

POLITECNICO DI TORINO

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Meccanica**

Tesi di Laurea Magistrale

**Ottimizzazione di trattamenti termici su
una lega di alluminio per Additive
Manufacturing**



Relatori

prof.ssa Mariangela Lombardi

prof. Paolo Fino

Candidata

Irene Abbona

Anno Accademico 2019/2020

Indice

Prefazione.....	3
Introduzione.....	4
Capitolo 1: La tecnica Laser Powder Bed Fusion (LPBF)	8
Il processo additivo.....	8
<i>Macchinari per LPBF</i>	<i>8</i>
<i>Fenomeni termo-fisici in camera</i>	<i>10</i>
Controllo delle condizioni operative	13
<i>Principali parametri di processo</i>	<i>13</i>
<i>VED.....</i>	<i>14</i>
Componenti prodotti per LPBF	15
Capitolo 2: L'A20X™ e le leghe di alluminio in LPBF	18
L'alluminio	18
Le leghe Al-Cu	23
<i>Sistemi binari Al-Cu.....</i>	<i>25</i>
<i>Un esempio di lega Al-Cu non binaria</i>	<i>26</i>
I compositi a matrice di alluminio	27
<i>Rafforzamento con TiB₂.....</i>	<i>30</i>
<i>Altri rafforzanti</i>	<i>36</i>
L'A20X™.....	37
<i>Da A201 ad A20X™ per casting.....</i>	<i>38</i>
<i>A20X™ prodotto per LPBF: condizione as built.....</i>	<i>42</i>
Capitolo 3: I trattamenti termici.....	47
Trattamenti termici per leghe Al-Cu	47
<i>Solubilizzazione.....</i>	<i>47</i>
<i>Tempra</i>	<i>48</i>

<i>Invecchiamento</i>	48
Trattamenti termici per A20X™ da casting	51
Capitolo 4: Materiali e metodi	55
Produzione dei campioni	55
Trattamenti termici	56
Preparazione dei campioni.....	58
<i>Troncatura</i>	59
<i>Grinding e lucidatura</i>	59
Misurazione della durezza Vickers.....	60
Microscopio ottico	61
SEM e FESEM	62
EDX.....	63
XRD.....	63
Capitolo 5: Risultati sperimentali	66
Durezza	66
Evoluzione microstrutturale	72
<i>Microscopio ottico</i>	72
<i>SEM e FESEM</i>	75
<i>EDX</i>	79
<i>XRD</i>	82
Conclusioni	89
Bibliografia	92

Prefazione

In questa tesi si andranno ad analizzare gli effetti di un trattamento termico sul composito A20X™ (a base Al-Cu-TiB₂) fabbricato tramite Laser Powder Bed Fusion secondo 2 diversi set di parametri di processo; in particolare, saranno valutati l'andamento della durezza e l'evoluzione microstrutturale a seguito di ogni stadio del ciclo termico consigliato dal produttore del materiale. L'obiettivo di queste analisi è determinare l'efficacia del trattamento termico standard (come consigliato dalla casa madre) e se sia possibile percorrere strade alternative per ottenere un rafforzamento significativo dell'A20X™.

Dopo una breve introduzione al mondo dell'Additive Manufacturing, il capitolo 1 si focalizza sulla descrizione della tecnica di produzione utilizzata (LPBF o Laser Powder Bed Fusion) definendo le fasi di svolgimento di un tipico job, le caratteristiche attese nei componenti così realizzati e i principali parametri di processo gestibili dall'utente per il controllo delle condizioni operative.

Nel capitolo 2 viene approfondito lo studio del materiale in esame partendo dalle caratteristiche dei suoi costituenti principali, la matrice Al-Cu e il rafforzante ceramico TiB₂, soprattutto in relazione alla tecnologia di produzione LPBF.

Nel capitolo 3 vengono esposti i principali trattamenti termici applicati su leghe Al-Cu, compositi rafforzati con TiB₂ e A20X™ prodotto per casting, in modo da avere un punto di partenza per la successiva analisi di trattamenti sul materiale fabbricato tramite LPBF.

Nel capitolo 4 sono elencati i metodi di produzione, preparazione e analisi dei campioni utilizzati nel corso di questa attività sperimentale.

Nel capitolo 5 sono descritti i risultati ottenuti in merito e le considerazioni svolte in funzione dell'obiettivo di questa trattazione.

Le conclusioni, infine, costituiscono un bilancio finale del lavoro svolto e permettono di individuare alcuni spunti per possibili sviluppi futuri in funzione di quanto osservato in questo studio.

Introduzione

L'Additive Manufacturing (AM) rappresenta una vera e propria rivoluzione nel campo della produzione industriale in quanto si discosta radicalmente dai processi tradizionali, principalmente di tipo sottrattivo. La normativa ASTM F2792 – 12a ad essa dedicata, infatti, descrive la fabbricazione additiva come «un metodo di giunzione del materiale, strato su strato, per costruire oggetti a partire da modelli 3D virtuali». [1]

Benché la sua diffusione su larga scala sia relativamente recente, questa tecnologia si riconduce direttamente al Rapid Prototyping sviluppato a partire dagli anni '80 su materiali polimerici. Solo dagli anni '90 però, con la nascita e il successivo consolidamento delle prime tecniche per metalli, ha catturato l'attenzione delle industrie per scopi più avanzati rispetto alla sola prototipazione.

Le potenzialità di questa nuova tecnologia sono, infatti, innumerevoli:

- La possibilità di svincolarsi dai classici criteri di progettazione, fortemente dipendenti dalle caratteristiche dei processi tradizionali, permettendo così di creare geometrie complesse finora irrealizzabili;
- Una notevole libertà dal punto di vista dei materiali utilizzabili, non solo creandone appositamente di nuovi ma anche migliorando le performance di quelli esistenti e talvolta problematici se lavorati in modo tradizionale;
- L'opportunità di ridurre lo scarto di materia prima, nella maggior parte dei casi riciclabile;
- L'elevata capacità di personalizzazione dei componenti con soluzioni anche in grado di realizzare oggetti pre-assemblati;
- La possibilità di ridurre drasticamente gli step di produzione, poiché l'effettiva costruzione si completa in un'unica fase.

Per settori come l'aerospazio o il racing, dove la ricerca di migliori performance spesso non è subordinata a limitazioni economiche, queste tecniche rappresentano dunque lo strumento ideale per raggiungere risultati altamente competitivi. È proprio la spinta di queste industrie di alto livello a influenzare maggiormente lo sviluppo di tecnologie e materiali, con l'obiettivo di rendere i processi sempre più efficienti e quindi di ampliarne l'applicazione.

Polimeri e leghe metalliche si mantengono tuttora le uniche categorie ampiamente ricercate in campo industriale poiché le loro tecniche di processamento additivo, elencate in Figura 1, sono

consolidate da tempo; ciò non è altrettanto vero per i materiali ceramici benché stiano suscitando un crescente interesse, ad esempio, da parte dell'industria edile.

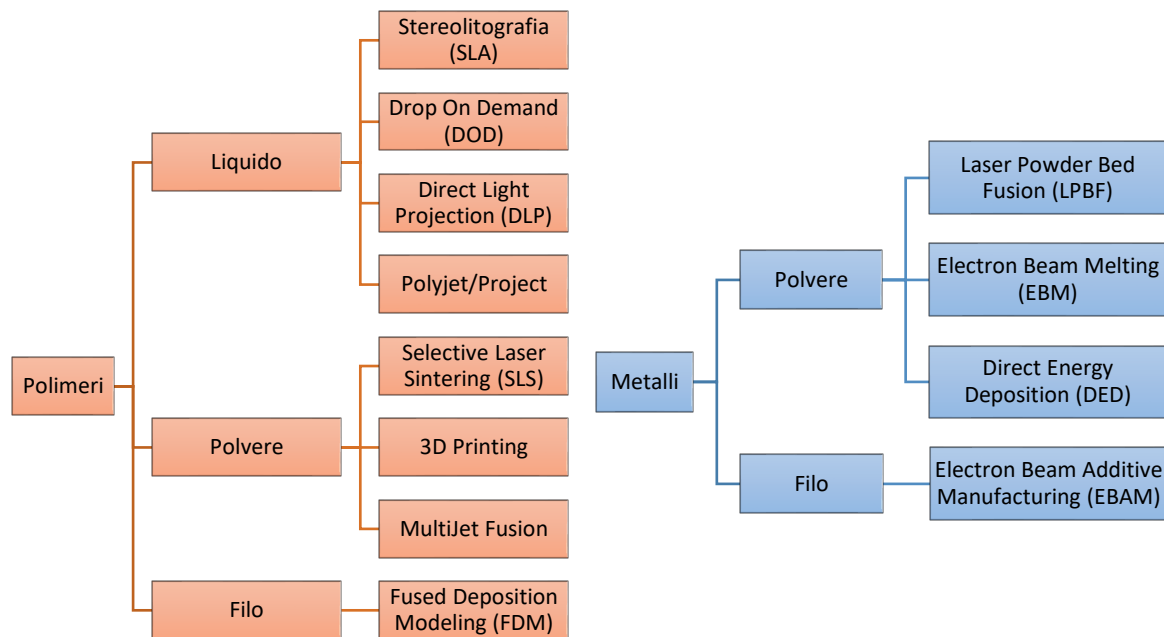


Figura 1. Tecniche di Additive Manufacturing attualmente in uso per polimeri e metalli [2]

Nell'ambito dei metalli, in particolare, si individuano 3 principali tecnologie attualmente diffuse per la produzione di componenti definitivi, suddivise in tecniche a letto di polvere e a deposizione di polvere. Nel primo caso si parla di Laser Powder Bed Fusion (LPBF) ed Electron Beam Melting (EBM), utilizzate essenzialmente per la costruzione di parti da zero; nel secondo caso invece si fa riferimento alla Direct Energy Deposition (DED), applicata principalmente nel campo delle riparazioni di grandi oggetti (soprattutto per il settore aerospaziale e della generazione di energia). Una quarta tecnica, detta Electron Beam Additive Manufacturing o Electron Beam Freeform Fabrication (EBAM o EBF3 [3]), è in via di sviluppo presso la NASA con l'intento di produrre o riparare parti in vuoto durante le missioni spaziali.

La certificazione di una nuova tecnologia per il processamento di uno specifico materiale, soprattutto per l'utilizzo in settori che richiedono elevatissima affidabilità come l'aerospazio o l'industria militare, è però subordinata ad una scrupolosa ottimizzazione del processo in tutti i suoi aspetti (Figura 2). È infatti necessario non solo assicurare il raggiungimento di determinati standard di costruzione (in termini di precisione, finitura, densità, etc.) per ottenere le caratteristiche richieste (proprietà meccaniche, controllo di difetti e distorsioni, etc.) ma anche garantire la produzione dei componenti compatibilmente con i ritmi di lavoro industriali.

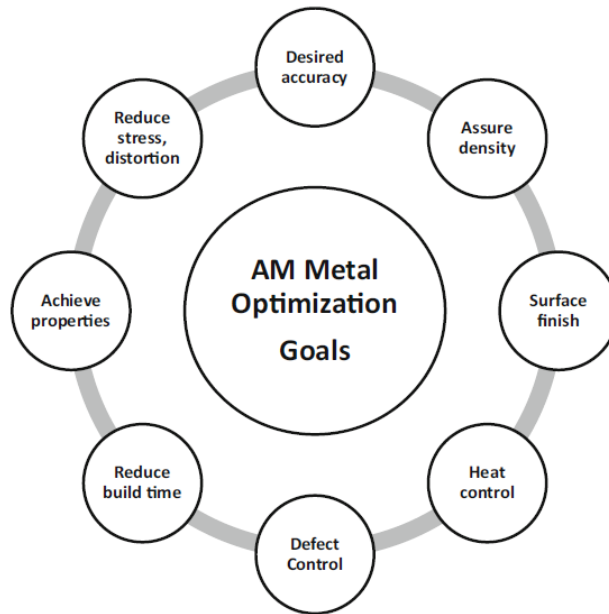


Figura 2. Obiettivi ricercati nell'ottimizzazione del processo AM per metalli [4]

Nonostante la forte evoluzione degli ultimi anni, il panorama dei materiali metallici processabili con successo in Additive Manufacturing è ancora estremamente limitato rispetto a quanto consolidato per la produzione tradizionale. Le prime leghe studiate, infatti, erano già ampiamente utilizzate nella metallurgia classica e sono state da lì direttamente importate; in tempi recenti, invece, le ricerche stanno evolvendo verso materiali appositamente progettati per sfruttare le particolari caratteristiche del sistema di produzione additivo. Al momento sono dunque certificate per AM diverse leghe di titanio, di alluminio, di nickel, di rame, diversi acciai e metalli preziosi che trovano ampia applicazione nelle branche più disparate dell'industria, dal biomedicale alla gioielleria.

Proprio le crescenti richieste prestazionali però, hanno portato di recente alla ricerca di nuove materie prime in grado di superare i traguardi raggiunti fino a questo momento. In particolare nel settore aerospaziale, dove la richiesta trainante di riduzione di peso non può prescindere da elevatissime proprietà meccaniche, è aumentato l'interesse per i materiali compositi a matrice metallica (soprattutto in leghe leggere come l'alluminio). Questa classe ha avuto finora uno sviluppo limitato a causa del difficile processamento per vie tradizionali e degli elevati costi di produzione, problematiche che con l'impiego dell'Additive Manufacturing potrebbero trovare una soluzione.

Focus di questa tesi è dunque l'analisi di un nuovo composito a matrice di alluminio rinforzato con boruro di titanio, l'A20X™, processato tramite Laser Powder Bed Fusion: essendo già in possesso di parametri di processo ritenuti ottimali per la produzione, infatti, è ora necessario

procedere con l'ottimizzazione dei trattamenti termici a cui sottoporre il materiale, in modo da massimizzarne le performance in esercizio. Partendo dalle informazioni date dal produttore, è quindi fondamentale determinare l'evoluzione microstrutturale del composito attraverso i diversi stadi del processo termico consigliato. Queste valutazioni sono state svolte avvalendosi di diversi metodi di esame quali prove di durezza, osservazioni tramite SEM e FESEM, analisi EDX e XRD. L'obiettivo di questo studio è appunto individuare quali siano gli effetti del trattamento sul comportamento del materiale, in modo da determinarne l'efficacia e da stabilire se vi siano alternative in grado di condurre a simili o migliori performance.

Capitolo 1: La tecnica Laser Powder Bed Fusion (LPBF)

La tecnica di Laser Powder Bed Fusion (LPBF), anche nota come Direct Metal Laser Sintering (DMLS), Laser Metal Fusion (LMF) o Selective Laser Melting (SLM), è al momento predominante a livello industriale per la fabbricazione additiva di componenti metallici da zero. Sono infatti numerose attualmente le case produttrici di macchinari dedicati le quali, nell'arco degli ultimi 20 anni, hanno contribuito notevolmente allo sviluppo del processo. Tra queste vi sono EOS, Concept Laser, Realizer e SLM Solutions dalla Germania, Renishaw dal Regno Unito, 3D Systems dagli Stati Uniti, Sisma e Prima Additive dall'Italia. [2]

Il processo additivo

I primi processi additivi per metalli nascono dall'idea di utilizzare polveri rivestite di legante polimerico, portato a fusione da una sorgente laser e poi sostituito con bronzo durante una successiva fase di infiltrazione in forno. In seguito, si è pensato di ricorrere all'utilizzo di miscele di polveri altofondenti e bassofondenti non ricoperte, in cui solo queste ultime venivano fuse dal laser creando di fatto, come nel caso precedente, non una lega ma bensì un composito. Solamente dagli anni 2000 sono state invece sviluppate tecnologie di fusione completa del materiale metallico senza l'uso di rivestimenti o altri leganti, le quali hanno finalmente permesso di produrre componenti dalle prestazioni competitive rispetto a quanto realizzabile con filiere tradizionali. [2]

Macchinari per LPBF

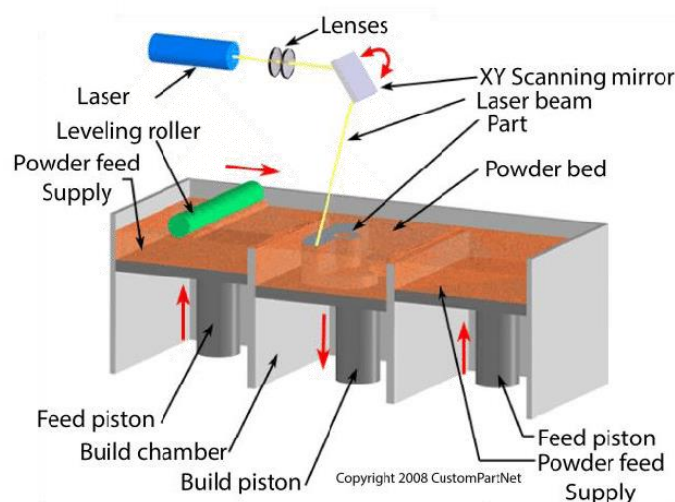


Figura 3. Esempio di macchinario per LPBF [5]

Lo schema in Figura 3 mostra la struttura tipica di un macchinario per LPBF, in cui la sorgente di energia è un laser fisso (a CO₂ o, più recentemente, in fibra solida) che viene direzionato

tramite un sistema di focalizzazione a specchi mobili. La polvere viene prelevata tramite una racla o un rullo da contenitori collocati accanto alla piattaforma; la quantità in eccesso viene recuperata tramite vasche ausiliarie più piccole poste a fianco delle principali. In alternativa, il sistema di alimentazione della macchina può essere per caduta grazie a due recipienti laterali, collocati sopra al livello del piano di lavoro, da cui scende la polvere che viene distribuita dal recoater. Il fascio laser percorre una traiettoria sul piano XY fondendo la polvere al suo passaggio e, al completamento di ogni layer, la piattaforma di lavoro si abbassa lungo la direzione Z di una quantità pari allo spessore di strato. Viene dunque depositato un nuovo layer di polvere e il processo si ripete fino al completamento del job.

Tipicamente la potenza dei laser impiegati è compresa tra 100 W e 1 kW e dipende fortemente dal volume di lavoro della specifica macchina: si parte da valori minimi di $50 \times 50 \times 80 \text{ mm}^3$ per arrivare anche a $800 \times 400 \times 500 \text{ mm}^3$ in base al settore di applicazione [6]; le dimensioni più comuni si aggirano al momento attorno a $250 \times 250 \times 300 \text{ mm}^3$. Le case costruttrici hanno inoltre sviluppato soluzioni multi-laser (a 2 o 4 sorgenti) che prevedono la suddivisione del piano di lavoro in settori; queste configurazioni, tuttavia, presentano ancora alcune criticità soprattutto nella gestione del contatto tra diversi fasci, che potrebbe generare difetti incontrollabili. [2]

La camera di lavoro, in cui avvengono i processi di fusione e successiva solidificazione, è posta in vuoto e insufflata di gas protettivo al fine di prevenire fenomeni ossidativi del metallo che sono favoriti dall'alta temperatura. La scelta del tipo di gas dipende essenzialmente dalla lega processata in macchina: si può ricorrere ad azoto o elio ma si tende a privilegiare l'argon per la sua caratteristica inerzia chimica. La gestione dell'atmosfera in camera è particolarmente critica nella lavorazione di metalli altamente reattivi come titanio e alluminio, per i quali è necessario mantenere uno stretto controllo sulla percentuale di ossigeno (generalmente imposta al di sotto dello 0.01%); l'utilizzo di polvere rispetto ai tradizionali lingotti o grezzi di partenza implica, infatti, l'aumento della superficie esposta dal materiale e dunque un più elevato rischio di reazioni esotermiche violente in macchina. Più le particelle sono piccole, più aumenta la possibilità di incendio o esplosione e ciò è particolarmente critico nel caso della tecnologia LPBF poiché sono richieste le polveri più fini, con dimensione massima pari a $50\text{-}60 \text{ }\mu\text{m}$. Questo limite non può essere superato senza correre il rischio di ottenere pezzi non conformi, dato che la tecnica in questione presenta requisiti molto stringenti sulla materia prima: tra questi si evidenziano appunto la distribuzione granulometrica del lotto, la forma sferica delle particelle e l'assenza di satelliti. Tutto ciò serve a garantire una buona scorrevolezza della polvere sulla piattaforma, fondamentale per assicurare che la giusta quantità di materiale sia soggetta a

fusioni. A causa di questi criteri di accettabilità molto rigorosi, si privilegia quindi la produzione di polvere tramite gas atomizzazione, una tecnologia in grado di garantire il giusto compromesso tra qualità, costi e quantità producibile a scopo industriale. [7]

Fenomeni termo-fisici in camera

La conoscenza dei fenomeni termo-fisici che si svolgono all'interno del volume di lavoro è di fondamentale importanza per comprendere la natura della tecnologia LPBF.

Dal punto di vista microscopico, l'interazione laser-polvere è governata principalmente dall'assorbanza, una proprietà del materiale che quantifica la percentuale di radiazione effettivamente assorbita, secondo la relazione [8]:

$$A = 1 - R - T \approx 1 - R \quad (1)$$

dove

- A è la frazione di radiazione assorbita in rapporto all'intensità emessa dalla sorgente;
- R è la frazione di radiazione riflessa;
- T è la frazione di radiazione trasmessa (di fatto trascurabile).

L'assorbanza dipende da numerosi fattori imputabili sia al materiale che alla sorgente di energia: tra questi si evidenziano la composizione, la morfologia e il livello di ossidazione della superficie, la lunghezza d'onda della radiazione incidente e il profilo del fascio. [9]

Lo studio dell'interazione tra materiale e sorgente si avvale di diversi modelli numerici supportati da prove sperimentali; il più comune è il metodo Ray Tracing, che schematizza il laser come un fascio di rette parallele e le particelle di polvere come sfere. Da queste analisi si evidenzia che la radiazione colpisce lo strato superficiale di polvere venendo in parte assorbita dalle particelle e in parte riflessa verso l'atmosfera protettiva o all'interno dei gap; gli strati sub-superficiali del letto vengono dunque indirettamente raggiunti dal laser causando successive interazioni. Ad ogni contatto con la polvere, si ha una progressiva riduzione di potenza della radiazione fino all'esaurimento del fenomeno. [8]

L'assorbanza di un letto di polvere è quindi molto più elevata rispetto ad un substrato completamente denso, a causa della maggiore superficie esposta e dunque delle più numerose interazioni. In accordo con questa osservazione, risultano di grande influenza alcune caratteristiche come la distribuzione granulometrica e il grado di impaccamento delle particelle poiché la presenza di polveri più fini all'interno dei vuoti implica un ulteriore aumento delle superfici intercettabili dalla radiazione (Figura 4). [9]

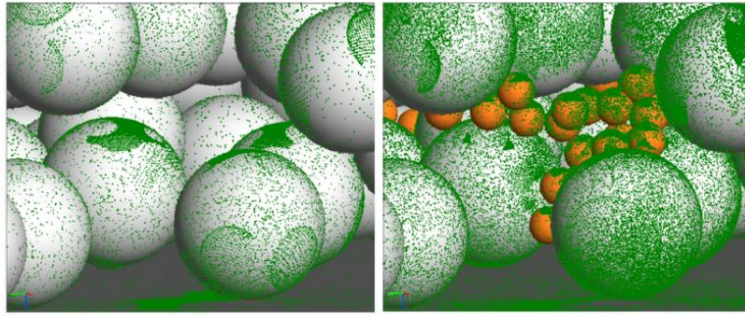


Figura 4. Interazioni laser-polvere (in verde) nei gap tra particelle [9]

Dal punto di vista macroscopico, invece, si osserva un flusso di energia termica che porta alla locale fusione e solidificazione del materiale. All'interno della camera di lavoro ha luogo, infatti, un trasferimento di calore che segue diversi meccanismi [10]:

- Conduzione, prevalente a causa dell'elevata conducibilità del letto di polvere metallico;
- Convezione, favorita dal flusso direzionale di gas protettivo ma da minimizzare in quanto facilita il sollevamento della polvere ostacolando la scansione;
- Irraggiamento, dalla sorgente e tra superfici a diversa temperatura (di fatto trascurabile).

Questi fenomeni nel loro insieme comportano la formazione di diverse aree di interesse nel letto di polvere, come schematizzato in Figura 5.

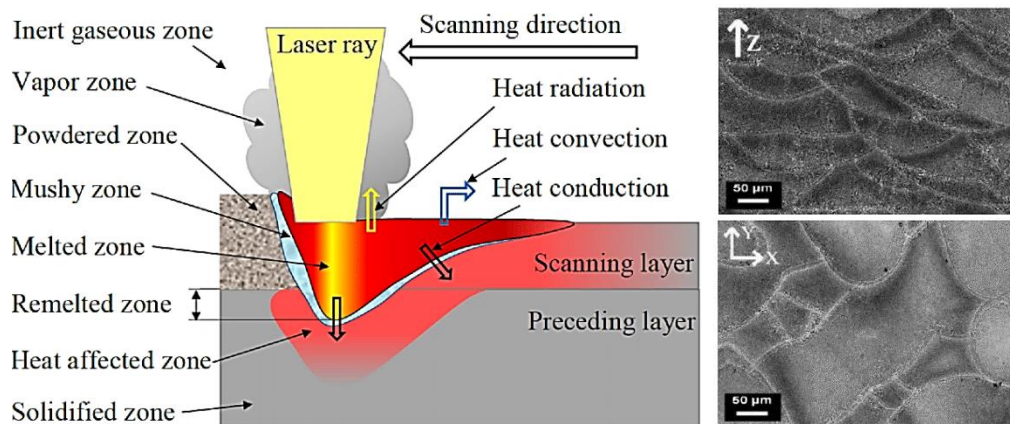


Figura 5. Schema dei fenomeni termo-fisici in camera [11] e tracce risultanti lungo i principali piani di riferimento [7]

La dissipazione di calore a partire dallo spot laser, sia in direzione radiale sia lungo la direzione di incidenza del fascio, porta alla generazione progressiva di una pozza fusa (melted zone), di uno strato rammollito (mushy zone) e di una zona termicamente alterata ma solida (heat affected zone); ciò provoca la parziale rifusione degli strati sottostanti garantendo una buona aderenza ma, allo stesso tempo, implica un mantenimento in temperatura con conseguente effetto sulla microstruttura locale.

Un eccessivo riscaldamento può portare ad una configurazione incontrollata, dilatata e anisotropa della pozza in quanto il sistema riceve troppa energia. All'interno della melt pool, inoltre, il superamento della temperatura di fusione avviene nell'ordine di millisecondi, portando così ad un elevato gradiente termico; ciò provoca un gradiente di tensione superficiale che fa nascere forze termocapillari, le quali a loro volta innescano moti convettivi nel liquido. Questo fenomeno, detto flusso termico di Marangoni, provoca un trasferimento di massa e calore all'interno della pozza ed è considerato deleterio perché ne intacca l'omogeneità. Tra i fattori che accentuano l'effetto Marangoni vi sono l'elevata conducibilità termica del materiale e la potenza della sorgente laser che, se maggiore, provoca più ampi gradienti di temperatura.

Un ulteriore meccanismo dannoso dovuto ad un mancato controllo delle condizioni operative è l'ebollizione ed evaporazione di materiale; questo fenomeno è indice del passaggio dal regime standard di conduction melting a quello di key hole melting, così definito poiché provoca la formazione di una traccia "a buco di serratura" anziché semisferica, come visibile in Figura 6. Ciò può portare a variazioni di composizione o alla formazione di vuoti con impatto sulle proprietà meccaniche locali; per questi motivi è necessario mantenere condizioni tali da garantire una temperatura massima sempre inferiore al punto di ebollizione della lega. [10]

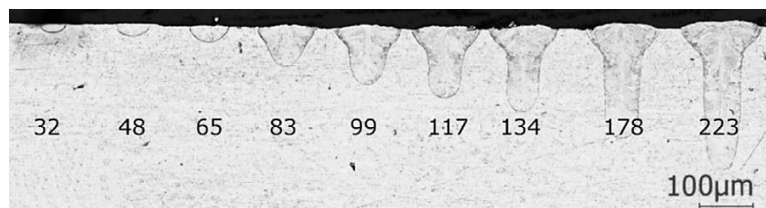


Figura 6. Transizione da conduction melting a key hole melting in funzione della potenza laser (indicata in W) [12]

L'interruzione del flusso di calore a causa dello spostamento del fascio lungo il suo percorso comporta poi un rapido crollo della temperatura nello spot e nella zona circostante, la quale tende a raggiungere molto rapidamente l'equilibrio termico alla temperatura di camera (con una velocità di circa $10^5 \div 10^6$ K/s [13]). Questo tasso di raffreddamento è così elevato da inibire la crescita dei grani nel materiale portando alla formazione di strutture così fini da essere considerate quasi amorfe. Questa microstruttura può risultare per certi versi vantaggiosa ma spesso deve subire una successiva crescita controllata al fine di garantire le proprietà meccaniche desiderate per una specifica applicazione; in questo senso sono utili la parziale rifusione del materiale e la permanenza in camera ad una temperatura superiore a quella ambiente poiché costituiscono di fatto un vero e proprio trattamento termico preliminare.

Controllo delle condizioni operative

Le parti costruite con tecnica LPBF, come per tutte le altre tecnologie, non sono esenti da difetti interni principalmente derivanti da eventi imprevedibili durante il processo di fusione e solidificazione locale. Si possono infatti osservare residui di polvere non processati, porosità, strati non completamente coesi tra loro, balling (ovvero sfere di materiale con diametro simile a quello del fascio laser lungo la traccia di fusione), etc. Queste problematiche possono essere ridotte mantenendo un rigido controllo sul processo, in quanto direttamente collegate ai meccanismi termo-fisici che si sviluppano all'interno del volume di lavoro. [2]

Principali parametri di processo

Risulta fondamentale la corretta gestione dei parametri operativi al fine di garantire la conformità dei componenti alle richieste di normativa. È ancora incerto però il numero di fattori direttamente influenti sulla qualità di costruzione poiché dipende dalle specifiche dei singoli fornitori di macchinari, che spesso permettono agli utilizzatori solo una parziale libertà di gestione. Non è inoltre possibile stabilire un set di parametri valido in assoluto, ma è necessaria una nuova ottimizzazione dei valori per ogni diverso abbinamento di materiale e macchina utilizzati. In particolare, tra i fattori più comunemente controllabili si evidenziano [13]:

- Potenza del laser, che determina la quantità di energia nominalmente trasmessa al materiale, il meccanismo di fusione e dunque dimensione e continuità della traccia;
- Distanza tra le tracce (hatch distance) e tra spot laser (point distance), che devono essere tali da garantire un buon compromesso tra aderenza e tempo di produzione, evitando la formazione di vuoti al passaggio del fascio;
- Velocità di scansione (scan speed), che influenza il tasso di esposizione del materiale con effetto sulla locale fusione e solidificazione e dunque sulla microstruttura;
- Strategia di scansione (scan strategy), che impatta sulla distribuzione di calore durante il processo sia all'interno del singolo strato sia tra i diversi layer.

Uno schema rappresentativo di alcuni di questi parametri è mostrato in Figura 7.

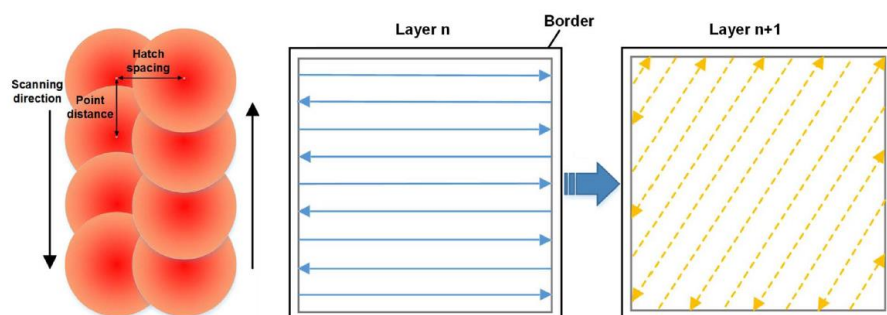


Figura 7. Alcuni parametri di processo: point distance, hatch distance e scan strategy [14]

Il rapporto tra i singoli parametri di processo e il trasferimento di energia termica non è ancora determinato con precisione, poiché i fenomeni fisici che si verificano all'interno della camera sono molto complessi; si ritengono di grande interesse, tuttavia, soprattutto la velocità di scansione e la potenza del laser in quanto espressione dell'entità del flusso termico e dell'effettiva esposizione locale del materiale.

VED

Constatata la complessità della tecnologia LPBF, si può affermare che non esista un unico parametro in grado di descrivere completamente il processo tenendo conto dell'effetto di tutti i fenomeni in gioco. Nonostante questo, si fa comunemente riferimento alla densità di energia come fattore di comparazione tra diverse condizioni operative adottate per la produzione di componenti tramite questa tecnica. Si può definire, infatti, la quantità di energia fornita al materiale per unità di lunghezza, di area o di volume secondo le seguenti relazioni [13]:

$$\text{Linear Energy Density (LED)} = \frac{P}{v} \quad (2.1)$$

$$\text{Areal Energy Density (AED)} = \frac{P}{v \cdot t} \quad (2.2)$$

$$\text{Volumetric Energy Density (VED)} = \frac{P}{v \cdot t \cdot h} \quad (2.3)$$

dove

- P è la potenza del laser [W];
- v è la velocità di scansione [mm/s];
- t è la hatch distance [mm];
- h è lo spessore di strato [mm].

L'interesse è principalmente focalizzato sulla densità di energia volumetrica, poiché è la grandezza che permette di correlare il maggior numero di parametri di processo su cui l'utente può agire durante il setup del job. All'aumentare della velocità di scansione, ad esempio, si forma una zona fusa sempre più irregolare ed allungata, che può rompersi in più pozze favorendo fenomeni come il balling; viceversa, al rallentare della scansione, si prolunga la permanenza del fascio in un punto provocando un incremento della profondità di fusione. Al crescere della potenza emessa, invece, si osserva un aumento della temperatura locale, dell'effetto Marangoni e quindi dell'instabilità nella pozza.

Di particolare importanza è inoltre il legame dimostrato sperimentalmente tra VED e porosità residua nel componente, utile nello stabilire condizioni operative che garantiscano un'ottimale

densificazione. Valori troppo bassi possono infatti portare ad un'incompleta fusione per insufficiente energia fornita al materiale, con conseguente formazione di tracce discontinue e ricche di difetti; d'altro canto, VED troppo elevati possono innescare il fenomeno del key hole melting, altrettanto deleterio per la formazione di irregolarità e vuoti. [15]

Il VED presenta comunque alcune limitazioni non trascurabili: una delle più evidenti è la possibilità di ottenere uno stesso valore tramite set di parametri differenti, che possono dunque portare a risultati molto distanti. Si nota inoltre, in questa formulazione, la mancanza di fattori legati alle caratteristiche del materiale (assorbanza, densità, temperatura di fusione, etc.) nonché di fattori operativi più complessi da quantificare (pattern di scansione, flusso di gas inerte, etc.). Di fatto però, l'utilizzo della densità di energia volumetrica come parametro di design costituisce ad oggi il miglior compromesso poiché non sono riconosciuti in letteratura riferimenti alternativi validi, che possano tenere in considerazione una più ampia varietà di elementi. [13]

Componenti prodotti per LPBF

Caratteristica principale dei componenti realizzati per LPBF è la microstruttura estremamente fine, non ottenibile con nessun altro metodo di produzione (tradizionale o additivo) grazie alla rapidissima solidificazione locale del materiale. Questo conduce, in linea teorica, a proprietà meccaniche molto elevate ma anche ad alcune problematiche: l'elevata velocità di raffreddamento produce infatti notevoli gradienti di temperatura e di conseguenza distorsioni termiche, ritiri e tensioni residue che potrebbero compromettere l'integrità del pezzo. Per limitare tutto ciò, è necessario mantenere spessori di strato molto ridotti ($0.02 \div 0.04$ mm) e ricorrere all'uso di supporti che permettano una migliore distribuzione del calore e ancorino la parte alla piattaforma di lavoro; quest'ultima può talvolta essere preriscaldata fino a circa $150 \div 200^{\circ}\text{C}$ per ridurre i gradienti termici, ma le attuali limitazioni tecnologiche impediscono di portare l'intera camera di lavoro a temperature prossime a quella di fusione del metallo.

Essendo questa tecnica mono-materiale, la presenza di supporti nella stessa lega del componente costituisce un ostacolo in quanto la rimozione deve essere necessariamente meccanica. Ciò comporta un maggiore impatto della fase di post-processing in termini di tempi e costi, poiché aumenta il rischio di danneggiamento del pezzo. Per questo motivo il Design for Additive Manufacturing non si occupa solo dell'ottimizzazione del componente ma anche della progettazione di adeguate strutture di supporto (in termini di interfaccia, distanziamento,

perforazione, etc.) che possono raggiungere una notevole complessità, come mostrato nell'esempio di Figura 8. [2]



Figura 8. Esempio di supporti ottimizzati tramite software di design specifico [16]

Il fatto che il pezzo si trovi immerso in un blocco di polvere riscaldato al termine del processo di fabbricazione, comporta la necessità di seguire una serie di accorgimenti per evitare danni alla struttura appena costruita. È dunque importante seguire un preciso ordine negli stadi di produzione: all'effettiva costruzione del componente e al raffreddamento in camera devono seguire la rimozione della polvere non processata e un trattamento di distensione (stress relieving), che ha lo scopo di ridurre le tensioni residue; solo successivamente è possibile procedere con il distacco del pezzo dalla piattaforma e con la rimozione manuale dei supporti senza il rischio di distorsioni. Al termine, si possono infine effettuare ulteriori operazioni per migliorare le proprietà meccaniche o estetiche del componente, se necessario. La qualità superficiale del pezzo è, infatti, fortemente influenzata da un fattore intrinseco in ogni tecnologia additiva: l'errore di staircase. Questo fenomeno si basa sulla necessità di suddividere il modello CAD in layer e, di conseguenza, approssimarne la superficie con un profilo a scala tanto più grossolano quanto maggiore è lo spessore di strato scelto (Figura 9).

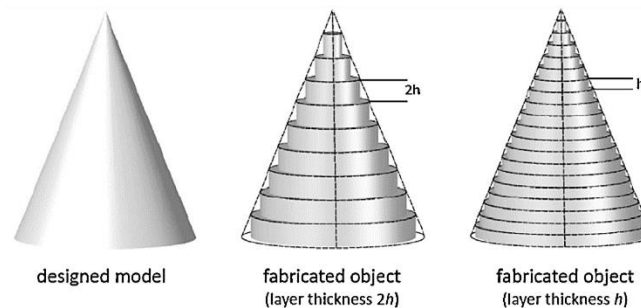


Figura 9. Effetto staircase [17]

La tecnica LPBF, data la dimensione molto ridotta del layer, può garantire tolleranze e rugosità paragonabili a quanto realizzabile per microfusione ma, come tutte le tecnologie additive per

metalli, è lontana dall'accuratezza dei processi di asportazione di truciolo. In generale la qualità superficiale finale si ritiene abbastanza soddisfacente, anche se si può ricorrere a lavorazioni sommarie come pallinatura o burattatura; nel caso in cui, però, si renda necessaria una finitura meccanica, anche le parti prodotte tramite AM devono rispettare alcuni requisiti quali la presenza di un sovrametallo nelle zone di interesse (circa $0.5 \div 1$ mm), un design compatibile con l'inserimento del pezzo in una macchina utensile e l'utilizzo di un materiale lavorabile per asportazione ma non danneggiabile dai sistemi di afferraggio. [2]

Il ciclo di lavoro si completa infine con l'esecuzione di eventuali trattamenti termici, di particolare interesse per i più recenti studi a causa della netta differenza in termini di microstruttura tra un pezzo fabbricato per LPBF e uno prodotto con processi tradizionali. Soluzioni consolidate per le filiere tradizionali, infatti, non garantiscono esiti soddisfacenti se applicate in campo additivo. Si rende dunque necessario studiare trattamenti ad hoc in grado di sfruttare caratteristiche presenti solo in queste tecnologie, come ad esempio la possibilità di eseguire cicli termici direttamente in macchina dopo la costruzione. [7]

Capitolo 2: L'A20X™ e le leghe di alluminio in LPBF

Si ritiene ora necessario analizzare il comportamento delle leghe di alluminio processate tramite LPBF, con particolare attenzione ai sistemi Al-Cu e ai relativi compositi, in modo da comprendere i motivi dell'introduzione di un materiale innovativo come l'A20X™ e da determinare quale possa essere il comportamento atteso.

L'alluminio

L'alluminio è un metallo leggero che presenta ottime caratteristiche termiche, elettriche e di resistenza alla corrosione; le sue proprietà meccaniche dipendono fortemente dalla struttura reticolare cubica a facce centrate, che conferisce buona duttilità ma scarsa resistenza a rottura. Nonostante questo, il suo maggiore punto di forza resta la bassa densità, che lo rende uno dei principali competitor degli acciai nella produzione industriale. [7]

In Tabella 1 è riportato un prospetto delle principali caratteristiche dell'alluminio puro.

Tabella 1. Principali proprietà dell'alluminio [7]

Alluminio	
Densità a 20 °C	2.7 kg/dm ³
Temperatura di fusione	660 °C
Temperatura di ebollizione	2450 °C
Conducibilità termica	237 W/mK
Calore specifico	93.9 kJ/(kg K)
Calore latente di fusione	394.5 kJ/kg
Coefficiente di espansione lineare	$24 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Modulo di Young	70 GPa
Coefficiente di Poisson	0.35
Resistenza a rottura	70 MPa
Resistenza a snervamento	30 MPa
Durezza Vickers	30 HV
Resistenza a compressione	30 MPa
Allungamento	2%

Proprio per garantire proprietà meccaniche sufficienti a soddisfare i requisiti di applicazioni strutturali, è necessario ricorrere all'aggiunta di elementi di lega (come Cu, Mg, Si, Mn e Zn)

in grado di migliorare il comportamento dell'alluminio. I principali effetti ad essi associati sono riassunti in Tabella 2 e sono spesso riscontrabili solo dopo l'esecuzione di trattamenti termici specifici.

Tabella 2. Effetto dei principali elementi di lega in alluminio [7]

Elemento di lega	Effetto
Rame	↑ resistenza meccanica e durezza (per soluzione solida) Rafforzamento per precipitazione ↓ duttilità ↓ resistenza a corrosione
Magnesio	↑ resistenza meccanica e durezza (per soluzione solida) Rafforzamento per precipitazione (in presenza di Si o Zn)
Silicio	↑ colabilità (↑ fluidità e ↓ ritiro da solidificazione) ↑ resistenza meccanica ↑ resistenza ad usura Rafforzamento per precipitazione (in presenza di Mg)
Manganese	↑ resistenza meccanica e durezza (per soluzione solida) ↑ resistenza meccanica a fatica per basso numero di cicli ↑ resistenza a corrosione ↑ duttilità (in presenza di Fe e Si)
Zinco	Rafforzamento per precipitazione (in presenza di Mg e Mg-Cu) ↓ resistenza a stress corrosion

Le leghe di alluminio risultano quindi particolarmente adatte in tutti quei campi in cui le elevate performance non possono prescindere da esigenze di alleggerimento della struttura, come nel caso dei settori dell'aerospazio e del racing.

Attualmente la maggior parte dei componenti strutturali in alluminio è ancora realizzata tramite processi tradizionali (colata, estrusione, etc.) poiché le tecniche di Additive Manufacturing non sono del tutto consolidate a livello industriale: è infatti necessario poter certificare la produzione di un determinato materiale con una specifica tecnologia attestandone la sicurezza e garantendo un certo grado di ripetibilità dei risultati. Nonostante questo, è sempre crescente l'attenzione verso questi processi innovativi a causa dei numerosi problemi riscontrabili nella fabbricazione tradizionale (microstruttura grossolana, difetti di varia natura, etc.) e delle crescenti esigenze del mercato in termini di performance.

Anche il processamento delle leghe di alluminio per LPBF non è tuttavia esente da difficoltà legate ad alcune proprietà intrinseche del materiale, tra cui [18]:

- Scarsa scorrevolezza delle polveri, che tendono ad aggregarsi durante la distribuzione influenzando la qualità del layer;
- Alta reattività all'ossigeno, che provoca la formazione di uno strato di ossido passivante superficiale anche in presenza di un'atmosfera protettiva in camera;
- Tendenza ad assorbire umidità dall'ambiente, che favorisce la formazione di porosità da idrogeno e acuisce la necessità di eseguire un'essiccazione preventiva del batch di polvere da inserire in macchina;
- Presenza di elementi di lega bassofondenti, che tendono ad evaporare facilmente durante il processo provocando variazioni locali di composizione e dunque di proprietà meccaniche;
- Elevata conducibilità termica, alto coefficiente di espansione termica e ampio intervallo di solidificazione che contribuiscono a generare forti stress residui in rapido raffreddamento con conseguenti distorsioni e cricche;
- Assorbanza della radiazione laser ridotta (generalmente inferiore al 15%) e molto variabile all'interno dello spettro di lunghezze d'onda comunemente usate dalle sorgenti AM, come mostrato in Figura 10.

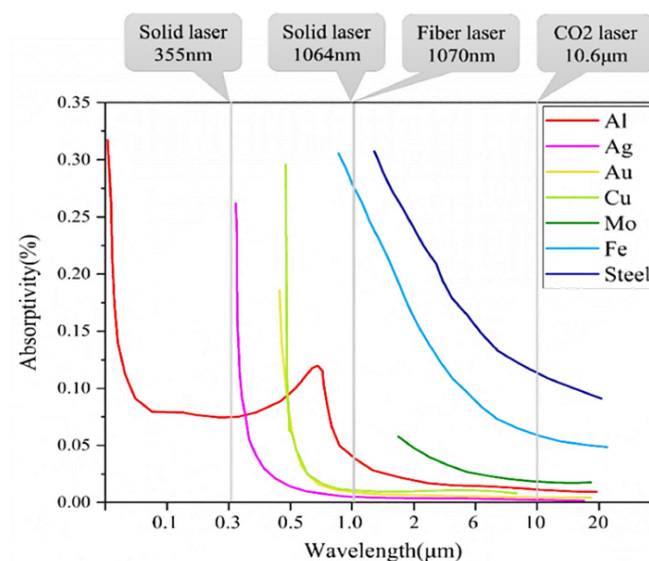


Figura 10. Assorbanza dei metalli più comuni in funzione della lunghezza d'onda del laser (alluminio in rosso) [19]

La combinazione di queste caratteristiche ostacola il processo additivo poiché uno scarso assorbimento della radiazione laser, unito alla ridotta capacità di accumulare calore, comporta la necessità di fornire al materiale grandi quantità di energia; ciò implica un maggiore rischio di ottenere componenti poco densi e ricchi di difetti dovuti ad una fusione incontrollata, che può portare anche all'evaporazione locale di materiale.

Pur considerando queste criticità, ad oggi sono stati raggiunti buoni risultati nell'ottimizzazione della produzione per LPBF di alcune leghe di alluminio, benché in numero ancora relativamente limitato e classificabili in soli 4 gruppi [20]:

- Al-Si, le più ampiamente usate e le prime ad essere studiate per la loro facile processabilità dovuta all'elevata fluidità, saldabilità e alla scarsa propensione a formare cricche da ritiro grazie all'alto contenuto di silicio;
- Al-Cu, di interesse negli studi più recenti poiché garantiscono, a parità di caratteristiche meccaniche, un maggiore alleggerimento rispetto alle leghe Al-Si ma al costo di un'ottimizzazione più complessa del processo;
- Al-Mg, con indagini mirate su composizioni brevettate le cui ottime proprietà dipendono fortemente dal comportamento di elementi di lega caratteristici;
- Al-Zn e Al-Mg-Si, al momento meno sviluppate poiché mantengono ancora una forte tendenza a criccare, benché mostrino un buon potenziale.

Alcuni esempi di materiali appartenenti a queste classi di interesse per l'Additive Manufacturing sono riportati in Tabella 3.

Tabella 3. Esempi delle principali leghe di alluminio studiate per AM [20]

Serie	Esempi
Al-Si	AlSi10Mg, AlSi12, AlSi7Mg0.3 (A356), AlSi7Mg0.6 (A357)
Al-Cu	AlCu5Mg (2022), AlCu4Mg1 (2024), AlCu6Mn (2219)
Al-Mg	AlMgScZr (Scalmalloy®)
Al-Mg-Si	AlMg1SiCu (6061)
Al-Zn	AlZn5.5MgCu (7075)

Molte delle leghe attualmente in studio sono importate direttamente dalla metallurgia tradizionale, ma per essere prodotte per LPBF possono richiedere modifiche alla composizione per poter rispettare i requisiti più restrittivi della tecnica e ottenere proprietà adeguate. Tra i diversi parametri che incidono sulla processabilità di un materiale, sono particolarmente importanti la colabilità (castability) e la saldabilità (weldability) in quanto questo processo additivo mostra alcune similitudini con i meccanismi di fonderia e di saldatura, pur mantenendo differenze significative che possono rendere necessario uno specifico design della lega. L'altissima velocità di raffreddamento, ad esempio, agevola la formazione di fasi metastabili rafforzanti non osservabili durante processi tradizionali, più lenti e dunque più vicini alla condizione di equilibrio, le quali tendono a migliorare le prestazioni del materiale. [13]

Alla luce di queste osservazioni, è comunque chiaro che anche le leghe di alluminio processate per LPBF non sono esenti da difetti, essenzialmente classificabili in 4 tipologie [21]:

- Porosità, la più critica poiché impatta direttamente sulla densità finale del componente e dunque sulle sue proprietà meccaniche; i pori sono estremamente variabili per forma e taglia e possono essere provocati da:
 - Inclusioni gassose (H, N, raramente O, etc.) che tendono ad avere forma sferica;
 - Evaporazione di elementi di lega (Mg, Zn, etc.);
 - Impurità nelle polveri;
 - Parametri di processo errati (potenza insufficiente, scarsa copertura del gas, etc.), che causano la nascita di pori irregolari con presenza di polvere non fusa.
- Cricche a caldo, legate alla colabilità poiché sono dovute alla scarsa propensione del materiale liquido a riempire i vuoti tra zone già solidificate; dipendono soprattutto da:
 - Composizione chimica, che determina l'ampiezza dell'intervallo di solidificazione (generalmente riducibile con la presenza di Si oppure ampliabile con l'aggiunta di Cu o Mg);
 - Bagnabilità, ovvero la capacità del materiale allo stato liquido di distribuirsi omogeneamente su un substrato solido;
 - Presenza di gas disciolto o impurità;
 - Parametri di processo errati (potenza, velocità di scansione, etc.).
- Anisotropia, all'apparenza secondaria ma di fatto molto influente sul comportamento meccanico del componente; è legata soprattutto ad aspetti tecnologici come:
 - Orientazione della parte, che determina la trasmissione termica in camera e quindi l'evoluzione della microstruttura;
 - Preriscaldamento della piattaforma di lavoro;
 - Disposizione delle strutture di supporto, che costituiscono corridoi preferenziali di trasmissione del calore poiché più densi del letto di polvere circostante;
 - Parametri di processo errati (strategia di scansione, etc.).
- Scarsa qualità superficiale, determinata non solo dai limiti della tecnica ma anche da:
 - Bagnabilità insufficiente, che favorisce il fenomeno del balling;
 - Parametri di processo errati (velocità, potenza, spessore di strato, etc.), che di solito si differenziano tra zona di riempimento e di contorno del pezzo con il rischio però di formare porosità nella fascia di transizione.

Le leghe Al-Cu

Le sempre più stringenti richieste dell'industria aerospaziale hanno favorito la nascita di studi sulle leghe Al-Cu poiché la loro migliore resistenza meccanica specifica sembra poter giustificare le maggiori difficoltà di ottimizzazione del processo LPBF rispetto al caso di leghe Al-Si.

In particolare, questi materiali sono caratterizzati da [22]:

- Elevata resistenza meccanica, comparabile a quella di alcuni acciai;
- Ridotta deformabilità a freddo;
- Bassa resistenza alla corrosione, dovuta alla presenza di rame sotto forma di precipitati;
- Scarsa saldabilità, dovuta all'ampio intervallo di solidificazione che incrementa la sensibilità alla rottura a caldo (come evidenziato in Figura 11).

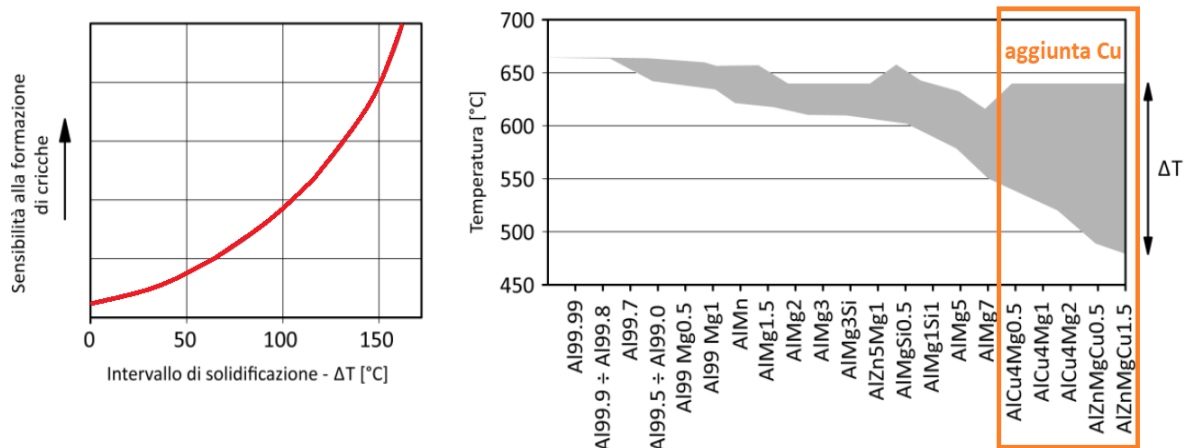


Figura 11. Intervalli di solidificazione per leghe Al e impatto sulla sensibilità a rottura [22]

Valori di riferimento per alcune delle principali proprietà meccaniche sono inoltre riportati, per le leghe Al-Cu trattate termicamente, in Tabella 4.

Tabella 4. Proprietà meccaniche delle leghe Al-Cu trattate termicamente (T6) [22]

Leghe Al-Cu	
Modulo di Young	70 GPa
Resistenza a rottura	400 ÷ 500 MPa
Resistenza a snervamento	300 ÷ 400 MPa
Durezza	110 ÷ 120 HB
Allungamento	8 ÷ 10 %

Come punto di partenza per la determinazione delle fasi coinvolte all'interno di queste leghe, risulta utile fare cenno al diagramma di stato binario Al-Cu (Figura 12), pur ricordando che quest'ultimo rappresenta sempre una condizione di equilibrio lontana dalla realtà dei processi di produzione, in particolare di tipo additivo.

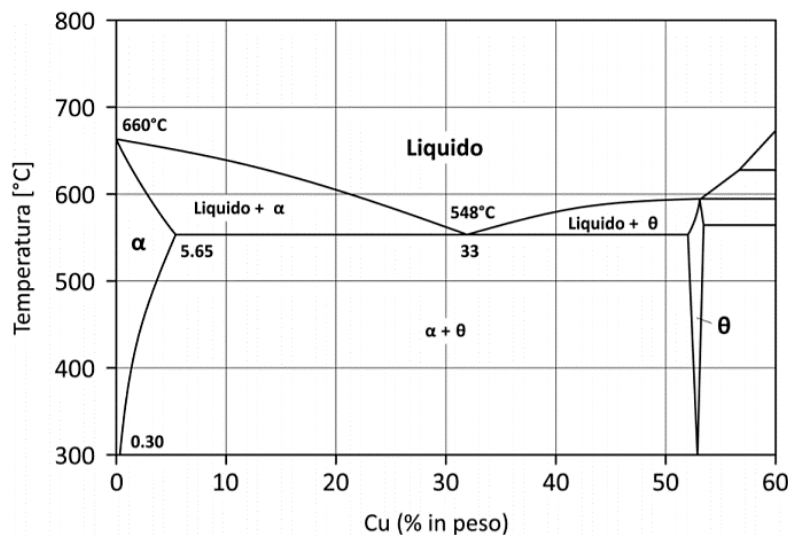


Figura 12. Diagramma di stato Al-Cu [22]

Questi sistemi mostrano, per una concentrazione di rame superiore a 0.30%wt, una struttura a temperatura ambiente formata da α -Al primario e dal composto intermetallico Al_2Cu (fase θ); si individua inoltre un punto eutettico per il 33%wt di Cu a 548 °C, temperatura per cui la solubilità massima del rame nella fase α è pari a 5.65%wt.

Oggetto di questo studio è un composito a matrice di alluminio il cui principale elemento di lega è rame con concentrazione pari al 4÷5%wt, motivo per cui risulta particolarmente interessante focalizzarsi su questo intervallo di composizione. In questo caso si nota, per processi tradizionali con raffreddamento lento, una microstruttura formata da una matrice di fase α circondata da un reticolo di fase θ ; con raffreddamento più veloce, invece, si osserverebbe in linea teorica una soluzione solida sovrassatura di rame in alluminio che solo con successivi trattamenti termici potrebbe portare a precipitati distribuiti all'interno della fase α (con funzione rafforzante). [22]

Ovviamente questa configurazione binaria risulta semplificativa rispetto alle reali condizioni delle leghe industriali, che presentano una composizione chimica molto più articolata: la presenza di numerosi elementi non è infatti trascurabile poiché vi sono interazioni tra più sostanze ed è possibile formare fasi molto diversificate che possono avere un impatto significativo sul comportamento meccanico del materiale.

Sistemi binari Al-Cu

Per comprendere il comportamento delle leghe Al-Cu in Additive Manufacturing, un primo passo consiste appunto nello studio di sistemi binari. Wang et al. [23], ad esempio, hanno analizzato le caratteristiche di provini realizzati tramite LPBF a partire da un mix di polvere di Al-4.5Cu e Cu puro (aggiunto in quantità crescente). L'uso di questa soluzione, piuttosto che di polveri atomizzate direttamente con composizione desiderata, implica che si possano formare zone localmente ricche di Cu e che si instauri un gradiente di concentrazione durante il processo fusorio; ciò è dovuto essenzialmente alla rapida solidificazione della melt pool e al limite di diffusività del rame in alluminio. Grazie alla presenza del gradiente termico tipico di questa tecnica, inoltre, è possibile individuare 3 zone con microstruttura distinta (Figura 13): High Cooling Rate Zone (HCRZ), Low Cooling Rate Zone (LCRZ) e Heat Affected Zone (HAZ).

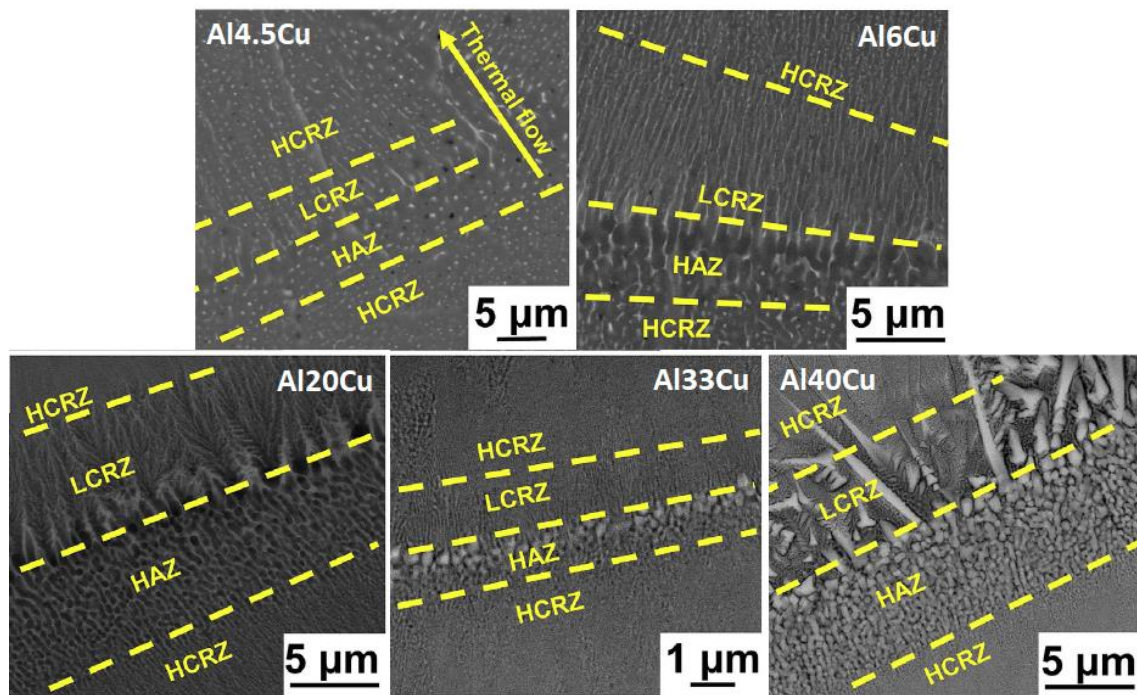


Figura 13. Microstruttura delle leghe Al-4.5Cu, Al-6Cu, Al-20Cu, Al-33Cu, Al-40Cu [23]

Di particolare interesse è la composizione di base (Al-4.5Cu), per la quale si osserva una matrice di α -Al in cui è uniformemente distribuita la fase Al_2Cu : quest'ultima è fine e globulare nella zona a maggiore velocità di raffreddamento (HCRZ), mentre assume una forma lineare e discontinua nella zona a raffreddamento più lento (LCRZ) e, infine, una conformazione granulare e grossolana nella zona termicamente alterata tra le tracce (HAZ). Con l'aggiunta di una maggiore quantità di rame, invece, aumenta la percentuale in volume di Al_2Cu , che presenta una forma sempre più grossolana; fa eccezione il caso di Al-33Cu per cui si osserva una struttura eutettica. Nel complesso, dunque, la microstruttura risulta piuttosto disomogenea, con

conseguente impatto sulle proprietà meccaniche finali del materiale, come mostrato in Figura 14 per allungamento e resistenza a compressione.

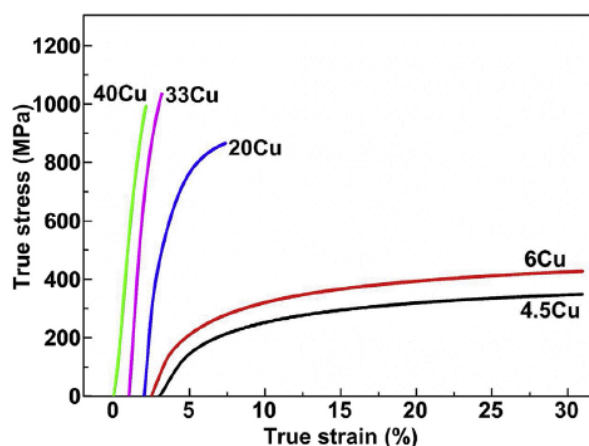


Figura 14. Allungamento e resistenza a compressione per diverse leghe Al-Cu [23]

Un esempio di lega Al-Cu non binaria

Nel momento in cui si considerano sistemi non binari, i diversi elementi di lega presenti interagiscono a formare nuove fasi che influenzano fortemente il comportamento del materiale in ogni suo aspetto. Alla luce di questo, Wang et al. [24] hanno esaminato la microstruttura e le proprietà meccaniche della lega Al-3.5Cu-1.5Mg-1Si gas-atomizzata e processata per LPBF, al fine di determinare quanto possa essere vantaggioso l'utilizzo di questo metodo di produzione.

Dal punto di vista tecnologico questo materiale mostra risultati soddisfacenti, raggiungendo una densità relativa attorno al 99% e presentando una ridotta quantità di difetti, grazie all'ottimizzazione delle condizioni operative (in particolare bassa velocità di scansione e bassa potenza, che limitano il balling e le irregolarità); nonostante questo, i componenti as built mostrano una maggiore quantità di cricche rispetto ad una lega Al-Si processata con lo stesso set di parametri.

Anche in questo caso si osserva una microstruttura as built granulare, fine (con zone più grossolane dove il raffreddamento è più lento) e costituita principalmente da una matrice di α -Al e da una fase Q ricca di Cu, Mg e Si. A seguito del trattamento termico, si assiste poi ad un ingrossamento generalizzato dei grani e alla formazione di precipitati globulari di Mg_2Si e Al_xMn_y (probabilmente derivati dalla trasformazione della fase Q) e aciculari di $Al_2Cu(Mg)$, come evidente in Figura 15.

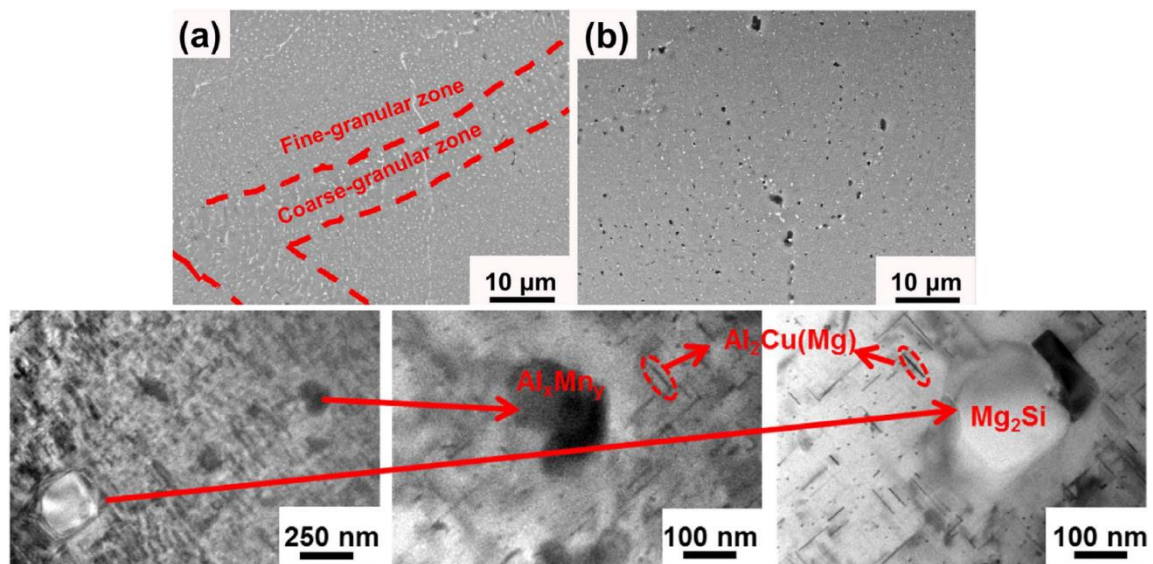


Figura 15. Microstruttura di Al-3.5Cu-1.5Mg-1Si as built (a) e trattato termicamente (b), con zoom sui precipitati [24]

Da questa analisi si evidenziano dunque chiare differenze tra leghe Al-Cu e Al-Si: un più alto tenore di silicio permette infatti di ottenere grani più fini e isotropi, mentre le leghe contenenti rame hanno una più elevata densità di dislocazioni. La lega Al-3.5Cu-1.5Mg-1Si prodotta per LPBF e trattata termicamente mostra infine migliori proprietà meccaniche (in termini di UTS, YS e allungamento) rispetto ad AlSi10Mg e AlSi12 sottoposti agli stessi processi, poiché intervengono diversi meccanismi di rafforzamento:

- Soluzione solida, grazie ad una matrice sovrassatura di elementi di lega;
- Affinamento del grano, principalmente imputabile alle caratteristiche della tecnica di fusione selettiva;
- Effetto Orowan, dovuto alla presenza di precipitati di dimensioni nanometriche che ostacolano il moto delle dislocazioni.

I compositi a matrice di alluminio

I compositi a matrice metallica nascono sulla spinta delle crescenti esigenze di performance richieste dall'industria, consentendo di migliorare determinate proprietà di una lega grazie all'aggiunta di rafforzanti di varia natura. Nel ruolo di matrice sono maggiormente attrattivi i metalli leggeri come Al, Mg e Ti, ma anche Co o Ni-Co nel caso di applicazioni ad alta temperatura. Tra i più comuni rafforzanti utilizzati, soprattutto discontinui e principalmente di natura ceramica, vi sono Al_2O_3 , B_4C , C, grafite, SiC, TaC, TiB, TiB_2 , TiC, WC, etc. [25]

L'unione di questi materiali è in generale in grado di garantire un buon comportamento meccanico anche ad alta temperatura poiché il ceramico contribuisce con [7]:

- Elevato modulo elastico;
- Elevata durezza;
- Elevata resistenza alle alte temperature;
- Ridotto coefficiente di espansione termica;
- Notevole resistenza all'usura.

In particolare, i compositi a matrice di alluminio (AMC) rafforzati con particelle ceramiche sono promettenti anche per applicazioni strutturali grazie alla combinazione di costo della materia prima relativamente basso, elevate proprietà meccaniche specifiche, buona resistenza a usura e corrosione, notevole stabilità dimensionale, etc. Le leghe di alluminio di maggiore interesse per questo scopo devono dunque possedere una rilevante resistenza meccanica e un'attitudine al trattamento termico, caratteristiche che si ritrovano nelle classi Al-Cu, Al-Mg-Si e Al-Zn. [26]

I compositi in generale però, sono soggetti a numerose problematiche in quanto difficilmente producibili tramite lavorazioni tradizionali, che spesso prevedono soluzioni troppo costose per raggiungere risultati soddisfacenti; tra questi processi al momento si possono distinguere [7]:

- Tecniche allo stato solido, con cui non sono realizzabili forme geometriche complesse:
 - Diffusion bonding, che utilizza rafforzanti in fogli stratificati e compressi;
 - Metallurgia delle polveri, che garantisce una dispersione più omogenea delle particelle ceramiche;
- Tecniche allo stato liquido, in cui hanno un ruolo fondamentale la bagnabilità e la reattività tra matrice e rafforzante ma non è garantito il controllo sulla dispersione di quest'ultimo:
 - Melt stirring o rehocasting, in cui si utilizzano diversi metodi di mescolamento per cercare di migliorare la distribuzione delle particelle ceramiche;
 - Infiltrazione di preforme ceramiche o squeeze casting, con cui la libertà geometrica è limitata dalla configurazione della preforma nella quale viene iniettato il metallo.

Le difficoltà riscontrate nella produzione tradizionale hanno quindi reso i compositi una classe di materiali di nicchia, ma la fabbricazione additiva si dimostra oggi una valida alternativa in grado di abbattere costi e criticità finora osservati. È soprattutto la tecnica LPBF a produrre i risultati migliori nella produzione di AMC: i primi studi, effettuati su compositi a base Al-Si, hanno infatti mostrato un notevole aumento delle performance rispetto ad un processamento

tradizionale e hanno dato la spinta allo sviluppo di nuove ricerche su un ventaglio più ampio di materiali (analogamente a quanto accaduto per le leghe di alluminio non rinforzate). [26]

Indipendentemente dalla tecnica di produzione però, i compositi presentano intrinsecamente un punto debole, l'interfaccia tra matrice e rafforzante, che può essere soggetta a varie problematiche in quanto punto di contatto tra sostanze diverse. Questo è il motivo fondamentale per cui vari tipi di rafforzante ceramico hanno effetti differenti sul comportamento del materiale e si rende spesso necessario un vero e proprio design del composito per determinare la migliore combinazione di costituenti possibile. Una buona interfaccia, infatti, si realizza grazie a [26]:

- Elevata bagnabilità tra le sostanze, in modo da avere un inglobamento completo delle particelle ceramiche senza vuoti che andrebbero a costituire inneschi di cricca e da favorire, dove possibile, il processo di nucleazione eterogenea¹;
- Assenza di reazioni matrice-rafforzante, che possono portare alla modifica locale della composizione e alla formazione di fasi impreviste (anche fragili).

Nella determinazione di un efficace rafforzamento della matrice è di notevole influenza anche la modalità di sintesi del composito, che può essere [27]:

- Ex-situ (ad esempio per mescolamento meccanico di diverse polveri), se il rafforzante viene sintetizzato esternamente e poi aggiunto alla matrice durante la fabbricazione, con conseguenti difficoltà nel controllarne la dispersione e minore adesione tra i costituenti;
- In-situ (ad esempio con introduzione di sali fusi nel bagno metallico), se la sintesi del rafforzante avviene all'interno della matrice durante la produzione del composito, portando ad un legame di interfaccia più forte, ad una maggiore stabilità e ad una migliore distribuzione del ceramico.

Per poter produrre con successo compositi in-situ tramite Additive Manufacturing, come accade per l'A20X™, tutti questi aspetti devono essere considerati poiché sia il processo di sintesi della materia prima (atomizzazione) sia quello di fabbricazione della parte (LPBF) sono caratterizzati da una rapidissima solidificazione che porta ad una condizione di fuori-equilibrio, con impatto sulla solubilità degli elementi, sulle fasi, su dimensioni e morfologia della microstruttura, etc.

¹ La nucleazione dei grani è detta eterogenea se si sviluppa a partire da impurità o elementi esterni che agiscono da superfici catalitiche riducendo la barriera di energia da superare per la formazione di nuclei stabili, mentre è definita omogenea quando avviene senza l'intervento di sostanze esterne.

In particolare, come osservato da Yang et al. [28], durante il processo di atomizzazione le gocce di materiale solidificano subendo una serie di processi termici che portano alla formazione di una specifica microstruttura interna. Il rafforzante presente nei compositi ha il ruolo di nucleante già in questo stadio, ostacolando la nascita di strutture fortemente colonnari e favorendo quelle equiassiche. Queste particelle si possono collocare non solo a bordo grano ma anche all'interno dei grani se la velocità del fronte di solidificazione raggiunge un valore tale da permettere all'interfaccia solido-liquido di inglobarle completamente. Si può dunque pensare, vista la similitudine in termini di cinetica di raffreddamento, che un comportamento analogo si verifichi tra matrice e rafforzante anche nella solidificazione durante LPBF.

Rafforzamento con TiB_2

Il boruro di titanio è uno dei rafforzanti più comunemente utilizzati nei compositi a matrice di alluminio, in quanto dotato di diverse proprietà vantaggiose dal punto di vista meccanico e tribologico, tra cui [29]:

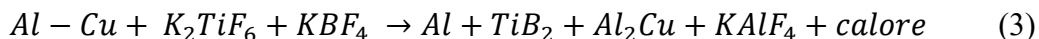
- Notevole durezza, rigidità e resistenza all'usura;
- Resistenza alla corrosione ed elevata stabilità chimica a contatto con leghe liquide;
- Ottima bagnabilità in alluminio;
- Conservazione delle caratteristiche fisiche per un ampio range di temperatura.

In Tabella 5 sono riassunte le principali proprietà di questo materiale.

Tabella 5. Principali proprietà del boruro di titanio [29] [30]

TiB_2	
Densità a 20 °C	4.52 kg/dm ³
Temperatura di fusione	3225 °C
Coefficiente di espansione lineare	$6.7 \div 8.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Modulo di Young	534 GPa
Coefficiente di Poisson	0.108
Durezza Vickers	3400 HV

I compositi rafforzati con TiB_2 sono sintetizzabili sia in modalità ex-situ che in-situ; nel primo caso si parla soprattutto di mescolamento diretto di polveri, mentre nel secondo caso il metodo più comune si basa su una reazione esotermica tra sali e bagno fuso metallico che, considerando una matrice Al-Cu, può essere riassunta come [31]:



dove il sale $KAlF_4$ forma una scoria facilmente separabile dal materiale restante.

Parametri fondamentali per la gestione di questa sintesi sono tempo e temperatura di reazione ma, per bilanciare il sistema, è anche necessario aggiungere al bagno fuso della criolite (Na_3AlF_6) in modo da evitare una reazione troppo rapida tra Al e K_2TiF_6 a scapito del KBF_4 . Critico è infine il rapporto quantitativo tra titanio e boro che, se squilibrato, può portare alla formazione di fasi fragili: un eccesso di titanio favorisce la permanenza di Al_3Ti aciculare, mentre una quantità troppo alta di boro porta al deposito di AlB_2 . All'interno del bagno possono inoltre trovarsi impurezze, tra cui TiC e TiO_2 (facilmente formabile già a temperatura ambiente se il tenore di ossigeno in atmosfera non è controllato) che possono reagire con i costituenti del composito portando alla nascita di fasi deleterie come Al_2O_3 , Al_3Ti , Al_4C_3 , Al_xTi e $(Al,Ti)_xC$.

Matrice e rafforzante restano comunque nettamente distinti e le particelle di TiB_2 , generalmente piccole e omogeneamente distribuite con questo metodo di produzione, si mantengono inalterate anche ad altissime temperature. Una criticità può però essere data dai diversi valori di coefficiente di espansione termica per alluminio e rafforzante (riportati rispettivamente in Tabella 1 e Tabella 5), che possono favorire la nascita di cricche all'interfaccia. [30]

L'introduzione di TiB_2 all'interno di una lega Al-Cu ha l'intento principale di migliorarne il comportamento meccanico e ciò è possibile grazie all'intervento di diversi meccanismi di rafforzamento che hanno un effetto sinergico sulle proprietà finali [29]:

- Affinamento del grano, dovuto al fatto che le particelle ceramiche costituiscono siti di nucleazione eterogenea che porta alla formazione di un maggior numero di grani piccoli, i cui bordi ostacolano le dislocazioni (fenomeno espresso dall'equazione di Hall-Petch);
- Effetto Orowan (fortemente influenzato dalla distribuzione di rafforzante), secondo cui le dislocazioni tendono a creare loop attorno alle particelle ceramiche piuttosto che attraversarle, portando alla formazione di anelli multipli che offrono una maggiore resistenza all'ulteriore moto delle dislocazioni;
- Nascita di nuove dislocazioni a causa della forte discrepanza tra coefficienti di espansione termica di matrice e rafforzante;
- Trasferimento del carico (di fatto trascurabile), dovuto allo stabile legame di interfaccia che permette un passaggio di sollecitazione dalla matrice alle particelle di TiB_2 .

Questi contributi vanno a sommarsi ai meccanismi di rafforzamento già presenti nella lega di base (soluzione solida, precipitazione di seconde fasi e affinamento del grano nella matrice) e possono essere quantificati secondo le relazioni seguenti [29]:

$$\sigma_Y = \sigma_0 + \Delta\sigma_{Hall-Petch} + \sqrt{\Delta\sigma_{Orowan}^2 + \Delta\sigma_{CTE}^2} \quad (4.1)$$

$$\Delta\sigma_{Hall-Petch} = k \cdot (d^{-1/2} - d_0^{-1/2}) \quad (4.2)$$

$$\Delta\sigma_{Orowan} = \frac{0.13Gb}{\lambda} \ln\left(\frac{D}{2b}\right) \quad (4.3)$$

$$\Delta\sigma_{CTE} = \eta Gb\sqrt{\rho} \quad (4.4)$$

dove:

- σ_Y è la tensione di snervamento risultante del composito [MPa];
- σ_0 è la tensione di snervamento della matrice non rinforzata [MPa];
- $\Delta\sigma_{Hall-Petch}$ è il contributo per affinamento del grano [MPa]
- $\Delta\sigma_{Orowan}$ è il contributo per meccanismo di Orowan [MPa]
- $\Delta\sigma_{CTE}$ è il contributo per discrepanza tra i coefficienti di espansione termica [MPa];
- k è la pendenza della curva di Hall-Petch (pari a $0.08 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ per leghe Al-4Cu [26]);
- d e d_0 sono rispettivamente le taglie dei grani nel composito e nella sola matrice non rinforzata [μm];
- G è il modulo di elasticità tangenziale (circa pari a 26.2 GPa per l'alluminio);
- b è il vettore di Burgers (all'incirca di 0.286 nm per l'alluminio);
- D è il diametro medio delle particelle [μm];
- λ è lo spazio interparticellare, funzione del diametro medio e della frazione in volume di rafforzante [μm];
- η è una costante;
- ρ è la densità di dislocazioni, funzione della differenza tra i coefficienti di espansione termica, della frazione in volume e della dimensione media del rafforzante, etc.

Si sottolinea comunque come questo approccio analitico possa risultare utile nel comprendere come ogni elemento contribuisca al raggiungimento di un certo risultato ma, allo stesso tempo, non sia spesso applicabile nella pratica per le difficoltà nel ricavare alcuni fattori.

Come osservato nello studio di Mozammil et al. [31] su un composito in-situ $\text{TiB}_2/\text{Al-4.5Cu}$ prodotto per colata, all'aumentare della quantità di ceramico si intensifica il rafforzamento: la resistenza meccanica del materiale, infatti, cresce a scapito dell'allungamento che può essere

recuperato con un successivo trattamento termico (come mostrato in Figura 16, dove si evidenzia l'uso di un diverso asse Y delle tensioni nelle due condizioni). Nonostante questo e indipendentemente dalla tecnica di sintesi, un'elevata percentuale di TiB_2 può risultare deleteria a causa della tendenza ad accumuli localizzati che possono condurre ad una frattura improvvisa.

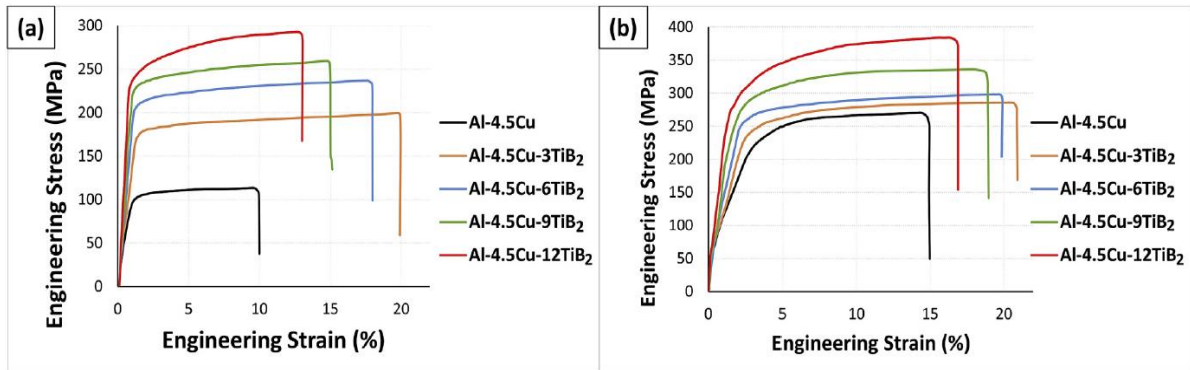


Figura 16. Comportamento meccanico del composito $\text{TiB}_2/\text{Al-4.5Cu}$ prodotto per colata (a) e invecchiato (b) [31]

L'impatto del TiB_2 sulle caratteristiche microstrutturali e sul conseguente comportamento meccanico delle leghe di alluminio rinforzate e processate per LPBF è oggetto di numerosi studi poiché si articola in diversi aspetti. Wang et al. [26] hanno analizzato un composito ex-situ $\text{TiB}_2/\text{Al-3.5Cu-1.5Mg-1Si}$ confrontando proprietà meccaniche, microstruttura ed effetto dei trattamenti termici rispetto a quanto già osservato nella lega non rinforzata (si veda il paragrafo *Un esempio di lega Al-Cu non binaria*). La polvere di partenza (Figura 17) è ottenuta dal mescolamento di particelle di matrice e rafforzante ed è stata successivamente processata con lo stesso set di parametri operativi usato per la lega semplice, ottenendo in entrambi i casi una densità relativa dei campioni superiore al 99%.

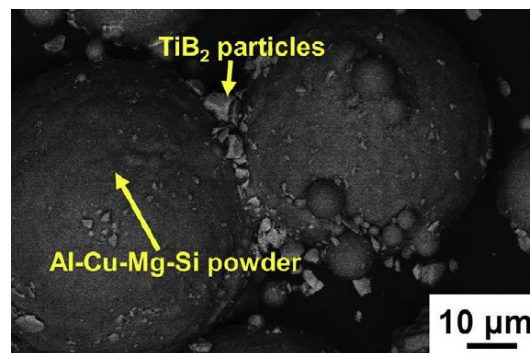


Figura 17. Polvere di composito ex-situ $\text{TiB}_2/\text{Al-3.5Cu-1.5Mg-1Si}$ [26]

La presenza di TiB_2 non ha influenza sulla tipologia di fasi formatesi ($\alpha\text{-Al}$ e fase Q, che si trasforma in Mg_2Si e Al_xMn_y dopo il trattamento termico), a dimostrazione dell'ottima inerzia chimica del ceramico che si mantiene in ogni stadio della lavorazione.

Le particelle di rafforzante risultano uniformemente distribuite senza particolari agglomerati e la microstruttura del composito si mostra fine e globulare (con alcune zone più grossolane dove il raffreddamento avviene più lentamente), analogamente a quanto osservato nella lega Al-3.5Cu-1.5Mg-1Si. È invece notevole l'effetto di ulteriore affinamento, mostrato in Figura 18, poiché si osservano grani con dimensione media dieci volte inferiore (circa 3 μm per $\text{TiB}_2/\text{Al}-3.5\text{Cu}-1.5\text{Mg}-1\text{Si}$ contro i 30 μm per Al-3.5Cu-1.5Mg-1Si) pur considerando il contributo di lieve ingrossamento dato dal trattamento termico.

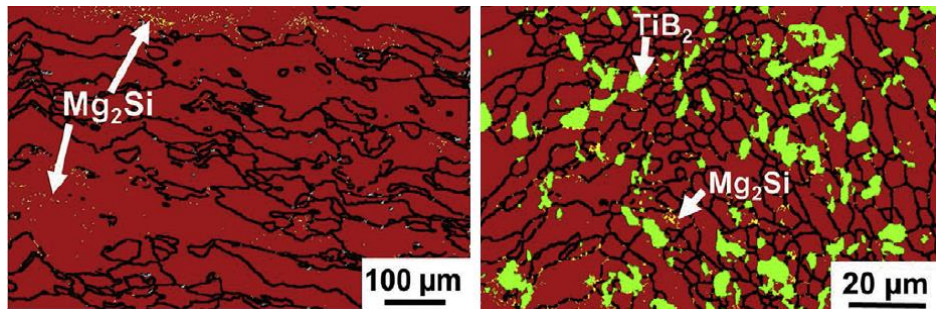


Figura 18. Mappa dei bordi di grano per Al-3.5Cu-1.5Mg-1Si (a sinistra) e $\text{TiB}_2/\text{Al}-3.5\text{Cu}-1.5\text{Mg}-1\text{Si}$ (a destra) [26]

Dal punto di vista delle proprietà meccaniche, il composito mostra una deformabilità paragonabile a quella della lega non rafforzata ma una resistenza superiore alla sollecitazione da compressione (come mostrato in Figura 19).

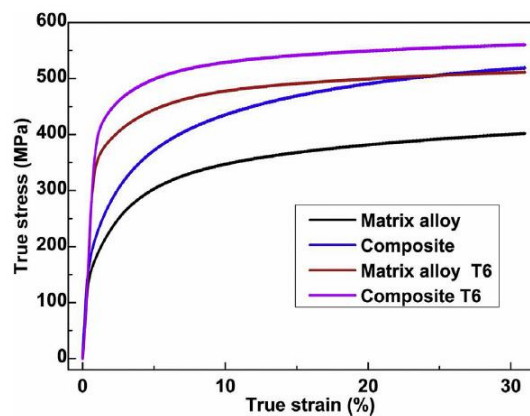


Figura 19. Allungamento e resistenza a compressione per lega non rafforzata e composito [26]

È interessante paragonare quanto visto finora con quanto osservabile in compositi a matrice Al-Si sempre rafforzati con particelle di TiB_2 . Uno studio di Xi et al. [32] mostra infatti gli effetti nell'uso di questo ceramico in differenti quantità per la produzione di compositi ex-situ a base AlSi10Mg. Le due polveri mescolate in questo caso, visibili in Figura 20, mostrano evidenti differenze, permettendo di sottolineare come le particelle ceramiche (molto piccole, fortemente irregolari, spigolose e tendenti ad aderire alla superficie delle polveri di alluminio) possano

ostacolare la scorrevolezza lungo la piattaforma di lavoro durante il processo LPBF. Questo comportamento svantaggioso, così come la tendenza a formare agglomerati localizzati di rafforzante, risulta ridotto nel caso di compositi in-situ poiché questo metodo di sintesi consente una migliore distribuzione del ceramico in matrice.

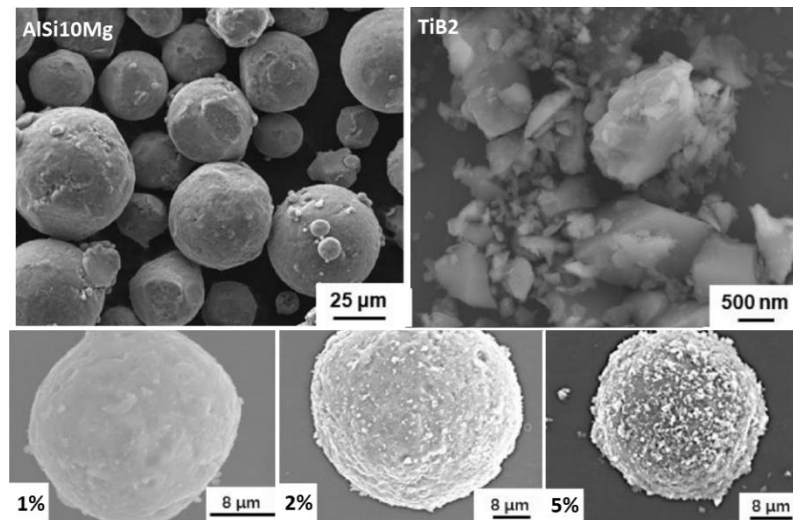


Figura 20. Polveri di AlSi10Mg, TiB₂ e dei relativi compositi ex-situ con 1%wt, 2%wt e 5%wt di rafforzante [32]

Da questa analisi si osserva inoltre come un'eccessiva quantità di rafforzante possa portare anche in questo caso alla produzione di componenti non abbastanza densi e difettosi: particelle troppo piccole o troppo numerose tendono infatti a formare agglomerati per le elevate forze di Van Der Waals, conducendo a strutture eccessivamente eterogenee. Inoltre, all'aumentare della quantità di TiB₂ cresce la viscosità del materiale, con conseguente peggioramento delle proprietà reologiche, della bagnabilità e della scorrevolezza ostacolando anche la distribuzione omogenea di rafforzante nella pozza fusa.

Per quanto riguarda la microstruttura, anche in questo composito l'impatto del TiB₂ è legato al fenomeno di nucleazione eterogenea e al ruolo di ostacolo alla crescita dei grani: in particolare nelle leghe Al-Si, questo rafforzante agisce da sito di nucleazione per il silicio che trova nella zona di interfaccia condizioni energetiche favorevoli per nucleazione e crescita; questo porta ad una modifica della morfologia dendritica che, all'aumentare della quantità di ceramico, vira verso una struttura globulare a causa del maggior numero di siti disponibili.

Le proprietà meccaniche del composito risultano in ogni caso migliori di quelle della lega non rinforzata, ma anche in questo caso un eccessivo quantitativo di TiB₂ non garantisce più elevati valori di resistenza meccanica (come mostrato in Figura 21) poiché si osservano maggiori difetti che vanno a compromettere le performance dei componenti.

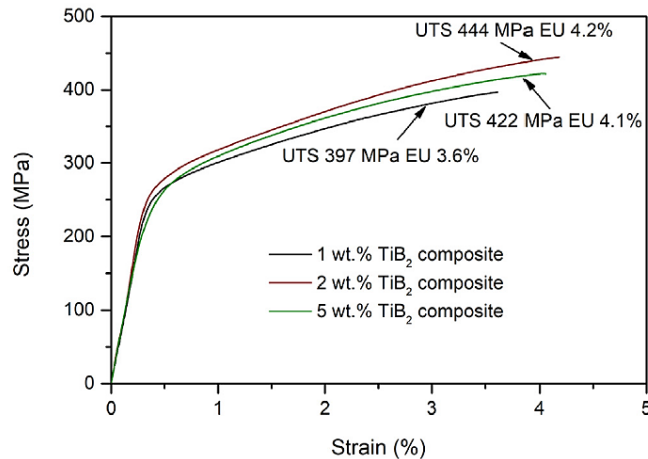


Figura 21. UTS, YS e allungamento di compositi a matrice AlSi10Mg con diversa quantità di rafforzante [32]

Altri rafforzanti

Benché il TiB₂ sia ad oggi il rafforzante maggiormente studiato nell'ambito dei compositi a matrice di alluminio prodotti per LPBF, sarebbe riduttivo non descrivere almeno sommariamente una soluzione alternativa ad esso, in modo da evidenziare i differenti meccanismi che possono instaurarsi nella combinazione di diversi materiali.

Zhao et al. [33], ad esempio, hanno analizzato l'effetto dell'aggiunta di polvere di SiC ex-situ in una matrice di AlSi10Mg, osservando come le particelle di rafforzante si disperdono in modo casuale nella melt pool per effetto di due sollecitazioni contrastanti: la forza di attrito dovuta alla viscosità del materiale fuso e una forza termo-capillare che si instaura nel liquido; all'interno della pozza, inoltre, non viene raggiunta la soglia di fusione del SiC (2827°C) ma l'energia ceduta dal laser è sufficiente a portare il ceramico in reazione con l'alluminio formando Al₄SiC₄. La microstruttura risulta quindi non uniforme, con un passaggio da cellulare a dendritica con il progressivo allontanamento dalla melt pool e la precipitazione di grandi particelle di silicio globulari dalla matrice a causa della rifusione. Anche la morfologia del SiC cambia in base alla sua collocazione poiché nella pozza può verificarsi una parziale fusione del ceramico che porta ad una levigazione dei suoi spigoli, mentre nelle zone più lontane non viene ceduta sufficiente energia e quindi le particelle restano irregolari. Di fatto questo composito mostra una buona processabilità grazie alla bagnabilità tra rafforzante e matrice, ma il miglioramento delle proprietà meccaniche non sembra così significativo.

Non sono ancora molte le informazioni note per quanto riguarda altre tipologie di rafforzante impiegate in compositi fabbricati per Additive Manufacturing, ma sono in corso ricerche, ad esempio, sull'uso di nanoparticelle di grafene per migliorare non solo le proprietà meccaniche ma anche quelle tribologiche delle leghe di alluminio.

L'A20X™

A20X™ è il nome commerciale di un materiale brevettato dalla compagnia Aeromet International (UK) negli anni 2000 a partire dalla lega A201 a base di alluminio e rame, sviluppata decenni prima per il casting in campo aerospaziale. L'A201 ha però dimostrato, nella produzione di componenti con geometrie complesse, problemi di porosità da ritiro e di cricatura a caldo che ne limitavano l'applicazione. Grazie alla collaborazione con l'Università di Birmingham è stata quindi individuata una nuova lega (AlCuTiBAgMg o A205), basata essenzialmente sull'aggiunta del TiB₂ come rafforzante in grado di limitare le criticità presenti e garantire migliori performance anche ad alta temperatura.

Le composizioni chimiche di A201 e A205 dichiarate dal produttore sono messe a confronto in Tabella 6.

Tabella 6. Composizione chimica a confronto: A201 e A20X™ [34]

% wt	Al	Cu	Ti	B	Ag	Mg	Mn	Si	Fe
A201	Bal.	4.00 -	0.15 -	-	0.40 -	0.15 -	0.20 -	< 0.05	< 0.10
		4.50	0.35		1.00	0.35	0.40		
A20X™ (A205)	Bal.	4.20 -	3.00 -	1.25 -	0.60 -	0.20 -	-	< 0.10	< 0.08
		5.00	3.85	1.55	0.90	0.33			

Viste le ottime caratteristiche dell'A20X™ in casting, Aeromet International si è spinta anche verso il mercato dell'Additive Manufacturing, al fine di combinare i vantaggi di un materiale ultraleggero e performante alle potenzialità di queste tecniche innovative. Grazie alla collaborazione con Rolls Royce (leader nel settore aeronautico civile e militare), Renishaw (produttore di macchine per fabbricazione additiva dei metalli) e PSI (esperta in tecnologie dei materiali, tra cui l'atomizzazione) è stato quindi possibile realizzare una versione in polvere di questa lega. [34]

Questo progetto ha portato alla certificazione di un materiale, di fatto composito, a base Al-Cu-TiB₂ in grado di sopportare l'elevata velocità di raffreddamento tipica dei processi additivi laser producendo componenti completamente densi, privi di cricche e anisotropie di microstruttura senza necessità di particolari trattamenti di post processing (come la pressatura idrostatica a caldo). Il produttore dichiara inoltre proprietà meccaniche superiori rispetto ad altre leghe leggere comunemente diffuse (Tabella 7), elevate performance ad alta temperatura (Tabella 8) e ottimo comportamento a fatica.

Tabella 7. Proprietà meccaniche dell'A20X™ (casting e powder) a temperatura ambiente [34]

		UTS [MPa]	YS [MPa]	ε [%]	E [GPa]
A20X™ casting		475	415	3	75
A20X™ powder	as built	357 ÷ 394	350 ÷ 385	12 ÷ 15	74
	stress relieved	312	310	20	77
	heat treated (T7*)	450 ÷ 511	390 ÷ 440	10 ÷ 13	79

*consigliato da Aeromet International

Tabella 8. Proprietà meccaniche dell'A20X™ powder ad alta temperatura [34]

Temperatura [°C]	UTS [MPa]	YS [MPa]	ε [%]
20	511	445	11
100	423	375	10
150	369	354	20
200	331	311	15
250	224	215	12

Queste caratteristiche rendono l'A20X™ ideale per la realizzazione di componenti strutturali in campo aerospaziale, militare e automotive di alta gamma essendo, inoltre, attualmente in possesso di diverse certificazioni SAE [35]:

- AMS4471 (dal 2012), per la colata in sabbia;
- AMS4482 (dal 2012), per la microfusione;
- AMS7033 (dal 2020), per la fabbricazione additiva tramite tecniche a letto di polvere o a deposizione di polvere.

Gli attuali studi nell'ambito dell'Additive Manufacturing dell'A20X™ sono quindi principalmente focalizzati sull'ottimizzazione dei parametri di processo, sul mantenimento delle proprietà nel materiale riciclato e sull'individuazione di nuovi trattamenti termici in grado di incrementare ulteriormente le performance dichiarate dal produttore.

Da A201 ad A20X™ per casting

L'A201 mostra grande competitività sia rispetto agli acciai, per il giusto compromesso tra leggerezza e resistenza meccanica, sia rispetto ad altre leghe di alluminio già ampiamente utilizzate in campo aerospaziale (come A356 e A357). La sua principale limitazione è però la scarsa colabilità (la capacità del materiale di scorrere in determinate forme senza creare difetti), a cui consegue una forte tendenza al ritiro in solidificazione e una propensione alla cricatura a

caldo. Risulta dunque utile indagare il legame tra questi fenomeni e caratteristiche del materiale, come struttura o tipologia di elementi di lega: la fluidità è, ad esempio, favorita dall'elevata quantità di Cu ma anche ostacolata nel caso di precoce formazione di dendriti in raffreddamento. Microstruttura, comportamento meccanico e processabilità di un materiale non sono, quindi, aspetti indipendenti tra loro. [36]

Per quanto riguarda la fonderia, infatti, è di fondamentale importanza il feeding, ovvero il sistema di scorrimento del metallo durante la solidificazione; questo dipende dalla resistenza opposta dal fluido (quindi anche dalla sua microstruttura) e si può articolare in 5 diversi meccanismi [36]:

- Liquid feeding, non critico poiché avviene nei primi stadi della colata quando il metallo è ancora quasi completamente liquido;
- Mass feeding, si verifica successivamente quando si ha già uno slurry parzialmente solido (fino al 50-70% in base al materiale);
- Interdendritic feeding, consiste nel flusso di liquido residuo attraverso i canali ancora liberi tra le dendriti solidificatesi in precedenza;
- Burst feeding, avviene quando una zona scarsamente alimentata viene riempita da un flusso dovuto all'improvvisa rottura di barriere semisolide che ostruiscono i canali (come una diga);
- Solid feeding, si ha quando alcune zone isolate vengono raggiunte per effetto delle tensioni interne che deformano il metallo già solidificato.

Questi fenomeni sono di notevole importanza in quanto influenzano la presenza di difetti come porosità e cricche da rottura a caldo, estremamente deleteri per il comportamento meccanico in quanto generano siti di concentrazione degli sforzi.

In componenti realizzati in A201 per colata, la microstruttura sembra essere costituita prevalentemente da dendriti di alluminio che durante la solidificazione si arricchiscono progressivamente di elementi di lega fino al raggiungimento del limite di solubilità; attorno ad esse resta invece intrappolato un liquido con composizione eutettica di Al e Cu che va a formare un reticolo solido.

La formazione di pori in A201 può dunque essere ricondotta principalmente a [36]:

- Ritiro, in quanto la diversa densità tra fase liquida e solida comporta una variazione volumetrica che genera tensioni interne crescenti durante il raffreddamento;

- Inclusioni gassose (ad esempio di idrogeno), limitate da un buon controllo del flusso e influenzate dalla solubilità dello specifico gas nella lega allo stato solido e liquido.

La rottura a caldo, invece, prevede la formazione di cricche all'interno o sulla superficie della colata ancora in solidificazione, come risultato di stress da ritiro troppo elevati. È un difetto molto grave che dipende da numerosi fattori tra cui, oltre al meccanismo di feeding, la composizione chimica e le proprietà termiche del materiale. [36]

Per ridurre queste criticità, quindi, sono state analizzate diverse strategie di modifica alla composizione dell'A201 attraverso l'aggiunta di differenti elementi di lega, tra cui [37]:

- Silicio, che migliora la castability e agevola la nucleazione omogenea ma provoca un ingrossamento della microstruttura e un aumento delle seconde fasi a bordo grano;
- Titanio e boro, che favoriscono l'affinamento per nucleazione eterogenea e prevengono la nascita di cricche a caldo ma facilitano la formazione di Al_3Ti (che rende il materiale più viscoso).

Gli effetti sulla microstruttura dovuti a queste modifiche sono mostrati in Figura 22.

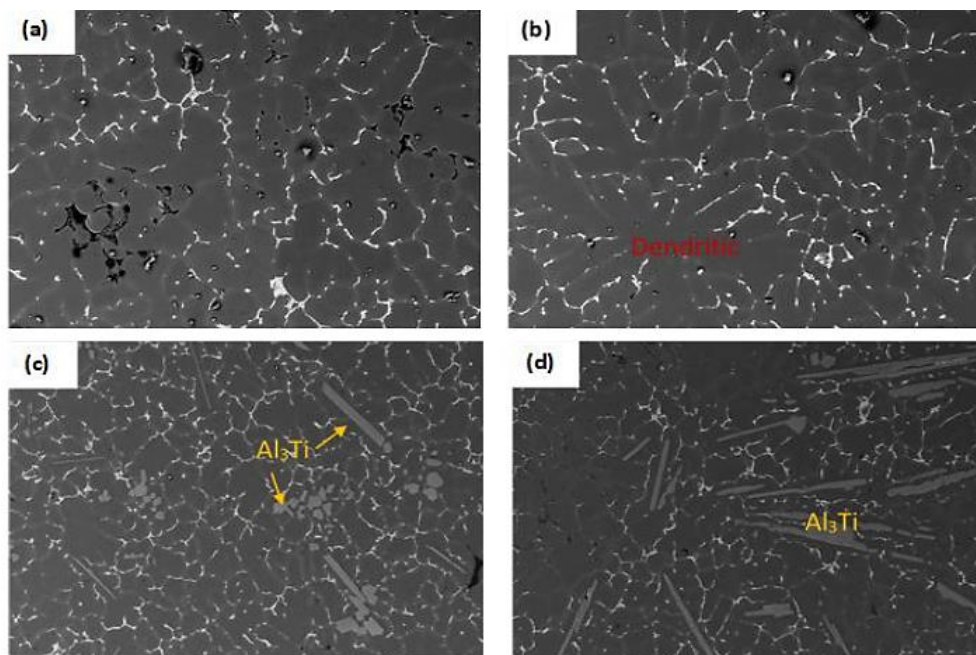


Figura 22. Microstruttura di (a) A201, (b) con aggiunta di Si, (c) di Ti+B o (d) di Si+Ti+B [37]

Sperimentalmente l'aggiunta di solo TiB_2 risulta vantaggiosa in quanto porta ad una microstruttura più fine, regolare ed equiassica che modifica le proprietà reologiche del materiale migliorandone la colabilità; all'aumentare della quantità di rafforzante infatti, pur essendo di fronte ad un raffreddamento lento e dunque tendente alla solidificazione direzionale, si osserva

il passaggio da una struttura dendritica ad una più globulare ed uniforme, come evidente in Figura 23. [36]

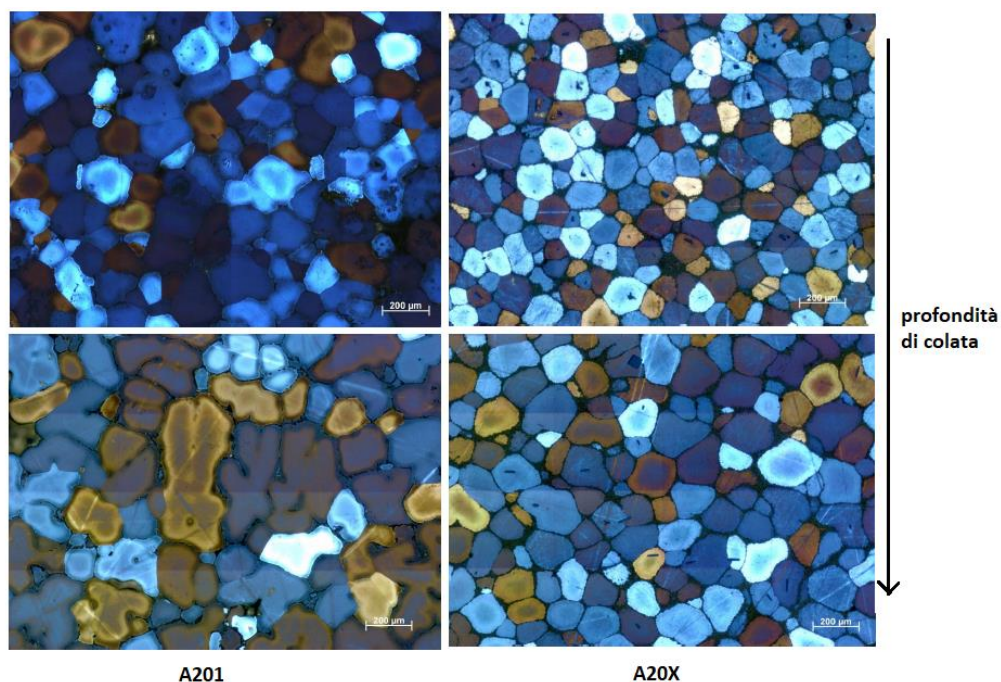


Figura 23. Microstruttura di A201 e A20X™ lungo la colata [36]

La lega così risultante, l'A205 o A20X™, ha quindi una struttura formata da una fase α -primaria contornata da un reticolo di Al_2Cu e da particelle di TiB_2 e Al_3Ti che svolgono la funzione di centri di nucleazione eterogenea. In solidificazione, infatti, può avvenire inizialmente una reazione tra Al liquido e Ti libero (se presente in quantità superiore allo 0.15%wt) che porta alla formazione di Al_3Ti attorno a cui successivamente nucleano grani primari di Al, in modo analogo a quanto accade attorno alle particelle di TiB_2 . Quest'ultimo però, a differenza del Al_3Ti che può trovarsi spesso all'interno dei grani primari, si individua solo a bordo grano; l'interazione tra i due rafforzanti, inoltre, non è ancora completamente chiara poiché non si può escludere anche la nucleazione di Al_3Ti attorno a particelle di TiB_2 . Regioni dense di queste fasi portano comunque alla nascita di una maggiore quantità di nuclei e alla formazione di grani più fini; risulta quindi necessario evitare fenomeni di stratificazione o affondamento, che ridurrebbero la concentrazione locale e il conseguente effetto dei rafforzanti.

La microstruttura fine e globulare risultante nell'A20X™ suggerisce dunque che la colabilità, migliorata rispetto all'A201, sia principalmente regolata dal meccanismo di mass feeding: questo si protrae per più del 90% della solidificazione riducendo notevolmente la presenza di pori e cricche a caldo (come mostrato in Figura 24) poiché non intervengono in modo

significativo fenomeni di feeding successivi, in cui lo scorrimento diventerebbe molto più difficile dovendo coinvolgere aree isolate. [38]

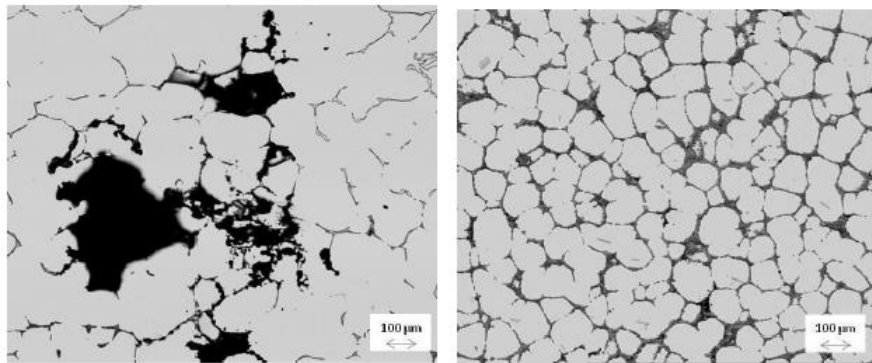


Figura 24. A201 e A20X™ a confronto: in evidenza le porosità (in nero) e il reticolo eutettico di Al₂Cu (in grigio scuro) [36]

A20X™ prodotto per LPBF: condizione as built

Sono ancora poche le informazioni disponibili per A20X™ processato con tecniche laser a letto di polvere ma, visti i buoni risultati già ottenuti per compositi a matrice Al-Cu rafforzati con TiB₂ e le promettenti caratteristiche in colata di questo materiale, le prospettive di successo sono buone.

In un primo studio di Galy [21] sulla caratterizzazione di A20X™ prodotto per LPBF, si analizza il problema della densificazione e del comportamento meccanico in relazione al sistema di fabbricazione tramite il confronto con una lega dalle simili applicazioni, l'A357 (della classe Al-Si).

Dal punto di vista delle polveri, l'A20X™ presenta una distribuzione granulometrica compatibile con quanto dichiarato dal produttore ($20 \div 63 \mu\text{m}$ [34]) ed una forma generalmente sferica e regolare quindi ideale per la produzione tramite LPBF, come mostrato in Figura 25.

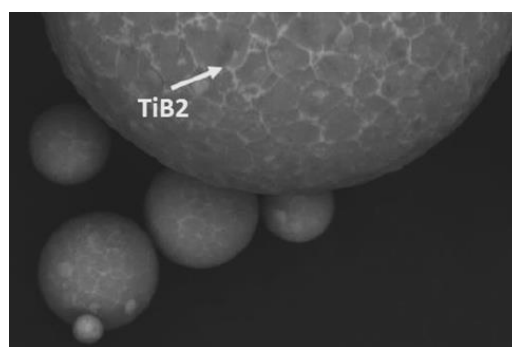


Figura 25. Polvere di A20X™ con TiB₂ in evidenza [21]

Questo materiale, oltre alla migliore scorrevolezza in polvere sulla piattaforma, sembra avere una maggiore capacità di ricoprimento rispetto all'A357, ma mostra anche una maggiore sensibilità alla variazione dei parametri di processo, con una tendenza a sviluppare più facilmente difetti di balling e di incompleta fusione. In base al set di fattori operativi utilizzati, è dunque possibile produrre campioni con densità piuttosto variabile, compresa tra 87.72% e 99.70%, ottenendo i risultati migliori combinando bassa potenza e bassa velocità di scansione; al contrario, scegliendo valori elevati per questi parametri, si possono riscontrare rugosità molto alte (intorno ai 20 μm , contro il massimo di 11 μm raggiunti con A357). Questa condizione potrebbe però diventare critica per una produzione a livello industriale poiché una bassa velocità di scansione incide inevitabilmente sul tempo di fabbricazione del job.

Nel complesso il materiale mostra un comportamento elasto-plastico con meccanismo di frattura di tipo duttile, ma è interessante evidenziare come non vi sia una diretta corrispondenza tra maggiore densificazione e migliori proprietà meccaniche (Tabella 9): non è infatti il campione con densità relativa maggiore a garantire i risultati più elevati, ma ciò potrebbe essere giustificabile dalla presenza di difetti non rilevati oppure riconducibile al set di parametri di processo scelti e quindi alla storia termica subita.

Tabella 9. Parametri di processo e proprietà meccaniche per campioni con maggiore densità e migliori performance secondo Galy [21]

	Potenza [W]	Velocità di scansione [mm/s]	Hatch distance [mm]	Spessore di strato [mm]	VED [J/mm³]	Densità relativa [%]	E [GPa]	UTS [MPa]	$\epsilon_{rottura}$ [%]
E	175	350	0.09	0.05	111.11	99.70	71.39 ± 1.29	320.57 ± 1.22	6.57 ± 0.38
A	225	625	0.18	0.05	40.00	99.26	70.01 ± 1.75	376.77 ± 3.74	14.06 ± 1.02

Al contrario di quanto accade per i materiali prodotti con metodi tradizionali, inoltre, il comportamento dell'A20XTM in campo elastico sembra non lineare e si osserva una discrepanza non trascurabile tra il limite di elasticità e la tensione di riferimento Rp02, anche superiore ai 100 MPa (come mostrato in Figura 26). Prove di carico e scarico in trazione effettuate per indagare più a fondo questo fenomeno, mostrano infatti l'instaurarsi di una deformazione irreversibile per valori di tensione molto minori rispetto al limite di snervamento convenzionale.

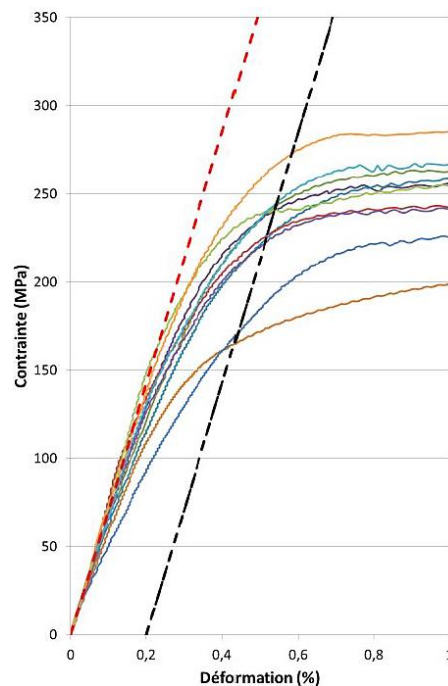
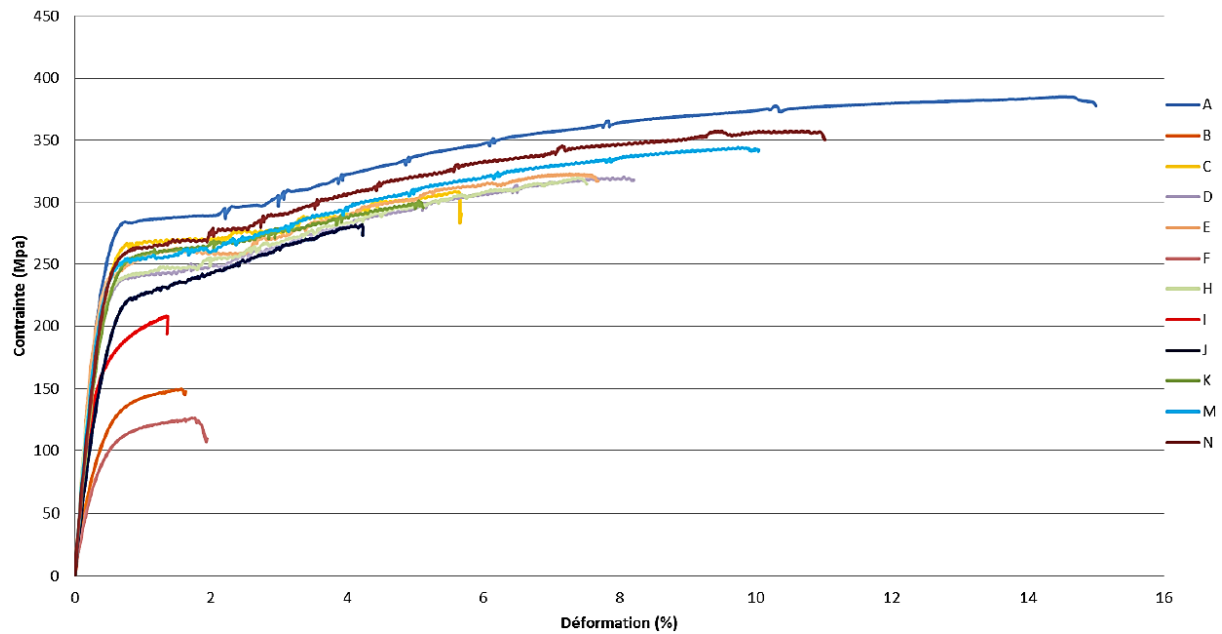


Figura 26. Curve di trazione dell'A20X™ per diversi set di parametri, con focus sulla zona elastica (A = migliori performance, E = maggiore densità relativa) [21]

Il comportamento dell'A20X™ sembra inoltre essere influenzato da un'instabilità plastica di tipo Portevin-Le Chatelier (PLC), un fenomeno di deformazione disomogenea tipico dei metalli. Questo meccanismo si distingue dalle bande di Lüders poiché è influenzato principalmente dalla velocità di deformazione, dalla deformazione stessa e dalla temperatura a cui è sottoposto il materiale durante la sollecitazione, ma dipende anche dalla composizione e dalla morfologia della microstruttura, dalla densità delle dislocazioni e dalla dimensione dei grani; la temperatura, infatti, facilita la diffusione degli atomi di soluto fornendo energia per il

loro movimento, mentre la velocità di deformazione influisce sul tempo impiegato dalle dislocazioni per superare gli ostacoli. L'instabilità PLC provoca un incrudimento del materiale e un aumento della rugosità superficiale e risulta accentuata nel caso di componenti prodotti per LPBF poiché l'elevato tasso di raffreddamento provoca la formazione di una maggiore quantità di dislocazioni. [39]

Una ricerca più recente, svolta da Busso [40], si focalizza invece sull'ottimizzazione dei parametri di processo per la fabbricazione di A20X™ tramite fusione selettiva laser, correlando la loro variazione con la rispettiva densificazione. Modificando in particolare potenza, velocità di scansione e hatch distance è stato individuato un range di VED piuttosto interessante (intorno a 60 J/mm³), in grado di garantire una densità relativa dei campioni ampiamente superiore al 99%. I set di parametri quindi ritenuti di maggiore successo sono riportati in Tabella 10.

Tabella 10. Parametri di processo ottimizzati per la maggiore densificazione secondo Busso [40]

Potenza [W]	Velocità di scansione [mm/s]	Hatch distance [mm]	Spessore di strato [mm]	VED [J/mm³]	Densità relativa* [%]
195	800	0.13	0.03	62.5	99.9
170	700	0.13	0.03	62.3	99.9

*ottenuta tramite metodo dell'analisi di immagini

La comparazione tra i risultati ottenuti in entrambi gli studi non è facile poiché vengono utilizzati differenti macchinari per la produzione dei campioni e diverse tecniche di valutazione della densità relativa; inoltre, non è possibile un paragone in funzione del comportamento meccanico poiché questi dati non sono disponibili per tutte le casistiche analizzate. Nonostante questo, per quanto riguarda la scelta dei parametri di processo, si ritengono più promettenti i risultati ricavati dalla ricerca di Busso poiché supportati da prove di ripetibilità e più vantaggiosi in ottica di produzione industriale (essendo caratterizzati soprattutto da una maggiore velocità di scansione).

Dal punto di vista microstrutturale, l'A20X™ processato per LPBF in condizione as built (Figura 27) mostra un'omogenea distribuzione di particelle di TiB₂ micrometriche e una struttura cellulare equiassica fine di alluminio (di dimensioni inferiori a quanto riscontrato, ad esempio, in A357 [21]), con zone ingrossate ma sempre globulari dove il raffreddamento avviene più lentamente.

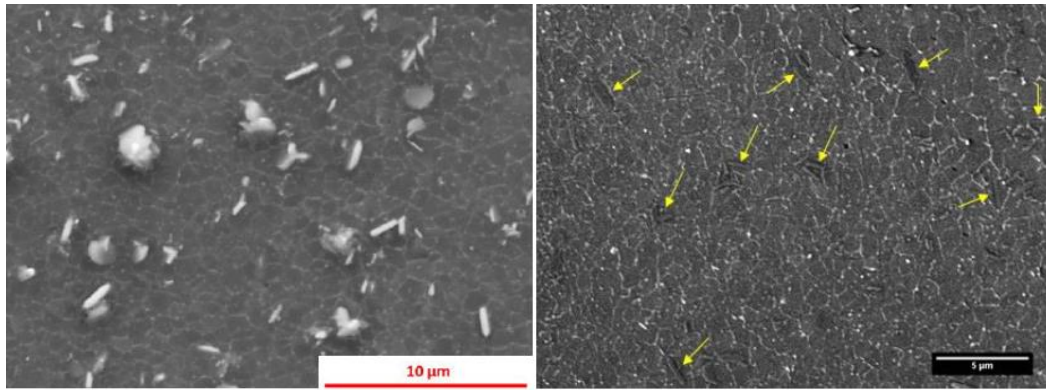


Figura 27. Microstruttura dell'A20X™ processato per LPBF (Galy a sinistra, Busso a destra) [21] [40]

Dalle analisi XRD ed EDS, inoltre, viene confermata la presenza di una matrice di α -Al, di un reticolo di fase θ (Al_2Cu) e di un unico affinante di grano, il TiB_2 , poiché non vi sono tracce del precipitato Al_3Ti che tende invece a formarsi nel materiale prodotto per casting. [40]

Particolarmente interessante è a questo punto l'analisi di come questa microstruttura e, di conseguenza, le proprietà meccaniche possano variare nel momento in cui si decide di applicare un trattamento termico. Per portare avanti lo sviluppo di questo materiale è infatti fondamentale stabilire se vi sia la possibilità di incrementare le sue caratteristiche e quale possa essere la strada migliore per conciliare le esigenze dell'industria in termini di performance e di gestione dei tempi di produzione.

Capitolo 3: I trattamenti termici

Trattamenti termici per leghe Al-Cu

Le leghe Al-Cu fanno parte delle cosiddette “leghe da trattamento termico” poiché sono in grado di migliorare il proprio comportamento meccanico dopo aver subito di un determinato ciclo termico che, in generale, prevede [22]:

- Solubilizzazione, ovvero un mantenimento del materiale ad alta temperatura per permettere la diffusione degli elementi di lega nella matrice;
- Tempra, che comporta un rapido raffreddamento al fine di congelare la struttura sovrasatura di elementi di lega;
- Invecchiamento, che consiste in un'ulteriore permanenza a temperatura inferiore a quella di solubilizzazione (o addirittura a temperatura ambiente) per permettere la precipitazione di fasi rafforzanti come Al_2Cu e $\text{Al}_2\text{Cu}(\text{Mg})$.

Tra i trattamenti termici che corrispondono a questa definizione, i più comunemente utilizzati sulle leghe Al-Cu sono T6 e T7. Il trattamento T7 differisce sostanzialmente dal T6 per la presenza di un sovrainvecchiamento, ovvero un prolungamento della fase di invecchiamento oltre il punto di picco; questo step può risultare utile per migliorare il comportamento a stress corrosion cracking oppure la duttilità ma, se eccessivo, può portare ad una riduzione significativa della resistenza meccanica. Per garantire il successo del processo è quindi fondamentale la scelta di tempi e temperature corretti nei diversi stadi del ciclo.

Solubilizzazione

Questo processo consente di portare in soluzione le fasi bassofondenti presenti nel materiale con la successiva diffusione degli elementi di lega in soluzione solida e quindi al rafforzamento del materiale. La temperatura di solubilizzazione deve essere tale da permettere un'omogenea e completa dissoluzione senza raggiungere lo stato liquido: in particolare è necessario evitare che le fasi a temperatura di fusione inferiore vengano disciolte troppo rapidamente, provocando la formazione di porosità da incipient melting (come suggerito da Zamani et al. [41]). Per le leghe Al-Cu, quindi, l'intervallo di interesse è compreso tra 450°C e 550°C . Il tempo di mantenimento dipende invece dalla dimensione dei componenti da trattare e dal processo produttivo; di notevole influenza è infatti la dimensione dei grani poiché questa rappresenta di fatto un'indicazione della distanza di diffusione che gli atomi di soluto devono percorrere. [22]

Una struttura a grani fini come quella realizzabile per LPBF permette di avere un alto tasso di solubilizzazione e conseguentemente di ridurre la durata del trattamento sempre riuscendo a garantire una completa omogeneizzazione; ciò è stato riscontrato da Wang et al. [24] nel caso della lega Al-3.5Cu-1.5Mg-1Si in cui la solubilizzazione del Cu nella matrice è completa dopo un mantenimento a 493°C per 1 h (come mostrato dalla relativa analisi EDS in Figura 28).

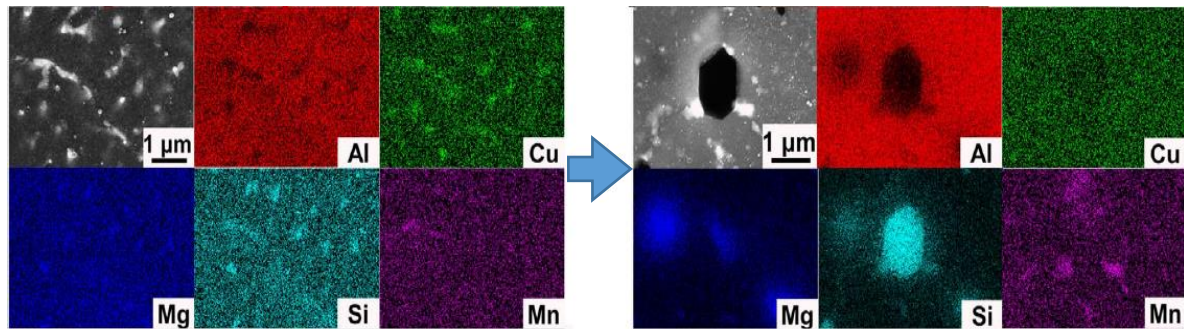


Figura 28. Analisi EDS per Al-3.5Cu-1.5Mg-1Si as built (LPBF) e dopo T6 [24]

Tempra

Nella tempra uno dei principali fattori di influenza è il mezzo di raffreddamento: per le leghe di alluminio è solitamente acqua, una sostanza economica ma allo stesso tempo in grado di garantire una notevole velocità di raffreddamento (superiore alle decine di gradi al secondo). Il ricorso ad un mezzo ad elevata drasticità risulta vantaggioso poiché consente di prevenire la formazione di precipitati grossolani e, associato a materiali con elevata conducibilità termica come l'alluminio, di ridurre gradienti di temperatura e tensioni residue nel componente. [22]

Invecchiamento

Per quanto riguarda l'ultimo stadio del trattamento, si tende a prediligere un invecchiamento artificiale, generalmente tra 150°C e 200°C, rispetto ad un mantenimento a temperatura ambiente (invecchiamento naturale); questo processo consente infatti di ottenere una precipitazione controllata, ovvero caratterizzata da fasi fini e omogeneamente disperse che apportano un rafforzamento nel materiale. Durata e temperatura di trattamento devono quindi essere bilanciati in modo da garantire un miglioramento significativo delle proprietà meccaniche in un tempo ragionevole per l'ottica industriale, generalmente compreso tra 3 h e 20 h. [22]

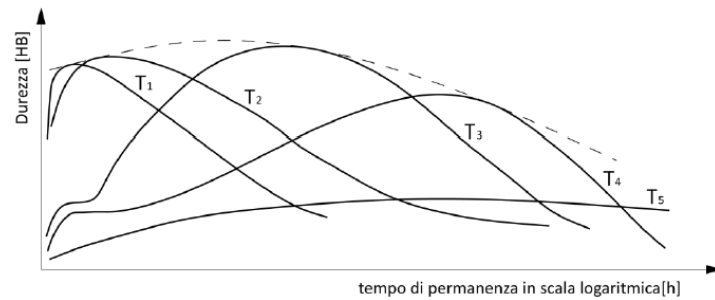


Figura 29. Andamento della durezza durante invecchiamento ($T_1 > T_5$) [22]

Come mostrato in Figura 29, il picco di durezza del materiale si presenta per tempi inferiori all'aumentare della temperatura di invecchiamento seppur riducendosi di intensità; questo comportamento è dovuto al fatto che una temperatura più elevata accelera la diffusione degli atomi di elementi di lega e dunque la formazione di precipitati, ma questi ultimi assumono una dimensione tale da deformare in modo efficace il reticolo cristallino solo per un determinato range temporale (prima sarebbero troppo fini per dare un effetto e dopo entrerebbero in una fase di coalescenza che li renderebbe troppo grossolani). [22]

Nelle leghe Al-Cu il meccanismo di precipitazione avviene in 4 step [42]:

- Nucleazione omogenea delle zone di Guinier-Preston (GP) a disco;
- Crescita delle zone GP a formare il precipitato θ'' ;
- Precipitazione in prossimità delle dislocazioni della fase discoidale θ' , che va a consumare progressivamente il precipitato θ'' ;
- Crescita del precipitato θ' e successiva trasformazione in fase θ (Al_2Cu), a causa del tensionamento del reticolo e della conseguente formazione di una fitta rete di dislocazioni.

Nel caso vi siano altri elementi di lega in quantità significative all'interno del materiale, l'invecchiamento provoca la precipitazione di ulteriori fasi, come osservato da Wang et al. [24] nel caso di una lega Al-3.5Cu-1.5Mg-1Si processata per LPBF e poi sottoposta a T6: il trattamento ha portato, infatti, alla formazione di particelle di Mg_2Si , Al_xMn_y e $\text{Al}_2\text{Cu}(\text{Mg})$, con effetto migliorativo sulla resistenza a rottura e a snervamento (si veda il paragrafo **Un esempio di lega Al-Cu non binaria** e l'analisi EDS in Figura 28).

Un diverso comportamento si può verificare invece durante l'invecchiamento di compositi, in particolare in presenza di un rafforzante come il TiB_2 , che tende a rimanere inerte anche ad alte temperature. Questo ceramico infatti, al contrario degli elementi in lega, non è direttamente coinvolto nei meccanismi di precipitazione, come osservato da Wang et al. [26] in campioni

LPBF di $\text{TiB}_2/\text{Al-3.5Cu-1.5Mg-1Si}$ sottoposti ad un trattamento T6 (1 h di solubilizzazione a 520°C e 10 h di invecchiamento a 190°C). Dall'analisi EDS in Figura 30 si evidenzia appunto il fatto che il titanio resti inalterato nelle particelle di TiB_2 senza diffondere o reagire con altri costituenti, quindi i precipitati individuati nel materiale sono gli stessi già presenti nella lega non rafforzata.

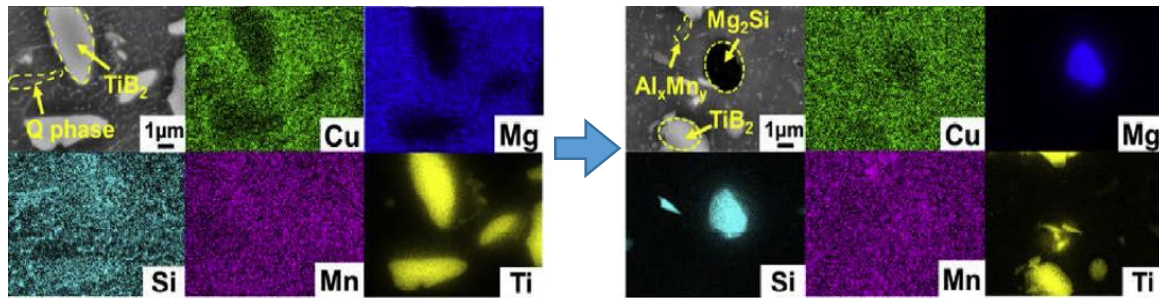


Figura 30. Analisi EDS per $\text{TiB}_2/\text{Al-3.5Cu-1.5Mg-1Si}$ as built (LPBF) e dopo T6 [26]

Mozammil et al. [31] hanno invece evidenziato come, al crescere della quantità di TiB_2 all'interno di una matrice di Al-4.5Cu da casting, si osservi il raggiungimento di un picco di durezza sempre maggiore e per un tempo di aging minore (Figura 31); ciò è sintomo di un miglioramento della cinetica di invecchiamento, probabilmente riconducibile ad un aumento della densità di dislocazioni nella struttura per il divario di coefficiente di espansione termica tra matrice e rafforzante. Questo meccanismo può sommarsi, in linea teorica, alla capacità di rafforzamento del TiB_2 per affinamento del grano concorrendo anch'esso al miglioramento delle proprietà meccaniche del materiale.

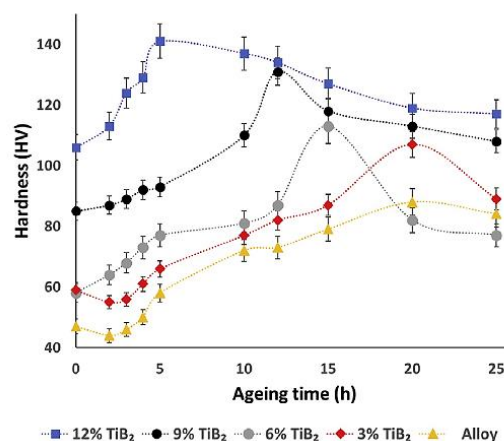


Figura 31. Durezza al variare del tempo di invecchiamento e della quantità di rafforzante in $\text{TiB}_2/\text{Al-4.5Cu}$ da casting [31]

Trattamenti termici per A20X™ da casting

Data la storia relativamente recente dell'A20X™, in particolare per la sua applicazione in fabbricazione additiva, non sono ancora disponibili in letteratura studi sui possibili trattamenti termici utilizzabili con successo. D'altro canto, alcune analisi in merito sono state svolte sulla lega per casting e i risultati ottenuti, benché talvolta non dichiarati nella loro interezza, costituiscono ad oggi un utile punto di partenza. Diversi studi, infatti, hanno indagato differenti combinazioni di condizioni operative per un trattamento T7, in modo da determinarne i parametri in grado di garantire le migliori proprietà al materiale.

Kordijazi et al. [43] hanno realizzato un T7 composto da una solubilizzazione di 46 h (suddivisa in diversi stadi, riassunti in Tabella 11) e da una fase di invecchiamento più breve.

Tabella 11. Trattamento T7 su A205 da casting secondo Kordijazi et al. [43]

	Temperatura [°C]	Durata [h]
Solubilizzazione	495	5
	505	6
	525	11
	538	24
Tempra	75	-
Invecchiamento	170	8

Con una solubilizzazione così prolungata è garantita la completa dissoluzione del Cu nella matrice ma, al contempo, l'invecchiamento non è tale da portare alla precipitazione di Al_2Cu ; dalle analisi riportate in Figura 32 è infatti evidente a bordo grano la presenza di Ti (in particelle di TiB_2) mentre non è segnalata una particolare concentrazione di Cu. Ciò potrebbe portare vantaggi in termini di resistenza alla corrosione poiché l'assenza di rame a bordo grano evita la formazione di corridoi preferenziali di reazione ma, d'altro canto, la mancata precipitazione di Al_2Cu potrebbe avere un impatto sul comportamento meccanico (qui non indagato).

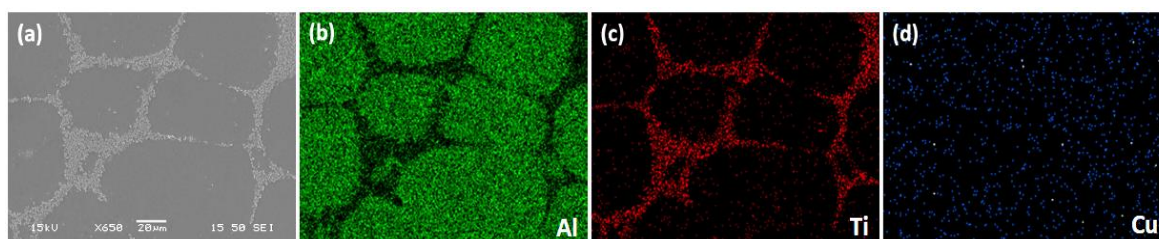


Figura 32. Immagini SEM e EDS per A205 dopo T7 [43]

Il ricorso ad una solubilizzazione in più stadi per leghe Al-Cu-(Mg-Ag) viene giustificato da Zamani et al. [41] dalla presenza di fasi intermetalliche bassofondenti (come Al_2CuMg) che devono essere dissolte in matrice. Ciò comporta la necessità di suddividere il trattamento in almeno 2 step:

- Una solubilizzazione preliminare (generalmente intorno a 495 °C) che permette la dissoluzione delle fasi con punto di fusione inferiore a quello di Al_2Cu senza formazione di porosità dovute ad incipient melting;
- Un'ulteriore solubilizzazione successiva, a temperatura superiore, per garantire la completa dissoluzione in matrice della fase Al_2Cu .

Come mostrato in Figura 33, però, questo aspetto può essere influenzato dal tasso di solidificazione del materiale: dalle analisi DSC su una lega Al-Cu-(Mg-Ag) as cast, infatti, si osserva come una microstruttura più fine non mostri evidenti picchi relativi a queste fasi bassofondenti. Ciò può portare a concludere che un'elevata velocità di raffreddamento possa inibire la formazione di questi intermetallici e dunque permettere di ricorrere ad un unico step di solubilizzazione. L'autore suggerisce in questo caso un trattamento alternativo a 520°C per 10 h, in modo da ottenere una buona omogeneizzazione della struttura senza formazione di liquido.

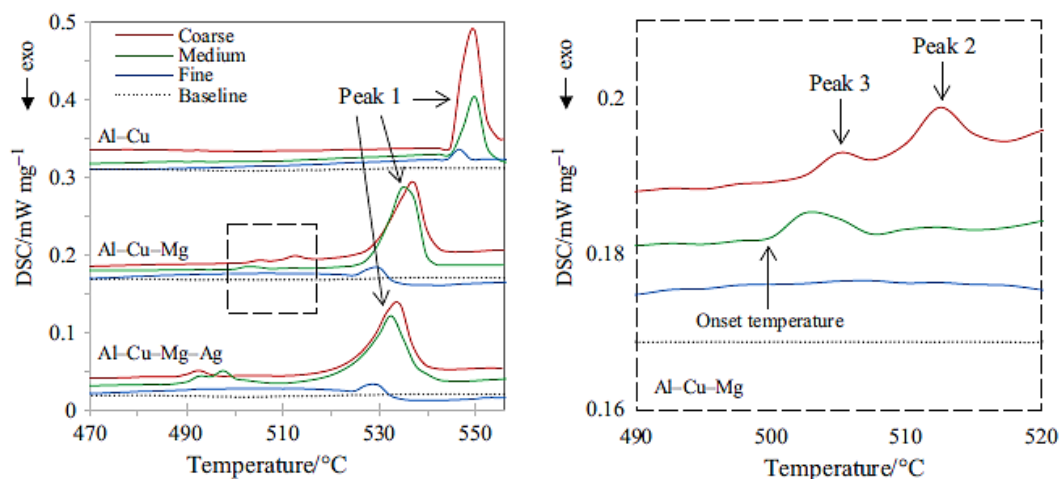


Figura 33. Analisi DSC per una lega Al-Cu-Mg-Ag (picco 1 = Al_2Cu , picchi 2 e 3 = fasi intermetalliche bassofondenti) [41]

Un'ulteriore analisi sempre focalizzata sul processo di solubilizzazione, svolta da Zamani et al. [44] confrontando $\text{Al}_{14.33}\text{Cu}$ e A205 da casting, ha condotto a 3 principali osservazioni necessarie per la determinazione dei migliori parametri di trattamento:

- La temperatura di fusione di Al_2Cu si aggira in entrambi i casi attorno a 540°C, ma è inferiore in A205 a causa della presenza di Mg (circa 535°C);

- Una microstruttura più grossolana richiede una temperatura di solubilizzazione maggiore per poter dissolvere in modo completo tutto il Cu in matrice, mentre grani più fini consentono di accelerare il processo poiché la distanza di diffusione è minore;
- Il TiB_2 rimane stabile anche ad alte temperature e, collocato a bordo grano, ostacola la diffusione di Al_2Cu rallentando la cinetica di solubilizzazione nel composito.

Rajkumar [42], infine, si è concentrato maggiormente sulla variazione delle specifiche di invecchiamento all'interno del trattamento T7, analizzando diverse condizioni operative (riportate in Tabella 12).

Tabella 12. Trattamento T7 su A205 da casting secondo Rajkumar [42]

	Temperatura	Durata
Solubilizzazione	non dichiarata	4 intervalli: $s_1 < s_2 < s_3 < s_4$
Riposo	-	6 h
Invecchiamento	170 °C	4 intervalli: $a_1 < a_2 < a_3 < a_4$
	205 °C	4 intervalli: $b_1 < b_2 < b_3 < b_4$ ($b_4 < a_1$)

Dal punto di vista della solubilizzazione, anche in questo caso, si riscontrano effetti simili a quanto già osservato [42]:

- Omogeneizzazione e ingrossamento della struttura;
- Completa solubilizzazione del Cu, testimoniata dall'assenza di Al_2Cu a bordo grano al termine del processo;
- Nessuna alterazione delle particelle di TiB_2 che rimangono a bordo grano (Figura 34);
- Picco di durezza raggiunto dopo circa 10 h e mantenuto per il tempo rimanente.

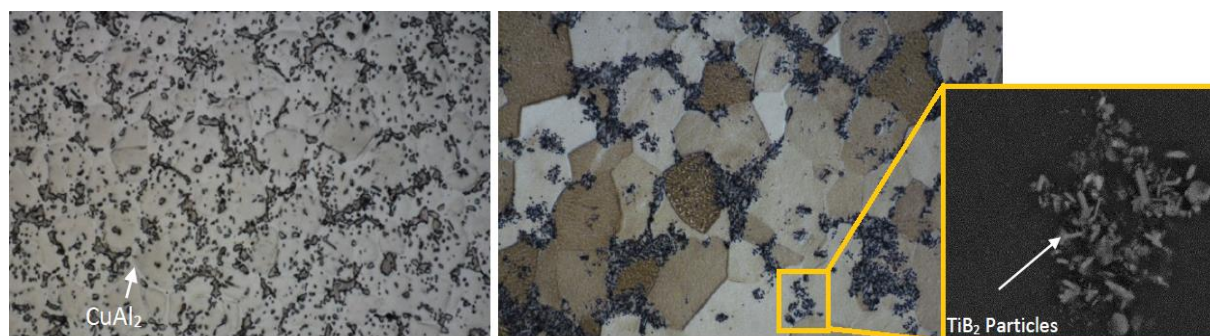


Figura 34. A205 as-cast (sinistra) e solubilizzato (destra) con dettaglio delle particelle di TiB_2 [42]

Per quanto riguarda l'invecchiamento, invece, si nota una notevole differenza in base alla temperatura di mantenimento: il sovrainvecchiamento non si mostra a 170°C (si suppone iniziare al tempo finale a_4), mentre si innesca a 205°C al tempo b_1 (15 volte inferiore rispetto

ad a_4), come mostrato dagli andamenti normalizzati di durezza in Figura 35. In accordo con quanto previsto, dunque, aumentando la temperatura di aging diminuisce notevolmente la durata di trattamento necessaria; anche il massimo di durezza si riduce ma l'autore ritiene questa variazione trascurabile (così come l'impatto della fase di riposo consigliata prima dell'invecchiamento).

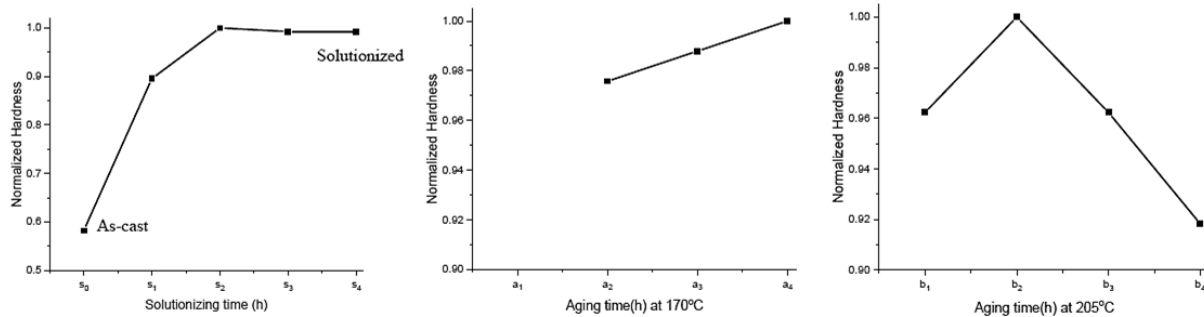


Figura 35. Andamenti della durezza durante solubilizzazione, invecchiamento a 170°C e a 205°C (normalizzati al valore massimo) [42]

Questo comportamento è probabilmente dovuto ad un ingrossamento accelerato della fase Al_2Cu durante la permanenza a 205°C, che provoca la formazione di precipitati rafforzanti in una quantità minore e più grossolani. Non è ancora chiaro, inoltre, se l'Ag abbia un ruolo in questo meccanismo poiché la sua presenza in A205 dovrebbe influenzare la precipitazione di Al_2Cu favorendone lo sviluppo in forma Ω (anziché θ'), caratterizzata da una minore tendenza all'ingrossamento anche dopo prolungata esposizione ad alte temperature.

Questi risultati, unitamente alle considerazioni derivanti dall'uso di un diverso processo produttivo, sono utili nella determinazione dei parametri di trattamento da utilizzare su A20X™ fabbricato per LPBF con lo scopo di massimizzare le performance e ridurre i tempi di processamento complessivi.

Essendo in possesso delle specifiche di trattamento termico consigliate dal produttore, si procede in questo studio alla valutazione dell'evoluzione microstrutturale dell'A20X™ attraverso i diversi stadi suggeriti. L'intento è determinare, anche tramite l'applicazione di soluzioni alternative, se sia possibile eliminare o modificare qualche passaggio del ciclo per individuare una strada più breve, in grado di garantire risultati comparabili in termini di proprietà del materiale.

Capitolo 4: Materiali e metodi

Si procede ora con la descrizione delle attività sperimentali svolte nell'ambito di questa tesi, dal processo di preparazione dei campioni al loro trattamento, con particolare attenzione alla definizione dei diversi metodi di analisi utilizzati per la caratterizzazione del materiale.

Produzione dei campioni

I campioni di A20X™ in esame sono stati prodotti tramite il macchinario EOSINT M270 di EOS GmbH, le cui specifiche sono riassunte in Figura 36.



Technical Data

<i>Effective building volume (including building platform)</i>	<i>250 mm x 250 mm x 215 mm (9.85 x 9.85 x 8.5 in.)</i>
<i>Building speed (material-dependent)</i>	<i>2 - 20 mm³/s (0.0001 - 0.001 in³/sec.)</i>
<i>Layer thickness (material-dependent)</i>	<i>20 - 100 µm (0.001 - 0.004 in.)</i>
<i>Laser type</i>	<i>Yb-fibre laser, 200 W</i>
<i>Precision optics</i>	<i>F-theta-lens, high-speed scanner</i>
<i>Scan speed</i>	<i>up to 7.0 m/s (23 ft./sec.)</i>
<i>Variable focus diameter</i>	<i>100 - 500 µm (0.004 - 0.02 in.)</i>
<i>Power supply</i>	<i>32 A</i>
<i>Power consumption</i>	<i>maximum 5.5 kW</i>
<i>Nitrogen generator</i>	<i>standard</i>
<i>Compressed air supply</i>	<i>7,000 hPa; 20 m³/h (102 psi; 26.2 yd³/h.)</i>
Dimensions (B x D x H)	
<i>System</i>	<i>2,000 mm x 1,050 mm x 1,940 mm (78.8 x 41.4 x 76.4 in.)</i>
<i>Recommended installation space</i>	<i>approx. 3.5 m x 3.6 m x 2.5 m (137.9 x 141.8 x 100 in.)</i>
<i>Weight</i>	<i>approx. 1,130 kg (2,491 lb.)</i>
Data preparation	
<i>PC</i>	<i>current Windows operating system</i>
<i>Software</i>	<i>EOS RP Tools; Magics RP (Materialise)</i>
<i>CAD interface</i>	<i>STL. Optional: converter for all standard formats</i>
<i>Network</i>	<i>Ethernet</i>
<i>Certification</i>	<i>CE, NFPA</i>

Status 12/05. Technical data subject to change without notice. EOS®, EOSINT®, DMLS®, DirectTool®, DirectPart® and e-Manufacturing™ are registered trademarks of EOS GmbH. Windows is a registered trademark of Microsoft Corporation. EOS is certified according to ISO 9001.

Figura 36. Caratteristiche tecniche della EOSINT M270 [45]

I provini analizzati sono parallelepipedi di dimensioni 12x10x10 mm³ realizzati utilizzando i 2 set di parametri di processo individuati da Busso [40] come più promettenti e accomunati da un simile valore di VED (Tabella 13).

Tabella 13. Parametri di processo utilizzati per produrre i campioni in esame

	Potenza [W]	Velocità di scansione [mm/s]	Hatch distance [mm]	Spessore di strato [mm]	VED [J/mm³]
High Power	195	800	0.13	0.03	62.5
Low Power	170	700	0.13	0.03	62.3

Trattamenti termici

Il trattamento termico consigliato da Aeromet International è un T6 articolato in diversi step, le cui specifiche sono illustrate in Tabella 14.

Data la notevole estensione di questo ciclo, obiettivo di questo studio è determinare l'effetto di ogni singolo stadio validando quanto osservato tramite il confronto tra campioni High Power e Low Power.

Tabella 14. Trattamento T6 suggerito da Aeromet

		Temperatura [°C]	Durata [h]
Solubilizzazione	I	495	4
	II	505	6
	III	530	12
Tempra	in acqua a T ambiente		
Invecchiamento	I	190	4
	II	190	6

In Figura 37 è rappresentato l'andamento completo del trattamento svolto, considerando le due diverse opzioni di invecchiamento consigliate dal produttore del materiale.

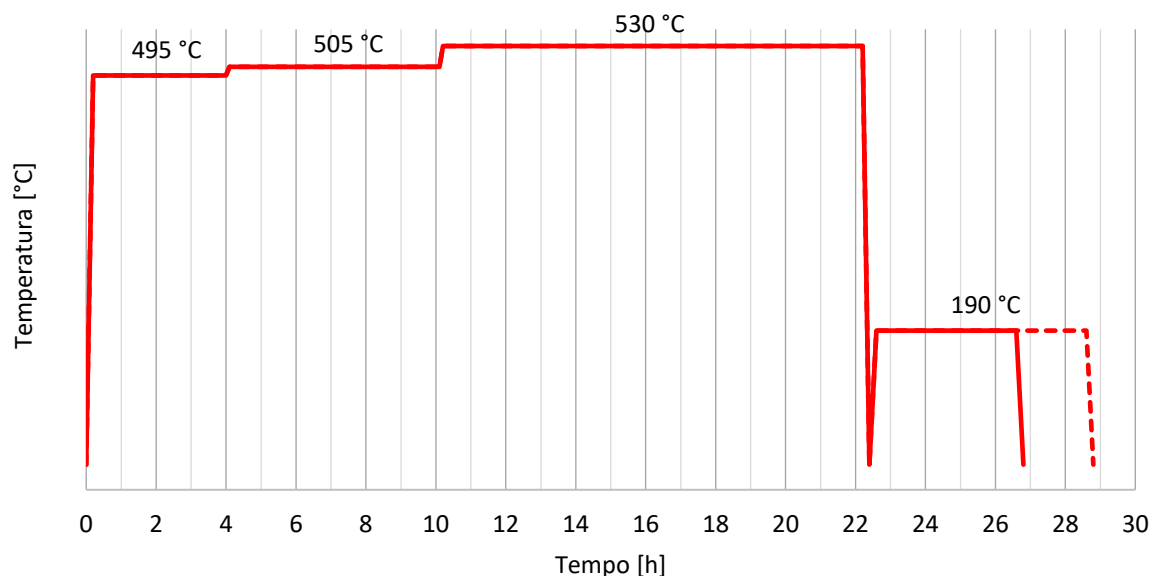


Figura 37. Andamento del trattamento T6 (linea continua per Invecchiamento I, tratteggio per Invecchiamento II)

Gli stadi di solubilizzazione sono stati realizzati in aria in un forno tubolare Nabertherm GmbH RHTC 80-710/15, mentre l'invecchiamento è stato svolto sempre in aria all'interno di una stufa Memmert UFE 400. I macchinari sono mostrati in Figura 38.

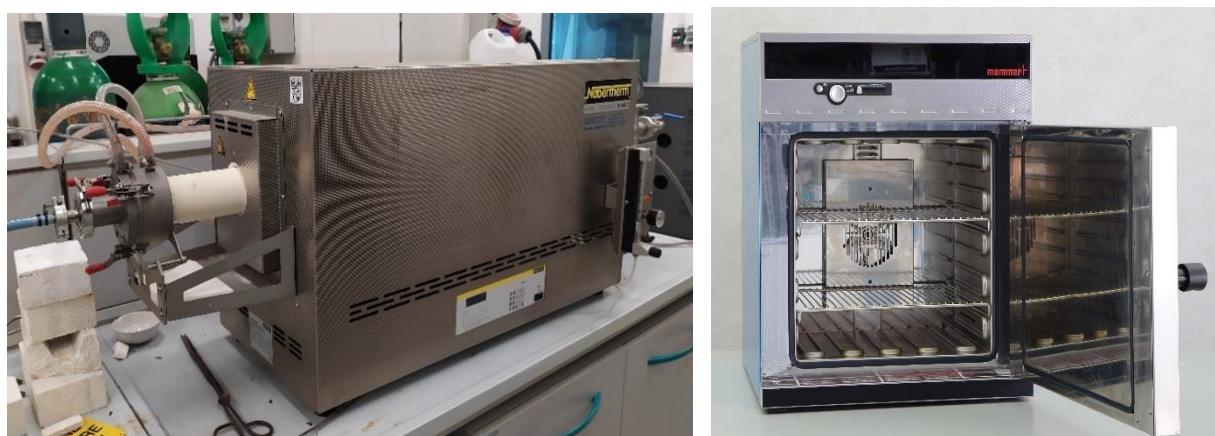


Figura 38. Forno tubolare Nabertherm GmbH RHTC 80-710/15 (a sinistra) e stufa Memmert UFE 400 (a destra)

Alla luce dei risultati ottenuti a seguito del trattamento standard, si è scelto di applicare un ciclo termico alternativo sui campioni Low Power: uno stadio di invecchiamento, successivo alla solubilizzazione, ridotto a sole 2 h. Le specifiche di questo nuovo ciclo termico sono interamente riportate in Tabella 15.

Tabella 15. Alternative di trattamento testate su campioni Low Power

		Temperatura [°C]	Durata [h]
Solubilizzazione	I	495	4
	II	505	6
	III	530	12
Tempra	in acqua a T ambiente		
Invecchiamento		190	2

Vari campioni sono stati sottoposti a diversi stadi del ciclo termico secondo la suddivisione indicata in Tabella 16, in modo da poter analizzare gli effetti di ogni step di trattamento.

Tabella 16. Stadi del trattamento effettuati sui campioni High Power e Low Power

Campioni High Power	Campioni Low Power	Trattamento
7H	7L	Solubilizzazione I + Tempra
10H	8L	Solubilizzazione I e II + Tempra
11H	9L	Solubilizzazione I, II e III + Tempra
12H	10L	Solubilizzazione I, II e III + Tempra + Invecchiamento I
13H	11L	Solubilizzazione I, II e III + Tempra + Invecchiamento II
-	3L	Solubilizzazione I, II e III + Tempra + Invecchiamento a 190°C per 2 h

Preparazione dei campioni

I campioni da esaminare sono stati separati dalla piattaforma di lavoro tramite elettroerosione (Electrical Discharge Machinig o EDM) e poi sono stati preparati seguendo gli step elencati in Tabella 17.

Tabella 17. Step di preparazione dei campioni per metallografia

	Macchinario	Strumenti	Parametri
Troncatura	ATM Brillant 220	Lama consumabile in carburo di silicio	Velocità di rotazione della lama: 1800 rpm Velocità di avanzamento: 0.4 mm/s
Grinding e lucidatura	Mecatech 234	Carte in SiC con diversa granulometria Pasta diamantata Sospensione di silice	Velocità di rotazione del piatto: 150 ÷ 300 rpm

I macchinari utilizzati per troncatura e lucidatura sono mostrati in Figura 39.



Figura 39. Troncatrice ATM Brillant 220 (a sinistra) e lucidatrice Mecatech 234 (a destra)

Troncatura

L'operazione di taglio si articola in due fasi, come schematizzato in Figura 40: il campione, infatti, viene inizialmente diviso in 2 metà, di cui solo una viene sottoposta al trattamento termico; questa parte viene poi tagliata a sua volta per poter procedere all'analisi del cuore del provino sottoposto al ciclo. Le eventuali bave di taglio vengono rimosse tramite una passata manuale su carta P180.

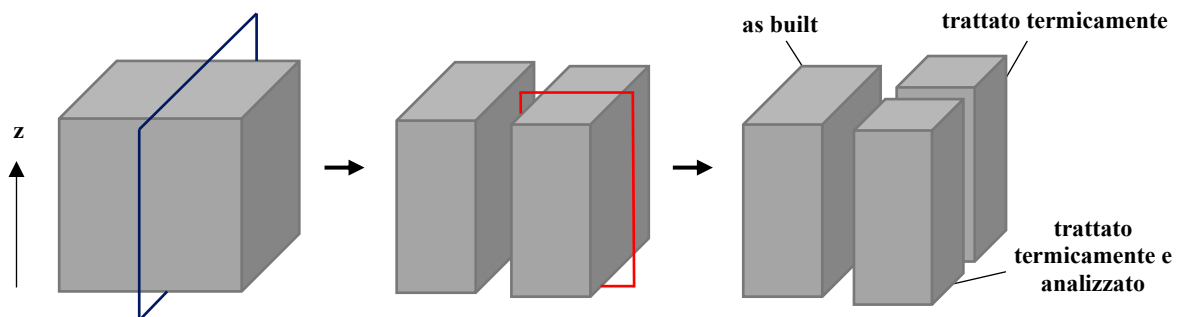


Figura 40. Schema di taglio dei campioni

Grinding e lucidatura

Le fasi di grinding e lucidatura sono state svolte grazie ad una lappatrice manuale, secondo una procedura già ottimizzata per l'A20X™ da Busso [40].

Questo processo risulta particolarmente delicato in quanto le leghe di alluminio hanno notoriamente una duttilità che le rende estremamente sensibili all'abrasione superficiale: ciò è

ancor più accentuato in un composito dalla presenza di particelle ceramiche che staccandosi dalla matrice tendono a graffiarla. Si sceglie dunque di ricorrere a:

- Carte abrasive in SiC con grana progressivamente più fine (P400, P800, P1200, P2500) il cui utilizzo è accompagnato da abbondante lubrificazione con acqua;
- Pasta diamantata (3 μm) appositamente diluita per evitare la formazione di agglomerati di abrasivo che possono produrre graffi;
- Sospensione di silice (0.03 μm diluita in acqua secondo un rapporto 1:4) per ottenere una lucidatura a specchio eliminando le righe lasciate dalle passate precedenti.

Ad ogni cambio di abrasivo il campione viene ruotato di 90° in modo da poter verificare visivamente l'efficacia di ogni passaggio; per evitare la formazione di graffi profondi, inoltre, è necessario applicare una pressione molto lieve nel contatto con carta o panno (anche solo appoggiando il campione).

Misurazione della durezza Vickers

La valutazione della durezza, eseguita tramite micro-durometro Leica VMHT dotato di indentatore Vickers (Figura 41), segue la norma ASTM B933-16; questa definisce le specifiche per lo svolgimento di prove di micro-indentazione su campioni realizzati a partire da polveri metalliche. [46]



Figura 41. Micro-durometro Leica VMHT

Ogni provino, precedentemente lucidato almeno fino alla carta P2500, viene sottoposto a 10 misurazioni in modo da ricavare un valore medio significativo di durezza. La disposizione delle

indentazioni (in Figura 42) è stata scelta rispettando una distanza minima tra impronte e dal bordo del campione pari a 2.5 volte la diagonale dell'indentatore (di circa 50 µm). [46]

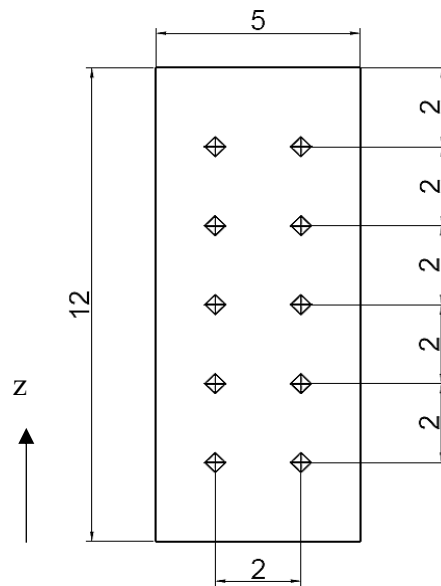


Figura 42. Schema delle indentazioni per la valutazione della durezza (quote in mm)

I parametri di esecuzione delle prove sono invece riassunti in Tabella 18.

Tabella 18. Parametri di esecuzione delle prove di micro-durezza Vickers

Micro-durezza Vickers	
Carico	100 g
Tempo di permanenza	15 s

A partire dalla misura delle diagonali della traccia lasciata dallo strumento, è quindi possibile ricavare il valore di durezza Vickers (HV) secondo la relazione seguente [46]:

$$HV = 1854.4 \frac{P}{d^2} \quad (5)$$

dove

- P è la forza applicata dall'indentatore [g];
- d è la lunghezza media delle due diagonali dell'impronta [µm].

Microscopio ottico

Il microscopio ottico è uno strumento utilizzato per l'analisi delle leghe metalliche in termini di dimensioni e forma della microstruttura, distribuzione delle fasi, presenza di inclusioni,

cricche o pori. L'osservazione avviene tramite illuminazione per riflessione, quindi i campioni devono essere adeguatamente lucidati ed eventualmente attaccati chimicamente per individuare gli elementi di interesse. [7]

In questo lavoro è stato utilizzato un microscopio ottico Leica MEF4M (Figura 43) per studiare, a bassi ingrandimenti (da 50x a 200x), la distribuzione della carica ceramica nella matrice e l'eventuale presenza di precipitati di dimensioni tali da essere già distinguibili a questo livello.



Figura 43. Microscopio ottico Leica MEF4M

SEM e FESEM

FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) e SEM (Scanning Electron Microscopy) sono metodi di osservazione della superficie dei campioni caratterizzati da un maggiore grado di dettaglio rispetto alla microscopia ottica. Si differenziano essenzialmente per il diverso meccanismo di emissione della sorgente, generalmente in tungsteno: nel FESEM viene applicato un campo elettrico per permettere la fuoriuscita di elettroni (emissione per effetto campo), mentre nel SEM si ricorre ad un'eccitazione termica (emissione termoionica). In entrambi i casi avviene comunque la generazione in vuoto di un fascio di elettroni che, accelerato tramite l'applicazione di una differenza di potenziale e focalizzato grazie ad un sistema di lenti elettromagnetiche, va a colpire la superficie del campione. Le diverse interazioni tra materiale ed elettroni generano dunque una serie di segnali (i più comunemente utilizzati sono gli elettroni secondari e quelli retrodiffusi) che vengono catturati ed elaborati in modo da produrre un'immagine. Il FESEM permette di raggiungere ingrandimenti notevolmente superiori rispetto al SEM e ciò consente di fare valutazioni anche su strutture di dimensioni sub-micrometriche. [7]

In questa trattazione un FESEM Zeiss Gemini Supra 40 (Figura 44) e un SEM Zeiss Leo 1450 sono stati utilizzati per indagare in modo più approfondito l'evoluzione microstrutturale del materiale nelle diverse fasi del trattamento termico, in particolare per determinare la presenza di rafforzante ceramico e precipitati di Al_2Cu dispersi in matrice.



Figura 44. FESEM Zeiss Gemini Supra 40

EDX

L'analisi EDX (Electron Dispersive X-Ray Analysis) si basa sul fenomeno di emissione di raggi X da parte del materiale a seguito di un bombardamento di elettroni. Tramite questa interazione, infatti, un elettrone viene scalzato e sostituito da un altro proveniente dallo stesso atomo che subisce un salto energetico da un livello superiore; ciò si traduce nell'emissione di un raggio X con una specifica lunghezza d'onda che permette di identificare l'elemento chimico presente nel sito osservato. [7]

Questo esame, svolto grazie ad un apposito detector montato su SEM e FESEM, è utile per definire la composizione della matrice e degli altri costituenti presenti nel campione, permettendo di distinguere i precipitati formatisi nel corso del trattamento termico dal rafforzante ceramico e da eventuali inclusioni o contaminazioni. I risultati di questa analisi sono stati elaborati grazie ai software Oxford INCA (per le immagini al FESEM) e Oxford AZtec (per le immagini al SEM).

XRD

La diffrazione di raggi X (X-Ray Diffraction) è una tecnica di analisi che permette di identificare la struttura di materiali cristallini in termini di parametri di cella, fasi presenti,

dimensione media dei grani, etc. Il fenomeno dell'interferenza costruttiva, alla base di questa tecnologia, richiede l'uso di una radiazione con lunghezza d'onda inferiore alla distanza interatomica (dell'ordine di qualche decina di nanometro) quindi necessita del ricorso ai raggi X. Questi ultimi vengono generati all'interno di un tubo catodico dove un filamento riscaldato emette elettroni successivamente accelerati, grazie all'applicazione di una differenza di potenziale, verso un anodo metallico. La loro interazione con gli elettroni del bersaglio (generalmente in Cu) provoca l'emissione di raggi X, i quali vengono poi filtrati per ottenere un fascio monocromatico che va a colpire il campione in esame.

Si osserva dunque un fenomeno di interferenza costruttiva (o diffrazione) quando viene rispettata la legge di Bragg [47]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (6)$$

dove

- n è un numero intero;
- λ è la lunghezza d'onda della radiazione incidente [nm];
- d è la distanza tra due piani cristallini consecutivi [nm];
- θ è l'angolo di incidenza del fascio rispetto ai piani cristallini di interesse [°].

La sorgente dei raggi X percorre un arco al di sopra del campione e un detector registra l'andamento dell'intensità di radiazione diffratta in funzione dell'angolo 2θ da esso percorso (come schematizzato in Figura 45).

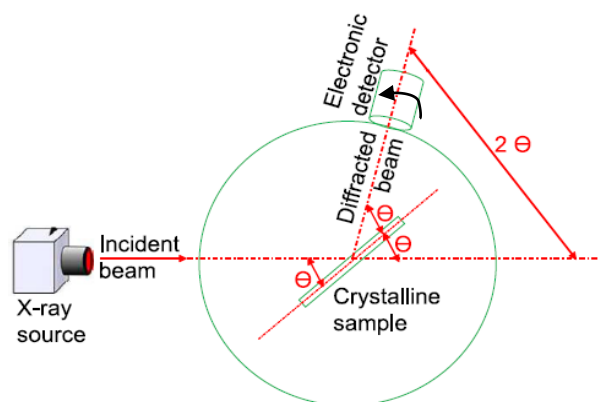


Figura 45. Schema di funzionamento del sistema di analisi XRD [47]

L'analisi produce un diffrattogramma del materiale che può essere interpretato grazie al confronto con pattern di riferimento noti; a partire da questi spettri, infatti, si possono

determinare composizione, fasi e altre proprietà del reticolo attraverso l'individuazione di intensità, posizione e ampiezza dei picchi di diffrazione presenti. [47]

Quest'analisi non distruttiva è stata svolta utilizzando un macchinario Panalytical X'Pert PRO PW 3040/60 (Figura 46) con radiazione Cu-K α e variazione di angolo 2θ tra 20° e 100°. Sono stati esaminati campioni High Power e Low Power (di spessore massimo pari a 4 mm) in condizione as built, completamente solubilizzata e solubilizzata ed invecchiata per 6 h; i risultati sono stati poi elaborati tramite il software HighScore Plus al fine di individuare le diverse fasi presenti, confrontare le configurazioni e determinare l'efficacia o meno del trattamento.



Figura 46. Diffrattometro Panalytical X'Pert PRO PW 3040/60

Capitolo 5: Risultati sperimentali

Le procedure sperimentali precedentemente descritte sono state utilizzate per determinare l'effetto dei trattamenti termici su A20X™ prodotto tramite LPBF. Si riportano ora i risultati ottenuti in merito, con particolare attenzione al confronto tra campioni realizzati con set di parametri di processo differenti.

Durezza

La durezza costituisce la prima grandezza caratteristica del materiale in grado di dare prova di un eventuale rafforzamento. Pur non essendo la proprietà più rappresentativa del comportamento meccanico, permette infatti di ottenere una valutazione semplice e rapida della condizione in esame preservando il campione. I relativi risultati dovranno poi essere successivamente confermati tramite ulteriori prove atte a determinare altre caratteristiche più significative (come la resistenza a snervamento e a rottura, misurabili attraverso prove di trazione).

I valori di durezza ottenuti su campioni di A20X™ prodotti con parametri High Power (Tabella 13) sono riportati in Tabella 19. In Figura 47 è invece mostrata l'evoluzione di questa grandezza rispetto allo sviluppo del trattamento termico consigliato.

Tabella 19. Valori di micro-durezza Vickers misurati sui campioni High Power

CAMPIONI HIGH POWER												
Trattamento	Durezza Vickers [HV]											
	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10	Media	Deviazione standard
As built	111	117	110	112	119	114	112	107	115	112	113	4
Sol. I + Tempra	110	110	100	107	107	107	106	108	107	107	107	3
Sol. I e II + Tempra	106	107	108	105	105	109	108	107	107	104	107	2
Sol. I, II e III + Tempra	126	125	126	126	127	128	126	126	127	129	127	1
Sol. I, II e III + Tempra + Inv. I	139	141	130	140	150	141	141	142	121	141	139	8
Sol. I, II e III + Tempra + Inv. II	152	148	146	127	144	147	148	155	157	154	148	8

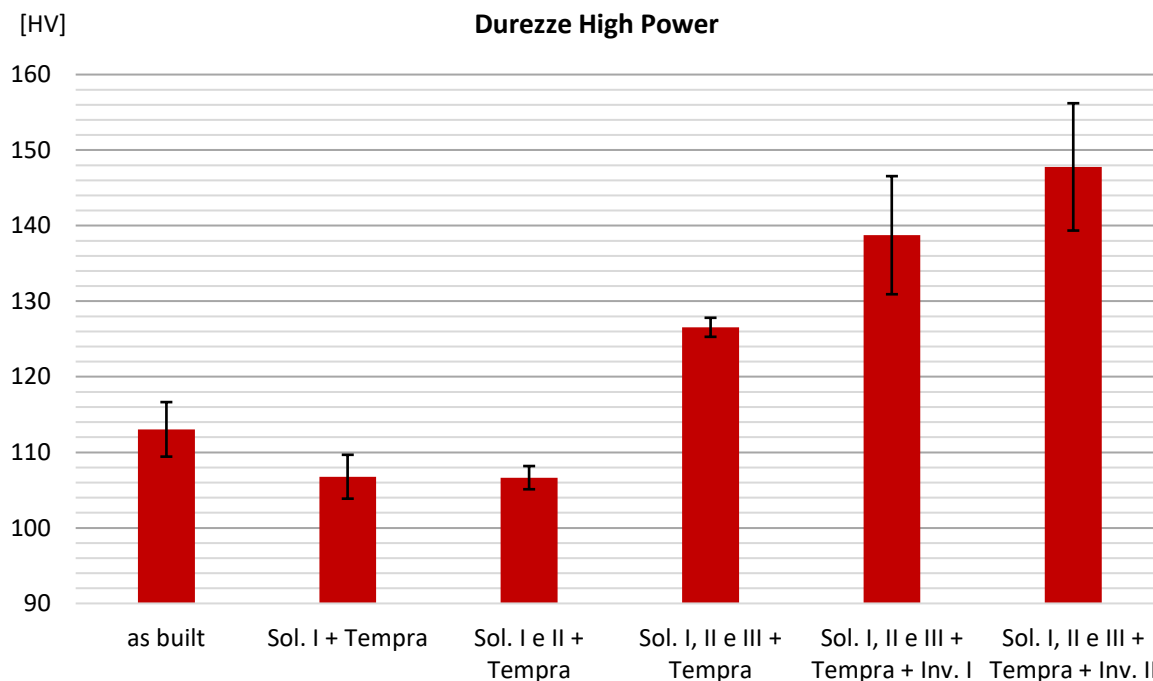


Figura 47. Andamento della durezza (valore medio e deviazione standard) su campioni High Power trattati termicamente

I dati raccolti evidenziano come non vi sia una sostanziale modifica del valore di durezza per quanto riguarda i primi due step di solubilizzazione. Un incremento interessante si osserva invece nel passaggio al terzo stadio di solubilizzazione per cui si individua uno dei salti più significativi, pari a 20 HV. Questo andamento si mantiene proseguendo con la fase di invecchiamento fino ad arrivare, per una durata di 6 h, ad un aumento di durezza pari a 21 HV (rispetto allo step finale di solubilizzazione). Nel complesso, dunque, il trattamento T6 su campioni High Power permette di ottenere un incremento di durezza di circa 35 HV dalla condizione as built all'invecchiamento per 6 h.

Da quanto analizzato si può quindi affermare che l'A20X™ prodotto con questo set di parametri risponda bene al trattamento termico consigliato subendo un rafforzamento non trascurabile rispetto alla condizione di partenza; viene inoltre giustificata l'estensione della fase di aging fino alla durata massima suggerita poiché si osserva un ulteriore incremento di durezza rispetto all'alternativa più breve.

In maniera del tutto analoga, in Tabella 20 sono riportati i risultati delle misurazioni di durezza effettuate sui campioni Low Power (Tabella 13 per i parametri di costruzione) e in Figura 48 l'andamento di questa grandezza rispetto alle diverse fasi di trattamento.

Tabella 20. Valori di micro-durezza Vickers misurati sui campioni Low Power

CAMPIONI LOW POWER												
Trattamento	Durezza Vickers [HV]											
	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10	Media	Deviazione standard
As built	113	120	109	114	112	114	117	117	116	118	115	3
Sol. I + Tempra	104	103	101	101	103	101	100	105	108	105	103	2
Sol. I e II + Tempra	112	116	119	118	118	117	110	107	116	114	115	4
Sol. I, II e III + Tempra	130	124	120	126	117	119	116	124	126	134	124	6
Sol. I, II e III + Tempra + Inv. I	109	106	109	112	105	114	110	116	120	116	112	5
Sol. I, II e III + Tempra + Inv. II	103	100	111	105	106	110	107	113	110	107	107	4

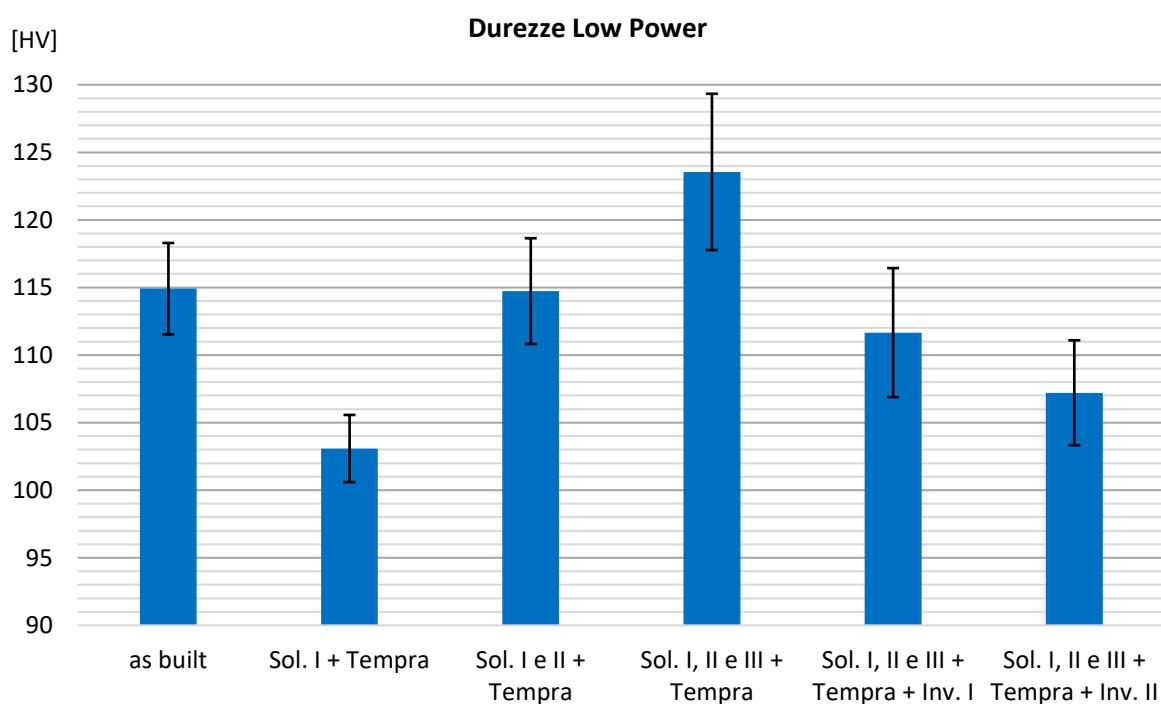


Figura 48. Andamento della durezza (valore medio e deviazione standard) su campioni Low Power trattati termicamente

Dai valori ottenuti sembra evidente come non vi siano sostanziali variazioni di durezza durante l'intero trattamento, nonostante il dato di partenza sia del tutto comparabile al caso High Power. L'andamento nei campioni Low Power in solubilizzazione sembra rispecchiare quanto già visto per i provini High Power, arrivando con il terzo stadio ad una durezza di 124 HV (rispetto ai 127 HV precedentemente misurati) ma senza un importante salto tra secondo e terzo step.

D'altro canto, però, il comportamento in invecchiamento risulta diametralmente opposto: si assiste infatti ad un crollo di durezza per entrambe le opzioni di aging, riportando il materiale in una condizione simile al caso as built. Ciò porta a pensare che le specifiche del trattamento debbano essere modificate, in termini di durata o temperatura, per l'applicazione efficace su A20X™ prodotto con questo diverso set di parametri.

Per poter meglio comprendere il diverso effetto riscontrato tra campioni High Power e Low Power sottoposti allo stesso ciclo termico, è quindi opportuno procedere con un confronto più dettagliato dei relativi dati. In Tabella 21 sono riportate le differenze di durezza tra caso High Power e Low Power a parità di stadio del trattamento considerato, mentre in Tabella 22 e in Figura 49 sono evidenziate le variazioni tra diversi step di trattamento a parità di parametri di costruzione.

Tabella 21. Differenze di durezza tra High Power e Low Power a parità di fase del trattamento

Condizione	Durezza Low Power [HV]	Durezza High Power [HV]	Variazione di durezza High Power - Low Power [HV]
As built	115	113	-2
Sol. I + Tempra	103	107	+4
Sol. I e II + Tempra	115	107	-8
Sol. I, II e III + Tempra	124	127	+3
Sol. I, II e III + Tempra + Inv. I	112	139	+27
Sol. I, II e III + Tempra + Inv. II	107	148	+41

Tabella 22. Variazione di durezza tra diversi stadi di trattamento per campioni High Power e Low Power

Stadi di trattamento	Variazione di durezza su High Power [HV]	Variazione di durezza su Low Power [HV]
As built → Sol. I	-6	-12
Sol. I → Sol. II	0	+12
Sol. II → Sol. III	+20	+9
Sol. III → Inv. I	+12	-12
Sol. III → Inv. II	+21	-16
As built → Inv. I	+26	-3
As built → Inv. II	+35	-8

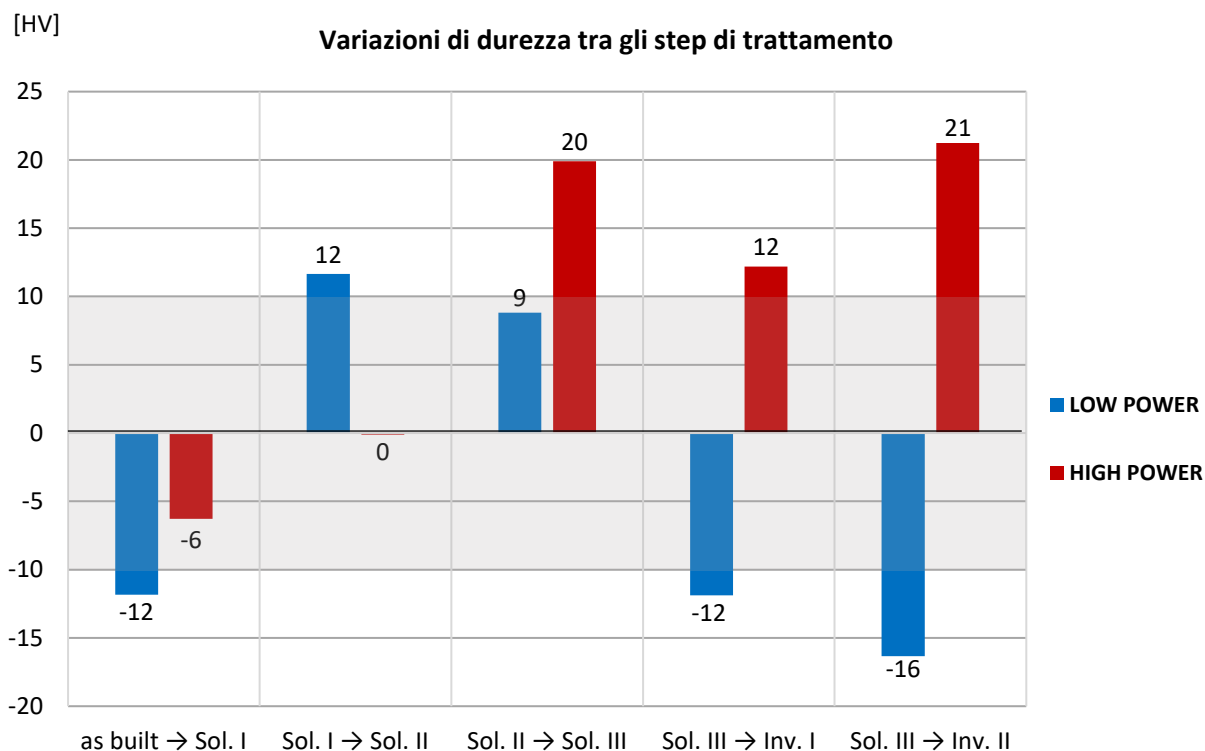


Figura 49. Variazioni di durezza tra stadi successivi di trattamento per campioni High Power e Low Power (in grigio la fascia di variazione di ± 10 HV generalmente considerata trascurabile)

Come mostrato in Tabella 22 e in Figura 49, le variazioni di durezza nel caso di campioni Low Power sono inferiori rispetto a quanto osservato per i provini High Power e, inoltre, si mantengono molto vicine alla fascia di tolleranza considerata generalmente non significativa poiché dipendente dallo strumento utilizzato (± 10 HV, rappresentata in grigio). Il cambiamento di durezza complessivo dalla condizione as built all'invecchiamento, infine, non risulta rilevante soprattutto considerando la durata totale del trattamento (pari a 28 h e apparentemente ingiustificata).

Una possibile spiegazione del comportamento dei campioni Low Power può essere data dal superamento, nei casi in questione, del picco di invecchiamento; il rafforzamento per precipitazione, dunque, non sarebbe rilevabile a causa dell'eccessiva crescita degli agglomerati di Al_2Cu . Per questo motivo si sceglie di analizzare un'ulteriore alternativa di trattamento (Tabella 15) ricorrendo in particolare ad una diversa tempistica di aging, in modo da validare quanto già osservato.

I valori di durezza misurati in questa ulteriore configurazione sono riportati in Tabella 23, mentre il confronto con le condizioni precedentemente analizzate sempre su campioni Low Power è mostrato in Figura 50.

Tabella 23. Valori di micro-durezza Vickers misurati su A20X™ Low Power sottoposto a invecchiamento alternativo

CAMPIONI LOW POWER												
Trattamento	Durezza Vickers [HV]											
	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10	Media	Deviazione standard
Sol. I, II e III + Inv 190°C 2h	137	133	137	140	135	138	146	140	140	136	138	4

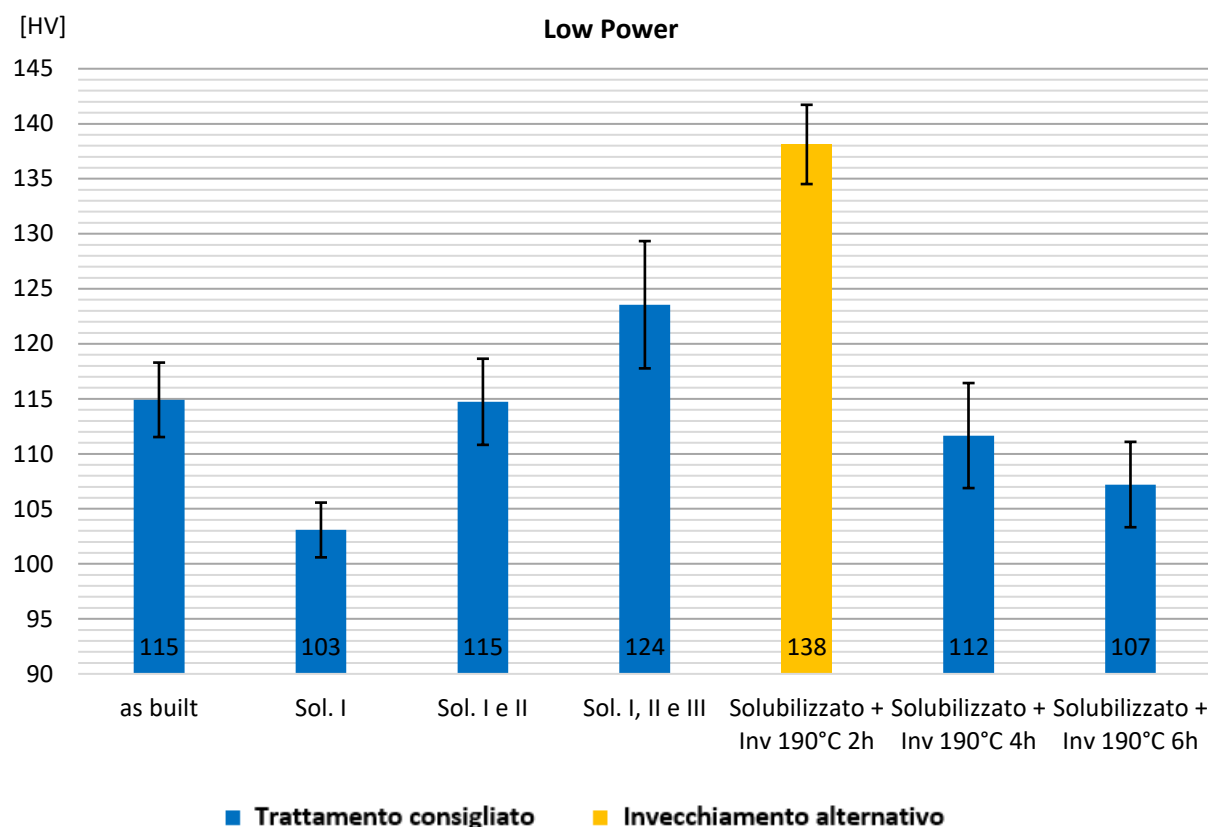


Figura 50. Confronto di durezza (valore medio e deviazione standard) su campioni Low Power trattati come consigliato (in blu) e invecchiati in modo alternativo (in giallo)

I dati rilevati dimostrano come la corretta calibrazione della durata di invecchiamento sia fondamentale per poter ottenere risultati soddisfacenti in termini di rafforzamento: il campione Low Power solubilizzato e invecchiato per 2 h, infatti, mostra un incremento di durezza (pari a 14 HV) rispetto allo stato solubilizzato. Ciò concorda con quanto ipotizzato in precedenza: una fase di aging di 4-6 h successiva alla solubilizzazione risulta deleteria su campioni Low Power a causa del fenomeno di overaging (sovrainvecchiamento). Nel complesso, infatti, la riduzione della durata di questo step comporta un rafforzamento significativo rispetto alla condizione as built: il materiale subisce infatti un incremento complessivo di 23 HV, mentre stadi di invecchiamento più lunghi provocano un crollo di durezza (Tabella 24).

Tabella 24. Variazioni di durezza rispetto alla condizione as built per campioni Low Power sottoposti a diversi invecchiamenti

Condizione	Variazione di durezza [HV]
As built → Solubilizzato	+9
as built → Solubilizzato + Inv 2h	+23
As built → Solubilizzato + Inv 4h	-3
As built → Solubilizzato + Inv 6h	-8

In conclusione, può risultare utile riassumere quanto riscontrato globalmente nell'analisi del rapporto tra trattamento termico e durezza dell'A20X™ High Power e Low Power. Come riportato in Tabella 25, in entrambi i casi il ciclo termico ha un esito positivo poiché si rileva un incremento di durezza non trascurabile nel materiale. Nei campioni High Power il rafforzamento ha un'entità maggiore (148 HV) ed è raggiunto seguendo le specifiche consigliate dal fornitore del materiale; nei provini Low Power, invece, è ottenuto grazie ad un ciclo termico più breve ma conseguendo un valore massimo di durezza inferiore (138 HV, paragonabile a quanto riscontrato su A20X™ High Power invecchiato per 4 h). In aggiunta, per quanto riguarda i campioni High Power, non vi è certezza che sia stato raggiunto il picco di invecchiamento: uno stadio di aging della durata superiore a 6 h potrebbe infatti portare ad un ulteriore rafforzamento.

Tabella 25. Bilancio del trattamento termico in termini di durezza

	Durezza A20X™ as built	Durezza A20X™ trattato	Incremento di durezza complessivo		Durata del trattamento
High Power	113 HV	148 HV	+35 HV	+31%	28 h
Low Power	115 HV	138 HV	+23 HV	+20%	24 h

Evoluzione microstrutturale

Quanto riscontrato sui campioni in esame durante le prove di durezza necessita di una validazione tramite osservazione della microstruttura a diversi gradi di dettaglio, in modo da poter comprendere cosa stia accadendo all'interno del materiale nei diversi stadi di trattamento.

Microscopio ottico

Una prima analisi è stata effettuata al microscopio ottico per determinare se vi fossero notevoli differenze a livello microstrutturale tra uno stadio e l'altro di trattamento. In Figura 51 e in Figura 52 sono messe a confronto le immagini acquisite su campioni High Power e Low Power

a partire dalla condizione as built attraverso i diversi step di solubilizzazione e di invecchiamento (con ingrandimento 200x).

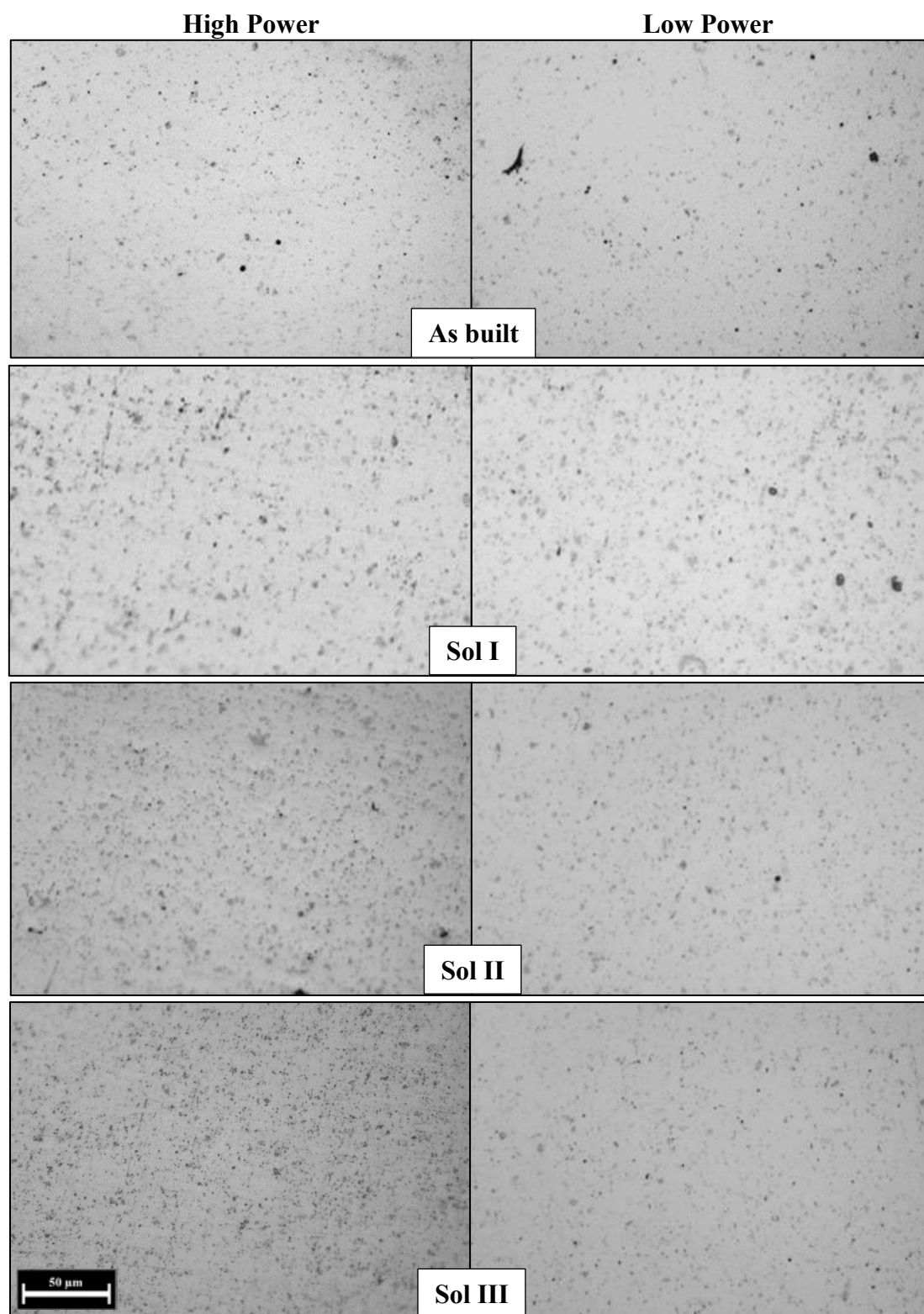


Figura 51. Microscopia ottica di A20X (High Power e Low Power) attraverso i diversi stadi di solubilizzazione

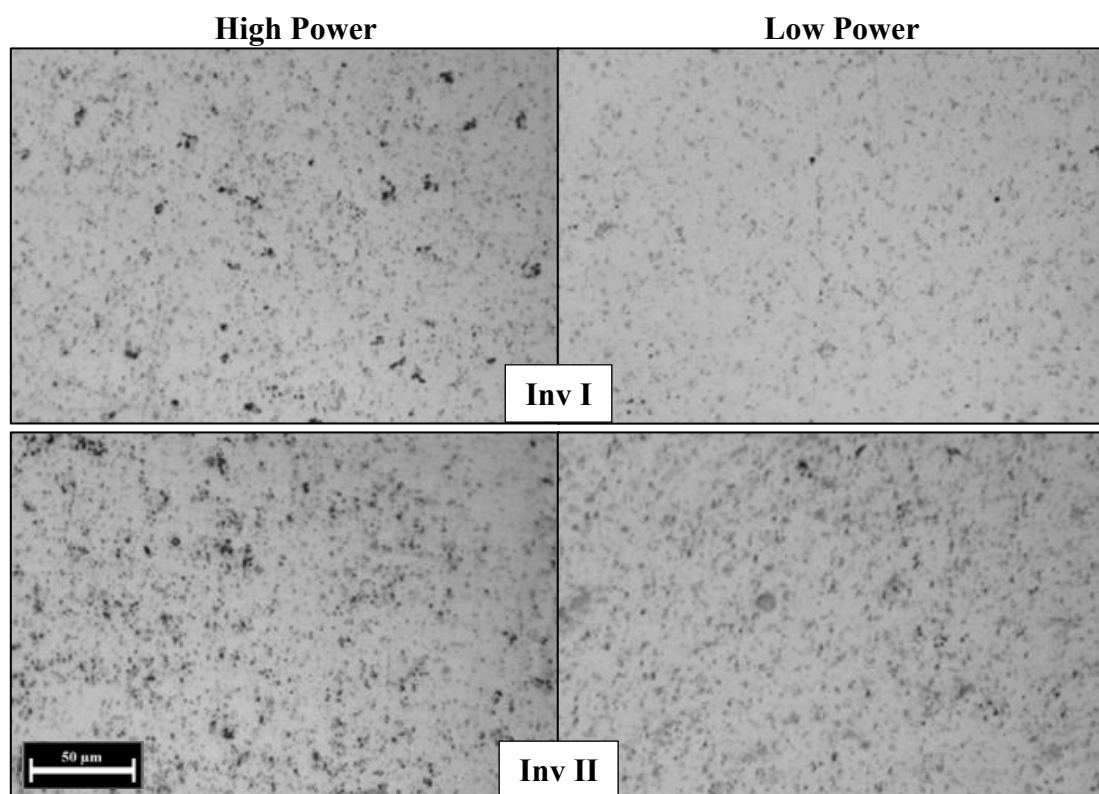


Figura 52. Microscopia ottica di A20X (High Power e Low Power) attraverso i diversi stadi di invecchiamento

Da queste immagini si evidenzia dunque una struttura abbastanza simile sia nel caso High Power sia in quello Low Power per quanto riguarda i campioni as built e solubilizzati: si osserva, infatti, la presenza di una matrice di colore grigio chiaro in cui è dispersa una fase più scura sotto forma di agglomerati (la cui natura è stata determinata, in questo studio, tramite analisi successive). Nel corso dei 3 step di solubilizzazione si assiste ad una variazione di distribuzione di questa fase dispersa, che risulta più fitta nel caso High Power a partire dal secondo stadio; non si notano invece profonde differenze a seguito del primo step di solubilizzazione (a 495°C), in accordo con l'ipotesi di dissoluzione di costituenti bassofondenti eventualmente presenti ma non visibili a microscopio.

Le principali differenze si riscontrano invece nella fase di invecchiamento: nei campioni High Power si osserva la presenza di agglomerati più scuri dalla forma irregolare che si disperdono in modo sempre più fitto con il progredire del processo di aging; questo fenomeno, invece, non è sostanzialmente rilevabile nei campioni Low Power. Non è tuttavia possibile distinguere a questo livello di osservazione il rafforzante ceramico dai precipitati, a maggior ragione considerando che questi costituenti dovrebbero avere dimensioni micrometriche (se non

nanometriche). Ciò impone il ricorso ad analisi più approfondite, in grado di stabilire la composizione delle fasi in gioco.

Queste osservazioni si trovano comunque in accordo con quanto già notato dalle prove di durezza: il comportamento dell'A20X™ High Power e Low Power si mantiene, infatti, molto simile fino al completamento della solubilizzazione per poi divergere significativamente durante l'invecchiamento. Il prolungamento a 6 h di quest'ultima fase per i campioni High Power, inoltre, sembra essere giustificato non solo dall'incremento di durezza ma anche da quanto osservato a microscopio: le 2 h aggiuntive rispetto alla durata minima consigliata (4 h), infatti, conducono alla formazione di nuovi agglomerati anziché favorire il solo accrescimento di quelli già presenti in matrice, formando così una struttura fine e fitta. D'altro canto, le modifiche alla microstruttura osservate nei provini Low Power risultano meno marcate concordando con le minori variazioni di durezza riscontrate in precedenza.

SEM e FESEM

Risulta ora di particolare interesse un'analisi più dettagliata degli step più incisivi del trattamento, soprattutto sui campioni High Power che sembrano rispondere in maniera più efficace in termini di rafforzamento. In Figura 53 sono infatti riportate le relative immagini SEM (ingrandimento 5000x) che corrispondono agli stadi con maggiore incremento di durezza.

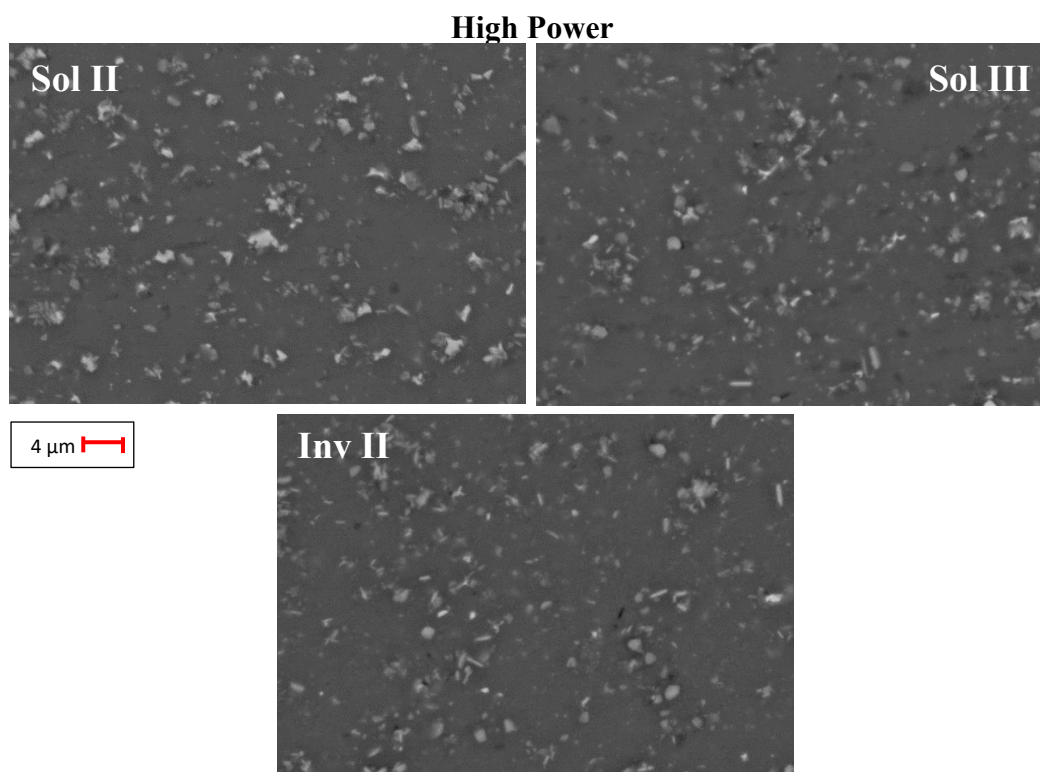


Figura 53. Immagini SEM (5000x) degli step più significativi di trattamento su campioni High Power

Da questo esame appare molto più evidente come la microstruttura si sviluppi nel corso del trattamento:

- Nel secondo stadio di solubilizzazione (a 505°C) sono ancora presenti agglomerati piuttosto grandi di una fase dispersa in matrice, a sostegno dell'ipotesi di un primo step a temperatura inferiore dedicato alla dissoluzione di fasi non osservabili tramite microscopia;
- Durante il terzo stadio di solubilizzazione (a 530°C) gli agglomerati diventano meno compatti e di dimensioni inferiori, a testimonianza della progressiva dissoluzione in matrice (favorendo l'ipotesi di identificarli, con le analisi successive, come Al_2Cu);
- Con l'invecchiamento di 6 h (a 190°C) si ha infine una distribuzione omogenea di agglomerati di forma globulare e regolare, frutto di una precipitazione controllata.

Aumentando ulteriormente il grado di dettaglio dell'osservazione è possibile indagare più a fondo forma e struttura degli agglomerati che si sviluppano nel corso del trattamento. Per questo motivo si riportano, in Figura 54, le immagini FESEM (ingrandimento 10.000x) raccolte sugli stessi campioni già analizzati al SEM.

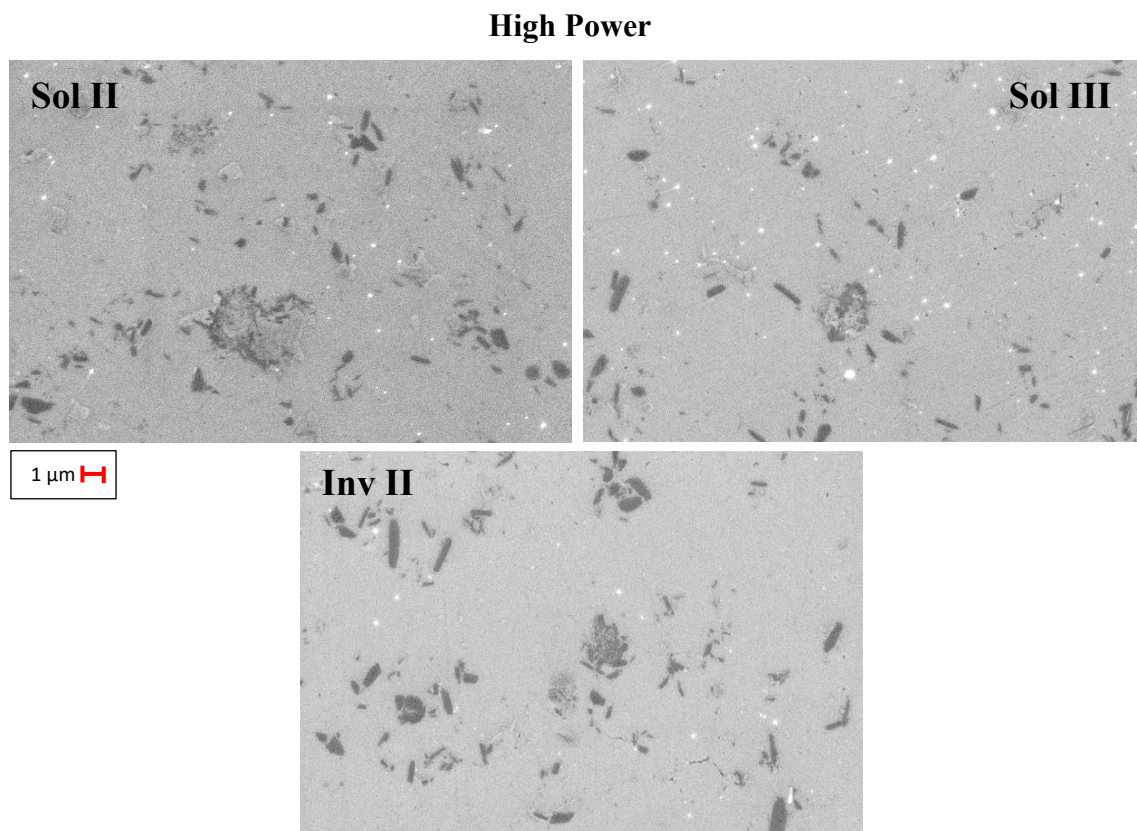


Figura 54. Immagini FESEM (10.000x) degli step più significativi di trattamento su campioni High Power

Questo ulteriore passo permette di mettere in evidenza come gli agglomerati, apparentemente compatti, siano in realtà formati da strutture a scaglie che tendono a raggrupparsi. È inoltre fondamentale notare come in questi accumuli vi sia spesso la presenza contemporanea di 2 diversi costituenti dispersi in matrice: il più scuro è sempre presente nei diversi step di trattamento con una buona distribuzione (anche sotto forma di placche isolate); il più chiaro, invece, sembra avere una presenza progressivamente ridotta durante la solubilizzazione e più dispersa nel corso del successivo invecchiamento. Questo dettaglio è sottolineato nelle immagini a maggiore ingrandimento (50.000x) mostrate in Figura 55.

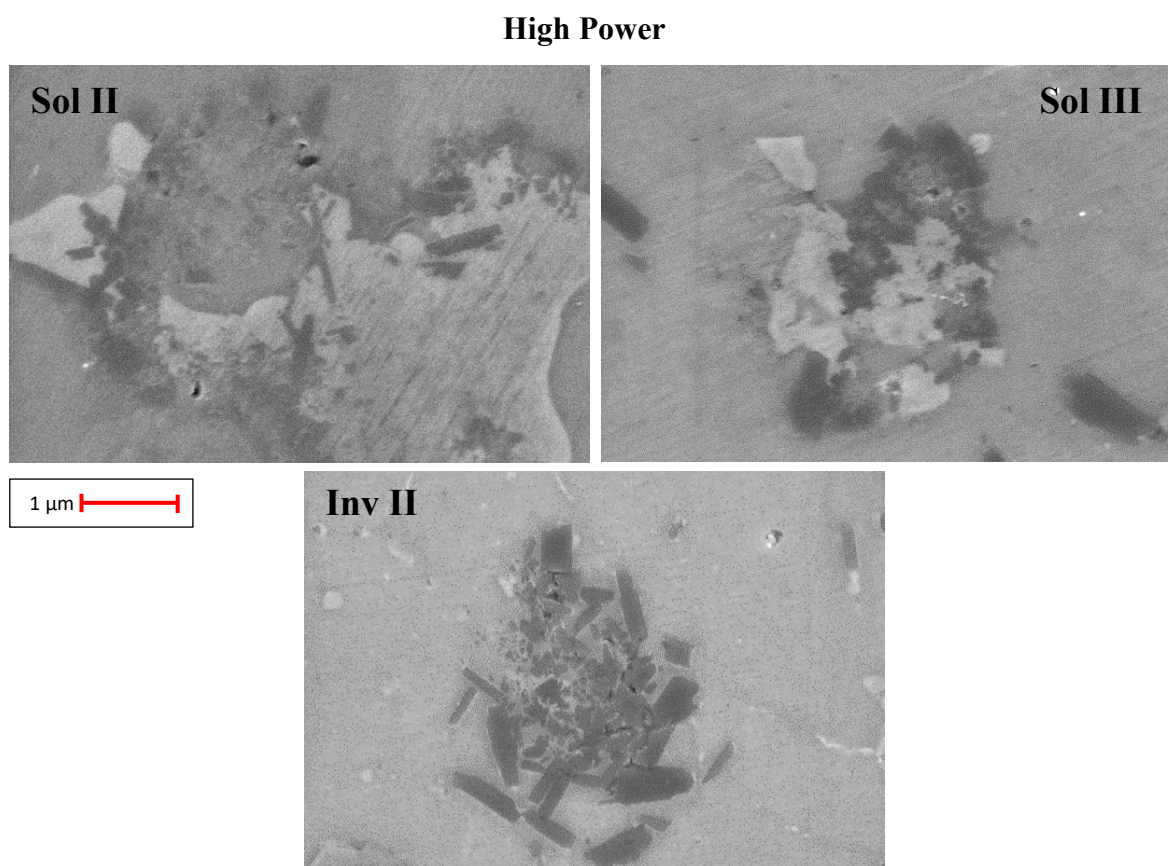


Figura 55. Dettagli degli agglomerati in campioni High Power nel corso del trattamento (50.000x)

La fase più chiara, dunque, sembra affrontare una progressiva dissoluzione testimoniata dalla riduzione di taglia dei suoi agglomerati nel corso della solubilizzazione; dopo l'invecchiamento, infatti, rimane sotto forma di placche sub-micrometriche ben disperse. La fase più scura, invece, è fin da subito costituita da singole scaglie sub-micrometriche che si accumulano in strutture di dimensioni micrometriche senza variare in modo significativo la loro distribuzione nella matrice.

Tutte queste osservazioni portano dunque ad avanzare le seguenti ipotesi, da verificare attraverso analisi di composizione:

- Il costituente più chiaro potrebbe essere Al_2Cu , che va incontro ad un processo di dissoluzione e successiva precipitazione;
- Il costituente più scuro potrebbe identificarsi come TiB_2 , che resta sostanzialmente inalterato nel corso del ciclo termico.

Vista l'apparente inefficacia del trattamento sui campioni Low Power, inoltre, risulta particolarmente utile l'analisi FESEM in 2 specifiche condizioni (il terzo stadio di solubilizzazione e l'invecchiamento a 4 h) in modo da comprendere cosa sia realmente accaduto all'interno del materiale.

Confrontando provini High Power e Low Power nel terzo step di solubilizzazione (Figura 56), è possibile verificare come la struttura si mantenga simile, in coerenza con quanto ricavato nelle prove di durezza: in particolare, nel caso Low Power, si ha sempre una buona distribuzione di fase scura benché gli agglomerati appaiano meno densi di scaglie.

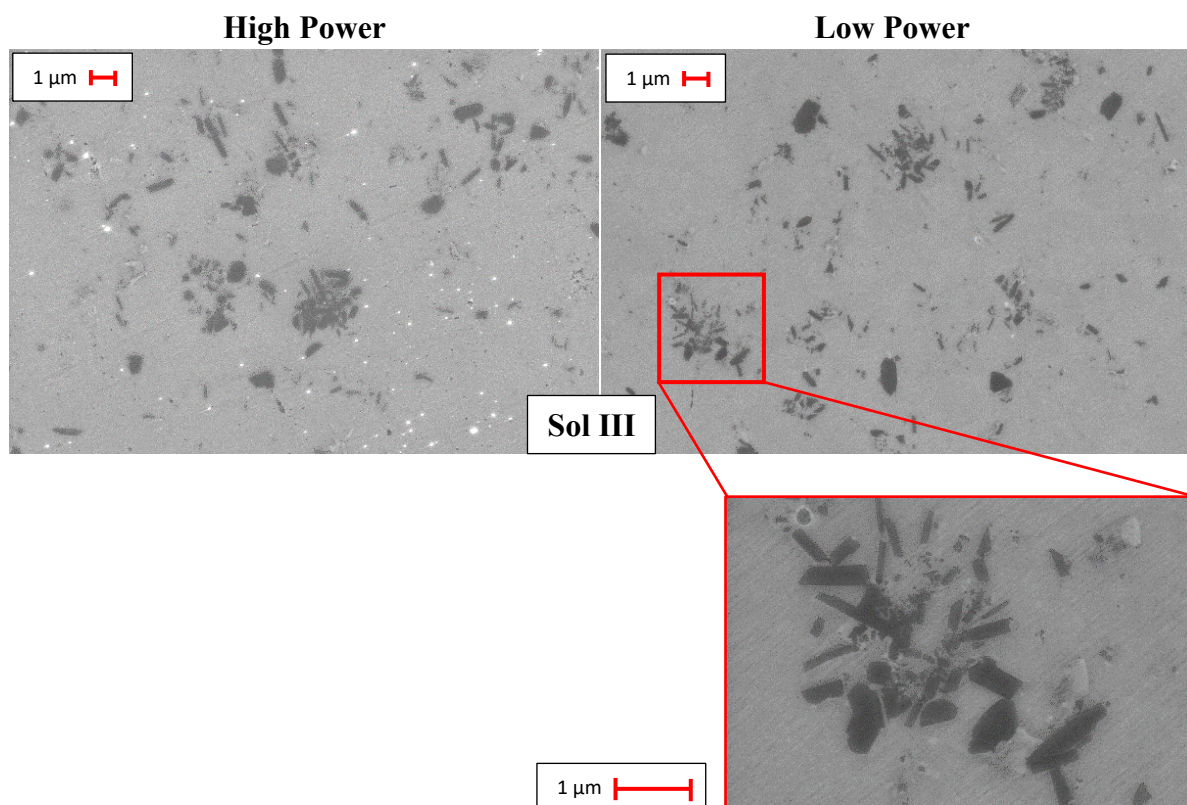


Figura 56. Immagini FESEM High Power e Low Power al terzo stadio di solubilizzazione

Per determinare se sia stato effettivamente superato il picco di invecchiamento nei provini Low Power, invece, risulta più utile osservare la struttura dopo una fase di aging di 4 h, per cui si riscontra già una diminuzione di durezza (che va solo accentuandosi nel proseguimento del trattamento).

Come mostrato in Figura 57, il costituente più chiaro si individua in numerosi agglomerati di dimensioni superiori rispetto a quanto riscontrabile nel caso High Power solubilizzato e invecchiato (dell'ordine di qualche micrometro rispetto alle dimensioni sub-micrometriche precedentemente misurate); queste osservazioni, unite alle ipotesi già esposte, vanno a supportare la tesi di un processo di aging eccessivamente prolungato: il superamento del picco di invecchiamento, infatti, conduce ad un maggiore accrescimento dei precipitati e dunque ad un crollo della durezza del materiale fino a valori simili alla condizione as built.

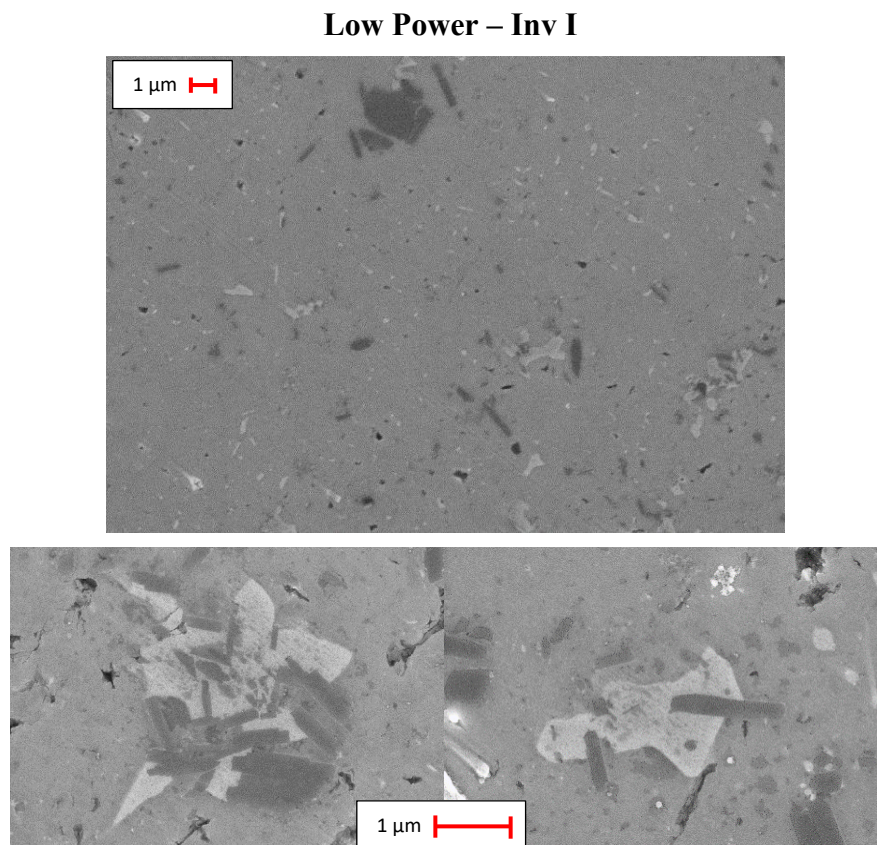


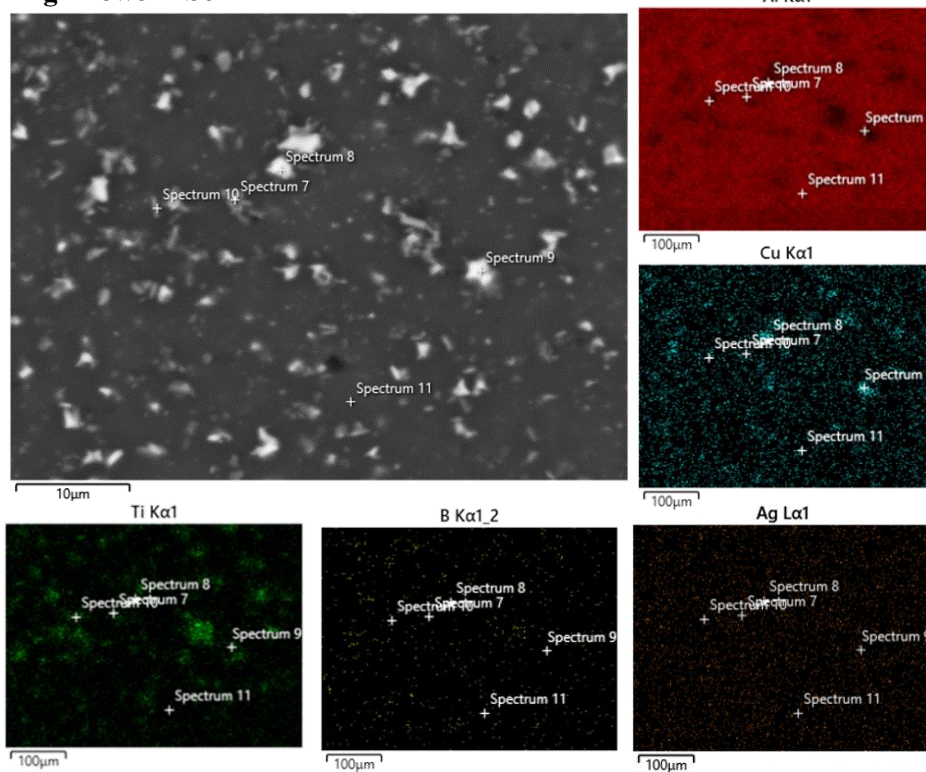
Figura 57. Immagini FESEM di A20X™ Low Power dopo invecchiamento a 4 h

EDX

Per poter determinare la composizione della matrice e l'identità dei costituenti osservati tramite SEM e FESEM è necessario ricorrere ad un'analisi EDX, in grado di produrre mappe di

distribuzione degli elementi nei siti esaminati. In particolare, in Figura 58, sono mostrate le immagini raccolte su campioni High Power al secondo e terzo stadio di solubilizzazione.

High Power - Sol II



High Power - Sol III

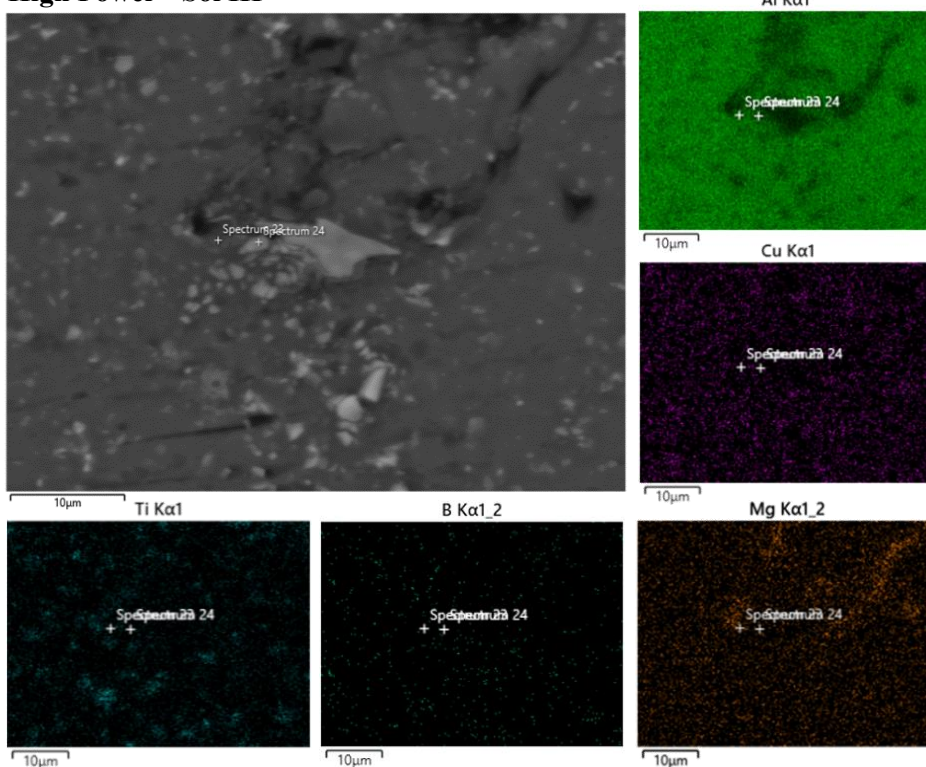


Figura 58. Immagini SEM ed EDX su campioni High Power solubilizzati

In primo luogo, viene confermata la presenza di una matrice costituita per la maggior parte da alluminio in cui sono dispersi altri elementi caratteristici della lega, come argento e magnesio; titanio, rame e boro possono invece trovarsi, soprattutto nei primi stadi del trattamento, sia in agglomerati sia in forma libera.

Di grande interesse in questo caso è però la distribuzione di Cu: nel secondo step di solubilizzazione, infatti, questo risulta ancora presente in agglomerati di dimensioni micrometriche; passando al terzo stadio, invece, appare più omogeneamente disperso suggerendo una dissoluzione di Al_2Cu nella matrice. Osservazioni a maggiori ingrandimenti vanno a confermare ulteriormente il successo del processo di solubilizzazione: come mostrato in Figura 59, infatti, si ha una completa dispersione di Cu mentre gli agglomerati di TiB_2 permangono inalterati anche dopo il mantenimento ad alta temperatura (come prevedibile data la stabilità tipica di questo ceramico).

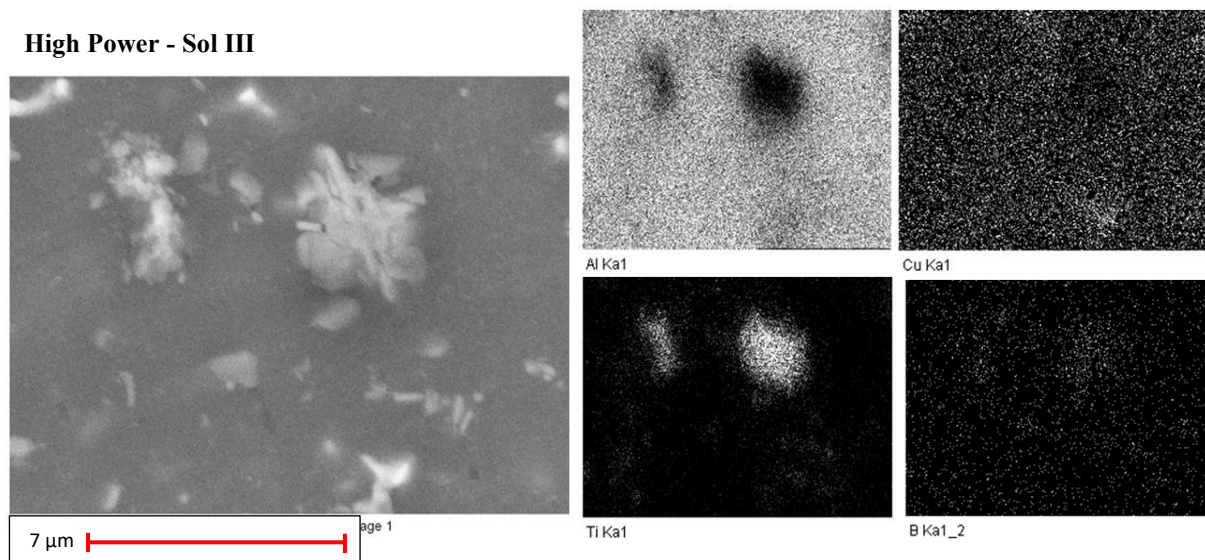


Figura 59. Immagini FESEM ed EDX di A20X High Power al terzo stadio di solubilizzazione

Grazie a quest'analisi risulta inoltre possibile un'identificazione preliminare delle 2 diverse tipologie di agglomerati precedentemente individuati. In Figura 60 sono infatti riportate le mappe di distribuzione degli elementi, le quali vanno a sostegno delle ipotesi precedentemente esposte:

- Le scaglie più scure risultano più ricche di Ti, quindi possono essere associate alla carica ceramica di TiB_2 ;
- Gli agglomerati più chiari presentano invece una maggiore concentrazione di Cu, dunque possono essere identificati come precipitati di Al_2Cu .

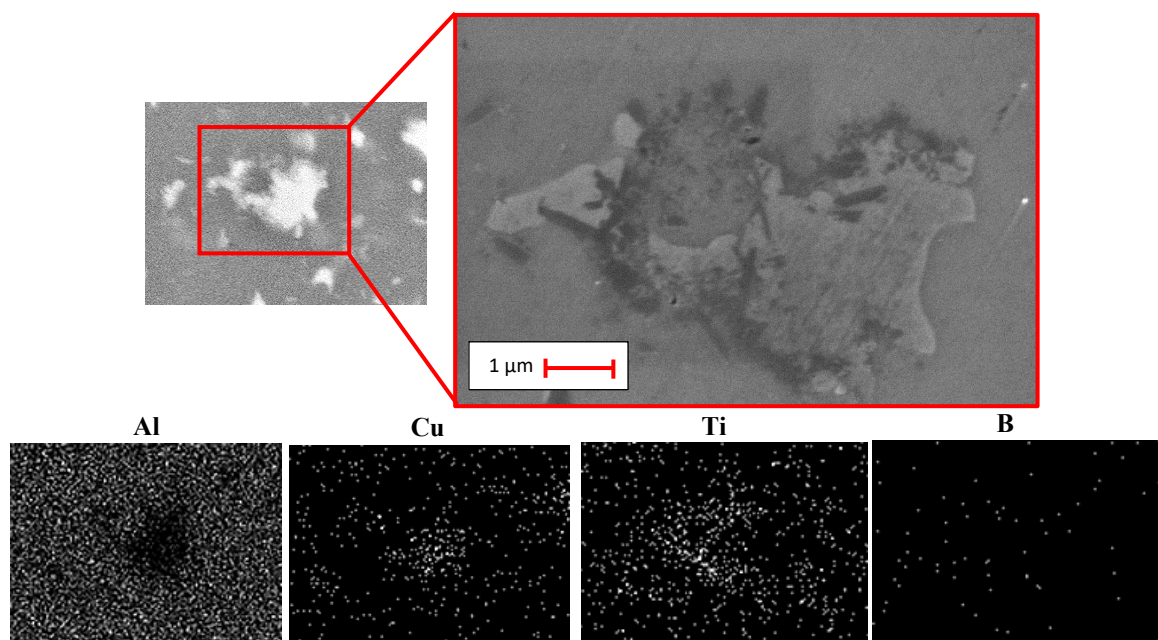


Figura 60. Identificazione tramite EDX delle 2 tipologie di agglomerati

XRD

La sola analisi EDX non è comunque sufficiente a identificare con certezza la natura dei costituenti dell'A20X™, poiché non è in grado di definire la composizione puntuale del materiale. Per questo motivo sono stati studiati tramite XRD i campioni High Power e Low Power in condizioni as built, di completa solubilizzazione e di invecchiamento a 6 h.

I diffrattogrammi ottenuti sono risultati compatibili principalmente con 3 pattern di riferimento (Al, Al₂Cu e TiB₂ mostrati in Figura 61), in accordo con quanto ipotizzato e rilevato finora.

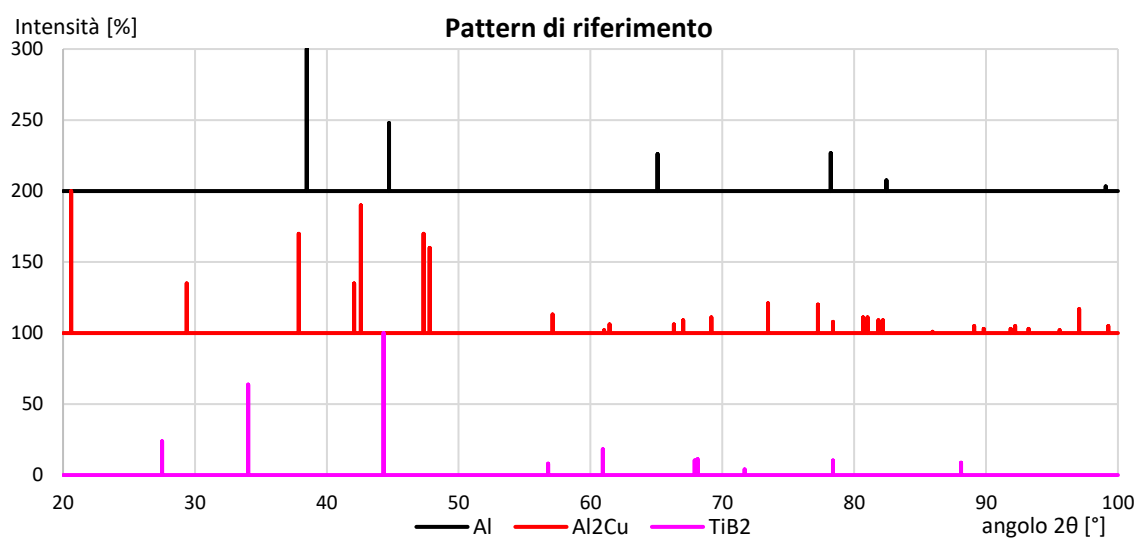


Figura 61. Diffrattogrammi di riferimento per Al, Al₂Cu e TiB₂

Gli spettri relativi ai campioni analizzati sono riportati in Figura 62 (per il set High Power) e in Figura 63 (per il set Low Power).

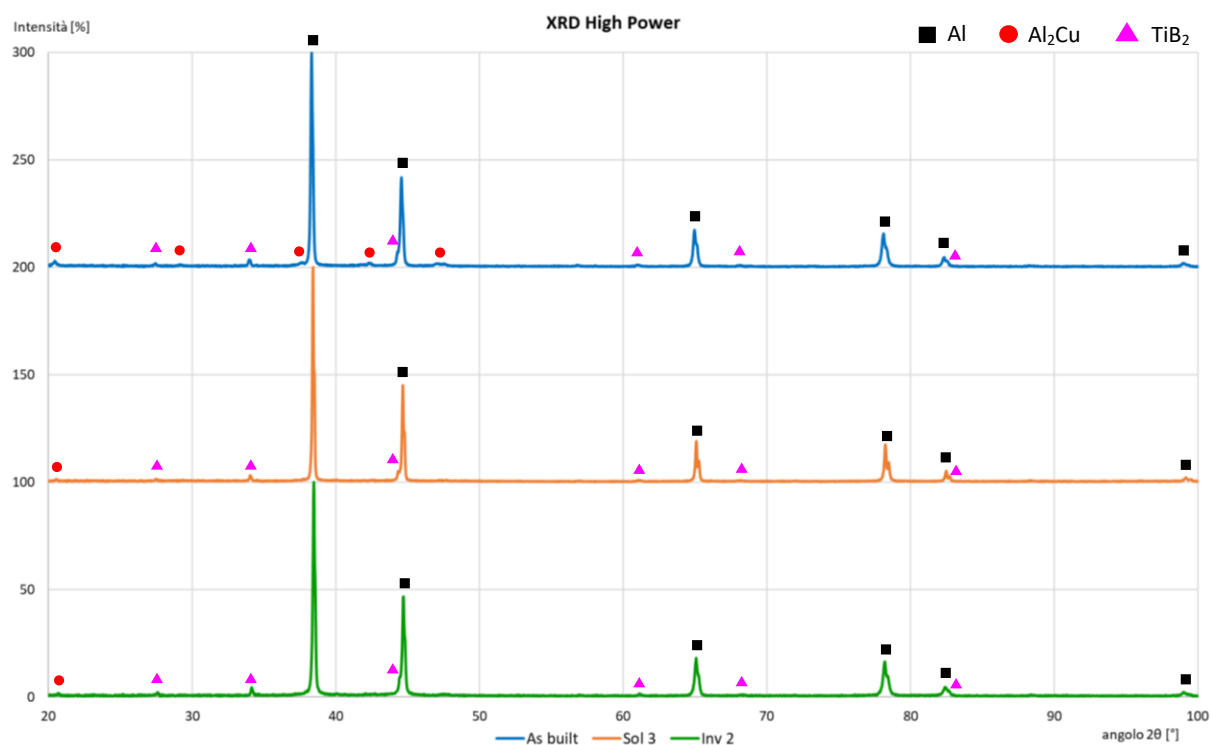


Figura 62. Diffrattogrammi dei campioni High Power a confronto

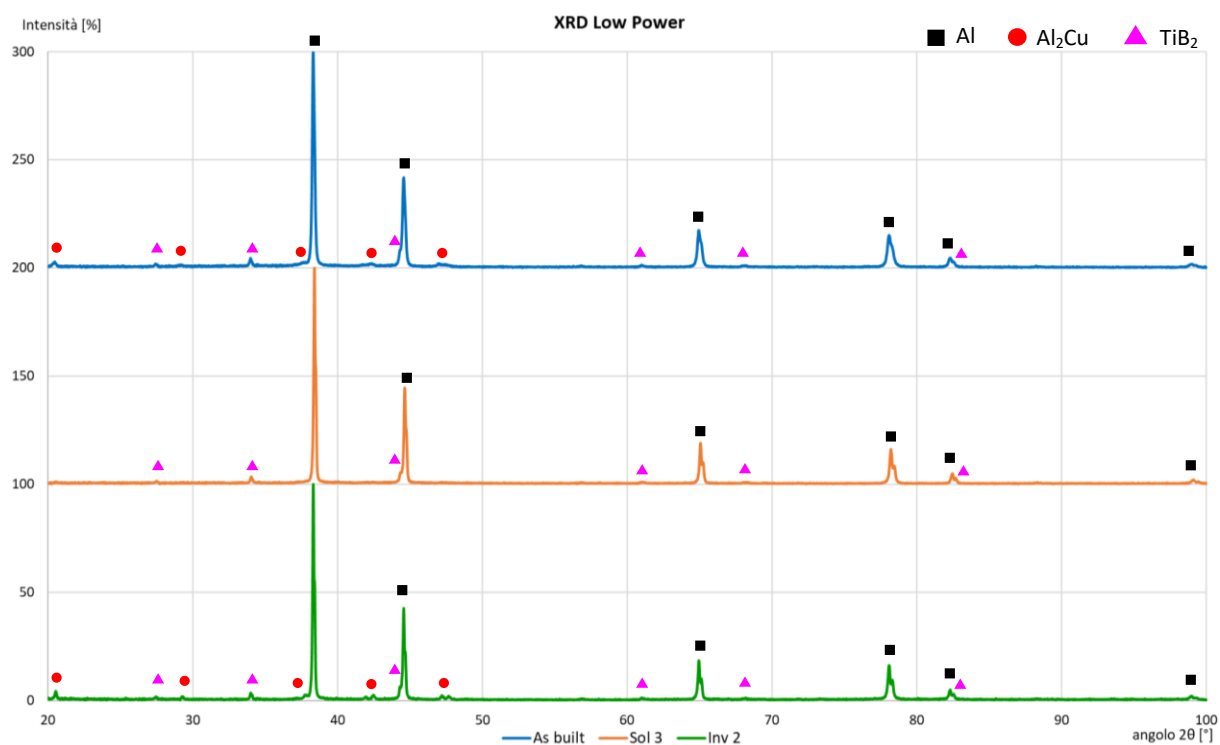


Figura 63. Diffrattogrammi dei campioni Low Power a confronto

In entrambi i casi, in condizioni as built, è possibile individuare i principali picchi relativi ad Al, Al₂Cu e TiB₂ nel range 20÷100°; i picchi ad intensità percentuale minore (generalmente inferiore a 1% del massimo individuato) sono invece difficilmente distinguibili a causa del disturbo di fondo.

In particolare, in ogni spettro tutti i picchi relativi all'alluminio sono presenti e sono caratterizzati dalle maggiori intensità. Dato il legame direttamente proporzionale tra intensità integrata dei picchi (assimilabile all'area sottesa) e quantità volumetrica di fase presente, si può dunque confermare che il principale costituente del materiale è una matrice di α -Al. Rafforzante e precipitato sono invece riscontrati in misura molto minore.

Con lo sviluppo del trattamento termico, inoltre, si assiste alla scomparsa di alcuni picchi relativi ad Al₂Cu (fenomeno non riscontrato, invece, per il TiB₂). A questo proposito, risulta utile un'osservazione più dettagliata dello spettro focalizzandosi, in Figura 64, sull'evoluzione del picco di Al₂Cu a intensità maggiore (collocato a $2\theta = 20.62^\circ$ nel pattern di riferimento).

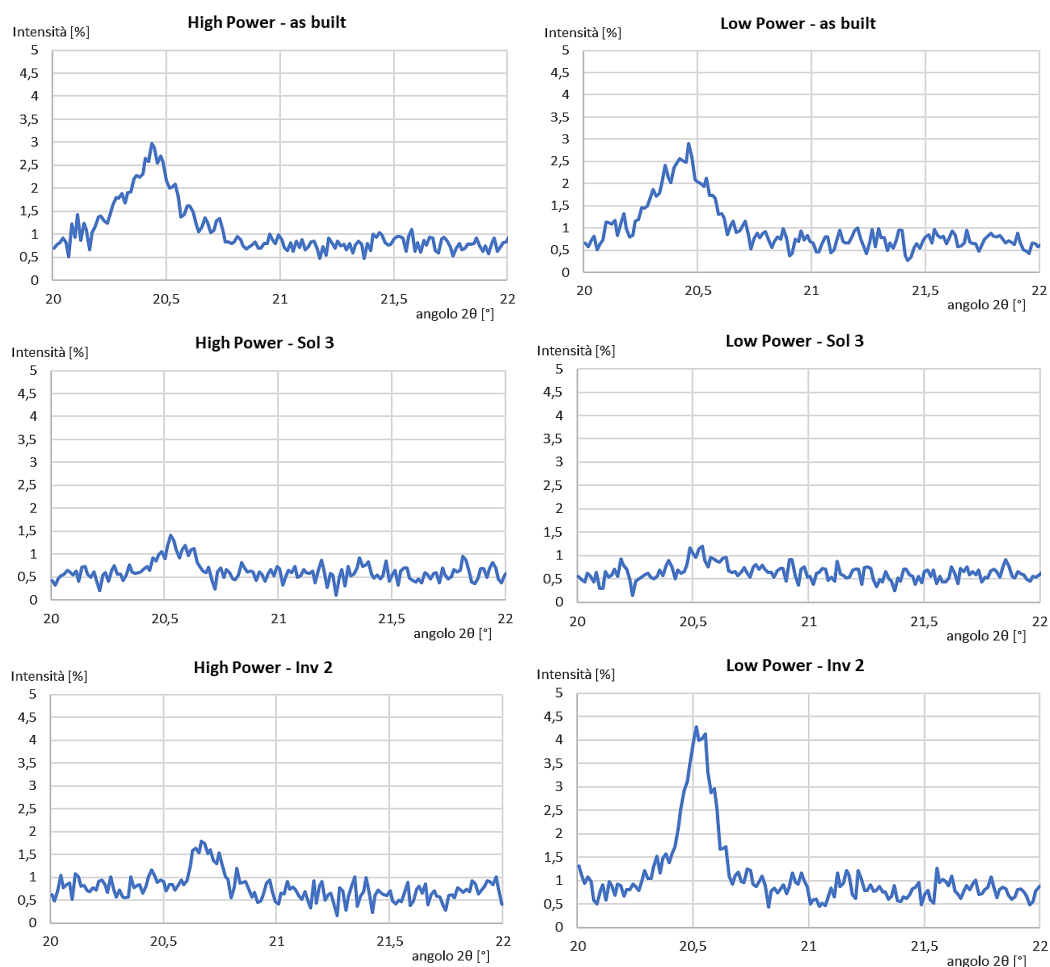


Figura 64. Evoluzione del picco principale di Al₂Cu nel corso del trattamento termico (campioni High Power e Low Power)

Il picco in questione si mantiene simile nei 2 campioni as built per poi sostanzialmente scomparire nello spettro relativo al terzo stadio di solubilizzazione: questo fenomeno, riscontrato anche sui picchi a intensità inferiore, porta a confermare l'avvenuta dissoluzione di questa fase (quindi non più rilevata) nella matrice a seguito del trattamento termico. D'altro canto, con l'invecchiamento il picco si ripresenta ma in modo differenziato tra i 2 set di campioni analizzati. Per quanto riguarda il caso High Power l'incremento di intensità al termine di 6 h di aging appare piuttosto contenuto; ciò può andare a sostegno dell'ipotesi di non aver ancora raggiunto, per A20XTM fabbricato con questi parametri di processo, il picco di invecchiamento (aspetto che dovrà essere indagato con ulteriori prove di trattamento). Nel caso Low Power, invece, il picco arriva ad avere un'intensità maggiore rispetto a quanto osservato in condizione as built: ciò è compatibile con quanto osservato in precedenza poiché l'A20XTM Low Power, trattato secondo le specifiche consigliate, va incontro ad una precipitazione con accrescimento eccessivo degli agglomerati. Anche questo fenomeno si riverbera sui picchi a intensità inferiore, come mostrato in Figura 65, dove è rappresentata l'evoluzione di un gruppo di picchi secondari di Al₂Cu (poco distinguibili in condizione as built, non rilevabili a seguito della solubilizzazione e ben separati dopo invecchiamento per 6 h).

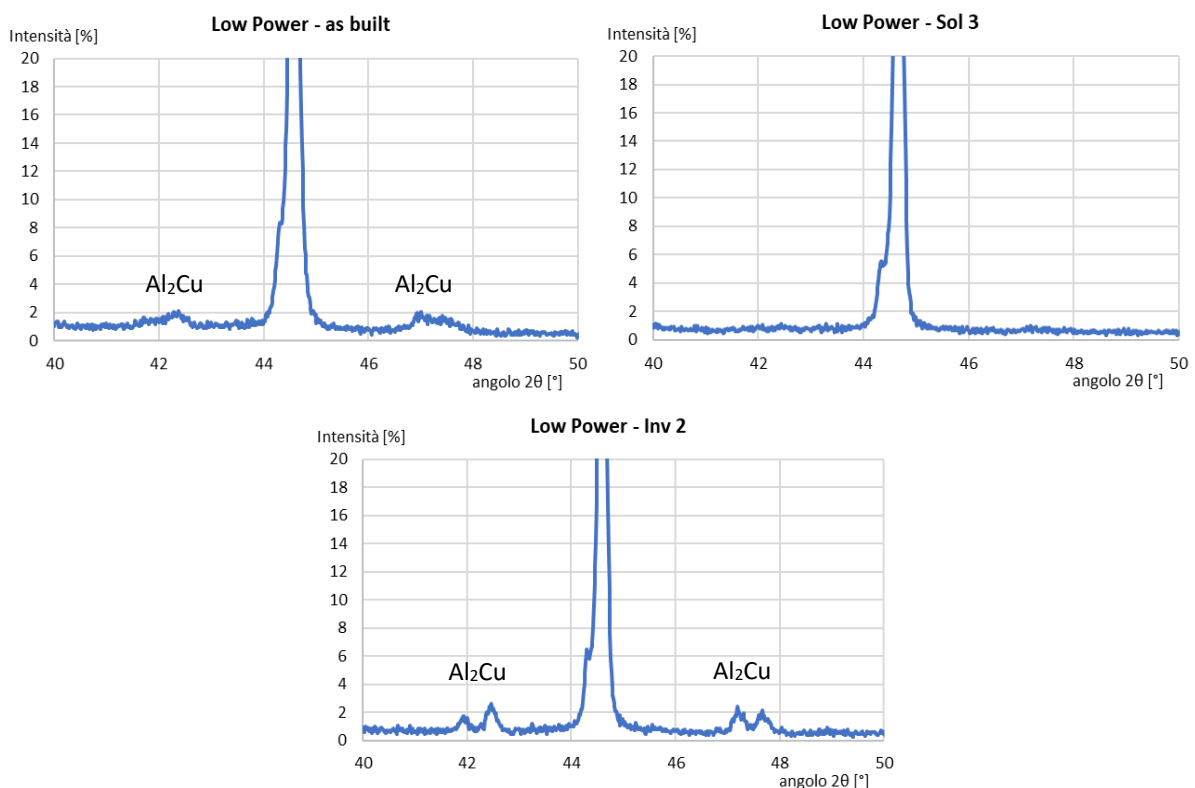


Figura 65. Evoluzione dei picchi di Al₂Cu individuati nell'intorno di $2\theta = 42^\circ$ e $2\theta = 47^\circ$ in campioni Low Power

Dalle analisi svolte è inoltre possibile osservare uno spostamento dei picchi, non solo rispetto al pattern di riferimento ma anche nel corso del trattamento termico (come mostrato nell'esempio in Figura 66).

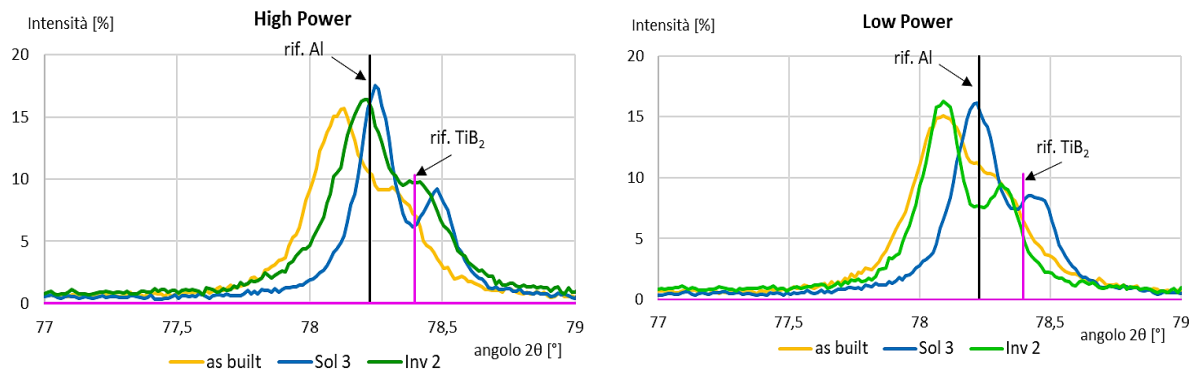


Figura 66. Esempio di shift nei diffratogrammi

Le motivazioni di uno shift nei diagrammi XRD non sono facilmente determinabili poiché questi spostamenti sono strettamente correlati alle deformazioni del reticolo cristallino: uno specifico fenomeno può quindi provocare traslazioni dei picchi anche in direzioni opposte a causa del riarrangiamento del reticolo, non necessariamente isotropo e omogeneo. A questi fenomeni si aggiungono poi una serie di fattori di influenza legati alle condizioni di analisi e all'elaborazione dei dati ottenuti (passo di scansione, determinazione del background, etc.); per questi motivi, le valutazioni svolte in questo ambito sono da considerarsi essenzialmente qualitative.

Alla luce di queste considerazioni, si possono comunque fare delle ipotesi su quanto individuato dal confronto dei diversi diffratogrammi nel corso del trattamento termico. In primo luogo, lo shift verso angoli di Bragg minori nella condizione as built (rispetto al riferimento) può essere attribuito al tensionamento residuo tipico in componenti prodotti per LPBF; successivamente, lo spostamento verso angoli 2θ maggiori a seguito della solubilizzazione può essere il sintomo del rilassamento della struttura dovuto alla permanenza prolungata ad alta temperatura. Queste assunzioni sono supportate anche da letteratura, come osservato da Li et al. [48] nell'analisi XRD di Al-12Si prodotto tramite LPBF e poi solubilizzato. La traslazione verso angoli di Bragg minori individuata dopo l'invecchiamento, invece, può essere riconducibile alla precipitazione di Al₂Cu che provoca la nascita di nuovi stress nel reticolo; in particolare, questo spostamento risulta più marcato nel caso Low Power, in accordo con una precipitazione più grossolana a causa dell'invecchiamento eccessivamente prolungato.

Grazie all'applicazione del metodo di Rietved (tramite il software di analisi XRD HighScore Plus), inoltre, è possibile compiere una stima quantitativa delle fasi presenti nel materiale, basandosi sulla valutazione dell'entità dei picchi relativi ad ogni costituente individuato. In Tabella 26 sono riassunti i valori ottenuti per i campioni High Power e Low Power esaminati, come riportati dal software.

Tabella 26. Stima quantitativa delle fasi presenti in campioni High Power e Low Power

Campioni	Stadio di trattamento	Al [%]	TiB ₂ [%]	Al ₂ Cu [%]
High Power	As built	89.6	5.1	5.3
	Sol. I, II e III + Tempra	92.7	5.6	1.7
	Sol. I, II e III + Tempra + Inv. II	92.5	5.4	2
Low Power	As built	90.8	5.3	3.9
	Sol. I, II e III + Tempra	93.4	6.6	Very low
	Sol. I, II e III + Tempra + Inv. II	88.3	5.6	6.1

In particolare, per quanto riguarda il caso Low Power solubilizzato (evidenziato in Tabella 26), risulta difficile la rilevazione dei picchi relativi ad Al₂Cu poiché inferiori a 1.5% di intensità. Si sceglie dunque di procedere ad una stima della quantità percentuale di fase per sottrazione rispetto a quanto associato dall'analisi al TiB₂. I valori così ottenuti sono riassunti in Tabella 27, mentre in Figura 67 è evidenziata la variazione quantitativa di Al₂Cu e TiB₂ nel corso del trattamento termico (trascurando i valori relativi all'alluminio per maggiore chiarezza).

Tabella 27. Stima quantitativa rielaborata delle fasi presenti in campioni High Power e Low Power

Campioni	Stadio di trattamento	Al [%]	TiB ₂ [%]	Al ₂ Cu [%]
High Power	As built	89.6	5.1	5.3
	Sol. I, II e III + Tempra	92.7	5.6	1.7
	Sol. I, II e III + Tempra + Inv. II	92.5	5.4	2
Low Power	As built	90.8	5.3	3.9
	Sol. I, II e III + Tempra	93.4	5.1	1.5
	Sol. I, II e III + Tempra + Inv. II	88.3	5.6	6.1

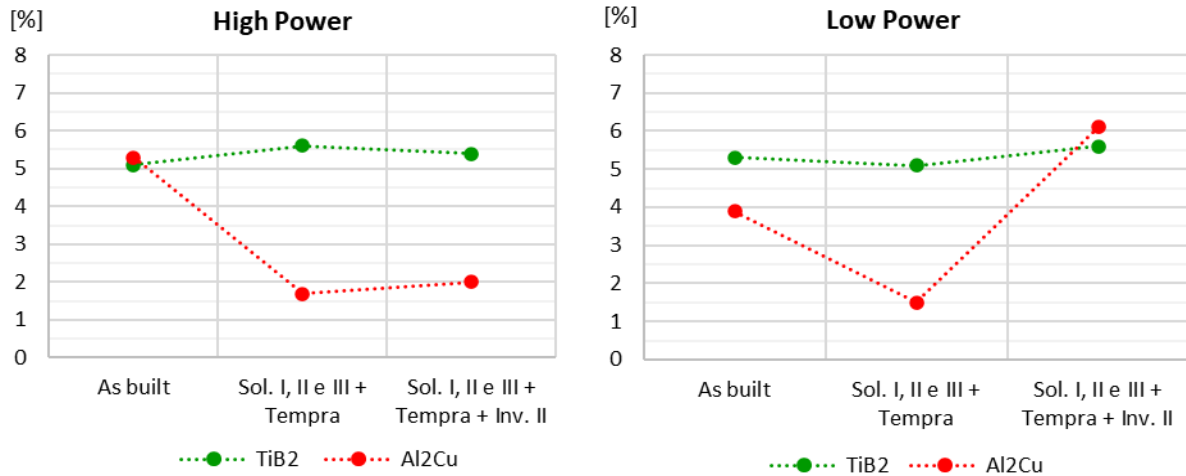


Figura 67. Andamento della quantità di TiB₂ e Al₂Cu a diversi stadi del trattamento termico (si trascura, per chiarezza, l'andamento di Al)

I dati rilevati permettono di avvalorare quanto già osservato a livello qualitativo durante le analisi FESEM ed EDX. In particolare:

- La presenza preponderante di Al rispetto agli altri costituenti, in quanto matrice del materiale in analisi;
- Una sostanziale assenza di variazioni nella quantità di TiB₂, a conferma della sua inerzia anche ad alta temperatura;
- La dissoluzione di Al₂Cu a seguito del processo di solubilizzazione e la sua precipitazione per effetto dell'invecchiamento;
- Una diversa precipitazione nell'A20X™ High Power e Low Power durante la fase di aging, con una maggiore presenza di Al₂Cu nei campioni Low Power (in accordo con l'osservazione di agglomerati più grossolani).

Conclusioni

Questo lavoro di tesi si colloca all'interno di un più ampio percorso avente come obiettivo l'ottimizzazione completa di un materiale innovativo, l'A20X™, per la fabbricazione tramite Laser Powder Bed Fusion. Per questo composito di recente sviluppo, costituito da una matrice Al-Cu e rafforzato tramite TiB₂, sono stati determinati in precedenza 2 set di parametri di processo ottimizzati (in grado di garantire una densità relativa del materiale prodotto ampiamente superiore al 99%). Il passo successivo è stato dunque orientato al miglioramento delle caratteristiche già ottenute in condizione as built, tramite l'analisi degli effetti del trattamento termico consigliato dal produttore del materiale.

Campioni realizzati secondo parametri High Power e Low Power sono stati sottoposti ad un trattamento T6 suddiviso in 3 step di solubilizzazione e in una fase di invecchiamento artificiale. Per poter valutare le variazioni di durezza e l'evoluzione della microstruttura a seguito di ogni stadio del ciclo termico sono state effettuate prove di micro-durezza Vickers, osservazioni tramite microscopio ottico, SEM e FESEM, analisi EDX e XRD.

Dai risultati ottenuti è apparsa evidente una diversa risposta al trattamento termico tra campioni realizzati con parametri di processo differenti. Pur partendo da valori di durezza simili in condizioni as built (113 HV per High Power e 115 HV per Low Power), il materiale ha subito un'evoluzione analoga solamente fino al termine della solubilizzazione; con la fase di invecchiamento, invece, il comportamento si è dimostrato totalmente divergente. L'A20X™ High Power ha mostrato un trend in continua crescita, fino ad arrivare ad una durezza massima di 148 HV a fine trattamento (con un incremento complessivo di 35 HV). L'A20X™ Low Power, d'altro canto, dopo un iniziale aumento di durezza ha subito un crollo fino a valori comparabili con la condizione di partenza. Questo comportamento ha portato ad ipotizzare un superamento del picco di aging, rendendo necessarie altre indagini e soprattutto una comparazione con trattamenti di invecchiamento alternativi. Tra le opzioni testate è risultata efficace la combinazione di solubilizzazione consigliata e invecchiamento ridotto a 2 ore, per cui è avvenuto un rafforzamento di 23 HV rispetto alla configurazione as built (per un massimo di 138 HV).

Lo studio dell'evoluzione microstrutturale ha permesso di avvalorare questi risultati e correlarli con i fenomeni avvenuti all'interno del materiale. L'osservazione a microscopio ottico ha consentito di individuare chiaramente la struttura globale dell'A20X™, formata da una matrice

e da una fase dispersa. Non è stato tuttavia possibile distinguere con certezza precipitati e rafforzante ceramico, soprattutto considerando che questi costituenti dovrebbero avere dimensioni micrometriche (se non nanometriche). Solo dall'osservazione tramite FESEM è stato possibile determinare che questi agglomerati, apparentemente compatti, sono in realtà formati da strutture a scaglie in cui si individuano 2 diversi costituenti. I cambiamenti nella microstruttura osservati durante il trattamento e l'analisi EDX hanno quindi consentito un'identificazione preliminare di:

- TiB_2 sotto forma di scaglie sub-micrometriche, ben distribuite in matrice e inalterate nel corso del trattamento termico;
- Al_2Cu in placche di taglia variabile, dell'ordine di qualche micrometro in solubilizzazione (con progressiva riduzione di dimensioni) e sub-micrometriche in invecchiamento.

È stato inoltre possibile verificare quanto accaduto a seguito del processo di aging nei 2 set di campioni: l'A20X™ Low Power invecchiato per 4 ore, infatti, ha mostrato una precipitazione molto più grossolana rispetto al caso High Power, con presenza di agglomerati di Al_2Cu di dimensioni micrometriche anziché scaglie sub-micrometriche ben distribuite. Ciò ha ulteriormente avvalorato l'ipotesi di superamento del picco di aging, giustificando così il progressivo crollo di durezza del materiale.

La composizione delle fasi individuate è stata infine convalidata dalle analisi XRD, che hanno rilevato la presenza di una matrice di $\alpha\text{-Al}$ (principale costituente), del precipitato Al_2Cu e della carica ceramica di TiB_2 . La quantificazione di queste fasi tramite l'analisi dei picchi ha portato a confermare quanto ipotizzato in precedenza:

- L'inerzia del TiB_2 , la cui presenza si mantiene sostanzialmente invariata in ogni caso esaminato;
- Gli effetti del trattamento termico su Al_2Cu , la cui quantità si riduce dopo solubilizzazione e aumenta a seguito dell'invecchiamento;
- Una diversa precipitazione tra campioni High Power e Low Power durante la fase di aging, con una maggiore presenza di Al_2Cu riscontrata nel caso Low Power.

Alla luce di queste osservazioni, è possibile compiere alcune riflessioni in merito all'efficacia del trattamento termico così strutturato. Risulta infatti evidente come vi sia un legame tra parametri di produzione scelti e specifiche di trattamento necessarie per ottenere un rafforzamento significativo del materiale. In prima battuta, dunque, sarà fondamentale

determinare con precisione le finestre di invecchiamento relative ai set di parametri analizzati: non vi è infatti la certezza di aver raggiunto il picco di aging per A20X™ High Power dopo 6 h, così come non è possibile escludere un ulteriore aumento di durezza in A20X™ Low Power a seguito di un invecchiamento compreso tra 2 e 4 ore di durata.

Una volta determinate le diverse strade percorribili per migliorare il comportamento del materiale, sarà poi necessario fare un bilancio tra fase di produzione e di post-trattamento, in modo da stabilire il processo più vantaggioso in termini di performance richieste e di sostenibilità industriale. Uno dei principali deterrenti in questo caso è, infatti, la durata del trattamento termico consigliato (pari a circa 28 ore), che deve essere giustificata da un incremento di prestazioni significativo per l'applicazione a livello di produzione. Il processo di solubilizzazione assorbe la maggior parte del tempo (circa 22 ore) e potrebbe quindi essere il punto più indicato su cui operare delle modifiche.

Accanto a questi possibili sviluppi strettamente legati all'ottimizzazione del trattamento termico, è comunque necessario procedere con la caratterizzazione meccanica del materiale, non solo per validare quanto osservato finora ma anche per determinare le principali proprietà meccaniche dell'A20X™ in diverse condizioni. Di grande importanza sarà anche la definizione del comportamento ad alta temperatura al fine di verificare il mantenimento delle caratteristiche del composito, uno dei principali vantaggi garantiti dal produttore del materiale. Tutte queste informazioni saranno fondamentali per garantire l'utilizzo dell'A20X™ a livello industriale e per individuare nuovi possibili campi di applicazione.

Bibliografia

- [1] ASTM F2792-12a, «Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies,» ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.
- [2] L. Iuliano, *Materiale didattico, corso di Tecniche per la fabbricazione additiva*, Politecnico di Torino, 2019.
- [3] NASA, «Electron Beam Freeform Fabrication,» giugno 2011. [Online]. Available: <https://www.nasa.gov/topics/technology/features/ebf3.html>.
- [4] J. O. Milewski, *Additive Manufacturing of Metals*, Springer, 2017.
- [5] Q. Chen, G. Guillemot, C.-A. Gandin e M. Bellet, «Three-dimensional finite element thermomechanical modeling of additive manufacturing by selective laser melting for ceramic materials,» *Additive Manufacturing*, vol. 16, pp. 124-137, 2017.
- [6] Concept Laser - GE Additive, «Additive Manufacturing Machines,» agosto 2020. [Online]. Available: <https://www.ge.com/additive/additive-manufacturing/machines>.
- [7] P. Fino, *Materiale didattico, corso di Materiali per la fabbricazione additiva*, Politecnico di Torino, 2019.
- [8] Y. Yang, D. Gu, D. Dai e C. Ma, «Laser energy absorption behavior of powder particles using ray tracing method during selective laser melting additive manufacturing of aluminum alloy,» *Materials and Design*, vol. 143, pp. 12-19, aprile 2018.
- [9] D. Gu, Y. Yang, L. Xi, J. Yang e M. Xia, «Laser absorption behavior of randomly packed powder-bed during selective laser melting of SiC and TiB₂ reinforced Al matrix composites,» *Optics and Laser Technology*, vol. 119, 2019.
- [10] B. S. Kim, N. Lee, S. Thota, T. Gemming e H. H. Cho, «Effects of radiative local heating on metal solidification during selective laser melting for additive manufacturing,» *Applied Surface Science*, vol. 496, 2019.
- [11] S. Pal, I. Drstvensek e T. Brajliah, «Physical Behaviors of Materials in Selective Laser Melting Process,» in *DAAAM International Scientific Book*, 2018.
- [12] J. Trapp, A. M. Rubenchik, G. Guss e M. J. Matthews, «In situ absorptivity measurements of metallic powders during laser powder-bed fusion additive manufacturing,» *Applied Materials Today*, vol. 9, pp. 341-349, 2017.

- [13] N. T. Aboulkhair, M. Simonelli, L. Parry, I. Ashcroft, C. Tuck e R. Hague, «3D printing of Aluminium alloys: Additive Manufacturing of Aluminium alloys using selective laser melting,» *Progress in Material Science*, vol. 106, 2019.
- [14] Q. Han, R. Setchi, F. Lacan, D. Gu e S. L. Evans, «Selective laser melting of advanced Al-Al₂O₃ nanocomposites: Simulation, microstructure and mechanical properties,» *Materials Science and Engineering: A*, vol. 698, pp. 162-173, 2017.
- [15] U. Scipioni Bertoli, A. J. Wolfer, M. J. Matthews, J.-P. R. Delplanque e J. M. Schoenung, «On the limitations of Volumetric Energy Density as a design parameter for Selective Laser Melting,» *Materials and Design*, vol. 113, pp. 331-340, 2017.
- [16] «Materialise,» novembre 2017. [Online]. Available: <https://www.materialise.com/en/blog/interview-metal-support-generation-e-Stage>.
- [17] Z. Quan, A. Wu, M. Keefe, X. Qin, J. Yu, J. Suhr, J.-H. Byun, B. Kim e T.-W. Chou, «Additive manufacturing of multi-directional preforms for composites: Opportunities and challenges,» *Materials Today*, vol. 255, 2015.
- [18] J. Zhang, B. Song, Q. Wei, D. Bourell e Y. Shi, «A review of selective laser melting of aluminum alloys: Processing, microstructure, property and developing trends,» *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 35, pp. 270-284, 2019.
- [19] G. Zhu, S. Wang, W. Cheng, G. Wang, W. Liu e Y. Ren, «Investigation on the Surface Properties of 5A12 Aluminum Alloy after Nd:YAG Laser Cleaning,» *Coatings*, vol. 9, 2019.
- [20] S. Lathabai, «Additive Manufacturing of Aluminium-based Alloys and Composites,» in *Fundamentals of Aluminim Metallurgy*, 2018, pp. 47-92.
- [21] C. Galy, Etude des interactions matériau/procédé en vue d'une optimisation des conditions opératoires du procédé de fabrication additive SLM sur des alliages d'aluminium pour des applications aéronautiques., Université de Bordeaux, 2019.
- [22] M. V. Boniardi e A. Casaroli, «Failure Analysis and Forensic Engineering - L'alluminio e le sue leghe,» febbraio 2013. [Online]. Available: <http://www.fa-fe.com>.
- [23] P. Wang, L. Deng, K. Prashanth, S. Pauly, J. Eckert e S. Scudino, «Microstructure and mechanical properties of Al-Cu alloys fabricated by selective laser melting of powder mixtures,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 735, pp. 2263-2266, 2018.
- [24] P. Wang, C. Gammer, F. Brenne, K. G. Prashanth, R. G. Mendes, M. H. Rummeli, T. Gemming, J. Eckert e S. Scudino, «Microstructure and mechanical properties of a heat-

- treatable Al-3.5Cu-1.5Mg-1Si alloy produced by selective laser melting,» *Materials Science and Engineering: A*, vol. 711, pp. 562-570, 2018.
- [25] M. P. Behera, T. Dougherty e S. Singamneni, «Conventional and Additive Manufacturing with Metal Matrix Composites: A Perspective,» *Procedia Manufacturing*, vol. 30, pp. 159-166, 2019.
- [26] P. Wang, C. Gammer, F. Brenne, T. Niendorf, J. Eckert e S. Scudino, «A heat treatable TiB₂/Al-3.5Cu-1.5Mg-1Si composite fabricated by selective laser melting: Microstructure, heat treatment and mechanical properties,» *Composites Part B: Engineering*, vol. 147, pp. 162-168, 2018.
- [27] L. Lu, M. O. Lai e F. L. Chen, «Al-4 wt% Cu Composite reinforced with in-situ TiB₂ particles,» *Acta Materialia*, vol. 45, pp. 4297-4309, 1997.
- [28] Q. Yang, Y. T. Liu, L. Wang, Z. Chen, M. L. Wang, S. Y. Zhong, Y. Wu e H. W. Wang, «Microstructure evolution of the rapidly solidified alloy powders and composite powders,» *Materials & Design*, vol. 182, 2019.
- [29] F. Chen, Z. Chen, F. Mao, T. Wang e Z. Cao, «TiB₂ reinforced aluminum based in situ composites fabricated by stir casting,» *Materials Science and Engineering: A*, vol. 625, pp. 357-368, 2015.
- [30] L. Xi, I. Kaban, R. Nowak, B. Korpała, G. Bruzda, N. Sobczak, N. Mattern e J. Eckert, «High-temperature wetting and interfacial interaction between liquid Al and TiB₂ ceramic,» *Journal of Materials Science*, vol. 50, pp. 2682-2690, 2015.
- [31] S. Mozammil, J. Karloopia, R. Verma e P. K. Jha, «Effect of varying TiB₂ reinforcement and its ageing behaviour on tensile and hardness properties of in-situ Al-4.5%Cu-xTiB₂ composite,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 793, pp. 454-466, 2019.
- [32] L. Xi, D. Gu, S. Guo, R. Wang, K. Ding e K. G. Prashanth, «Grain refinement in laser manufactured Al-based composites with TiB₂ ceramic,» *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 9, n. 3, pp. 2611-2622, 2020.
- [33] X. Zhao, D. Gu, C. Ma, L. Xi e H. Zhang, «Microstructure characteristics and its formation mechanism of selective laser melting SiC reinforced Al-based composites,» *Vacuum*, vol. 160, 2018.
- [34] «A20X,» Aeromet International, [Online]. Available: <https://a20x.com/>.
- [35] SAE, 2020. [Online]. Available: <https://www.sae.org/>.

- [36] P. Bale, Feeding properties of the highly grain refined A20X alloy, University of Birmingham, 2011.
- [37] S. Abd el Majid, M. Bamberger e A. Katsman, «Influence of additional elements (Si, Ti, B) on the microstructure, mechanical properties and castability of A201,» *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, ottobre 2019.
- [38] T. Greenwood, An Investigation into the removal of oxide films from molten A20X with the use of rotary impeller degassing, University of Birmingham, 2012.
- [39] A. Serra, Analisi dell'effetto PLC e delle bande plastiche in trazione nella lega 8090-T851 tramite DIC, reagente Weck e microscopio SEM, Politecnico di Torino, 2020.
- [40] S. Busso, Additive Manufacturing di una lega di alluminio innovativa: A20X, Politecnico di Torino, 2020.
- [41] M. Zamani, S. Toschi, A. Morri, L. Ceschini e S. Seifeddine, «Optimisation of heat treatment of Al–Cu–(Mg–Ag) cast alloys,» *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019.
- [42] M. Rajkumar, Understanding the effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of A205, Aalto University, 2019.
- [43] A. Kordijazi, D. Weiss, S. Das, S. Behera, H. M. Roshan e P. Rohatgi, «Effect of Solidification Time on Microstructure, Wettability, and Corrosion Properties of A205-T7 Aluminum Alloys,» *International Journal of Metalcasting*, 2020.
- [44] M. Zamani, I. Belov, E. Sjölander, A. Bjurenstedt, E. Ghassemali e S. Seifeddine, «Study on Dissolution of Al₂Cu in Al-4.3Cu and A205 Cast Alloys,» *Metals*, vol. 10, 2020.
- [45] «EOS,» ottobre 2020. [Online]. Available: <https://www.eos.info>.
- [46] ASTM B933-16, «Standard Test Method for Microindentation Hardness of Powder Metallurgy (PM) Materials,» ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.
- [47] H. Khan, A. S. Yerramilli, A. D'Oliveira, T. L. Alford, D. C. Boffito e G. S. Patience, «Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD,» *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2019.
- [48] X. P. Li, X. J. Wang, M. Saunders, A. Suvorova, L. C. Zhang, Y. J. Liu, M. H. Fang, Z. H. Huang e T. B. Sercombe, «A selective laser melting and solution heat treatment refined Al–12Si with a controllable ultrafine eutectic microstructure and 25% tensile ductility,» *Acta Materialia*, vol. 95, pp. 74-82, 2015.