POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

Caratterizzazione meccanica e microstrutturale della lega A6061 realizzata mediante additive manufacturing



Relatori

Prof. Claudio Francesco Badini Dott.ssa Elisa Padovano

Candidato

Michele Rosito

Ottobre 2020

Indice

Ir	Introduzionei					
1	Capito	lo I: Additive Manufacturing	1			
	1.1 Intr	oduzione all'additive manufacturing	1			
	1.2 Pro	cesso di additive manufacturing	2			
	1.3 Pro	e contro dell'additive manufacturing	6			
	1.4 Tec	cniche di Additive Manufacturing	8			
	1.4.1	SLM – Selective Laser Melting	10			
1.4.2		EBM – Electron Beam Melting	11			
	1.4.3	LENS – Laser Engineered Net Shaping	12			
	1.4.4	3DP – 3D Printing	13			
	1.5 Par	ametri di processo del SLM	14			
	1.5.1	Parametri di controllo legati al materiale	15			
	1.5.2	Parametri di controllo legati alla polvere	16			
	1.5.3	Parametri di controllo legati al laser	19			
	1.5.4	Parametri di controllo legati alla strategia di scansione	20			
	1.5.5	Parametri di controllo legati alla camera di lavoro	25			
	1.6 Dif	etti metallurgici	25			
	1.6.1	Porosità	26			
	1.6.2	Cricche	27			
	1.6.3	Ossidazione	29			
	1.6.4	Perdita di elementi in lega	29			
	1.6.5	Difetti superficiali	30			
	1.7 Ma	teriali metallici per SLM	30			
	1.7.1	Tecniche di produzione delle polveri metalliche	31			
	1.8 Dif	fusione e applicazioni dell'additive manufacturing	32			
2	Capito	lo II: Leghe di alluminio	35			
	2.1 Car	atteristiche e proprietà dell'alluminio e delle sue leghe	35			
	2.1.1	Trattamenti termici per leghe di alluminio	36			
	2.1.2	Leghe di alluminio per SLM	39			
	2.1.3	Lega 6061	41			
	2.2 Con	mpositi a matrice di alluminio	43			

2.2.1 MMCs e AMCs per SLM	
3 Capitolo III: Materiali e metodi	
3.1 Polveri	47
3.2 Apparecchiatura SLM – EOS M290	47
3.2.1 Descrizione del sistema Al – Ti – B ₄ C	
3.3 Job e provini	51
3.4 Trattamento termico	
3.5 Microscopio ottico	53
3.6 FESEM – EDS	
3.7 XRD – Diffrazione dei raggi X	
3.8 XRF – Fluorescenza dei raggi X	
3.9 ICP-AES – Spettroscopia di emissione atomica al plasma indutt	ivamente
3.10 Caratterizzazione della polvere	
3.10.1 Granulometria con analisi di immagine	
3.10.2 Prove di scorrevolezza	
3.10.3 Tap Density	
3.11 Caratterizzazione dei provini	
3.11.1 Bilancia idrostatica	
3.11.2 Profilometro	
3.11.3 Preparazione dei campioni	
3.11.3.1 Lucidatura	
3.11.3.2 Attacco chimico	
3.11.4 Prove di trazione	
3.11.5 Prove di durezza Brinell	
4 Capitolo IV: Risultati sperimentali	
4.1 Caratterizzazione della polvere 6061 RAM2	
4.1.1 Caratterizzazione micrografica, morfologica e composizionale	
4.1.2 Caratterizzazione cristallografica	
4.1.3 Caratterizzazione granulometrica	
4.1.4 Caratterizzazione della scorrevolezza e della tap density	
4.2 Caratterizzazione dei provini 6061 RAM2	
4.2.1 Caratterizzazione composizionale	
4.2.2 Caratterizzazione cristallografica	79
4.2.3 Caratterizzazione microstrutturale	

Bibliografi		
Appendice		
Capitolo V		
4.2.6	Caratterizzazione meccanica	
4.2.5	Rugosità superficiale	
4.2.4	Valutazione della densità e della porosità	

Introduzione

La deposizione di un brevetto da parte di Charles Hull nel 1984 segna la nascita della stereolitografia, prima tra le tecniche di additive manufacturing ad essere sviluppata e una delle più impiegate tuttora. Il principio alla base della stereolitografia (SLA) è la fotopolimerizzazione di una resina liquida che permette la produzione di un pezzo finito senza il supporto di stampi o impianti ingombranti e costosi, costruendo il prodotto strato per strato. La SLA rivoluziona il concetto di prototipazione: se tradizionalmente la realizzazione di un prototipo implicava costi non trascurabili e tempi lunghi, la fabbricazione additiva ha consentito un abbattimento dei tempi di attesa e un ammortizzamento dei costi, con conseguenze sull'intera fase di progettazione dei prodotti. La realizzazione del pezzo è vincolata infatti alla disponibilità di un modello matematico del progetto come i 3 Dimensional Computer-Aided Drafting (3D CAD), facilmente modificabile rispetto alla realizzazione di un nuovo stampo (i cui costi sono significativi).

La SLA è stata la tecnica pioniera tra le tecniche additive, permettendo al mondo industriale di intuirne le innumerevoli potenzialità: grande libertà di design che ha reso possibile la produzione di strutture e geometrie difficilmente producibili con tecniche tradizionali (strutture alleggerite, cellulari, con porosità controllata), impiego ottimizzato della materia prima (riducendo gli scarti di produzione e garantendo il reimpiego della materia prima non utilizzata), necessità di una sola macchina per un numero potenzialmente illimitato di geometrie e materiali. Tali vantaggi hanno indotto ad investire nell'additive manufacturing, rendendo possibile la nascita di tecniche che hanno rivoluzionato il concetto di produzione – tradizionalmente con approccio e funzione sottrattiva – e affermandosi come uno dei pilastri dell'Industria 4.0.

Per i materiali metallici ciò si è realizzato principalmente con la nascita della tecnologia Selective Laser Melting (SLM). Nel processo SLM il modello 3D CAD del prodotto viene sezionato in piani paralleli ed equidistanti; ciascuna di queste sezioni viene successivamente realizzata depositando uno strato di polvere nella camera di lavoro e portandola selettivamente a fusione per mezzo di un laser. A fine processo di ottiene un pezzo *near net shape*, con una rugosità più o meno significativa, che può essere eventualmente sottoposto a trattamenti termici o a passaggi di finitura superficiale per mezzo di lavorazione all'utensile.

Il processo SLM ha consentito di produrre (in modo più sostenibile, economicamente e ambientalmente) geometrie difficilmente realizzabili con mezzi tradizionali – in alcuni casi realizzabili unicamente con lavorazioni all'utensile e una significativa quantità di scarti. Questa possibilità ha avuto risvolti in diversi campi di applicazione:

- Nei settori automotive e aerospaziale dove è necessario minimizzare il peso delle strutture sia
 per un risparmio di carburante che per una diminuzione delle emissioni. L'ottimizzazione
 topologica approccio al design che l'additive permette di utilizzare consente di individuare
 un volume di lavoro nel progetto (privo di vincoli funzionali e strutturali) e operare su di esso
 per alleggerirlo, ricorrendo a strutture cave, trabecolari, cellulari o porose. È possibile, inoltre,
 costruire pezzi già assemblati ed eliminare i costi di assemblaggio;
- In campo medico e odontoiatrico rendendo possibile la produzione di protesi personalizzate per il paziente eliminando i costi relativi alla fabbricazione di un nuovo stampo in quanto è sufficiente intervenire sul modello 3D CAD; è possibile, inoltre, aumentare in modo controllato la rugosità delle protesi o creare delle strutture porose in grado di favorire l'osteointegrazione. L'insieme di queste possibilità aumenta i vantaggi clinici di una protesi additive;
- I rapidi cicli termici a cui è sottoposto il materiale permettono di ottenere una microstruttura fine e buone proprietà meccaniche.

Nonostante i molti punti di forza della tecnologia SLM vanno tenuti in considerazione due limiti, significativi nella realtà industriale:

 La bassa produttività. Vi sono diversi fattori che concorrono a limitare la produttività di queste macchine: le dimensioni ridotte delle camere di lavoro (aumentarle significherebbe dover sostenere e spostare nell'ordine delle decine di micrometri centinaia di chilogrammi di materiale), i limiti nella scelta dei parametri di processo per poter ottenere pezzi densi e privi di difetti e il non poter impiegare l'intero volume di lavoro sovrapponendo pezzi lungo la direzione z (la polvere impiegata durante il processo non è sufficientemente grande da sostenere i pezzi e la loro integrità, come accade ad esempio nell'EBM);

2) La scarsa disponibilità di materiali. Il processo consente di trasformare con successo solo poche leghe tradizionali a causa dei rapidi cicli termici a cui è sottoposto il materiale. Lo sviluppo di nuovi materiali può richiedere anni di ricerca e analisi sperimentali: in molti casi è necessario adeguare le composizioni delle leghe al processo o trovare i set di parametri di processo più opportuni; in quest'ultimo caso, a causa dell'elevato numero di fattori e parametri, la caratterizzazione dei materiali richiede numerosi job e numerose prove sperimentali.

Le leghe di alluminio sono tra i materiali metallici di maggior interesse tecnologico e industriale in quanto rispondono a requisiti di costo, leggerezza, riciclabilità e prestazioni meccaniche. Le leghe attualmente disponibili per SLM, tuttavia, sono poche e limitate alle leghe da fonderia: l'alluminio presenta infatti numerose criticità (come elevata riflettanza, conducibilità termica, ampio range di solidificazione e crescita dendritica dei grani) che lo rendono difficilmente processabile con SLM. Queste problematiche affliggono, in particolar modo, le leghe da deformazione plastica ad alta resistenza: queste leghe sono tra quelle di alluminio più ricercate e versatili nelle applicazioni, venendo impiegate in campo automotive, aerospaziale e strutturale.

In questo lavoro di tesi, frutto della collaborazione tra Politecnico di Torino e Centro Ricerche Fiat, si è scelto di caratterizzare una nuova lega di alluminio recentemente messa in commercio, la lega 6061 RAM2. La lega oggetto di studio appartiene alla serie 6000 delle leghe da deformazione plastica e viene inclusa tra quelle ad alta resistenza per le sue prestazioni meccaniche, oltre che per la sua resistenza a corrosione. La lega 6061 è tra le più impiegate tra quelle di alluminio ed è stata oggetto di diverse ricerche per renderla processabile per SLM. La lega metallica, tuttavia, manifesta un'elevata sensibilità all'hot cracking a causa del suo elevato range di solidificazione: i grani solidificano con geometria dendritica colonnare mentre il metallo fuso occupa lo spazio interdendritico. Il film di liquido interdendritico, con il procedere della solidificazione, riduce il suo spessore e diventa insufficiente a compensare il ritiro: si crea, quindi, una zona di innesco per le cricche che caratterizzano l'intero pezzo massivo. La lega oggetto di questa tesi impiega la tecnologia Reactive Additive Manufacturing (RAM) che punta al superamento di questa criticità: essa consiste nella realizzazione un materiale composito a matrice metallica per self-propagating high temperature synthesis (SHS). La polvere impiegata nel processo SLM è costituita dalla lega e da precursori della fase ceramica di rinforzo: il laser (con potenza opportunamente calibrata) innesca la reazione tra i precursori, permettendo la sintesi delle particelle di rinforzo. La tecnologia RAM, brevettata dall'Elementum3D, modifica il processo in due aspetti fondamentali:

- La densità di energia (determinata dalla scelta dei parametri di processo) impiegata nel SLM. La reazione che si verifica tra i precursori è, infatti, una reazione esotermica: il calore sprigionato dalla reazione si propaga e contribuisce sia alla fusione della lega che all'innesco della reazione in altri punti del layer. Questo calore liberato dalla reazione consente quindi di utilizzare densità di energie inferiori e minimizzare il rischio di formazione di porosità;
- 2) Il meccanismo di solidificazione della lega. I precursori altofondenti fungono da centri di nucleazione e favoriscono processi di nucleazione eterogenea e, dunque, una crescita equiassica (e non colonnare) dei grani: l'assenza di dendriti colonnari impedisce la formazione di cricche di solidificazione.

Le tecnologia RAM migliora le prestazioni meccaniche della lega introducendo un rinforzo ceramico (in basse frazioni in volume, per non penalizzare la scorrevolezza della polvere) e, soprattutto, migliora la processabilità della lega 6061:

- la crescita equiassica dei grani impedisce la formazione di dendriti e dei film interdendritici (punti di innesco delle cricche di solidificazione);
- il calore sprigionato grazie al processo SHS consente di utilizzare densità di energie più basse ma garantendo l'ottenimento di un pezzo massivo e denso.

La prima parte di attività sperimentale è stata dedicata alla caratterizzazione della polvere. La tecnologia RAM permette di realizzare un composito "in situ" per mezzo di un processo SLM-SHS, per cui è stato necessario identificare i costituenti della polvere per comprendere il meccanismo di reazione e la composizione finale del materiale. La caratterizzazione della polvere, oltre all'analisi composizionale e all'identificazione delle fasi cristalline presenti, ha permesso di valutarne la granulometria, la scorrevolezza e la densità.

Nella seconda parte dell' attività sperimentale, si è proceduto con la caratterizzazione dei campioni massivi prodotti presso il dipartimento Prototypes di FCA e costituiti da provini cubici, cilindrici e a osso di cane. Si è proceduto con lo studio della microstruttura per comprendere il meccanismo di reazione e gli effetti che ha sulla processabilità della lega. È stato valutato, inoltre, il comportamento meccanico del materiale al variare della direzione di crescita e l'influenza dell'indurimento per precipitazione (T6) sulla microstruttura e sulle proprietà meccaniche.

Il lavoro di tesi è articolato in quattro capitoli. Nel Capitolo I viene presentata una panoramica delle tecnologie additive manufacturing con particolare riferimento alle principali tecniche per materiali metallici, ponendo l'attenzione sul processo SLM. Nel Capitolo II si delineano le caratteristiche delle leghe di alluminio e dei compositi a matrice metallica, focalizzando l'attenzione sui compositi a matrice di alluminio. Nei Capitoli III e IV sono illustrati, rispettivamente, i metodi sperimentali utilizzati per la caratterizzazione e i risultati ottenuti. Nel capitolo conclusivo si riassumono e si discutono tali risultati sperimentali e si delineano le prospettive e gli indirizzi di future ricerche.

Capitolo I: Additive Manufacturing

Nel presente capitolo si definisce l'additive manufacturing, ponendo l'attenzione sulla sua nascita, sugli step che ne costituiscono il processo e sulle prospettive future. Si illustrano le principali tecniche di fabbricazione additiva per i metalli, soffermando l'attenzione sul Selective Laser Melting e sui diversi parametri di processo e proprietà del materiale che influenzano la qualità del prodotto finale. Infine, si presentano i principali materiali metallici disponibili per SLM e i loro metodi di produzione.

1.1 Introduzione all'additive manufacturing

Con additive manufacturing ci si riferisce ad un insieme di processi produttivi che si differenziano da quelli convenzionali per l'approccio additivo che consente la produzione dei pezzi finali con una strategia *layer-by-layer* per ottenere manufatti *near net shape*, con un'ottimizzazione dell'impiego del materiale e dei tempi. Ciò è in contrapposizione con le tecniche tradizionali sottrattive, in cui si opera a partire da pezzi di grandi dimensioni e procedendo alla rimozione del materiale "superfluo" fino a ottenere il pezzo finale.

L'additive manufacturing nasce dall'esigenza industriale di affrontare il consumo di massa che emerse e si diffuse a partire dagli anni '60: lo sviluppo industriale portò infatti ad una diffusione di beni di largo consumo con breve tempo di vita sul mercato. Alle aziende e alle industrie venne dunque richiesto di velocizzare lo sviluppo di nuovi prodotti abbattendo i tempi di progettazione: l'industria automobilistica soffrì più di tutte queste nuove esigenze del mercato che si scontravano con i lunghi tempi di progettazione. Nasce quindi l'esigenza di abbreviare i tempi di sviluppo e progettazione e ottenere prototipi in tempi più brevi – prodotti fino a quel momento con tecniche tradizionali richiedenti quindi tempi lunghi. Nel 1984 nasce ufficialmente l'additive manufacturing, conosciuto inizialmente come rapid prototyping [1]: in quell'anno, infatti, Charles Hull deposita un brevetto [2] che segna la nascita della stereolitografia. Questa procedura si afferma come una delle principali tecniche di fabbricazione additiva per polimeri e permette la fondazione (da parte di Charles Hull) della 3D Systems, azienda leader nella fabbricazione additiva. Nei decenni successivi, tale azienda ha infatti sviluppato e immesso sul mercato macchine per stereolitografia, stampanti 3D Printing, ProJet, Selective Laser Sintering e Selective Laser Melting [3].

Successivamente, nel 1989, il professor Sachs del MIT di Boston brevetta il 3D Printing (3DP): questo viene concesso in deroga ad alcune aziende (quali ExOne, 3D Systems, VoxelJet) che commercializzeranno le macchine e contribuiranno alla diffusione di questa tecnica. Il consolidamento del 3DP pone le basi per lo sviluppo del Fused Deposition Modeling, tecnica che consente la realizzazione di componenti finali mediante deposizione per strati orizzontali di un filamento polimerico: la scadenza del brevetto nel 2009 [4] ha portato alla commercializzazione e diffusione di macchine FDM in piccola scala o portatili (come penne 3D) e ha permesso di conseguenza all'additive manufacturing di allontanarsi dal mondo industriale e garantire un primo contatto con il consumo di massa.

L'additive manufacturing nasce quindi dall'esigenza delle aziende e delle industrie di portare nuovi prodotti sul mercato nel minor tempo possibile, attraverso una produzione più rapida di prototipi (concettuali, funzionali, tecnici e preserie). Il rapid prototyping rimane tuttora il principale impiego dell'additive manufacturing e ciò è dovuto alle caratteristiche dei processi: AM consente infatti di produrre pezzi dalla geometria più o meno complessa in tempi brevi – ore o pochi giorni – in dipendenza dalle dimensioni del pezzo. Tale tempo di produzione è notevolmente inferiore a quello che sarebbe altrimenti necessario utilizzando le tecniche convenzionali (giorni o settimane).

1.2 Processo di additive manufacturing

Sebbene con additive manufacturing si intendano diverse tecniche, che presentano differenze nella modalità di deposizione degli strati di materiale, nella fonte energetica utilizzata o nella movimentazione delle parti meccaniche, è possibile definire alcuni passaggi comuni a tutti i processi; tali passaggi sono illustrati/schematizzati in Figura 1.1.



Figura 1.1 Step di un generico processo di additive manufacturing. [5]

L'adozione di tecniche di additive manufacturing è subordinata alla disponibilità di un modello matematico del prodotto, realizzato mediante un modello 3D-CAD. Questo rende la fabbricazione additiva il mezzo produttivo privilegiato per la *reverse engineering*. Attraverso processi di scansione e digitalizzazione di oggetti preesistenti o attraverso tecniche non distruttive quali la tomografia computerizzata, è infatti possibile ricavare il modello 3D-CAD di oggetti esistenti e replicarli utilizzando tecniche di fabbricazione additiva.

Optare per una produzione additiva è una scelta dipendente anche da una corretta e opportuna progettazione del componente. Notevoli sono i vantaggi offerti dalla tecnologia AM, come ad esempio una notevole libertà di progettazione e la possibilità di poter ottenere pezzi ad elevato grado di complessità, a scapito tuttavia di tempi di processo strettamente legati alle dimensioni del prodotto e costi importanti. Allo stesso tempo è necessario tenere conto, in fase di progettazione, di alcuni aspetti pratici che limitano il design dei pezzi: ad esempio, progettare fori e cavità in modo tale da eliminare materiale di scarto, progettare strutture a sbalzo e canali autoportanti, rispettare proporzioni per pareti sottili o sporgenti. Nel caso in cui i pochi vincoli di design non fossero rispettati, si otterrebbe a fine processo un pezzo con criticità strutturali e funzionali, compromettendone l'uso.

È fondamentale capitalizzare tali vantaggi con un'opportuna progettazione (o redesign) del prodotto. Ciò si concretizza nei 5 punti elencati di seguito [1]:

 Leggerezza; un elemento fondamentale nella progettazione AM è l'ottimizzazione topologica. Essa consiste nella modifica di un certo volume del prodotto con strutture cave o trabecolari in modo da distribuire il materiale solo dove svolge necessariamente una funzione strutturale. L'ottimizzazione topologica permette quindi di alleggerire il pezzo senza penalizzarlo meccanicamente: la riduzione di massa si traduce in una riduzione delle inerzie e, di conseguenza, in un risparmio di carburante nel caso in cui il pezzo venga impiegato in campo aerospaziale o automotive, minor materiale utilizzato (con conseguente riduzione dei costi legati alla materia prima) e, soprattutto, minori tempi di processo.

- 2) Ottimizzazione dello scambio termico: la possibilità di creare strutture complesse ha permesso di progettare canali di raffreddamento e, in generale, scambiatori di calore più complessi con strutture cave e a sezione variabile. È necessario tener conto dell'intero processo di produzione e quindi anche degli step di pulizia e rimozione della polvere, proceduta che potrebbe venire ostacolata da canali troppo stretti.
- Integrazione: l'additive permette, attraverso un'attenta progettazione del pezzo, di creare componenti già assemblati, risparmiando su operazioni di assemblaggio e riducendo i tempi e i costi.
- 4) Personalizzazione: è un aspetto particolarmente importante in ambito biomedico; con l'aiuto della *reverse engineering* è possibile progettare e produrre, ad esempio, protesi personalizzate per il paziente, con enormi benefici su costi clinici e vita utile della protesi. La possibilità di personalizzare il prodotto è altresì importante anche nel campo della gioielleria come in quello dell' automotive.
- 5) Modulazione della porosità, tramite un'opportuna gestione dei parametri e del processo.

Il modello 3D-CAD viene poi convertito in un file STL. Lo Standard Triangulation Language – STL è un linguaggio sviluppato dalla 3D Systems per le proprie macchine per stereolitografia nel 1987 [6]. Nonostante tale linguaggio presenti numerosi difetti e problematiche, è diventato e rimane il formato più utilizzato ed affidabile nell'additive manufacturing. Come si può osservare in Figura 1.2, il modello CAD viene convertito in un modello *shell* in cui la superficie esterna viene discretizzata in triangoli. La generazione di questi ultimi avviene seguendo cinque regole fondamentali [7]:

- 1) Ogni lato è condiviso al massimo da due triangoli;
- 2) Ogni vertice può essere condiviso da un qualsiasi numero di triangoli;
- 3) Ogni triangolo ha in comune almeno un punto con un altro triangolo;
- Se un vertice di un triangolo è condiviso con un secondo triangolo, allora è vertice anche del secondo triangolo;
- 5) Nessun triangolo ne interseca altri al loro interno.



Figura 1.2 Un modello CAD (a sinistra) convertito in un file STL (a destra).

Il file STL è costituito da un numero finito di triangoli che definiscono la superficie del prodotto: ogni triangolo viene identificato dalle coordinate dei tre vertici e dal vettore normale alla superficie, di modulo unitario, per un totale di 12 valori numerici per ogni triangolo. Il file STL approssima quindi le curve con delle corde e, affinché il modello *shell* approssimi nel miglior modo possibile il prodotto, nel processo di conversione si impone un valore di errore cordale massimo (dove con errore cordale si intende la massima distanza tra la curva e la corda che la approssima) come si può osservare in Figura 1.3. La necessità di minimizzare l'errore cordale è dovuta al rischio di *faceting*, un difetto riscontrabile nel prodotto finale dovuto ad un'approssimazione non accurata della superficie con la discretizzazione in triangoli: nel caso in cui questi fossero troppo grandi, sarebbero osservabili sulla superficie del prodotto, e ciò porterebbe ad una penalizzazione della qualità.



Figura 1.3 Errore cordale all'interno del file STL. [8]

La fase di preparazione del job include diversi passaggi. Innanzitutto, il file STL viene controllato per verificare la presenza di eventuali errori dovuti alla conversione dal modello CAD 3D, come ad esempio vuoti nel modello *shell*, inversione delle normali di alcuni triangoli o intersezioni tra triangoli: nel caso vi siano errori è necessario utilizzare software di correzione dei file STL o, nel caso di errori significativi, intervenire direttamente sul modello 3D-CAD, apportando le correzioni necessarie sino ad avere un file STL corretto.

Lo step successivo prevede la definizione dell'orientazione del pezzo: la scelta di come orientare il prodotto nel volume di lavoro è operata tenendo conto di diversi fattori, quali l'anisotropia del processo, l'ottimizzazione del volume di lavoro, la distanza tra i pezzi e l'effetto scala (cosiddetto *stair case*).

Successivamente al posizionamento dei pezzi, si procede con la generazione dei supporti. Questi sono un elemento richiesto nella maggior parte delle tecniche additive in quanto:

- 1) Ancorano i pezzi alla piattaforma di lavoro, stabilizzando il pezzo ed evitando dunque distorsioni a causa dei fenomeni di ritiro.
- 2) Migliorano la conduzione di calore.
- 3) Proteggono le pareti laterali da azioni che ne possono compromettere la costruzione.
- 4) Supportano le pareti sporgenti (in particolare quelle con il rapporto lunghezza/spessore elevato) da fenomeni di distorsione e delaminazione.

È richiesto che i supporti siano sufficientemente piccoli ma robusti, in modo da poter adempiere alle loro funzioni. Questi elementi sono generalmente generati automaticamente dal software, solitamente in sovrannumero, per cui è compito del progettista modificarli e disporli opportunamente: infatti, sebbene siano fondamentali per la buona riuscita del processo, la loro costruzione richiede tempo e costituisce una perdita di materiale. In Figura 1.4 è possibile osservare un esempio di struttura di supporto per un componente metallico.



Figura 1.4 Supporti in un componente metallico prodotto per SLM. [9]

Il file STL, comprensivo dei supporti generati, viene infine sottoposto a *slicing*: il modello viene intersecato da piani aventi normale parallela all'asse z, paralleli ed equidistanti tra loro; quest'operazione di intersezione definisce le diverse sezioni che saranno processate durante l'effettivo processo di stampa. La distanza tra i diversi piani (e di conseguenza lo spessore del layer in fase di stampa) influenza direttamente lo *stair case* o effetto scala, osservabile in Figura 1.5. Tale effetto determina la creazione di una struttura a scalinata causata dalla discretizzazione delle superfici curve, che influenza la rugosità superficiale del pezzo. In generale, un minor spessore del layer consente di minimizzare (ma non di eliminare) l'effetto scala, a scapito tuttavia di maggiori tempi di processo.



Figura 1.5 Influenza dello spessore del layer sull'effetto scala. [10]

Con lo *slicing* termina quindi la parte software della macchina additive e inizia la parte hardware che include il processo di stampa e l'ottenimento dei prodotti finali (che verrà descritto in dettaglio nel capitolo 1.4). Il tempo di processo è legato alle dimensioni del pezzo e alla scelta dei parametri di processo e può variare da ore a giorni.

Con la fine del processo di stampa si passa infine al post processo, che include:

- Rimozione di materiale accumulato sulla superficie o intrappolato. Questi passaggi sono strettamente legati al processo AM scelto e allo stato della materia prima: per tecniche in cui si utilizza il materiale in polvere si ricorre a pallinatura e aspirazione della polvere in eccesso, mentre per processi AM per polimeri si ricorre ad attacchi chimici.
- 2) Trattamenti termici, convenzionali o non: i pezzi ottenuti per SLM possono essere sottoposti, subito dopo il processo di stampa, ad un trattamento di distensione o stress relieving, un trattamento termico che ha l'obiettivo di rilassare le tensioni residue accumulate durante il processo di stampa.
- Rimozione della piattaforma e dei supporti; se il processo prevede un trattamento termico di distensione, la rimozione è eseguita solo successivamente in quanto la rimozione del pezzo

tensionato potrebbe portare a distorsioni o cricche. La rimozione dei supporti è generalmente eseguita con elettroerosione.

4) Operazioni di finitura superficiale.

1.3 Pro e contro dell'additive manufacturing

In Figura 1.6 è possibile osservare l'andamento del costo dei pezzi in funzione della dimensione del lotto e della complessità del pezzo; si può osservare come, mentre il costo dei pezzi prodotti con tecniche convenzionali abbia andamenti esponenziali, per le tecniche additive esso ha un andamento lineare ed è quasi costante. Risultano evidenti due degli aspetti fondamentali della fabbricazione additiva:

- *Individualization for free*, la possibilità di personalizzare un prodotto senza ulteriori costi, che può essere di notevole importanza in campo biomedico e per i beni di lusso. Le modifiche ad un progetto e la possibilità di personalizzare un prodotto sono operazioni limitate al modello 3D-CAD, senza che vi siano costi aggiuntivi legati a modifiche nel processo come, ad esempio, la creazione di un nuovo stampo in fonderia.
- Complexity for free: la scelta di produrre con tecniche additive consente di disporre di una notevole libertà di progettazione con geometrie complesse, strutture trabecolari, porosità modulabili e assemblamento di componenti in un unico pezzo. Mentre la complessità ha un costo significativo per le tecniche tradizionali, lo stesso non vale per l'additive ed è quindi possibile riprogettare un componente o un prodotto, pensato per una produzione tradizionale, aumentandone il grado di complessità in modo da capitalizzare i vantaggi che la fabbricazione additiva offre. Ciò si traduce in minor costi di manutenzione, maggiore vita utile del componente, abbattimento dei costi delle operazioni di assemblamento, diminuzione del peso del componente e, soprattutto, riduzione del tempo e dei costi di sviluppo del prodotto.



Figura 1.6 Variazione del costo dei pezzi in funzione della dimensione del lotto (sinistra) e della complessità (destra). [5]

Nonostante alcuni importanti aspetti positivi, è comunque necessario tenere conto di diversi altri aspetti prima di optare per una produzione additive:

- 1) È necessario un elevato investimento iniziale, superiore a impianti di lavorazioni utensili a controllo numerico computerizzato [11].
- 2) Flessibilità di processo: con una sola macchina di fabbricazione additiva è possibile processare forme e geometrie illimitate (al contrario, ad esempio, di tecniche tradizionali come la fonderia, il cui la geometria del prodotto è vincolata all'acquisto e alla produzione di uno stampo).
- 3) Volume di lavoro: le tecniche di fabbricazione additiva nascono storicamente per la prototipazione rapida per cui sono tecniche pensate e nate per non dover sostenere grandi volumi produttivi. Nonostante con il passare degli anni siano state commercializzate macchine con volumi di lavoro sempre più grandi, non è ancora possibile produrre pezzi di grandi dimensioni o avviare produzioni di grandi lotti per via additive.

- Scarsa automatizzazione delle macchine, è necessario l'intervento di operatori adeguatamente formati per lo svolgimento di alcune operazioni (il caricamento del materiale in macchina, l'estrazione del pezzo, la pulizia...);
- 5) Assenza di un adeguato sistema di monitoraggio del processo.
- 6) È possibile, idealmente, usare la stessa macchina per processare diversi materiali; nella realtà ciò è subordinato ad un'attenta e scrupolosa pulizia dell'intera macchina e dei dispositivi ausiliari (connettori, flessibili, setacci...), operazione che può richiedere diversi giorni di interruzione della produzione.
- 7) Scarsa disponibilità di materiali: i materiali adatti all'AM sono pochi e i tempi di sviluppo dei nuovi materiali sono molto lunghi per via della complessità dei processi (che, come nel caso del SLM, si traduce in vincoli per le composizioni delle leghe); il costo dei materiali per AM è inoltre superiore a quello degli stessi materiali per i processi tradizionali.
- 8) Non sono necessari attrezzature ausiliarie o sistemi di bloccaggio, con risparmi significativi sui costi rispetto alle tecniche tradizionali in cui ve n'è necessità.
- 9) Il processo consta di un solo step produttivo, non è necessario movimentare il pezzo durante la produzione se non per le operazioni di post-processo.
- 10) Una volta avviato il processo di stampa, le macchine possono lavorare senza presidio (fino a 150-200 h consecutive) e con il minimo intervento dell'operatore.
- 11) Il tempo e i costi sono legati esclusivamente alle dimensioni e in modo trascurabile alla complessità del pezzo; i tempi possono essere tuttavia molto lunghi (fino ad alcuni giorni).
- 12) Libertà di design: è possibile realizzare strutture trabecolari, a nido d'ape e, in generale, di geometria complessa, pezzi costituiti da parti già integrate, controllare e modulare la porosità (è possibile osservarne un esempio in Figura 1.7); allo stesso tempo esistono delle regole di design (legate a spessori delle pareti, diametri, rapporti lunghezza/spessore...) da rispettare scrupolosamente per ottenere un prodotto privo di difetti geometrici.
- 13) Necessità dei supporti: sono un elemento indispensabile per molte tecniche di additive manufacturing ma costituiscono una perdita di materiale e portano ad un allungamento dei tempi (sebbene siano molto spesso costruiti con parametri diversi da quelli usati per i componenti in modo tale da accelerare il processo).
- 14) Elevata rugosità superficiale: la qualità superficiale è generalmente scarsa per cui sono necessarie successive operazioni di finitura superficiale per cui si aggiunge spesso del sovrametallo in fase di progettazione, specialmente nelle zone di accoppiamento.



Figura 1.7 Coppa acetabolare in lega di titanio prodotta con SLM. [12]

1.4 Tecniche di Additive Manufacturing

Le tecniche di additive manufacturing sono caratterizzate dalla realizzazione del manufatto finale, che procede utilizzando una strategia *layer-by-layer*; i numerosi benefici derivati dall'utilizzo di tali processi hanno portato ad un'intensa ricerca e sviluppo di nuove tecniche. Mentre inizialmente esse erano limitate alla trasformazione e lavorazione di materiali polimerici, nei decenni successivi sono state sviluppate e si sono consolidate nuove tecnologie per la lavorazione di metalli, ceramici e compositi. Secondo la normativa ASTM F2792-12a [13] è possibile classificare le attuali tecniche di additive manufacturing in 7 categorie, riassunte in Tabella 1.

Vat Photopolymerization	Un fotopolimero liquido, contenuto in una vasca, è fatto reticolare selettivamente da una fonte energetica (laser, fascio UV) che ne induce la fotopolimerizzazione.	• S • I F	Stereolitografia Direct Light Projection	Fotopolimeri
Powder Bed Fusion	Una fonte energetica (laser, fascio elettronico) induce fusione selettiva delle polveri depositate sulla piattaforma di lavoro.	• S S • S M • E	Selective Laser Sintering Selective Laser Aelting Electron Beam Aelting	Metalli Ceramici Polimeri
Binder Jetting	Deposizione selettiva di un liquido legante su un letto di polvere per consentire l'unione delle polveri.	• 3	D Printing	Metalli Ceramici Polimeri Vetri
Material Jetting	Il materiale viene depositato selettivamente in forma di gocce sulla piattaforma di lavoro.	• F • N	PolyJet/ProJect Aulti Jet Fusion	Fotopolimeri Polimeri Cere
Sheet Lamination	Lamine di materiale vengono fatte aderire e legate tra loro per ottenere il prodotto finale.	• L M • U A M	aminated Object Manifacture Iltrasonic dditive Manufacturing	Carta Polimeri Metalli
Material Extrusion	Deposizione di materiale estruso attraverso un ugello.	• Fu M	used Deposition odelling	Polimeri termoplastici
Direct Energy Deposition	Il materiale viene depositato e fatto fondere con una fonte di energia (laser, fascio elettronico).	 El Ac M La No 	ectron Beam dditive anufacturing Iser Engineered et Shaping	Metalli

Tabella 1.1 Classificazione delle tecniche AM secondo la normativa ASTM F2792-12a [14].

Focalizzando l'attenzione sulle tecniche per materiali metallici, è possibile classificarle sulla base della forma in cui la materia prima è utilizzata, com'è possibile osservare in Figura 1.8: il materiale di partenza può essere infatti in forma di polvere, di lamine o di filamenti.



Figura 1.8 Classificazione delle tecniche AM per metalli per forma del materiale.

Le tecniche che fanno uso di metallo in forma di polvere sono le più diffuse e utilizzate e vengono a loro volta classificate in tecnologie:

- A letto di polvere: i diversi layer che compongono il manufatto vengono generati da un laser o un fascio elettronico che interagisce selettivamente con il letto di polvere depositato sulla piattaforma di lavoro;
- A iniezione di polvere: i diversi layer vengono generati tramite la deposizione di metallo fuso da parte della testa di stampa; questa è costituita da una fonte energetica (laser o fascio elettronico) e da uno o più ugelli che trasportano la polvere: questa viene fatta fondere localmente, depositando il metallo fuso.

Tra le tecniche a letto di polvere rientrano Selective Laser Melting (SLM), Selective Laser Sintering (SLS) ed Electron Beam Melting (EBM). Le polveri depositate sul letto di polvere vengono sinterizzate o portate a fusione dall'azione di un laser (SLM, SLS) o di un fascio elettronico (EBM) [15]. La sostanziale differenza tra l'uso di queste diverse fonti energetiche è il trasferimento di energia: il fascio elettronico è in grado di trasferire un quantitativo maggiore di energia, inducendo la fusione del materiale più velocemente e minimizzando gli shock termici; tale sorgente si configura come uno strumento più adeguato alla lavorazione di intermetallici, come il TiAl. Di contro, l'uso di un fascio elettronico richiede l'uso del vuoto spinto, condizionando diversi altri aspetti del processo (che saranno approfonditi nei paragrafi successivi). Un'ultima tecnica a letto di polvere è la 3D Printing, differente dalle altre già elencate poiché si fa uso di un legante, depositato selettivamente sul letto di polvere e fatto successivamente reticolare, per produrre un green che è poi sottoposto ad un processo di sinterizzazione o infiltrazione.

Nelle tecniche ad iniezione di polvere, invece, la polvere trasportata da ugelli viene depositata e fatta fondere localmente tramite l'uso di una fonte di energia localizzata nella testa di deposizione. Si tratta di tecniche caratterizzate da un'elevata capacità di deposizione (quindi idonee alla produzione pezzi di grandi dimensioni). Queste possono sfruttare un laser ad alta potenza (Laser Engineered Net Shaping – LENS) o un fascio elettronico (Electron Beam Additive Manufacturing – EBAM); anche in quest'ultimo caso, è necessario un ambiente in cui si generi vuoto spinto.

Le tecniche che lavorano con feedstock in forma di filamento sfruttano lo stesso principio, per cui il filamento viene fatto fondere da un laser (Laser Metal-Wire Deposition) o un fascio elettronico (EBAM) in corrispondenza della testa di deposizione.

Infine, vi sono alcune tecniche in cui il prodotto finale è ottenuto legando tra loro lamine, fogli o nastri di metallo (il loro uso è meno significativo e diffuso rispetto alle tecniche che sfruttano un feedstock granulare); le più importanti sono: Ultrasonic Additive Manufacturing (UAM), in cui i fogli sono legati tra loro attraverso una saldatura ad ultrasuoni, e Laminated Object Manufacturing (LOM), in cui si fa uso di un adesivo per far aderire i fogli tra di loro mentre un laser o una lama taglia il perimetro di ciascun layer [16].

Si procede dunque ad esaminare più nel dettaglio le tecniche più diffuse ed importanti da un punto di vista industriale.

1.4.1 SLM – Selective Laser Melting

L' SLM, anche conosciuto come Laser Powder Bed Fusion – LPDB, è una tecnica a letto di polvere per materiali metallici. Com'è possibile osservare in Figura 1.9, è presente una piattaforma di lavoro sostenuta da un pistone in grado di muoversi lungo l'asse z e dunque, abbassarsi in seguito al completamento di ogni layer. Una lama o un rullo depositano uno strato di polvere sottile e di spessore omogeneo sulla piattaforma e il laser percorre selettivamente il letto di polvere in modo da indurre la fusione selettiva delle zone interessate e stampare il layer; successivamente alla definizione dello strato, la piattaforma si abbassa di un'altezza definita Δz , costante durante tutto il processo e corrispondente allo spessore del layer; si deposita quindi un nuovo strato di polvere e si procede con la stampa del layer successivo.



Figura 1.9 Principio di funzionamento del SLM

Il laser impiegato nel processo è generalmente un laser in fibra a bassa lunghezza d'onda, in modo tale da favorire l'assorbimento di energia da parte della polvere metallica [17]. È posizionato nella parte superiore della macchina ed è fisso: la movimentazione e focalizzazione del laser sull'area di lavoro sono garantite dalla presenza di un sistema di specchi, controllato da un galvanometro, e una lente f- Θ che rende la radiazione il più perpendicolare possibile al letto di polvere.

Nella camera di lavoro in cui opera il laser è presente atmosfera inerte (generalmente Ar o N_2) per garantire la minima presenza di ossigeno (ed evitare ossidazione della polvere) e ridurre il rischio di incendi, piuttosto alto considerando la dimensione microscopica della polvere impiegata nel processo. La camera è inoltre a temperatura ambiente, sebbene sia possibile riscaldare la piattaforma di lavoro e, quindi, il letto di polvere. Il massimo riscaldamento raggiungibile è di alcune centinaia di gradi: fino a 200 °C nelle macchine della EOS, fino a 550 °C nelle macchine della SLM; tali temperature sono modeste ma sufficienti a garantire migliori proprietà del pezzo finale.

Il processo SLM richiede la creazione di supporti per ancorare il pezzo alla piattaforma e minimizzare il rischio di distorsioni e deformazioni; questi sono costituiti dello stesso materiale del prodotto (sebbene possano essere stampati con parametri e una struttura diversi) e vengono rimossi successivamente al trattamento termico di distensione o stress relieving, per elettroerosione o a mano.

Il trattamento termico è un passaggio fondamentale, svolto subito dopo il completamento del processo di stampa: il processo SLM prevede rapidi cicli di fusione e solidificazione, che garantiscono una grana fine ed uniforme del materiale e, di conseguenza, ottime prestazioni meccaniche. Allo stesso tempo, tuttavia, i forti gradienti e i rapidi cicli termici inducono dilatazioni e contrazioni cicliche e, conseguentemente, stress interni che possono portare in alcuni casi a generazione di cricche, compromettendo il pezzo. Per questo motivo, oltre ad un'opportuna scelta dei parametri di processo, è importante eseguire il trattamento di distensione per consentire il rilassamento delle tensioni residue. Solo successivamente allo stress relieving si può procedere con la rimozione della piattaforma e dei supporti e i vari passaggi di finitura superficiale.

1.4.2 EBM – Electron Beam Melting

L'EBM, analogamente al processo SLM, è una tecnologia a letto di polvere in cui la fusione del metallo è indotta da un fascio elettronico; in Figura 1.10 è possibile osservare la rappresentazione schematica di una macchina EBM. A differenza del SLM ha delle applicazioni industriali più limitate – sebbene permetta di processare materiali difficili da lavorare anche con tecniche tradizionali – ed è commercializzata da una sola azienda, l'Arcam.



Figura 1.10 Rappresentazione schematica di una macchina EBM [18].

Il fascio elettronico viene generato nella parte superiore della macchina, dove è presente un filamento di tungsteno che emette elettroni per effetto termoionico grazie al passaggio di una corrente tra 1 e 50 mA. Gli elettroni vengono quindi accelerati da un potenziale anodico (fino a 60 kV) ad una velocità di circa 0,1-0,4 c e indirizzati attraverso due lenti elettromagnetiche:

- La *focus coil*, che ha il compito di focalizzare il fascio sino allo spot size desiderato, che corrisponde al dettaglio minimo sul pezzo; si può raggiungere uno spot size massimo di 0,1 mm;
- 2) La *deflection coil*, che consente di movimentare il fascio sull'area di lavoro.

Poiché l'EBM sfrutta un fascio di elettroni, ovvero particelle, è necessario che nella macchina sia generato un vuoto spinto (circa 10⁻³ Pa nella camera di lavoro, 10⁻⁵ Pa nel cannone elettronico): il vuoto è, infatti, indispensabile per minimizzare i fenomeni di scattering ed evitare deflessione del fascio; contestualmente, durante il processo di stampa, viene insufflato dell'He a basse pressioni.

Il processo di stampa è analogo a quello SLM, sebbene vi siano alcune significative differenze. Una racla distribuisce uno strato di polvere di spessore uniforme sulla piattaforma di lavoro (in grado di muoversi lungo l'asse z grazie ad un pistone) e il fascio elettronico, movimentato dalle lenti elettromagnetiche, induce la fusione selettiva della polvere. La fase di stampa del layer si compone di tre momenti:

- Un preriscaldamento del letto di polvere, effettuato con il fascio delocalizzato, ad alta velocità e bassa potenza. Il preriscaldamento è importante e necessario in quanto consente di consolidare le polveri ed evitare vi sia esplosione nel momento in cui il fascio le colpisce: la forza di impatto del fascio, infatti, è notevolmente maggiore delle forze di coesione che agiscono tra le particelle, e si avrebbe diffusione di queste in tutta la camera di lavoro.
- La fusione della sezione, effettuata con fascio focalizzato, a basse velocità e potenze elevate: l'interazione degli elettroni con il metallo consente la conversione di energia cinetica in energia termica.
- 3) Una stiratura, ovvero una scansione completa ad elevata velocità e potenza per uniformare la temperatura e garantire una superficie fine e maggior precisione dimensionale.

Terminato il processo di stampa è necessario attendere il completo raffreddamento del pezzo: questa fase avviene sottovuoto o con flusso di He, per velocizzarne i tempi; il raffreddamento, eseguito in macchina, comporta un tempo morto di 10 ore circa in cui non è possibile utilizzare la macchina, con crollo della produttività. Il pezzo viene infine estratto e sottoposto a sabbiatura con la stessa polvere utilizzata nel processo per eliminare la polvere di fuga (polvere accumulata sul manufatto, agglomerata a causa del preriscaldamento) e si procede con i successivi passaggi di finitura superficiale.

Il processo EBM ha un elevato potenziale industriale [19], permette infatti di:

- raggiungere densità relative del 100% in modo più semplice dell'SLM;
- processare materiali non saldabili, come il TiAl;
- non utilizzare supporti, grazie alla dimensione maggiore della polvere impiegata (rispetto a quella utilizzata nel SLM) e in grado, quindi, di sostenere i pezzi; ciò consente, inoltre, di poter impilare più pezzi in verticale, impiegando l'intero volume di lavoro a condizione che si depositino alcuni layer di polvere tra un pezzo e l'altro;
- non alterare la composizione chimica della polvere (non vi è il rischio di ossidazione poiché l'intero processo avviene in vuoto), limitando le operazioni di recupero alla sola setacciatura.

La necessità di operare in un vuoto spinto, tuttavia, impone dei tempi molto lunghi e una significativa riduzione della produttività, motivo per cui l'impiego industriale dell'EBM è limitato al campo aerospaziale e biomedico.

1.4.3 LENS – Laser Engineered Net Shaping

Il Laser Engineered Net Shaping (LENS) rientra nella categoria delle tecniche di Direct Energy Deposition. Una sua raffigurazione schematica può essere osservata in Figura 1.11.



Figura 1.11 Rappresentazione schematica del processo LENS [20].

La macchina è costituita da una piattaforma di lavoro e da una testa di deposizione, montata su un braccio a 5 assi: quest'ultima è costituita da uno o più ugelli che trasportano e depositano la polvere, veicolata da un gas di trasporto come l'argon, e un laser che viene focalizzato. La movimentazione è generalmente affidata al solo braccio (sebbene alcune macchine siano dotate di piattaforma rotobasculante) e segue il percorso progettato dal software della macchina. Tramite gli ugelli, la polvere viene deposta localmente e viene portata a fusione dal laser.

Il processo nasce come tecnica di riparazione ed è stata successivamente sviluppato in modo tale da poter produrre interi pezzi, generalmente di grandi dimensioni: i limiti dimensionali per i prodotti sono infatti dettati esclusivamente dalle dimensioni della piattaforma, per cui sono state messe in commercio macchine con grandi volumi di lavoro (sino a diversi m³). In alcuni casi, come per la Optomec, la macchina viene commercializzata come sola testa di deposizione da poter installare su macchine utensili, di taglio laser o sistemi di saldature già in possesso delle aziende. Contestualmente, il sistema LENS può essere installato in configurazione ibrida, parallelamente ad una fresatrice, ottenendo una macchina in grado di svolgere sia funzione additiva che sottrattiva e con la possibilità, ad esempio, di poter lavorare in alcuni punti successivamente non raggiungibili.

La movimentazione dell'intera testa di deposizione limita le geometrie elaborabili con questo processo, raggiungendo livelli di complessità poco superiori a quello delle tecniche tradizionali e inferiore a quello delle tecnologie a letto di polvere. La macchina possiede tuttavia un'elevata capacità e velocità di deposizione, garantisce un'alta qualità metallurgica del manufatto e, con l'uso di una testa dotata di più ugelli, permette l'ottenimento della lega in macchina o la creazione di un componente in più materiali diversi.

1.4.4 3DP – 3D Printing

Il 3D Printing è un processo che rientra nella classe dei Binder Jetting; essa è una delle prime tecniche additive ad essere stata sviluppata. Com'è possibile osservare in Figura 1.12, la macchina è costituita da una piattaforma di lavoro su cui viene depositato il letto di polvere metallica; essa è in grado di muoversi lungo la direzione z, abbassandosi al completamento di ogni layer. A differenza delle altre tecniche, non vi è riscaldamento del materiale metallico: il prodotto viene stampato depositando selettivamente un legante polimerico sul letto di polvere e sottoponendolo, successivamente, a radiazione UV o IR per indurne la reticolazione e la solidificazione. La testa di stampa è in grado di depositare in poco tempo un elevato numero di gocce di legante: queste impattano la polvere,

spandendosi nel piano e penetrando nel layer, e il successivo passaggio della lampada ne permetterà la solidificazione, consolidando il layer [21].



Figura 1.12 Raffigurazione schematica del processo 3D Printing [22].

Dal processo di stampa si ottiene un green costituito da polveri metalliche in una matrice polimerica e ha scarsa resistenza meccanica; il pezzo, interamente metallico, può essere ottenuto per [23]:

- Infiltrazione con una lega bassofondente (come il bronzo), ottenendo un pezzo costituito da polveri metalliche in una matrice metallica differente. Questa è la soluzione scelta per la produzione di prototipi concettuali e funzionali in materiale non definitivo ma con buona accuratezza dimensionale e una densità relativa del 100%;
- 2) Sinterizzazione ottenendo un pezzo in materiale definitivo.

1.5 Parametri di processo del SLM

Una delle maggiori difficoltà legate al processo SLM (e, più in generale, a tutte le principali tecnologie di additive manufacturing) è la forte dipendenza da un elevato numero di parametri e fattori interconnessi tra loro, che sono riportati in Figura 1.13. Nonostante il processo SLM consenta un'elevata libertà di design e la possibilità di produrre pezzi di geometria complessa, l'obiettivo finale è l'ottenimento di un componente con la miglior qualità metallurgica possibile; per far ciò è necessario conoscere il ruolo e l'influenza che i diversi parametri di processo, singolarmente e simultaneamente, hanno sulla microstruttura, sulla densità, sulle proprietà meccaniche e sui difetti del pezzo stesso. L'ottimizzazione di tali parametri è quindi di fondamentale importanza; si consideri tuttavia che tale studio è reso più complicato dalle differenze tecnologiche e di software esistenti tra le macchine SLM di diversi produttori: in molti casi, per processare materiali simili con una nuova macchina è necessario adattare il set di parametri ottimizzato su un'altra. Per lo stesso motivo, molte aziende produttrici di macchine commercializzano anche materiali di partenza fornendo i corrispettivi file di processo ottimizzati, tali da garantire l'ottenimento di pezzi di elevata qualità e privi di difetti.



Figura 1.13 Principali parametri di controllo di un processo SLM [24].

1.5.1 Parametri di controllo legati al materiale

La scelta di una polvere metallica che rispetti determinati requisiti e sia conforme a specifiche esigenze pone le fondamenta per poter produrre e ottenere dei prodotti che rispettino le richieste del mercato: sebbene i parametri di processo, legati alla macchina SLM, abbiano un impatto significativo sulla qualità dei manufatti che si andranno a produrre, tale aspetto è subalterno alla qualità della polvere.

Date le analogie esistenti tra quello che si verifica durante il processo SLM e i processi di colata e saldatura, due caratteristiche che fungono da requisiti e che risultano discriminanti per la scelta del materiale da processare sono [25]:

- La colabilità, ovvero la capacità di un materiale allo stato fuso di riempire un contenitore di qualsiasi forma; è una proprietà legata alla viscosità e al range di solidificazione del materiale; una buona colabilità permette al materiale fuso di compensare il ritiro causato dalla solidificazione.
- La saldabilità, ovvero l'attitudine di un materiale ad essere saldato senza l'insorgere di cricche e compromettere la microstruttura [26]. Un materiale non saldabile, processato per SLM, porterebbe ad un prodotto ad alta densità di cricche e meccanicamente compromesso.

Date la sempre maggior diffusione dell'additive manufacturing e la ricerca di nuovi materiali, sono stati sviluppati nuovi approcci che hanno permesso l'adeguamento di leghe tradizionali al processo SLM, sebbene tali materiali non soddisfacessero i requisiti di colabilità e saldabilità. Le soluzioni sviluppate saranno approfondite nelle sezioni successive.

In aggiunta a una buona colabilità e processabilità, per poter processare e stampare un materiale per SLM con successo è necessario tener conto di altre proprietà del materiale di partenza. È il caso, ad esempio, della riflettanza del materiale, definita come la percentuale riflessa di una radiazione incidente. Alcuni materiali metallici, come l'alluminio e le sue leghe, hanno alta riflettanza che implica la necessità di usare una potenza del laser maggiore per garantire l'assorbimento di un quantitativo sufficiente di energia tale da garantire la fusione della polvere [27].

Un secondo aspetto da considerare è la conducibilità termica, dal momento che materiali molto conduttivi dissipano rapidamente il calore impedendo la fusione della polvere: anche in questo caso, è richiesta un'elevata potenza del laser per poter garantire energia sufficiente e permetterne la fusione.

È importante infine tener conto della reattività del materiale, della sua tendenza all'ossidazione e della sua sensibilità all'umidità. La presenza di un film di ossido (duro e fragile) sulla superficie della polvere ostacola il contatto tra le particelle metalliche e non consente una corretta consolidazione, oltre a ridurre significativamente la bagnabilità delle polveri e causare scarsa adesione tra i diversi layer. Nel caso in cui, invece, il film venisse rotto e frantumato, particelle di ossido verrebbero inglobate nel melt pool, portando a inclusioni nel prodotto o a difetti come il *balling*, a causa dell'instabilità che genererebbero al suo interno. L'ossido, infatti, può aumentare l'assorbanza della polvere: assorbendo un maggior quantitativo di energia, infatti, la temperatura del melt pool aumenterebbe creando instabilità e accentuando i gradienti termici, con conseguenti stress termici maggiori nel pezzo finale.

Sono stati sviluppati diversi approcci ai fini di limitare gli effetti negativi degli ossidi [28], quali:

- l'utilizzo di un'atmosfera inerte (Ar, Ne, He, N₂) per inibire l'ossidazione o rallentarla;
- aggiunta di elementi in lega;
- rifusione del layer sottostante per rompere lo strato di ossido e garantire legame tra i layer;
- aggiunta di agenti flussanti.

La sensibilità all'umidità del materiale si manifesta, invece, come assorbimento alla superficie dell'acqua e la formazione di un film di adsorbito costituito da molecole d'acqua e idrossidi. La presenza di questo film causa, in primo luogo, un'alterazione del comportamento reologico della polvere: le particelle interagiscono formando aggregati che penalizzano la scorrevolezza della polvere e ostacolano la deposizione di uno strato uniforme di polvere. In secondo luogo, il calore indurrebbe la dissociazione delle molecole di acqua in idrogeno e ossigeno: mentre l'idrogeno viene intrappolato nel metallo fuso (generando porosità nel prodotto finale), l'ossigeno reagisce con il metallo per formare ossido, destabilizzando il melt pool. In Figura 1.14 è possibile osservare l'impatto dell'umidità sulla densità relativa dei pezzi stampati.



Figura 1.14 Densità relativa di pezzi in AlSi12 prodotti con polvere non trattata e polvere essiccata [27].

1.5.2 Parametri di controllo legati alla polvere

La scelta della polvere per il processo SLM è dettata inoltre anche da caratteristiche proprie della polvere, come:

- Distribuzione granulometrica;
- Morfologia;
- Scorrevolezza o flowability;
- Impaccamento.

In Figura 1.15 è possibile osservare polveri con diversa morfologia: la forma delle particelle metalliche è strettamente connessa alla tecnica utilizzata per la loro produzione (la tematica verrà approfondita nelle sezioni successive).



Figura 1.15 Immagini SEM di polveri con diversa morfologia. (a) IN718 – Gas Atomisation; (b) Fe – Riduzione chimica; (c) Fe-18Cr-8Ni-12Mn-N – Comminuzione meccanica; (d) Ti-6Al-4V – Gas Atomisation; (e) Ti-6Al-4V – Plasma Atomisation [29].

Per un processo SLM si prediligono particelle sferiche, a basso rapporto di forma, generalmente prodotte per atomizzazione gas o al plasma (Figura 1.16 (d) ed (e) rispettivamente). La scelta di particelle sferiche è dovuta a:

- Migliori proprietà reologiche, a beneficio della scorrevolezza; l'uso di particelle sferiche migliora la flowability della polvere, garantendo la deposizione di uno strato di spessore uniforme;
- Migliore capacità di impacchettamento; com'è possibile osservare in Figura 1.16, all'aumentare della sfericità della polvere (e al diminuire del rapporto di forma) la densità apparente della polvere aumenta, indice di una migliore capacità della polvere di impaccarsi naturalmente.



Figura 1.16 Influenza della morfologia della polvere sulla densità apparente [27].

Un secondo aspetto, legato anch'esso alla tecnica produttiva utilizzata, è la granulometria della polvere, valutata tramite la relativa curva granulometrica. La dimensione delle polveri influenza diverse proprietà del materiale.

- Reattività, attraverso la superficie specifica; al diminuire delle dimensioni delle particelle vi è un aumento di superficie specifica che, nel caso di un metallo molto reattivo come l'alluminio o il titanio, comporta una maggior probabilità di contaminazione da ossido o umidità e, conseguentemente, difetti nel prodotto finale.
- 2) Impacchettamento: la capacità di arrangiamento della polvere in una struttura compatta è influenzata dalle dimensioni della polvere e, più precisamente, dal tipo di distribuzione granulometrica. Per la buona riuscita del processo SLM è preferibile utilizzare una polvere con un' ampia distribuzione granulometrica e con un'adeguata frazione di particelle fini, per garantire layer di spessore uniforme e compatti. Come evidenziato in Figura 1.17, l'utilizzo di una polvere con frazioni fini e grossolane nelle giuste proporzioni consente di massimizzare la densità apparente.



Figura 1.17 Andamento della densità apparente in funzione della dimensione delle particelle [27].

In alternativa ad un'ampia distribuzione unimodale (in cui si ammette un solo valore di moda, come in una distribuzione gaussiana) si può optare per una distribuzione multimodale; com'è possibile osservare in Tabella 2, in una distribuzione bimodale o trimodale vi è un arrangiamento spontaneo della polvere in modo tale da occupare i vuoti interparticellari.



Tabella 1.2 Arrangiamento e densità di diversi modelli di distribuzione [27].

A dimostrazione di ciò, Olakanmi et al. [30] hanno studiato un blend multimodale di alluminio e silicio, confrontando le tap density di una distribuzione trimodale (con rapporto dimensionale

5:2:1 e rapporto composizionale 75:20:5 wt%) e di una distribuzione bimodale integrata; è stata osservata una maggior tap density nel caso della distribuzione trimodale, superiore di circa il 3% rispetto a quella della bimodale. È importante sottolineare, tuttavia, come gli impacchettamenti proposti siano ideali: al diminuire delle dimensioni delle particelle, infatti, le forze interparticellari si intensificano e portano ad agglomerazione; è possibile che si formino aggregati di particelle fini, di forma irregolare, che ostacolino l'impacchettamento.

3) Flowability: i fenomeni di aggregazione delle particelle fine, contestualmente, penalizzano fortemente la scorrevolezza della polvere, complicando la deposizione di un layer uniforme.

Affinché durante il processo SLM si depositino dei layer compatti e di spessore uniforme è necessario che la polvere abbia buona scorrevolezza, per cui abbia:

- Una morfologia sferica, in modo da ridurre l'attrito interparticellare e migliorare il comportamento reologico;
- Una distribuzione granulometrica con adeguata frazione di fine, in modo da consentire un buon impacchettamento e non compromettere la flowability a causa delle interazioni di tipo Van der Waals, che causano agglomerazione delle particelle fini;
- Assenza di umidità o, nel caso di polveri sensibili, sia stata sottoposta ad essiccamento, in quanto la presenza di film di adsorbato conferirebbe comportamento viscoso alla polvere.

1.5.3 Parametri di controllo legati al laser

Un primo importante fattore è la scelta del laser – subordinata alla macchina, essendo un componente non sostituibile. I laser più utilizzati sono tre e si differenziano per la lunghezza d'onda di emissione:

- Laser CO₂, emette a circa 10,6 μm; è un laser ad elevata potenza (0.1-20 kW), a basso costo e affidabile;
- Laser Nd:YAG, a circa 1,06 μm; è un laser allo stato solido che emette nel vicino IR ed è più semplice da controllare
- Laser in fibra, in un range di 1.07-1.09 μm; il mezzo attivo è una fibra ottica, è un'alternativa valida al Nd:YAG per la sua stabilità e bassi costi di manutenzione.

Nei processi SLM per metalli si preferiscono i laser Nd:YAG e in fibra poiché i metalli assorbono meglio a basse lunghezze d'onda; l'uso di un laser CO₂, attualmente utilizzato con alcuni ceramici e polimeri (che assorbono meglio ad alte lunghezze d'onda), implicherebbe l'uso di elevate potenze per garantire un quantitativo sufficiente di energia per fondere le particelle. [31]

Un secondo aspetto da considerare è lo *spot size*, definito come il diametro del laser, variabile in un range tra 30 e 600 µm. La scelta dello *spot size* condiziona l'energia trasferita al letto di polvere, in modo proporzionale: maggiore è il diametro, maggiore è l'energia trasferita. Allo stesso tempo è importante ricordare che il profilo energetico del laser generalmente non è uniforme, bensì gaussiano, per cui l'energia è massima al centro e decresce esponenzialmente in senso radiale e ciò condiziona la temperatura del melt pool e delle zone sottostanti. [32]

Lo *spot size* influenza quindi il trasferimento di energia, la precisione e la velocità del processo. Generalmente il parametro è modulabile, in modo tale da differenziare lo spot size per l'interno della sezione ed il perimetro e raggiungere un compromesso tra precisione e velocità di processo. Per l'interno della sezione si sceglie infatti uno spot size maggiore, in modo tale da trasferire energia ad una porzione maggiore di polvere e abbreviare i tempi di fusione. Per la definizione del contorno (*contouring*) e per pareti sottili si ricorre invece ad uno spot size minore, privilegiando l'accuratezza della traccia a scapito dei tempi più lunghi.

Infine, la stessa potenza del laser è un parametro di controllo cardine per l'intero processo: è influenzato, oltre che dall'assorbanza del materiale, dalla dimensione della polvere, dalla conducibilità termica del materiale, dal range di solidificazione e da altri fattori. È importante che il laser trasferisca

un'energia tale da garantire la fusione della polvere senza portare a sovrariscaldamenti del melt pool; la potenza influenza, tuttavia, l'energia trasportata dal laser ma non quella trasferita alla polvere, che è soggetta alla scelta di altri numerosi parametri. Affinché potessero essere condotti degli studi rigorosi per la comprensione del processo SLM e l'ottimizzazione dei parametri di processo, Thomas et al. [33] hanno formulato e proposto dei parametri, quali la densità di energia normalizzata ED* (Equazione 2) e la densità di energia volumica ED (Equazione 3), per mappare e studiare l'evoluzione della microstruttura e dei difetti di un materiale processato con un certo set di parametri.

$$ED^* = \left(\frac{A \cdot P}{2 \cdot v \cdot t \cdot r}\right) \cdot \left(\frac{1}{0.67 \cdot \rho \cdot C_P \cdot (T_m - T_0)}\right) \cdot \left(\frac{r}{h}\right) \text{ (Eq. 2)}$$
$$ED = \frac{P}{v \cdot t \cdot h} \text{ (Eq. 3)}$$

In cui:

- A: assorbanza del materiale;
- P: potenza del laser;
- v: velocità di scansione;
- t: spessore del layer;
- r: diametro del laser/spot size;
- ρ: densità del materiale;
- C_P: calore specifico;
- T_m: temperatura di fusione;
- T₀: temperatura del letto di polvere;
- h: spaziatura di scansione.

Sebbene il parametro proposto tenga conto di un numeroso elenco di fattori e sia utile come strumento metodologico, non è sufficiente a quantificare con precisione l'effettiva energia trasferita alla polvere [34].

1.5.4 Parametri di controllo legati alla strategia di scansione

La strategia di scansione è definita da un insieme di parametri che specificano il modo in cui il laser porta a fusione le polveri nello strato, come raffigurato in Figura 1.18:

- Velocità di scansione: la velocità con cui il laser si muove;
- Spaziatura di scansione (hatch distance): la distanza tra i centri di tracce parallele del laser;
- Spessore del layer;
- Pattern di scansione: la modalità con cui il laser si muove per la produzione del layer; tiene conto della direzione, dei versi e delle sovrapposizioni delle tracce.



Figura 1.18 Parametri di processo SLM: potenza del laser, spaziatura di scansione, velocità di scansione, spessore del layer. [35]

La velocità di scansione influenza l'energia trasferita alla polvere e, quindi, la temperatura raggiunta nel melt pool: se il laser si muove lentamente una certa zona del letto di polvere risentirà dell'energia trasportata per un tempo più lungo e al crescere della velocità questo tempo diminuirà. La scelta di un'opportuna velocità di scansione è legata a quella di tutti gli altri parametri che influenzano l'energia trasferita alla polvere: in Figura 1.19 è riportata una mappa di processo per leghe di alluminio in cui si evidenzia la relazione tra velocità di scansione e potenza del laser, delineando quattro zone:

- No marking o lack of fusion, caratterizzata da alte velocità di scansione e bassa potenza: l'interazione polvere – laser è troppo breve e non si viene fornita energia sufficiente a garantire la fusione dell'intero spessore del layer e dello strato sottostante; ciò porta all'ottenimento di un pezzo con alta percentuale di porosità, dovuta alla mancata fusione di gran parte della polvere, e a delaminazione, a causa della mancata rifusione del layer sottostante per garantire un legame tra i diversi strati [36].
- Partial marking: l'energia trasferita alla polvere è maggiore, si genera quindi un melt pool di dimensioni maggiori; nel pezzo finale, tuttavia, persistono particelle parzialmente o completamente non fuse e la porosità è ancora elevata.
- 3) Good consolidation o operating window: definisce il range di parametri che consentono di ottenere pezzi con una densità relativa prossima o uguale al 100%; l'energia trasferita alla polvere è sufficientemente alta da garantire la fusione dell'intera profondità del layer e di parte del layer sottostante ma non da indurre turbolenze nel melt pool.
- 4) *Excessive balling* o *keyhole formation*, ad alte potenze e basse velocità: l'energia trasferita è talmente alta da causare instabilità del melt pool e generazione di difetti nel pezzo quali *keyhole* e *balling* la cui discussione è rimandata alla sezione 1.6.



Figura 1.19 Mappa di processo per leghe di alluminio. [28]

Le mappe di processo sono uno strumento strettamente correlato al materiale che si sta processando, per cui hanno un significato solo qualitativamente generale. Rappresentano uno degli strumenti usati per lo studio e l'ottimizzazione del processo per la lega in studio: mantenendo costanti alcuni parametri, se ne variano altri e si caratterizza il materiale in modo da delineare la mappa e, nello specifico, la regione di *good consolidation*.

Il laser, tramite il sistema di specchi, viene movimentato sul letto di polvere descrivendo delle tracce rettilinee: come raffigurato in Figura 1.19, la distanza tra i centri di due tracce parallele è definita spaziatura di scansione. Da un lato si desidera una distanza sufficientemente piccola da garantire sovrapposizione tra le diverse tracce, in modo da promuoverne il legame metallurgico; dall'altro, tuttavia, una bassa spaziatura di scansione comporta tempi di processo molto lunghi, per cui è necessario individuare un compromesso.

La scelta della spaziatura di scansione è strettamente correlata agli altri parametri energetici, come potenza del laser e velocità di scansione. In Figura 1.20 le frecce in arancione rappresentano diversi set di parametri a uguale densità di energia: la scelta, quindi, di un'elevata potenza del laser e più bassa velocità di scansione consente di utilizzare un *hatch distance* più grande, distanziando maggiormente le tracce e diminuendo il tempo di processo. Contestualmente con una velocità di scansione maggiore e una potenza del laser inferiore si deve optare per una piccola *hatch distance*.



Figura 1.20 Influenza della spaziatura di scansione sul processo SLM. [36]

La scelta di una spaziatura di scansione insufficiente a promuovere il legame delle diverse tracce comporta un abbassamento della densità relativa del pezzo finale e, in casi estremi, la delaminazione. In Figura 1.21 è riportato l'andamento della densità relativa di campioni in AlSi10Mg al variare *dell'hatch distance* [24] (potenza del laser, spessore del layer e velocità di scansione sono mantenuti costanti, in modo che lo sia la densità di energia). Si può osservare come, all'aumentare della spaziatura di scansione, vi siano la comparsa e l'aumento di vuoti tra le diverse tracce a causa della minore o mancata sovrapposizione di quest'ultime; *hatch distance* troppo grandi non consentono la sovrapposizione e il legame tra le diverse tracce, all'interno dello stesso layer.



Figura 1.21 Influenza della spaziatura di scansione sulla porosità e sulla densità relativa. [24]

Analogamente alla spaziatura di scansione, anche lo spessore del layer è un parametro che influenza fortemente la velocità e il tempo del processo. Lo spessore del layer è un parametro che viene deciso e fissato all'inizio del processo con lo *slicing* del modello CAD e l'elaborazione delle sezioni che si vanno a realizzare durante il processo: ad uno spessore del layer minore corrisponde una miglior rugosità superficiale, alta densità relativa e migliori proprietà meccaniche, a scapito tuttavia di un maggior tempo di processo e, quindi, di una minore produttività [37]. L'obiettivo, quindi, è quello di individuare uno spessore del layer che consenta l'ottenimento di buone proprietà meccaniche e una buona finitura superficiale senza penalizzare la produttività del processo. In generale, all'aumentare dello spessore del layer, la finestra operativa si restringe come è possibile osservare in Figura 1.22: un alto spessore del layer comporta un aumento della regione di *lack of fusion* in quanto sarà necessaria una maggior densità di energia per garantire una profondità di penetrazione tale da rifondere il layer successivo. In mancanza di questa sovrapposizione e rifusione verrebbe compromessa l'integrità strutturale del pezzo.



Figura 1.22 Influenza dello spessore del layer sulla finestra operativa. [36]

Due ulteriori aspetti da considerare sono, infine, il pattern di scansione ,ovvero il modo in cui il laser viene movimentato sul layer per portare le polveri a fusione e la sequenza di pattern adottati per layer successivi. Nel corso degli anni sono stati sviluppati e studiati diversi pattern di scansione, di cui sono riportati i principali in Figura 1.23:

- Meander: il laser descrive tracce parallele tra di loro e con lo stesso verso; attualmente poco impiegata per l'elevato tempo a vuoto (il tempo in cui il laser, spento, passa dalla fine di una traccia all'inizio di quella successiva);
- b) Unidirezionale: il laser descrive tracce parallele tra loro ma con verso alternato, in modo da abbattere il tempo di ritorno a vuoto; permette di diminuire, quindi, il tempo di processo;
- c) Bidirezionale: il layer viene scansionato due volte con due pattern unidirezionali perpendicolari tra loro; è la soluzione adottata nel caso di una strategia pre-sinter, in cui il layer viene scansionato due volte, con laser rispettivamente a bassa potenza (sinterizzazione della polvere) e ad alta potenza (fusione della polvere);
- d) Chessboard: il layer è suddiviso in sezioni più piccole, ciascuna delle quali viene scansionata con strategie meander o unidirezionali; consente di minimizzare le disuniformità termica all'interno del layer.



Figura 1.23 Principali pattern di scansione utilizzati nei processi SLM: (A) unidirezionale, (B) meander, (C) bidirezionale e (D) chessboard o a isola. [38]

Sebbene il pattern di scansione sia mantenuto invariato per tutti i layer durante l'intero processo, questo può essere ruotato di un certo angolo – definito *hatch angle* – tra layer successivi. La scelta di una strategia di scansione con rotazione del pattern – di cui è riportato un esempio in Figura 1.24 con un *hatch angle* di 90° – è giustificata da un minor numero di difetti, un maggior controllo della microstruttura, miglioramento della rugosità superficiale e anisotropia del pezzo finale.



Figura 1.24 Rappresentazione schematica di rotazione del pattern di scansione in layer successivi. [34]

1.5.5 Parametri di controllo legati alla camera di lavoro

Il processo SLM è intrinsecamente caratterizzato da rapidi cicli di fusione e solidificazione del materiale: se da un lato la rapidità di queste trasformazioni permette di ottenere una microstruttura a grana fine e buone prestazioni meccaniche, dall'altro queste comportano l'insorgere di intensi stress termici che, se superiori al limite di snervamento del materiale, possono essere la causa di innesco di cricche o, in generale, compromettere le prestazioni meccaniche del materiale. I manufatti metallici prodotti con SLM devono, quindi, essere necessariamente sottoposti ad un trattamento termico di distensione per rilassare le tensioni termiche accumulate durante il processo. Per leghe metalliche sensibili al fenomeno, inoltre, è possibile ricorrere ad un preriscaldamento della piattaforma di lavoro: ciò consente, infatti, di ridurre significativamente le tensioni termiche generate e trasformare materiali altrimenti non processabili. Attualmente le macchine in commercio consentono un preriscaldamento della piattaforma fino ai 200 °C.

Un ultimo aspetto da considerare è l'atmosfera della camera di lavoro e l'insufflaggio del gas inerte. Come anticipato precedentemente, il processo SLM è condotto in assenza di ossigeno per evitare formazione di ossidi e i difetti che ne conseguirebbero. Le atmosfere principalmente usate sono azoto (non utilizzata tuttavia con leghe di alluminio a causa della sua reattività, dando prodotti che comprometterebbero l'integrità strutturale del prodotto), elio, neon e argon. Il flusso di gas è generalmente in direzione opposta alla direzione del laser, come raffigurato in Figura 1.25: in questa configurazione e con la scelta di un'opportuna velocità di insufflaggio, infatti, è possibile eliminare i fumi e il condensato di fusione ed allontanare gli spruzzi,; utilizzando un flusso co-corrente (solidale alla direzione del laser), invece, si ha una maggior probabilità che vengano inglobati nel metallo fuso, dando origine a instabilità del melt pool e a difetti.



Figura 1.25 Insufflaggio di gas controcorrente. [39]

1.6 Difetti metallurgici

Come discusso/illustrato nei paragrafi precedenti, la produzione di manufatti metallici mediante SLM comporta numerosi vantaggi quali la possibilità di progettare e realizzare prodotti con una geometria piuttosto complessa (altrimenti costosa o irrealizzabile con tecniche tradizionali) e la possibilità di ottenere dei pezzi finali con microstruttura fine e ottime prestazioni meccaniche: ciò è ovviamente subordinato ad un approfondito studio del processo e alla sua ottimizzazione. Com'è stato illustrato nei paragrafi precedenti, i parametri di processo sono intrinsecamente e reciprocamente correlati tra loro per cui il percorso di ottimizzazione è generalmente lungo e laborioso; conseguenze dell'utilizzo di un set sbagliato di parametri sono diversi tipi di difetti metallurgici che compromettono le prestazioni meccaniche dei manufatti e, in alcuni casi, la loro stabilità e integrità strutturale.

1.6.1 Porosità

I pori sono i principali difetti riscontrabili in pezzi prodotti per SLM; possono essere di tre tipi [40]:

- 1) Porosità da fusione;
- 2) Porosità da ritiro;
- 3) Porosità da intrappolamento di gas.

Nel primo caso, i pori da fusione sono attribuiti ad una bassa densità di energia per cui questa è insufficiente a garantire la corretta rifusione del layer sottostante e, quindi, un insufficiente legame metallurgico tra i diversi layer; sono riconoscibili per la forma irregolare e per essere collocati generalmente alle interfacce tra i diversi layer. È importante, quindi, la scelta di un set di parametri tale da garantire un'opportuna profondità di penetrazione del fascio laser.

La porosità da ritiro è invece dovuta all'insufficiente fase liquida durante la fase di solidificazione; anche in questo caso è sufficiente operare sui parametri di processo, aumentando ad esempio la potenza del laser o diminuendo la velocità di scansione.

Le porosità da intrappolamento di gas possono essere classificate ulteriormente in due tipi [41]:

 Pori metallurgici, di piccole dimensioni e con forma sferica, sono tipici di processi con bassa velocità di scansione; il gas intrappolato può provenire dall'atmosfera protettiva, dall'umidità presente sulle polveri o dalla vaporizzazione di elementi alliganti. Possono essere evitati con la scelta di opportuni parametri di processo, essiccazione della polvere (o eseguire due scansioni per ogni layer, al fine di eliminare l'eventuale umidità) e l'uso di un flusso di gas controcorrente al laser. Questi comportano una diminuzione della densità relativa ma non compromettono le proprietà meccaniche del manufatto grazie alla loro forma sferica (che rende più difficoltoso l'innesco e la propagazione di cricche, al contrario di una geometria irregolare).

2) Pori *keyhole*, di forma irregolare e con dimensioni maggiori, dovuti ad instabilità della traccia del laser che si riflette in un'instabilità del melt pool. È un difetto frequente nelle leghe di alluminio (e, in generale, di materiali metallici a bassa temperatura di fusione) utilizzando elevate velocità di scansione o potenze del laser. In Figura 1.26 è possibile osservare il meccanismo di formazione e collasso del *keyhole*: la sua formazione è dovuta all'elevata energia trasferita alla polvere, che causa fusione ed evaporazione del materiale, generando una piccola concavità la cui stabilità è garantita dall'equilibrio della pressione del vapore e delle forze esercitate dal metallo fuso. La stabilità della traccia è importante nel determinare la stabilità o il collasso del keyhole: nel caso di una velocità di scansione elevata si osserva l'insorgere di moti convettivi nel melt pool che causano la formazione di un ponte tra le due pareti del keyhole, determinandone il collasso e la formazione di una porosità irregolare da cui si possono innescare cricche. I vuoti si presentano periodicamente lungo la traccia e possono compromettere la resistenza del prodotto.



Figura 1.26 Formazione (a), evoluzione (b) e collasso (c) del keyhole. [42]

Sia i pori metallurgici che i keyhole dipendono strettamente dalla scelta dei parametri di processo; Aboulkhair et al. [24] hanno studiato l'impatto di diversi parametri di processo, tra cui la velocità di scansione e la strategia di scansione, sulla porosità di pezzi in AlSi10Mg. In Figura 1.27 è possibile osservare come basse velocità di scansione favoriscano la formazione di pori metallurgici, mentre alte
velocità favoriscano la formazione di keyhole. Anche la strategia di scansione ha un'importante influenza sulla porosità: si osserva infatti come il numero di keyhole sia inferiore adottando strategie che prevedano una doppia scansione per ogni layer, come con X&Y 2HS (doppia scansione del layer in due direzioni perpendicolari), pre-sinter e overlap (la seconda scansione del layer segue la stessa direzione della prima lungo le zone di overlap). In particolare, l'utilizzo di una bassa velocità di scansione e di una strategia pre-sinter consente di minimizzare la porosità nel pezzo finale.



Figura 1.27 Evoluzione della porosità in campioni in AlSi10Mg prodotti utilizzando diverse combinazioni di velocità e strategia di scansione. [24]

1.6.2 Cricche

Processare mediante SLM alcuni materiali quali ad esempio le leghe di alluminio ad alta resistenza (serie 2000, 6000 e 7000) può portare a prodotti con un'elevata densità di cricche e scarse proprietà meccaniche. Possiamo distinguere due tipologie di cricche [40]:

- Liquation cracks: sono frequenti in leghe altolegate a causa della formazione di eutettici bassofondenti nella zona termicamente alterata; questi, a causa dei cicli termici di fusione e

solidificazione, possono fondere (sebbene non direttamente interessati dal laser) e costituire punti di innesco per cricche sotto l'azione di sforzi di trazione;

Solidification cracks, legate al range di solidificazione della lega e alla quantità di fase liquida presente. Nel caso di leghe di alluminio ad alta resistenza (con un ampio range di solidificazione) la solidificazione procede attraverso la crescita di dendriti colonnari (com'è possibile osservare in Figura 1.28) e il liquido interdendritico funge da riserva per compensare il ritiro. Al diminuire della temperatura (e avvicinandosi alla temperatura di solidificazione) la distanza tra le dendriti diminuisce e, con essa, lo spessore del film: il liquido non è quindi sufficiente a compensare il ritiro e si genera una deformazione localizzata da cui si innescherà la cricca, con andamento intergranulare.



Figura 1.28 Formazione di una cricca di solidificazione tra due dendriti colonnari. [43]

Grazie allo studio e allo sviluppo di numerosi modelli del fenomeno, nel corso degli anni sono state sviluppate diverse soluzioni per diminuire la tendenza di certe leghe a criccarsi, come:

- Preriscaldamento della piattaforma o doppia scansione del layer, in modo da controllare i gradienti termici e la crescita delle dendriti;
- Modifiche delle composizioni delle leghe aumentando, ad esempio, il tenore di silicio delle leghe di alluminio in modo da diminuire la viscosità del liquido e intervenire, diminuendolo, sul range di solidificazione;
- Utilizzo di alta densità di energia nel processo SLM, in modo da aumentare la temperatura e diminuire la viscosità del metallo liquido;
- Inserimento di centri di nucleazione eterogenea per intervenire sul meccanismo di solidificazione.

Le soluzioni appena presentate saranno approfondite nelle sezioni successive, nel merito della descrizione dei materiali per SLM.

Un'ultima e importante causa di innesco delle cricche è quella degli stress residui: gli intensi e rapidi cicli termici a cui è sottoposto il materiale inducono l'insorgere di stress termici residui che possono deformare o fungere da innesco per cricche se più intensi del limite elastico. L'intensità di questi stress, oltre che dai parametri di processo, dipende da alcune proprietà termiche del materiale quali conducibilità termica, coefficiente di espansione termica e il range di solidificazione. È importante scegliere i parametri in modo da ridurre il fenomeno ed eseguire il trattamento termico di distensione/stress relieving a fine processo per rilassare le tensioni.

1.6.3 Ossidazione

La presenza di ossidi durante i processi SLM è indesiderata in quanto implica diverse problematiche come l'impedimento della corretta densificazione e l'ottenimento di un pezzo con alta densità relativa; può essere inoltre causa di balling e, in caso di disgregazione, l'ossido può essere inglobato all'interno del melt pool e, di conseguenza, del pezzo, costituendo un'inclusione indesiderata.

L'ossido può essere introdotto sia esternamente se presente come film sulla superficie dei grani di polvere (specialmente con leghe di alluminio o titanio, sensibili all'ossidazione) sia formarsi durante il processo: nonostante l'utilizzo di un'atmosfera inerte, infatti, l'ossigeno è inevitabilmente presente nella camera (sebbene in quantità inferiore allo 0,1%). A causa dal flusso turbolento in superficie l'ossigeno può essere intrappolato nel metallo fuso, portando alla formazione dell'ossido.

In Figura 1.29 si può osservare come la presenza di ossigeno comporta l'ossidazione della parte superficiale del layer e delle pareti del melt pool. Durante il passaggio del laser si verificano l'evaporazione del film di ossido superficiale del layer e la generazione di un flusso di Marangoni sufficientemente intenso da disgregare l'ossido formatosi alla base del melt pool; i film formatisi sulle pareti laterali, tuttavia, rimangono intatti e causano riduzione della bagnabilità del metallo fuso e la formazione di porosità con, all'interno, particelle non fuse.



Figura 1.29 Meccanismo di formazione del film di ossido: (A) Flusso di Marangoni nel melt pool, (B) disgregazione del film di ossido e solidificazione del melt pool. [28]

È necessario, quindi, assicurarsi che la pressione parziale dell'ossigeno nella camera sia minimizzata e che la polvere utilizzata non sia contaminata da ossidi (optando, ad esempio, per una polvere da atomizzazione in gas o in plasma) o umidità (che si decomporrebbe, generando idrogeno e ossigeno gassoso).

1.6.4 Perdita di elementi in lega

L'utilizzo di un'alta densità di energia può causare l'evaporazione di elementi alliganti a bassa temperatura di fusione, con diverse e rilevanti conseguenze sulle proprietà del pezzo finale:

- Composizione chimica eterogenea;
- Conseguenze negative sul contributo al rafforzamento da precipitazione, nel caso ad esempio di
 perdita di elementi quali magnesio o zinco da leghe di alluminio;
- Struttura colonnare: la perdita di elementi in lega comporta, infatti, una riduzione del numero di nuclei che si formano nel metallo fuso, sfavorendo in questo modo la struttura equiassica.

Per evitare significative perdite di elementi in lega è necessario ottimizzare i parametri: per le leghe di alluminio una possibile soluzione è la combinazione di una potenza moderata del laser assieme ad un'alta velocità di scansione, in modo da impedire sovrariscaldamenti nel melt pool.

1.6.5 Difetti superficiali

In generale il processo SLM porta all'ottenimento di pezzi as built con alta rugosità superficiale, 4 – 5 volte maggiore quella ottenibile con lavorazioni all'utensile. Il maggior contributo alla rugosità superficiale è dato da polveri con alta densità di satelliti e dal balling.

Il balling consiste nella presenza di particelle sferiche o semisferiche sulla superficie del pezzo finale; è strettamente legato alla velocità di scansione e alla bagnabilità del metallo fuso sul substrato. In Figura 1.30 si possono osservare gli schizzi di metallo fuso generati da una pressione di rinculo; un'elevata energia, infatti, porta all'evaporazione del materiale nel melt pool con la generazione di una pressione e di fumi tali da creare spruzzi di metallo fuso che si disgregano in gocce, proiettate ad una certa distanza dal melt pool. Se il liquido non bagna bene il solido, le gocce assumeranno forma semisferica e rimarranno sulla superficie del layer.



Figura 1.30 Formazione di droplet durante la scansione in un processo SLM. [40]

Oltre a contribuire alla maggiore rugosità superficiale, il balling può costituire un problema anche nella deposizione dei layer, impedendo l'omogeneità dello spessore o addirittura danneggiando la lama o racla usata per la deposizione. È necessario dunque minimizzare il fenomeno preriscaldando opportunamente la piattaforma per migliorare la bagnabilità o trovando un compromesso tra potenza del laser e velocità in modo date da ottenere un liquido a bassa viscosità (e migliore bagnabilità) e una traccia stabile.

1.7 Materiali metallici per SLM

Una delle principali sfide per l'SLM è lo sviluppo di nuovi materiali: sin dalla sua nascita l'additive manufacturing è stato protagonista di un progressivo sviluppo e miglioramento, sia per quanto riguarda l'aspetto tecnologico delle macchine impiegate per la stampa che per il perfezionamento dei diversi processi. Questo progresso tecnologico ha portato ad una diffusione esponenziale delle macchine e delle produzioni additive, ampliando e diversificando gli ambiti industriali in cui se ne fa uso. Se da un lato la fabbricazione additiva si è affermata come una delle tecnologie più promettenti degli ultimi decenni, dall'altro le realtà industriali si scontrano con diversi limiti tecnologici (come la bassa produttività) e una disponibilità di materiali ancora insufficiente a rispondere alle esigenze del mercato. Nel caso specifico del Selective Laser Melting, non tutte le leghe tradizionali possono essere impiegate in questo processo: esso è infatti analogo ad un processo di microsaldatura a causa dei rapidi cicli di fusione e solidificazione a cui è sottoposto il materiale e degli intensi stress termici che insorgono. Le leghe metalliche attualmente disponibili sono poche e insufficienti a soddisfare le richieste del mondo industriale: è per questo motivo che molte aziende – in primis le stesse aziende produttrici di macchine SLM, come EOS e Concept Laser-investono numerose risorse nella ricerca di nuovi materiali da poter commercializzare, sia sviluppando nuove composizioni che modificando quelle di leghe tradizionali, rendendole idonee al processo.

Le principali leghe per SLM attualmente in commercio sono [12]:

- Leghe ferrose: gli acciai e, in generale, le leghe ferrose sono tra i materiali metallici più impiegati in diversi campi industriali; sono in commercio alcuni acciai inox come il 316L (un acciaio inox austenitico a basso tenore di carbonio), i 15-5 PH e 17-4 PH (acciai inox rafforzabili per precipitazione, quest'ultimo è attualmente impiegato per la produzione di supporti per faretti per aeromobili) e il PH1 (particolarmente impiegato per la produzione di strutture biomimetiche e strutture lattice).
- 2) Leghe di alluminio: le leghe AlSi10Mg e AlSi12 sono le più impiegate e studiate tra le leghe di alluminio attualmente in commercio; le buone proprietà meccaniche e la bassa densità, con un ottimo compromesso tra resistenza e leggerezza, rendono l'alluminio uno dei materiali metallici di maggior interesse dal punto di vista tecnologico e industriale: è il motivo per cui molte aziende si stanno concentrando sulla ricerca, sviluppo e adattamento di leghe di alluminio ad alta resistenza, le cui composizioni non consentono di ottenere pezzi integri per SLM. Sono impiegate in campo aerospaziale e automotive (ambiti in cui si desidera alleggerire la struttura) e per la produzione di scambiatori di calore.
- 3) Leghe di cobalto: la biocompatibilità del cobalto, l'ottima resistenza a corrosione e l'alta durezza sono proprietà che le rendono idonee ad applicazioni mediche e odontoiatriche (un esempio è la produzione di corone dentali, progettate a partire da modelli 3D CAD ottenuti da scanner intraorali o impronte). Tra le leghe in commercio vi sono la CoCr MP1 (per applicazioni mediche e ad alta temperatura) e la SP2 (principalmente impiegata per protesi e impianti dentali).
- 4) Leghe di nichel: sono leghe in grado di lavorare ad alte temperature, con ottima resistenza all'ossidazione, ottime prestazioni meccaniche e resistenza ad usura e fatica; queste proprietà le rendono idonee per la produzione di palette di turbina per motori aeronautici, turbine a gas e camere di combustione [44]. Le principali leghe processate per SLM sono le Inconel625, Inconel718 e Hastalloy X.
- 5) Leghe di titanio: il titanio è uno dei materiali metallici più interessanti per applicazioni biomediche (in particolare ortopediche) in quanto biocompatibile, con un modulo elastico vicino a quello dell'osso umano (proprietà che lo rende idoneo agli accoppiamenti meccanici), in grado di passivarsi, tenace e con densità relativamente bassa rispetto ad altre leghe. Le leghe Ti64 (Ti6Al4V) e TI64 ELI (Extra Low Interstitial) sono disponibili per SLM e sono utilizzate per la produzione di protesi ortopediche (come le coppe acetabolari per le protesi d'anca): l'additive manufacturing consente infatti, oltre a processare la lega più facilmente (a causa dell'alta temperatura di fusione) e in un ambiente ad atmosfera controllata, di produrre una protesi personalizzata che si adatti perfettamente al corpo del paziente e con la possibilità di creare strutture porose tali da favorire l'osteointegrazione, con elevati benefici clinici.
- 6) Leghe preziose: grazie all'elevata libertà di design che l'additive manufacturing offre, l'industria di lusso e la gioielleria sono stati tra i primi campi a farne uso. Se in primo momento l'additive era impiegato per la creazione di stampi a cera persa in polimero, con la commercializzazione di macchine con piccolo volume di lavoro (per cui adatte a lavorare con piccole quantità di polvere) e lo sviluppo di leghe preziose si è passati a produzioni definitive di gioielli per SLM.
- 7) Acciai per utensili: tra quelli disponibili vi sono l'acciaio Maraging MS1 e l'acciaio inox CX, usati per la produzione di stampi per produzioni definitive e preserie, utensili e inserti per stampi; la libertà di design consente, infatti, di progettare e realizzare sistemi di raffreddamento più complessi ed efficienti e in minor tempo.

1.7.1 Tecniche di produzione delle polveri metalliche

I diversi materiali, disponibili sul mercato, sono commercializzati sia dalle aziende produttrici di macchine SLM che da produttori terzi e sono venduti generalmente assieme ad un file di processo che contiene il set di parametri suggerito per ottenere pezzi metallici con le proprietà dichiarate dal produttore. Le polveri possono essere prodotte in diversi modi:

1) Comminuzione meccanica: non utilizzata per la produzione di polveri per SLM in quanto non garantisce un controllo rigoroso sulla taglia e sulla morfologia della polvere.

- 2) Atomizzazione: è la principale tecnica produttiva per polveri per SLM poiché offre un controllo più o meno accurato dipendentemente dalla tecnica impiegata nello specifico su taglia e morfologia. Sebbene ne esistano diverse varianti che si diversificano per il principio fisico impiegato, tutti i processi di atomizzazione sono caratterizzati da una transizione di fase: il materiale solido viene quindi fatto fondere e disperso nella torre in modo da ottenere particelle micrometriche. Tra i diversi processi di atomizzazione disponibili vi sono: l'atomizzazione in acqua (processo economico rispetto alle altre varianti ma porta all'ottenimento di particelle con morfologia irregolare e non sferica, quindi poco idonea a SLM), atomizzazione in gas, al plasma e centrifuga (queste ultime varianti richiedono impianti più complessi e hanno costi più elevati ma permettono di ottenere polveri con morfologia sferica, una concentrazione controllata di satelliti e dimensioni controllate);
- 3) Riduzione chimica ed elettrochimica: le polveri ottenute hanno un costo elevato (notevolmente maggiore delle polveri ottenute per atomizzazione) ma hanno un alto grado di purezza chimica per cui sono impiegate principalmente in ricerca o per applicazioni in cui è richiesta una polvere con specifici requisiti di purezza (e in cui l'alto costo è giustificato e compensato dall'alto valore aggiunto dei prodotti finali).

1.8 Diffusione e applicazioni dell'additive manufacturing

Il "Wholers Report 2018" [45] consente di avere una visione d'insieme di come le tecniche di additive manufacturing si siano affermate negli ultimi decenni e della tendenza che si prospetta per il futuro. In Figura 1.31 è infatti possibile osservare come il numero di macchine additive abbia visto una crescita esponenziale negli ultimi anni: questa tendenza è sintomo del consolidamento di questi processi e di un progressivo e continuo miglioramento tecnologico che porta un maggior numero di aziende nel mondo ad investirci.



Figura 1.31 Vendite di sistemi di additive manufacturing per metalli nel periodo 2000-2017. [45]

Questa crescita esponenziale è confermata dal fatturato complessivo generato dalla vendita di materiale per additive manufacturing, osservabile in Figura 1.32. Questa crescita tiene conto di due campi, distinti e complementari allo stesso tempo: la ricerca che è improntata all'ottimizzazione dei parametri per il processamento dei materiali disponibili, allo studio e miglioramento del processo SLM e allo sviluppo di nuovi materiali, e la produzione di componenti.



Figura 1.32 Fatturato generato dalla vendita di materiali per AM nel periodo 2000-2017 (ricavi in milioni di dollari). [45]

Il grafico in Figura 1.33 consente, infine, di valutare la versatilità delle tecniche additive e la varietà di campi e applicazioni per cui possono essere impiegate.



Figura 1.33 Settori di impiego. [45]

Di particolare importanza è la percentuale di beni prodotti attraverso additive manufacturing, in crescita rispetto agli anni precedenti: dati i progressi tecnologici, sempre più aziende possono optare e scelgono una produzione additive, nei limiti della produttività che le macchine offrono (in un'ottica, quindi, di volumi produttivi di medie dimensioni). I vantaggi, nella maggioranza dei casi, sono legati ad un design migliorato e reso più funzionale (in grado, quindi, di abbassare costi di manutenzione e di aumentare la vita del prodotto), un risparmio di materiale impiegato e abbattimento dei costi di assemblaggio.

L'additive manufacturing, inoltre, continua ad essere impiegato per il rapid prototyping: la produzione di prototipi, nei diversi momenti della progettazione, rimane uno dei principali impieghi della fabbricazione additiva, permettendo di abbassarne i costi e velocizzare le fasi di progettazione e test dei prodotti.

Capitolo II: Leghe di alluminio

Nella prima parte del capitolo si pone l'attenzione sulle leghe di alluminio descrivendone le principali proprietà, gli aspetti di interesse ingegneristico, i trattamenti termici a cui possono essere sottoposti e il loro sviluppo e utilizzo per SLM; particolare attenzione viene posta sulla lega 6061, caso studio di questa tesi. Nella seconda parte si presentano e descrivono i compositi a matrice metallica (MMCs) e, più nello specifico, a matrice di alluminio (AMCs): se ne descrivono le principali caratteristiche e tecniche produttive, approfondendo la produzione di compositi per SLM.

2.1 Caratteristiche e proprietà dell'alluminio e delle sue leghe

L'alluminio è uno degli elementi più diffusi sulla Terra e la sua disponibilità, assieme alla combinazione di diverse proprietà, lo rende uno dei materiali più impiegati e ricercati in campo ingegneristico. Ha bassa densità (2,7 g/cm³), struttura CFC (che gli conferisce duttilità), una temperatura di fusione relativamente bassa ($T_f \approx 660 \, ^\circ$ C); l'alluminio è inoltre un buon conduttore di calore ed elettricità, presenta un'ottima resistenza a corrosione grazie alla sua capacità di passivarsi a contatto con l'aria, oltre ad avere un costo relativamente basso [46]. Nella sua forma pura ha un basso modulo elastico (E ≈ 69 GPa) e scarsa resistenza meccanica: è per questo motivo che l'alluminio viene impiegato nella forma delle diverse leghe disponibili, molte delle quali trattabili termicamente e rafforzabili per precipitazione. L'insieme di queste proprietà lo rendono un materiale estremamente interessante e versatile: è, infatti, ampiamente utilizzato in campo automotive, aerospaziale e aeronautico (campi di applicazione in cui si è interessati ad alleggerire la struttura), oltre che per beni di lusso, applicazioni elettriche, ottiche e per costruzione.

Un altro importante aspetto che volge a favore dell'alluminio è la possibilità di riciclare gli scarti di produzione e i beni a fine vita. L'alluminio può essere infatti definito primario o secondario dipendentemente dal metodo di produzione impiegato:

- Primario se prodotto attraverso il processo Bayer: la bauxite (materia prima del processo, un minerale costituito prevalentemente da allumina e presenza di altri ossidi) viene trattata in modo da ottenere allumina pura, poi sottoposta a elettro-riduzione per ricavarne un alluminio puro al 99%. È un processo estremamente dispendioso da un punto di vista energetico e a forte impatto ambientale a causa della produzione di fanghi rossi inquinanti, CO e CO₂ e impiego di sali di fluoro;
- Secondario se prodotto attraverso il riciclo di rottami, quali scarti della produzione primaria e
 prodotti a fine vita; è un processo notevolmente più vantaggioso del processo Bayer e consente
 di conservare e tutelare la qualità metallurgica dell'alluminio.

Le leghe di alluminio possono essere distinte in due famiglie, leghe da fonderia e leghe da deformazione plastica, a loro volta suddivise in leghe trattabili termicamente e non trattabili termicamente [47].

Le leghe da fonderia, la cui designazione è riportata in Tabella 4, sono leghe generalmente caratterizzate da un basso ritiro, un'alta colabilità e una viscosità sufficientemente bassa. Le leghe maggiormente impiegate tra le leghe da getto sono quelle della serie 3XX.X (come l'AlSi10Mg) e 4XX.X (AlSi12), in particolare leghe con composizione prossima a quella eutettica: l'aggiunta del silicio consente, infatti, di migliorare la colabilità e la viscosità della lega e, di conseguenza, migliorare la qualità dei getti; la scelta di una composizione eutettica consente invece di restringere il range di solidificazione e minimizzare la tendenza ad inglobare gas. [48]

Designazione	Principali elementi in lega	Trattamento termico	
1XX.X	Al puro al 99,9%	No TT	
2XX.X	Al – Cu	TT	
3XX.X	Al – Si – Cu/Al – Si – Mg	TT	
4XX.X	Al – Si	No TT	
5XX.X	Al – Mg	No TT	
7XX.X	Al – Zn	TT	
8XX.X	Al – Sn	TT	
9XX.X	Al – Altri elementi	TT	

 Tabella 2.1 Designazione ASTM delle leghe di alluminio da fonderia (TT – Trattabile termicamente, No TT – Non trattabile termicamente). [47]

Le leghe da deformazione plastica – la cui designazione è riportata in Tabella 5 – sono impiegate invece per la produzione di semilavorati (laminati ed estrusi) da deformazione a freddo.

Designazione	Principali elementi in lega	Trattamento termico	
1XXX	Al puro al 99,9%	No TT	
2XXX	Al – Cu	TT	
3XXX	Al – Mn	No TT	
4XXX	Al – Si	No TT	
5XXX	Al – Mg	No TT	
6XXX	Al – Mg – Si	TT	
7XXX	Al – Zn	TT	
8XXX	Al – Altri	TT	

 Tabella 2.2 Designazione ASTM delle leghe di alluminio da fonderia (TT – Trattabile termicamente, No TT – Non trattabile termicamente). [47]

2.1.1 Trattamenti termici per leghe di alluminio

La designazione delle leghe di alluminio è completata da un'ulteriore sigla che identifica eventuali trattamenti a cui è stata sottoposta; in Tabella 6 sono riportate le sigle integrative.

Desi	gnazione	Principali elementi in lega
F		Grezzo di fabbricazione
	0	Ricottura completa
H	H1	Incrudimento
	H2	Incrudimento e ricottura parziale
	Н3	Incrudimento e stabilizzazione
	H4	Incrudimento e verniciatura (ricottura parziale)
T	T1	Tempra in aria e invecchiamento naturale
	T2	Tempra in aria, incrudimento e invecchiamento naturale
	Т3	Tempra, incrudimento e invecchiamento naturale
	T4	Tempra e invecchiamento naturale
	Т5	Tempra in aria e invecchiamento artificiale
	Т6	Tempra e invecchiamento artificiale
	T7	Tempra e stabilizzazione
	Т8	Tempra, incrudimento e invecchiamento artificiale
	Т9	Tempra, invecchiamento artificiale e incrudimento
	T10	Tempra in aria, incrudimento e invecchiamento artificiale

Tabella 2.3 Designazione ASTM dei trattamenti per le leghe di alluminio. [47]

L'alluminio puro, come precedentemente accennato, non garantisce buone prestazioni meccaniche, per cui viene impiegato in forma di lega per garantire un primo rafforzamento meccanico grazie alla creazione di una soluzione solida. Il rafforzamento da soluzione solida, tuttavia, non è l'unico metodo di rafforzamento a cui possono essere sottoposte queste leghe.

Le leghe da deformazione plastica, in particolar modo le classi non trattabili termicamente, possono essere rafforzate unicamente tramite incrudimento: vengono quindi deformate plasticamente a freddo, aumentando la densità di dislocazioni all'interno del materiale e aumentandone la resistenza meccanica. Simultaneamente all'aumento dello sforzo di snervamento e della durezza della lega si assiste, tuttavia, ad una diminuzione della duttilità e della tenacità del materiale. Le leghe incrudite sono, quindi, sottoposte a ricottura per ottenere un compromesso tra resistenza meccanica e duttilità: il trattamento, come illustrato in Figura 2.1, consiste in un riscaldamento ad una temperatura al di sotto di quella di fusione, alla quale il materiale viene mantenuto per un certo tempo, e un successivo raffreddamento lento in forno o in aria. Il riscaldamento consente l'addolcimento del materiale, con riduzione della densità di dislocazioni, il rilassamento delle tensioni accumulate e l'accrescimento del grano. L'entità del recupero della duttilità e la perdita di resistenza dipendono dalla temperatura del trattamento e dal tempo di mantenimento.



Figura 2.1 Trattamento di ricottura.

Un secondo metodo di rafforzamento, a cui sono sottoponibili le leghe trattabili termicamente (sia da fonderia che da deformazione plastica), è l'indurimento per precipitazione; è un trattamento riservato unicamente alle leghe con Cu, Zn, Mg, Si, Li come principali elementi alliganti in quanto saranno gli atomi coinvolti nella formazione dei precipitati.

La presenza di precipitati all'interno del materiale permette la generazione di Frank Read e un rafforzamento del materiale tramite meccanismo di Orowan. Una dislocazione, durante il suo moto di slittamento lungo un piano di scorrimento, può incontrare due precipitati e, se sufficientemente resistenti, interrompere il suo moto: la linea di dislocazione viene quindi bloccata in corrispondenza dei precipitati, delimitandone un segmento chiuso. Se lo sforzo di taglio agente sul piano di scorrimento è sufficientemente elevato, la linea di dislocazione può andare incontro a flessione (com'è possibile osservare in Figura 2.2) e a chiudersi su sé stessa; quando i due rami della linea di dislocazione raggiungono una distanza sufficientemente piccola, coalescono dando origine ad una dislocazione ad anello e ripristinando la linea di dislocazione iniziale. Il rafforzamento viene quindi garantito dal maggior sforzo di taglio necessario per flettere la dislocazione, dal fenomeno di incrudimento che si genera e dalla distorsione locale del reticolo (e corrispondente campo di tensioni) che genera il precipitato.



Figura 2.2 Sorgente di Frank Read: (a) i precipitati bloccano la dislocazione, (b) la dislocazione si flette e (c) tende a richiudersi, (d) formazione di una linea di dislocazione ad anello e ripristino della dislocazione iniziale. [49]

Le leghe rafforzabili per precipitazione vengono quindi sottoposte ad un ciclo termico raffigurato in Figura 2.3 e costituito da tre fasi:

- Solubilizzazione: il materiale viene riscaldato ad una certa temperatura, al di sotto della temperatura di fusione, e mantenuto per un certo tempo in modo da portare in soluzione gli elementi in lega nella matrice di alluminio e generare una soluzione omogenea;
- Tempra in acqua: il materiale viene raffreddato rapidamente in modo da generare una soluzione sovrasatura; in questo modo gli elementi in lega non possono dar origine ai composti e ai costituenti previsti dai diagrammi di stato (in condizioni di equilibrio) e rimangono in soluzione;
- 3) Invecchiamento: può essere naturale, se eseguito a temperatura ambiente, o artificiale, se effettuato ad una certa temperatura (inferiore a quella di solubilizzazione). Durante

l'invecchiamento la temperatura è tale da promuovere la diffusione del soluto e permettere la formazione di composti intermetallici dispersi omogeneamente e finemente nella matrice.



Figura 2.3 Rafforzamento per precipitazione: solubilizzazione, tempra e invecchiamento.

L'invecchiamento prevede una fase di riscaldamento, mantenimento e raffreddamento (generalmente in aria calma). La temperatura e il tempo di mantenimento sono due parametri inversamente proporzionali: basse temperature consentono maggior controllo sulle dimensioni dei precipitati ma richiedono tempi lunghi, al contrario temperature più alte consentono di abbreviare il trattamento ma con un minor controllo.

La soluzione sovrasatura ottenuta dalla tempra è instabile da un punto di vista energetico per cui tenderà ad una configurazione di equilibrio tramite la diffusione degli atomi in lega. Si possono riconoscere tre fasi:

- Dispersione atomica o sottoinvecchiamento: per tempi brevi la diffusione è sufficiente a formare addensamenti di atomi segregati, zone ricche di soluto in una matrice di atomi di alluminio con struttura coerente; questi segregati prendono il nome di zone di Guinier – Preston (o zone GP) e rappresentano la fase embrionale dei precipitati. In questa fase le loro dimensioni portano ad un lieve aumento della resistenza e della durezza, che aumenterà all'aumentare delle dimensioni delle zone GP;
- 2) Dispersione critica o ottimale: con l'avanzare del tempo di invecchiamento e della diffusione le zone GP evolvono sino a diventare precipitati semicoerenti; si ottengono precipitati finemente dispersi nella matrice di alluminio, con una struttura CFC (coerente con quella della matrice) e stechiometria pari a quella delle fasi di equilibrio; la formazione di queste fasi di equilibrio equivale a massimizzare il contributo alle proprietà meccaniche e segna la fine del trattamento;
- Coalescenza o sovrainvecchiamento: se l'invecchiamento dovesse proseguire i precipitati evolverebbero verso una struttura incoerente ed un ingrandimento delle dimensioni, portando ad una diminuzione delle proprietà meccaniche.

2.1.2 Leghe di alluminio per SLM

La combinazione delle proprietà dell'alluminio e i vantaggi che il SLM offre l'ottenimento di una microstruttura fine grazie agli elevati gradienti termici che si generano durante il processo; ha inoltre reso queste leghe tra i materiali più studiati e impiegati.

Per processare in modo ottimale le leghe di alluminio è necessario, tuttavia, tener conto di alcune proprietà di questi materiali che costituiscono degli ostacoli all'ottenimento di pezzi densi e privi di difetti:

- È un materiale fortemente igroscopico; l'adsorbimento di umidità sulle polveri implica una scarsa flowability (che si ripercuote sull'uniformità del layer a causa della formazione di agglomerati di particelle, penalizzando le proprietà finali del prodotto) e la generazione di ossigeno e idrogeno durante il passaggio del laser. La diversa solubilità dell'idrogeno nell'alluminio liquido e solido, assieme alla rapida solidificazione, aumenta il rischio di formazione di ossidi e porosità da idrogeno;
- Ha un'elevata riflettanza e un'alta conducibilità termica, per cui sono richieste alte potenze di laser per fornire il quantitativo di energia sufficiente a garantire la fusione. L'utilizzo di alte potenze, tuttavia, comporta un alto rischio di formazione di cricche e porosità;
- Ha un'alta tendenza a passivarsi per cui vi è un elevato rischio di inclusione di ossido all'interno del pezzo finale; è necessario operare in atmosfera controllata, con bassa pressione parziale di ossigeno ed utilizzare una polvere prodotta per gas o plasma atomisation;
- 4) L'alta conducibilità termica e l'ampio range di solidificazione intensificano gli stress accumulati durante il processo e il rischio di insorgenza di cricche;
- 5) Le leghe utilizzano molti elementi bassofondenti (come Mg) come principali elementi alliganti, e alte potenze del laser possono causare evaporazione di questi elementi, generando fluttuazioni di composizione nella lega e aumentando il rischio di formazione di cricche, oltre ad un discostamento delle proprietà meccaniche dai valori di progettazione. L'evaporazione di questi elementi, inoltre, impedisce la formazione dei precipitati nelle leghe trattabili termicamente.

Le due principali leghe di alluminio disponibili per SLM sono AlSi10Mg e AlSi12, due leghe da fonderia appartenenti rispettivamente alle serie 3XX.X e 4XX.X. La principale caratteristica che accomuna queste due leghe è l'alta percentuale di Si in lega, aggiunto per due diversi motivi:

- consente una diminuzione della viscosità della lega, migliorandone la fluidità; se nei processi di fonderia ciò consente di migliorare la colabilità della lega (e replicare al meglio lo stampo); nel processo SLM ciò consente di compensare il ritiro dovuto alla solidificazione (che procede con struttura dendritico-cellulare) ed evitare la formazione di pori da ritiro;
- 2) restringe il range di solidificazione, utilizzando composizioni eutettiche.

Mentre la legaAlSi12 non è sottoponibile a trattamento termico, la AlSi10Mg può essere rafforzata per precipitazione: viene generalmente trattata con un T6 (solubilizzazione, tempra in acqua e invecchiamento artificiale) per far precipitare Mg_2Si .

Queste due leghe risultano tuttavia insufficienti come risposta alle richieste di mercato: la diffusione dell'additive in campo aeronautico, aerospaziale e automotive impone la necessità di sviluppare nuove leghe che possano soddisfare nuove esigenze tecniche e ciò ha indirizzato la ricerca allo studio e sviluppo di nuove leghe tra quelle da deformazione plastica. L'attenzione è particolarmente posta sulle leghe ad alta resistenza, appartenenti alle serie 2000, 5000, 6000 e 7000.

Le leghe di alluminio da deformazione plastica sono accumunate da un ampio range di solidificazione e un'alta viscosità oltre che a subire un ritiro significativo, per cui risultano particolarmente sensibili alle cricche da solidificazione: queste leghe solidificano con una struttura dendritica con un sottile film di liquido interdendritico, insufficiente a compensare il ritiro durante la solidificazione e fungendo da punto di innesco per le cricche. [50] L'elevato rischio di formazione di cricche, assieme alle problematiche comuni a tutte le leghe di alluminio, rende queste leghe particolarmente difficili da processare per SLM. I numerosi studi condotti al riguardo hanno identificato tre possibili soluzioni al problema.

Il primo metodo per rendere processabili queste leghe per SLM è intervenire sul range di solidificazione e ridurlo, modificandone la composizione. I primi tentativi sono stati eseguiti sulla lega 7075 aumentandone il tenore di Si, sia aggiungendo della polvere di Si alla polvere di 7075 [51] che miscelando polveri di 7075 e di un'altra lega di alluminio ad alto tenore di Si [52]: in entrambi i casi è

stata riscontrata una minor densità di cricche nei pezzi finali e una microstruttura più fine rispetto alla 7075 non miscelata.

Un secondo approccio al problema consiste nell'introdurre nel sistema dei siti di nucleazione eterogenea in modo tale da modificare il meccanismo di solidificazione. Martin et al. [53] hanno processato per SLM le leghe 6061 e 7075 modificate con l'aggiunta di nanoparticelle di Zr stabilizzato con H: durante il processo, lo Zr reagisce con l'alluminio liquido formando Al₃Zr, un composto coerente con il reticolo CFC dell'alluminio e in grado di favorire la nucleazione eterogenea. Il sottoraffreddamento garantito dall'alta conducibilità termica dell'alluminio assieme alla presenza di siti di nucleazione inducono la crescita di grani equiassici, in grado di assecondare meglio il ritiro – e minimizzare le deformazioni ad esso associate – rispetto a grani colonnari o a dendriti.

Il terzo e ultimo approccio consiste nel limitare i gradienti termici nel materiale con il preriscaldamento della piattaforma. Nel caso di queste leghe, tuttavia, riscaldamenti al di sotto dei 200 °C (temperatura limite consentita dalla maggior parte delle macchine SLM in commercio) non sono sufficienti ad eliminare le cricche: sono necessari riscaldamenti più spinti (circa 500 °C) per evitare l'innesco e la propagazione delle cricche di solidificazione. Sebbene questo approccio abbia consentito di processare la 6061 senza l'insorgere di cricche [54], presenta tre principali limiti:

- 1) poche macchine SLM consentono di riscaldare la piattaforma a queste temperature;
- 2) il maggior riscaldamento induce fenomeni di ingrossamento del grano;
- 3) vi è formazione di precipitati incoerenti di grandi dimensioni, a bordo grano.

2.1.3 Lega 6061

La lega 6061 è una lega da deformazione plastica della serie 6000 e ha quindi Mg e Si come principali elementi in lega. Rientra tra le leghe di alluminio ad alta resistenza sebbene abbia proprietà meccaniche inferiori a quelle delle altre serie: nonostante ciò, è tra le leghe di alluminio più impiegate in quanto coniuga buone prestazioni meccaniche, buona deformabilità, truciolabilità e resistenza a corrosione.

In Figura 2.4 è riportata la porzione di interesse del diagramma di stato Al – Mg₂Si. Nelle leghe 6000, in generale, i tenori di Mg e Si sono in proporzioni stechiometriche: l'eccesso di Mg riduce infatti la solubilità del composto intermetallico in α , diminuendo il rafforzamento ottenibile con il trattamento termico.



Figura 2.4 Diagramma di stato Al -Mg₂Si. [48]

È una lega impiegata per componenti strutturali nell'edilizia e in campo navale, automotive, meccanico e aerospaziale. La sua versatilità e il consolidamento dell'additive sono tra i motivi che hanno

spinto allo studio di questa lega per poterla rendere processabile per SLM. In quanto lega ad alta resistenza, la 6061 manifesta un'elevata sensibilità alle cricche da solidificazione. In Figura 2.5 è possibile osservare il confronto tra i range di solidificazione di diverse leghe di alluminio.



Figura 2.5 Confronto tra i range di solidificazione delle leghe AlSi10Mg, 6061 e 7075. [53]

L'ampio range di solidificazione (stimabile intorno ai 130 °C), assieme alla crescita dendritica dei grani e all'alta viscosità della lega fusa portano ad un'elevata densità di cricche all'interno dei pezzi. Maamoun et al. [55] hanno analizzato le proprietà della lega 6061 per diverse combinazioni di parametri di processo. In Figura 2.6 è possibile osservare le microstrutture di provini as-built in 6061 stampati con laser a 300 W, velocità di scansione di 1000 mm/s e una densità di energia volumica di 52,6 J/mm³.



Figura 2.6 Microstrutture di un provino as-built in 6061 costruito lungo z: (a, c, e) sezione perpendicolare alla direzione z a diversi ingrandimenti, (b, d, f) sezione perpendicolare al piano xy a diversi ingrandimenti.

Si può osservare come vi sia un alto numero di cricche che si propagano sia lungo la direzione z (direzione di crescita) che nel piano xy e un alto numero di pori, sia metallurgici (più piccoli e sferici, collocati lungo le cricche) che keyhole (di forma irregolare e dimensioni maggiori). La conclusione più importante dello studio di Maamoun è la relazione tra la densità di energia impiegata nel processo e la densità di difetti: al diminuire dell'energia, infatti, la densità delle cricche diminuisce, sia in numero che in lunghezza. L'utilizzo di basse potenze del laser e basse velocità consentono quindi di processare la lega 6061 con un basso numero di difetti e di ottenere prestazioni meccaniche compatibili con quelle della lega 6061-T6.

2.2 Compositi a matrice di alluminio

I materiali compositi nascono dalla combinazione di almeno due materiali diversi, con proprietà differenti: sono costituiti da due fasi, una matrice (la fase continua) e uno o più rinforzi, in quantità inferiore e impiegabile con diverse morfologie. La progettazione e sintesi di un composito ha come obiettivo l'ottenimento di un materiale con proprietà altrimenti non conseguibili: ogni classe di materiale ha, infatti, i propri aspetti peculiari e le proprie criticità e la loro combinazione consente di coniugare i loro punti di forza. [56]

Il materiale che costituisce la matrice definisce la categoria del composito e ne delinea alcune proprietà: si parla di compositi a matrice polimerica, metallica (MMCs) e ceramica (CMCs) e ciascuna di queste classi ha i propri metodi di sintesi, differenti tra loro. Mentre la matrice è una fase continua, il rinforzo è una fase discontinua e può essere impiegata in forma di fibre lunghe o corte, tessuti, feltri, particelle o whiskers; la morfologia è una proprietà chiave del rinforzo in quanto ne definisce il meccanismo di rafforzamento.

I compositi a matrice metallica sono stati protagonisti di un notevole sviluppo negli ultimi decenni: sono generalmente costituiti da una matrice in lega leggera quale Al, Mg, Ti (sebbene siano impiegate anche superleghe e intermetallici per specifiche applicazioni) e da un rinforzo ceramico, in forma di fibra continua (come fibre in C o B, fino al 40-50 % in volume) o di particelle e whiskers (come Al₂O₃, SiC, TiC, TiB₂). La combinazione di una matrice metallica e di un rinforzo ceramico ha diverse giustificazioni:

- Le leghe (in particolar modo quelle leggere) hanno una densità inferiore rispetto ai ceramici e consentono di alleggerire componenti e strutture, hanno buona conducibilità elettrica e termica, buona tenacità e sono facilmente lavorabili; allo stesso tempo hanno modulo elastico e resistenza inferiori rispetto ai ceramici, sono generalmente sensibili a creep (nel caso delle leghe di alluminio si ha un abbassamento delle proprietà meccaniche a temperature relativamente basse, considerata la bassa temperatura di fusione) e scarsa resistenza ad usura;
- I ceramici, al contrario, sono rigidi, stabili chimicamente e termicamente ma fragili, poco resistenti a trazione, sensibili alla presenza di difetti e difficilmente lavorabili.

La combinazione di queste due classi di materiali consente, quindi, di produrre componenti alleggeriti più resistenti, grazie al contributo ceramico, o estendere il range di temperature di utilizzo di alcune leghe.

È tuttavia necessario tener conto di alcune criticità che si possono incontrare nella sintesi di questi materiali:

- Affinché il rinforzo apporti un corretto contributo al materiale, è importante che si crei un corretto legame interfacciale; ciò accade se la lega fusa bagna il rinforzante o se si esercita un'opportuna pressione (in modo che vi sia un contatto adeguato tra le due fasi) durante il processo di sintesi;
- 2) L'affinità chimica tra le due fasi dev'essere tale da permettere la formazione di un forte legame interfacciale ma non sfociare nella reattività; se matrice e rinforzo dovessero reagire si potrebbe osservare la formazione di prodotti di reazione infragilenti. È il caso dell'alluminio e del carbonio, reattivi tra loro per formare carburi che si decompongono a contatto con l'umidità: la

decomposizione porterebbe alla formazione di prodotti gassosi e ad un aumento di pressione tale da danneggiare o disgregare il composito;

- 3) È importante progettare adeguatamente il composito e ottimizzarne la produzione; ceramici e metalli sono materiali con un coefficiente di dilatazione termica molto diverso e si deformano in modo significativamente diverso al riscaldamento o al raffreddamento. Se le tensioni residue accumulate durante queste transizioni termiche dovessero essere eccessive potrebbero causare innesco di cricche all'interfaccia e perdita di adesione.
- Per avere una buona azione rinforzante è indispensabile che il ceramico sia disperso e distribuito omogeneamente all'interno della matrice.

I compositi a matrice di alluminio, nello specifico, vengono privilegiati laddove sia necessario alleggerire la struttura; la combinazione con un rinforzo ceramico consente di migliorarne la resistenza meccanica, il modulo elastico, la durezza, la resistenza all'usura e a fatica e ridurre la sensibilità al creep. La bassa temperatura di fusione dell'alluminio limita il range termico di applicazione di questi compositi, sia per la stabilità della matrice che per fenomeni di reattività: come anticipato, l'alluminio è molto reattivo con C e B per formare carburi e boruri che penalizzano le proprietà meccaniche del materiale.

Anche gli AMCs (compositi a matrice di alluminio) possono essere sottoposti a rafforzamento per precipitazione, se la lega utilizzata come matrice lo permette. Il trattamento termico permette di migliorare ulteriormente le proprietà meccaniche, sebbene la cinetica sia differente: la presenza della fase ceramica anticipa infatti i tempi di invecchiamento e induce la formazione dei precipitati all'interfaccia con la matrice.

Esistono diverse tecniche per la produzione di MMC tradizionali che comprendono infiltrazione con il metallo liquido, sinterizzazione e deformazione a caldo. Generalmente la produzione del composito parte da due fasi, metallo e ceramico, distinte e definitive e vengono combinate assieme per costituire il pezzo finale. Fanno eccezione i metodi di fabbricazione in situ: in questo caso la fase di rinforzo viene ottenuta durante la produzione del composito (e non ad inizio processo) tramite una reazione chimica tra matrice e un precursore del rinforzo. Le tecniche in situ possono essere classificate in base allo stato fisico dei reagenti: possono essere, infatti, processi gas – liquido, solido – solido e liquido – solido.

I metodi in situ offrono diversi vantaggi: economicità rispetto ad altri processi, rapidità e stabilità dell'interfaccia matrice – rinforzo, caratteristica desiderata per aver un buon rafforzamento meccanico; allo stesso tempo sono tecniche che non consentono un controllo rigoroso del processo. Una delle tecniche più impiegate e che capitalizza questi vantaggi è la self-propagating high temperature synthesis (SHS): è un processo solido – solido in cui si miscelano e compattano polveri della matrice e del precursore del rinforzo. La fase ceramica o intermetallica rinforzante viene sintetizzata attraverso una reazione fortemente esotermica: si fornisce energia dall'esterno (tramite riscaldamento, impulso laser o altre fonti di energia) in un punto localizzato del green, permettendo l'innesco della reazione; essendo esotermiche, il calore che si genera dalla reazione e si propaga nelle zone circostanti è sufficiente a garantire la fusione della polvere metallica e l'innesco a catena della reazione in altri punti. Il processo è molto rapido e consente di ottenere un MMC costituito da una matrice metallica, un rinforzo ben disperso e un'interfaccia forte poiché la lega fusa ingloba le particelle.

2.2.1 MMCs e AMCs per SLM

Il consolidamento del processo SLM e la necessità di sviluppare nuovi materiali hanno portato ai primi tentativi di sintesi di materiali compositi con l'additive manufacturing. I buoni risultati ottenuti hanno permesso la commercializzazione di diversi MMCs a base di Al, Ti, Co, Ni e Fe.

Un primo metodo di sintesi consiste in un processo "ex situ", un processo SLM in cui si impiega una miscela di polveri di lega metallica e di rinforzo ceramico/intermetallico. I parametri impiegati nel processo si discostano poco o rimangono invariati rispetto a quelli impiegati per la lega pura: durante la fase di stampa, infatti, il laser porta a fusione la sola polvere metallica che, una volta fusa, ingloberà le particelle di rinforzo; si ottiene un composito costituito da matrice metallica e la polvere del rinforzante dispersa in essa [57]. I processi ex situ hanno permesso la sintesi con successo di molti AMCs rinforzati con TiC, SiC, Al₂O₃ e nanotubi di carbonio; vi sono tuttavia diversi aspetti che rendono necessario un attento studio del processo:

- L'uso della polvere rinforzante inerte aumenta la possibilità che si formino pori durante il processo poiché aumentano la viscosità del metallo fuso; in generale questo rischio aumenta all'aumentare della frazione di rinforzo e della dimensione delle particelle;
- 2) È necessario usare una polvere ultrafine per migliorare le prestazioni meccaniche, aumentando i costi del processo e i rischi per gli operatori;
- 3) Vi è un alto rischio di formazione di aggregati;
- 4) La forza del legame interfacciale dipende dalla bagnabilità del metallo sul ceramico e, di conseguenza, il processo è sensibile a contaminazioni della polvere.

Un secondo approccio è quello "in situ", analogo al metodo tradizionale solido – solido, in cui si impiega una miscela di polveri della lega e di un precursore del rinforzo. Il passaggio del laser consente di innescare la reazione esotermica tra il metallo liquido e il precursore, formando il rinforzo e liberando calore che si propagherà nella zona circostante. Nei processi SLM "in situ" ciò consente di utilizzare una densità di energia inferiore o di velocizzare il processo di stampa: parte dell'energia necessaria per la fusione della polvere viene garantita dal calore sprigionato dalla reazione. È un significativo vantaggio poiché permette di limitare l'uso di alte densità di energia (necessario, ad esempio, per le leghe di alluminio), minimizzando il numero di difetti come i keyhole e diminuendo i gradienti termici.

La fabbricazione "in situ" di MMC per SLM può portare a pezzi densi, privi di difetti e con un forte legame interfacciale tra le due fasi, a condizione che il processo sia studiato e progettato con attenzione. È necessario, infatti, valutare le diverse possibili cinetiche di reazione tra i diversi componenti del sistema e valutare in che condizioni si originano i composti desiderati: gli stessi reagenti possono reagire e formare, infatti, diversi prodotti al variare della composizione del sistema e della temperatura. È quindi importante valutare le energie libere di Gibbs dei vari prodotti di reazione per definire quale sia il più stabile. Allo stesso modo è necessario definire un opportuno set di parametri, tale da garantire energia sufficiente ad innescare e completare la reazione (se la reazione fosse incompleta si avrebbero diversi prodotti intermedi, con conseguenze più o meno significative sulle proprietà del composito finale).

Anche la scelta del set di parametri richiede maggior attenzione: se nei processi SLM l'energia trasferita alla polvere è decisa dai soli set di parametri, in un processo "in situ" bisogna tener conto del contributo energetico dato dalla reazione. L'utilizzo di alte densità, assieme al calore di reazione, possono esacerbare difetti quali hot cracking, balling, perdita di elementi in lega e pori keyhole. Allo stesso tempo alte densità di energie (con una bassa velocità di scansione) consentono di abbassare la viscosità della lega per migliorarne la bagnabilità, assistendo la reazione e promuovendo un legame interfacciale più forte. Un ultimo aspetto da considerare è, infine, la granulometria della polvere del precursore: al diminuire delle dimensioni (e all'aumentare della superficie specifica) si ha un aumento della bagnabilità, la reazione viene agevolata e si promuove un legame interfacciale forte.

Nonostante la nascita recente, il processo è stato studiato ed è in fase di ottimizzazione per molte leghe metalliche. Dadbakhsh et al. [58], ad esempio, hanno ottimizzato il processo di sintesi di un AMC rinforzato con Fe₂O₃ e Al₂O₃ (ottenendo prodotti finali densi e con buone proprietà meccaniche) a partire da una miscela di Al e Fe2O3. Particolarmente significativo è il caso dell'Elementum3D, un'azienda statunitense che per prima ha commercializzato MMC per SLM grazie alla tecnologia RAM – Reactive Additive Manufacturing, di cui detengono il brevetto. Come anticipato precedentemente, l'esotermicità delle reazioni che si verificano nei processi "in situ" consente di modificare i parametri di processo per diminuire la densità di energia, diminuendo la potenza del laser o velocizzando la velocità di scansione (e, potenzialmente, diminuire la durata del processo di stampa). La tecnologia RAM [59] è stata brevettata nel 2016 e ha consentito la commercializzazione di alcune nuove leghe per SLM, rendendo processabili alcune leghe di alluminio ad alta resistenza come la 2024, la 6061 e la 7050. La tecnologia offre tre configurazioni di processo possibili:

 Reazione solido – solido: si utilizza una polvere costituita da due o più materiali in grado di reagire tra di loro. La polvere è opportunamente progettata per consentire distribuzione e dispersione omogenea del rinforzo in una certa frazione in volume prestabilita, preservarne la flowability e, come nel caso delle leghe di alluminio ad alta resistenza, modificare il meccanismo di solidificazione. La formazione del rinforzo submicrometrico consente inoltre di indurre una solidificazione equiassica piuttosto che colonnare [60]: le particelle di ceramico, se di dimensione opportuna, fungono da siti di nucleazione (analogamente allo Zr stabilizzato con H) e consentono una crescita equiassica dei grani, evitando hot cracking;

- Reazione solido liquido: in alcuni casi i reagenti sono forniti in forma di leganti o diluenti e possono svolgere la funzione di controllo della reazione, dissipando calore in eccesso ed evitando surriscaldamenti nel letto di polvere e nel melt pool;
- 3) Reazione solido gassoso: in quest'ultimo caso si fa uso di un'atmosfera reattiva (contenente uno dei reagenti) piuttosto che inerte.

Capitolo III: Materiali e metodi

Nel presente capitolo si descrive il materiale impiegato e studiato in questo lavoro di tesi, illustrando le diverse procedure sperimentali utilizzate per la sua caratterizzazione sia in forma di polvere che nella sua forma processata.

3.1 Polveri

Il materiale oggetto di questo lavoro di tesi è l'A6061 RAM2, una lega di alluminio appartenente alla serie 6000 delle leghe da deformazione plastica, trattabile termicamente per ottenere un rafforzamento per precipitazione; tale lega risulta processabile mediante tecnologia RAM. La polvere è infatti costituita da due componenti: la lega metallica e un precursore della fase ceramica. Durante il processo di stampa, in aggiunta alla densificazione delle polveri, il laser fornisce energia sufficiente ad innescare una reazione esotermica che porta alla formazione di una fase ceramica di rinforzo. La polvere utilizzata è commercializzata da Elementum3D, azienda statunitense detentrice del brevetto della tecnologia RAM: l'azienda acquista da fornitori terzi le polveri dei singoli componenti e le miscela, in opportune proporzioni stechiometriche, per garantire la corretta frazione in volume di rinforzo e proprietà specifiche del prodotto finale. A causa del brevetto in corso di validità non è stato possibile reperire informazioni in letteratura relativamente alla composizione dei precursori della fase ceramica o sullo specifico processo di sintesi che si verifica durante la fase di stampa; questi aspetti sono stati quindi approfonditi nella prima parte del lavoro di tesi. In Tabella 3.1 sono riportate la composizione standard di una lega 6061 e la composizione della lega oggetto di studio riportata sulla scheda di sicurezza.

Elemento (wt%)	ASTM	Scheda di sicurezza
Al	Balance	Balance
Mg	0.8 - 1.2	0 - 4
Si	0.4 - 0.8	0 – 2
Fe	< 0.7	Np
Cu	0.15 - 0.4	0-6
Cr	0.04 - 0.35	Np
Zn	< 0.25	Np
Ti	< 0.15	0-16
Mn	< 0.15	0 – 1
В	< 0.05	0-6
С	< 0.05	0 - 4
V	< 0.05	0 - 1
Altri	< 0.15	Np

Tabella 3.1 Composizione della lega 6061 (NP – non precisato). [61]

3.2 Apparecchiatura SLM – EOS M290

Il materiale è stato processato mediante tecnica SLM presso il dipartimento Prototypes di FCA, situato nel complesso di Mirafiori (Torino). Per la lavorazione della lega 6061-RAM2 è stata impiegata

una macchina EOS M290 rappresentata in Figura 3.1; questa è una delle principali macchine per SLM di medio volume di lavoro commercializzata dalla EOS.



Figura 3.1 EOS M290. [12]

Le principali specifiche tecniche della macchina sono riportate in Tabella 3.2. La M290 è una delle apparecchiature EOS per SLM più acquistate in quanto una delle prime ad essere dotata di:

- Sistemi di monitoraggio del processo: la macchina è infatti dotata di cinque sensori per il monitoraggio dei parametri di processo. La dotazione di un sistema di monitoraggio è un aspetto importante in quanto consente una migliore comprensione del processo, permettendo di valutare meglio le criticità e poter intervenire in modo più mirato garantendo una qualità maggiore dei prodotti finali.
- Un certo grado di automatizzazione grazie ad una configurazione modulata: sebbene la macchina sia sufficiente per avviare una produzione, EOS commercializza sistemi ausiliari per facilitare il trasporto della polvere, il suo caricamento in macchina e il suo recupero post processo.

Volume di lavoro	250x250x325 mm (inclusa piattaforma di lavoro)	
Laser	Yb-fiber laser, 400 W	
Velocità di scansione	Fino a 7 m/s	
Diametro laser focalizzato	100 μm	
Flusso gas inerte	7 hPa, 20 m ³ /h	
Consumo energetico	8.5 kW	

Tabella 3.2 Dati tecnici della EOS M290. [62]

La macchina EOS M290 è, inoltre, una delle macchine impiegate nelle ricerche sulla produzione di materiali compositi per processo SLM – i sistemi di monitoraggio del processo offrono infatti la possibilità di controllare il processo in tempo reale, osservando e studiando i fenomeni che insorgono. Nel caso di questo lavoro di tesi, la EOS M290 è stata utilizzata per la produzione di un materiale composito a matrice di alluminio con processo RAM: il processo di Reactive Additive Manufacturing consiste infatti nell'unione dei processi SLM e SHS e consente di produrre manufatti in materiale composito. La polvere di partenza è costituita da una miscela di polveri di Al, Ti e B_4C (questi risultati saranno discussi nel dettaglio nel Capitolo 4), gli ultimi due in proporzioni stechiometriche: l'energia

fornita dal laser durante il processo SLM consente di innescare la reazione esotermica tra i reagenti in modo tale da sintetizzare la fase ceramica di rinforzo.

3.2.1 Descrizione del sistema $Al - Ti - B_4C$

Shen et al. [63] hanno proposto un approfondito studio del sistema $Al - Ti - B_4C$ per i processi Self-Propagating High-temperature Synthesis (SHS) tradizionali. Sebbene il processo SLM presenti significative differenze rispetto al SHS, è comunque possibile considerare validi alcuni dei risultati proposti.

Il sistema (nonostante la sua complessità, a causa delle numerose possibili reazioni) favorisce termodinamicamente la sintesi di TiC e TiB₂ secondo la reazione globale riportata in Equazione 3.1.

$$3Ti + B_4C \rightarrow TiC + 2TiB_2$$
 (Eq. 3.1)

L'Equazione 3.1 è il risultato di considerazioni termodinamiche sulla base delle possibili reazioni che si possono verificare nel sistema (e che portano alla produzione di differenti e numerose fasi). Queste considerazioni consentono di concludere come siano tre, in particolare, le reazioni termodinamicamente favorite (riportate come Equazione 3.2, 3.3 e 3.4).

$$3Al + Ti \rightarrow TiAl_3 (Eq. 3.2)$$
$$3Ti + B_4C \rightarrow 2TiB_2 + TiC (Eq. 3.3)$$
$$3TiAl_3 + B_4C \rightarrow 2TiB_2 + TiC + 9Al (Eq. 3.4)$$

È necessario, prima di soffermarsi sul meccanismo di reazione del sistema, fare alcune precisazioni:

- Il processo SLM, analogamente al SHS, non è un processo di equilibrio: i rapidi cicli termici a cui è sottoposto il materiale non consentono al sistema di evolvere completamente all'equilibrio;
- Il sistema è stechiometricamente sbilanciato a favore dell'alluminio e la sua evoluzione è strettamente legata alla sua composizione chimica: sebbene alcune reazioni (come l'equazione 3.2) siano termodinamicamente sfavorite, l'alta percentuale di alluminio e le relativamente basse temperature portano alla formazione di fasi intermedie come il TiAl₃.

In Figura 3.2 è possibile osservare i risultati di un'analisi DTA (fino a 1200 °C) su due miscele di polveri Al – Ti – B₄C, con il 10% (a) e il 40% (b) in peso di alluminio. In entrambe le curve si può osservare un primo picco endotermico a circa 660 °C corrispondente alla fusione dell'alluminio. All'aumentare della temperatura si osservano due picchi esotermici (tra 700 e 810 °C) e un ultimo debole picco esotermico a circa 1000 °C.



Figura 3.2 Curve DTA di una miscela di polvere Al - Ti - B4C contenente (a) 10 wt.% Al e (b) 40 wt.% Al [63].

L'analisi XRD eseguita sugli stessi campioni, al termine dell'analisi DTA, ha riportato la presenza dei prodotti finali (Al, TiB₂ e TiC) e di alcune fasi intermedie come TiAl₃. L'analisi DTA ripetuta sulle polveri fino a 800 °C ha dimostrato che i due picchi esotermici (collocabili a 700-800 °C) sono dovuti all'Equazione 3.2: Al e Ti reagiscono, infatti, per la formazione dell'alluminuro di titanio TiAl₃. La reazione, infatti, sebbene sia sfavorita dal punto di vista termodinamico, è favorita dall'affinità chimica tra Ti e Al, mentre le altre reazioni sono inibite a causa delle temperature insufficientemente alte (Ti e B₄C hanno, infatti, punti di fusione maggiori e le temperature sono insufficienti ad innescare moti diffusivi). La fusione dell'alluminio e la presenza di una fase liquida favoriscono la reazione 3.2.

L'ultimo picco esotermico è invece imputabile all'Equazione 3.4, debolmente esotermica: confrontando l'analisi XRD dei prodotti delle due analisi DTA (sino a 800 °C e 1200 °C rispettivamente), nel secondo caso si è riscontrato una minore frazione di TiAl₃, giustificata dalla reazione 3.4.

L'alluminuro di titanio risulta quindi essere un prodotto intermedio (favorito da alte percentuali di alluminio) e può essere incluso tra i prodotti finali della reazione se la sua evoluzione è rapida e incompleta. TiAl₃ ha, tuttavia, un ruolo fondamentale nella sintesi di TiC e TiB₂ che viene chiarito nel meccanismo di reazione proposto da Shen et al [63].

 Fusione dell'alluminio. Il laser induce la fusione delle polveri di alluminio che circonda e bagna le particelle solide di Ti e B₄C: la migliore bagnabilità delle polveri di Ti da parte dell'Al fuso favorisce la reazione 3.2 per formare TiAl₃ – sebbene l'alluminuro di titanio sia il composto più stabile, la reazione può portare in generale alla formazione di composti TiAl_n dove n dipende dalle proporzioni di Ti e Al nella polvere di partenza.

La formazione di TiAl_n è un passaggio preferenziale per la sintesi di TiC e TiB₂: l'intermetallico avvolge infatti le particelle di B₄C, riducendo la distanza di diffusione tra Ti, B e C e creando un layer in cui la diffusione di C e B è favorita (rispetto alla diffusione in Al).

2) Diffusione di C in TiAl_n. Il C è favorito nella diffusione rispetto al B a causa della maggiore diffusività (tre ordini di grandezza maggiore rispetto a quella di B). Il moto diffusivo è innescato dall'energia liberata dalla reazione 3.2, sufficiente ad attivare gli atomi di C: gli strati più esterni delle particelle di B₄C si impoveriscono in C, mentre il C in bulk diffonde verso la superficie (formando quindi B₁₃C₂). L'attivazione del C in B₄C e dovuta, in parte, anche alla diffusione di Al: la diffusione di atomi di Al in B₄C causa, infatti, la rottura dei legami C-B-C e l'attivazione dei C.

La diffusione di C in TiAl_n avviene simultaneamente alla diffusione di Ti nello stesso layer intermetallico: il progressivo arricchimento in Ti e C permette quindi la formazione di TiC_x (precursori di TiC a causa della bassa percentuale di C nel layer) e Ti_aAl_bC_c (composti ternari intermedi). Il secondo passaggio di reazione è riassunto in Equazione 3.5.

 $TiAl_n + B_4C \rightarrow TiAl_n + B_{13}C_2 + TiC_x + Ti_aAl_bC_c$ (Eq. 3.5)

3) Diffusione di B in TiAl_n. La formazione di TiC_x è esotermica e il calore liberato consente di innescare la diffusione degli atomi di B (e progressiva consumazione delle particelle di B₁₃C₂): la progressiva diffusione di C e B in TiAl_n crea una condizione di saturazione che permette la precipitazione di TiC_x e TiB₂. La formazione dei due prodotti finali avviene in modo subalterno alla disgregazione di Ti_aAl_bC_c e all'impoverimento in Ti di TiAl_n dovuto alla reazione con C e B. L'ultimo passaggio è riassunto in Equazione 3.6.

 $TiAl_{n} + B_{13}C_{2} + TiC_{x} + Ti_{a}Al_{b}C_{c} \rightarrow TiAl_{n} + TiC_{x} + TiB_{2} + Ti_{a}Al_{b}C_{c} \rightarrow Al + TiC + TiB_{2} (Eq. 3.6)$

Il sistema evolve quindi attraverso reazioni alle interfacce (eterogenee) e moti diffusivi che ne limitano la cinetica: è la diffusione di Ti, in particolare, che determina la cinetica di reazione in quanto la sua diffusività è inferiore sia a quella di C che di B. Le diverse diffusività giustificano, inoltre, una diversa distribuzione delle fasi ceramiche prodotte nel processo: la maggior distanza di diffusione e il maggior flusso di C consente la precipitazione di TiC_x a distanze maggiori dalle particelle di B₄C rispetto a TiB₂ (localizzate generalmente in prossimità delle particelle di carburo di boro). Nell'adottare i risultati proposti da Shen et al. per il processo SLM e, in particolare, per il sistema considerato è necessario fare alcune osservazioni:

- Il processo SLM implica cicli termici e gradienti di temperatura significativamente maggiori rispetto a quelli che si manifestano nel processo SHS. Ciò comporta tempi di reazione più brevi e l'alta probabilità che il sistema non evolva completamente verso condizioni di equilibrio. È lecito aspettarsi che le reazioni non procedano completamente e che nel prodotto finale possano essere presenti, oltre ai prodotti finali, anche particelle parzialmente reagite e fasi intermedie. Il processo SLM comporta, allo stesso tempo, moti convettivi nel metallo fuso generati dall'azione del laser: ciò può comportare un'efficienza maggiore nel trasporto di materia e una dispersione e distribuzione dei prodotti finali.
- 2) La microstruttura finale del materiale e le fasi che lo costituiscono sono strettamente legati alla composizione e alla granulometria della polvere di partenza. Zou et al. [64] hanno studiato l'evoluzione del sistema con diverse composizioni e con particelle di B₄C di differente dimensioni: nelle analisi XRD dei diversi campioni studiati sono stati osservate frazioni maggiori di fasi intermedie (come TiAl₃) all'aumentare del tenore di alluminio e delle dimensioni delle particelle di B₄C.

3.3 Job e provini

In Figura 3.2 è possibile osservare lo schema dei provini in lega 6061-RAM2 realizzati utilizzando la macchina EOS M290. Non è possibile riportare i parametri di processo utilizzati per la stampa di tali provini: Elementum3D, infatti, commercializza le polveri assieme ad un corrispettivo file di processo contenente i parametri ottimizzati per l'EOS M290. Tali parametri, venduti dall'azienda a FCA, sono soggetti ad un accordo di riservatezza e non sono dunque divulgabili in questo lavoro di tesi.



Figura 3.3 Modello 3D e 2D del job elaborato.

La fase di stampa è stata eseguita utilizzando una piattaforma preriscaldata a 165° C e impostando uno spessore dello strato di polvere pari a 40 µm. A fine processo il job non è stato sottoposto a stress relieving: i diversi provini sono stati rimossi e sottoposti a pallinatura con delle sfere di vetro e una pressione di 5 – 6 bar.

Per una completa e accurata caratterizzazione del materiale è stato elaborato un unico job costituito da diverse tipologie di provini quali:

- 16 provini cubici;
- 16 provini cilindrici, costruiti con orientazione xy (denominati di seguito come campioni XY);
- 16 provini cilindrici, costruiti con orientazione z (denominati di seguito come campioni Z)
- 16 provini ad osso di cane, costruiti con orientazione z.

I provini cubici sono stati impiegati per valutare alcune proprietà del materiale as built: la densità dei pezzi valutata mediante l'utilizzo della bilancia di Archimede, la composizione (XRF), la durezza e, infine, la microstruttura e le fasi cristalline presenti.

I campioni con geometria a osso di cane e cilindrici sono stati sottoposti a prove meccaniche di trazione allo scopo di determinare il carico di rottura, l'allungamento a rottura e il modulo elastico del materiale.

I provini fratturati sono stati impiegati per osservare le superfici di frattura e in seguito tagliati per ricavare delle sezioni perpendicolari alla direzione di crescita e studiare la microstruttura e la durezza.

Tali provini sono stati suddivisi in tre gruppi:

- A) I provini del gruppo A, costituito da 16 ossi di cane con orientazione z, sono stati caratterizzati dal punto di vista meccanico e microstrutturale nella condizione as built;
- B) I provini del gruppo B, costituito da 8 cilindri con orientazione z e 8 con orientazione xy, sono stati torniti per ricavare dei provini con geometria ad osso di cane e sono stati caratterizzati nella condizione as built;
- C) I provini del gruppo C, costituito da8 cilindri con orientazione z e da 8 con orientazione xy, sono stati trattati termicamente con un trattamento T6 rafforzamento per precipitazione, costituito da solubilizzazione, tempra e invecchiamento artificiale e successivamente torniti in modo da ricavarne dei provini con geometria ad osso di cane. Tali provini sono stati caratterizzati dopo trattamento termico.

I provini dei gruppi A, B e C sono stati infine sottoposti a prova di trazione in modo tale da poter confrontare i risultati in diverse condizioni di finitura superficiale, orientazione e trattamento termico: è stato quindi possibile valutare l'impatto che la rugosità superficiale, la direzione di crescita e il trattamento termico hanno sulle proprietà meccaniche del materiale.

3.4 Trattamento termico

La lega 6061 rientra nella categoria delle leghe di alluminio trattabili termicamente mediante indurimento per precipitazione. Allo stesso modo, anche il materiale composito 6061-RAM2 può essere trattato termicamente – con modalità analoghe a quelle adottate per la lega tradizionale – per indurre la formazione di precipitati all'interno della matrice: in questo modo è possibile migliorare ulteriormente le proprietà meccaniche del materiale, cumulando il contributo meccanico dei precipitati a quello della fase ceramica di rinforzo.

Il trattamento termico – eseguito solo su 16 provini cilindrici del gruppo C, come anticipato nella sezione precedente – è un T6; il ciclo termico, raffigurato in Figura 3.3, comprende tre fasi:

- Solubilizzazione: i provini sono stati riscaldati sino a 500°C con una velocità di riscaldamento di 15°C/m e mantenuti a questa temperatura per 1,5 h.
- 2) Tempra in acqua fredda.
- Invecchiamento artificiale: i provini sono stati inseriti in un forno preriscaldato a 165°C e mantenuti a questa temperatura per 18 h, alla fine delle quali sono stati estratti dal forno e raffreddati in aria.



Figura 3.4 Trattamento termico T6 eseguito sui provini cilindrici.

I passaggi di solubilizzazione e invecchiamento sono stati condotti in atmosfera inerte (Ar) per evitare fenomeni di ossidazione. Il trattamento termico è stato eseguito presso i laboratori del Politecnico di Torino, utilizzando un forno tubolare Naberthem GmbH RHTC 80-710/15 per la solubilizzazione e un forno Elite Thermal System Limited BSF 11/22 per l'invecchiamento.

3.5 Microscopio ottico

Il microscopio ottico è stato utilizzato in questo lavoro di tesi per l'osservazione della microstruttura dei diversi provini analizzati: è stato valutato come varia la microstruttura considerando le sezioni parallele e perpendicolari (rispetto alla direzione di crescita) dei campioni in lega A6061-RAM2; è stato inoltre studiata l'evoluzione microstrutturale del materiale trattato termicamente rispetto a quello nella condizione as built. Nel limite di bassi ingrandimenti (inferiori a 1000X) tale strumento consente infatti di osservare la microstruttura della lega, valutare la dimensione e la dispersione della fase ceramica di rinforzo e la presenza di difetti quali inclusioni, porosità e cricche.

Il microscopio impiegato (LEICA DMI 5000M mostrato in Figura 3.4, connesso con il software Leica LAS), è in grado di raggiungere ingrandimenti sino a 1000X e ha una risoluzione fino a $0,2 \mu m$. Il microscopio è stato utilizzato, oltre che per l'osservazione della microstruttura del materiale, per il controllo delle fasi di lucidatura del campione.



Figura 3.5 Microscopio ottico LEICA DMI 5000M. [65]

3.6 FESEM – EDS

Il microscopio elettronico a scansione (o SEM – Scanning Electron Microscope) consente di ricavare informazioni di tipo morfologico e composizionale attraverso l'interazione tra un fascio elettronico ed il campione. Il SEM permette di superare i limiti del microscopio ottico grazie a:

- una risoluzione superiore (la lunghezza d'onda degli elettroni è infatti inferiore rispetto a quella dei fotoni impiegati nell'ottico);
- ingrandimenti maggiori che permettono di indagare dettagli submicrometrici;
- una grande profondità di campo che garantisce immagini tridimensionali nitide;
- la possibilità di effettuare analisi composizionali grazie all' Energy Dispersive X-Ray Spectrometry (EDS).

In Figura 3.5 è raffigurato il funzionamento del SEM. Gli elettroni vengono originati nella parte superiore della macchina per:

- Effetto termoionico, nei SEM. Il catodo viene percorso da una corrente sufficientemente intensa da riscaldarlo: quando l'energia cinetica degli elettroni supera l'energia di estrazione della sorgente, questi vengono estratti. I principali materiali utilizzati sono il tungsteno, l'esaboruro di lantanio e l'esaboruro di cerio.
- 2) Emissione di campo, nei FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope). L'emissione di elettroni è permessa dall'effetto tunnel: l'applicazione di un campo elettrico alla sorgente permette di modificare la sua struttura a bande, piegandole e permettendo l'estrazione di elettroni. Si utilizzano cristalli di tungsteno appuntiti.

Gli elettroni generati vengono accelerati tramite l'applicazione di una differenza di potenziale e il fascio è focalizzato da lenti elettromagnetiche; queste sono costituite da un avvolgimento di spire di rame ricoperto da materiale ferromagnetico e il passaggio di corrente al loro interno consentono di controllare la traiettoria del fascio elettronico. Consentono dunque di modificare la convergenza del fascio e la sua focalizzazione sul campione.

Il fascio focalizzato viene movimentato sulla superficie del campione tramite le bobine di deflessione, che consentono di scansionare aree rettangolari del campione riga per riga. Gli elettroni giungono quindi sulla superficie del campione, interagendo con esso. L'interazione tra gli elettroni del fascio e il campione può avvenire attraverso urti elastici (senza variazioni nell'energia cinetica della particella) o anaelastici (con perdita di energia cinetica), ottenendo diversi segnali di risposta che vengono elaborati per restituire un'immagine del campione.



Figura 3.6 Schema di funzionamento del SEM. [66]

I principali segnali elaborati in un'analisi SEM sono tre, rilevati con altrettanti distinti detector.

- 1) Gli elettroni retrodiffusi o backscattared forniscono informazioni di tipo composizionale essendo correlati al numero atomico degli atomi che costituiscono il campione. Sono elettroni che hanno interagito elasticamente con i nuclei degli atomi del campione: l'interazione coulombiana comporta infatti una deviazione dalla loro traiettoria originale sino ad essere diffusi in direzione opposta rispetto a quella iniziale. Essi provengono da un ampio volume del campione e la loro intensità consente di distinguere fasi differenti: il numero di elettroni retrodiffusi è infatti proporzionale al numero atomico degli atomi con cui interagiscono. Di conseguenza fasi con Z maggiore appaiono più chiare mentre fasi con Z inferiore più scure. Vengono rilevati da un detector a semiconduttore costituito da una giunzione p n.
- 2) Gli elettroni secondari hanno energia compresa tra 0 e 50 eV in quanto derivanti dall'interazione anaelastica tra fascio elettronico e campione: gli elettroni primari possono infatti collidere con gli elettroni del campione, trasferendo loro energia e scalzandoli. Sono elettroni superficiali (da una profondità massima di 10 nm) e consentono di ottenere informazioni legate alla morfologia del campione.
- 3) I raggi X caratteristici vengono emessi dal campione in seguito all'emissione di un elettrone secondario: elettroni appartenenti a livelli energetici maggiori possono infatti occupare il livello inferiore dell'elettrone scalzato, rilasciando energia durante la transizione in forma di radiazione X. La lunghezza d'onda della radiazione è strettamente legata all'elemento chimico che l'ha generata: l'analisi dello spettro dei raggi X consente quindi di identificare gli elementi che costituiscono il campione e la loro abbondanza relativa. Vengono rilevati da un EDS Energy Dispersive X-Ray Spectrometry, un monocristallo di silicio o germanio drogato con litio.

L'analisi SEM viene condotta in presenza di vuoto $(10^{-4} \div 10^{-7} \text{ torr nel SEM}, 10^{-9} \div 10^{-10} \text{ nel FESEM})$ per minimizzare le interazioni del fascio elettronico e la sua dispersione. È necessario, inoltre, che il campione sia conduttivo o che sia stato metallizzato in modo che non vi sia accumulo di cariche elettrostatiche sulla superficie e disturbo del segnale.

In questo lavoro di tesi sono stati utilizzati il SEM Zeiss EVO interfacciato con EDS Oxford Aztec del CRF e il FESEM Zeiss Merlin interfacciato con EDS Oxford INCA del Politecnico di Torino. I due microscopi elettronici a scansione sono stati impiegati per l'analisi morfologica e composizionale sia delle polveri vergini che per l'analisi microstrutturale dei campioni nelle condizioni as built e post trattamento termico.

3.7 XRD – Diffrazione dei raggi X

La diffrazione dei raggi X è un'analisi non distruttiva che consente di identificare e quantificare le fasi cristalline presenti all'interno del materiale analizzato. La tecnica è stata impiegata sia per l'analisi delle polveri che del materiale processato mediante tecnologia RAM allo scopo di identificare i reagenti e i prodotti di reazione e comprendere il meccanismo di reazione.

In Figura 3.6 è possibile osservare la raffigurazione schematica di un diffrattometro. La sorgente di raggi X è costituita da un catodo (generalmente un filamento di tungsteno) che viene riscaldato e, per effetto termoionico, emette elettroni che vengono accelerati verso l'anodo tramite l'applicazione di una differenza di potenziale. Si ha emissione di raggi X se gli elettroni termoemessi hanno energia sufficiente a scalzare elettroni di core degli atomi dell'anodo: gli elettroni in livelli superiori possono quindi ricadere in livelli energetici inferiori, emettendo radiazioni X di lunghezza d'onda caratteristica. I raggi X emessi vengono successivamente filtrati e collimati, in modo tale da ottenere un fascio monocromatico.



Figura 3.7 Raffigurazione schematica di un difrattometro a raggi X. [67]

L'analisi XRD sfrutta il principio della diffrazione: i raggi X hanno infatti una lunghezza d'onda confrontabile con le distanze interplanari nei solidi cristallini per cui, dall'interazione tra fascio e campione, possono prodursi dei picchi di diffrazione. Si verifica diffrazione se i raggi riflessi interferiscono costruttivamente, generando un fascio rinforzato e un picco di diffrazione, e ciò accade se la legge di Bragg – riportata in Equazione 3.1 – viene rispettata.

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

In cui:

- n: ordine di diffrazione, numero intero;
- λ : lunghezza d'onda del fascio di raggi X incidente;
- d: distanza interplanare tra due piani cristallini consecutivi e indici di Miller assegnati;
- Θ : angolo di diffrazione.

Il rilevatore di raggi X consente quindi di determinare l'intensità del fascio diffratto in funzione dell'angolo di diffrazione 20: il campione viene scansionato in un range di 20 e se ne identificano le direzioni di diffrazione, indicati come picchi di diffrazione nel corrispettivo difrattogramma. Ogni composto cristallino ha un proprio pattern di diffrazione caratteristico, registrato in apposite banche dati: confrontando il difrattogramma del campione con gli spettri presenti nelle banche dati è possibile identificare le fasi cristalline presenti nel campione.

L'analisi XRD è stata svolta presso il Politecnico di Torino con un difrattometro Panalytical X'PERT PRO PW3040/60 con radiazione Cu K α a 40 kV e 40 mA. L'analisi della polvere vergine è stata eseguita in un range di 2 Θ da 10° a 110° con step size di 0,013°. L'analisi del materiale densificato è stata condotta su due sezioni dello spessore di circa 5 mm, ricavate tagliando i campioni cubici lungo la direzione parallela e perpendicolare rispetto alla direzione di crescita; il programma utilizzato prevede la scansione in un range 2 theta da 20° a 110° impostando uno step size di 0,013°.

3.8 XRF – Fluorescenza dei raggi X

La spettrofotometria XRF è un'analisi non distruttiva di tipo composizionale semiquantitativa, basata sulla fluorescenza di raggi X. Un atomo esposto ad una radiazione elettromagnetica ad alta energia – come i raggi gamma – può manifestare effetto fotoelettrico, con estrazione di un suo elettrone e formazione di una lacuna. L'atomo può tornare ad una configurazione elettronica di equilibrio se un elettrone in un livello energetico maggiore sostituisce l'elettrone estratto, ricadendo in un livello energetico inferiore ed emettendo un fotone – la cui energia è pari alla differenza di energia dei livelli coinvolti nella transizione. In Figura 3.7 è possibile osservare la raffigurazione schematica del fenomeno.



Figura 3.8 Principio della fluorescenza di raggi X. [68]

Ogni elemento chimico emette delle proprie radiazioni di fluorescenza (dipendentemente dalla quantizzazione energetica dei livelli e dalle transizioni permesse dalle regole di selezione della meccanica quantistica) e ha un proprio spettro caratteristico che consente di identificarlo e distinguerlo dagli altri elementi chimici.

L'analisi XRF prevede la generazione di un fascio primario di raggi X per mezzo di un tubo radiogeno o di sorgenti radioisotopiche, con energia tale da indurre il fenomeno di fluorescenza. Il fascio viene collimato e indirizzato verso il campione in modo che vi sia interazione ed emissione di raggi X secondari. Il fascio secondario viene quindi rilevato dal detector e scisso nei singoli componenti che permettono, attraverso la loro elaborazione, di determinare gli elementi chimici che costituiscono il campione. La scomposizione del fascio può essere effettuata:

- Con cristalli monocromatori nel Waveleght Dispersive XRF (WD XRF): la variazione dell'angolo di incidenza tra fascio e cristallo consente di filtrare le singole lunghezze d'onda per dispersione geometrica. Garantisce maggior risoluzione spettrale e precisione ma con tempi di analisi più lunghi.
- Con un detector a stato solido (generalmente un semiconduttore) nell'Energy Dispersive XRF (ED XRF): il detector è in grado di convertire i fotoni X a diversa energia in differenti impulsi elettrici.

L'analisi XRF non consente tuttavia di determinare la presenza e la quantità di elementi leggeri (Z < 11): gli spettri di fluorescenza di questi elementi presentano infatti bande spettrali molto vicine che rendono difficoltosa la corretta identificazione dell'elemento chimico.

L'analisi XRF è stata eseguita presso i laboratori del CRF utilizzando lo strumento Panalytical AXIOS WDXRF (rappresentato in Figura 3.9) sia sulla polvere vergine che sui provini, per determinare la composizione chimica del materiale e studiarne il meccanismo di reazione.



Figura 3.9 Panalytical AXIOS WDXRF [69].

3.9 ICP-AES – Spettroscopia di emissione atomica al plasma induttivamente accoppiato

La spettroscopia di emissione atomica al plasma induttivamente accoppiato (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, ICP AES) – detta anche spettroscopia di emissione ottica (Optical Emission Spectroscopy, ICP OES) – è una tecnica di analisi distruttiva di tipo composizionale quantitativa. L'analisi sfrutta il principio di eccitazione atomica: gli elettroni di un atomo, in seguito all'assorbimento di una radiazione elettromagnetica, vengono eccitati e passano ad un livello energetico superiore (nel rispetto delle regole di selezione): quando gli elettroni ritornano allo stato fondamentale, emettono energia restituendo uno spettro caratteristico dell'atomo a cui appartengono. L'analisi degli spettri permette quindi di identificare e quantificare (con elevata precisione e sensibilità) gli elementi chimici che costituiscono il campione.

L'analisi è distruttiva in quanto è necessario preparare il campione in soluzione: nel caso di prodotti massivi, questi vengono frantumati in polvere e disciolti in acido per favorirne la dissoluzione. La soluzione viene quindi introdotta, per mezzo di una pompa peristaltica, in un nebulizzatore analitico, dove viene trasformata in aerosol e trasportata al plasma che ne causa l'eccitazione degli atomi.

Il plasma viene generato nell'ICP, costituito da tre tubi concentrici in quarzo e rivestiti da una bobina: una sorgente di radiofrequenze genera il segnale, trasportato nella bobina, in modo tale da indurre un campo elettromagnetico sufficientemente intenso da ionizzare l'argon che fluisce all'interno dei tubi di quarzo e generare il plasma (con una temperatura di circa 7000 K).

L'aerosol di campione interagisce con il plasma: dopo la scissione in singoli atomi, questi vengono ripetutamente eccitati ed emettono radiazioni caratteristiche. La radiazione totale, data dalla somma dei contributi dei diversi atomi, viene quindi deviata verso lo spettrometro ottico: la radiazione viene scissa nelle diverse lunghezze d'onda e analizzata per l'identificazione e quantificazione delle specie chimiche che costituiscono il campione.

L'analisi AES è stata condotta presso i laboratori del CRF con un OES Quantometro ARL3460 e ICP Varian 720-ES, rappresentati in Figura 3.10. L'analisi AES (ad arco elettrico come sorgente di ionizzazione) è stata impiegata per l'identificazione degli elementi costituenti del materiale, mentre l'ICP-AES è stata utilizzata per la quantificazione del titanio dissolvendo il campione in una soluzione

di HCl e HNO₃. L'analisi composizionale è stata eseguita sui soli campioni massivi: non è stato possibile analizzare la polvere in quanto reattiva a contatto con acqua.



Figura 3.10 Rappresentazione di (a) OES Quantometro ARL 3460 e (b) ICP Varian 720-ES [70] [71].

3.10 Caratterizzazione della polvere

Una prima parte del lavoro sperimentale è stato dedicato alla caratterizzazione della polvere per valutarne l'idoneità per il processo SLM e indagare il meccanismo di reazione, identificandone i reagenti.

La polvere è stata quindi osservata utilizzando sia il microscopio ottico che il SEM per osservarne la morfologia, valutare la presenza di porosità interna e valutarne la granulometria mediante analisi delle immagini. Attraverso analisi XRF e XRD è stato possibile determinare la composizione chimica della polvere e le fasi presenti. Sono stati valutati, infine, la scorrevolezza della polvere e la sua tap density.

3.10.1 Granulometria con analisi di immagine

La curva granulometrica della polvere è stata realizzata a partire dall'analisi di varie immagini SEM che sono state elaborate utilizzando ImageJ, un software di *Image Processing*.

La polvere è stata fissata su portacampioni compatibili con il Sem mediante un nastro conduttivo; le immagini SEM sono state raccolte con ingrandimento 750X e utilizzando una working distance (WD) di 2,2 mm; la scelta di tali parametri è stata subordinata all'ottenimento di immagini che permettessero di osservare sia la frazione fine che grossolana della polvere.

Con il software ImageJ è stato infine possibile misurare manualmente le dimensioni dei grani di polvere. La curva granulometrica è stata realizzata su un campione di 455 misure effettuate su quattro diverse immagini, ottenute utilizzando un FESEM Zeiss Merlin dotato di sensore InLens del Politecnico di Torino.

3.10.2 Prove di scorrevolezza

La scorrevolezza (o flowability) della polvere è stata valutata con la prova Hall (normative ASTM B213 – 20 [72]) e la prova Carney (ASTM B964 – 16 [73]) per mezzo dei corrispettivi flussimetri, recipienti conici con un foro sulla base (con diametri pari a 2,54 mm e 5,08 mm rispettivamente). La prova, in entrambi i casi, consiste nel cronometrare il tempo in cui una massa standard di materiale (50 g) scorre attraverso il flussometro, raffigurato in Figura 3.8.



Figura 3.11 Raffigurazione del flussometro. [74]

La polvere è stata inizialmente testata con la prova Hall, più severa a causa del foro di dimensione ridotta. Si inseriscono 50 g di polvere all'interno del recipiente mentre il foro alla base è mantenuto chiuso manualmente in modo da impedire la fuoriuscita della polvere stessa. Se una volta lasciato libero il foro, la polvere non scorre, è consentito colpire lateralmente il flussometro una volta; se nonostante l'impulso non vi è flusso di polvere la prova risulta non superata. In seguito al fallimento della prova Hall si può eseguire la prova Carney, in cui si utilizza un flussometro con un foro di diametro maggiore, procedendo nel modo precedentemente descritto.

3.10.3 Tap Density

La tap density consente di valutare la capacità della polvere di compattarsi in un layer denso; la prova consente inoltre di determinare (assieme alla densità apparente) il rapporto di Hausner (HR) e il Compressivity Index (CI), parametri con i quali è possibile valutare la flowability della polvere.

La densità apparente (ρ_A) dipende dalla capacità delle particelle di polvere di scorrere reciprocamente e occupare l'intero volume a disposizione. È stata misurata riempiendo completamente un contenitore cilindrico in acciaio inossidabile con un volume di 25 cm³. La densità apparente può essere quindi calcolata utilizzando l'Equazione 3.2.

$$\rho_A = \frac{m}{v} \text{ (Eq. 3.2)}$$

Con:

- m: massa della polvere non compattata;
- V: volume del cilindro.

La tap density (ρ_T) è invece la densità misurata dopo aver compattato meccanicamente la polvere; per questo risulta maggiore di ρ_A . Il cilindro, riempito di polvere, è stato sottoposto a vibrazioni meccaniche per permettere alla polvere stessa di compattarsi: in seguito alla compattazione il livello della polvere nel cilindro diminuisce. Il cilindro viene nuovamente riempito e sottoposto a vibrazioni meccaniche, ripetendo i passaggi finché la polvere non raggiunge la massima compattazione possibile (e il suo livello non varia). La tap density è stata calcolata mediante l'Equazione 3.3.

$$\rho_T = \frac{m_C}{V} (\text{Eq. 3.3})$$

Con:

- m_C: massa della polvere compattata;
- V: volume del cilindro.

Conoscendo la densità apparente e la tap density è stato possibile calcolare HR e CI, parametri che consentono di effettuare valutazioni sulla scorrevolezza della polvere, sull'attrito particellare e, quindi,

sul comportamento della polvere nelle fasi di deposizione dei layer durante il processo SLM. L'HR e il CI sono stati calcolati rispettivamente mediante le Equazioni 3.4 e 3.5 secondo la normativa ASTM D7481-18 [75].

$$HR = \frac{\rho_T}{\rho_A} (\text{Eq. 3.4})$$
$$CI (\%) = \frac{(\rho_T - \rho_A)}{\rho_T} \cdot 100 (\text{Eq. 3.5})$$

In Tabella 3.3 è riportata la correlazione tra la flowability della polvere e i parametri calcolati.

FLOW CHARACTER	HAUSNER RATIO (HR)	COMPRESSIVITY INDEX (CI)
Excellent/Very free flow	1.00-1.11	≤ 10
Good/Free Flow	1.12-1.18	11 ÷ 15
Fair	1.19-1.25	16 ÷ 20
Passable	1.26-1.34	21 ÷ 25
Poor/Cohesive	1.35-1.45	26÷31
Very poor/Very cohesive	1.46-1.59	32 ÷ 37
Very, very poor/Approx, no flow	> 1.60	> 38

Tabella 3.3 Relazione tra scorrevolezza, rapporto di Hausner e indice di compressibilità.

Le prove per la misura della densità apparente, tap density, rapporto di Hausner e indice di compressibilità sono state eseguite presso i laboratori del Politecnico di Torino.

3.11 Caratterizzazione dei provini

La seconda parte del lavoro sperimentale è stata dedicata alla caratterizzazione del materiale processato, sia nella condizione as built che in seguito a trattamento termico.

Diversi provini del materiale as built sono stati sezionati, lucidati e osservati al microscopio ottico e al SEM per studiare la microstruttura, la presenza di difetti (per individuare criticità nel processo); è stata inoltre valutata l'evoluzione microstrutturale del materiale in seguito al trattamento termico T6. È stata eseguita un'analisi XRD su alcune sezioni del materiale as built allo scopo di valutare le fasi cristalline presenti e studiare quindi la reazione di sintesi della fase di rinforzo attraverso la determinazione dei suoi prodotti.

I provini cubici sono stati utilizzati per determinare la densità del materiale processato e quantificarne la porosità con il metodo di Archimede. Gli stessi sono stati utilizzati per valutare la finitura superficiale e la durezza del materiale as built.

I provini cilindrici (per metà trattati termicamente) sono stati torniti per ottenere provini a osso di cane; questi ultimi, assieme ai provini già realizzati con tale geometria mediante SLM, sono stati sottoposti a prova di trazione. È stato quindi possibile correlare le proprietà meccaniche alla direzione di crescita, alla finitura superficiale e al trattamento termico.

3.11.1 Bilancia idrostatica

La bilancia di Archimede o bilancia idrostatica è un'apparecchiatura che consente di determinare la densità del materiale, oltre che la sua densità relativa e la frazione di porosità, sia aperta che chiusa. È la procedura standard suggerita per la determinazione della densità di pezzi prodotti per SLM secondo la normativa ASTM B311 – 17 [76].

L'apparato sperimentale è raffigurato in Figura 3.9 ed è costituito da una bilancia analitica, un beaker con base sopraelevata (in modo tale che non poggi sul piatto), il piatto della bilancia e il suo supporto. Ai fini della prova è necessario utilizzare un liquido di densità nota, come acqua distillata o deionizzata.



Figura 3.12 Apparato sperimentale per la determinazione della densità [76].

La prova consiste nel misurare la massa dei campioni in tre diverse condizioni:

- In aria, posizionando il provino sul piatto principale della bilancia;
- Nel liquido, posizionando il provino sul piatto immerso nel liquido; è importante che il provino sia completamente immerso;
- Bagnato: sul provino, dopo essere stato immerso nel liquido, viene passato un panno umido per eliminare il liquido in eccesso e trattenere sul campione il liquido intrappolato per capillarità nelle porosità aperte.

Per ogni campione è stato quindi possibile quantificare diverse proprietà. La densità di Archimede (ρ_{Arc}), derivata attraverso l'omonimo principio fisico, è stata calcolata mediante l'Equazione 3.6.

$$\rho_{Arc} = \frac{\rho_{water} \cdot W_{air}}{W_{air} - W_{water}}$$
(Eq. 3.6)

Con:

- ρ_{Arc}: densità di Archimede;
- ρ_{water}: densità dell'acqua distillata a 25°C (temperatura a cui è stata condotta la prova);
- W_{air}: peso del provino in aria;
- W_{water}: peso del provino in acqua.

La densità geometrica (ρ_{geom}), calcolata in modo analogo alla densità di Archimede, permette di considerare la geometria ideale del campione e, di conseguenza, calcolare la frazione di porosità aperta; è stata calcolata utilizzando l'Equazione 3.7.

$$\rho_{geom} = \frac{\rho_{water} \cdot W_{air}}{W_{dried} - W_{water}} (\text{Eq. 3.7})$$

Con:

- ρ_{geom}: densità geometrica;
- W_{dried}: peso del provino bagnato e privato del liquido in eccesso.

Conoscendo la densità teorica del materiale processato per SLM (ρ_{th}) è stato quindi possibile calcolare le frazioni di porosità aperta (Eq. 3.8), chiusa (Eq. 3.9) e totale (Eq. 3.10) e la densità relativa (Eq. 3.11) dei campioni processati. Di seguito vengono riportate le equazioni utilizzate per il calcolo di queste grandezze.

$$V_{P,o}(\%) = \frac{\rho_{Arch} - \rho_{geom}}{\rho_{Arc}} \cdot 100 \text{ (Eq. 3.8)}$$
$$V_{P,c}(\%) = \rho_{geom} \cdot \left(\frac{1}{\rho_{Arch}} - \frac{1}{\rho_{th}}\right) \cdot 100 \text{ (Eq. 3.9)}$$
$$V_{P}(\%) = \frac{\rho_{th} - \rho_{geom}}{\rho_{th}} \cdot 100 \text{ (Eq. 3.10)}$$
$$\rho_{rel}(\%) = \frac{\rho_{Arch}}{\rho_{th}} \cdot 100 \text{ (Eq. 3.11)}$$

Dove:

- V_{P,o}: frazione di porosità aperta;
- V_{P,c}: frazione di porosità chiusa;
- V_P: frazione di porosità;
- P_{rel}: densità relativa.

La prova di Archimede è stata eseguita presso i laboratori del Politecnico di Torino: la prova è stata condotta su tre campioni cubici, ciascuno pesato 4 volte in ogni condizione (in aria, in acqua e saturo). La prova è stata condotta utilizzando acqua distillata in un ambiente a temperatura controllata e in assenza di vibrazioni, che potrebbero compromettere la precisione delle misure della bilancia analitica.

3.11.2 Profilometro

Per una completa caratterizzazione del materiale as built, è stata indagata anche la finitura superficiale: è stato utilizzato un profilometro per la ricostruzione tridimensionale delle superfici (superiore e laterale) di un provino cubico e la determinazione della sua rugosità superficiale. La finitura superficiale è infatti una delle maggiori criticità dei processi SLM e la valutazione della rugosità del materiale nella condizione as built consente di decidere se il prodotto stampato è idoneo all'uso in condizioni as built o se siano necessarie lavorazioni all'utensile.

I parametri estrapolati dalla prova sono:

- 1) Ra: media aritmetica delle deviazioni del profilo dalla linea mediana centrale, ottenuta con il metodo dei minimi quadrati;
- 2) Rz: differenza media tra le distanze dei 5 picchi più alti e delle 5 valli più basse all'interno di un tratto laterale definito.

L'analisi di texturing superficiale è stata eseguita presso i laboratori del CRF con un profilometro confocale LEICA DCM8 e obiettivo 20X, raffigurato in Figura 3.10.



Figura 3.13 Profilometro confocale LEICA DCM8 [77].

Il profilometro confocale è un microscopio ottico in grado di eliminare la luce diffusa dai piani fuori fuoco, garantendo elevata risoluzione spaziale (inferiore al nanometro). Il fascio di luce viene indirizzato dalla sorgente verso un *pinhole* necessario per garantire uno *spot size* ridotto; successivamente viene

focalizzato da un collettore e indirizzato sul campione. La luce riflessa viene poi rilevata dall'obiettivo e focalizzata sul *pinhole* di rivelazione: quest'ultimo è confocale a quello di illuminazione e garantisce l'eliminazione della luce diffusa. La luce viene infine raccolta dal rivelatore d'immagine che converte l'intensità luminosa (proporzionale alla distanza percorsa dal fascio di luce sino al campione) in un segnale elettrico. I segnali vengono elaborati per la ricostruzione della superficie.

Il profilometro impiegato lavora in *single-beam scanning*: si utilizza un singolo fascio di illuminazione che viene movimentato attraverso un sistema di specchi per scansionare l'area analizzata. La scansione richiede tempi lunghi proporzionali alle dimensioni dell'area analizzata: la regione superficiale viene suddivisa in settori, a loro volta suddivisi in sottosettori corrispondenti alle analisi puntuali. L'analisi procede per singoli settori, analizzando i sottosettori riga per riga e ricostruendo progressivamente la sezione di superficie.

3.11.3 Preparazione dei campioni

Per l'osservazione del materiale al microscopio ottico, al SEM e per l'analisi XRD è stato necessario preparare opportunamente i provini (sia as built che trattati termicamente). Sono state ricavate delle sezioni dei diversi provini utilizzando una troncatrice REMET TR 100S (rappresentata in Figura 3.11) dotata di lama diamantata.



Figura 3.14 Troncatrice REMET TR 100S [78].

Le sezioni ricavate sono state successivamente inglobate a caldo con resina acrilica con un'inglobatrice REMET IPA 30 (rappresentata in Figura 3.12) per agevolare le operazioni di lucidatura e attacco chimico e, infine, disinglobate meccanicamente per permetterne l'osservazione al SEM e l'analisi XRD.



Figura 3.15 Inglobatrice REMET IPA 30 Specificata fonte non valida.

3.11.3.1 Lucidatura

La lucidatura dei campioni è stata eseguita presso i laboratori del Politecnico di Torino utilizzando una lappatrice Mecatech 234, osservabile in Figura 3.13.



Figura 3.16 Lappatrice Mecatech 234 [79].

La lucidatura delle sezioni inglobate è stata eseguita manualmente per ottenere una lucidatura a specchio, indispensabile per l'osservazione del campione al SEM e al microscopio ottico. La procedura utilizzata prevede l'uso di:

- carte abrasive di SiC di grana 800 e 1200, in presenza d'acqua per eliminare prodotti dall'abrasione. Le carte abrasive sono state utilizzate per 1 – 2 minuti e con una pressione non elevata: la lucidatura per tempi lunghi o con pressioni elevate causa, infatti, lo scalzamento della fase ceramica e la conseguente abrasione non uniforme della superficie, danneggiandola;
- 2) panno con pasta diamantata da 1 μ m in presenza di un lubrificante a base acquosa, per un tempo di 15 20 minuti.

3.11.3.2 Attacco chimico

Su alcuni campioni è stato infine eseguito un attacco chimico per evidenziare la microstruttura del materiale (sia as built che trattato termicamente) e osservare *melt pools*, tracce di scansione, fase di rinforzo e grana cristallina.

L'attacco chimico è stato eseguito sui campioni lucidati utilizzando il reagente di Kroll, la cui composizione è riportata in Tabella 3.4. per diversi tempi di esposizione (5s, 10s, 15s e 30s). L'attacco è stato condotto a temperatura ambiente, immergendo i campioni nell'acido per 30 s. Al termine del tempo l'attacco è stato arrestato immergendo i campioni in acqua distillata, infine lavati con acqua e asciugati con aria compressa.

REAGENTE DI KROLL			
Componente Frazione in volume (%)			
HNO ₃	5		
HF	2		
H ₂ O	93		

Tabella 3.4 Composizione del reagente di Kroll.

3.11.4 Prove di trazione

Le prove di trazione sono state eseguite presso i laboratori del CRF e sono stati eseguiti su un totale di 48 provini, ripartiti nel seguente modo:

- Campioni gruppo A: 16 provini con geometria ad osso di cane con orientazione z, as built;
- Campioni gruppo B: 16 provini cilindrici (8 con orientazione z e 8 con orientazione xy), as built;

Campioni gruppo C: 16 provini cilindrici (8 con orientazione z e 8 con orientazione xy), trattati termicamente. I cilindri sono stati sottoposti a tornitura per ricavarne la geometria ad osso di cane e sottoporli a prova di trazione.

I test di trazione sono prove distruttive eseguiti su provini con geometria normata applicando un carico uniassiale. Permettono di estrapolare alcune delle principali proprietà meccaniche del materiale, quali:

- Modulo elastico E;
- Carico di snervamento R_{0.2};
- Carico di rottura R_m;
- Allungamento a rottura A_r.

I test sono stati eseguiti secondo la normativa UNI EN ISO 6892-1. Sono stati condotti in controllo di velocità di deformazione (variando il carico applicato in modo che la velocità di deformazione rimanga costante) con $\dot{\varepsilon} = 0.00025 \, s^{-1}$, a temperatura ambiente e utilizzando dei provini ad osso di cane a sezione circolare. Mentre per i cilindri torniti è stato scelto di filettare le teste (in modo da facilitare l'ancoraggio alla macchina), per i campioni del gruppo A è stata mantenuta la geometria as built; i disegni delle due tipologie di provini sono riportate in Figura 3.14 e 3.15 rispettivamente. Mentre la cella di carico permettere di conoscere la forza applicata al provino istante per istante, l'estensimetro applicato al provino ne misura l'allungamento.



Figura 3.17 Geometria dei provini ad osso di cane dei gruppi B e CSpecificata fonte non valida.



Figura 3.18 Geometria dei provini ad osso di cane del gruppo A Specificata fonte non valida.

Le prove sono state condotte con una macchina Zwick 1474 ed estensometro Zwick MAKRO8501. La macchina, successivamente alla frattura del provino, fornisce la curva sforzo – deformazione da cui possono essere estrapolate le proprietà del materiale precedentemente citate.

3.11.5 Prove di durezza Brinell

Il materiale è stato sottoposto a prove di durezza Brinell sia in condizioni as built che in seguito a trattamento termico. La durezza misura la resistenza del materiale alla deformazione plastica permanente e viene valutata tramite prove di indentazione: un penetratore (di materiale e geometria dipendente dal tipo di prova eseguito) viene compresso sulla superficie del campione sino a realizzare un'impronta. Il penetratore viene quindi rimosso e si calcola il valore di durezza sulla base dell'area dell'impronta o della sua profondità. È una prova non distruttiva (le dimensioni dell'impronta sono ridotte); è impiegata per il controllo qualità e consente di valutare qualitativamente la resistenza meccanica del materiale grazie all'esistenza di relazioni empiriche tra queste due grandezze.

Esistono diversi tipi di prove di durezza (Brinell, Vickers, Rockwell) che si differenziano per geometria e materiale dell'indentatore e per il modo con cui si valuta la durezza. In questo lavoro di tesi si è scelto di ricorrere a prove di durezza Brinell utilizzando un penetratore sferico in carburo di tungsteno con un diametro di 10 mm. Le prove sono state eseguite presso i laboratori del CRF con un durometro EMCO TEST M5U030, applicando un carico di 62,5 kg per 10 s. La prova è stata eseguita su due provini cubici, sgrossati con una carta abrasiva di SiC a grana 600 per garantire il parallelismo tra le facce. Per ciascuno dei provini sono state effettuate 6 misure, 3 su una superficie perpendicolare alla direzione di crescita z e 3 su una superficie parallela.

Il calcolo della durezza deriva dalla superficie dell'impronta, raffigurata in Figura 3.16. Il diametro dell'impronta viene misurato su due diagonali perpendicolari, ottenendo d_1 e d_2 e calcolandone il valore medio d (Equazione 3.12).



Figura 3.19 Raffigurazione schematica della prova di durezza Brinell [80].

La conoscenza di d consente di ricavare il corrispondente valore di durezza da tabelle di conversione. In alternativa è possibile calcolare il valore di durezza HBW con l'equazione 3.13.

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} (\text{Eq. 3.12})$$
$$HBW = \frac{2F}{\pi D (D - \sqrt{D^2 - d^2}} (\text{Eq. 3.13})$$

Con:

- HBW: durezza Brinell;
- F: carico applicato in Kg;
- D: diametro penetratore;
- d: media dei diametri dell'impronta.

Capitolo IV: Risultati sperimentali

Nel seguente capitolo si presentano e discutono i risultati derivati dalla caratterizzazione meccanica e microstrutturale della lega 6061-RAM2. Il capitolo si compone di due parti: la prima è dedicata alla caratterizzazione della polvere, mentre nella seconda parte sono stati discussi i risultati derivanti dalle analisi meccaniche e microstrutturali a cui sono stati sottoposti i provini massivi.

4.1 Caratterizzazione della polvere 6061 RAM2

La lega 6061-RAM2 è un materiale per SLM disponibile sul mercato solo da pochi anni e la letteratura scientifica è carente di informazioni al riguardo; tuttavia, la conoscenza delle proprietà della polvere quali la sua morfologia, granulometria e scorrevolezza sono di significativa importanza per il processo SLM in quanto hanno un impatto significativo sulle proprietà del materiale processato.

Le analisi condotte sulla polvere sono finalizzate ad offrire una visione globale delle sue proprietà, sia per valutarne la conformità al processo SLM che per comprendere il meccanismo di reazione che porta alla sintesi del materiale composito (attraverso l'identificazione dei reagenti precursori).

La polvere è stata sottoposta ad analisi XRD per l'identificazione delle fasi cristalline presenti. La caratterizzazione morfologica è stata condotta osservando la polvere al microscopio ottico e al SEM. Il microscopio ottico è stato impiegato per una prima valutazione della morfologia della polvere (basandosi sull'analisi di immagini a bassi ingrandimenti) e per l'osservazione delle sezioni delle particelle lucidate, al fine di ricercare eventuale porosità chiusa. Il SEM – EDS è stato invece utilizzato per uno studio della morfologia a maggiori ingrandimenti e per effettuare analisi chimiche puntuali, volte a confermare i risultati emersi dalle analisi XRD. Il SEM è stato inoltre utilizzato per acquisire immagini della polvere utilizzate per creare la curva granulometrica, con l'ausilio del software di analisi di immagine *Image J*.

È stata, infine, valutata la scorrevolezza della polvere (proprietà fondamentale per la deposizione di un *layer* compatto e di spessore omogeneo) attraverso prove di scorrevolezza (prova Hall e Carney) e la determinazione del rapporto di Hausner e dell'indice di compressibilità (con la prova di tap density).

4.1.1 Caratterizzazione micrografica, morfologica e composizionale

In Figura 4.1 è possibile osservare la sezione delle particelle osservate al microscopio ottico. La polvere è stata inserita in una pipetta Pasteur opportunamente tagliata in modo tale da ottenere un contenitore per la polvere: il supporto è stato quindi inglobato a freddo con resina epossidica e, in seguito all'indurimento della resina, lucidato per osservare la sezione interna delle particelle.



Figura 4.1 Polvere lucidata osservata al microscopio ottico ad un ingrandimento di 200X.

Dall'immagine al microscopio ottico si può osservare come la porosità interna delle particelle sia ridotta (sia da un punto di vista dimensionale che quantitativo) e non rappresenti una criticità per l'ottenimento di pezzi densi al termine del processo SLM. Nella micrografia si possono inoltre distinguere due diverse tipologie di particelle, di colore rispettivamente più chiaro e più scuro. La distinzione tra le due particelle diventa evidente a maggiori ingrandimenti, com'è possibile osservare in Figura 4.2.



Figura 4.2 Polvere lucidata ad ingrandimento 1000X: è possibile distinguere le particelle di tipologia A e B.

Nella micrografia ad ingrandimento 1000X si possono distinguere chiaramente le due componenti della polvere:

 a) La tipologia A di colore grigio chiaro e con bordo irregolare; tali particelle presentano una morfologia tendenzialmente sferica (varie particelle presentano irregolarità) e dimensioni mediamente maggiori rispetto alle particelle della tipologia B. b) La tipologia B di colore grigio scuro, forma sferica e bordo liscio e regolare; queste particelle presentano dimensioni inferiori alle particelle della tipologia A.

L'osservazione al SEM della polvere ha permesso di distinguere più chiaramente le tipologie di particelle precedentemente individuate e di identificarne una terza tipologia. In Figura 4.3 è possibile osservare le tre fasi che costituiscono la polvere.



Figura 4.3 Immagine al SEM delle diverse fasi che costituiscono la polvere.

In Figura 4.4, 4.5 e 4.6 sono riportati i risultati delle analisi EDS puntuali effettuate sulle tre tipologie di particelle (a, b e c rispettivamente).



Figura 4.4 Analisi EDS puntuale su particella di tipo A.



Figura 4.5 Analisi EDS puntuale su particella di tipo B.



Figura 4.6 Analisi EDS puntuale su particella di tipo C.

Alla luce dei risultati emersi dall'osservazione al SEM della polvere e delle analisi EDS (effettuate su più particelle e riscontrando ripetibilità nei risultati) si possono trarre le seguenti considerazioni.

Le particelle (a) corrispondono alle particelle di alluminio che costituiranno la matrice del materiale composito finale. Si presentano come particelle di morfologia prettamente sferica (sebbene siano presenti particelle con forma allungata o ovale) e con una superficie rugosa (come si può osservare in Figura 4.7a e 4.7b). Hanno dimensione compresa tra 8 e 70 µm e presentano satelliti sulla superficie. L'analisi EDS rileva presenza di Mg e Si che risulta coerente con la composizione standard della lega 6061 (appartenente alla serie 6000 delle leghe di alluminio da deformazione plastica, con Mg e Si principali elementi in lega). La presenza di O è stata rilevata sulla superficie di alcune particelle analizzate, ma in quantità poco significative: le particelle manifestano quindi una lieve ossidazione superficiale che non rappresenta una criticità per il processo SLM.

Le particelle (b) corrispondono a particelle di titanio: non essendo un elemento caratteristico della lega 6061, si può concludere che rappresenta un precursore della fase ceramica. Le particelle di Ti sono facilmente distinguibili dalle particelle di Al sia da un punto di vista morfologico che granulometrico: appaiono sferiche, con superficie liscia, dimensioni inferiori a quelle dell'Al (generalmente comprese tra 2 e 15 μ m) e con un minor numero di satelliti sulla superficie (come si può osservare in Figura 4.7c). L'analisi EDS effettuata su queste particelle ha rilevato presenza di Ti e, in piccola parte, di Al: è ragionevole supporre che il segnale dell'Al sia dovuto alle dimensioni dello *spot size* dell'analisi puntuale dell'EDS e all'interferenza, quindi, di particelle di Al nelle vicinanze.

Le particelle (c), infine, sono state rilevate solo con l'osservazione al SEM della polvere: il loro colore scuro ne ha impedito l'individuazione al microscopio ottico a causa dello sfondo scuro. Le particelle (c) presentano una morfologia differente dalle polveri di Al e Ti in quanto di forma poligonale. L'analisi EDS su queste particelle rivela la presenza di boro e una minima presenza di O: anche in questo caso, il segnale dell'O è imputabile alla presenza di particelle di Al adiacenti e alla loro lieve ossidazione superficiale. Si può concludere che le particelle di B siano il secondo precursore della fase ceramica.



Figura 4.7 Immagini al SEM ad alti ingrandimenti: (a) particelle di Al di forma allungata, (b) rugosità della superficie di una particella di Al e satelliti, (c) satelliti di particelle di Ti.

La morfologia delle polveri di Al e Ti è significativamente diversa, probabilmente a causa di un diverso processo di atomizzazione utilizzato per la loro produzione. La stessa azienda che commercializza la polvere, Elementum 3D, ha affermato che i diversi costituenti della polvere sono acquistati da diversi produttori: le polveri vengono quindi miscelati in un blend, in proporzioni stechiometriche e per garantire la corretta granulometria della polvere 6061-RAM2.

4.1.2 Caratterizzazione cristallografica

L'identificazione delle fasi cristalline che costituiscono la polvere è stata effettuata con analisi XRD, affinando la ricerca in maniera mirata con i risultati delle analisi EDS. Tali analisi hanno infatti rilevato la presenza di Ti nelle particelle sferiche più fini e la presenza di B nelle particelle poligonali. In Figura 4.1 è riportato lo spettro XRD della polvere, mentre lo spettro in Figura 4.2 è focalizzato sul segnale raccolto a basse intensità per evidenziare i picchi più deboli.



Figura 4.9 Focus dello spettro XRD della polvere su basse intensità.

I picchi dello spettro XRD della polvere possono essere attribuiti a tre fasi cristalline distinte: alluminio, titanio e carburo di boro. I risultati sono in accordo con quelli delle analisi chimiche: i picchi più intensi sono assegnati all'Al, in accordo con l'elevata percentuale di questo elemento riportate nella scheda tecnica del materiale [81]. Quest'ultima specifica, inoltre, che il materiale processato presenta solo il 2% di fase ceramica, per cui la debole intensità dei picchi assegnati a Ti e B_4C è giustificata da basse percentuali in peso.

L'assenza di C rilevato nelle analisi chimiche è infine giustificata dalle procedure sperimentali seguite. Per l'osservazione della polvere al SEM, infatti, essa è stata depositata su un dischetto di

materiale conduttivo per cui le percentuali di C rilevate dall'EDS non possono essere ritenute attendibili; l'analisi EDS inoltre non rileva accuratamente elementi leggeri quali C e B per cui questi dati sono solo qualitativamente, e non quantitativamente, validi.

4.1.3 Caratterizzazione granulometrica

L'osservazione al SEM delle polveri ha permesso di sviluppare la curva granulometrica della polvere. Per l'elaborazione della curva sono state utilizzate alcune immagini SEM ottenute ad un ingrandimento di 750X (una delle immagini utilizzate è riportata in Figura 4.8). La scelta di questi parametri è dettata dalla necessità di osservare sia le particelle più fini che quelle grossolane in modo che siano distinguibili (e misurabili) e che siano interamente catturate nell'immagine. La curva è stata ricavata da un campione di 455 particelle, le cui dimensioni sono state misurate con l'uso del software ImageJ.



Figura 4.10 Curva granulometrica della polvere 6061 RAM2

Si può subito notare come la distribuzione granulometrica della polvere non corrisponda ad una distribuzione normale: la presenza di due picchi (a circa 8,75 e 16,25 μ m) è giustificata dal fatto che la polvere utilizzata è costituita da tre diversi componenti, ciascuno con una propria granulometria. Il picco a 8 μ m, in particolar modo, è giustificato dalla presenza delle particelle di Ti, con dimensioni comprese tra 2 e 15 μ m, ovvero con dimensioni inferiori alle particelle di alluminio. Tale distribuzione, sebbene si discosti da quella normale e presenti più picchi, non può essere definita bimodale: le proporzioni dei componenti della polvere nel blend finale non sono confrontabili (il contenuto di Ti e B₄C è inferiore a quello di Al).

La polvere presenta, in generale, dimensioni ridotte rispetto ad altre polveri per SLM – ad esempio rispetto alle polveri EOS di AlSi10Mg, che hanno dimensioni comprese tra i 10 e i 100 μ m [82]. Le dimensioni inferiori delle particelle e una maggiore frazione di particelle fini potrebbe avere un ruolo nel miglioramento della rugosità superficiale del materiale processato (aspetto evidenziato dalla stessa azienda nella commercializzazione del nuovo materiale).

Si riportano, a titolo di completezza, la curva granulometrica cumulativa (in Figura 4.11) e i valori di D10, D50 e D90 da essa ricavati a confronto con i valori comunicati dall'azienda (in Tabella 4.1).



Figura 4.11 Curva granulometrica cumulativa della polvere.

	Misure sperimentali (µm)	Datasheet Elementum 3D (µm)
D10	7.6	12 – 28
D50	16.0	23-46
D90	31.6	34 - 58

Tabella 4.1 Distribuzione dimensionale delle particelle

I valori di D10, D50 e D90 confermano le osservazioni su una polvere più fine rispetto ad altre polveri per SLM. I risultati sperimentali sono inoltre inferiori ai dati dichiarati dall'azienda che commercializza la polvere, riscontrando dimensioni inferiori rispetto a quelle indicate nel *datasheet* (in particolar modo considerando i valori di D10 e D50).

4.1.4 Caratterizzazione della scorrevolezza e della tap density

La caratterizzazione della polvere è stata conclusa con la valutazione della sua scorrevolezza, proprietà della polvere determinante nel processo SLM. La scorrevolezza della polvere permette infatti di valutare la facilità con cui, durante il processo, si possono depositare degli strati di polvere compatti e di spessore omogeneo. Ciò è necessario affinché le proprietà meccaniche e la qualità metallurgica dei prodotti finali siano conformi e idonee al loro utilizzo: *layer* non compatti possono essere infatti sorgenti di porosità e causare problemi di delaminazione a causa del debole legame tra *layers*.

La valutazione della *flowability* della polvere, nel caso specifico della lega e della tecnologia studiata in questo lavoro di tesi, assume un significato ed un'importanza maggiore: la polvere di partenza è infatti costituita da tre componenti morfologicamente e dimensionalmente diversi e queste diversità possono costituire delle criticità in fase di deposizione della polvere. Le proprietà meccaniche di un materiale composito sono inoltre legate anche alla distribuzione e alla dispersione della fase ceramica: fenomeni

di segregazione o stratificazione possono, in questo senso, portare ad una penalizzazione delle proprietà finali del materiale.

La flowability della polvere è stata valutata con due diverse procedure sperimentali. La polvere è stata inizialmente testata con prova Hall e prova Carney, i cui risultati sono riportati in Tabella 4.2.

	Prova Hall	Prova Carney
Polvere A6061-RAM2	Fallita	$21.79 \pm 2.53 \text{ s}$

Tabella 4.2 Risultati delle prove di flowability.

La polvere è stata testata sia in condizioni di stoccaggio che in seguito ad un'operazione di omogeneizzazione meccanica, volta a valutare tendenza alla segregazione o stratificazione della polvere. I risultati delle prove nelle due condizioni non mostrano differenze: la miscelazione della polvere non influenza quindi la sua scorrevolezza. Alla luce di questa considerazione, in Tabella 4.3 sono riportati i valori medi dei diversi test eseguiti. Il test Hall non è stato superato, al contrario del test Carney con un tempo medio di 21,79 s per lo scorrimento di 50g di polvere.

La scorrevolezza della polvere è stata valutata mediante il rapporto di Hausner e l'indice di compressibilità, determinati con la densità apparente e la tap density. I risultati sono riportati in Tabella 4.3.

Tabella 4.3 Densità apparente, tap density, rapporto di Hausner e indice di compressibilità della polvere.

	Densità apparente (g/cm ³)	Tap density (g/cm ³)	Rapporto di Hausner (HR)	Indice di compressibilità (CI)
Polvere A6061-RAM2	$1.41 \pm 6 \cdot 10^{-5}$	1.65 ± 0.011	1.17	14.48

In Tabella 4.4 si riporta la correlazione tra flowability, HR e CI. Per la polvere di A6061-RAM2 sono stati stimati un HR pari a 1,17 e un CI pari a 14,48 che, secondo la correlazione riportata in seguito, indicano una buona scorrevolezza (sebbene i valori siano al limite tra scorrevolezza buona e giusta).

Comportamento allo scorrimento	HR	CI
Eccellente	1.00-1.11	≤ 10
Buono	1.12-1.18	11 ÷ 15
Giusto	1.19-1.25	16 ÷ 20
Accettabile	1.26-1.34	21 ÷ 25
Povero	1.35-1.45	26 ÷ 31
Molto povero	1.46-1.59	32 ÷ 37
Molto, molto povero	> 1.60	> 38

Tabella 4.4 Correlazione tra scorrevolezza della polvere, rapporto di Hausner e indice di compressibilità.

La buona scorrevolezza della polvere, determinata sulla base dei valori HR e CI, trova riscontro con il risultato ottenuto mediante prova Carney: sebbene con tempi lunghi, la polvere fluisca attraverso il foro del recipiente in modo fluido e continuo. È tuttavia necessario considerare che in alcuni tentativi è stato necessario innescare il flusso di polvere colpendo il flussometro; inoltre, i valori di HR e CI risultano al limite del range di buona scorrevolezza.

L'analisi morfologica e dimensionale della polvere ha effettivamente evidenziato alcune criticità che giustificano questo comportamento. Da un punto di vista morfologico la polvere non ha completamente forma sferica e liscia: le particelle di Al presentano infatti una superficie rugosa, satelliti e, in alcuni casi, forme arrotondate con rapporto di forma maggiore di 1; le particelle di B₄C, d'altro canto, hanno forma poligonale. Questi fattori morfologici, sebbene contribuiscano ad un maggior impacchettamento della polvere, aumentano l'attrito interparticellare e penalizzano la flowability.

Da un punto di vista dimensionale, invece, la curva granulometrica evidenza una frazione significativa di particelle fini costituita dalla polvere di Ti e dalle particelle più fini di Al. Dimensioni ridotte delle particelle portano a fenomeni di aggregazione che, allo stesso modo dell'attrito interparticellare, penalizzano la flowability.

Si può concludere che, nonostante presenti alcune criticità, la polvere manifesta una buona scorrevolezza e sia idonea ad essere utilizzare per il processo SLM.

4.2 Caratterizzazione dei provini 6061 RAM2

La caratterizzazione del materiale è stata completata valutando alcune proprietà del materiale processato.

I provini cubici sono stati analizzati mediante XRF e OES – ICP per valutarne la composizione chimica e verificare che il processo non abbia causato variazioni composizionali: elementi in lega bassofondenti, come il Mg, possono infatti evaporare se nel processo vengono impiegate alte densità di energia. Nel caso specifico del magnesio, inoltre, la vaporizzazione di questo elemento avrebbe ripercussioni sull'efficacia del trattamento termico: il trattamento T6 è infatti finalizzato alla precipitazione di Mg₂Si e la formazione dei precipitati sarebbe impedita dall'assenza di Mg. La tecnologia RAM inoltre induce una reazione esotermica nel sistema che potrebbe indurre questo fenomeno: per questo motivo (e nell'ottica di studiare e comprendere la tecnologia impiegata) si è voluto analizzare la composizione chimica del sistema per valutarne eventuali variazioni.

I cubi sono stati utilizzati anche per valutare la densità del materiale processato e la porosità (aperta e chiusa) con il metodo di Archimede.

Alcuni provini cubici sono stati invece tagliati per ricavarne sezioni parallele alla direzione di crescita (z) e al piano di stampa (xy). Le sezioni ricavate sono state lucidate, sottoposte ad analisi XRD

e osservate al microscopio ottico e al SEM per studiarne la microstruttura. Lo studio dell'evoluzione della microstruttura è stato invece condotto su sezioni ricavate da alcuni provini cilindrici (gli unici sottoposti a trattamento termico).

I restanti provini cubici sono stati prima analizzati al profilometro per elaborarne il texturing superficiale e quantificare la rugosità dei provini as built. Successivamente sono stati sottoposti a prove di durezza Brinell per quantificare la durezza del materiale as built.

I provini ad osso di cane e i provini cilindrici sono stati impiegati per la valutazione delle proprietà meccaniche del materiale. I tre gruppi di provini hanno permesso di studiare l'andamento delle proprietà meccaniche in funzione di rugosità superficiale, direzione di crescita e trattamento termico. Alcuni provini rappresentativi dei rispettivi gruppi sono stati tagliati per ricavarne la sezione e studiarne la microstruttura e se ne è osservata la superficie di frattura.

Dalle teste degli ossi di cane sono stati infine ricavati provini da sottoporre a prova di durezza Brinell.

4.2.1 Caratterizzazione composizionale

In Tabella 4.5 sono riportati i risultati delle analisi XRF e ICP-OES condotti su alcuni provini cubici.

Elemento	Analisi XRF (wt%)	Analisi ICP-OES (wt%)
Al	94,3	95,47
Mg	0,3	0,83
Si	0,6	0,63
Fe	0,1	0,11
Cu	0,4	0,29
Cr	0,1	0,09
Zn	Non rilevato	0,04
Mn	Non rilevato	0,04
Ti	4	2,5
Altri	0,2 tot	0,077 tot

Tabella 4.5 Analisi chimiche XRF e ICP-OES condotte su provini as built.

Da un punto di vista quantitativo, l'ICP-OES è un'analisi precisa in grado di rilevare sino a decine di ppb di un certo elemento chimico; l'analisi XRF, al contrario, è un'analisi semiquantitativa per cui le quantità rilevate sono meno precise. In entrambi i casi non è stato possibile rilevare né B né C a causa del basso numero atomico di questi elementi. Il confronto dei risultati porta a ritenere più affidabili e precisi i risultati dell'ICP-OES: la composizione rilevate risulta infatti conforme agli standard della lega 6061 (con un tenore di Mg maggiore di quello di Si).

4.2.2 Caratterizzazione cristallografica

Le sezioni ricavate dai provini cubici (sia in direzione z che xy) sono state sottoposte ad analisi XRD per determinare le fasi cristalline presenti nel materiale al termine del processo. In Figura 4.12 sono riportati gli spetti XRD integrali delle due sezioni analizzate.



Figura 4.12 Spettro XRD del materiale as built.

In Figura 4.13 e 4.14 si riportano gli spettri XRD (rispettivamente delle sezioni XY e Z) focalizzando l'attenzione sul segnale raccolto a basse intensità per evidenziare i picchi più deboli.



Figura 4.13 Spettro XRD della sezione XY a basse intensità.



Figura 4.14 Spettro XRD della sezione Z a basse intensità.

Gli spettri XRD delle sezioni Z e XY del provino cubico evidenziano Al come fase principale del materiale (i picchi più intensi degli spettri corrispondono infatti a picchi dello spettro dell'Al). In secondo luogo, l'analisi XRD evidenza in entrambi casi la presenza di altre fasi, sebbene in quantità significativamente inferiori.

La presenza di TiB₂ e TiC è dovuta alla reazione di sintesi e le due fasi cristalline costituiscono i prodotti della reazione che si verifica durante il processo. Questa considerazione è in primo luogo avvalorata dalla letteratura disponibile: la formazione di TiB₂ e TiC a partire da Ti e B₄C è infatti uno dei meccanismi più utilizzati per la produzione di compositi rinforzati con i due composti ceramici. La formazione di TiB₂ e TiC è inoltre favorita termodinamicamente rispetto ad altri prodotti di reazione [64]. In secondo luogo, il sistema Al – Ti – B₄C è tra quelli riportati e utilizzati nel brevetto della tecnologia RAM: la sintesi di TiB₂ e TiC come rinforzo ceramico per una lega di alluminio è uno degli esempi applicativi della tecnologia RAM [59].

La bassa intensità dei picchi attribuibili a questi composti è imputabile alla bassa frazione in volume di rinforzo: le percentuali dei diversi costituenti della polvere 6061-RAM2 è infatti tale da portare alla sintesi del 2% in volume di rinforzo ceramico (quantità ai limiti della sensibilità dell'XRD).

Oltre alla presenza di TiB₂ e TiC, l'analisi XRD segnala presenza di Ti e B₄C appartenenti alla polvere di partenza: a causa della velocità del processo è plausibile che la reazione non sia completamente portata a termine e che non tutti i reagenti siano consumati completamente. A conferma di quest'ipotesi sono state individuate alcune altre fasi cristalline: $Al_3Ti e Al_2C_4Ti_2$ sono, infatti, prodotti intermedi della reazione che portano alla sintesi di TiC e TiB₂ (secondo il meccanismo descritto nel Capitolo 3) e la loro presenza è indice di una reazione non completamente sviluppata. Anche in questo caso, le basse intensità dei picchi indicizzati attribuiti a queste fasi sono giustificate dalle piccole quantità di reagenti utilizzati nel processo.

Si può quindi concludere che il sistema $Al - Ti - B_4C$ reagisca in seguito all'azione del laser per formare TiB₂ e TiC, fasi ceramiche di rinforzo nel materiale composito finale. A causa della velocità

del processo (intesa come velocità di scansione, gradienti di temperatura e velocità del fronte termico) la reazione non si sviluppa completamente: nel materiale processato si individuano, oltre alle fasi ceramiche di rinforzo, particelle di polvere parzialmente reagite e prodotti intermedi di reazione.

4.2.3 Caratterizzazione microstrutturale

Le considerazioni fatte trovano riscontro nell'osservazione al SEM delle sezioni dei provini. In Figura 4.15 si riporta un'immagine SEM a bassi ingrandimenti della sezione XY di un provino ad osso di cane.



Figura 4.15 Immagine SEM della sezione XY di un provino ad osso di cane.

Si può innanzitutto osservare l'assenza di cricche che potrebbero formarsi durante la solidificazione, principale criticità nel processare leghe di alluminio ad alta resistenza (tra cui rientra la 6061) mediante processo SLM. I tentativi di processare questa lega con questa tecnologia AM hanno sovente portato ad ottenere un materiale ad alta densità di cricche e porosità e quindi compromesso da un punto di vista delle caratteristiche meccaniche [55] [83]. L'insorgere delle cricche è dovuto all'ampio range di solidificazione della lega 6061 e alla crescita colonnare dendritica dei grani (come esposto precedentemente nel Capitolo 1): la crescita di grani colonnari dendritici porta alla formazione di un film di liquido interdendritico che funge da riserva di metallo fuso per compensare il ritiro da solidificazione. Con il procedere della solidificazione il film riduce drasticamente il suo spessore e risulta insufficiente a compensare il ritiro, sino a generare porosità interdendritica. A causa degli stress termici localizzati in queste zone, i pori diventano punti di innesco per le cricche che si propagano lungo gli spazi interdendritici.

Nel caso del 6061-RAM2 la sezione appare densa, priva di cricche e porosità. La scelta del sistema $Al - Ti - B_4C$ e la sintesi di TiB_2 e TiC come fase ceramica di rinforzo non è infatti casuale: in passato è già stata dimostrata l'efficacia di Al_3Ti e TiB_2 come affinatori di grano per leghe di Al. I due composti, infatti, fungono da siti di nucleazione eterogenea e inducono la transizione da colonnare ad equiassico del meccanismo di crescita dei grani [84] [85]. I grani equiassici possiedono inoltre dimensioni micrometriche garantite dal processo SLM che, grazie ai rapidi cicli termici, garantisce una microstruttura fine al materiale processato.

A fine processo i diversi provini presentano quindi una sezione densa e priva di difetti. Al bordo delle diverse sezioni analizzate è possibile osservare, tuttavia, una porosità di dimensioni significative e con andamento periodico. In Figura 4.16 è possibile osservare il bordo delle sezioni dei provini cubici osservate al microscopio ottico: si può notare come sia presente una porosità di dimensioni significative

(diametro ≈ 50 - 100 μm), a circa 200 μm di distanza dal bordo del campione e ripetuta lungo l'intero perimetro.



Figura 4.16 Dettaglio dei bordi delle sezioni dei provini cubici al microscopio ottico (ingrandimento 50X).

La morfologia, le dimensioni e la periodicità dei pori sono caratteristiche della porosità *keyhole*, un difetto tipico di leghe a bassa temperatura di fusione (come quelle di alluminio) e causate da un'eccessiva densità di energia impiegata durante il processo SLM. La più alta energia potrebbe essere compatibile con una strategia di contouring diversa da quella adottata per l'intera sezione. L'accordo di riservatezza e l'impossibilità di conoscere i parametri di processo, tuttavia, non hanno permesso un opportuno studio di questa difettosità e delle sue cause. In Figura 4.17 si possono osservare dettagli dei bordi delle sezioni di provini ad osso di cane nella condizione as built: anche in questi casi è stato possibile riscontrare la stessa porosità e le stesse caratteristiche individuate per i provini cubici.



Figura 4.17 Dettaglio dei bordi delle sezioni dei provini ad osso di cane al microscopio ottico (ingrandimento 50X).

Si possono inoltre riconoscere diverse fasi disperse all'interno della matrice. In Figura 4.18 si riportano le immagini SEM ad alti ingrandimenti e le analisi EDS eseguite sulle diverse fasi.



Figura 4.18 Immagine SEM ad alti ingrandimenti di due particelle disperse e corrispettive analisi EDS puntuali.

Le analisi EDS evidenziano come la fase (a) corrisponda ad una zona ricca in Ti e Al (la cui stechiometria non può essere determinata precisamente a causa dell'interferenza della matrice nel segnale dell'Al) e giustifica l'individuazione di Al₃Ti nell'analisi XRD. La fase (b) risulta invece essere ricca in B ed è presumibile pensare si tratti di una particella di B₄C non reagita o parzialmente reagita: la morfologia della particella e le dimensioni sono infatti confrontabili con quelle delle particelle di carburo di boro nella polvere. In Figura 4.19 si può osservare l'analisi EDS lineare condotta sulle stesse particelle analizzate.



Figura 4.19 Analisi EDS lineare su particelle.

Si può innanzitutto osservare come alla particella centrale corrisponda un picco nel segnale di B, mentre le fasi in chiaro corrispondono a zone ricche in Ti e Al. È presumibile che, mentre le particelle di B corrispondano al B₄C o a B₁₃C₂, le fasi Al-Ti si siano originate in seguito al primo step di reazione, tra Al fuso e particelle di Ti: la simultanea diffusione di Ti in Al e la reazione all'interfaccia per la formazione di un intermetallico (poi portato a fusione grazie al calore sprigionato dalla reazione esotermica) possono migrare, durante il processo, a causa dei moti convettivi che si generano nel metallo fuso a causa dell'azione del laser. Si può inoltre osservare come il segnale del Ti si annulli solo in corrispondenza della particella di B₄C: la presenza di Ti in Al è giustificata dal meccanismo di reazione, essendo il passaggio necessario per la produzione di TiB₂ e TiC. Le tracce di Ti nella matrice a fine processo sono un'ulteriore conferma dello parziale sviluppo della reazione.

A conferma di queste considerazioni si possono osservare l'immagine SEM in Figura 4.18 e relativa analisi EDS lineare. Nella matrice si possono riconoscere particelle sferiche che, in seguito ad analisi EDS, sono state riconosciute come particelle di Ti: la morfologia, la dimensione e le analisi chimiche su queste particelle sono infatti congruenti con le proprietà delle particelle di Ti nella polvere. In Figura 4.20 si può inoltre osservare come queste particelle siano circondate da una zona di reazione in cui si riscontra la presenza di gradienti di concentrazione di Ti e Al, opposti tra loro. In accordo con il meccanismo di reazione e i risultati EDS, è ragionevole riconoscere questa zona come layer intermetallico Ti – Al, originatosi in seguito alla fusione di Al per reazione con le particelle di Ti e diffusione di Ti nel layer.



Figura 4.20 Immagine SEM ad alti ingrandimenti di una particella di Ti e relativa analisi EDS lineare.

In Figura 4.21 è riportata l'immagine SEM ad alti ingrandimenti di una particella di Ti e rispettiva analisi EDS lineare all'interfaccia. Oltre alla presenza di una zona di reazione all'interfaccia ricca in Ti e Al, è possibile osservare anche un aumento del segnale del Si nella stessa zona.



Figura 4.21 Immagine SEM ad alti ingrandimenti di una particella di Ti e relativa analisi EDS lineare all'interfaccia.

L'analisi EDS rileva un accumulo di Si all'interfaccia tra la particella di Ti e la matrice. La presenza di Si in prossimità delle particelle di Ti (parzialmente reagite) è stata riscontrata in un recente studio sul A6061-RAM2 [85] e può rappresentare una criticità per il trattamento termico a cui è possibile sottoporre il materiale. Il materiale A6061-RAM2 infatti, analogamente alla lega tradizionale A6061, è trattabile termicamente con trattamento T6, che comporta un indurimento per precipitazione finalizzato al rafforzamento meccanico del materiale tramite la precipitazione di Mg₂Si. La diffusione di Si verso le zone di reazione Ti – Al (e la reazione tra Si e Ti) può causare un impoverimento della matrice in Si e impedire la formazione di precipitati indurenti.

L'impoverimento in Si della matrice può inoltre essere causato dalla reazione tra Si e C per la formazione di SiC. In Figura 4.22 è riportata una mappatura di una porzione di sezione di un provino ad osso di cane effettuata con analisi EDS in cui si evidenziano zone ad alta percentuale di Si, mentre in Figura 4.23 è riportata l'immagine SEM di una particella di SiC e relativa analisi EDS puntuale.



Figura 4.22 Mappatura elementale condotta con EDS su una porzione della sezione del provino Z12.



5μm

Figura 4.23 Immagine SEM ad alti ingrandimenti di una particella di SiC e relativa analisi EDS puntuale.

Nonostante il provino non sia stato trattato termicamente, è possibile osservare zone localizzate a più alta concentrazione di Si e C (l'identificazione di C con EDS, sebbene non quantitativamente accurata, è qualitativamente valida). La formazione di SiC (a partire dal Si in lega e dal C dei carburi) potrebbe essere un prodotto collaterale della reazione e portare ad un ulteriore impoverimento in Si della lega metallica, impedendo la formazione di precipitati indurenti. L'evoluzione della microstruttura del materiale con il trattamento e ulteriori considerazioni sul silicio sono rimandate al Capitolo 4.2.6.

4.2.4 Valutazione della densità e della porosità

Con il metodo di Archimede è stato possibile valutare la densità del materiale processato e la frazione di porosità (aperta e chiusa). In Tabella 4.6 sono riportati i valori medi dei risultati della prova di Archimede eseguita su tre provini cubici. I risultati ottenuti sui diversi provini sono risultati riproducibili.

	Ricultati
Densita di Archimede	$2,736 \pm 0,005 \text{ g/cm}^3$
Porosità aperta	$0,\!19 \pm 0,\!09~\%$
Porosità chiusa	$0,\!15\pm0,\!17~\%$
Porosità totale	$0,34 \pm 0,08$ %
Densità relativa	$99,85 \pm 0,17$ %
Densità di riferimento	2,74 g/cm ³

Tabella 4.6 Risultati medi della prova di Archimede su provini cubici.

Il calcolo delle frazioni di porosità e della densità relativa è stato eseguito utilizzando una densità di riferimento di 2,74 g/cm³. Questo valore di riferimento è stato calcolato nelle condizioni teoriche di utilizzo della polvere, ipotizzando una reazione completa tra Ti e B_4C (in proporzioni stechiometriche) con completa formazione dei prodotti di reazione. La frazione volumica della fase di rinforzo è stata fissata al 2% in volume (secondo le indicazioni tecniche dell'Elementum 3D), ripartita in 1,43 v. % di TiB₂ e 0,57 v. % di TiC. I risultati ottenuti non possono essere ritenuti completamente affidabili per due motivi:

 La densità di riferimento è stata calcolata sulla base di condizioni ideali di ottenimento di un materiale finale costituito unicamente da Al, TiB₂ e TiC e, quindi, di una reazione completamente sviluppata e conclusa. L'osservazione al SEM della microstruttura dei diversi provini ha dimostrato che la reazione non avviene in modo completo: oltre alla presenza di reagenti iniziali quali Ti e B_4C si è riscontrata, infatti, la presenza di numerosi prodotti intermedi di reazione e possibili prodotti secondari. I valori di densità relativa e frazioni di porosità non sono dunque verosimili, piuttosto offrono l'ulteriore conferma di un sistema con completamente evoluto a conclusione.

2) I valori delle frazioni di porosità sono eccessivamente bassi e contraddicono la presenza di porosità con dimensioni micrometriche osservabili nelle immagini al microscopio ottico e nelle micrografie SEM (Figure 4.16 e 4.17). Sebbene non sia stata quantificata, la porosità ai bordi del campione ha dimensioni importanti e non è verosimile assumere che costituisca solo lo 0,15% in volume del provino.

Gli stessi parametri sono stati precedentemente calcolati utilizzando una densità di riferimento di 2,73 g/cm³, densità indicata dall'azienda Elementum 3D come densità teorica del materiale. Non è stato possibile utilizzare questo valore e confrontare i risultati in quanto inferiore a quello stimato con il metodo di Archimede (prodotto di numerose misure, riproducibili tra loro): i parametri calcolati risultavano privi di significato da un punto di vista fisico. È verosimile credere che la densità indicata dall'azienda sia un valore sottostimato in quanto contraddetto dalla densità teorica calcolata.

4.2.5 Rugosità superficiale

Per mezzo di un profilometro è stato possibile eseguire una prova di texturing superficiale sulla superficie superiore (corrispondente al piano XY, perpendicolare alla direzione di crescita) e laterale (corrispondente alla direzione Z, parallela alla direzione di crescita del provino) di un campione cubico. In Tabella 4.7 sono riportati i valori medi di Ra e Rz sulle due superfici as built analizzate.

	Superficie superiore (XY)	Superficie laterale (Z)
Ra (µm)	2.1 ± 0.3	2.3 ± 0.4
Rz (µm)	14.55 ± 2.18	15.85 ± 3.42

Tabella 4.7 Valori medi di Ra e Rz as built calcolati su due diverse superfici di un provino cubico.

In generale, la rugosità media del materiale as built, sia sulla superficie superiore che laterale, è molto bassa e inferiore a quella di altre leghe stampate per SLM (per l'EOS – AlSi10Mg i valori di Ra e Rz as built sono circa 10 volte maggiori [82]). Il materiale permette di ottenere prodotti con una buona finitura superficiale e valori di rugosità significativamente inferiori a quelli ottenibili con altri materiali per SLM.

In Figura 4.24 e 4.25 si possono osservare il texturing superficiale e alcuni dettagli superficiali delle superfici XY e Z, rispettivamente.



Figura 4.24 Texturing superficiale e immagini SEM ad (a) alti e (b) bassi ingrandimenti della superficie XY.

La superficie XY del provino cubico si presenta come regolare e planare. È possibile osservare in Figura 4.23b la presenza di balling e particelle fratturate. È possibile che durante il processo di pallinatura (a cui sono stati sottoposti i provini as built), alcune particelle presenti sulla superficie siano state fratturate a causa della pressione esercitata. È possibile, inoltre, osservare le tracce del laser parallele tra di loro.



Figura 4.25 Texturing superficiale e immagini SEM ad (a) alti e (b) bassi ingrandimenti della superficie Z.

Al contrario, la superficie Z ha una morfologia più irregolare e si può notare presenza di particelle di polvere intere o sezionate. Valori di rugosità più alti per le superfici parallele alla direzione di crescita sono in linea con le aspettative teoriche: queste superfici presentano una rugosità più accentuata a causa della stratificazione dei layer e del profilo gaussiano dell'energia trasferita dal laser (che causa la parziale fusione di polveri e la loro adesione alla superficie). Nello specifico caso dell'A6061-RAM, bisogna considerare l'ulteriore calore sprigionato dalla reazione esotermica che potrebbe accentuare il fenomeno.

In conclusione, la rugosità superficiale dei provini as built è contenuta e i valori di Ra ed Rz sono significativamente inferiori a quelli ottenuti con altri materiali processati per SLM. Valori bassi di rugosità sono apprezzabili sia da un punto di vista industriale (evitando lavorazioni all'utensile dei prodotti ed evitando costi di lavorazione), sia da un punto di vista meccanico (valli profonde possono fungere da punti di innesco per le cricche e penalizzare le proprietà meccaniche del materiale).

4.2.6 Caratterizzazione meccanica

La caratterizzazione meccanica è stata condotta con prove di trazione su 3 gruppi di provini:

- A) Gruppo A, costituito da 16 provini ad osso di cane con orientazione Z. I provini sono stati testati in condizioni as built senza intervenire sulla loro geometria o finitura superficiale;
- B) Gruppo B, costituito da 16 provini cilindrici, torniti per ottenerne la geometria ad osso di cane a testa filettata. Il gruppo è suddiviso in B-Z (costituito da 8 cilindri con orientazione Z) e B-XY (costituito da 8 cilindri con orientazione XY);
- C) Gruppo C, costituito da 16 provini cilindrici sottoposti a indurimento per precipitazione (T6) e successivamente torniti per ottenerne la geometria ad osso di cane a testa filettata. Il gruppo è suddiviso a sua volta in C-Z (8 cilindri con orientazione Z) e C-XY (8 cilindri con orientazione XY).

Dai diversi campioni testati a trazione sono stati successivamente ricavati dei provini da sottoporre a prove di durezza Brinell.

Si riportano, per ciascuno dei gruppi di provini testati, i risultati medi di resistenza a rottura (Rm), resistenza allo snervamento ($Rp_{0,1}$ o $Rp_{0,2}$), allungamento a rottura (Ar) e modulo elastico (E) nelle Tabelle 4.8, 4.9 e 4.10. Le rispettive curve ingegneristiche sono invece riportate nelle Figure 4.26, 4.27 e 4.28. I valori sperimentali (riportati nelle Tabelle) sono messi a confronto con i valori dichiarati dall'Elementum 3D nella scheda tecnica, relativi al materiali trattato termicamente con trattamento T6.

 Tabella 4.8 Proprietà meccaniche dei provini del gruppo A (as built)e confronto con i dati dichiarati dall'azienda.

	Valore sperimentale	Datasheet Elementum 3D [86]
Rm (MPa)	278.6 ± 10.9	315
Rp0,2 (MPa)	272.6 ± 14.1	285
Ar (%)	12.1 ± 2.9	13
E (GPa)	71.6 ± 1.8	76



Figura 4.26 Curve ingegneristiche $\sigma - \varepsilon$ *dei provini del gruppo A.*

Tabella 4.9 Proprietà meccaniche dei provini del gruppo B (torniti) e confronto con i dati dichiarati dall'azienda.

	Provini Z	Provini XY	Datasheet Elementum 3D [86]
Rm (MPa)	285.9 ± 7.2	321.6 ± 24.8	315
Rp0,1 (MPa)	269.5 ± 7.9	316.4 ± 26.8	285
Ar (%)	11.7 ± 2.8	4.54 ± 4.92	13
E (GPa)	76 ± 3.4	$74.5\ \pm 4.3$	76



Figura 4.27 Curve ingegneristiche $\sigma - \varepsilon$ *dei provini del gruppo B con (a) orientazione Z e (b) orientazione XY.*

 Tabella 4.10 Proprietà meccaniche dei provini del gruppo C (torniti e trattati T6) e confronto con i dati dichiarati dall'azienda.

	Provini P Z	rovini XY	Datasheet Elementum 3D [86]
Rm (MPa)	282.8 ± 33.2	268.1 ± 22.9	315
Rp0,1 (MPa)	272.4 ± 41.7	259.6 ± 29.1	285
Ar (%)	10.6 ± 3.1	12.9 ± 4	13
E (GPa)	77 ± 2	72.8 ± 5.2	76



Figura 4.28 Curve ingegneristiche $\sigma - \varepsilon$ dei provini del gruppo C con (a) orientazione Z e (b) orientazione XY.

In Tabella 4.11 sono riportati i valori medi delle proprietà meccaniche per ciascun gruppo di provini testato.

	Gruppo A (as built)	Gruppo B (torniti)		Gruppo C (tra	attati e torniti)
	Orientazione Z	Orientazione Z	Orientazione XY	Orientazione Z	Orientazione XY
Rm (MPa)	278.6 ± 10.9	$285.9\ \pm 7.2$	321.6 ± 24.8	282.8 ± 33.2	268.1 ± 22.9
Rp0,1 (MPa)	272.6 ± 14.1	269.5 ± 7.9	316.4 ± 26.8	272.4 ± 41.7	259.6 ± 29.1
Ar (%)	12.1 ± 2.9	11.7 ± 2.8	4.54 ± 4.92	10.6 ± 3.1	12.9 ± 4
E (GPa)	71.6 ± 1.8	76 ± 3.4	$74.5\ \pm 4.3$	77 ± 2	72.8 ± 5.2

Tabella 4.11 Confronto delle proprietà meccaniche tra i diversi gruppi di provini testati.

È innanzitutto opportuno focalizzare l'attenzione sulla variabilità dei risultati: dalle curve sforzo deformazione si può notare come le prove non risultino sempre riproducibili e i risultati mostrino una certa variabilità in termini di resistenza e allungamento a rottura. Questa variabilità dei risultati viene evidenziata anche dalle deviazioni standard significative (nel caso dell' allungamento a rottura dei campione del gruppo B-XY la deviazione standard corrisponde a circa il 100% del valore medio misurato).

In secondo luogo, non tutti i 48 campioni sono stati considerati per il calcolo delle proprietà meccaniche medie del materiale. Alcuni campioni dei gruppi B e C presentavano infatti frattura al di fuori del tratto utile, ottenendo valori di deformazioni falsati e inutilizzabili. Questi provini sono stati quindi esclusi ai fini di queste considerazioni.

Alla luce di questo, si possono fare alcune considerazioni sull'andamento delle proprietà meccaniche in funzione della rugosità superficiale, dell'orientamento del campione e del trattamento termico.

Il modulo elastico risulta essere la proprietà maggiormente riproducibile, sebbene i valori medi si discostino tra i diversi gruppi di provini testati: è necessario tener conto, tuttavia, che la valutazione del modulo elastico dalla curva sforzo deformazione è soggetta ad un errore significativo. I valori maggiori di modulo elastico dei provini del gruppo C sono giustificabili con la formazione dei precipitati, che contribuiscono (seppur in modo lieve) all'aumento del modulo elastico. I risultati possono essere ritenuti conformi ai dati dichiarati dall'azienda.

Se si confrontano i valori medi delle proprietà a trazione del gruppo A con i valori medi degli altri gruppi si può notare un miglioramento della resistenza a rottura in seguito alla tornitura dei provini. La prova di texturing superficiale ha dimostrato che la rugosità superficiale dei campioni as built è molto bassa e al di sotto della media di quella ottenuta con il processo SLM. Sebbene la finitura superficiale ottenuta con la tornitura sia migliore, il miglioramento nella resistenza non può essere imputato alla diminuzione dei valori di rugosità superficiale. Come anticipato nel paragrafo 4.2.3, i provini as built presentano nel maggior numero dei casi una porosità diffusa al bordo, che viene rimossa dalla tornitura.

In Figura 4.28 si possono osservare le superfici di frattura di tre provini ad osso di cane appartenenti al gruppo A (A1 con miglior resistenza e allungamento a rottura, A12 con peggior allungamento e A14 con peggior resistenza). Si può innanzitutto osservare come in tutte le superfici di frattura si possa riconoscere un aspetto fragile e non si rileva strizione. Se si osserva il bordo delle tre superfici si può notare come in A1 (Figura 4.28a) risulti assente la porosità diffusa al contorno, al contrario di A14 (Figura 4.28c) e soprattutto A12 (Figura 4.28b). Se in A14 la porosità è presente ma non costante lungo

tutto il bordo, in A12 la porosità caratterizza l'intero bordo, mantenendosi a distanza costante dal bordo ($\approx 180 - 200 \ \mu m$) e con dimensioni dei pori variabili tra 50 e 100 μm .

Come anticipato precedentemente, non è stato possibile identificare la causa di questa porosità in quanto i parametri di processo non sono divulgabili a causa di un accordo di riservatezza. A prescindere dalle cause di insorgenza, questa porosità va a diminuire la sezione resistente e costituisce potenziali punti di innesco per cricche, penalizzando la resistenza. Alla luce della presenza di questa difettosità e dei valori bassi e contenuti di rugosità superficiale dei campioni as built, è lecito supporre che la tornitura abbia un effetto positivo sulle proprietà meccaniche del materiale poiché permette di eliminare i pori.



Figura 4.29 Superfici di frattura dei provini ad osso di cane (a) con miglior allungamento a rottura e resistenza, (b) peggior allungamento e (c) peggior resistenza.

Se si confrontano i risultati medi dei provini del gruppo B-Z e B-XY si riscontrano dei valori significativamente maggiori per i provini con orientazione XY. I risultati sono in accordo con le aspettative:

- Nel caso dei provini con orientazione Z, il carico assiale della prova di trazione viene applicato parallelamente alla direzione di crescita e quindi perpendicolarmente alle interfacce tra i diversi layer. Queste ultime sono ritenuti punti di debolezza dei manufatti prodotti per SLM: il legame metallurgico tra i diversi strati è infatti debole, garantito solo da una parziale rifusione del layer sottostante, e questa debolezza favorisce l'innesco e la propagazione della frattura.
- Nel caso dei provini con orientazione XY invece, il carico è applicato perpendicolarmente alla direzione di crescita del campione. In questo caso le interfacce, parallele alla sollecitazione, non risentono del carico applicato e non fungeranno da punti di innesco per la frattura.

La tendenza rilevata per i provini del gruppo B, tuttavia, si inverte per i provini del gruppo C: i campioni C-Z presentano valori di resistenza maggiori (e allungamenti a rottura inferiori) rispetto ai

provini C-XY che mostrano invece resistenza a trazione e allo snervamento inferiori e allungamenti a rottura maggiori. Rapportando i risultati dei provini non trattati e di quelli trattati termicamente risulterebbe che il trattamento termico porta ad un miglioramento della resistenza solo nel caso dei provini con orientazione Z, mentre per i provini con orientazione XY porterebbe ad un peggioramento della resistenza.

Il trattamento termico eseguito sui provini del gruppo C è un T6, costituito da solubilizzazione e invecchiamento artificiale e finalizzato alla formazione di precipitati indurenti Mg₂Si. In Figura 4.29 si può osservare un'immagine SEM della microstruttura del campione C-Z7 e relativa mappatura elementale effettuata con EDS.



Figura 4.30 Microstruttura dei un campione cilindrico trattato termicamente e relativa mappatura elementale con EDS.

La mappatura EDS evidenzia alcune zone a maggior concentrazione di Si in corrispondenza di particelle con una dimensione nell'ordine dei 10 µm. La presenza di queste zone ricche in Si e il miglioramento della resistenza allo snervamento (a scapito dell'allungamento a rottura) potrebbero indicare l'effettiva precipitazione di precipitati Mg₂Si. Non è stato tuttavia possibile verificare quest'ipotesi con analisi EDS puntuali.

Per i campioni con orientazione XY, tuttavia, non sono stati riscontrati elementi che permettano di ipotizzare l'effettiva precipitazione di Mg₂Si (l'ipotesi di assenza dei precipitati verrebbe avvalorata dal peggioramento della resistenza). Come anticipato nel paragrafo 4.2.3, le analisi EDS effettuate su differenti particelle disperse nella matrice hanno rilevato presenza di Si in prossimità di particelle di Ti e B₄C e presenza di particelle ricche in Si e C con conseguente impoverimento della matrice in Si. È possibile supporre che, a causa della differente storia termica dei provini con differente orientazione, nel caso dei campioni XY l'impoverimento di Si possa essere più significativo e impedire la formazione di precipitati in numero e dimensioni adeguate a garantire il rafforzamento del materiale.

Vi è un ulteriore aspetto da considerare: i provini prodotti per SLM non sono stati sottoposti a stress relieving per cui presentano una microstruttura a grana fine (con grani di dimensione nell'ordine dei micrometri [85]). È plausibile supporre che durante il trattamento termico (e in particolare durante l'invecchiamento, che prevede un riscaldamento a 165°C per 18 h) si verifichino due diversi fenomeni: da un lato la diffusione di Mg e Si per la formazione dei precipitati, dall'altro il rilassamento delle tensioni accumulate durante il processo SLM e l'ingrossamento dei grani. I due fenomeni influenzano le proprietà meccaniche in modo opposto: mentre i precipitati aumentano la resistenza allo snervamento del materiale e la sua durezza a scapito della duttilità, l'ingrossamento dei grani porta ad un abbassamento della resistenza allo snervamento e ad un recupero della duttilità.

Mentre per i campioni Z trattati si osserva un aumento della resistenza e una perdita della duttilità, per i campioni XY la tendenza è opposta. Si può supporre, dunque, che nei campioni XY possa prevalere l'ingrossamento dei grani al rafforzamento dei precipitati. Tale ipotesi non ha tuttavia riscontro sperimentale a causa delle difficoltà nell'osservare i grani cristallini e valutare la loro dimensione: l'attacco chimico con reagente di Kroll, sebbene abbia permesso di evidenziare le diverse fasi disperse nella matrice, è risultato inadeguato nell'evidenziare la grana cristallina (portando ad una corrosione diffusa della matrice).

In Tabella 4.12 sono infine riportati i valori medi delle prove di durezza Brinell eseguite sui diversi gruppi di campioni.

	Gruppo A	Gruppo B (torniti)		Gruppo C (trattati e torniti)	
	(as built)	Campioni Z	Campioni XY	Campioni Z	Campioni XY
HBW	87.4	89	95.3	99	83.9
HBW (Datasheet Elementum 3D)			90		

Tabella 4.12 Valori medi delle prove di durezza Brinell.

I risultati delle prove di durezza Brinell sono in accordo con i risultati delle prove di trazione, trovando proporzionalità tra valori di HBW e Rm e confermando le tendenze individuate. Si riscontrano infatti un aumento della durezza rispetto ai campioni as built del gruppo A, una maggior durezza dei campioni XY rispetto ai campioni Z nei provini non trattati termicamente (gruppo B) e inversione di tendenza in seguito a trattamento termico (gruppo C). Si può osservare inoltre come le durezze misurate siano confrontabili (se non superiori) con la durezza dichiarata dall'azienda, fatta eccezione per il caso dei provini C-XY per cui vi è un generale peggioramento delle proprietà meccaniche.
Capitolo V: Conclusioni e sviluppi futuri

Le indagini sperimentali condotte nel corso di questo lavoro di tesi consentono di trarre alcune conclusioni di maggior rilievo esposte per punti nel seguito.

- 1. Il processo produttivo, basato sulla formazione "in situ" di fasi indurenti a partire da precursori (Ti e B₄C) consente di ottenere mediante SLM di una lega del tipo 6061 manufatti densi, privi di cricche e con porosità contenuta. Quindi il processo RAM ha effettivamente effetto positivo sulla microstruttura della matrice.
- 2. Il processo RAM dà origine a numerose fasi rinforzanti e a prodotti secondari risultanti da reazioni non complete tra i precursori e la matrice di alluminio: nella microstruttura finale si possono osservare i prodotti attesi della reazione (TiC e TiB₂), intermetallici Ti-Al che costituiscono prodotti intermedi di reazione e possibili prodotti di reazioni collaterali come SiC.
- 3. La rugosità superficiale appare contenuta, e la finitura superficiale appare migliore rispetto a quella che si consegue trattando con processo SLM altre leghe di alluminio.
- 4. Si osserva però la presenza di porosità di dimensioni significative ai bordi dei provini: i parametri di processo per la realizzazione del contour potrebbero essere rivisti per evitare la formazione di questi difetti.
- 5. La complessità della microstruttura (dovuta al parziale completamento delle reazioni che danno origine alle fasi rinforzanti) si riflette sulle caratteristiche meccaniche finali.
- 6. I risultati delle prove di trazione e di durezza appaiono congruenti tra di loro.
- 7. Processi finali di tornitura consentono di migliorare le caratteristiche meccaniche, verosimilmente perché l'asportazione di uno strato superficiale consente di eliminare le porosità presenti nella parte esterna dei provini.
- 8. I valori di resistenza a trazione appaiono però piuttosto dispersi in ogni caso, ad indicare come la riproducibilità ed omogeneità della microstruttura risultante dal processo RAM sia carente.
- 9. I provini cresciuti con orientazione XY presentano caratteristiche resistenziali migliori rispetto a quelli cresciuti con orientazione Z probabilmente a causa della diversa orientazione delle interfacce tra gli strati rispetto alla direzione di applicazione del carico. Tale risultato non si conferma sui campioni dopo trattamento termico T6.
- 10. Il trattamento termico in generale non comporta un miglioramento delle caratteristiche meccaniche; si può ipotizzare che gli elementi coinvolti nei fenomeni di precipitazione della fase indurente Mg₂Si siano almeno in parte consumati prima del trattamento da reazioni secondarie oppure che i parametri di trattamento T6 (suggeriti dal fornitore del materiale) non siano opportunamente ottimizzati.

Alla luce dei risultati ottenuti si possono prospettare ulteriori indagini rivolte al miglioramento del processo e delle caratteristiche meccaniche che da questo risultano:

- Una ottimizzazione dei parametri di processo appare opportuna per rendere la microstruttura maggiormente omogenea e limitare la presenza di porosità nella parte esterna dei manufatti.
- Il trattamento finale di indurimento per precipitazione (T6) dovrebbe essere ulteriormente investigato per accertarne la possibile efficacia e, nel caso, per ottimizzare i parametri di trattamento.

Appendice

- AM Additive Manufacturing
- SLM Selective Laser Melting
- SLS Selective Laser Sintering
- 3DP 3D Printing
- SLA Stereolithography Apparatus
- EBM Electron Beam Melting
- FDM Fused Deposition Modeling
- LENS Laser Engineered Net Shaping
- EBAM Electron Beam Additive Manufacturing
- UAM Ultrasonic Additive Manufacturing
- LOM Laminated Object Manufacturing
- LPBD Laser Powder Bed Fusion
- **RP** Rapid Prototyping
- 3D-CAD 3D Computer Aided Design
- STL Standard Triangulation Language
- ELI Extra Low Interstitial
- MMC Metal Matrix Composite
- AMC Aluminum Matrix Composite
- CMC Ceramic Matrix Composite
- CFC Cubica a Facce Centrate
- RAM Reactive Additive Manufacturing
- SHS Self-Propagating High-Temperature Synthesis
- SEM Scanning Electron Microscope
- FESEM Field Emission Scanning Electron Microscope
- DTA Differential Thermal Analisys
- EDS Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
- XRD X-Ray Diffraction
- XRF X-Ray Fluorescence Spectroscopy
- **OES** Optical Emission Spectroscopy
- AES Atomic Emission Spectroscopy
- ICP -- Induced Coupled Plasma
- HR Hausner Ratio
- CI Compressibility Index

Bibliografia

- [1] I. Gibson, D. Rosen e al., Additive Manufacturing Technologies, New York: Springer, 2015.
- C. W. Hull, «Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography». USA Brevetto US4575330A, 1984.
- [3] 3D Systems, [Online]. Available: https://www.3dsystems.com/3d-printers. [Consultato il giorno 26 Maggio 2020].
- [4] S. S. Crump, «Apparatus and method for creating three-dimensional objects». USA Brevetto US5121329A, 1989.
- [5] European Powder Metallurgy Association, «EPMA,» [Online]. Available: https://www.epma.com/. [Consultato il giorno 26 Maggio 2020].
- [6] S. Negi, S. Dhiman e al., «Basics, applications and future of additive manufacturing technologies: A review,» *Journal of Manufacturing Technology Research*, vol. 5, n. 1/2, pp. 75-96, 2013.
- [7] J. Hu, «Study on STL-based slicing process for 3D printing,» in Solid Freeform Fabrication Symposium – An Additive Manufacturing Conference, Austin, Texas, USA, 2017.
- [8] S. R. K. Ledalla, B. Tirupathi e al., «Performance Evaluation of Various STL File Mesh Refining Algorithms Applied for FDM-RP Process,» *Journal of The Institution of Engineers* (*India*): Series C, vol. 99, n. 3, pp. 339-346, 2018.
- [9] Materialise, [Online]. Available: https://www.materialise.com/en. [Consultato il giorno 29 Maggio 2020].
- [10] A. Haidiezul, «Surface Finish Effects Using Coating Method on 3D Printing (FDM) Parts,» in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Penang, Malaysia, 2017.
- [11] D. Manfredi, F. Calignano e al., «Additive Manufacturing of Al Alloys and Aluminium Matrix Composites (AMCs),» in *Light Metal Alloys Applications*, London, UK, IntechOpen, 2014, pp. 3-34.
- [12] EOS, [Online]. Available: https://www.eos.info/en. [Consultato il giorno 28 Maggio 2020].
- [13] ASTM, «MIT Libraries,» [Online]. Available: https://libguides.mit.edu/standards. [Consultato il giorno 29 Maggio 2020].
- [14] Additive Manufacturing, [Online]. Available: https://www.additivemanufacturing.media/. [Consultato il giorno 29 Maggio 2020].
- [15] S. H. Huang, P. Liu e al., «Additive manufacturing and its societal impact: a literature review,» *The International Journal of Advances Manufacturing Technologies*, n. 67, p. 1191– 1203, 2013.
- [16] C. K. Chua, K. F. Leong e al., Rapid Prototyping: Principles and Applications, 2010: World Scientific Publishing, Singapore.

- [17] E. Louvis, P. Fox e al., «Selective laser melting of aluminium componets,» Journal of Materials Processing Technology, n. 211, pp. 275-284, 2011.
- [18] A. T. Sidambe, "Biocompatibility of Advanced Manufactured Titanium Implants A Review," Materials, n. 7, pp. 8168-8188, 2014.
- [19] C. A. Biffi e A. Tuissi, «Stato dell'arte sulle tecniche di produzione additiva per metalli,» La metallurgia italiana, n. 1, pp. 5-10, 2107.
- [20] A. Dehghanghadikolaei, N. Namdari e al., «Additive Manufacturing Methods: A Brief Overview,» *Journal of Scientific and Engineering Research*, vol. 8, n. 5, pp. 123-131, 2018.
- [21] E. Sachs, M. Cima e al., «Three-Dimensional Printing: The Physics and Implications of Additive Manufacturing,» *CIRP Annals*, vol. 42, n. 1, pp. 257-260, 1993.
- [22] «Digital Alloys,» [Online]. Available: https://www.digitalalloys.com/. [Consultato il giorno 31 Maggio 2020].
- [23] Y. Zhang, L. Wu e al., «Additive Manufacturing of Metallic Materials: a Review,» Journal of Materials Engineering and Performance, n. 27, pp. 1-13, 2018.
- [24] N. T. Aboulkhair, N. M. Everitt e al., «Reducing porosity in AlSi10Mg parts processed by selective laser melting,» Additive Manufacturing, vol. 1, pp. 77-86, 2014.
- [25] D. Bourell, J. P. Kruth e al., «Materials for additive manufacturing,» CIRP Annals -Manufacturing Technology, n. 66, pp. 659-681, 2017.
- [26] «TWI Global,» [Online]. Available: https://www.twi-global.com/technicalknowledge/faqs/faq-how-can-i-assess-the-weldability-of-a-material. [Consultato il giorno 1 Giugno 2020].
- [27] J. H. Tan, W. L. E. Wong e al., «An overview of powder granulometry on feedstock and part performance in the selective laser melting process,» *Additive Manufacturing*, n. 12, pp. 228-255, 2017.
- [28] E. O. Olakanmi, R. F. Cohrane e al., «A review on selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of aluminium alloy powder: Processing, microstructure, and properties,» *Progress* in Materials Science, n. 74, pp. 401-477, 2015.
- [29] A. Popovich e V. Sufiiarov, «Metal Powder Additive Manufacturing,» in *New Trends in 3D Printing*, London, UK, IntechOpen, 2016, pp. 215-236.
- [30] E. O. Olakanmi, K. W. Dalgarno e al., «Laser sintering of blended Al-Si powders,» Rapid Prototyping Journal, n. 18, pp. 109-119, 2012.
- [31] S. Kumar, «Selective Laser Sintering/Melting,» in *Comprehensive Materials Processing*, Amsterdam, Netherlands, Elsevier, 2014, pp. (10):93-134.
- [32] T. DebRoy, H. L. Wei e al., «Additive manufacturing of metallic components Process, structure and properties,» *Progress in Materials Science*, n. 92, p. 112–224, 2018.
- [33] M. Thomas, G. J. Baxter e al., «Normalised model-based processing diagrams for additive layer manufacture of engineering alloys,» *Acta Materialia*, n. 108, pp. 26-35, 2016.
- [34] N. T. Aboulkhair, M. Simonelli e al., «3D Printing of Aluminium alloys: Additive Manufacturing of Aluminium alloys using selective laser melting,» *Progress in Material Science*, n. 106, pp. 1-45, 2019.

- [35] C. Y. Yap, C. K. Chua e al., «Review of selective laser melting: Materials and applications,» *Applied Physics Reviews*, vol. 4, n. 2, pp. 1-21, 2015.
- [36] M. Saunders, «How process parameters drive successfull metal AM part production,» Metal AM - The Magazine For The Metal Additive Manufacturing Industry, vol. 4, n. 2, pp. 127-135, 2018.
- [37] V. S. Sufiarov, A. A. Popovich e al., «The effect of layer thickness at selective laser melting,» *Procedia Engineering*, n. 174, pp. 126-134, 2017.
- [38] L. Thijs, K. Kempen e al., «Fine-structured aluminium products with controllable texture by selective laser melting of pre-alloyed AlSi10Mg powder,» Acta Materialia, n. 61, pp. 1809-1819, 2013.
- [39] «Stampare in 3D,» [Online]. Available: http://www.stamparein3d.it/fusione-laserselettiva-su-larga-scala-studio-degli-effetti-e-rimozione-degli-spruzzi-dal-flusso-di-gasinerte/. [Consultato il giorno 16 07 2020].
- [40] J. Zhang, B. Song e al., «A review of selective laser melting of aluminium alloys: Processing, microstructure, property and developing trends,» *Journal of Materials Science & Technology*, n. 35, pp. 270-284, 2019.
- [41] C. Galy, E. Le Guen e al., «Main defects observed in aluminium alloys part produced by SLM: From causes to consequences,» *Additive Manufacturing*, n. 22, pp. 165-175, 2018.
- [42] L. Huang, X. Hua e al., «Numerical study of keyhole instability and porosity formation mechanism in laser welding of aluminium alloy and steel,» *Journal of Materials Processing Tech.*, n. 252, pp. 421-431, 2018.
- [43] N. Coniglio e C. E. Cross, «Initiation and growth mechanism for weld solidification cracking,» *International Materials Reviews*, vol. 58, n. 7, pp. 375-397, 2013.
- [44] N. Li, S. Huang e al., «Progress in additive manufacturing on new materials: A review,» *Journal of Materials Science & Technology*, n. 35, pp. 242-269, 2019.
- [45] T. T. Wohlers, I. Campbell e al., «Wohlers report 2018 3D Printing and Additive Manufacturing State of the Industry: Annual Worldwide Progress Report,» Wohlers Associates, 2018.
- [46] W. F. Smith, Scienza e tecnologia dei materiali, Milano: McGraw-Hill, 1995.
- [47] J. G. Kaufman, Introduction to Aluminium Alloys and Tempers, Ohio: ASM International, 2000.
- [48] M. V. Boniardi e A. Casaroli, «L'alluminio e le sue leghe,» [Online]. Available: http://www.fa-fe.com/files/pdf/libri_articoli/it/10_L_alluminio_e_le_sue_leghe.pdf. [Consultato il giorno 29 07 2020].
- [49] D. R. Askeland, P. P. Fulay e al., The Science and Engineering of Materials, Stemford, USA: Cengage Learning, 2011.
- [50] A. Aversa, G. Marchese e al., «New Aluminium Alloys Specifically Designed for Laser Powder Bed Fusion: A Review,» *Materials*, vol. 12, n. 7, 2019.
- [51] M. L. Montero-Sistiaga, L. Mertens e al., «Changing the alloy composition of Al7075 for better processability by selective laser melting,» *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 238, pp. 437-445, 2016.

- [52] A. Aversa, G. Marchese e al., «Laser Powder Bed Fusion of a High Strength Al-Si-Zn-Mg-Cu Alloy,» *Metals*, vol. 8, 2018.
- [53] J. H. Martin, B. D. Yahata e al., «3D printing of high-strength aluminium alloys,» *Nature*, vol. 549, pp. 365-369, 2017.
- [54] A. Z. Uddin, L. E. Murr e al., «Processing and characterization of crack-free aluminium 6061 using high-temperature heating in laser powder bed fusion additive manufacturing,» *Additive Manufacturing*, n. 22, pp. 405-415, 2018.
- [55] A. H. Maamoun, J. Xue e al., «The Effect of Selective Laser Melting Process Parameters on the Microstructure and Mechanical Properties of Al6061 and AlSi10Mg Alloys,» *Materials*, vol. 12, n. 1, 2019.
- [56] C. Badini, Materiali compositi per l'ingegneria, Torino: Celid, 2013.
- [57] S. Dadbakhsh, R. Mertens e al., «Selective Laser Melting to Manufacture "In Situ" Metal Matrix Composites: A review,» Advanced Engineering Materials, vol. 21, 2019.
- [58] S. Dadbakhsh, L. Hao e al., «Experimental investigation on selective laser melting behaviour and processing windows of in situ reacted Al/Fe2O3 powder mixture,» *Powder Technology*, n. 231, pp. 112-121, 2012.
- [59] J. S. Nuechterlein e J. J. Neit, «Reactive Additive Manufacturing». USA Brevetto US 10,507,638 B2, 17 12 2019.
- [60] D. Waller, A. J. Polizzi e al., «Feasibility Study of Additive Manufactured Al-6061 RAM2 Parts for Aerospace Applications,» in *AIAA SciTech Forum*, San Diego, California, 2019.
- [61] A. A. S. M. Inc., «ASM Aerospace Specification Metals Inc.,» [Online]. Available: http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=MA6061T6. [Consultato il giorno 07 08 2020].
- [62] EOS, «Datasheet EOS M290,» [Online]. Available: https://www.eos.info/en/additivemanufacturing/3d-printing-metal/eos-metal-systems/eos-m-290. [Consultato il giorno 07 08 2020].
- [63] P. Shen, B. Zou e al., «Reaction mechanism in self-propagating high temperature synthesis of TiC-TiB2/Al composites from Al-Ti-B4C system,» *Material Science and Engineering*, n. 454-455, pp. 300-309, 2007.
- [64] S. Zou, P. Shen e al., «Reaction synthesis of TiC–TiB2/Al composites from an Al–Ti– B4C system,» *Journal of Material Science*, n. 42, p. 9927–9933, 2007.
- [65] «Leica Microsystems,» [Online]. Available: https://www.leicamicrosystems.com/it/prodotti/microscopi-ottici/dettagli/product/show/Products/leicadmi5000-m/gallery/. [Consultato il giorno 10 08 2020].
- [66] «Nanoimages Perfect Focus,» [Online]. Available: https://www.nanoimages.com/semtechnology-overview/. [Consultato il giorno 10 08 2020].
- [67] A. A. Bunaciu, E. G. Udristioiu e al., «X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications,» *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, n. 45, pp. 289-299, 2015.
- [68] X. Feng, H. Zhang e al., «X-ray fluorescence application in food, feed, and agricultural science: a critical review,» *Critical reviews in food science and nutrition*, pp. 1-12, 2020.

- [69] «Marvel Panalytical,» [Online]. Available: https://www.malvernpanalytical.com/en/products/product-range/axios-fast. [Consultato il giorno 19 09 2020].
- [70] «Simar Analytical,» [Online]. Available: http://www.simarsrl.com/Pagina%20ARL%203460.html. [Consultato il giorno 19 09 2020].
- [71] «Labcompare,» [Online]. Available: https://www.labcompare.com/26-Inductively-Coupled-Plasma-Spectrometer-ICP-AES-ICP-OES/1099-720-730-ES-series-ICP-Spectrometer-ICP-OES/. [Consultato il giorno 19 09 2020].
- [72] ASTM, «Standard Test Methods for Flow Rate of Metal Powders Using the Hall Flowmeter Funnel,» [Online]. Available: https://www.astm.org/Standards/B213.htm. [Consultato il giorno 3 Giugno 2020].
- [73] ASTM, «Standard Test Methods for Flow Rate of Metal Powders Using the Carney Funnel,» [Online]. Available: https://www.astm.org/Standards/B964.htm. [Consultato il giorno 3 Giugno 202].
- [74] «Lab Bulk Analysis,» [Online]. Available: http://www.labulk.com/hmkflow-303/. [Consultato il giorno 02 09 2020].
- [75] ASTM, «Standard Test Methods for Determining Loose and Tapped Bulk Densities of Powders using a Graduated Cylinder,» [Online]. Available: https://www.astm.org/Standards/D7481.htm. [Consultato il giorno 3 Giugno 2020].
- [76] ASTM, «Standard Test Method for Density of Powder Metallurgy (PM) Materials Containing Less Than Two Percent Porosity,» [Online]. Available: https://www.astm.org/Standards/B311.htm. [Consultato il giorno 03 09 2020].
- [77] «Leica Microsystems,» [Online]. Available: https://www.leicamicrosystems.com/products/digital-microscopes/p/leica-dcm8/. [Consultato il giorno 03 09 2020].
- [78] «Remet,» [Online]. Available: https://www.remet.it/en/tr-100-s-2/?lang=en. [Consultato il giorno 14 09 2020].
- [79] «Direct Industry,» [Online]. Available: https://www.directindustry.it/prod/presi/product-87039-823115.html. [Consultato il giorno 03 09 2020].
- [80] «InfTub,» [Online]. Available: https://www.inftub.com/tecnica/tecnologia/PROVA-DI-DUREZZA-DUREZZA-BRINE24968.php. [Consultato il giorno 03 09 2020].
- [81] «Elementum 3D,» [Online]. Available: https://www.elementum3d.com/al6061ram2-datasheet. [Consultato il giorno 18 09 2020].
- [82] V. P. Leone, "Caratterizzazione meccanica avanzata di lega AlSi10Mg realizzata mediante additive manufacturing: studio del comportamento a trazione e a fatica", Torino: Politecnico di Torino, 2018.
- [83] A. H. Maamoun, Y. Xue e al., «Effect of Selective Laser Melting Process Parameters on the Quality of Al Alloy parts: Powder, Characterization, Density, Surface Roughness and Dimensional Accuracy,» *Materials*, n. 11, 2011.
- [84] Z. Fan, Y. Wang e al., «Grain refining mechanism in the Al/Al-Ti-B system,» Acta Materialia, n. 84, pp. 292-304, 2015.

- [85] H. Torbati-Sarraf, S. A. Torbati-Sarraf e al., «A comparative study of corrosion behavior of an additively manufactured Al-6061 RAM2 with extruded Al-6061 T6,» *Corrosion Science*, n. 174, 2020.
- [86] E. 3D, «Al6061-RAM2 Datasheet,» [Online]. Available: https://www.elementum3d.com/al6061ram2-data-sheet. [Consultato il giorno 22 09 2020].
- [87] M. Krantz, H. Zhang e al., «Characterization of powder flow: static and dynamic testing,» Powder Technology, n. 194, pp. 239-245, 2009.