stata calcolata un'energia di attivazione di 132-141 kJ/mol per la precipitazione di  $\beta'$ . Si osserva infine un debole fenomeno esotermico a temperatura compresa tra 330,18 °C e 362,36°C associabile alla diffusione del silicio. I termogrammi relativi al campione solubilizzato ed invecchiato mostrano un picco dovuto alla formazione della fase  $\beta'$ , mentre non si osserva la presenza del picco associabile a  $\beta''$ ; il materiale ha infatti raggiunto il massimo della durezza in seguito al trattamento termico T6. Anche in questo caso è possibile notare un debole fenomeno esotermico a temperatura compresa tra 317,00 °C e 351,00 °C riconducibile alla diffusione del silicio. Non è però da escludere, sia in questo caso che nel precedente, che ad esso si sovrapponga la formazione della fase stabile  $\beta$ . A tale fenomeno si presume sia associato un piccolo effetto termico in quanto esso non coinvolge fenomeni diffusivi o di nucleazione, ma solo di perdita di parziale congruenza tra il reticolo cristallino del precipitato  $\beta'$  e i cristalli di alluminio. Le curve DSC del materiale nella condizione as-built mostrano un fenomeno esotermico molto evidente nell'intervallo di temperatura 320,67-339,33 °C. L'energia di attivazione per tale fenomeno è pari a 182,05 kJ/mol. In uno studio condotto da Fiocchi et al. [50] un picco in un intervallo di temperatura confrontabile e avente simile energia di attivazione (165 kJ/mol) è stato attribuito alla diffusione del silicio. Questo risultato è in accordo con quanto emerso dall'analisi XRD e dall'analisi microstrutturale. Come descritto precedentemente il campione as-built è infatti costituito da una soluzione solida soprassatura di  $\alpha$ -Al; all'aumentare della temperatura di trattamento il silicio in eccesso si allontana progressivamente dalla soluzione solida  $\alpha$ . Si osserva infine nel campione as-built un debole picco esotermico a 245,48 °C-252,68 °C non ascrivibile chiaramente alla formazione di nessuna delle fasi metastabili. Ciò è probabilmente dovuto alla particolare microstruttura del materiale nella condizione as-built che influenza i fenomeni di precipitazione. Inoltre l'elevata velocità di raffreddamento durante il processo Selective Laser Melting induce la formazione di stress residui. Le tensioni residue potrebbero modificare le velocità di nucleazione e di conseguenza le energie in gioco nei processi di precipitazione.

**Tabella 4.2:** Temperature di picco per la lega AlSi10Mg nella condizione as built (picco uno = fenomeno di precipitazione, picco due = diffusione del silicio).

<b>As-built</b>				
	<b>Picco 1</b>		<b>Picco 2</b>	
<b>Rampa termica</b>	<b>T Onset, °C</b>	<b>T max, °C</b>	<b>T Onset, °C</b>	<b>T max, °C</b>
5 °C/min	230,77	245,48	298,28	320,67
10 °C/min	242,87	259,38	297,59	329,35
20 °C/min	252,68	273,00	310,01	339,33

**Tabella 4.3:** Temperature di picco per la lega AlSi10Mg solubilizzata a 550°C per 2h e temprata (picco uno = precipitazione di  $\beta''$ , picco due = precipitazione di  $\beta'$ , picco tre = diffusione del silicio).

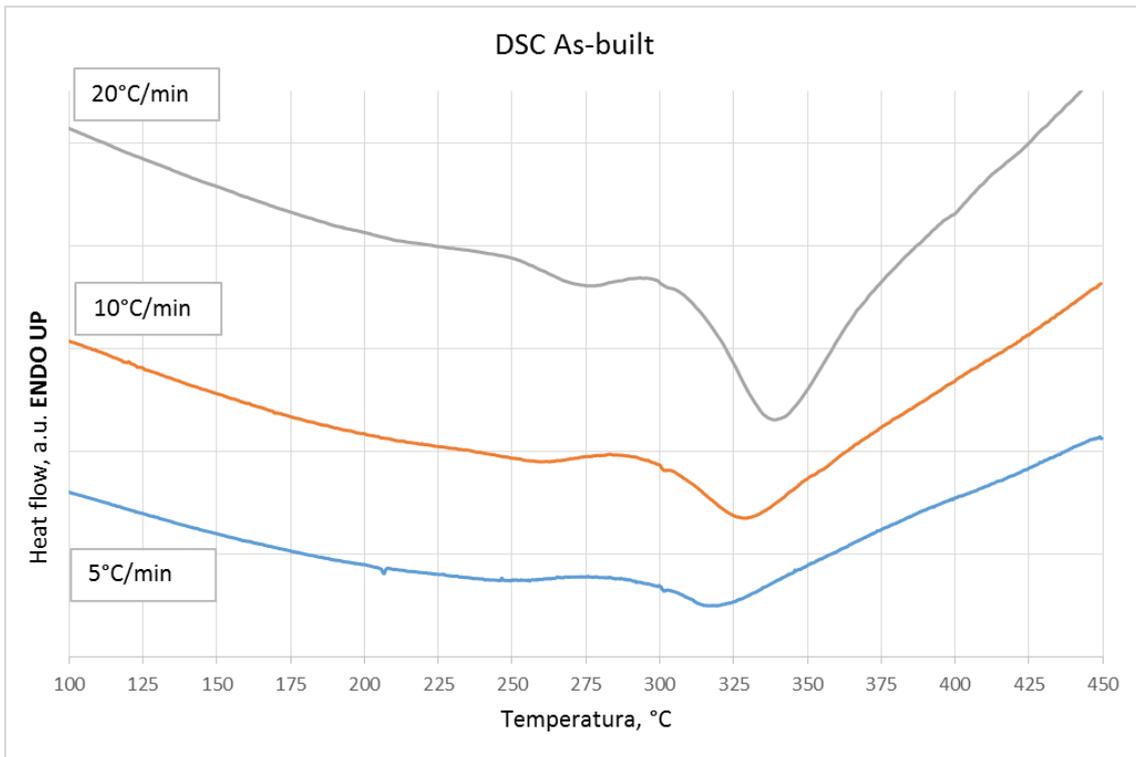
<b>SHT 550°C/2h</b>						
	Picco 1, °C		Picco 2, °C		Picco 3	
Rampa termica	T Onset, °C	T max, °C	T Onset, °C	T max, °C	T Onset, °C	T max, °C
5 °C/min	203,20	216,43	250,76	271,69	313,44	330,18
10 °C/min	214,31	232,23	268,79	286,84	322,19	350,53
20 °C/min	227,41	247,35	282,94	302,63	358,90	362,36

**Tabella 4.4:** Temperature di picco per la lega AlSi10Mg solubilizzata a 550°C per 2h, temprata ed invecchiata a 180°C per 6h (picco uno = precipitazione di  $\beta'$ , picco due = diffusione del silicio).

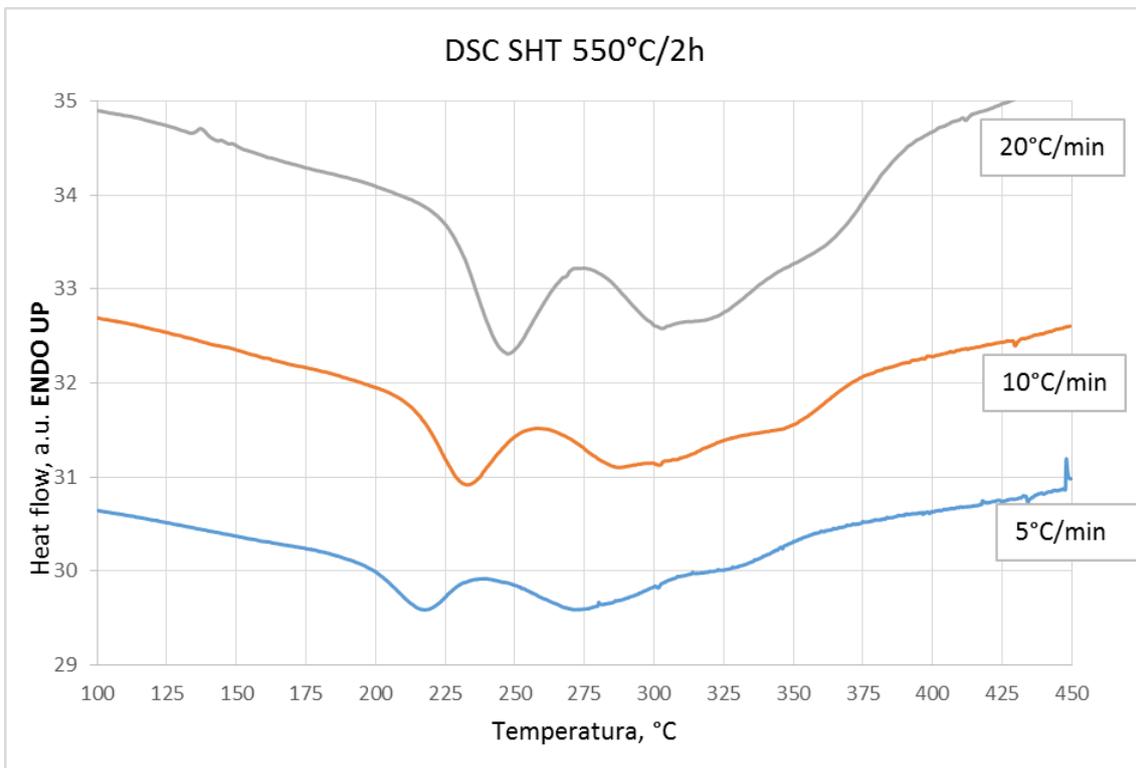
<b>SHT 550°C/2h + AA 180°C/6h</b>				
	Picco 1		Picco 2	
Rampa termica	T Onset, °C	T max, °C	T Onset, °C	T max, °C
5 °C/min	244,86	264,53	300,77	317,00
10 °C/min	253,88	276,68	335,96	336,84
20 °C/min	273,60	292,98	337,91	351,00

**Tabella 4.5:** Energie di attivazione calcolate con il metodo di Ozawa.

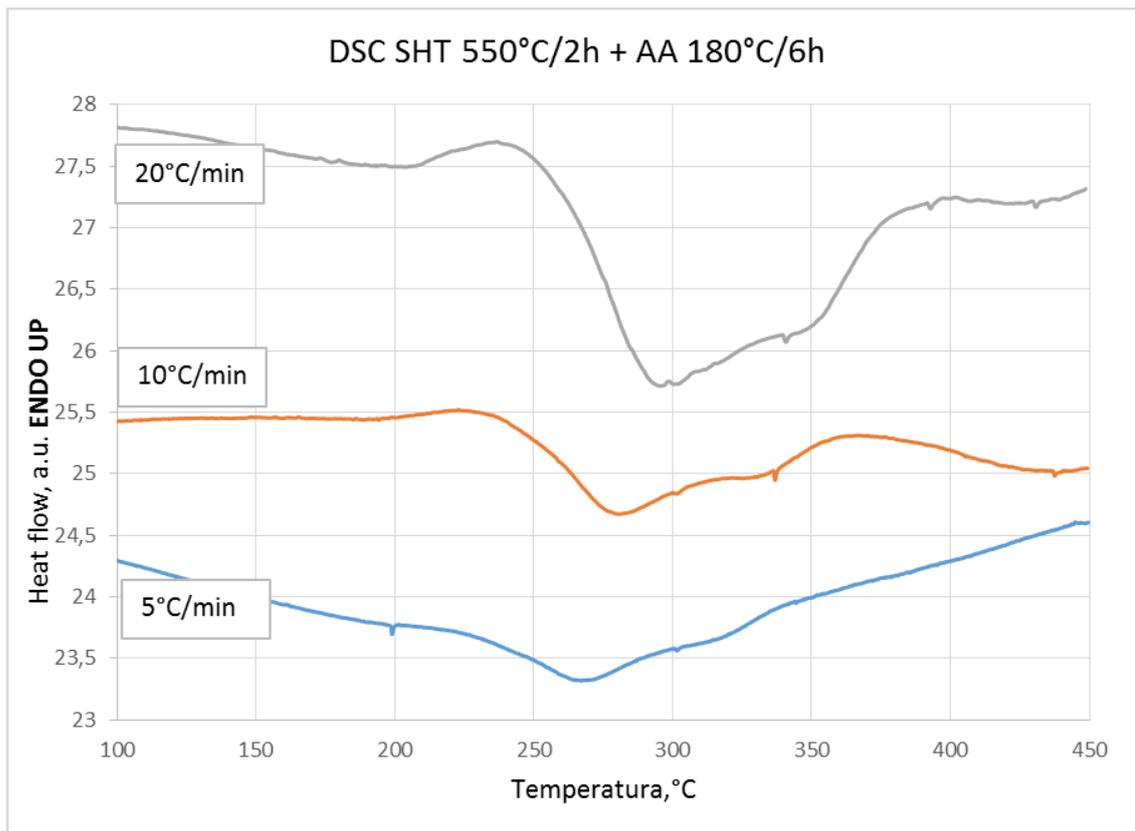
	<b>Energia di attivazione, kJ/mol</b>	
	<b>Picco 1</b>	<b>Picco 2</b>
<b>SHT 550°C/2h</b>	89,46	111,45
<b>As-buil</b>	-	182,05



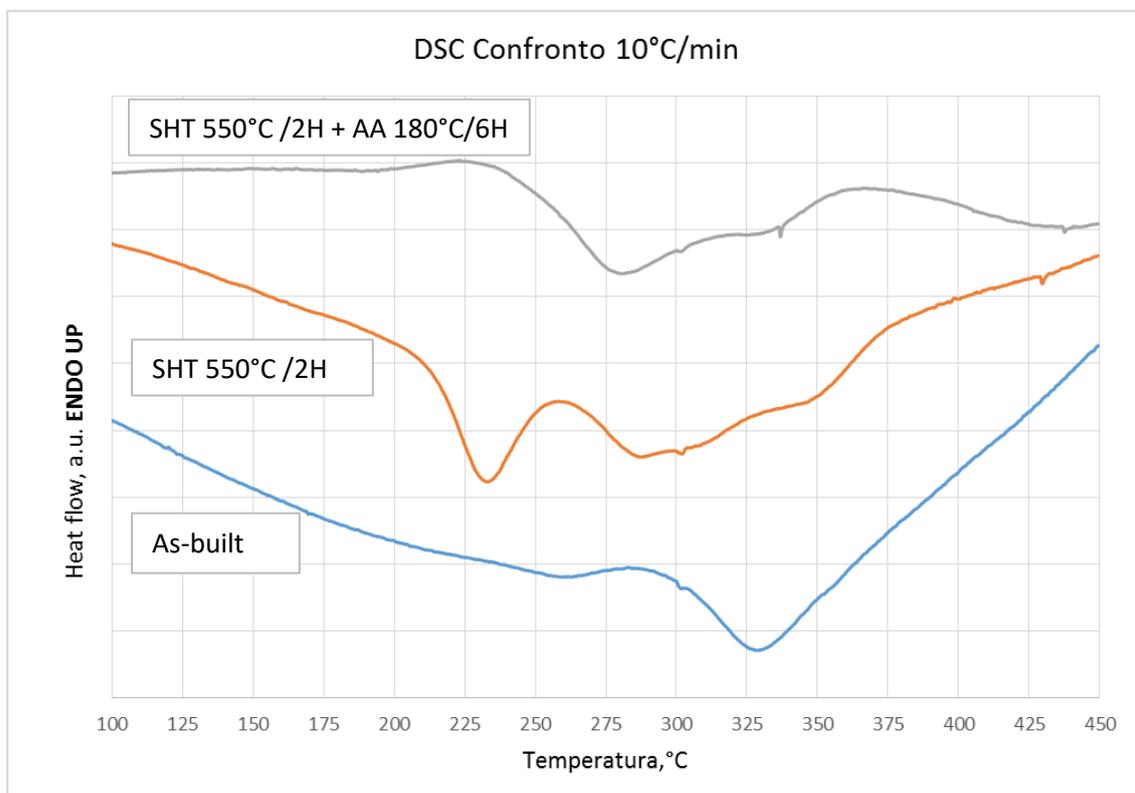
**Figura 4.18:** Curve DSC del campione as-built, curve ottenute con velocità di riscaldamento di 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min.



**Figura 4.19:** Curve DSC del campione solubilizzato a 550°C/2h e temprato, curve di riscaldamento ottenute con velocità di riscaldamento di 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min.



**Figura 4.20:** Curve DSC del campione solubilizzato a 550°C/2h, temprato ed invecchiato a 180°C/6h, curve ottenute con velocità di riscaldamento di 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min.



**Figura 4.21:** Confronto tra le curve DSC dei diversi campioni con velocità di riscaldamento di 10°C/min.

## 4.5 Evoluzione della durezza con il trattamento termico

Al fine di stimare le caratteristiche meccaniche del materiale, campioni cubici nella condizione as-built e in seguito trattati termicamente con differenti modalità sono stati sottoposti a prove di durezza Brinell, effettuate su superfici orientate sia in direzione perpendicolare che parallela rispetto alla direzione di crescita Z.

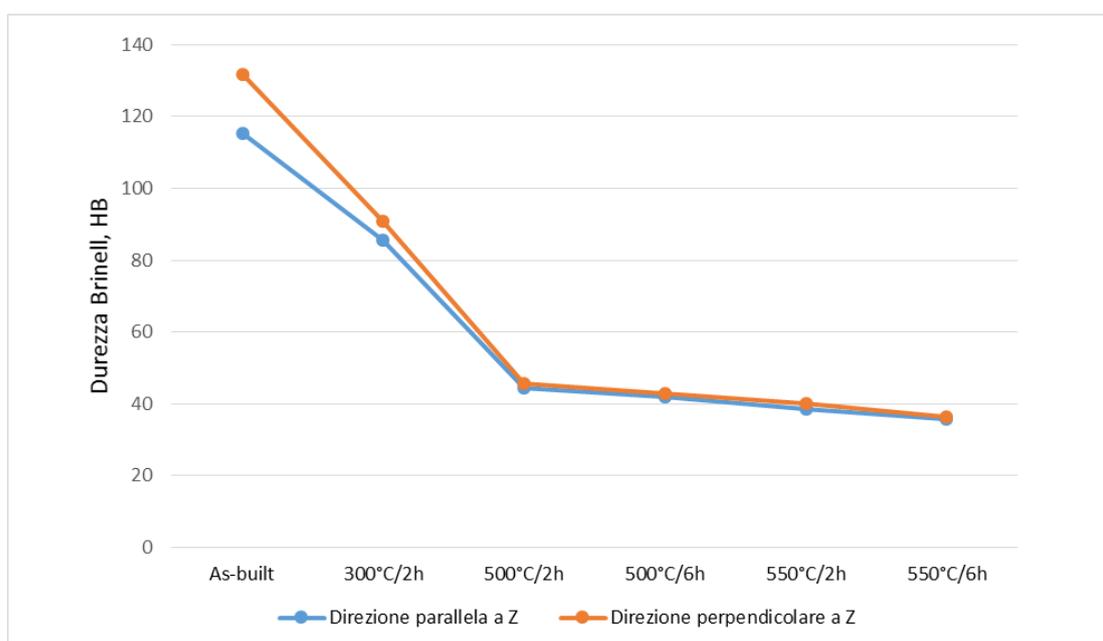
Una serie di misure di durezza è stata condotta su campioni sottoposti a trattamento di stress-relieving e ricottura. La figura 4.22 mostra la durezza Brinell dei campioni as-built e dei campioni trattati termicamente sia in direzione perpendicolare che parallela a Z. I valori di durezza misurati sono riportati in tabella 4.6. Il materiale nella condizione as-built possiede una durezza di  $131,7 \pm 3,1$  HB e  $115,4 \pm 4,0$  HB rispettivamente in direzione perpendicolare e parallela a Z. I campioni non trattati tendono quindi ad avere valori di durezza più elevati sulla faccia perpendicolare alla direzione di crescita Z rispetto alla faccia parallela. Ciò può essere spiegato considerando il fatto che nella faccia perpendicolare alla direzione di crescita i valori di durezza si riferiscono allo strato che si è solidificato per ultimo, mentre in direzione parallela a Z la sovrapposizione tra le tracce determina una parziale rifusione e solidificazione dello strato sottostante causando un addolcimento del materiale e quindi valori di durezza più bassi. Il trattamento di stress-relieving a  $300^{\circ}\text{C}$  per 2h determina una riduzione della durezza fino a  $91,0 \pm 0,9$  HB e  $85,6 \pm 1,0$  HB rispettivamente in direzione perpendicolare e parallela a Z. Sulla base della caratterizzazione microstrutturale la differenza tra i due valori può essere attribuita al fatto che il materiale, in seguito a stress-relieving, conserva ancora in parte la microstruttura del materiale as-built. L'esposizione ad una temperatura di  $500^{\circ}\text{C}$  per 2h determina una rilevante diminuzione della durezza che assume valori pari a  $45,6 \pm 0,9$  HB e  $44,3 \pm 1,0$  HB rispettivamente in direzione perpendicolare e parallela alla direzione di crescita Z. Non si osservano quindi differenze di durezza significative nelle due direzioni; ciò è riconducibile all'omogeneizzazione della microstruttura precedentemente osservata. È possibile inoltre notare che il tempo di ricottura non influisce significativamente sui valori di durezza. Quest'ultima subisce un'ulteriore e lieve diminuzione in seguito a ricottura a  $550^{\circ}\text{C}$  per 2h. Conducendo lo stesso trattamento per 6h non si osserva una significativa alterazione della durezza.

La variazione della durezza con la temperatura può essere spiegata considerando i meccanismi di rafforzamento che agiscono nel materiale. Il campione nella condizione as-built possiede valori massimi di durezza grazie alla sua microstruttura fine prodotta dal rapido processo di raffreddamento. Quest'ultimo favorisce inoltre l'insorgenza di tensioni residue, che possono influire sulla durezza oppure rilassarsi causando fenomeni di incrudimento e densità delle dislocazioni elevate. Infine il sistema si trova in una condizione di metastabilità in quanto l'elevata velocità di raffreddamento riduce la quantità di silicio che viene respinto in fase liquida durante la solidificazione estendendo la solubilità del silicio nella matrice di alluminio. I meccanismi di rafforzamento principali sono quindi quello di affinamento del grano regolato dall'equazione di Hall-Patch, il rafforzamento per soluzione solida e il rafforzamento dovuto a stress residui o alla reciproca interazione tra le dislocazioni. In base a quanto osservato nei paragrafi precedenti l'esposizione ad alta temperatura, oltre a favorire il rilassamento delle tensioni residue, provoca la progressiva scomparsa del network di silicio eutettico che circonda le celle di  $\alpha\text{-Al}$  e la formazione di

precipitati di silicio poligonali la cui dimensione aumenta con la temperatura. Questo implica una graduale riduzione dei meccanismi di rafforzamento che agiscono nel materiale nella condizione as-built con conseguente calo della durezza.

**Tabella 4.6:** Durezza Brinell HB10 del campione nella condizione as-built e in seguito a stress relieving e ricottura.

	Durezza HB perpendicolare a Z	Deviazione standard	Durezza HB parallela a Z	Deviazione standard
<b>As-built</b>	131,7	3,1	115,4	4,0
<b>Stress-relieving 300°C/2h</b>	91,0	0,9	85,6	1,0
<b>Ricottura 500°C/2h</b>	45,6	0,9	44,3	1,0
<b>Ricottura 500°C/6h</b>	42,8	0,6	42,0	0,6
<b>Ricottura 550°C/2h</b>	39,9	0,4	38,6	0,5
<b>Ricottura 550°C/6h</b>	36,4	0,7	35,7	0,6



**Figura 4.22:** Andamento della durezza Brinell al variare delle condizioni di trattamento (as-built, stress relieving, ricottura a 500°C e 550°C per 2h e 6h).

I campioni della lega AlSi10Mg SLM destinati all'analisi della durezza sono stati inoltre sottoposti a trattamento termico di indurimento per precipitazione. Al fine di valutare l'evoluzione della durezza durante il trattamento termico T6 i campioni sono stati solubilizzati a 520°C e 550°C per 2h ed in seguito invecchiati alle temperature di 160°C e 180°C. Questo ha permesso la costruzione delle curve di invecchiamento, ricavate

misurando la durezza su superfici orientate sia in direzione perpendicolare che parallela alla direzione di crescita Z, rispettivamente mostrate nelle figure 4.23(a) e 4.23(b). Sono inoltre mostrati nei grafici i valori di durezza dei campioni as-built e stress-relieved. I valori di durezza misurati sono riportati nelle tabelle 4.7 e 4.8.

**Tabella 4.7:** Durezza Brinell HB misurata in seguito a trattamento di solubilizzazione a 520°C seguito da invecchiamento artificiale a 160°C e 180°C.

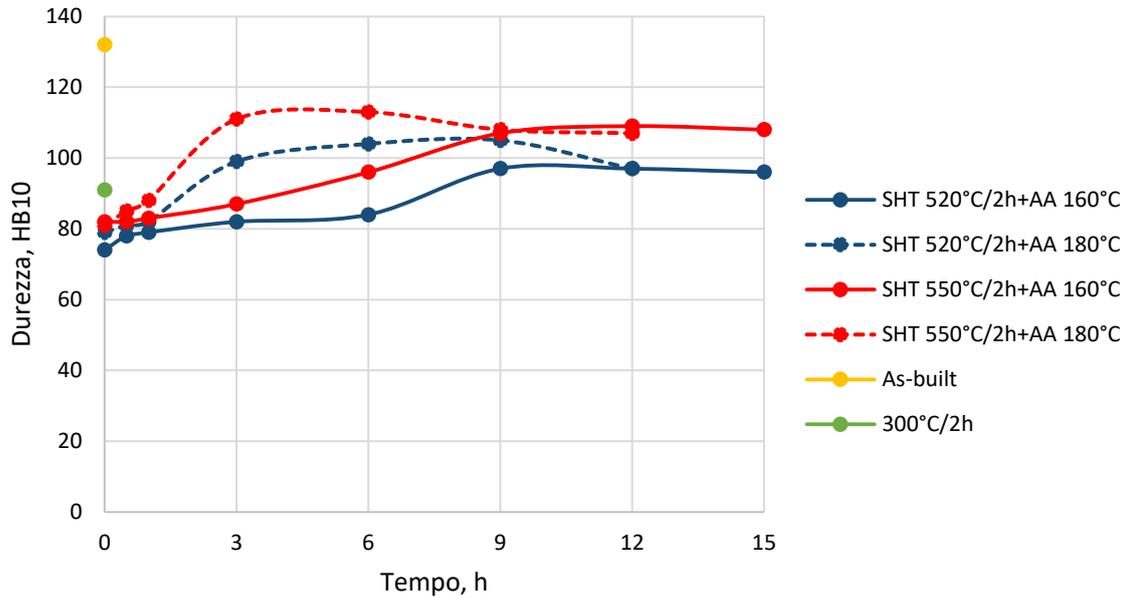
Solubilizzazione 520°C/2h					
Invecchiamento a 160°C			Invecchiamento a 180°C		
Tempo di invecchiamento	HB Perpendicolare a Z	HB Parallela a Z	Tempo di invecchiamento	HB Perpendicolare a Z	HB Parallela a Z
0'	74,0 ± 0,5	73,5 ± 1,6	0'	78,9 ± 0,7	80,4 ± 0,4
30'	77,9 ± 1,1	80,4 ± 1,0	30'	81,3 ± 0,7	82,3 ± 0,8
1h	79,3 ± 0,4	80,7 ± 0,4	1h	81,6 ± 0,6	81,5 ± 0,9
3h	81,5 ± 0,6	82,4 ± 0,9	3h	98,9 ± 1,0	100,2 ± 1,7
6h	84,0 ± 0,8	83,3 ± 0,7	6h	103,6 ± 0,5	107,0 ± 1,9
9h	96,5 ± 0,4	96,6 ± 0,5	9h	105,0 ± 1,2	103,4 ± 2,1
12h	97,3 ± 0,4	100,7 ± 1,7	12h	96,6 ± 1,1	98,3 ± 1,1
15h	96,4 ± 0,7	96,4 ± 1,7			

**Tabella 4.8:** Durezza Brinell HB misurata in seguito a trattamento di solubilizzazione a 550°C seguito da invecchiamento artificiale a 160°C e 180°C.

Solubilizzazione 520°C/2h					
Invecchiamento a 160°C			Invecchiamento a 180°C		
Tempo di invecchiamento	HB Perpendicolare a Z	HB Parallela a Z	Tempo di invecchiamento	HB Perpendicolare a Z	HB Parallela a Z
0'	82,1 ± 1,2	84,2 ± 0,6	0'	81,0 ± 0,2	82,4 ± 0,8
30'	82,4 ± 0,4	84,3 ± 0,8	30'	84,7 ± 0,9	84,3 ± 0,8
1h	83,2 ± 0,4	83,6 ± 0,7	1h	87,6 ± 0,8	87,1 ± 0,6
3h	87,2 ± 1,0	88,0 ± 1,2	3h	111,0 ± 1,0	112,8 ± 1,3
6h	96,2 ± 0,9	97,6 ± 0,4	6h	112,6 ± 1,1	114,2 ± 0,8
9h	106,8 ± 0,8	107,0 ± 1,0	9h	108,2 ± 1,3	109,8 ± 1,1
12h	109,0 ± 0,7	110,2 ± 1,6	12h	107,2 ± 0,8	107,8 ± 0,8
15h	108,2 ± 1,1	107,6 ± 1,7			

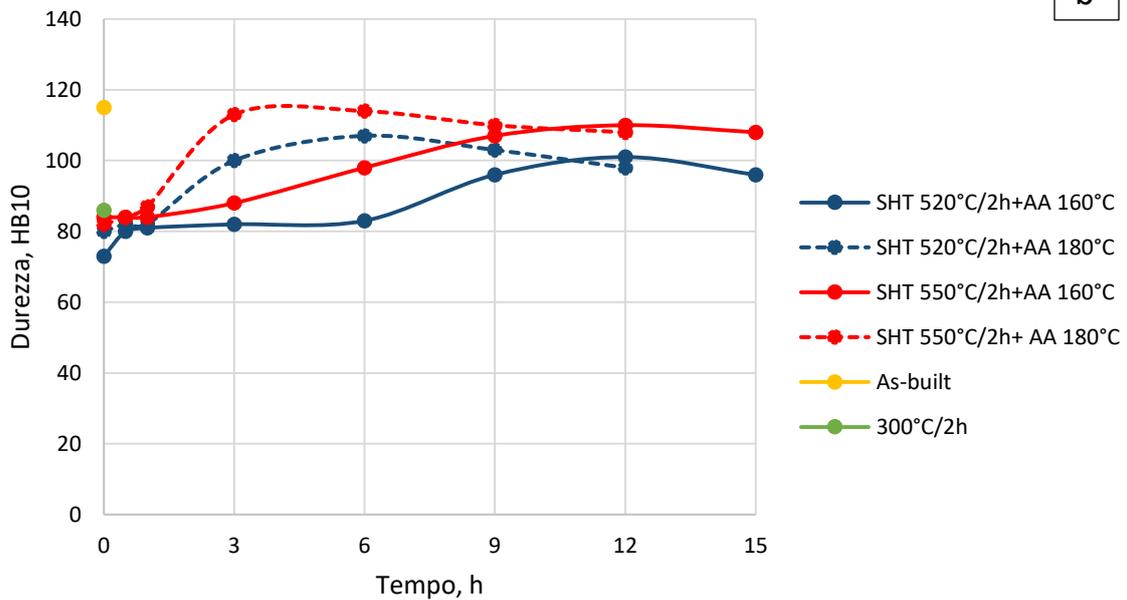
### Curve di invecchiamento - Faccia perpendicolare alla direzione di crescita (Z)

a



### Curve di invecchiamento - Faccia parallela alla direzione di crescita (Z)

b



**Figura 4.23:** Curve di invecchiamento (a) Faccia perpendicolare alla direzione di crescita; (b) Faccia parallela alla direzione di crescita.

La figura 4.23(a) mostra le curve di invecchiamento ottenute tramite prove di durezza sulla faccia perpendicolare alla direzione di crescita Z. È possibile notare che la durezza varia in funzione della temperatura di solubilizzazione, del tempo di invecchiamento e della temperatura alla quale questo trattamento viene eseguito. Le curve blu descrivono l'andamento della durezza con il tempo di invecchiamento in seguito a solubilizzazione a

520°C per 2h, mentre le curve di invecchiamento rosse sono state ottenute sottoponendo i campioni a trattamento termico di solubilizzazione a 550°C. In particolare, le curve continue descrivono l'evoluzione della durezza in seguito ad invecchiamento a 160°C, mentre le curve tratteggiate sono state ottenute invecchiando i campioni alla temperatura di 180°C.

Il trattamento termico di solubilizzazione a 520°C provoca una riduzione della durezza da  $131,7 \pm 3,1$  HB (as-built) a  $74,0 \pm 0,5$  HB. Il successivo invecchiamento a 160°C determina un progressivo aumento della durezza che raggiunge il valore massimo di  $97,3 \pm 0,4$  HB dopo 12h di trattamento. La curva non mostra un massimo apprezzabile seguito da un decremento significativo; la durezza rimane infatti pressoché invariata dopo un tempo di invecchiamento di 15h. Trattando i campioni a 180°C si ottiene invece una curva che mostra un più rapido incremento di durezza. Il picco di durezza, pari a  $105,0 \pm 1,2$  HB, si ottiene in seguito a 9h di invecchiamento. L'esposizione alla temperatura di 180°C per un tempo superiore a 9h determina un abbassamento della durezza.

Il trattamento termico di solubilizzazione a 550°C per 2h causa un calo della durezza da  $131,7 \pm 3,1$  HB (as-built) a  $82,1 \pm 1,2$  HB. Come nel caso precedente, le curve ottenute invecchiando i campioni a 160°C e 180°C mostrano un diverso trend. L'invecchiamento a 160°C determina un graduale aumento della durezza fino al raggiungimento di un plateau. Invecchiando invece i campioni a 180°C la durezza cresce più rapidamente fino ad un picco massimo per poi decrescere. Nel primo caso il valore massimo di durezza si raggiunge dopo 12h di trattamento ed è pari a  $109,0 \pm 0,7$  HB, mentre nel secondo caso il picco si ottiene dopo 6h di trattamento ed è pari a  $112,6 \pm 1,1$  HB.

Le curve di invecchiamento costruite eseguendo prove di durezza sulla faccia parallela alla direzione di crescita Z (figura 4.23(b)) sono pressoché sovrapponibili alle curve sopra descritte in quanto l'esposizione ad alta temperatura (durante il trattamento termico di solubilizzazione) favorisce l'omogeneizzazione della microstruttura, come illustrato nel paragrafo precedente.

In conclusione, il trattamento termico di solubilizzazione provoca una riduzione della durezza di circa il 40% rispetto a quella del materiale as-built. Il successivo invecchiamento innesca fenomeni di precipitazione che causano un indurimento della matrice. A parità di temperatura di solubilizzazione, all'aumentare della temperatura di invecchiamento artificiale il valore di durezza massimo aumenta e viene raggiunto con tempi minori di invecchiamento. Dai risultati ottenuti si può concludere che il miglior valore di durezza si ottiene con un trattamento termico di solubilizzazione a 550°C per 2h seguito da invecchiamento a 180°C per 6h. Tale valore su superfici disposte in direzione perpendicolare a Z è inferiore del 15% rispetto a quello all'as-built, mentre non si riscontrano differenze significative nella direzione parallela a quella crescita. La solubilizzazione a 520°C per 2h seguita da invecchiamento a 180°C permette invece di ottenere un valore massimo di durezza pari a  $105,0 \pm 1,2$  HB. Si può quindi notare che la solubilizzazione dei campioni a temperatura più alta permette di raggiungere dei valori di durezza più elevati (a parità di temperatura di invecchiamento).

Sulla base dei risultati ottenuti è possibile affermare i campioni trattati T6 possiedono durezze inferiori rispetto all'as-built. Nei campioni non trattati la microstruttura fine,

l'elevata densità delle dislocazioni e la presenza di silicio nella soluzione solida soprassatura di  $\alpha$ -Al sono infatti responsabili degli elevati valori di durezza. Il trattamento di solubilizzazione modifica la microstruttura e causa un drastico calo della durezza. Il successivo invecchiamento innesca la formazione di precipitati che determinano un indurimento del materiale. Tuttavia, il rafforzamento per by-pass di Orowan dovuto alla presenza dei precipitati non è in grado di compensare la riduzione del contributo di Hall-Patch e del rafforzamento per soluzione solida che si riscontrano invece nell'as-built.

La lega AlSi10Mg SLM mostra quindi una diversa risposta al trattamento termico T6 rispetto all'analoga lega prodotta per casting. Quest'ultima possiede una microstruttura più o meno grossolana ed è caratterizzata da una solubilità del Si nell'Al a temperatura ambiente pressoché nulla. L'esposizione ad alta temperatura favorisce la dissoluzione del silicio nella matrice di alluminio e il successivo invecchiamento determina la precipitazione di  $Mg_2Si$  con conseguente rafforzamento della matrice. Il trattamento termico T6 fa quindi aumentare la durezza delle leghe ottenute con tecniche di fonderia, mentre fa diminuire la durezza delle leghe corrispondenti ottenute per AM. Inoltre le leghe ottenute per AM nella condizione as-built hanno durezza superiore rispetto alle leghe da fonderia nella condizione as-cast; questa differenza si attenua dopo il trattamento termico T6.

## 4.6 Prove di trazione

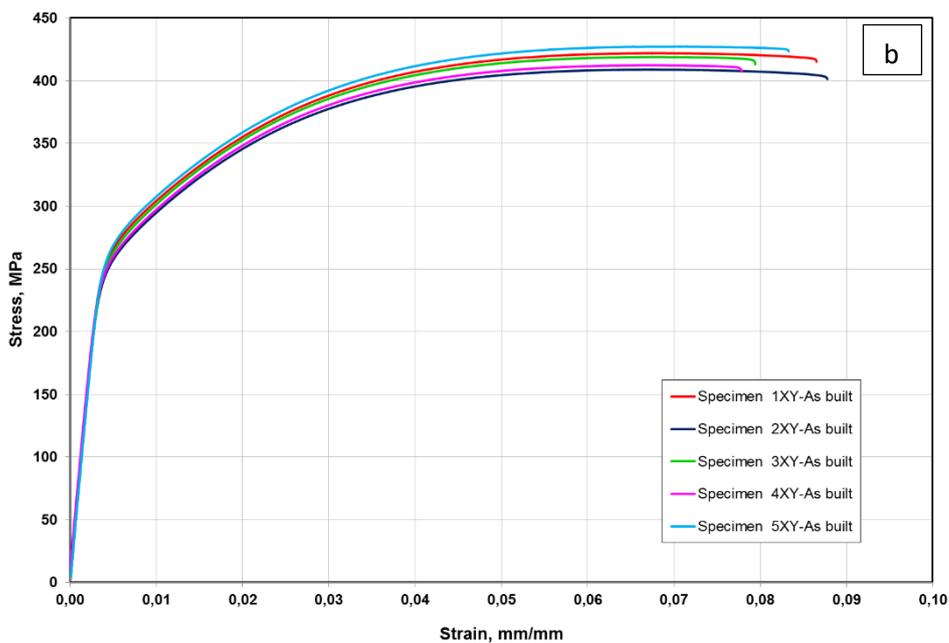
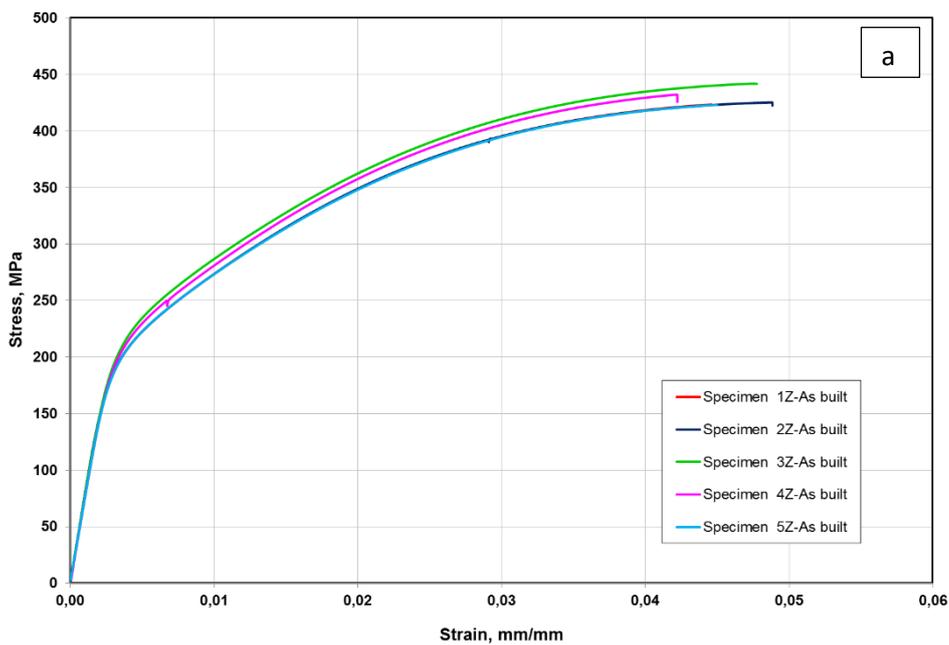
Lo scopo del seguente lavoro di tesi è stato quello di individuare le condizioni di trattamento ottimali per il raggiungimento dei requisiti meccanici richiesti. Sulla base dei valori di durezza misurati sono stati quindi selezionati i trattamenti termici ritenuti più idonei e sono state condotte prove di trazione uniassiale al fine di determinare le proprietà meccaniche del materiale. Sono stati utilizzati provini cresciuti sia in direzione Z che nel piano XY per valutare l'anisotropia del materiale. I campioni sottoposti a test di trazione sono stati i seguenti:

- As-built;
- Stress-relieved (300°C/2h);
- Annealed (500°C/2h);
- Solubilized 520°C/2h + Aged 180°C/6h;
- Solubilized 550°C/2h + Aged 180°C/6h.

I risultati ottenuti in termini di resistenza a rottura ( $R_m$ ), resistenza allo snervamento ( $R_{p0,2}$ ), allungamento a rottura (A%) e modulo elastico (E) sono riportati nelle tabelle 4.9-4.13. Le curve ingegneristiche sforzo-deformazione ottenute sono rappresentate nelle figure 4.24-4.29. Nelle tabelle 4.9 e 4.10 sono inoltre mostrati i dati dichiarati dal fornitore delle polveri EOS. Infine nella tabella 4.14 sono riassunti i valori medi delle proprietà meccaniche ottenute, mentre le figure 4.30(a) e 4.30(b) rappresentano un esempio di confronto (tra i campioni che più si avvicinano alle proprietà medie) tra le curve ingegneristiche sforzo-deformazione dei campioni cresciuti in direzione Z e XY nelle diverse condizioni.

**Tabella 4.9:** Proprietà meccaniche dei campioni as-built cresciuti in Z e in XY e confronto con le proprietà dichiarate da EOS.

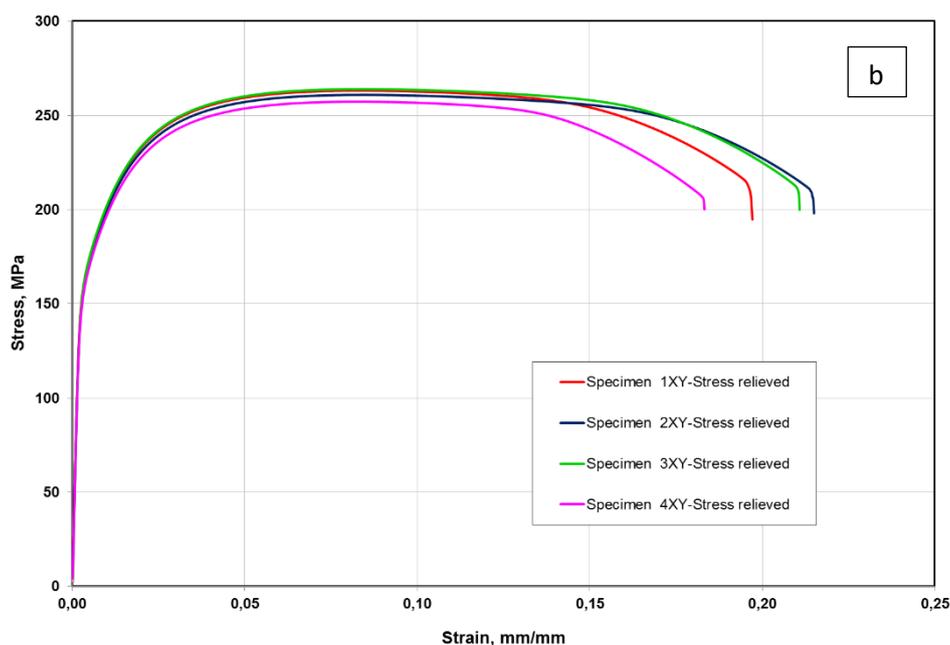
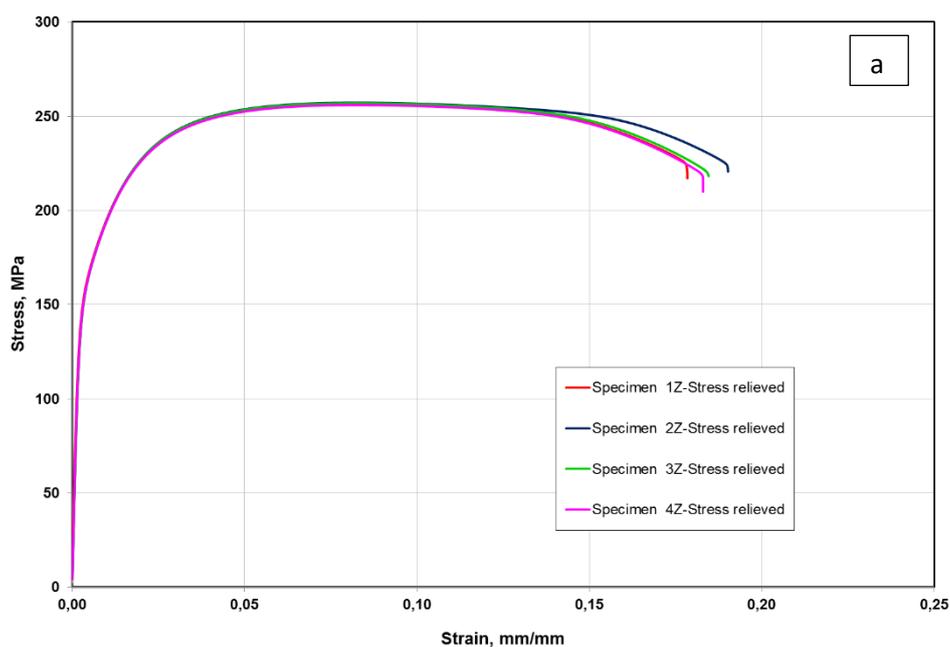
	Provini cresciuti in Z		Provini cresciuti in XY	
	Valore misurato	EOS DataSheet [48]	Valore misurato	EOS DataSheet [51]
<b>Rm (Mpa)</b>	429,2 ± 8,0	460 ± 20	418,0 ± 7,4	460 ± 20
<b>Rp0,2 (Mpa)</b>	226,4 ± 6,9	240 ± 10	268,6 ± 5,5	270 ± 10
<b>A (%)</b>	4,00 ± 0,27	6 ± 2	7,76 ± 0,44	9 ± 2
<b>E (Gpa)</b>	75,5 ± 1,8	70 ± 10	76,2 ± 2,0	75 ± 10



**Figura 4.24:** Curve ingegneristiche  $\sigma$ - $\epsilon$  dei campioni as-built; (a) direzione di crescita Z; (b) direzione di crescita XY.

**Tabella 4.10:** Proprietà meccaniche dei campioni stress-relieved cresciuti in Z e in XY e confronto con le proprietà dichiarate da EOS.

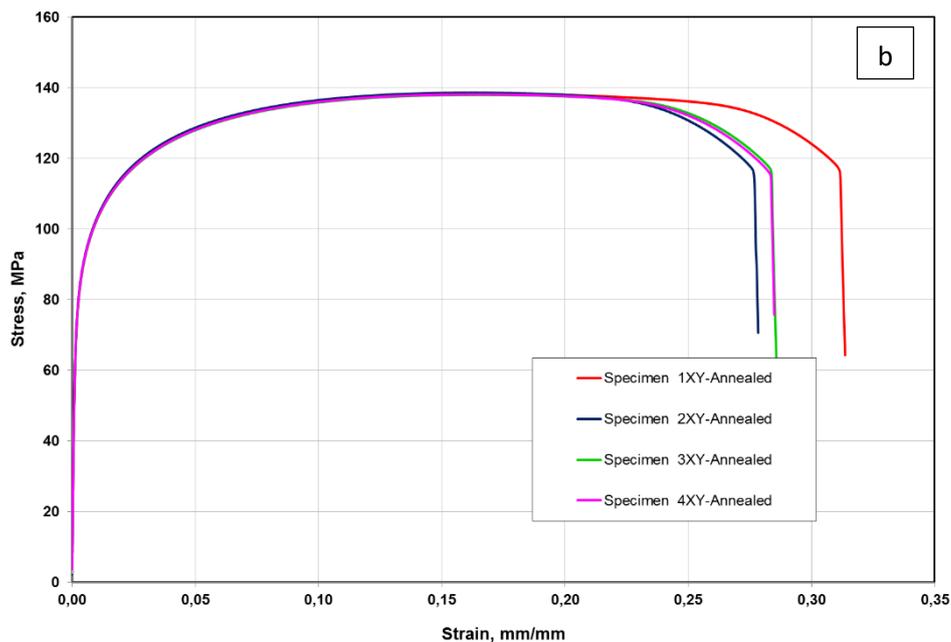
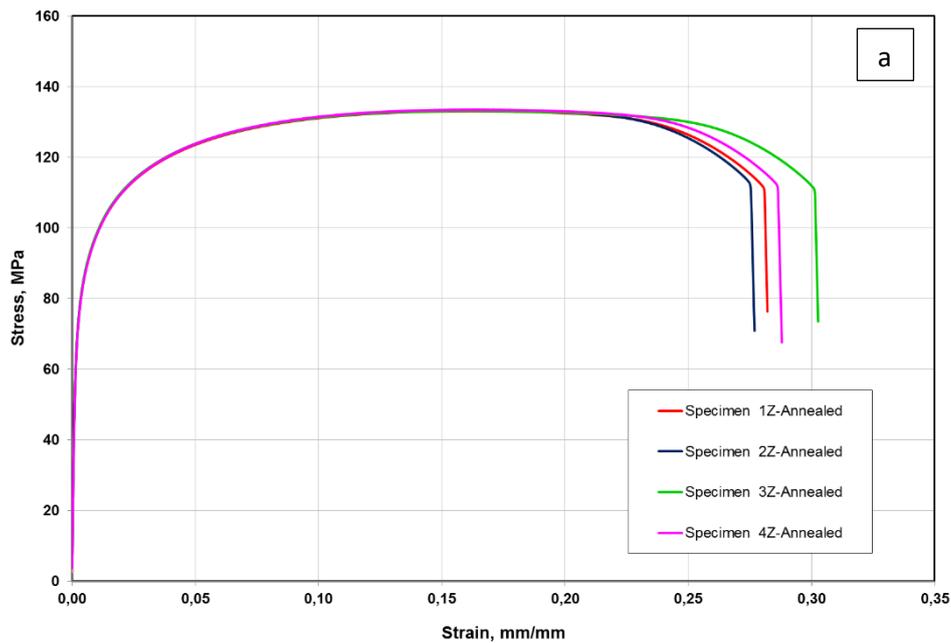
	Provini cresciuti in Z		Provini cresciuti in XY	
	Valore misurato	EOS DataSheet [48]	Valore misurato	EOS DataSheet [51]
<b>Rm (Mpa)</b>	256,7 ± 0,5	350 ± 10	261,4 ± 3,0	345 ± 10
<b>Rp0,2 (Mpa)</b>	159,5 ± 0,6	240 ± 10	167,9 ± 1,8	270 ± 10
<b>A (%)</b>	18,12 ± 0,48	11 ± 2	19,87 ± 1,44	12 ± 2
<b>E (Gpa)</b>	77,6 ± 2,6	60 ± 10	72,8 ± 2,3	70 ± 10



**Figura 4.25:** Curve ingegneristiche  $\sigma$ - $\epsilon$  dei campioni stress-relieved (300°C/2h); (a) direzione di crescita Z; (b) direzione di crescita XY.

**Tabella 4.11:** Proprietà meccaniche dei campioni ricotti a 500°C per 2h cresciuti in Z e in XY.

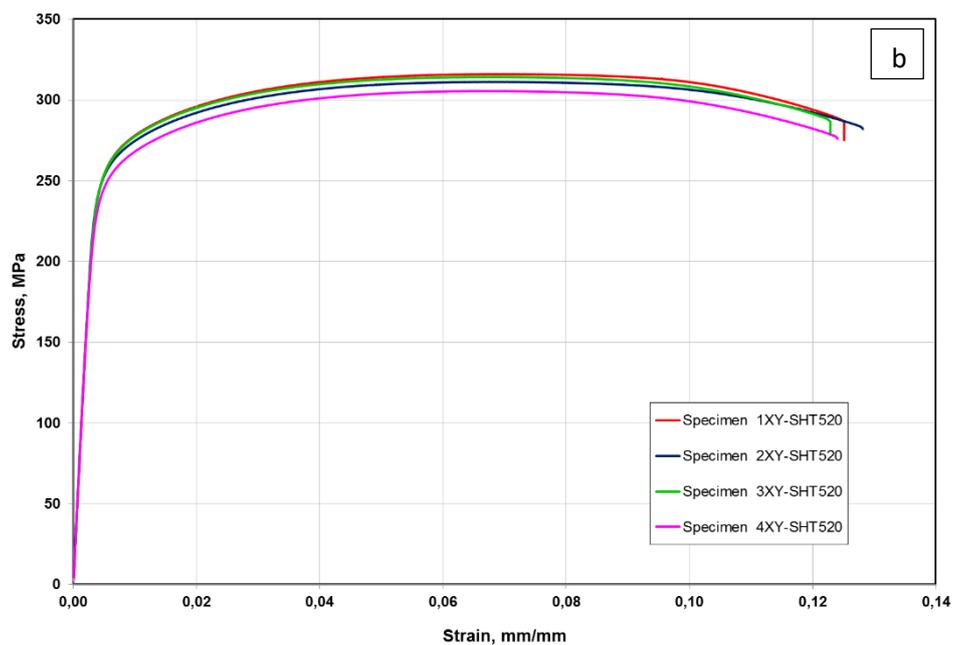
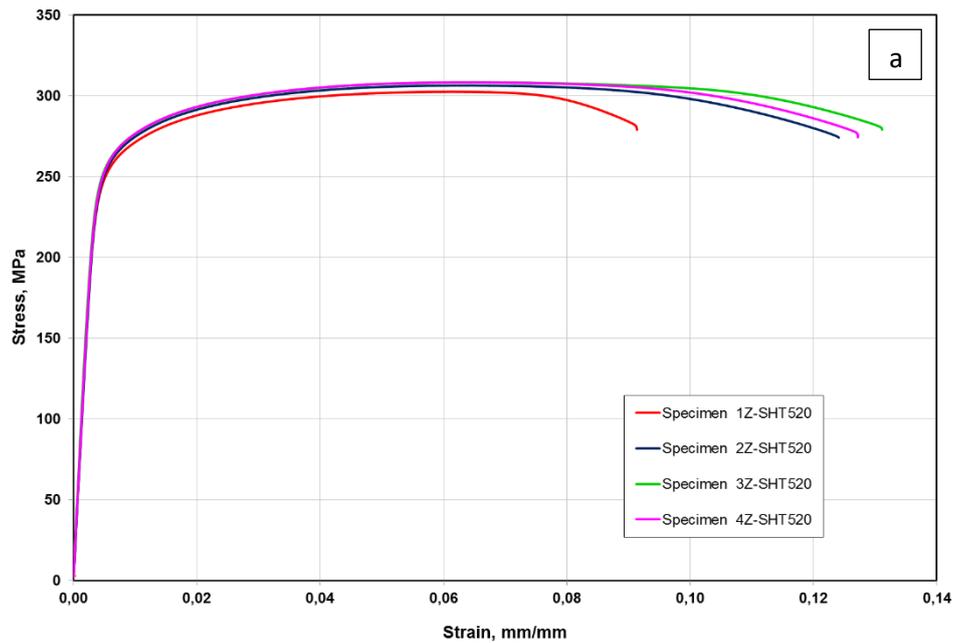
	Provini cresciuti in Z	Provini cresciuti in XY
<b>Rm (Mpa)</b>	133,4 ± 0,2	138,4 ± 0,2
<b>Rp0,2 (Mpa)</b>	77,9 ± 0,5	83,5 ± 0,4
<b>A (%)</b>	28,50 ± 1,11	28,79 ± 1,55
<b>E (Gpa)</b>	69,0 ± 1,7	77,1 ± 0,2



**Figura 4.26:** Curve ingegneristiche  $\sigma$ - $\epsilon$  dei campioni annealed (500°C/2h); (a) direzione di crescita Z; (b) direzione di crescita XY.

**Tabella 4.12:** Proprietà meccaniche dei campioni SHT 520°C/2h + AA 180°C/6h cresciuti in Z e in XY.

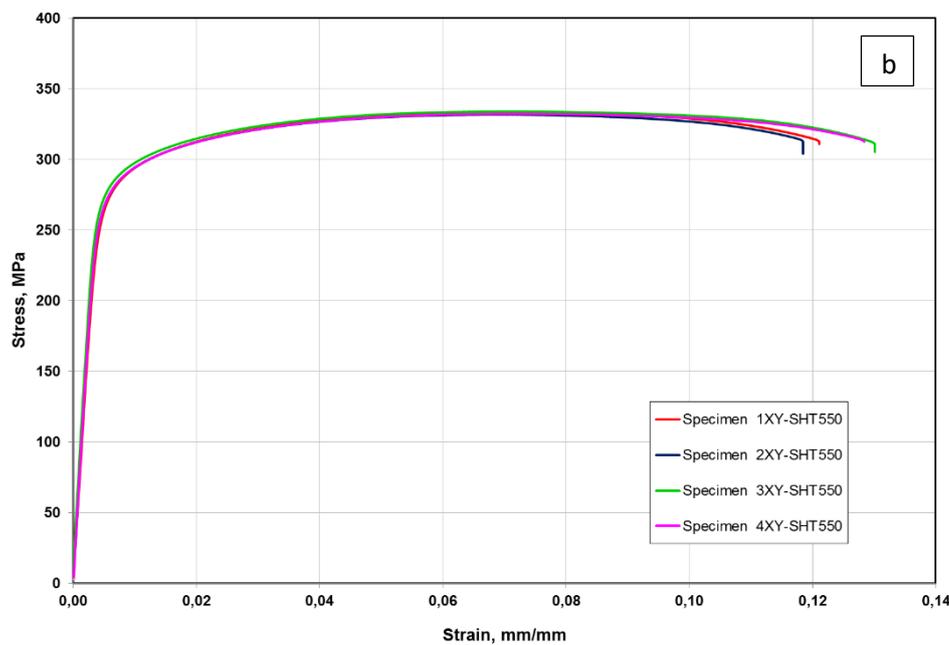
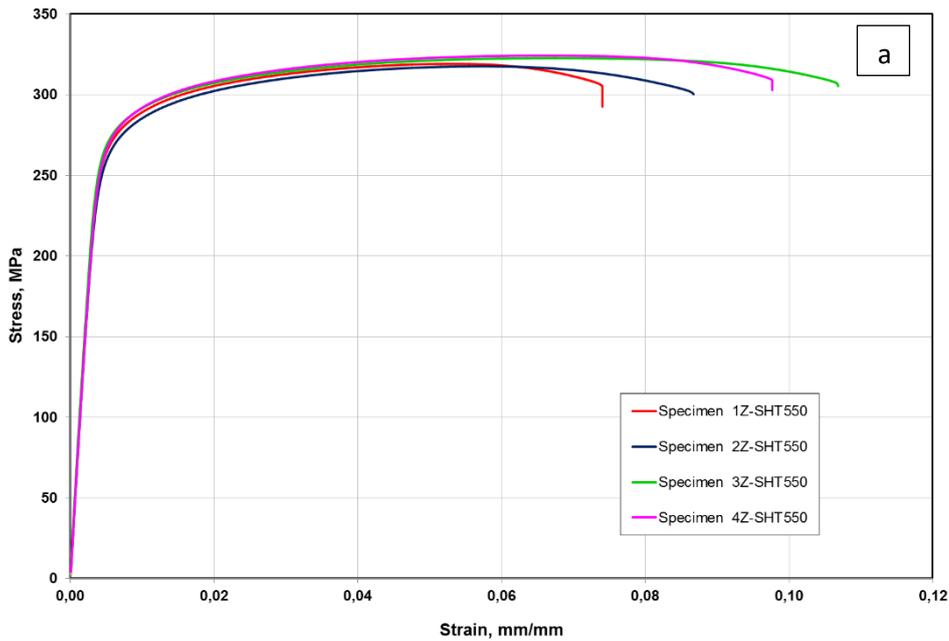
	Provini cresciuti in Z	Provini cresciuti in XY
<b>Rm (Mpa)</b>	306,5 ± 2,7	311,8 ± 4,6
<b>Rp0,2 (Mpa)</b>	255,2 ± 2,0	254,6 ± 4,3
<b>A (%)</b>	11,47 ± 1,84	12,13 ± 0,22
<b>E (Gpa)</b>	74,1 ± 3,0	75,5 ± 1,4



**Figura 4.27:** Curve ingegneristiche  $\sigma$ - $\epsilon$  dei campioni SHT 520°C/2h + AA 180°C/6h; (a) direzione di crescita Z; (b) direzione di crescita XY.

**Tabella 4.13:** Proprietà meccaniche dei campioni SHT 550°C/2h + AA 180°C/6h cresciuti in Z e in XY.

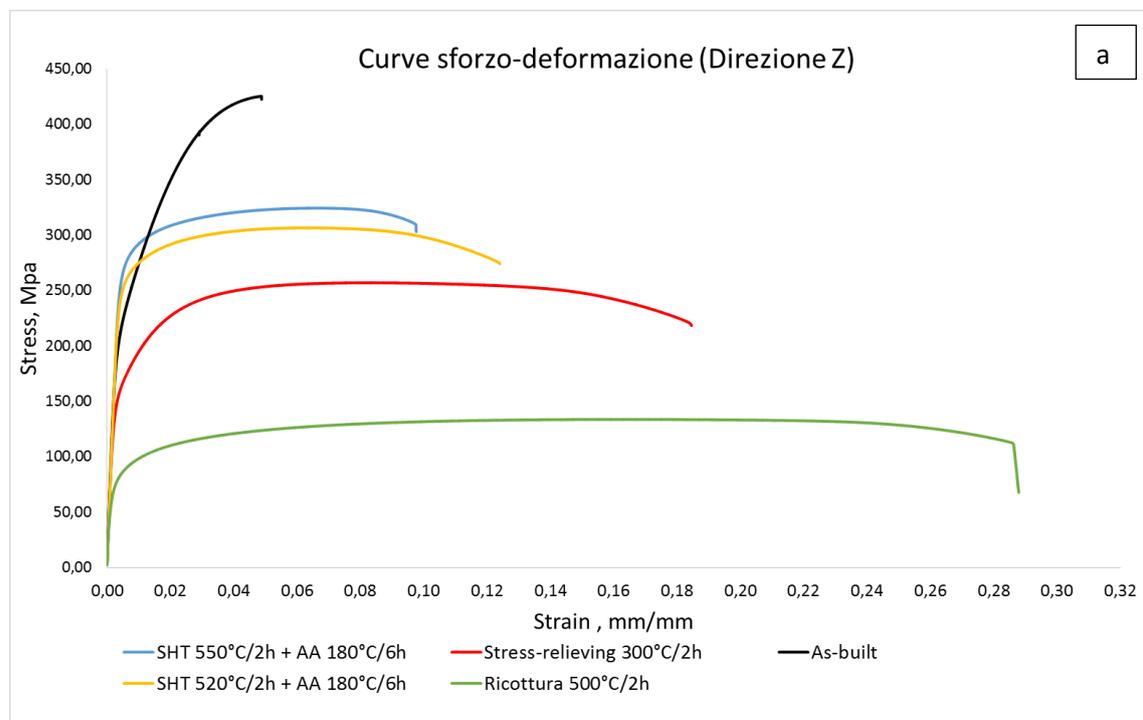
	Provini cresciuti in Z	Provini cresciuti in XY
<b>Rm (Mpa)</b>	321,0 ± 3,1	332,9 ± 0,9
<b>Rp0,2 (Mpa)</b>	269,9 ± 2,6	274,7 ± 2,7
<b>A (%)</b>	8,72 ± 1,41	12,04 ± 0,57
<b>E (Gpa)</b>	74,7 ± 2,4	74,1 ± 2,8

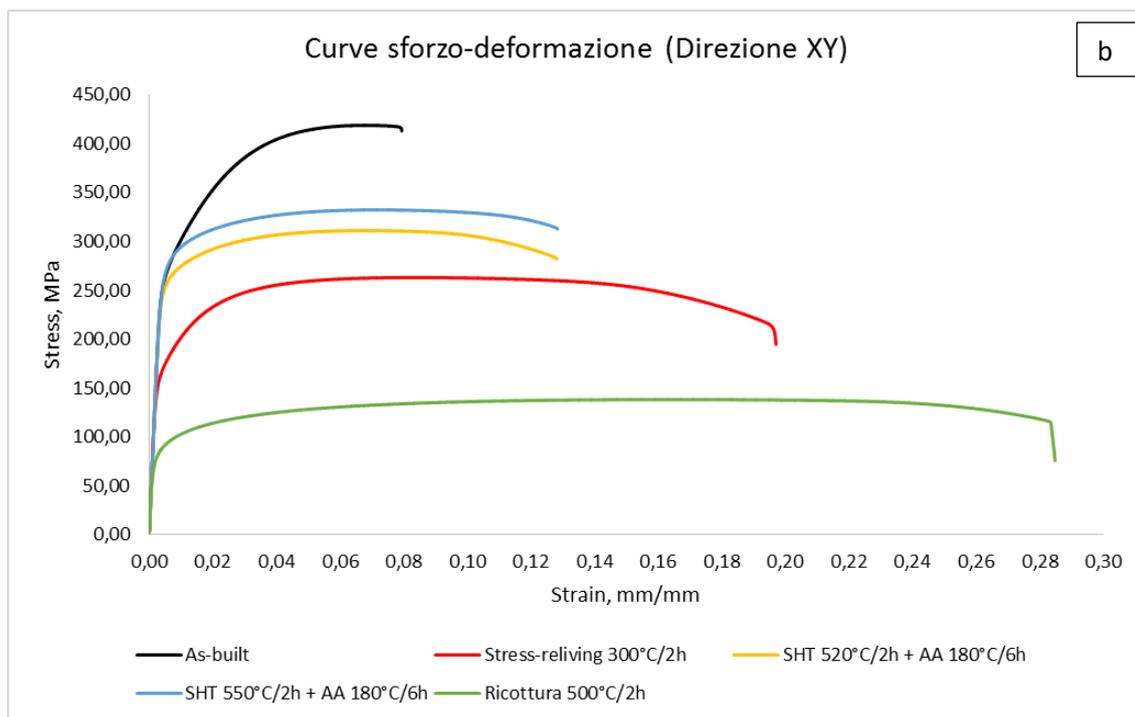


**Figura 4.29:** Curve ingegneristiche  $\sigma$ - $\epsilon$  dei campioni SHT 550°C/2h + AA 180°C/6h; (a) direzione di crescita Z; (b) direzione di crescita XY.

**Tabella 4.14:** Confronto tra le proprietà meccaniche dei campioni as-built e trattati termicamente.

	Rm (MPa)		Rp0,2 (MPa)		A%		E (GPa)	
	Z	XY	Z	XY	Z	XY	Z	XY
<b>As-built</b>	429,2±8,0	418,0±7,4	226,4±6,9	268,6±5,5	4,00±0,27	7,76±0,44	75,5±1,8	76,2±2,0
<b>Stress-relieving</b>	256,7±0,5	261,4±3,0	159,5±0,6	167,9±1,8	18,12±0,48	19,87±1,44	77,6±2,6	72,8±2,3
<b>Ricottura 500°C/2h</b>	133,4±0,2	138,4±0,2	77,9±0,5	83,5±0,4	28,50±1,11	28,79±1,55	69,0±1,7	77,1±0,2
<b>SHT 520°C/2h + AA 180°C/6h</b>	306,5±2,7	311,8±4,6	255,2±2,0	254,6±4,3	11,47±1,84	12,13±0,22	74,1±3,0	75,5±1,4
<b>SHT 550°C/2h + AA 180°C/6h</b>	321,0±3,1	332,9±0,9	269,9±3,6	274,7±2,7	8,72±1,41	12,04±0,57	74,7±2,4	74,1±2,8





**Figura 4.30:** Esempio di confronto tra le curve  $\sigma$ - $\epsilon$  dei campioni as-built e trattati termicamente; (a) direzione di crescita Z; (b) direzione di crescita XY.

Le curve sforzo-deformazione di ciascuno dei provini risultano sovrapponibili tra loro mostrando quindi una buona riproducibilità delle misure effettuate; questa è ulteriormente confermata dai bassi valori di deviazione standard ottenuti. Le proprietà meccaniche dei campioni nella condizione as-built sono in linea con i valori dichiarati da EOS, mentre in seguito a stress-relieving le proprietà meccaniche misurate differiscono da quelle indicate dal fornitore delle polveri.

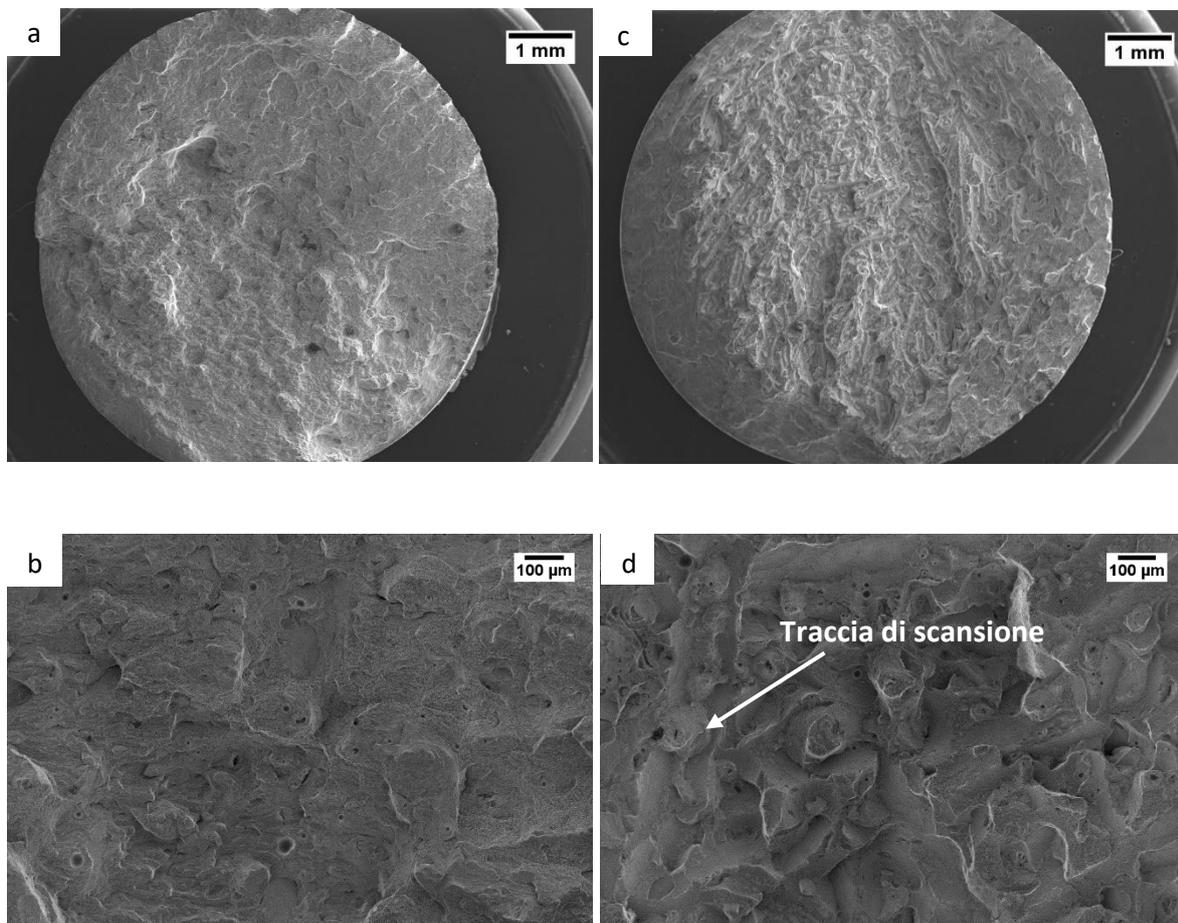
I risultati ottenuti dalle prove di durezza sono in accordo con gli esiti dei test di trazione; a valori massimi di durezza corrispondono infatti valori massimi del carico di rottura. Il materiale nella condizione as-built possiede i valori più elevati della resistenza a rottura ( $R_m$ ) e della resistenza allo snervamento ( $R_{p0,2}$ ) grazie alla microstruttura fine prodotta dal rapido processo di raffreddamento. Secondo infatti l'equazione di Hall-Patch le caratteristiche di resistenza del materiale aumentano al diminuire della taglia media dei grani in quanto i bordi di grano costituiscono un ostacolo al movimento delle dislocazioni. Il campione as-built è inoltre caratterizzato dalla presenza di tensione residue, derivanti dalla rapida velocità di raffreddamento, da cui potrebbe derivare una elevata densità delle dislocazioni che determina un innalzamento delle caratteristiche resistenziali. La tensione necessaria per muovere le dislocazioni aumenta infatti linearmente con la loro densità. Dalle analisi effettuate è inoltre emerso che il materiale nella condizione as-built è costituito da una soluzione solida soprassatura di  $\alpha$ -Al responsabile del rafforzamento per soluzione solida. La resistenza a rottura e allo snervamento del materiale nella condizione as-built sono rispettivamente pari a  $429,2 \pm 8,0$  MPa e  $226,4 \pm 6,9$  MPa per i provini cresciuti in direzione Z, mentre assumono il valore di  $418,0 \pm 7,4$  MPa e  $268,6 \pm 5,5$  MPa per i provini cresciuti in direzione XY. I campioni as-built possiedono però il valore più basso di allungamento a

rottura. Questo è pari a  $4,00 \pm 0,27 \%$  e  $7,76 \pm 0,44 \%$  per i campioni cresciuti in direzione Z e XY rispettivamente. Il materiale non trattato mostra quindi anisotropia in termini di duttilità ma non di resistenza. Il trattamento di stress-relieving determina un significativo incremento della duttilità che raggiunge il valore di  $18,12 \pm 0,48 \%$  e  $19,87 \pm 1,44 \%$  rispettivamente per i campioni verticali (Z) e orizzontali (XY). L'esposizione ad una temperatura di  $300^\circ\text{C}$  per 2h determina però un calo della resistenza del materiale. La resistenza a rottura subisce infatti una riduzione da  $429,2 \pm 8,0 \text{ MPa}$  a  $256,7 \pm 0,5 \text{ MPa}$  per i provini cresciuti in direzione Z e da  $418,0 \pm 7,4 \text{ MPa}$  a  $261,4 \pm 3,0 \text{ MPa}$  per i provini cresciuti in direzione XY. Il trattamento di stress-relieving causa infatti una diminuzione degli stress residui e della densità delle dislocazioni con conseguente calo delle caratteristiche resistenziali e miglioramento della duttilità. L'abbassamento delle proprietà meccaniche è inoltre riconducibile alla precipitazione di particelle fini di Si e quindi alla riduzione della concentrazione del Si nella matrice di Al che causa una diminuzione del rafforzamento per soluzione solida. Il materiale non mostra in questo caso anisotropia delle proprietà meccaniche. Il trattamento termico di ricottura a  $500^\circ\text{C}$  per 2h determina un ulteriore abbassamento delle caratteristiche resistenziali. La resistenza a rottura assume valore pari a  $133,4 \pm 0,2$  e  $138,4 \pm 0,2$  rispettivamente per i provini verticali (Z) e orizzontali (XY). Al crescere della temperatura di trattamento il sistema evolve verso le condizioni di equilibrio previste dal diagramma di stato Al-Si, diminuisce quindi la concentrazione del Si nella matrice di Al e quindi il rafforzamento per soluzione solida. Contemporaneamente l'ingrossamento della microstruttura contribuisce alla diminuzione delle caratteristiche resistenziali. Infine durante la ricottura si verifica una ricristallizzazione che porta ad avere grani con meno dislocazioni. Questo permette di ottenere valori massimi di allungamento a rottura che raggiunge valori prossimi al 30%. I grani di silicio non influiscono quindi significativamente sulla deformazione plastica, ma ciò che prevale è l'effetto della ricristallizzazione. Il trattamento termico di solubilizzazione a  $550^\circ\text{C}$  per 2h seguito da invecchiamento a  $180^\circ\text{C}$  per 6h porta all'ottenimento di proprietà meccaniche intermedie tra quelle dei campioni as-built e stress-relieved. La resistenza a rottura è infatti pari a  $321,0 \pm 3,1 \text{ MPa}$  per i provini cresciuti in direzione Z e  $332,9 \pm 0,9 \text{ MPa}$  per i provini cresciuti in direzione XY. L'allungamento a rottura assume rispettivamente il valore di  $8,72 \pm 1,41\%$  e  $12,04 \pm 0,57\%$  per i provini verticali (Z) e orizzontali (XY). Il materiale mostra quindi anisotropia in termini di duttilità, ma non di resistenza. Le proprietà meccaniche misurate sono in accordo con la modificazione microstrutturale indotta dal trattamento termico T6. Questo trattamento determina infatti un ingrossamento della microstruttura e una diminuzione della solubilità del Si nella matrice di Al. Allo stesso tempo si ha la formazione di precipitati (come dimostrato dalle analisi calorimetriche) che costituiscono un ostacolo al movimento delle dislocazioni contribuendo all'aumento della resistenza del materiale. Sottoponendo i campioni ad una solubilizzazione a  $520^\circ\text{C}$  per 2h seguita da invecchiamento a  $180^\circ\text{C}$  per 6h si ottengono valori della resistenza a rottura leggermente inferiori al caso precedente. Questo è in accordo con quanto emerso dallo studio delle curve di invecchiamento.

## 4.7 Superfici di frattura

Al fine di comprendere le modalità di frattura e correlarle alle proprietà meccaniche descritte nel paragrafo precedente, sono state analizzate tramite il microscopio elettronico a scansione le superfici di frattura di alcuni dei provini testati a trazione.

La morfologia della superficie di frattura del materiale nella condizione as-built differisce a seconda della direzione di crescita a causa della relazione tra la direzione di applicazione del carico e la direzione nella quale è stato costruito il campione. Nella figura 4.31 sono rappresentate le superfici di frattura a diversi ingrandimenti dei campioni verticali (Z) e orizzontali (XY).

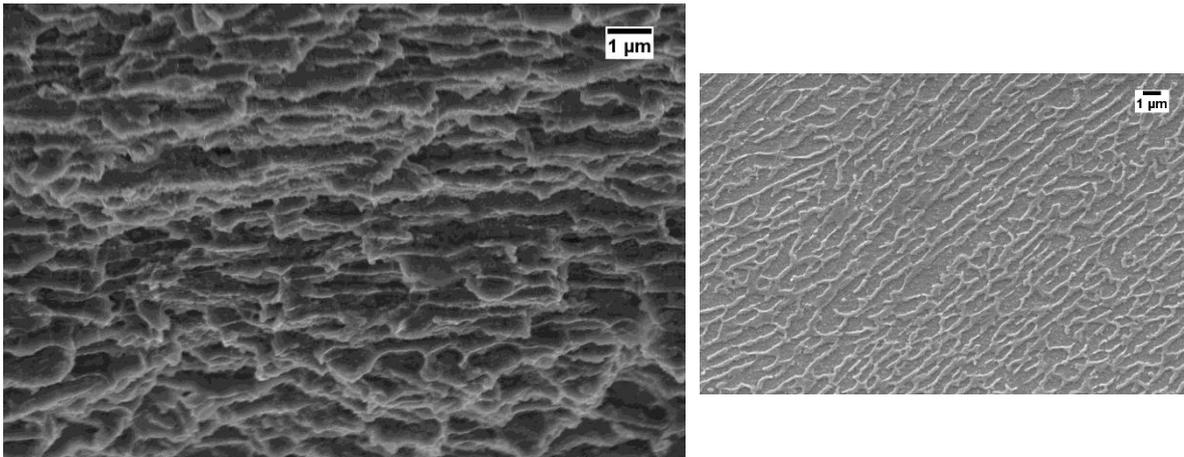


**Figura 4.31:** Superfici di frattura dei campioni (a,b) Orizzontali; (c,d) Verticali.

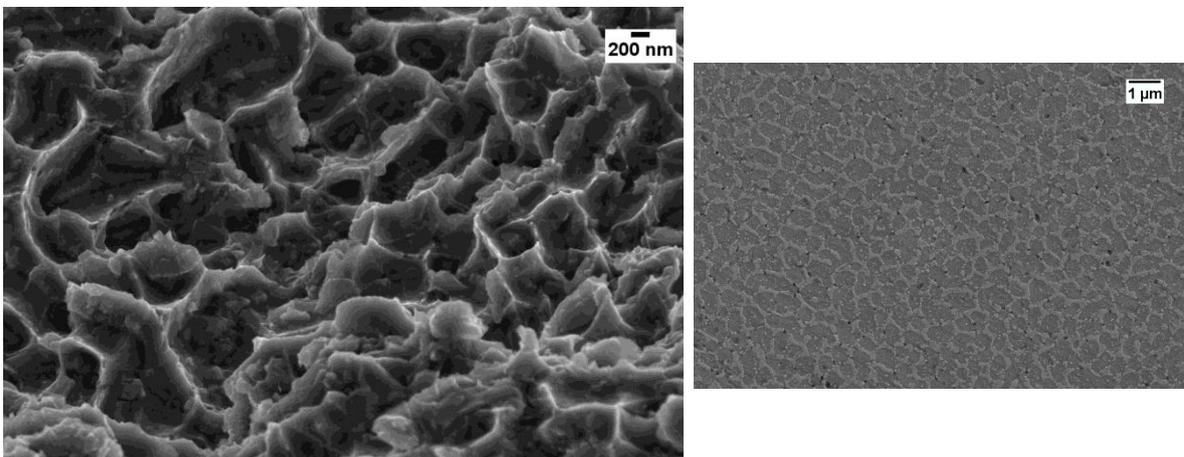
Nei campioni orizzontali (XY) la direzione di applicazione del carico è perpendicolare alla direzione di crescita; la frattura avviene quindi in modo casuale all'interno degli strati e si propaga parallelamente alla direzione di crescita del campione. Al contrario, nei campioni verticali (Z) il carico è applicato in direzione parallela a quella di crescita. La frattura si verifica quindi all'interfaccia tra strati successivi provocando il distacco del materiale in corrispondenza dei bordi di melt pool e lasciando delle tracce di scansione vuote come evidenziato in figura 4.31(d). Come precedentemente descritto il melt pool è costituito da

regioni diverse, ossia regioni più grossolane al bordo di esso e regioni più fini spostandosi verso il centro del melt pool. Le regioni con microstruttura più grossolana possono essere considerate dei punti deboli; questo può spiegare l'origine della minore resistenza dei campioni Z e la minore duttilità rispetto ai campioni orizzontali.

In figura 4.32 e 4.33 sono mostrate rispettivamente le immagini ad alti ingrandimenti della superficie di frattura dei campioni orizzontali (XY) e verticali (Z) e la corrispondente microstruttura.



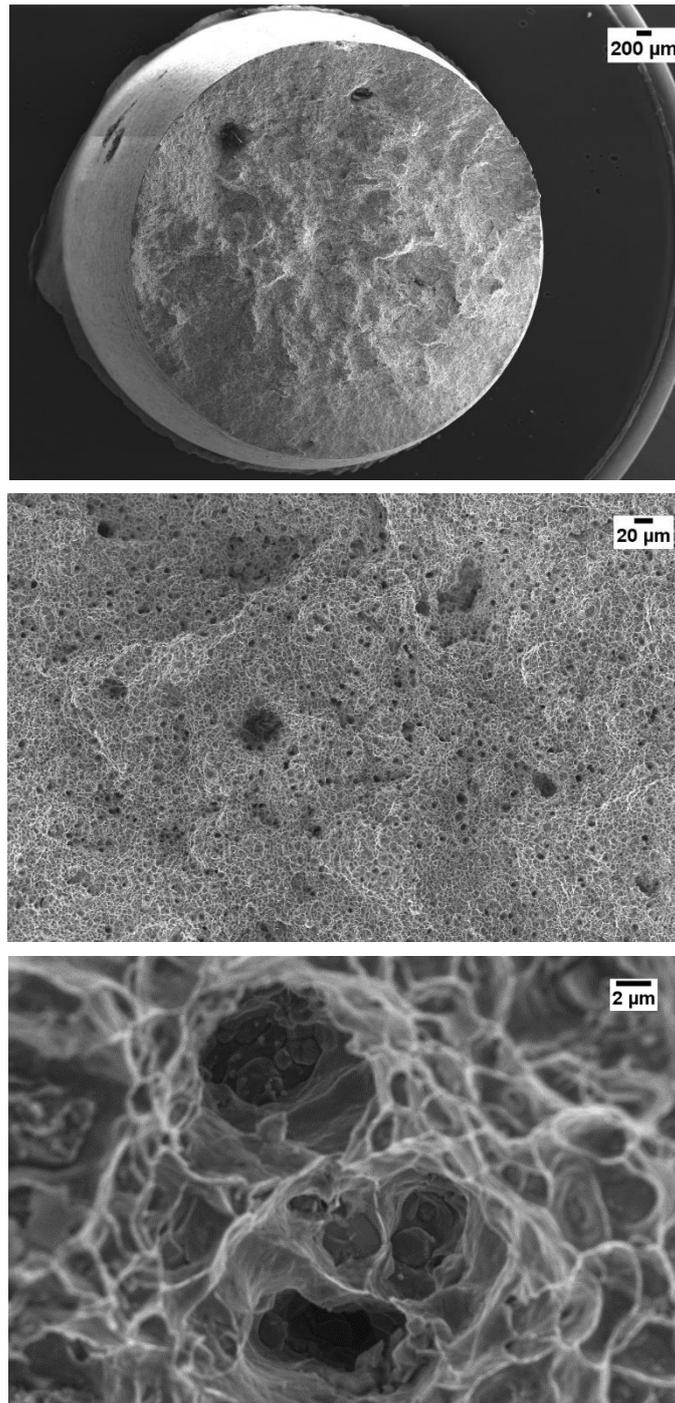
**Figura 4.32:** Superficie di frattura ad alti ingrandimenti dei campioni orizzontali (XY) e corrispondente microstruttura.



**Figura 4.33:** Superficie di frattura ad alti ingrandimenti dei campioni verticali (Z) e corrispondente microstruttura.

Le immagini ad alti ingrandimenti rivelano la presenza di dimples di piccole dimensioni. Questi possiedono un diametro medio di circa 500 nm e una lunghezza di qualche micron. La loro taglia può essere correlata alle dimensioni delle celle di  $\alpha$ -Al. Infatti, per campioni in lega AlSi10Mg SLM, le fratture tendono a sorgere lungo i confini delle strutture cellulari, a causa della presenza della fase eutettica dura. Non si osservano piani di clivaggio e si può quindi parlare di frattura intergranulare. I dimples osservati per la regione di frattura del campione cresciuto in direzione XY (Fig. 4.32) sono più allungati rispetto ai dimples presenti sulla superficie di frattura del campione verticale (Z). Questo è in accordo con la microstruttura. I grani cristallini si formano durante il processo di solidificazione all'interno dei melt pool e crescono in forma allungata nella direzione del gradiente termico, ovvero tendono ad allinearsi alla direzione di incidenza del raggio laser. Come si osserva in figura 4.32 e 4.33 la superficie di frattura parallela alla direzione Z (presentata dai provini cresciuti sul piano XY) possiede una struttura prevalentemente dendritica con grani allungati nella direzione del gradiente termico, mentre la superficie di frattura perpendicolare alla direzione di crescita Z (caratteristica dei provini cresciuti nella direzione Z) mostra una struttura cellulare. Nei campioni con orientazione XY i singoli cristalli di forma allungata giacciono nel piano ZY all'interno di ogni singolo layer e la frattura intergranulare fa affiorare sulla superficie di frattura sequenze di cristalli paralleli gli uni agli altri. I cristalli di forma allungata sono invece orientati con la lunghezza disposta perpendicolarmente alla superficie di frattura nei campioni cresciuti nella direzione Z.

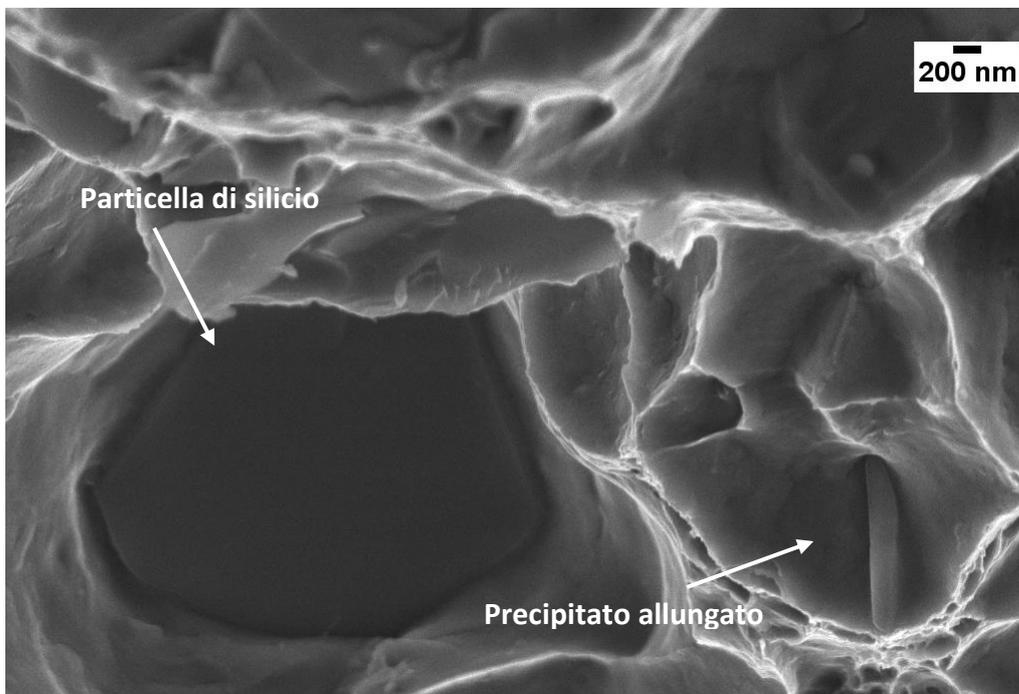
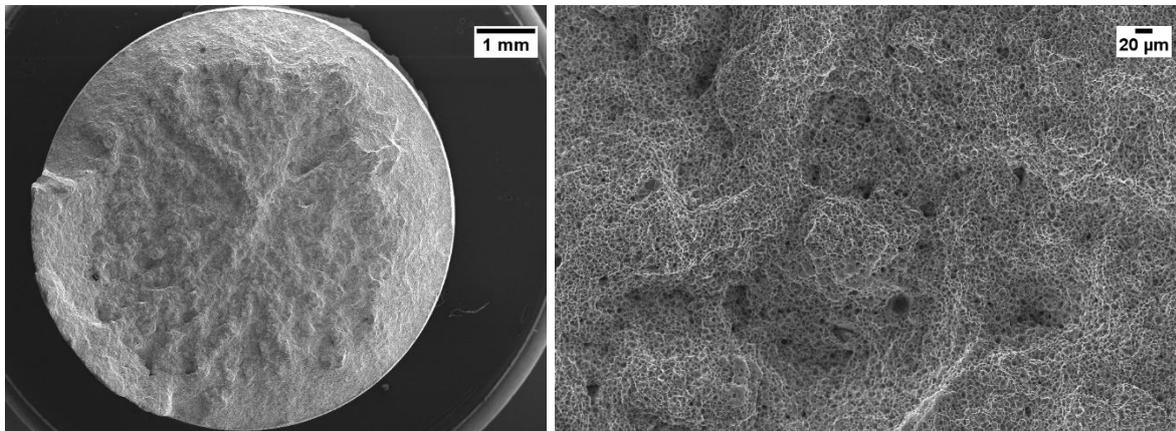
In figura 4.34 è mostrata la superficie di frattura a diversi ingrandimenti di un campione ricotto a 500°C per 2h cresciuto in direzione XY. Le superfici di frattura dei campioni cresciuti nella direzione Z presentano le medesime caratteristiche a dimostrazione del fatto che il trattamento di ricottura elimina gli effetti di tessitura o dovuti alle modalità di crescita durante il processo di additive manufacturing che possono influenzare il processo di frattura.



**Figura 4.34:** Superficie di frattura del campione ricotto a 500°C per 2h cresciuto in direzione XY.

In seguito a ricottura si verifica la ricristallizzazione del materiale con conseguente perdita della microstruttura del materiale as-built. Si osserva strizione e la presenza di dimples lungo tutta la superficie di frattura; questo indica quindi una frattura di tipo duttile. La dimensione dei dimples è significativamente maggiore rispetto a quella del materiale nella condizione as-built. Si osservano inoltre particelle di silicio fratturate al fondo dei dimples e non si nota decoesione delle particelle di silicio dalla matrice di alluminio indice di un buon legame tra i precipitati e la matrice.

In figura 4.35 viene infine mostrata la superficie di frattura del campione sottoposto a trattamento termico T6 (SHT 550°C/2h + AA 180°C/6h) cresciuto in direzione XY.



**Figura 4.35:** Superficie di frattura a diversi ingrandimenti del campione trattato T6 cresciuto in direzione XY.

Anche in seguito a trattamento termico T6 si osserva la presenza di dimples che sono indice di una frattura di tipo duttile. Sul fondo dei dimples si hanno precipitati di Si e precipitati allungati. Le superfici di frattura dei campioni cresciuti nella direzione Z presentano le medesime caratteristiche come osservato per il trattamento di ricottura.

# Conclusioni e sviluppi futuri

In questo lavoro di tesi è stato studiato l'effetto di differenti tipologie di trattamento termico sulla microstruttura e sulle proprietà meccaniche della lega AlSi10Mg realizzata mediante Selective Laser Melting. L'obiettivo della ricerca è stato infatti quello di individuare delle condizioni di trattamento termico ottimali allo scopo di massimizzare la resistenza a rottura, massimizzare l'allungamento a rottura e trovare un buon compromesso tra le proprietà meccaniche. A tal fine sono state realizzate due differenti tipologie di campioni; provini cubici e provini di trazione. È stata inizialmente condotta una fase di screening sui campioni cubici allo scopo di valutare l'effetto di differenti tipologie di trattamento termico sulla microstruttura e sulla durezza del materiale. Questo ha permesso di selezionare le condizioni ottimali per il conseguimento degli obiettivi posti. I trattamenti scelti sono quindi stati eseguiti sui provini di trazione per determinarne le proprietà meccaniche.

Dall'analisi dei risultati ottenuti è possibile trarre alcune conclusioni.

Il processo Selective Laser Melting è caratterizzato da una elevata velocità di raffreddamento che porta alla formazione di una microstruttura fine costituita da celle di  $\alpha$ -Al primario circondate da un network di fase eutettica  $\alpha$ -Al + Si. L'analisi della superficie di frattura ha evidenziato come il materiale contenga grani di alluminio di forma allungata orientati nella direzione del gradiente termico. Il rapido raffreddamento che caratterizza il processo SLM favorisce inoltre l'insorgenza di tensioni residue e riduce la quantità di silicio respinto nella fase liquida durante la solidificazione portando all'ottenimento a temperatura ambiente di una matrice di Al contenente silicio in soluzione solida soprassatura. Il materiale nella condizione as-built è pertanto caratterizzato da una struttura termodinamicamente metastabile. Un'evidenza dell'elevata concentrazione di silicio nella matrice di alluminio as-built è stata fornita dall'analisi calorimetrica: la curva DSC relativa al materiale non trattato mostra infatti un picco esotermico ad una temperatura di circa 350°C, associabile alla diffusione del Si nella matrice di alluminio. A questa microstruttura corrispondono i valori massimi di resistenza osservati e i valori minimi di allungamento a rottura. La resistenza del materiale è inoltre superiore a quella di leghe con composizione simile ottenute con tecniche di fonderia. Il materiale nella condizione as-built possiede infatti una resistenza di circa 430 MPa, contro i 300-320 MPa della lega AlSi10Mg prodotta per casting. È stato inoltre osservato come l'orientamento del provino rispetto alla direzione di crescita influenzi la duttilità del materiale nella condizione as-built. È stato infatti misurato un allungamento a rottura del 4% e del 7,8% rispettivamente per i provini cresciuti in Z e sul piano XY.

I trattamenti termici studiati modificano sensibilmente la microstruttura del materiale influenzandone quindi le caratteristiche meccaniche. Il trattamento di stress-relieving a 300°C per 2h comporta la parziale modificazione delle zone con struttura eutettica che circondano i grani di  $\alpha$ -Al primario. In seguito a questo trattamento il network di Si eutettico diviene discontinuo e si osserva la formazione di grani cristallini di Si aventi dimensioni

medie di 100-300 nm. Questo comporta una diminuzione della resistenza a rottura di circa il 40% rispetto al materiale as-built, mentre l'allungamento a rottura aumenta del 350% per i provini cresciuti in direzione Z e del 150 % per i provini cresciuti nel piano XY.

La ricottura a temperature di 500°C e 550°C determina una maggiore modificazione della microstruttura. Si osserva infatti la formazione di precipitati poligonali di Si aventi dimensione media di 3-4 micron che sono omogeneamente distribuiti nella matrice di alluminio; questo rende non più distinguibili le tracce di scansione lasciate dal trattamento laser. Durante il trattamento termico di ricottura il sistema evolve verso una condizione di equilibrio termodinamico poiché il silicio progressivamente si allontana dalla soluzione solida soprassatura. Questo trattamento non consente però di raggiungere condizioni di equilibrio in termini di concentrazione di Si nella matrice di Al. Conseguentemente a questa modificazione microstrutturale, la resistenza a rottura diminuisce ulteriormente raggiungendo valori inferiori di circa il 70% rispetto a quelli dell'as-built, mentre l'allungamento a rottura cresce rispettivamente del 600% e del 250% per i provini cresciuti in direzione Z e sul piano XY. Questo significativo aumento dell'allungamento a rottura si riflette in fenomeni di strizione e sulla superficie di frattura in cui si osserva la presenza di dimples, indice di una frattura di tipo duttile.

Sono stati inoltre condotti trattamenti termici T6 in diverse condizioni sperimentali. I campioni sono stati solubilizzati alle temperature di 520°C e 550°C; sono stati inoltre effettuati successivi trattamenti di invecchiamento a 160°C e 180°C per entrambe le temperature di solubilizzazione. In generale il trattamento termico T6 comporta un miglioramento della resistenza a rottura rispetto al trattamento di ricottura, ma causa una diminuzione dell'allungamento A%. Durante il T6 si separano infatti precipitati indurenti del tipo Mg<sub>2</sub>Si come evidenziato dall'analisi DSC. Si formano inoltre precipitati di forma allungata contenenti ferro come evidenziato dall'analisi SEM-EDS. Le modalità con cui viene condotto il trattamento T6 hanno influenza sulle caratteristiche meccaniche finali. I migliori valori di resistenza a rottura si ottengono con trattamento di solubilizzazione a 550°C per 2h seguito da invecchiamento a 180°C per 6h. I valori di allungamento risultano invece leggermente inferiori rispetto a quelli ottenuti in seguito a trattamento T6 condotto solubilizzando i campioni a 520 °C per 2h ed invecchiando a 180°C per 6h. Entrambi i trattamenti T6 eseguiti permettono quindi di ottenere proprietà intermedie tra quelle dell'as-built e quelle ottenute dopo stress-relieving. È stato infine osservato come i trattamenti termici attenuino l'anisotropia della duttilità.

Il lavoro ha quindi dimostrato che i trattamenti termici possono modificare in modo significativo le caratteristiche della lega AlSi10Mg ottenuta tramite processi di Additive Manufacturing. Possibili sviluppi futuri riguardano indagini sull'effetto dei trattamenti termici sulla tenacità a frattura e sul comportamento a fatica del materiale.

# Bibliografia

- [1] ASTM (2010) F2792-10e1 Standard terminology for additive manufacturing technologies. ASTM International.
- [2] Samuel H. Huang, Peng Liu, Abhiram Mokasdar, Liang Hou; “Additive manufacturing and its societal impact: a literature review”; *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, July 2013, Volume 67, Issue 5–8, pp 1191–1203
- [3] Sheriff Adefemi Adekanye, Rasheedat Modupe Mahamood, Esther Titilayo Akinlabi, Moses Gbadebo Owolabi; “Additive Manufacturing: the future of manufacturing”; *Materials and technology* 51 (2017) 5, 709–715
- [4] Nannan GUO, Ming C. LEU; “Additive manufacturing: technology, applications and research needs”; *Frontiers of Mechanical Engineering*, September 2013, Volume 8, Issue 3, pp 215–243
- [5] William E. Frazier; “Metal Additive Manufacturing: A Review”; *Journal of Materials Engineering and Performance*, Volume 23(6), June 2014
- [6] C.A. Biffi, A. Tuissi; “Stato dell’arte sulle tecniche di produzione additiva per metalli”; *La metallurgia italiana*, n. 1 Gennaio 2017
- [7] Lawrence E. Murr, Sara M. Gaytan, Diana A. Ramirez, Edwin Martinez, Jennifer Hernandez, Krista N. Amato, Patrick W. Shindo, Francisco R. Medina, Ryan B. Wicker; “Metal Fabrication by Additive Manufacturing Using Laser and Electron Beam Melting Technologies”; *Journal of Materials Science & Technology*, Volume 28, Issue 1, January 2012, Pages 1-14
- [8] J.P. Kruth, P. Mercelis, J. Van Vaerenbergh, L. Froyen, M. Rombouts; “Binding mechanism in selective laser sintering and selective laser melting”; *Rapid Prototyping Journal* 11/1 (2005) 26–36
- [9] K. Kempen, L. Thijs, J. Van Humbeek, J.-P. Kruth; “Processing AlSi10Mg by selective laser melting: parameter optimization and material characterization”; *Journal of Materials Science and Technology*, Volume 31, 2015 - Issue 8: Additive manufacturing
- [10] Francesco Trevisan, Flaviana Calignano, Massimo Lorusso, Jukka Pakkanen, Alberta Aversa, Elisa Paola Ambrosio, Mariangela Lombardi, Paolo Fino, Diego Manfredi; “On the Selective Laser Melting (SLM) of the AlSi10Mg Alloy: Process, Microstructure and Mechanical Properties”; *Materials*, 2017 Jan, 10(1): 76
- [11] B. Liu, R. Wildman, C. Tuck, I. Ashcroft, R. Hague; “Investigation the effect of particle size distribution on processing parameters optimization in selective laser melting process; Additive Manufacturing Research Group, Loughborough University
- [12] Nesma T. Aboulkhair, Ian Maskery, Ian Ashcroft, Chris Tuck, Nicola M. Everitt; “The role of powder properties on the processability of Aluminium alloys in selective laser melting”; *Lasers in Manufacturing Conference 2015*

- [13] Debbie Huck-Jones, Cathryn Langley; “Beyond particle size: Exploring the influence of particle shape on metal powder performance”; *Metal AM - The Magazine For The Metal Additive Manufacturing Industry*, vol. 3, n. 4, Winter 2017
- [14] D. D. Gu, W. Meiners, K. Wissenbach, R. Poprawe; “Laser additive manufacturing of metallic components: materials, processes and mechanisms”; *International Materials Reviews*, Volume 57, 2012, Issue 3
- [15] Noriko Read, Wei Wang, Khamis Essa, Moataz M. Attallah; “Selective laser melting of AlSi10Mg alloy: Process optimization and mechanical properties development”; *Materials & Design (1980-2015)*, Volume 65, January 2015, Pages 417-424
- [16] E.O. Olakanmi, R.F. Cochrane, K.W. Dalgarno; “A review on selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of aluminium alloy powders: Processing, microstructure, and properties”; *Progress in Materials Science* 74 (2015) 401–477
- [17] Marc Saunders; “How process parameters drive successful metal AM part production”; *Metal AM - The Magazine For The Metal Additive Manufacturing Industry*, vol. 4, n. 2; Summer 2018
- [18] Nesma T. Aboulkhair, Nicola M. Everitt, Ian Ashcroft, Chris Tuck; “Reducing porosity in AlSi10Mg parts processed by selective laser melting”; *Additive Manufacturing*, Volumes 1–4, October 2014, Pages 77-86
- [19] Wei Pei, Wei Zhengying, Chen Zhen, Du Jun, He Yuyang, Li Junfeng; Zhou Yatong; “The AlSi10Mg samples produced by selective laser melting: single track, densification, microstructure and mechanical behavior”; *Applied Surface Science*, Volume 408, 30 June 2017, Pages 38-50
- [20] Eleftherios Louvis, Peter Fox, Christofer J. Sutcliffe; “Selective laser melting of aluminium components”; *Journal of Materials Processing Technology*, Volume 211, Issue 2, 1 February 2011, Pages 275-284
- [21] Daniel Koutny, David Palousek, Libor Pantelejev, Christian Hoeller, Rudolf Pichler, Lukas Tesicky, Jozef Kaiser; “Influence of Scanning Strategies on Processing of Aluminum Alloy EN AW 2618 Using Selective Laser Melting”; *Materials*, 2018 Feb; 11(2): 298
- [22] Pavel Hanzl, Miroslav Zetek, Tomáš Bakša, Tomáš Kroupa; “The Influence of Processing Parameters on the Mechanical Properties of SLM Parts”; *Procedia Engineering* Volume 100, 2015, Pages 1405-1413
- [23] U. Tradowsky, J. White, R.M. Ward, N. Read, W. Reimers, M.M. Attallah; “ Selective laser melting of AlSi10Mg: influence of post-processing on the microstructural and tensile properties development”; *Materials & Design*, Volume 105, 5 September 2016, Pages 212-222
- [24] Hyub Lee, Chin Huat Joel Lim, Mun Ji Low, Nicholas Tham, Vadakke Matham Murukeshan, Young-Jin Kim; “Lasers in Additive Manufacturing: A Review”; *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, July 2017, Volume 4, Issue 3, pp 307–322

- [25] Jinliang Zhang, Bo Song, Qingsong Wei, Dave Bourell, Yusheng Shi; “A review of selective laser melting of aluminium alloys: Processing, microstructure, property and developing trends”; *Journal of Materials Science & Technology*, Volume 35, Issue 2, February 2019, Pages 270-284
- [26] Yali Li, Dongdong Gu; “Parametric analysis of thermal behavior during selective laser melting additive manufacturing of aluminum alloy powder”; *Materials & Design*, Volume 63, November 2014, Pages 856-867
- [27] Jason Dawes, Robert Bowerman, Ross Trepleton; “Introduction to the Additive Manufacturing Powder Metallurgy Supply Chain”; *Johnson Matthey Technol. Rev.*, 2015, 59, (3), 243–256
- [28] Dr David Whittaker; “POWDERMET2017: Developments in powder production methods for AM”; *Metal AM - The Magazine For The Metal Additive Manufacturing Industry*; vol. 3, n. 4; Winter 2017
- [29] Anatoly Popovich, Vadim Sufiiarov; “Metal Powder Additive Manufacturing”; *New Trends in 3D Printing*, Chapter 10
- [30] C. Y. Yap, C. K. Chua, Z. L. Dong, Z. H. Liu, D. Q. Zhang, L. E. Loh, and S. L. Sing; “Review of selective laser melting: Materials and applications”; *Applied Physics Reviews*, December 2015
- [31] “Aluminum and Aluminum Alloys”; ASM International
- [32] G.M. Paolucci; “Lezioni di Metallurgia: struttura, proprietà e comportamento dei materiali metallici”; vol.1, 2 edizione; Edizioni libreria progetto Padova
- [33] EAA brochure “Aluminium in Cars” [R]. Ducker Report, 2012.
- [34] A. Iturrioz, E. Gil, M. M. Petite, F. Garciandia, A. M. Mancisidor, M. San Sebastian; “Selective laser melting of AlSi10Mg alloy: influence of heat treatment condition on mechanical properties and microstructure”; *Welding in the World, Le Soudage Dans Le Monde*, April 2018
- [35] Wei Li, Shuai Li, Ang Zhang, Yan Zhou, Qingsong Wei, Chunze Yan, Yusheng Shi; “Effect of heat treatment on AlSi10Mg alloy fabricated by selective laser melting: Microstructure evolution, mechanical properties and fracture mechanism”; *Materials Science and Engineering: A*, Volume 663, 29 April 2016, Pages 116-125
- [36] L. Zhou, A. Mehta, E. Schulz, B. McWilliams, K. Cho, Y. Sohn; “ Microstructure, precipitates and hardness of selectively laser melted AlSi10Mg alloy before and after heat treatment”; *Materials Characterization*, Volume 143, September 2018, Pages 5-17
- [37] N. T. Aboulkhair, C. Tuck, I. Ashcroft, I. Maskery, N. M. Everitt; “On the Precipitation Hardening of Selective Laser Melted AlSi10Mg”; *Metallurgical and Materials Transactions A*, August 2015, Volume 46, Issue 8, pp 3337–3341

- [38] K. Zigula, B. Nosek, H. Pasiowiec, N. Szysiak; “Mechanical properties and microstructure of AlSi10Mg alloy obtained by casting and SLM technique”; *World Scientific News*, 2018, Volume 104, Pages 462-472
- [39] M. Fousová, D. Dvorský, A. Michalcová, D. Voitěch; “Change in the microstructure and mechanical properties of additively manufactured AlSi10Mg alloy after exposure to elevated temperatures”; *Materials Characterization*, Volume 137, March 2018, Pages 119-126
- [40] I. Rosenthal, R. Shneck, A. Stern; “Heat treatment effect on the mechanical properties and fracture mechanism in AlSi10Mg fabricated by additive manufacturing selective laser melting process”; *Materials Science and Engineering: A*, Volume 729, 27 June 2018, Pages 310-322
- [41] A. Mertens, O. Dedry, D. Reuter, O. Rigo, J. Lecomte-Beckers; “Thermal treatment of AlSi10Mg processed by selective laser melting”; 26th international Solid Freeform Fabrication Symposium, Austin (TX), August 2015
- [42] N. T. Aboulkhair, I. Maskery, C. Tuck, I. Ashcroft, N. M. Everitt; “The microstructure and mechanical properties of selectively laser melted AlSi10Mg: The effect of a conventional T6-like heat treatment”; *Materials Science and Engineering: A*, Volume 667, 14 June 2016, Pages 139-146
- [43] EOS GmbH Electro Optical Systems; "System Data Sheet EOS M 290"
- [44] Andrei A. Bunaciu, Elena Gabriela Udriștioiu, Hassan Y. Aboul-Enein; “X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications”; *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, April 2015
- [45] BS EN ISO 6506-1:2014; Metallic materials - Brinell hardness test; Part 1: Test method
- [46] BS EN ISO 6892-1:2016; Metallic materials – Tensile testing; Part 1: Method of test at room temperature
- [47] K.G. Prashanth, S. Scudino, H.J. Klauss, K.B. Surreddi, L. Lober; Z. Wang, A.K. Chaubey, U. Kuhn, J. Eckert; “Microstructure and mechanical properties of Al-12Si produced by selective laser melting: Effect of heat treatment”; *Materials Science and Engineering: A*, Volume 590, 10 January 2014, Pages 153-160
- [48] C. Badini, F. Marino, A. Tomasi; “Kinetics of precipitation hardening of SiC whisker-reinforced 6061 aluminum alloy”; *Journal of material science* 26 (1991) 6279-6287
- [49] Mourad Ibrahim Daoudi, Abdelhafid Triki, Abdelkrim Redjaimia; “DSC study of the kinetic parameters of the metastable phases formation during non-isothermal annealing of an Al–Si–Mg alloy”; *J Therm Anal Calorim* (2011) 104:627–633
- [50] Luca Girelli, Marialaura Tocci, Marcello Gelfi, Annalisa Pola; “Study of heat treatment parameters for additively manufactured AlSi10Mg in comparison with corresponding cast alloy”; *Materials Science & Engineering A* 739 (2019) 317–328
- [51] EOS GmbH; “EOS Aluminium AlSi10Mg - Material data sheet”