

POLITECNICO DI TORINO

**Corso di Laurea magistrale
in Ingegneria Meccanica**

Tesi di Laurea Magistrale

**Definizione dei parametri di processo di
una lega alluminio-scandio prodotta per
Additive Manufacturing**



Relatori

Prof.ssa Lombardi Mariangela
Prof. Fino Paolo

Candidato

Daniele Albè

A.A 2019/2020



Sommario

Prefazione	3
1. Introduzione.....	5
1.1 L'Additive Manufacturing.....	5
1.2 La progettazione AM.....	8
1.3 Storia e classificazione delle tecniche	12
1.4 L-PBF - <i>Laser Powder Bed Fusion</i>	14
1.5 Fasi sviluppo di una lega	21
1.5.1 Caratterizzazione polvere	21
1.5.2 Parametri di processo	22
1.5.3 Prove meccaniche	30
2. Stato dell'arte.....	31
2.1 Leghe d'alluminio	31
2.2 Scalmalloy ®	33
2.2.1 Effetto dello scandio nelle leghe d'alluminio.....	34
2.2.2 Processabilità per Additive e caratterizzazione meccanica	38
3. Materiali e Metodi	41
3.1 Caratterizzazione della polvere	41
3.2 Strumentazione impiegata	43
3.3 Prove.....	49
4. Realizzazione provini ad alto <i>ved</i>	57
5. Realizzazione provini a basso <i>ved</i>	60
6. Studio dei campioni	72
6.1 Trattamento termico	72
6.2 Prove meccaniche e caratterizzazione	73
6.2.1 Densità	73
6.2.2 Durezza.....	74
6.2.3 Modulo elastico	76
6.2.4 DSC	78
6.2.5 XRD.....	80
6.2.5 FESEM	83
7. Conclusioni.....	86
Bibliografia.....	89



Prefazione

Il seguente elaborato ha come scopo la ricerca dei parametri di processo ottimali a basso *ved* di una lega Al-Sc prodotta per Additive Manufacturing tramite tecnologia L-PBF e una successiva caratterizzazione avanzata tramite analisi DSC, XRD e tramite valutazioni di durezza e modulo elastico. L'analisi si sofferma inoltre sul confronto tra la caratterizzazione dei provini a basso *ved* e quelli ad alto *ved* prodotti impiegando set di parametri ottimizzati da studi pregressi presso il Politecnico di Torino. L'obiettivo dell'abbassamento del *ved* si rende necessario per rendere il processo industrialmente sostenibile e conveniente.

La lega in esame è una lega di alluminio Al-Mg-Sc-Zr, denominata commercialmente *Scalmalloy*®, brevettata da *Apworks GmbH*, società 100% sussidiaria di *Aerotec* di proprietà di *Airbus company* [1]. Questa lega, processabile tramite Additive Manufacturing, presenta caratteristiche meccaniche simili a quelle del titanio a cui si uniscono le proprietà di estrema leggerezza e resistenza alla corrosione tipiche dell'alluminio. Le potenzialità della seguente lega prodotta per AM risultano essere particolarmente interessanti e il suo studio approfondito ha portato a trasformare il suo potenziale tecnico in applicazioni ingegneristiche avanzate in ambito aerospace e in particolare per la realizzazione di strutture alleggerite [2].

L'Additive Manufacturing (AM) è una tecnica di formatura additiva basata sul concetto di fabbricazione layer by layer. L'evoluzione dei computer e dei software di modellazione 3D tramite CAD, unita alla continua ricerca e sviluppo di nuove tecniche, hanno portato alla nascita delle tecnologie di Additive Manufacturing attualmente impiegate in ambito industriale. Un accurato e corretto controllo del processo permette di ottenere componenti con una porosità inferiore all'1% caratterizzati da forme e geometrie complesse altrimenti non ottenibili con processi di formatura convenzionali di fonderia e di asportazione di truciolo. Il comparto ricerca e sviluppo, anche inteso a livello universitario con la creazione di centri interdipartimentali dedicati, svolge un ruolo fondamentale nella ricerca di tutti quelli che sono i parametri fondamentali per un corretto approccio alla produzione tramite AM. Le recenti modalità di progettazione per l'Additive, generalmente racchiuse sotto l'acronimo di DfAM (*Design for Additive Manufacturing*), che impiegano leghe metalliche avanzate e performanti, hanno spinto moltissimi produttori a sviluppare materiali innovativi partendo dalle leghe già conosciute per fonderia classica. Proprio l'alluminio, uno dei metalli più presenti nella crosta terrestre, è stato largamente impiegato come elemento base di lega



per produzione di polveri AM di composizione anche complessa che prevede l'aggiunta di svariati elementi di lega, tra i quali, le terre rare.

L'attività sperimentale eseguita su una lega *Scalmalloy*®, Al-Mg-Sc-Zr, è incentrata sull'ottimizzazione dei parametri di processo ad alto *ved* e a basso *ved* di campioni prodotti per L-PBF, impiegando una macchina *Concept Laser* ® *Mlab*, e una successiva caratterizzazione meccanica mediante prove di durezza, valutazione della densità e del modulo elastico. Vengono eseguite inoltre analisi DSC e XRD e valutazioni al microscopio ottico e FESEM.

1. Introduzione

1.1 L'Additive Manufacturing

Il termine Additive Manufacturing (AM) viene ufficialmente riconosciuto nell'anno 2012 tramite la revisione della normativa ASTM F2792-12a "Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies" in cui si definisce l'Additive Manufacturing come "l'insieme delle applicazioni che prevedono l'impiego di una tecnologia il cui processo fondamentale è quello di unire uno o più materiali per realizzare componenti, partendo dai dati di un modello 3D, sovrapponendo uno strato dopo l'altro di materiale (layer by layer), al contrario delle tecnologie di produzione sottrattive fornite dalle macchine utensili tradizionali" [3]. Le tecnologie di Additive Manufacturing rendono possibile la creazione di componenti caratterizzati da elevati livelli di complessità di forma e ottimizzati topologicamente. Proprio questo sviluppo ha generato una profonda mutazione nella concezione della progettazione e dell'ingegnerizzazione del componente finale, dettando alcune procedure e metodiche di design specifiche denominate con il termine normato e standardizzato *Design for Additive Manufacturing* (DfAM). La produzione per Additive Manufacturing ha registrato negli ultimi anni una forte espansione nel mondo industriale tanto che oggi, secondo un recente studio, è presente nell'81 % delle imprese [4]. Fattori trainanti di questa espansione sono sicuramente da ricercare nella sempre più stringente necessità di accelerare la prototipazione e lo sviluppo dei componenti per introdurre rapidamente sul mercato prodotti competitivi e al passo con i tempi e con le richieste della società consumista attuale. Ricerche dimostrano come nel 2018 il mercato delle tecnologie additive avesse raggiunto un valore di 9,3 miliardi di dollari con un tasso di crescita annuale del 18%. Le prospettive di crescita riportano come, entro il 2027, il comparto potrebbe raggiungere un valore di 41 miliardi di dollari [5].

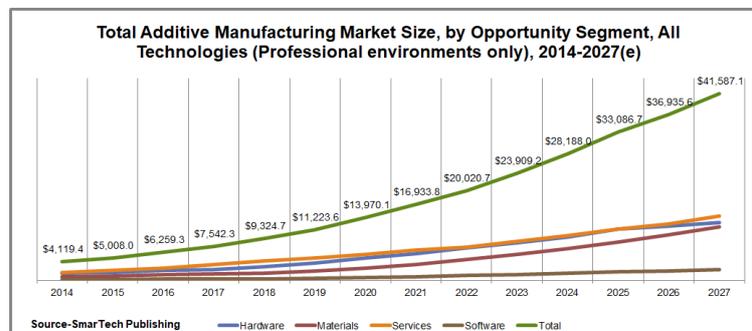


Figura 1. Valore del mercato Additive Manufacturing e prospettive di crescita [5]

Di pari passo, lo sviluppo dei materiali ha avuto un ruolo fondamentale nella diffusione industriale delle seguenti tecniche. Attualmente l'impiego di materiali metallici è circa il 1,4 % rispetto al totale delle materie prime utilizzate mentre i materiali polimerici detengono il primato con una percentuale di circa 98 % [6] .

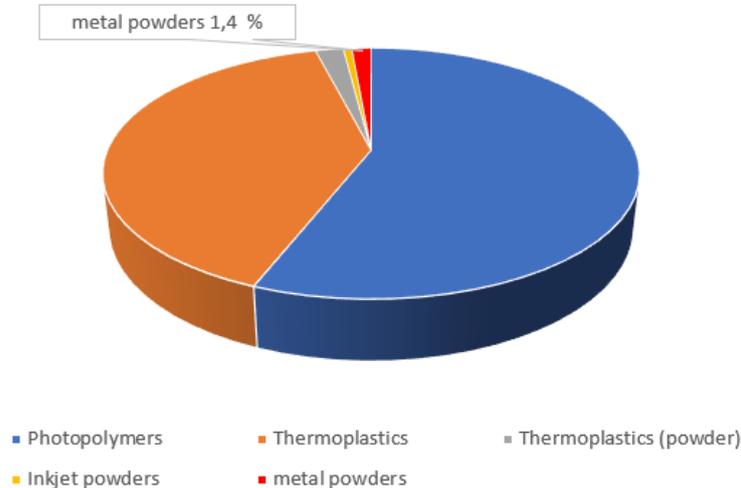


Figura 2. Principali materiali per Additive e relativi volumi % di impiego

Le moderne tecnologie Additive Manufacturing condividono alcuni punti fondamentali con i più tradizionali metodi di fabbricazione per asportazione di truciolo. Le macchine CNC (*Computer Numerical Control*) si distinguono principalmente perché permettono di ottenere il componente finale da un blocco di materiale di dimensione più grande rispetto al componente da produrre. Il processo produttivo avverrà dunque asportando il materiale in eccesso. Al contrario, nell'Additive Manufacturing si procede alla fabbricazione del componente per addizione di materiale.

L'Additive Manufacturing si sviluppò prevalentemente per la produzione di materiali polimerici e, solo negli ultimi 15 anni, l'evoluzione della tecnologia ha portato allo sviluppo di macchinari e tecniche in grado di processare leghe metalliche, compositi e materiali ceramici. Nelle macchine CNC è possibile invece produrre componenti definitivi in differenti materiali metallici con elevata accuratezza, con geometria semplice e in poco tempo. Con l'Additive Manufacturing spesso invece si ottengono componenti con porosità non trascurabili e forte anisotropia generata dai parametri di processo, dell'orientazione delle parti e dal design stesso del componente.

L'Additive manufacturing risulta avere una buona accuratezza dimensionale dell'ordine delle poche decine di micron e il vantaggio principale della tecnologia è da ricercare nel concetto di *Complexity for free* illustrato in figura 3.

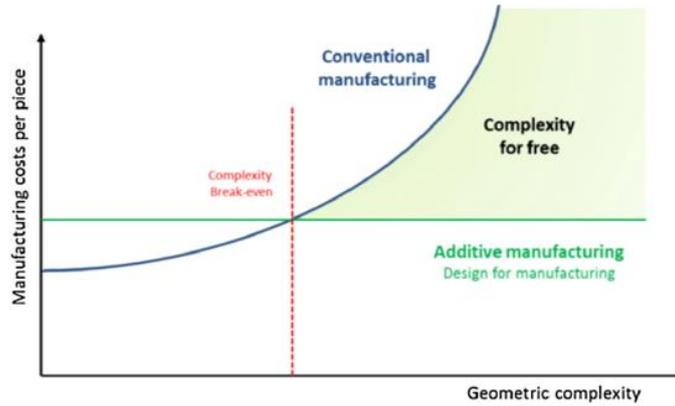


Figura 3. Costo componente in funzione della complessità geometrica- confronto tra tecniche tradizionali e AM

Il grafico mostra come, impiegando tecniche di fabbricazione tradizionali, il prezzo del componente aumenti esponenzialmente al crescere della complessità dello stesso. Al contrario, con le tecniche AM, il costo finale non dipende dalla complessità del componente ma bensì dalla tipologia e dalla quantità di materiale impiegato nel processo additivo.

1.2 La progettazione AM

Il design for Additive Manufacturing contempla al suo interno una serie di passaggi chiave che guidano il progetto dal CAD alla completa realizzazione del componente. La maggior parte dei processi AM seguono i seguenti 7 step:

1. CAD;
2. Conversione in STL;
3. Messa in macchina del componente e realizzazione dei supporti;
4. Slicing;
5. Setup dei parametri macchina;
6. Costruzione del componente;
7. Rimozione dei supporti e post processing.

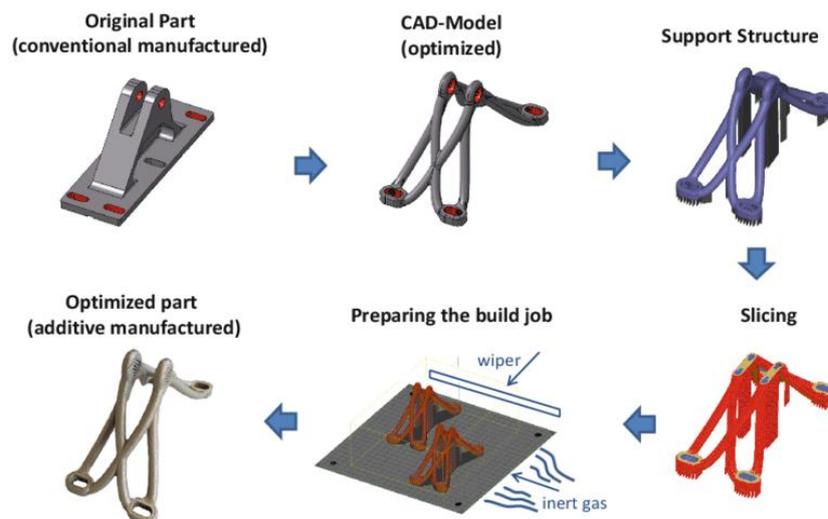


Figura 4. Gli steps dell'Additive manufacturing [7]

CAD

Il ciclo di produzione inizia dalla realizzazione di un modello CAD del componente tramite moderni software professionali il cui output verrà, nella maggior parte dei casi, salvato con estensione *parasolid* in maniera tale da consentire una compatibilità quasi universale con i principali software di progettazione 3D. È possibile impiegare sistemi di *Reverse Engineering* per ricreare geometrie CAD di componenti già fisicamente esistenti.

Conversione in STL

Il file così ottenuto verrà esportato in formato *.STL* (*Standard Triangulation Language* or *Stereolithography*) che rappresenta ormai uno standard globale comunemente accettato dalle

principali macchine AM. Questo file approssima la superficie esterna del pezzo in un modello di tipo Shell in cui la geometria viene ricostruita tramite triangoli di dimensione variabile che possono generare un errore di tipo cordale in presenza di superfici particolarmente complesse.

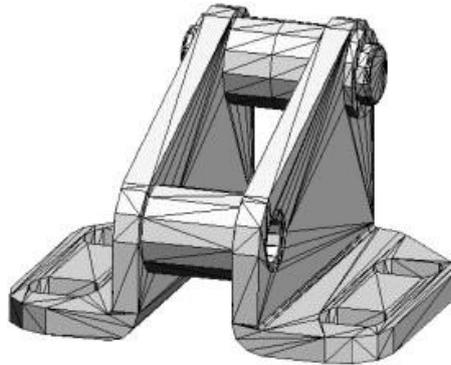


Figura 5. Esempio file STL ad elevato errore cordale [8]

Messa in macchina e generazione dei supporti

Il file .STL deve essere ora trasferito nel software dedicato alla messa in macchina al fine di apportare modifiche di posizionamento e orientazione dei componenti sulla piattaforma di lavoro. È possibile replicare la messa in macchina dello stesso componente saturando l'intero Job, step molto importante per l'implementazione del processo Additive in produzione di grandi lotti.

Una volta posizionati correttamente i componenti sulla piattaforma di lavoro si procede alla generazione automatica dei supporti, elemento di fondamentale importanza nel processo AM. Una corretta progettazione per additive unita ad un corretto posizionamento del componente consentiranno di avere un numero di supporti ridotto e ben strutturato. I supporti svolgono principalmente 4 funzioni [9]:

- Ancorare il modello in costruzione all'area di lavoro, permettendone comunque la successiva rimozione;
- Supportare le parti sporgenti;
- Proteggere le pareti laterali del componente da azioni che ne possano compromettere la costruzione;
- Eliminare l'effetto di distorsione nel componente generato dalle tensioni residue.

L'utilizzo dei moderni computer e lo sviluppo di software sempre più sofisticati, tra i quali ricordiamo *Materialise Magics®*, permette ora la realizzazione di varie tipologie di supporti

anche se la tendenza attuale è quella di studiare e progettare componenti con geometrie autoportanti ispirate a strutture organiche particolarmente funzionali [10] [11].



Figura 6. Supporti generati su componenti metallici mediante Software Materialise Magics® [12]

Slicing

La disposizione in macchina così definita viene sottoposta all'operazione di *slicing* in cui, idealmente, il componente viene scomposto in sezioni parallele al piano di costruzione.

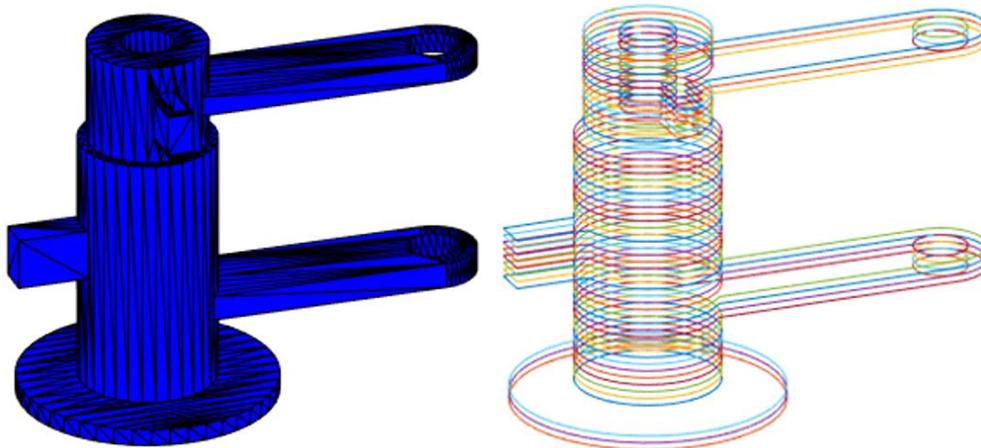


Figura 7. Dal file stl allo slicing [13]

Setup dei parametri macchina

È opportuno ora procedere al settaggio dei parametri macchina, che descriveremo in maniera più approfondita nei capitoli successivi, al fine di consentire una corretta densificazione del materiale e una buona riuscita del processo. I parametri macchina non sono solo strettamente legati al materiale impiegato ma sono anche fortemente correlati alla geometria del componente.

Costruzione del componente

La costruzione del pezzo è principalmente un'operazione automatizzata e la macchina può essere lasciata lavorare senza la supervisione dell'uomo. Le uniche operazioni di controllo



possono limitarsi a evitare che si verifichino errori macroscopici in fase di produzione. La tendenza attuale dei produttori di stampanti AM è quella di implementare e integrare, tramite sistemi di sorveglianza automatizzati, software di controllo del processo in grado di supervisionare l'andamento della produzione e interromperla istantaneamente qualora si riscontrassero difetti che comprometterebbero definitivamente la qualità del componente finale [14].

Post-processing e rimozione dei supporti

Il componente terminato deve essere rimosso dalla macchina e sottoposto ad operazioni di post processing e di finitura che possono comprendere trattamenti termici (per componenti in materiale metallico), trattamenti di pallinatura, trattamenti di finissaggio e estetizzazione. In questa fase si procederà alla rimozione dei supporti che può avvenire in maniera meccanica, per lo più nei componenti metallici, o tramite lo scioglimento degli stessi in soluzioni acquose per alcuni componenti prodotti in polimero mediante apposite tecnologie [9].



1.3 Storia e classificazione delle tecniche

Agli inizi degli anni '60 un team di ricercatori presso il Battelle Memorial Institute, a Columbus in Ohio, effettuò uno studio di ricerca per la realizzazione tramite fabbricazione additiva di oggetti solidi con l'impiego di due fasci laser di lunghezza d'onda diversa che si incrociavano in un punto all'interno di un recipiente in cui erano inserite resine fotopolimeriche inventate dalla *DuPont* [15]. Questa tecnologia, che impiegava una resina fotopolimerica solidificata tramite una sorgente laser, si basa su una tecnica che verrà ufficialmente brevettata l'8 agosto del 1984 da Chuck Hull con il brevetto US-4575330 con il nome di SLA (*Stereolithography*). Ancora oggi Chuck Hull viene considerato come il padre fondatore delle tecniche di fabbricazione additiva e attualmente è a capo dell'azienda statunitense *3d Systems*, una delle company leader mondiali nella costruzione di macchinari e sistemi integrati per la fabbricazione additiva [16]. Il secondo brevetto, US-4752352, fu presentato nel 1986 da Michael Feygin sotto l'acronimo di LOM (*Laminated Object Modeling*). Nello stesso anno venne presentato il brevetto numero US 48 63538 della tecnologia SLS (*Selective Laser Sintering*) sviluppato da Carl Deckard, studente di master e dottorando presso l'Università di Austin assieme con il suo professore Dione Beaman [17]. Nel 1987 concesse in licenza la tecnologia e co-fondò la *DTM Corp.* specializzata in prototipazione rapida e sistemi di produzione additive manufacturing. Nel 2001 *DTM Corp.* verrà acquistata da *3d Systems* con una valutazione stimata di 45 milioni di dollari [18]. Una variante di tale tecnologia, denominata DMLS (*Direct Metal Laser Sintering*) più nota come SLM (*Selective Laser Melting*) o con il termine standardizzato L-PBF (*Laser Powder Bed Fusion*), fu sviluppata da EOS nel 1995 ed impiegava esclusivamente un letto di polveri metalliche fuse selettivamente da un fascio laser in ambiente controllato sotto copertura di Argon. Il quarto brevetto (US-5121329) fu depositato un anno più tardi, nel 1989, da Scott Crump ed è conosciuto a livello globale con il termine FDM (*Fused Deposition Modeling*). Questa tecnologia impiega un filamento di materiale polimerico (solitamente PLA, ABS, Nylon e PETG) che viene fuso e depositato tramite un ugello mobile su una piattaforma di costruzione che, nelle macchine industriali più grandi, raggiunge un volume di lavoro di 914,4 x 609,6 x 914,4 mm [19].

Uno degli ultimi brevetti in ordine temporale, registrato con il numero US-5786562, riguarda invece la tecnologia EBM (*Electron Beam Melting*) presentato nel 1993 da Ralf Larson [20]. Questa tecnologia sfrutta il medesimo concetto di fusione selettiva su letto di polvere tipica dell'SLM ma non tramite una sorgente laser ma mediante un fascio di elettroni, generato da

un cannone in vuoto tramite il riscaldamento di un filamento di tungsteno e accelerato da opportuni solenoidi. In questo breve excursus storico abbiamo presentato solo le tecniche attualmente più utilizzate in ambito industriale ma il panorama dei brevetti per Additive Manufacturing si estende ad altre metodiche brevettate e variegata che si basano però sempre sul principio di costruzione del componente strato per strato a partire da un modello CAD preesistente.

Una classificazione più dettagliata può essere riassunta nello schema in figura 8:

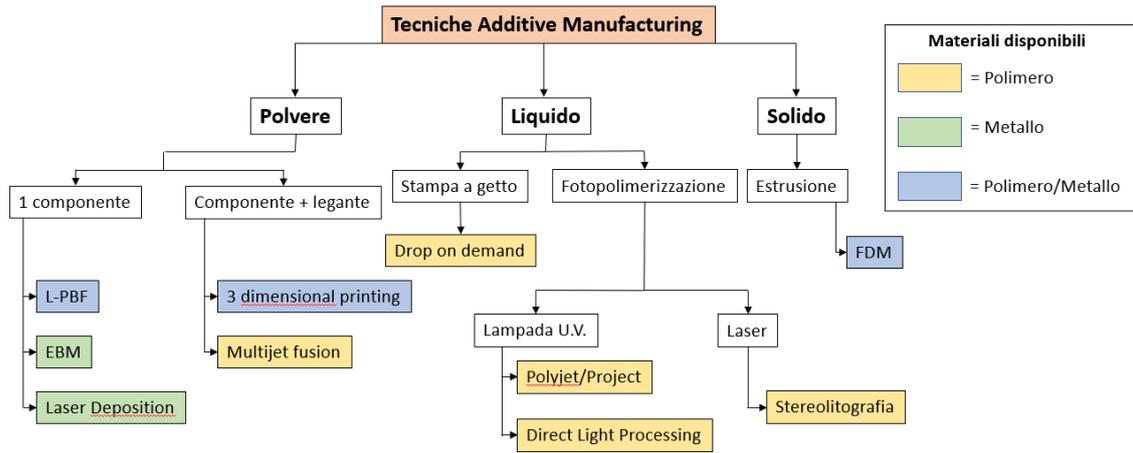


Figura 8. Classificazione delle tecniche AM in base allo stato del materiale di partenza

1.4 L-PBF - *Laser Powder Bed Fusion*

La tecnologia L-PBF (*Laser-Powder Bed Fusion*) è un processo di produzione additiva a letto di polvere in cui le polveri, metalliche nel nostro caso, vengono fuse da una sorgente di energia laser strato dopo strato fino alla produzione dell'intero componente. Questa tecnica è anche conosciuta come SLM (*Selective Laser Melting*), DMLS (*Direct Metal Laser Sintering*) e più raramente con i termini Laser cusing o DMP (*Direct Metal Printing*). Questa apparente confusione è generata dal fatto che ogni costruttore della stampante denomini in maniera differente la propria tecnologia per evitare di incorrere in violazioni di brevetto. Bisogna però dire che la tecnologia di base è sostanzialmente la stessa, fatta eccezione per alcune piccole variazioni solitamente a livello di software o di sistemi per il controllo del processo [9].

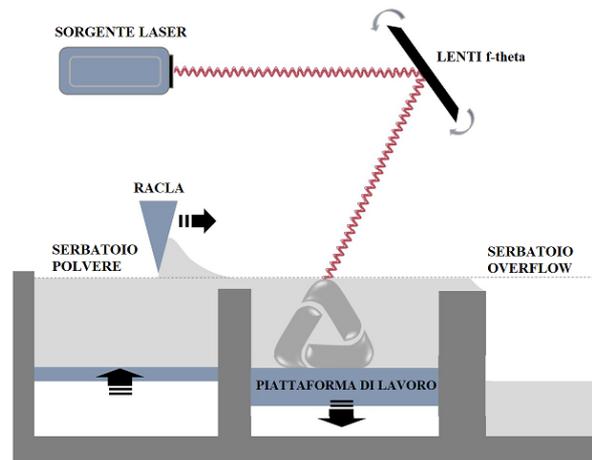


Figura 9. Schema funzionale L-PBF

Il processo inizia grazie ad un distributore, comunemente chiamata racla o *Recoater*, che dispone un sottile strato di polvere sulla piattaforma, tipicamente di spessore compreso tra 20-60 μm . Il vero e proprio processo avviene in una camera chiusa in cui viene insufflato Argon per minimizzare l'ossidazione e evitare la degradazione della qualità della polvere. La polvere sulla piattaforma è mantenuta ad elevata temperatura, nei limiti tecnologici della macchina stessa, per ridurre quanto più possibile il gradiente termico in raffreddamento post-fusione. La sezione del componente viene fusa selettivamente da un fascio laser solitamente generato da laser a CO_2 , a fibra ottica o da laser allo stato solido Nd:Yag [21]. Il principale vantaggio di questa tipologia di sorgente termica è da ritrovarsi nella possibilità di essere focalizzato su piccole dimensioni (circa 50-180 μm) garantendo elevate densità di potenza che portano ad una rapida fusione della polvere con un buon livello di precisione. I laser impiegati sono solitamente caratterizzati da una lunghezza d'onda pari a 1060-1070 nm, con

potenze che, sulle macchine più moderne e avanzate, raggiungono 1 kW. L'impiego di laser allo stato solido permette una maggiore efficienza a parità di energia elettrica spesa, anche superiore al 35%, a cui si unisce un'elevata stabilità nel tempo della potenza emessa. Il raggio laser viene focalizzato da un sistema galvanometrico, solitamente conosciuto con il termine di lenti f- θ , che permette al laser di raggiungere velocità di scansione con valori compresi tra 1 m/s e 10 m/s [22]. All'interno della camera di lavoro, oltre alla piattaforma di costruzione, sono presenti 1 o 2 serbatoi che permettono un costante approvvigionamento della polvere necessaria per il corretto avanzamento del processo. Le operazioni di adduzione della polvere sulla piattaforma di lavoro sono garantite da un dispositivo di distribuzione, denominato racla, solitamente in materiale metallico o in polimero tecnico. Una volta conclusa la scansione della sezione del componente, la piastra di costruzione si muove verso il basso di uno spessore circa uguale a quello dello strato di polvere, consentendo alla racla di depositare il successivo strato di materia prima vergine.

Le fasi chiave, raffigurante in figura 10, possono essere sintetizzate nel seguente ordine:

1. Pre-processing di preparazione camera di lavoro con insufflaggio di gas e preriscaldamento;
2. Recoating del primo strato di polvere;
3. Esposizione laser e fusione selettiva della sezione;
4. Abbassamento piattaforma;
5. Post-processing.

I passaggi (2)(3) e (4) sono da ripetere iterativamente fino alla completa costruzione del componente.

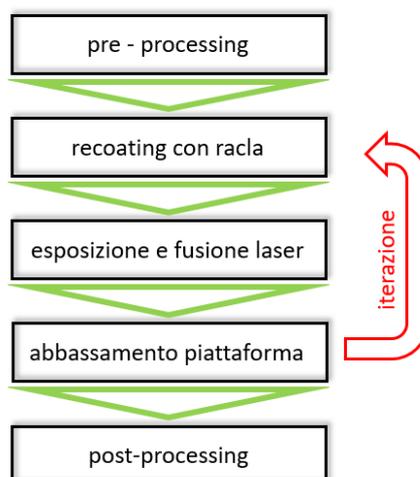


Figura 10. Fasi del processo L-PBF



Dunque, durante la lavorazione, le piattaforme di adduzione polvere salgono progressivamente verso l'alto in quanto devono fornire e garantire con cadenze prefissate l'approvvigionamento della materia prima, mentre la piattaforma di costruzione si abbassa gradualmente per consentire la costruzione del componente e il corretto movimento della racla. Bisogna infatti evitare che la racla impatti involontariamente contro la porzione di componente già solidificato presente nel volume di lavoro compromettendo definitivamente l'esito positivo del processo.

Al termine del processo si otterrà un blocco di polvere con base di dimensione pari all'area della piattaforma e di altezza leggermente superiore rispetto alla quota verticale massima del componente da realizzare. In questo volume sarà presente, oltre al componente solidificato e ultimato, una notevole massa di polvere non fusa. Terminato il processo produttivo, la piattaforma di costruzione si riporta nella posizione iniziale; il pezzo deve essere estratto dalla massa di polvere che lo racchiude. Solitamente si procede manualmente tramite pennelli oppure con l'ausilio di aspirapolveri ad aria compressa che prevengono il rischio di esplosione delle polveri che, in alcuni casi, sono particolarmente reattive a contatto con l'aria. Il recupero della polvere è particolarmente importante poiché la polvere non fusa può essere riutilizzata nel corso di lavorazioni successive fino ad un massimo di circa 10 volte, procedendo eventualmente con opportune miscelazioni di nuova polvere vergine. L'eccessivo ri-impiego della polvere può causare un'alterazione morfologica, chimica e dimensionale influenzando in maniera negativa sulla qualità del componente finale. Il componente solidificato e ripulito dalla polvere risulta attaccato alla piattaforma di costruzione tramite i supporti, impiegati per i motivi descritti precedentemente. Si procede dunque all'esecuzione di eventuali trattamenti termici di distensione e successivamente al distacco del componente dalla piattaforma il quale può avvenire in maniera meccanica, con l'ausilio di pinze e di scalpelli, oppure tramite elettroerosione a filo. Il trattamento di distensione serve ad evitare distorsioni del pezzo durante l'operazione di rimozione supporti generate da tensioni residue eccessive, frutto del forte gradiente termico caratteristico di questa tecnologia. Una volta separato il componente si procede a ripristinare meccanicamente, con operazioni di fresatura o rettifica in piano, la superficie della piattaforma per un successivo riutilizzo nella macchina.

Il componente può essere dunque sottoposto a svariate operazioni di post processing [10] tra le quali si ricordano:

- Lappatura;
- Pallinatura-*shot peening*;



- Burattatura-vibrofinitura;
- AFM-Abrasive Flow Machining;
- MAF-Magnetic Abrasive Finishing;
- TEM-Sbavatura termica;
- Elettrolucidatura ECM;
- Coolpulse;
- CNC;
- Finitura estetica;
- Trattamenti termici.

La necessità di una corretta elaborazione del ciclo di post processing è strettamente correlata alla finalità ultima del componente realizzato. È inoltre possibile integrare le tecnologie di fabbricazione additiva con i metodi di produzione CNC. In particolare, per le parti che prevedono accoppiamenti specifici che necessitano di elevata precisione e dunque di post-processing alle macchine utensili, si prevede un sovrametallo di almeno 1 mm in fase di riprogettazione CAD per il modello prodotto in AM. In questo modo sarà possibile effettuare la lavorazione successiva mantenendo la precisione dimensionale indicata da progetto.

I principali materiali processabili per *L-PBF* sono:

- Leghe di Alluminio;
- Leghe di Titanio;
- Leghe base Ferro;
- Leghe base Nickel;
- Leghe Cobalto-cromo;
- Leghe base Rame.

Il panorama delle materie prime è però in continua espansione. La tendenza attuale è quella di sviluppare leghe sempre più complesse con l'additivazione di terre rare e compositi. Un esempio tra tutti è la lega *Scalmalloy*® (Alluminio-Magnesio-Scandio) del quale descriveremo successivamente le principali caratteristiche.

Per comprendere completamente il processo di fusione sul letto di polvere è utile analizzare il fenomeno di iterazione laser-polvere.

avviene perché la fase liquida tende a minimizzare l'energia superficiale generando il distacco della pozza fusa [27] [28]. Nella *Depression zone* prevalgono invece le forze di pressione esercitate dal vapore che fanno transitare la fase liquida nelle zone più esterne creando una zona di metallo fuso con concavità verso l'alto. Dopo il passaggio del laser, le tensioni superficiali riportano il fluido nel centro della traccia dove avverrà il processo di solidificazione. Questo fenomeno complesso avviene in un Δt di 5 μs e può portare alla generazione di porosità per intrappolamento di gas nel *Melt Pool* fluido.

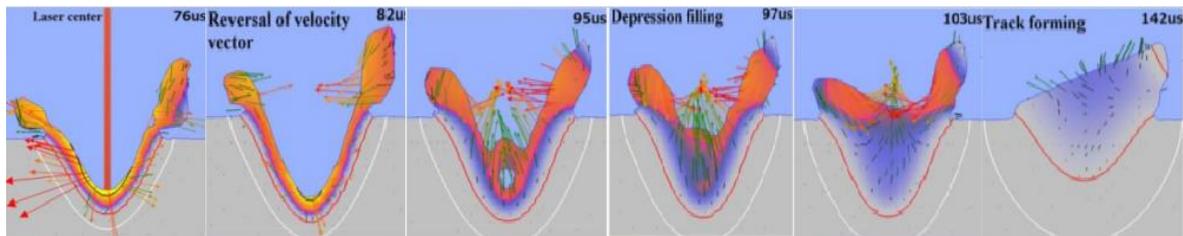


Figura 13. Fasi di creazione e solidificazione del *Melt Pool* in ordine cronologico da sinistra a destra [26]

Nel processo di fusione è anche possibile osservare una zona, denominata *Denudation zone*, in prossimità del *Melt Pool*. In questa zona è possibile notare l'assenza di polveri che si verifica in seguito allo spostamento laterale della fase liquida del *Melt Pool* che attira le polveri limitrofe conducendole nella *Transition zone* [29].

La tendenza sperimentale attuale è quella di sviluppare software di modellazione per valutare l'assorbimento della radiazione laser da parte delle polveri e calcolare l'assorbanza di un determinato materiale. Esistono modelli semplificati in cui si approssima la particella di polvere con una sfera e modelli più complessi in cui si analizza l'assorbimento di una serie di sfere impacchettate. Nei sistemi di studio complessi si utilizzano modelli *ray tracing* (lo stesso impiegato nel rendering-fotorealistico) e codici FRED che stimano l'assorbimento eseguendo un'iterazione numerica della formula di Fresnel su ogni riflessione [30].

Vantaggi e svantaggi L-PBF

I principali vantaggi relativi all'impiego di L-PBF sono dunque:

- Possibilità di realizzare in modo flessibile e rapido forma complesse;
- Riduzione degli scarti di lavorazione in quanto la polvere non fusa selettivamente può essere riutilizzata;
- Elevata personalizzazione attuabile direttamente tramite modifica del solo modello CAD lasciando inalterati i parametri di processo con conseguente riduzione del *TTM*;
- Caratteristiche meccaniche analoghe o superiori rispetto ai corrispettivi componenti prodotti per fonderia;



- Possibilità di ottenere strutture integrate con zone a porosità controllata;
- Possibilità di creare strutture alleggerite con *Lattices Structures* integrate per componenti ad uso aeronautico, automotive, motorsport e biomedicale.

Come tutti i processi produttivi presenta però alcune limitazioni riassunte nei seguenti punti:

- L'utilizzo di leghe metalliche con forte ritiro in fase di raffreddamento rende necessario l'impiego dei supporti che conseguente impossibilità di eseguire l'operazione di *nesting*;
- Limitata accessibilità ad una vasta varietà di materiali metallici sotto forma di polvere;
- Limitata produttività indirizzata prevalentemente a lotti di piccole-medie dimensioni, caratterizzati da elevato grado tecnologico e valore aggiunto;
- Necessità di post- processing e di finitura superficiale.

Le attuali macchine in commercio per il processo L-PBF/SLM per leghe metalliche raggiungono le dimensioni di stampa di 800 x 400 x 500 mm [31] e sono dotate di soluzioni tecnologiche avanzate che prevedono la coesistenza di più fasci laser, solitamente fino ad un massimo di 4 beams, al fine di aumentare la produttività del processo e ridurre i tempi di lavorazione.



1.5 Fasi sviluppo di una lega

Il panorama delle materie prime processabili per Additive spazia dai materiali polimerici alle leghe metalliche più avanzate. Sicuramente il comparto più interessante per un possibile sviluppo di questa tecnologia in ambiente industriale è quello dei materiali metallici. Proprio in questo contesto si denota l'intrinseca importanza della scienza dei materiali e del comparto ricerca e sviluppo in ambito additive.

Il ruolo della scienza dei materiali interviene principalmente in:

- Progettazione per additive e parametri di design;
- Produzione delle materie prime;
- Sviluppo nuovi materiali;
- Gestione del processo e ricerca dei parametri ottimali;
- Post processing;
- Riciclo e riuso materie prime.

Proprio per quanto concerne la creazione di nuovi materiali la tendenza attuale vede un sempre più crescente sviluppo di nuove leghe metalliche, spesso brevettate, di composizione complessa. I materiali per additive devono rispettare determinati requisiti e le fasi di sviluppo di una nuova lega possono essere riassunte in 3 steps:

- 1) Caratterizzazione polvere
- 2) Settaggio parametri di processo
- 3) Prove meccaniche e analisi di porosità

1.5.1 Caratterizzazione polvere

Il requisito principale della polvere per lavorazioni Additive Manufacturing è da ricercare prevalentemente nella morfologia stessa della polvere e nella distribuzione dimensionale del campione di polvere da processare.

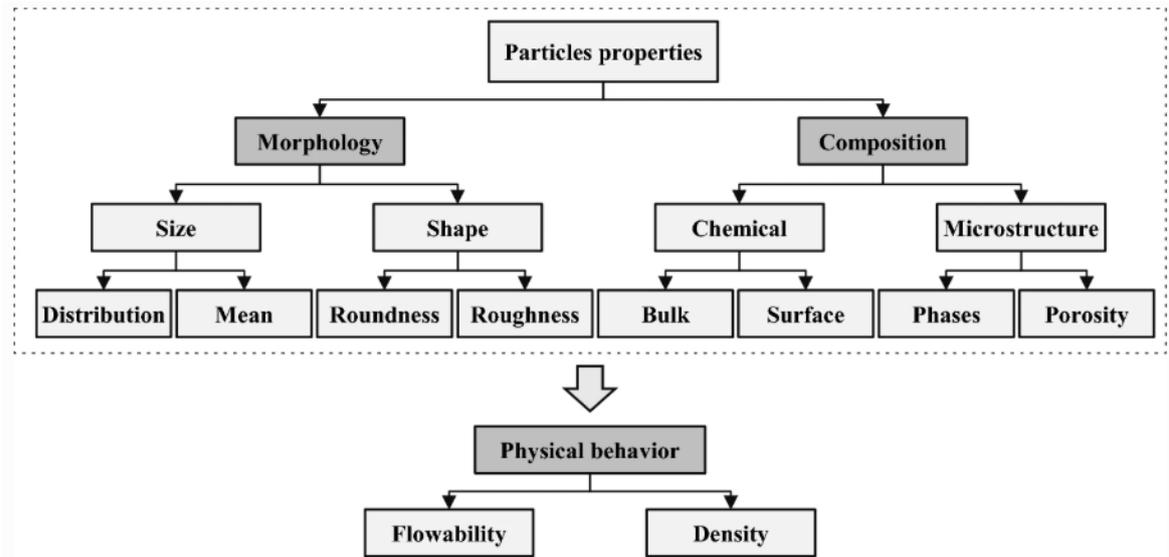


Figura 14. Proposta di metodologia di caratterizzazione della polvere per AM [32]

Le polveri AM per L-PBF devono presentare forma sferica di diametro variabile compreso tra 15-45 micron. La forma sferica contribuisce ad aumentare la flowability della polvere, utile per il processo di re-coating.

1.5.2 Parametri di processo

Al fine di poter sviluppare un corretto processo produttivo che tenga conto dei requisiti di qualità, replicabilità e controllo tipici della produzione industriale in serie, è utile analizzare quali variabili di processo rivestano un ruolo fondamentale per la riuscita della produzione. Nel processo produttivo L-PBF ci sono più di 50 parametri di processo che impattano sulla qualità finale del componente e che complicano moltissimo lo studio e la ricerca della combinazione perfetta per ottimizzare la densificazione di un determinato materiale [33].

I parametri possono essere suddivisi in cinque categorie:

- Parametri di laser-scanning;
- Proprietà della polvere;
- Proprietà del letto di polvere e parametri di re-coating;
- Parametri della camera di lavoro;
- Parametri legati alla fisica del processo [34].

I Parametri di processo, divisi per categoria, sono riassunti in tabella 1. E sono distinti tra parametri controllabili dall'operatore e parametri predefiniti dal costruttore.



Tabella 1. Principali parametri del processo L-PBF [35]

Parametro	Descrizione	Controlled Predefined
Parametri di laser-scanning		
Potenza media (P_L)	Energia totale in output del laser	Controlled
Laser mode	Onda continua o pulsante	Predefined
Potenza di picco (P_{peak})	Potenza massima di un laser pulsante	Predefined
Profondità di pulsazione (PW)	Lunghezza di una pulsazione laser pulsata	Predefined
Frequenza (f)	Pulsazioni per unità di tempo	Predefined
Lunghezza d'onda (λ)	Distanza tra le creste in un'onda laser	Predefined
Polarizzazione	Orientamento di un'onda elettromagnetica nel fascio laser	Predefined
Beam quality (M^2)	Si pone in relazione con l'intensità ed è usata per prevedere la qualità con cui è possibile focalizzare il fascio determinando una dimensione dello spot teorica [36]	Predefined
Intensità (I)	Determina quanta energia può essere aggiunta in un punto preciso (da non confondere con ved)	Predefined
Dimensioni spot (d_x e d_y)	Lunghezza e larghezza dello spot ellittico	Controlled
Velocità di scansione (v)	Velocità alla quale si muove il laser sulla piattaforma di costruzione	Controlled
Hatch distance (t)	Distanza che intercorre tra due cordoni di fusione laser attigue	Controlled
Strategia di scansione	Pattern con il quale viene fusa selettivamente la sezione sul powder bed	Controlled
Proprietà della polvere		
Densità apparente (ρ_b)	Limite massimo di densità del componente finale	Predefined
Conducibilità termica (K_b)	Misura della capacità del materiale di condurre calore	Predefined
Capacità termica ($c_{p,b}$)	Misura dell'energia necessaria per innalzare la temperatura di un materiale	Predefined
Calore latente di fusione (L_f)	Energia richiesta per effettuare il passaggio di stato solido-liquido/liquido-solido	Predefined
Temperatura di fusione (T_m)	Temperatura alla quale fonde il materiale	Predefined
Temperatura d'ebollizione (T_b)	Temperatura alla quale evapora il materiale	Predefined
Viscosità Melt Pool (μ)	Misura della resistenza allo scorrimento della fase fusa	Predefined
Coefficiente espansione termica (α)	Misura della variazione di volume di un materiale in riscaldamento/raffreddamento	Predefined
Tensione superficiale (γ_{sl})	Energia libera richiesta per formare nuove interfacce tra solido e liquido	Predefined
Pressione di vapore (p_v)	Misura la tendenza di un materiale ad evaporare	Predefined



Entalpia di reazione (H_r)	Energia associata ad una reazione chimica del materiale	Predefined
Assorbanza ($A_{b,m}$)	Misura dell'energia laser assorbita del materiale	Predefined
Diffusività (D)	Importante per sinterizzazione allo stato solido (poco rilevante per L-PBF)	Predefined
Solubilità (S)	Solubilità del materiale solido nel Melt fuso	Predefined
Morfologia della particella	Misura della forma e della morfologia della polvere	Predefined
Rugosità superficiale (R_A)	Media aritmetica delle asperità del profilo superficiale	Predefined
Distribuzione particle size	Distribuzione della dimensione delle particelle, solitamente il diametro, in un campione di polvere	Predefined
Contaminazione	Valutazione dei residui di polveri e contaminanti all'interno di un campione di polvere	Predefined
<i>Proprietà del letto di polvere e parametri di re-coating</i>		
Densità (ρ_p)	Misura della densità di impacchettamento delle particelle di polvere	Predefined
Conduttività termica (k_p)	Misura della capacità del letto di polvere di condurre calore	Predefined
Capacità termica ($c_{p,p}$)	Misura dell'energia necessaria a innalzare la temperatura del letto di polvere	Predefined
Assorbanza (A_p)	Misura dell'energia laser assorbita, dipendete da A_b e dallo stato del letto di polvere	Predefined
Emissività (ϵ)	Frazione di energia irraggiata rispetto a quella del corpo nero	Predefined
Parametri del sistema di deposizione	Velocità della racla, pressione, tipologia di racla e dosatura	Controlled
Spessore di strato (h)	Altezza del singolo strato di polvere	Controlled
Temperatura del letto di fusione	Temperatura del letto di polvere misurata con appositi sensori	Controlled
<i>Parametri della camera di lavoro</i>		
Gas copertura	Solitamente Ar , N_2 o He	Predefined
Livello ossigeno ($\%O_2$)	Controllo della percentuale di ossigeno all'interno della camera di lavoro	Controlled
Peso molecolare (MW_g)	Influenza il bilancio termico e la diffusività fuori e dentro il componente	Predefined
Viscosità (μ_g)	Influenza la tensione superficiale del Melt Pool	Predefined
Conduttività termica ($k_{c,g}$)	Termine di bilancio termico	Predefined
Calore specifico ($c_{p,g}$)	Termine di bilancio termico	Predefined
Pressione (p)	Influenza evaporazione del metallo	Controlled
Velocità flusso (v_g)	Influenza raffreddamento convettivo	Controlled
Coefficiente convettivo (h_c)	Raffreddamento convettivo della fase fusa generato del gas in movimento sulla superficie	Predefined

Temperatura ambiente (T_{inf})	Compare nel bilancio termico e influenza il preriscaldamento della polvere e le tensioni residue	Controlled
Tensione superficiale (γ_{gl})	Tra la fase fusa e il gas circostanze che influenzano la forma del Melt Pool	Predefined
<i>Parametri legati alla fisica del processo</i>		
Design e supporti	Influenzano il processo produttivo, la dissipazione del calore e limitano gli effetti delle tensioni residue	Controlled

Potenza del laser

La potenza è il principale parametro energetico nel processo L-PBF e, a parità di altri parametri, influenza in maniera preponderante la densità finale del componente. La densità risulta crescere all'aumentare della potenza utilizzata nel processo se, durante la lavorazione, non si verificano fenomeni di Balling o di instabilità del *Melt Pool*. L'attuale range di potenza dei laser è di 200-1000 W garantiti da laser Nd:YAG o Yb:YAG che presentano una banda di assorbimento più ampia e consentono così di gestire in maniera più accurata la stabilità termica con un conseguente risparmio sui sistemi di refrigerazione [37]. Il corretto valore di potenza è da correlare con un valore predefinito di velocità di scansione; infatti la potenza indica la quantità di energia per unità di tempo, pertanto è importante conoscere il corretto valore di velocità al fine di valutare la quantità di energia che insiste su una determinata area.

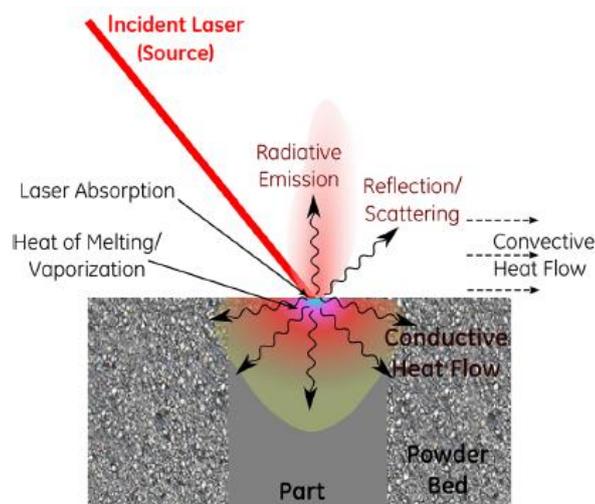


Figura 15. Rappresentazione delle energie in gioco nel processo L-PBF [35]

Nella regolazione della potenza del laser bisogna inoltre considerare che potenze troppo basse non consentono un corretto riscaldamento e fusione del letto di polvere causando una mancata ri-fusione del layer precedente che si tramuta poi in una mancata adesione degli

strati. Al fine di evitare tale problema bisogna garantire un certo grado di sovrapposizione delle pozze di fusione, limitando le porosità e evitando la delaminazione del materiale. Esistono 3 differenti meccanismi di overlapping ottenibili con adeguate combinazioni di potenza e hatch distance [38] :

- a) Intra-layer;
- b) Inter-layer;
- c) Misto.

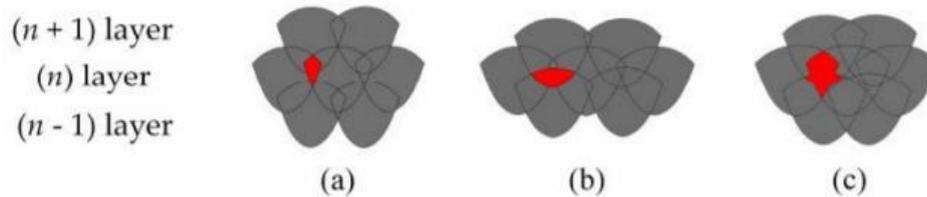


Figura 16. Diverse tipologie di overlapping: A) Intra-layer, B) Inter-layer, C) Misto [39]

Il meccanismo che garantisce una migliore densità del componente finale è l'overlapping inter-layer con HD inferiori a 0,2 mm [38] .

Dimensioni dello spot

Il fascio laser, quando incide sulla piattaforma di costruzione, crea una superficie, denominata spot, in cui avvengono i fenomeni di riscaldamento polvere e fusione del Melt Pool. La forma geometrica tipica dello spot laser è solitamente idealizzata con un cerchio perfetto anche se nella realtà risulta essere di conformazione ellittica con semiassi di dimensione continuamente variabile. Questo fenomeno di deformazione dello spot laser è generato dalla variazione, durante il processo, dell'angolo di incidenza tra il fascio laser e la superficie del letto di polvere [9]. Per conoscere le reali dimensioni dell'area è necessario eseguire un'analisi della propagazione del laser. Queste analisi risultano particolarmente complesse e, siccome sono correlate a parametri di processo dipendenti dalla tipologia di laser impiegato, sono solitamente eseguite dai produttori stessi della stampante i quali hanno il compito di fornire tali informazioni.

Più in generale è possibile affermare che spot di dimensioni più grandi assicurano velocità di costruzione più elevate che compensano però una minor accuratezza e tolleranza dimensionale dei componenti prodotti. Attualmente in commercio sono disponibili sistemi con dimensione dello spot variabile a seconda della strategia di scansione e dell'angolo di incidenza del laser [40].

Velocità di scansione v

La velocità di scansione è la velocità con cui il fascio laser si muove sul letto di polvere e si misura in mm/s. Il valore della velocità di scansione va scelto in maniera accurata in quanto, velocità troppo elevate aumentano la presenza di difetti di consolidamento generati da una diminuzione del tempo di iterazione laser-polvere, mentre velocità troppo basse possono generare un surriscaldamento del Melt Pool che può portare all'evaporazione dell'elemento basso-fondente causando porosità [40]. I valori attualmente impiegati variano da 250 a 2500 mm/s [37].

Hatch distance t

Con il termine *hatch distance* si intende la distanza che intercorre tra due tracce adiacenti. La distanza viene misurata in millimetri e assume valori nel range 0,05-0,25 mm. In Figura 17 sono rappresentate le distanze caratteristiche di una scansione laser.

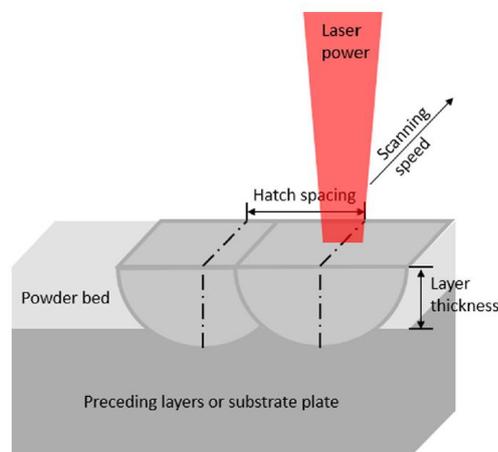


Figura 17. Hatch distance & layer thickness [37]

Se le tracce risultano essere troppo distanti, la polvere compresa tra esse non risulterà fusa e, al termine del processo, si otterranno zone a elevata porosità con la presenza di zone non fuse di polvere inglobata tra tracce di fusione [34].

Nell'analisi della traccia di fusione è utile osservare la cosiddetta *point distance* che indica la distanza tra due punti di fusione laser adiacenti così come rappresentato in figura 18 [41].

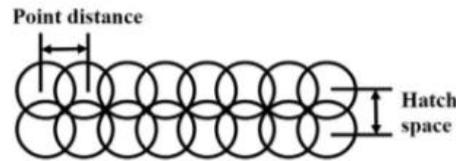


Figura 18. Point distance [42]

Strategia di scansione

La strategia di scansione indica la modalità e il percorso con cui il laser fonde selettivamente la sezione sul letto di polvere. Generalmente sono disponibili 4 differenti tipologie di scansione mostrate in figura 16. Le strategie prevedono una fusione lungo l'asse x , lungo l'asse y o combinate in xy cambiando la direzione di scanning variando l'angolo tra layer consecutivi di 67° [43].

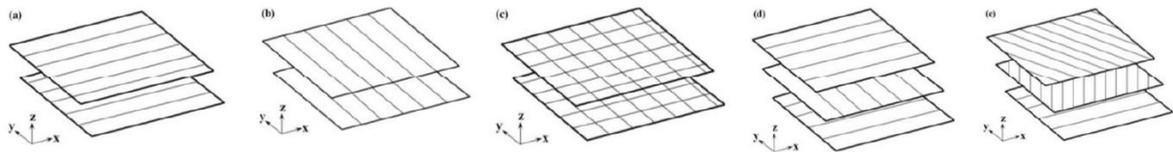


Figura 19. Differenti strategie di scansione

La scelta della corretta strategia di scansione influenza non solo la densità finale del componente ma anche le tensioni residue riscontrabili a fine processo [44]. Tali tensioni sono perpendicolari alla direzione del laser ed è possibile ridurne gli effetti tramite suddivisione della sezione in settori più contenuti costituiti da tracce più brevi [37].

Layer thickness h

Il *Layer thickness*, comunemente chiamato spessore di strato, indica la distanza tra ciascun strato misurata a partire dalla mezzeria di ogni singolo cordone di fusione analizzato sul piano xz . Solitamente presenta valori compresi tra 0,01-0,1 mm [9]. Più alto sarà il valore di spessore di strato e più veloce sarà il processo produttivo. L'utilizzo di spessori troppo elevati può portare però ad una riduzione della qualità finale del componente stesso, condizione che risulta essere particolarmente restrittiva in alcuni impieghi specifici in cui tolleranze dimensionali e rugosità sono di estrema importanza come ad esempio i settori Aerospace e biomedicale.

Design e supporti

Nell'impiego delle tecnologie additive è importante progettare correttamente il componente, ma risulta essere altrettanto rilevante la sua disposizione all'interno della piattaforma di stampa e la progettazione dei supporti. Un corretto orientamento a cui si aggiunge una ottimizzazione dei supporti risulta essere essenziale alla produzione di un componente strutturalmente ottimizzato. In figura 20 vengono riportate alcune tipologie di supporto tra le più utilizzate.

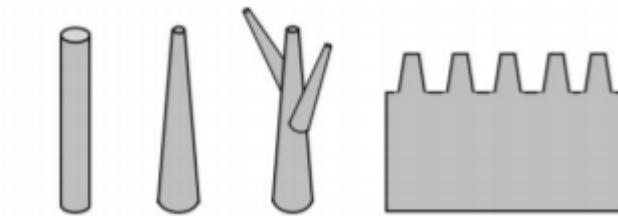


Figura 20. Differenti tipologie di supporti. Da sinistra: cilindrici, conici, ad albero e a blocco

I software attuali di generazione dei supporti propongono molte alternative e, in alcuni casi particolari, è possibile progettare i supporti manualmente per ottimizzare la dispersione del calore, limitare le tensioni residue e evitare un eccessivo impiego di materiale che, a seguito della rimozione, verrà scartato incrementando i costi di produzione [10].

VED

Per valutare l'effetto combinato dei parametri di potenza P , velocità di scansione v , hatch distance t e layer thickness h , si definisce una densità volumetrica di energia (*volumetric energy density*) VED come [41]:

$$VED = \frac{P}{vht} \left[\frac{J}{mm^3} \right]$$

La letteratura rivela come, all'aumentare della densità di energia, la porosità diminuisca. Per rendere il processo industrialmente sostenibile si raccomanda l'utilizzo di VED non più alti di 200 J/mm^3 .



1.5.3 Prove meccaniche

Una volta ottimizzata la combinazione di parametri di processo in grado di garantire una densità superiore al 99 % dei campioni, analizzata solitamente al microscopio ottico con software appositi e tramite prove di Archimede, è possibile sottoporre il materiale prodotto ad analisi avanzate per caratterizzarne le proprietà. Le prove solitamente più utilizzate sono:

- Prove di durezza;
- Valutazione densità;
- Valutazione modulo elastico con IMCE - *Grindosonic* ®;
- Analisi termiche DSC - *Differential Scanning Calorimetry*;
- Analisi XRD – *X Ray Diffraction*.



2. Stato dell'arte

2.1 Leghe d'alluminio

L'alluminio puro è un metallo duttile con struttura cristallina cubica a facce centrate. L'alluminio si estrae principalmente da minerali di bauxite ed è caratterizzato da un basso valore di densità, circa 2700 kg/m^3 , da una buona deformabilità plastica che lo rende utilizzabile in moltissimi processi industriali. L'alluminio puro fonde ad una temperatura di $660 \text{ }^\circ\text{C}$ ed è particolarmente apprezzato, nell'industria metallurgica, per la forte resistenza all'ossidazione. L'alluminio infatti è autopassivante e forma sulla sua superficie un sottilissimo strato di ossido stabile che impedisce all'ossigeno di corrodere il metallo sottostante. L'alluminio puro presenta però proprietà meccaniche scarse con un carico a rottura che si attesta intorno ai $60\text{-}100 \text{ MPa}$ e un modulo Elastico E di circa 70 GPa [40].

Una delle metodologie più utilizzate per incrementare le proprietà meccaniche dell'alluminio è sicuramente l'aggiunta di elementi di lega come rame, manganese, silicio, magnesio, zinco e terre rare. Gli effetti dei principali elementi di lega sono riassunti in tabella 2:

Tabella 2. Effetti dei principali elementi di lega per alluminio puro

	Cu	Mn	Si	Mg	Zn
Proprietà meccaniche	Increased	Increased	Increased	Increased	Increased
Deformabilità a freddo	Reduced	Increased	Reduced	Reduced	Reduced
Resistenza corrosione	Reduced	Increased	=	Increased	=
Saldabilità	Reduced	Increased	=	Increased	Reduced

L'aumento delle proprietà meccaniche è principalmente generato dalla precipitazione di composti intermetallici che ostacolano il moto delle dislocazioni. Al fine di ottenere precipitazione quanto più omogenea si è soliti, nei processi di fonderia classica, effettuare trattamenti termici di solubilizzazione, tempra e invecchiamento.

Nei processi Additive Manufacturing, specialmente nel processo L-PBF, le condizioni all'interno della camera di lavoro creano un'ambiente controllato in cui si verificano fenomeni che, per un certo verso, possono essere comparati ad un trattamento termico. Questa condizione ha portato allo sviluppo di leghe meccaniche producibili per Additive



Manufacturing, dalle più tradizioni (AlSi10Mg) alle più complesse, come la lega presa in esame in questo studio, denominata *Scalmalloy*® , additivata con Scandio, Magnesio e Zirconio.



2.2 Scalmalloy ®

La Scalmalloy ® è una lega alluminio-scandio per Additive Manufacturing brevettata da *Apworks GmbH*, società 100% sussidiaria di *Aerotec* di proprietà di *Airbus company*. Le origini metallurgiche di tale lega sono da ricercare negli studi, prevalentemente in ambito militare, condotti negli anni Settanta negli stati uniti e in Unione Sovietica [45]. La composizione della polvere brevettata è riportata in tabella 3 (si considera alluminio bilanciato):

Tabella 3. Composizione brevettata della lega Al-Sc Scalmalloy ®

	Mg	Sc	Zr	Mn	Si	Fe	Zn	Cu	Ti	V	O
Min%	4	0.6	0.2	0.3	0	0	0	0	0	0	0
Max	4.9	0.8	0.5	0.8	0.4	0.4	0.25	0.1	0.15	0.05	0.05

Le proprietà dichiarate dalla società su campioni correttamente densificati sono riassunte in tabella 4:

Tabella 4. Proprietà meccaniche Scalmalloy ® [46] da datasheet

Densità	2,67 g/cm ³
Modulo Elastico	70 ± 5 GPa
Carico di rottura	520 MPa
Carico di snervamento Rp_{0,2}	480 MPa
Allungamento a rottura	13%
Coefficiente poisson	0.33
Durezza Vickers (HV_{0,3})	180
Durezza Brinell (HBW)	139

Il materiale densificato presenta ottime proprietà meccaniche unite ad una bassa densità il che rende la lega fruibile per la fabbricazione componenti alleggeriti. Presenta inoltre scarsa anisotropia e, prove di trazione, rivelano un coefficiente di Poisson di circa 0,33.



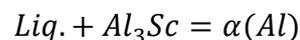
La Scalmalloy ® viene attualmente impiegata in ambito aerospace per la produzione di componenti alleggeriti per satelliti, in strutture trabecolari per divisori di fusoliera, scambiatori di calore e elementi alleggeriti per il panorama motorsport. Proprio in tale ambito la Scalmalloy ® è stata ufficialmente riconosciuta a luglio 2020 dalla commissione Formula 1 - FIA come materiale impiegabile nella progettazione delle monoposto da competizione [46].

2.2.1 Effetto dello scandio nelle leghe d'alluminio

Lo Scandio, elemento chimico n° 21 della tavola periodica, è un metallo grigio-argenteo scoperto nel 1879 che presenta una densità di circa 3 g/cm³ e una temperatura di fusione di circa 1541 °C [47]. Nonostante lo scandio non sia particolarmente raro nella crosta terrestre, la quantità estratta annualmente è di circa 10/15 tonnellate sotto forma di ossido di scandio. La scarsa quantità estratta è imputabile dunque al fatto che sia raramente concentrato. I principali giacimenti sono localizzati in Russia, Ucraina e Cina [48]. Il costo attuale dello scandio puro al 99% oscilla tra i 8000-15000 \$/kg mentre il prezzo dell'ossido di scandio Sc₂O₃ si aggira attorno ai 7000 \$/kg [49]. Le destinazioni principali di utilizzo sono:

- Elemento dopante per i laser;
- Elemento di aggiunta per lampade alogene ad alta intensità;
- Elemento di lega nelle leghe di alluminio.

Il primo studio sugli effetti dello scandio in leghe binarie Al-Sc risale al 1964 ad opera di un'equipe russa [50]. Lo studio mostra come i due elementi formano 4 fasi intermetalliche d'equilibrio: Al₃Sc, Al₂Sc, AlSc e AlSc₂. Vari studi dimostrano come è osservabile una trasformazione peritettica a 665 °C.



E inoltre Al e Al₃Sc si formano eutetticamente dalla fase fusa:



A circa 1320 e 1195 °C si formano in peritettico Al₃Sc e AlSc₂ mentre le fasi Al₂Sc e AlSc si formano coerentemente rispettivamente a temperature di 1420 °C e 1300°C. Altri studi dimostrano invece come Al₂Sc e AlSc si formino eutetticamente a 1150 °C e AlSc₂ e Sc invece cristallizzano all'eutettico a 945 °C. Nel diagramma di stato binario definitivo, riportato in figura 21 sono presenti inoltre due fasi di scandio puro, α -Sc e β -Sc:

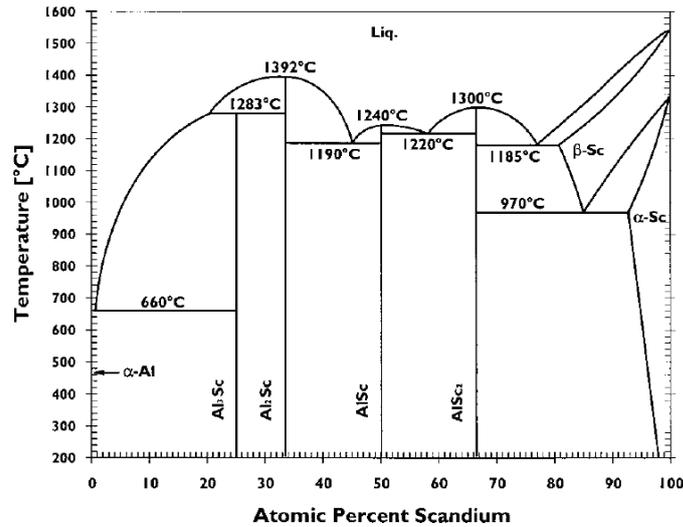


Figura 21. Diagramma di stato binario Al-Sc [51]

Le leghe ternarie o di ordine superiore del tipo Al-Sc-X(-X₂-X₃-...) vennero studiate in Russia [52]. Il diagramma di stato ternario Al-Mg-Sc, composizione simile alla *Scalmalloy*® considerando i 3 principali elementi di lega, è una delle composizioni ternarie più studiate. Le leghe Al-Mg-Sc con composizione fino al 26 %wt di magnesio e il 3%wt di scandio presentano un eutettico ternario osservabile a 447 °C. Il diagramma di stato ternario rappresentato in figura 22 mostra inoltre come il magnesio e lo scandio riducano mutualmente la loro solubilità allo stato solido nell'alluminio. È inoltre verificata l'assenza di composti ternari AlMgSc.

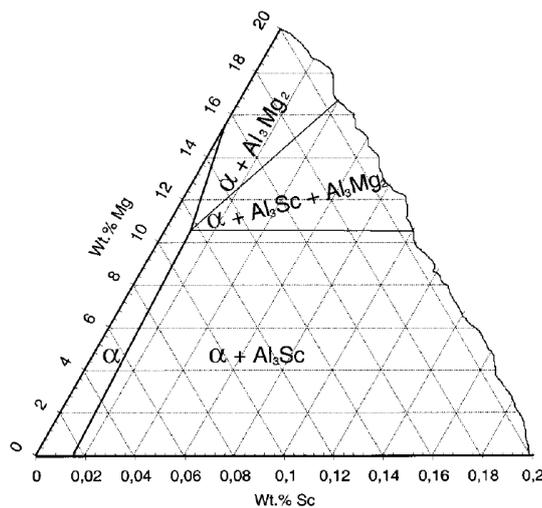


Figura 22. Diagramma isotermico ternario Al-Mg-Sc a 430 °C

Studi successivi [53] hanno indagato inoltre come le leghe ternarie Al-Sc-Zr mostrino a 600 °C campi di esistenza delle fasi in cui coesistono α -Al+Al₃Sc, α -Al+Al₃Sc+Al₃Zr e α -Al+Al₃Zr come rappresentato in figura 23:

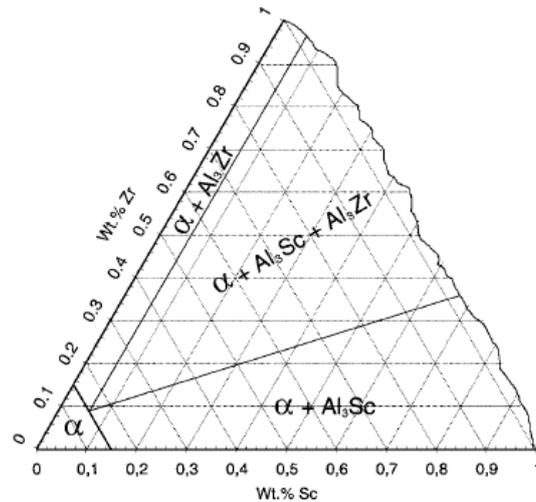


Figura 23. Diagramma isotermico ternario Al-Sc-Zr a 600°C

Per concludere si analizza il sistema quaternario di lega Al-Mg-Sc-Zr i cui studi presenti si concentrano solo su leghe ricche di alluminio [54]. Tali studi si sono concentrati su leghe con concentrazioni massime di scandio e zirconio rispettivamente del 3%wt e del 4%wt e hanno verificato l'assenza di composti ternari e quaternari. Viene inoltre rilevata la precipitazione di Al_3Sc e Al_3Zr .

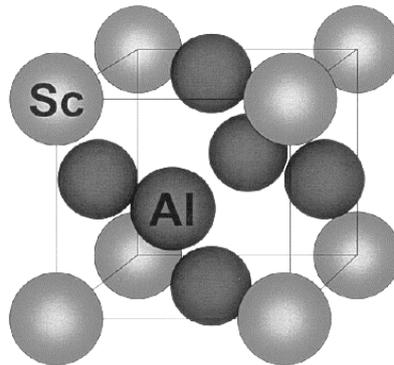


Figura 24. Disposizione atomica della fase Al_3Sc

La fase Al_3Sc , responsabile dell'aumento delle proprietà meccaniche della lega Scalmalloy® in esame, fu per la prima volta identificata da Rechkin [55]. La fase si presenta come cubica a facce centrate con parametro di struttura $a = 4 \times 10 \text{ \AA}$ e ha una densità pari a 3.03 g/cm^3 il che rende questa fase utilizzabile come rafforzante in componenti leggeri per applicazioni strutturali ad alta temperatura. Fonde inoltre ad una temperatura di circa $1320 \text{ }^\circ\text{C}$. [56]

Esistono quattro modi con cui la fase Al_3Sc cristallizza nelle leghe Al-Sc-X:

1. Nelle leghe ipereutettiche con percentuali di scandio maggiori dello 0,6 %wt la fase Al_3Sc si forma per prima;

2. Al termine della solidificazione di leghe ipo e ipereutetiche con formazione di miscele eutettica Al+Al₃Sc;
3. Precipitazione discontinua in soluzione solida soprassature;
4. Precipitazione continua tramite nucleazione e crescita in soluzione solida super satura.

In figura 25 è mostrato il diagramma TTT delle precipitazioni di una lega Al-Sc dopo solubilizzazione a 600 °C. Il diagramma è di particolare interesse poiché la solubilizzazione effettuata è assimilabili per certo versi al trattamento termico che si verifica all'interno della camera di lavoro nel processo L-PBF.

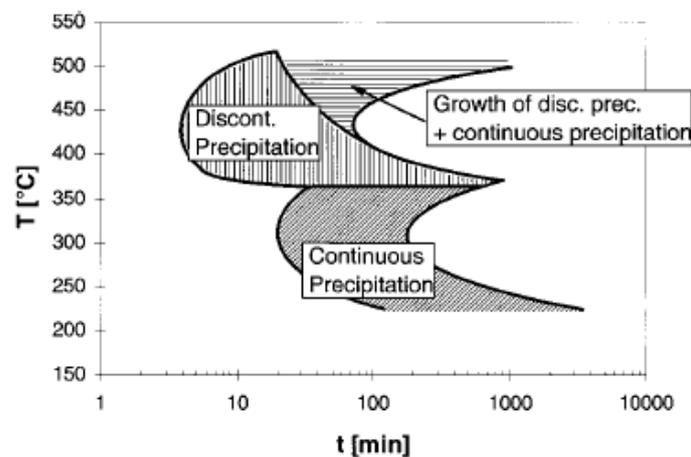


Figura 25. Diagramma TTT dopo solubilizzazione a 600 °C di lega Al-0,6 wt% Sc [47]

In base al trattamento termico che verrà effettuato sui campioni in esame, dal diagramma è possibile prevedere la precipitazione continua di Al₃Sc. La forma tipica di questi precipitati osservabile da un microscopio convenzionale TEM è prevalentemente sferoidale [57] [58]. Studi più approfonditi [59] hanno però rilevato, con l'impiego di microscopi elettronici ad alta risoluzione, che i precipitati continui possono assumere una vasta gamma di forme strettamente collegate alla percentuale di scandio disciolta in lega che varia da regolare, a stella e cuboide.

Dopo accurate valutazioni si è ufficialmente giunti a definire la morfologia di equilibrio come equiassica-multifaccia come rappresentato in figura 26.

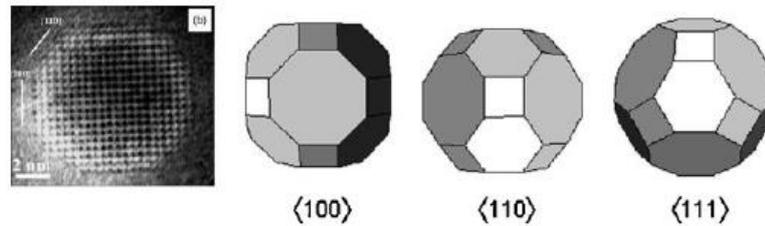


Figura 26. TEM alta risoluzione e ricostruzione 3D della morfologia classica della fase Al_3Sc [59]

La particella di equilibrio analizzata può essere facilmente assimilabile ad una forma sferoidale quando osservata tramite microscopio TEM convenzionale.

Riassumendo, molti degli aspetti legati all'aggiunta di scandio in leghe dall'alluminio è strettamente correlata alla formazione della fase Al_3Sc che può formarsi in 3 condizioni:

- Durante solidificazione post-casting fungono da punti di nucleazione per la matrice α -Al [60];
- Durante processi produttivi in un range di temperatura compreso tra i 400 °C e i 600 °C con formazione di precipitati di dimensioni variabili tra 20 e 100 nm [61];
- In trattamenti termici nel range 250-350 °C che contribuisce ad un indurimento per precipitazione con fasi di grandezza compresa tra 2 e 6 nm.

2.2.2 Processabilità per Additive e caratterizzazione meccanica

La processabilità per Additive della lega Scalmalloy[®], in particolare tramite tecnologia L-PBF, è dimostrata ed è possibile ottenere provini di densità superiore al 99% impiegando potenze laser nel range 200 W – 375 W e parametri di processo tali da ottenere VED di circa 238 J/mm³ [62] [63]. La strategia di scansione prevalentemente impiegata per raggiungere livelli di densità adeguati prevede di ruotare la direzione di scansione di 79° rispetto al layer precedente, impostando una temperatura della building platform di circa 150 °C [64]. Sui provini *as-built* è possibile raggiungere un carico di rottura pari a 362 ± 7 MPa, un carico di snervamento di 336 ± 9 MPa e un modulo di Young di $67,6 \pm 1,1$ GPa [63]. I provini così fabbricati presentano una durezza Vickers HV_{0,3} di 105 [65]. Studi dimostrano come, con opportuni trattamenti termici, sia possibile incrementare le proprietà meccaniche della lega. Il grafico in figura 27 mostra come, all'aumentare della temperatura di solubilizzazione del trattamento termico, si possa riscontrare un aumento del carico di rottura del materiale che si stabilizza una volta superata la temperatura di solubilizzazione di 325 °C per 4 h [63].

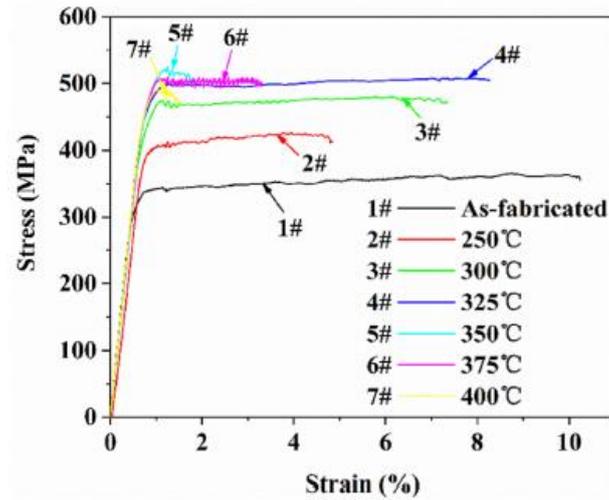


Figura 27. Prove di trazione su provini Scalmalloy sottoposti a differenti TT

Analogamente è riscontrabile osservando l'andamento della durezza in funzione della temperatura di solubilizzazione, come riportato nel grafico in figura 28.

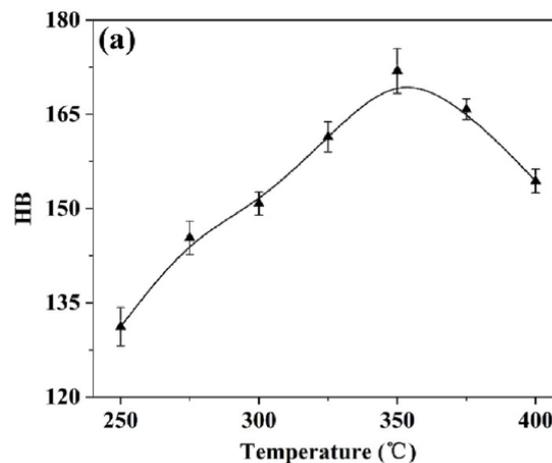


Figura 28. Durezza in funzione della $T_{solubilizzazione}$

Il decadimento delle proprietà meccaniche che si verifica superati i 400 °C è imputabile ad un eccessivo ingrossamento dei precipitati $Al_3(Sc, Zr)$ che rende la matrice di alluminio incoerente non garantendo più le proprietà meccaniche. I provini trattati raggiungono un carico di rottura di 511 ± 5 MPa, un carico di snervamento di 504 ± 7 MPa e un modulo di Young di circa $67,5 \pm 1,5$ GPa. Si consiglia dunque, al fine di incrementare le proprietà meccaniche della lega, un trattamento termico di solubilizzazione a 325 °C per 4 h.

I precipitati $Al_3(Sc,Zr)$ in provini Scalmalloy prodotti per SLM hanno 3 differenti conformazioni [66] [67]:

- Grani colonnari (circa 50 μm);

- Grani fini equiassici (circa 600 nm);
- Grani grossolani (circa 10 μm).

La disposizione e il meccanismo di precipitazione delle fasi secondarie nelle tracce di fusione vengono schematizzati in figura 29.

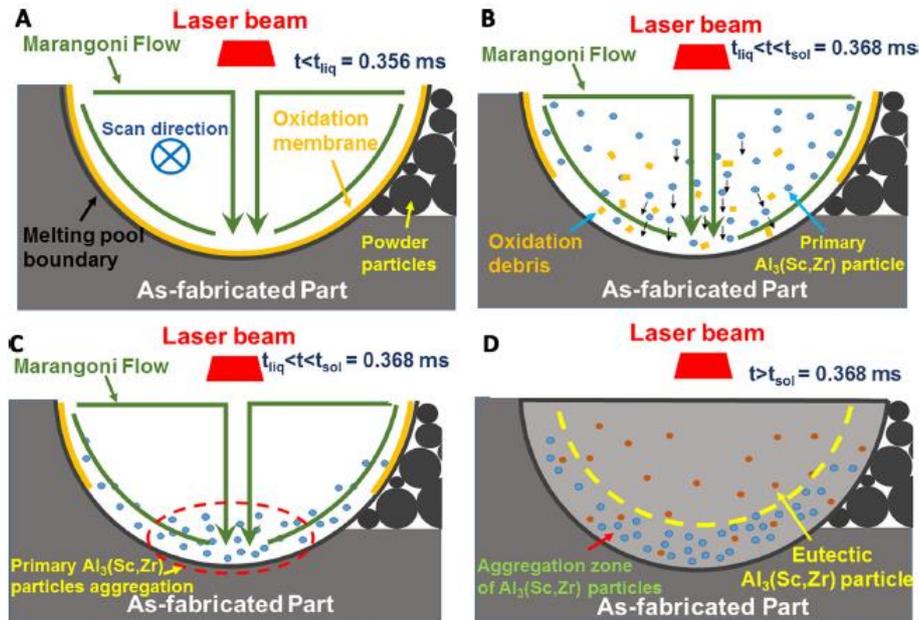


Figura 29. Meccanismo di distribuzione dei precipitati Al_3Sc [68]

La conformazione delle fasi, raggiunta in figura 29.d, è visibile anche nella seguente micrografia dove sono facilmente osservabili i differenti *melt pool* e la differente microstruttura tra la base della traccia di fusione e la parte superiore prevalentemente generata del gradiente termico in raffreddamento post-passaggio del fascio laser [62].

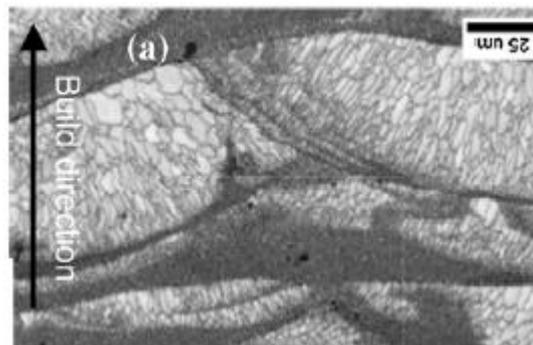


Figura 30. Micrografia provino Scalmetalloy®

3. Materiali e Metodi

3.1 Caratterizzazione della polvere

La polvere impiegata è un lotto di polvere Scalmalloy[®] prodotto da *LPW Ltd* (UK), società leader nello sviluppo e nell'approvvigionamento di polveri per Additive Manufacturing che ha ottenuto, nel novembre del 2017, l'autorizzazione da *Apworks & Airbus* per atomizzare e produrre la lega protetta da brevetto. La composizione della lega con alluminio bilanciato è riportata in tabella 5.

Tabella 5. Composizione chimica Scalmalloy[®]

	Mg	Sc	Zr	Mn	Si	Fe	Zn	Cu	Ti	V	O
Min%	4	0.6	0.2	0.3	0	0	0	0	0	0	0
Max	4.9	0.8	0.5	0.8	0.4	0.4	0.25	0.1	0.15	0.05	0.05

La figura 31 mostra un'analisi delle fasi, effettuata tramite impiego della strumentazione Panalytical *X'PERT PRO PW3040/60* a raggi X, e un'immagine SEM, ottenuta tramite strumentazione *SEM Phenom XL*[®], che mostra la morfologia della polvere prevalentemente sferica.

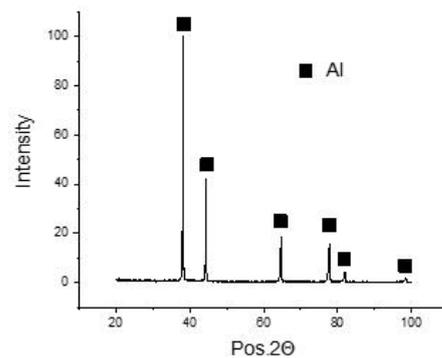
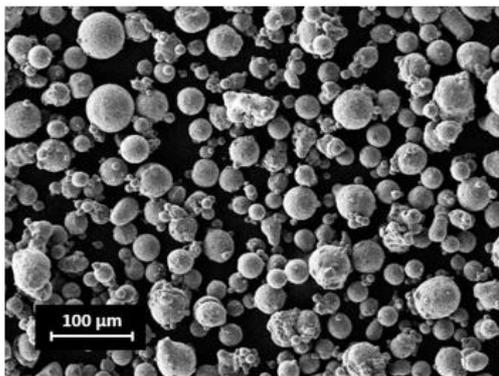


Figura 31. A sinistra un'immagine SEM - A destra un'analisi RX del campione Scalmalloy[®]

L'analisi PSD, acronimo di Particle Size Distribution, ottenuta sempre mediante microscopio a scansione elettronica e il cui grafico è riportato in figura 32, denota come il 90 % delle particelle analizzate presenti una dimensione inferiore o uguale ai 21,25 μm. Gli indici di distribuzione D_{50} e D_{10} si attestano rispettivamente a 10,5 μm e 5,3 μm.

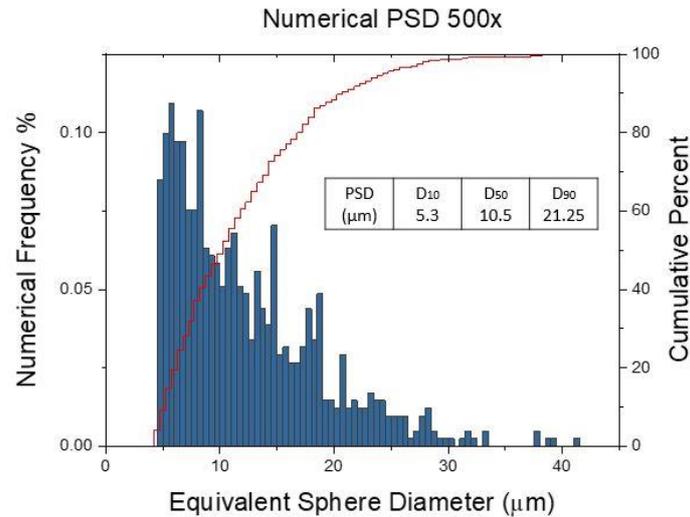


Figura 32. Particle Size Distribution su provino Scalmalloy®

Le proprietà fisiche della polvere sono invece riassunte in tabella 6. L'analisi della densità spillata/vibrata è stata ottenuta in accordo con la normativa ASTM B527-15, mentre l'analisi di flowability mediante Flowmetro Hall è stata svolta in accordo con la normativa ASTM B212-17. Si rammenta inoltre che con il termine AoR viene indicato l'angolo statico a riposo misurato in gradi.

Tabella 6. Proprietà fisiche della polvere impiegata

Densità vibrata	$1,44 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$
Densità apparente	$1,19 \pm 0,0 \text{ g/cm}^3$
AoR	$31,7^\circ$
Flowability	$111,7 \text{ s/50 g}$

3.2 Strumentazione impiegata

Di seguito si riporta un elenco delle attrezzature e dei macchinari impiegati per la produzione, la preparazione e la caratterizzazione meccanica dei provini.

Realizzazione dei provini

Le polveri di Scalmalloy® vengono sottoposte a essiccazione in forno dedicato, visibile in figura 33, per una durata di 1 ora e mezza alla temperatura di 90 °C allo scopo di eliminare l'umidità residua che può essersi formata durante lo stoccaggio della polvere. Per la realizzazione dei provini in Scalmalloy® è stata impiegata una macchina L-PBF *Concept laser® Mlab - GE additive* che presenta un volume della camera di lavoro pari a 90 x 90 x 80 mm. La sorgente termica impiegata è un laser a fibra ottica con potenza massima di 100 W.



Figura 33. A sinistra forno per essiccazione polvere, a destra *Concept laser Mlab®*

La seguente macchina è in grado di raggiungere velocità di scansione di 7 m/s con layer thickness variabili tra 10-30 µm.

A seguito della produzione dei provini sarà necessario staccare i campioni dalla piattaforma mediante elettroerosione a filo.

Preparazione provini e lucidatura

I provini sono stati tagliati mediante una troncatrice automatica *ATM® Brilliant 220* impiegando una lama circolare CERMET.



Figura 34. Troncatrice ATM® brilliant 2020

Per il taglio dell'alluminio abbiamo utilizzato un taglio orizzontale a lama ferma impostando una velocità di rotazione della lama di 1600 giri/min e una velocità di avanzamento di 0,4 mm/s. I provini sono stati troncati in maniera tale da rendere visibile la faccia sul piano XZ o XY in maniera tale da rendere visibile la microstruttura lungo la direzione di crescita.

Per la lucidatura è stata impiegata invece una lappatrice *Mecatech 233*. I provini sono stati lucidati con l'ausilio di carte abrasive di grammatura 400, 800, 1200, 2500, 4000, 6000, panni con pasta diamantata 3 μm e con silice colloidale da 0,25 μm diluita con acqua distillata in rapporto 2:1. Durante l'utilizzo delle carte abrasive è stato attivato un flusso d'acqua continuo sulla superficie del piatto girevole settando la velocità a 250 giri/min. La velocità è stata ridotta a 200 giri/min durante l'impiego della pasta diamantata e della silice al fine di evitare rigature indesiderate sulla superficie a specchio del provino.



Figura 35. Macchinario per lucidatura Mecatech 233

Post lucidatura, in particolare per effettuare analisi al FESEM, alcuni campioni sono stati sottoposti ad attacco acido mediante soluzione Keller ottenuta con 95 ml di acqua distillata, 2,5 ml di acido nitrico, 1,5 ml di acido cloridrico e 1 ml di acido fluoridrico. Il tempo di attacco varia dagli 8 ai 12 secondi a seconda del trattamento termico a cui il campione è stato sottoposto.

Analisi Porosità

L'analisi delle porosità viene eseguita tramite strumentazione per misurazione della densità tramite prova di Archimede simile a quella riportata in figura 36.



Figura 36. Strumentazione per prova di Archimede

La strumentazione consta in una bilancia di precisione su cui viene installato un apposito supporto di metallo che consente la misurazione del peso del provino immerso in acqua distillata dentro il baker e fuori dall'acqua sul piatto di misurazione posto sulla sommità del supporto. Il calcolo del valore di porosità è affidato ad un foglio di calcolo Excel su cui sono implementate le formule per il calcolo della porosità percentuale in riferimento alla densità dichiarata dalla azienda produttrice della lega.

L'acquisizione delle micrografie per la valutazione della porosità tramite analisi d'immagine invece è stata eseguita mediante microscopio ottico Leica ® e microscopio ottico digitale Dyno – Lite ® e software di acquisizione Dyno-capture 2.0 .

Micrografie

Al fine di analizzare gli effetti del trattamento termico sulla microstruttura sono state eseguite alcune micrografie mediante l'impiego del microscopio FESEM (*Field Emission Scanning Microscopy*) Zeiss® Supra 40.



Figura 37. FESEM Zeiss® Supra 40

Trattamento termico

Per eseguire il trattamento termico è stata impiegata una fornace a tubo ceramico quality C799 Nabertherm® RHTC 80-710/15 in grado di raggiungere una temperatura massima di trattamento di 1500 °C con potenza massima di riscaldamento di 1,7 kW.

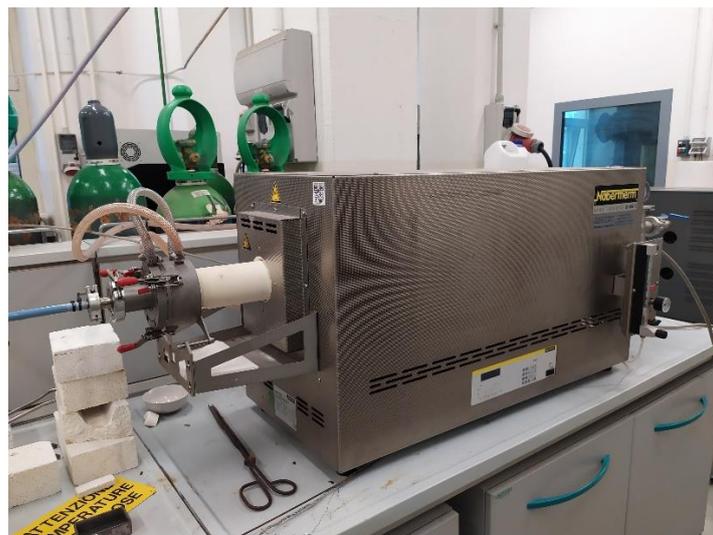


Figura 38. Fornace a tubo Nabertherm®

Il seguente forno è in grado di sviluppare una velocità massima di riscaldamento di 10 °C/min. I dettagli del trattamento termico eseguito verranno discussi nei capitoli successivi.

Analisi DSC

Per l'esecuzione delle analisi DSC è stato utilizzato un macchinario Netzsch ® Polyma DSC 214.



Figura 39. Netzsch ® Polyma DSC 214

Analisi XRD

La strumentazione impiegata per l'analisi XRD (diffrattometria a raggi X) è un macchinario *Panalytical X'pert PRO PW 3040/60* che presenta una sorgente raggi X in tubo ceramico con potenza di picco pari a 3000 W. Presenta un goniometro orizzontale a scansione impiegabile in un range di angolazione 2θ compreso tra -40° e 160° . La strumentazione è opportunamente collegata ad un terminale che consente la visualizzazione e il salvataggio delle analisi eseguite.



Figura 40. Panalytical X'PERT PRO PW 3040/60

Durezza

La strumentazione impiegata per la valutazione della durezza è un microhardness Vickers tester VMHT che esegue la procedura di misurazione secondo gli standards ASTM E-384/EN ISO 6507/EN ISO 4545. La velocità di approccio dell'indentatore è invece regolabile in un range variabile tra 25 e 60 $\mu\text{m/s}$.

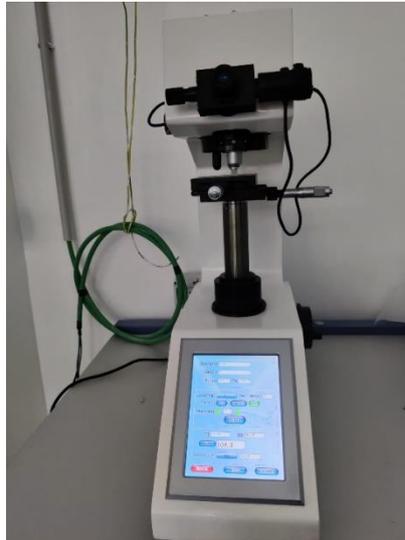


Figura 41. Microhardness tester VMHT

IMCE

Per la valutazione del modulo di Young è stata utilizzata una strumentazione *IMCE Grindosonic* con software *RFDA-MF*. Lo strumento è composto da un telaio con fili di nylon che fungono da supporto per il provino e un microfono opportunamente collegato ad un computer sul quale è installato il software di elaborazione del segnale. Al fine di ottenere un input ottimale per il microfono, il provino viene sollecitato con un martelletto flessibile polimerico sulla cui sommità è installata una piccola sfera d'acciaio.



Figura 42. strumentazione IMCE per valutazione modulo elastico

3.3 Prove

Analisi di porosità

L'analisi di porosità mediante prova di Archimede calcola il valore di densità mediante la misurazione del peso del campione in tre differenti condizioni e compara il valore di densità ottenuto con il valore di densità teorica dichiarata dal produttore della lega. La differenza tra i due valori di densità restituisce il valore di porosità percentuale. Il campione viene tagliato di una dimensione tale da consentirne una misurazione agevole all'interno della bilancia e viene opportunamente lucidato con carte da lucidatura fino a grammatura #800 su tutte le facce. Si procede dunque alla misurazione del peso del campione in tre condizioni: asciutte, con il provino immerso completamente nell'acqua distillata e con il provino "wet", ovvero leggermente asciugato tramite rapida asciugatura mediante carta assorbente su tutte le facce. La prova in condizione "wet" serve a rivelare le porosità superficiali che rimarrebbero trascurate dalla sola valutazione del peso in condizione asciutta e completamente immersa. Si eseguono 3 misurazioni per ogni condizione su tutti i campioni e si calcola il valore di porosità percentuale del campione. Per questo motivo a tale prova viene affiancata la valutazione della densità tramite elaborazione di micrografie ottiche acquisite al microscopio. Il metodo di valutazione delle porosità all'ottico si basa sull'analisi dell'immagine della superficie del campione. La scala di grigi della micrografia rivela nelle zone più scure porzioni del campione a minor densità. Per ogni set di parametri sono state acquisite dieci micrografie, al fine di avere un numero di immagini statisticamente rappresentativo dell'intera superficie del campione. Un esempio di tali immagini è riportato in figura 43.

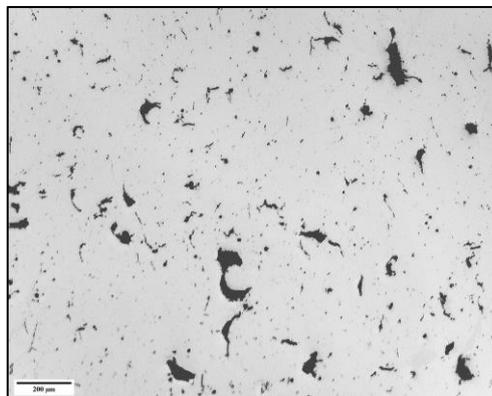


Figura 43. Acquisizione di una micrografia al microscopio ottico per analisi delle porosità

Le immagini vengono poi opportunamente editate tramite software *Fiji ImageJ*® per mettere in risalto le porosità ed eliminare ombreggiature e eventuali difetti indesiderati che potrebbero compromettere i risultati dell'analisi. Dopo opportuna correzione grafica viene definito e impostato un valore di Threshold per ogni immagine che trasforma la micrografia in un file di tipo binario con estensione .tif, come mostrato in figura 44.

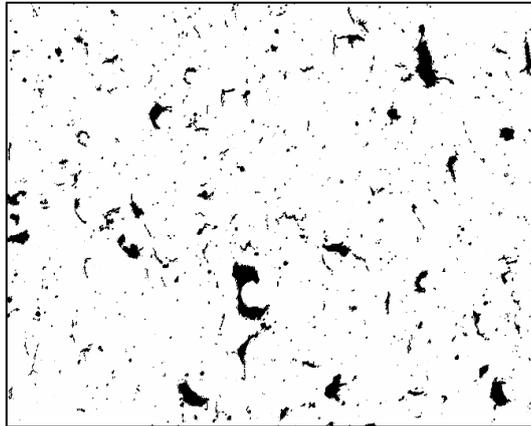


Figura 44. Immagine editata con threshold applicata

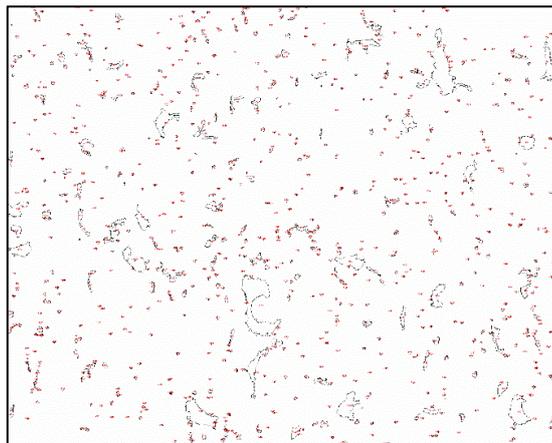


Figura 45. Micrografia elaborata e indicizzata per l'analisi

Il software restituisce il valore di porosità percentuale per ogni immagine calcolando la somma delle aree nere (in termini di pixel) e ponendola in relazione con l'area totale della superficie catturata in micrografia. Il valore di porosità del campione viene quindi calcolato come media dei valori calcolati per ognuna delle dieci acquisizioni.



XRD - X Ray diffraction

La diffrazione a raggi X, comunemente conosciuta con l'acronimo derivante dalla dicitura inglese XRD, è un'analisi non distruttiva che fornisce informazioni sulla composizione chimica e sulla struttura cristallografica di materiali cristallini. La tecnica si basa sull'analisi dell'interferenza costruttiva di raggi X monocromatici che impattano su un campione di materiale cristallino posizionato su un apposito supporto. Per produrre un'onda monocromatica occorre generare raggi X tramite tubo a raggi catodici e filtrarli opportunamente. La diffrazione a raggi X si basa sulla legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \vartheta$$

La produzione di onde costruttive si verifica qualora venga soddisfatta tale equazione. I raggi X monocromatici vengono dunque concentrati e diretti verso un campione che verrà scansionato seguendo una traiettoria semicircolare ad intervallo di 2ϑ . Le onde riflesse vengono rilevate da un detector e analizzate tramite software computazionale. L'analisi di diffrazione a raggi X è di tipo comparativo. Il pattern ottenuto viene infatti comparato con i picchi caratteristici delle principali fasi disponibili a libreria all'interno del software. L'analisi restituisce una serie di fasi compatibili con il pattern ottenuto dalla scansione del provino mostrando inoltre il livello di attendibilità della fase rilevata.

DSC - Differential Scanning Calorimetry

La calorimetria differenziale a scansione, denominata DSC, è una tecnica di analisi termica utilizzabile per misurare temperatura e flussi di calore associati alle transizioni di fase che avvengono in un campione, le entalpie di fusione e le cinetiche di cristallizzazione di un determinato materiale. Le seguenti informazioni vengono ricavate effettuando cicli di riscaldamento e raffreddamento controllato sul materiale. La seguente tecnologia in particolare si basa sulla misura della differenza di flusso termico tra un campione in esame e uno di riferimento.

La macchina viene preparata inserendo nell'alloggiamento due crogioli uguali scelti in modo tale da poter resistere alle elevate temperature in gioco durante la prova senza interagire con il campione in esame. Uno dei due crogioli rimane vuoto al fine di effettuare la misura differenziale. La macchina viene chiusa e, una volta impostato il programma termico, all'interno viene creata un'atmosfera controllata a flusso costante e continuo di Azoto. Durante la prova inoltre, una serie di termocoppie registra e elabora i dati di temperatura e

li invia ad un apposito software che genera l'output finale che prende il nome di Termogramma. Il termogramma che si ottiene presenta sulle ascisse la temperatura o il tempo (a seconda dell'output impostato) e sull'asse delle ordinate il flusso di calore, come mostrato in figura 46.

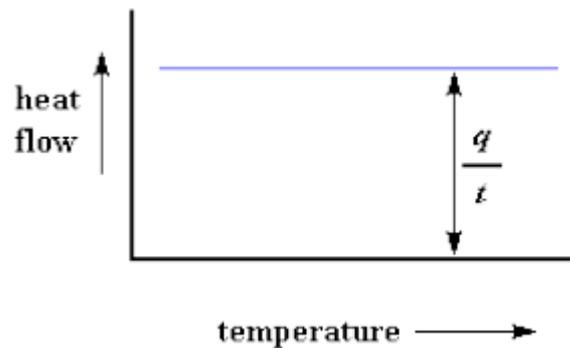


Figura 46. Termogramma DSC semplificato

La modalità Endo-up, adatta al processo endotermico di fusione, genererà un picco nel termogramma rivolto verso l'alto che corrisponde all'aumento del flusso di calore in quanto, ad una determinata temperatura, l'agitazione molecolare è tale da vincere le forze di coesione nei cristalli che, scindendosi, assorbono calore. Nei fenomeni esotermici di cristallizzazione il picco sarà invece rivolto verso il basso che corrisponde ad una diminuzione del flusso di calore [69]. I due principali termogrammi semplificati sono schematizzati in figura 47.

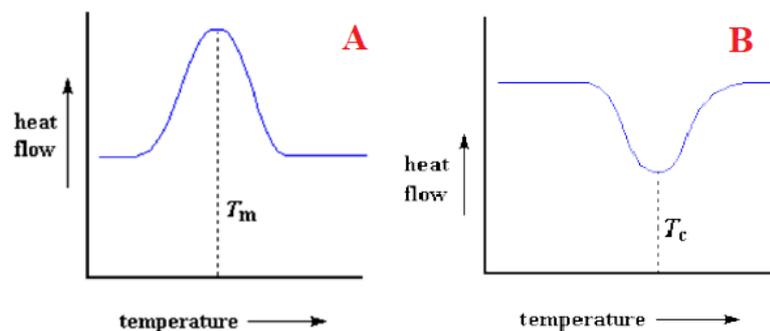


Figura 47. Modalità di impiego: A) Endo-Up B) Endo-Down

Inoltre, l'area sottesa al grafico rappresenta la quantità di calore assorbita o ceduta in un determinato intervallo di temperatura considerato (ΔH) [70]. In particolari condizioni operative è possibile valutare le trasformazioni di fase in piccoli campioni [71]. È utile inoltre, per completezza della trattazione definire una differenza sostanziale tra due tipologie di DSC. In primis esiste l'analisi DSC classica che consente di calcolare, a partire dall'analisi



del termogramma, l'entalpia specifica di fusione del campione analizzato in J/g. Esiste poi un'altra tipologia di calorimetria a scansione chiamata FDSC (*flash differential scanning calorimetry*) che consente invece di ricavare il valore di entalpia di fusione H_{fusion} in J.

L'analisi DSC è ampiamente utilizzata nello studio di leghe non ferrose con rafforzamento di seconde fasi, specialmente per le leghe a base alluminio, magnesio e titanio [72] [73]. Il segnale DSC può fornire inoltre informazioni importanti sulla cinetica di cristallizzazione, in particolare sulle trasformazioni delle fasi e sulla loro precipitazione e dissoluzione in un materiale durante un ciclo specifico di riscaldamento e raffreddamento [74]. In particolare, i termogrammi risultanti dall'analisi DSC devono essere confrontati con risultati computazionali di simulazione equilibrio termodinamico ottenuti tramite software commerciali (*Thermo-Calc, Stockholm, Sweden* ®) in maniera tale da rendere possibile l'interpretazione delle reazioni di precipitazione.

Rispetto alla classica valutazione microstrutturale al microscopio, l'analisi DSC impiegata per l'investigazione delle seconde fasi presenta i seguenti vantaggi:

- È uno strumento rapido per la valutazione della temperatura di inizio e di fine trasformazione, con elevata precisione, di una determinata fase.
- L'energia assorbita, tipica del picco endotermico, e l'energia rilasciata, tipica del picco esotermico, sono direttamente correlata con la frazione volume della fase precipitata [73] [74].

L'analisi delle seconde fasi deve dunque essere posta in correlazione all'equilibrio termodinamico degli elementi di lega impiegati.

Il provino per la prova DSC non necessita di una particolare preparazione e deve essere solamente tagliato al fine di riuscire ad entrare nel crogiolo che presenta una altezza di 8 mm e un diametro di 4 mm. Il ciclo termico impiegato consta di due rampe di riscaldamento da 25 °C a 540 °C con velocità di riscaldamento pari a 25 °C/min.

Durezza

Le prove di durezza vengono svolte analizzando l'impronta lasciata dal penetratore sulla superficie del provino opportunamente preparato e lucidato fino a grammatura #4000.

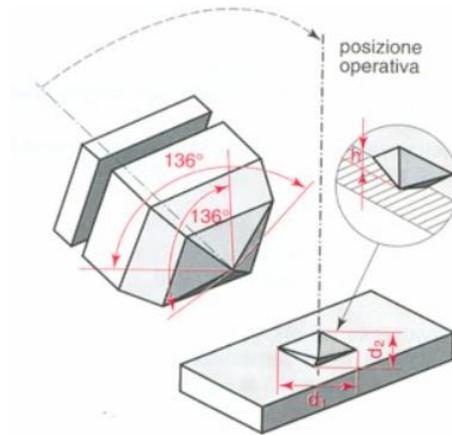


Figura 48. Rappresentazione indentatore piramidale Vickers e dimensioni caratteristiche dell'impronta

Il carico applicato per l'analisi dei campioni è pari a 0,1 kg con un tempo di permanenze del penetratore sulla superficie settato a 15 s. In figura 49 è riportata un'immagine dell'orma lasciata dal penetratore su un campione *Scalmalloy*® oggetto di questo studio.

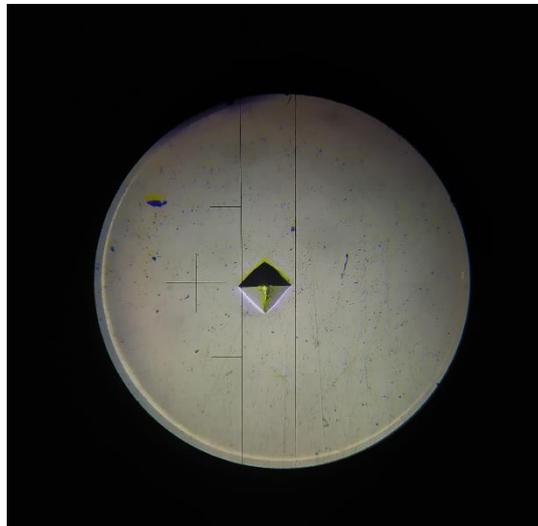


Figura 49. Impronta del penetratore Vickers su provino *Scalmalloy*®

Il microscopio incorporato analizza le dimensioni delle due diagonali dell'impronta tramite ingrandimento a 40x e, una volta calcolata la media, restituisce il valore della durezza in punti Vickers. La formula seguente, impiegata dallo strumento e regolamentata da

normativa, consente di valutare il valore della durezza ricavati i valori medi della diagonale e definito il carico applicato.

$$HV = \frac{2L \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} = 1,854 \frac{L}{d^2}$$

Dove con L e d si intendono rispettivamente il carico applicato e la media delle due diagonali. Il valore di durezza finale viene calcolato come media di 10 misurazioni campionate a distanza uniforme dal bordo rispettando un interasse minimo tra impronte successive di almeno 5 volte la dimensione del penetratore.

IMCE-Grindosonic ®

La tecnica di misurazione per eccitazione ad impulso consente di misurare la frequenza di risonanza del campione e, tramite l'elaborazione di un software RFDA (*Resonant Frequency and Damping Analysis*), consente di calcolare il modulo elastico di un materiale. Il provino deve essere accuratamente preparato rimuovendo la pelle esterna mediante l'uso della lappatrice fino ad una granulometria #400. Le dimensioni del provino sono definite dalla normativa ASTM E 1876 che richiede un rapporto tra la dimensione massima e la dimensione minima del campione compreso tra 14 e 25. Per ottenere la misura il campione viene appoggiato sui due fili di supporto in punti specifici chiamati punti nodali che vengono opportunamente calcolati dal software inserendo le dimensioni, misurate tramite calibro digitale, e il peso del provino.

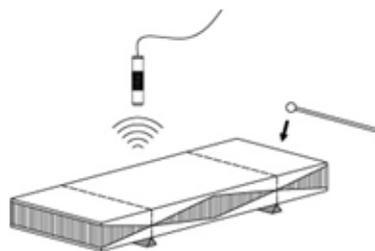


Figura 50. Rappresentazione schematica del posizionamento campione per prove IMCE

Si procede dunque ad eccitare il campione con un martelletto metallico nel punto a frequenza massima (Anti-nodo). Il segnale nel dominio delle frequenze viene registrato da un microfono, con un tempo di campionamento di due secondi, e inviato al software RFDA. Il pacchetto software impiega una trasformazione di Fourier per convertire la misurazione

dell'impulso nel dominio delle frequenze in un segnale analogo calcolato nel dominio nel tempo. Tramite opportune iterazioni viene calcolata la frequenza flessionale del provino con elevata accuratezza. In figura 51 viene rappresentata una schermata esemplificativa di una misurazione eseguita tramite software IMCE-RFDA. Il segnale nel dominio delle frequenze, nel grafico in alto a sinistra, viene trasformato in un segnale analogo nel dominio del tempo. Al fine di ottenere un campionamento corretto della misura è utile verificare che, nel grafico del segnale trasformato tramite Fourier, sia presente un solo picco. La presenza di un solo picco verifica l'ottimalità della misura effettuata e consente al software di restituire un valore univoco di frequenza propria.

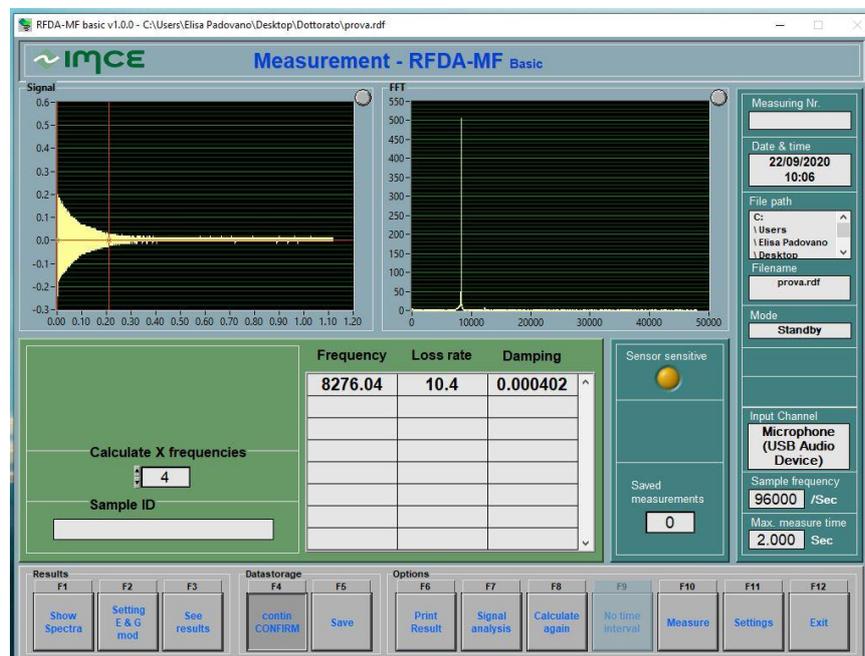


Figura 51. Schermata tipo del Software RFDA per la valutazione del modulo di Young

Ottenuto il valore di frequenza propria del provino è necessario calcolare il valore del modulo di Young tramite la seguente formula definita dalle normative ASTM E 1876/ISO 12680-1/ENV 843-2:

$$E = 0,9465 \left(\frac{m \cdot f_f^2}{w} \right) \left(\frac{l^3}{t^3} \right) T$$

Dove con f_f , m , l , w , t si intendono rispettivamente la frequenza propria, la massa, la lunghezza, la profondità e lo spessore del campione. Il termine T indica invece un coefficiente di correzione impostato automaticamente dal software. La misura del modulo elastico viene calcolata come media di 5 campionamenti successivi nelle stesse condizioni ambientali.

4. Realizzazione provini ad alto *ved*

Studi pregressi del Politecnico di Torino svolti in collaborazione con il Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia DISAT hanno analizzato l'influenza della variazione dei parametri di processo sulla densità finale dei provini prodotti ad alto *ved*. In particolare, è stato prodotto un job impiegando un layer thickness di 0,010 mm, mantenendo una potenza impostata a 95 W e un *ved* costante su tutti i campioni pari a 300 J/mm³. La strategia di scansione impiegata è a raster unidirezionale con una rotazione della direzione di scansione tra layer successivi pari a 67°, come mostrato in figura 52, al fine di ottenere caratteristiche anisotrope nel campione finale.

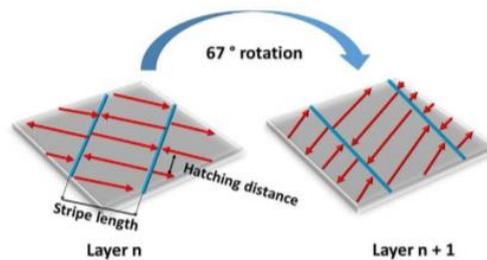


Figura 52. Rappresentazione della scanning strategy impiegata per la realizzazione dei campioni

L'obiettivo principale era quello di ottenere una densità superiore al 99,5 %. I parametri variati sulla piattaforma invece sono l'hatch distance e la velocità di scansione. I parametri sono riassunti in tabella 7.

Tabella 7. Parametri Job 7

JOB PROVA ALTO VED

<i>Parametri fissi</i>	
Layer thickness	0,010 mm
Power	95 W
<i>ved</i>	300 J/mm ³
<i>Parametri variati</i>	
Scan speed	Variabile
Hatch distance	Variabile

La valutazione delle porosità è stata effettuata tramite prova di Archimede e valutazione al microscopio ottico, i risultati sono riassunti nel grafico in figura 53.

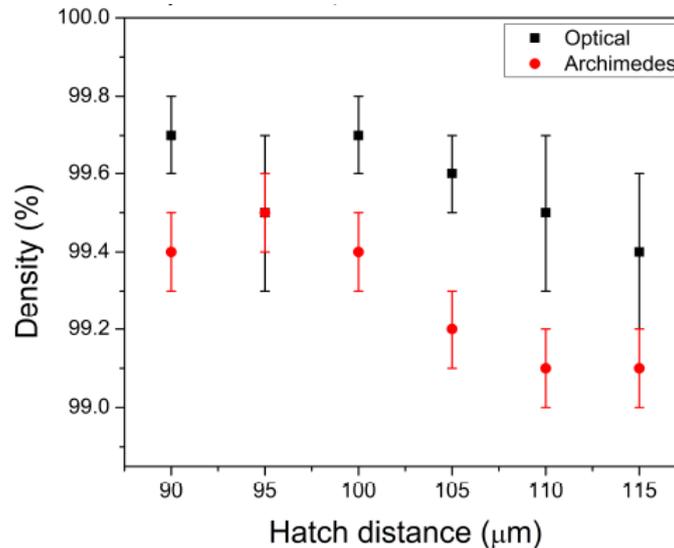


Figura 53. Valutazione densità Job 7 con metodo di Archimede e microscopio ottico

Il grafico mostra l'andamento della densità in funzione della variabilità del parametro hatch distance nel range compreso tra 90 e 115 μm . È possibile osservare come, al diminuire del valore di hatch distance, si verifichi un aumento generalizzato della densità percentuale. Questo è causato dal fatto che tracce di scansione laser più ravvicinate portino ad una migliore fusione del letto di polvere con una conseguente diminuzione della porosità residua.

I valori di hatch distance che garantiscono il più alto valore di densità percentuale sono 90 μm e 100 μm . Per questi due valori di hatch distance si raggiunge un livello di densità percentuale pari al 99,7 % misurata al microscopio ottico.

Questi due valori non garantiscono però una velocità di costruzione del componente adeguata e compatibile con un processo industriale; a tal proposito si è preferito optare per un valore di hatch distance pari a 105 μm . In tal maniera si riesce comunque a garantire un valore di densità percentuale di circa 99,6 % rendendo il processo più rapido e industrialmente sostenibile. In definitiva i parametri scelti per la produzione del Job da caratterizzare meccanicamente sono riassunti in tabella 8.

Tabella 8. Parametri Job definitivo alto ved

JOB ALTO VED

<i>Parametri fissi</i>	
Layer thickness	0,010 mm
Power	95 W
<i>ved</i>	300 J/mm ³
Scan speed	302 mm/s
Hatch distance	105 μm

In Figura 54 è riportata una micrografia al microscopio ottico del provino *Scalmalloy*® prodotto ad alto *ved*.

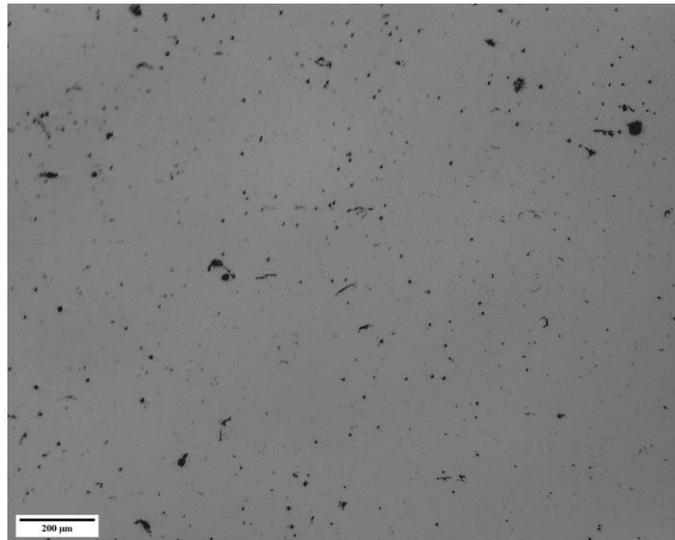


Figura 54. Superficie campione prodotto ad alto ved



5. Realizzazione provini a basso *ved*

Al fine di aumentare ulteriormente la compatibilità del processo con il panorama industriale è stato deciso di ricercare valori di *ved* più bassi a parità di potenza impiegata, il che si ripercuote su velocità di scansione superiori e su tempi di elaborazione del Job inferiori. Mantenendo costanti la potenza laser e il valore di layer thickness abbiamo deciso di spostarci a valori più alti e più bassi di hatch distance rispetto a quelli impiegati nel Job ad alto *ved*. Il Job con hatch distance 115 μm è stato effettuato secondo i parametri riassunti in tabella 9.

Tabella 9. Parametri Job 0 a basso *ved*

JOB 0

<i>Parametri fissi</i>	
Layer thickness	0,010 mm
Power	95 W
Hatch distance	115 μm
<i>Parametri variati</i>	
Scan speed	Variabile
<i>ved</i>	Variabile

Sono stati prodotti 10 differenti campioni con *ved* variabile da 75 J/mm^3 e 300 J/mm^3 in steps costanti di 25 J/mm^3 e velocità di scansione calcolate di conseguenza. La scelta di procedere a passo costante incrementando il *ved* è stata fatta prevalentemente per riuscire a ricoprire un'elevata variabilità di combinazioni da analizzare. I parametri dei singoli campioni sono riassunti in tabella 10.

Tabella 10. Campioni Scalmalloy® prodotti in Job 0

Campione	P [W]	v [mm/s]	Hatch [mm]	t [mm]	ved [J/mm ³]
1	95	1101	0,115	0,01	75
2	95	826	0,115	0,01	100
3	95	661	0,115	0,01	125
4	95	551	0,115	0,01	150
5	95	472	0,115	0,01	175
6	95	413	0,115	0,01	200
7	95	367	0,115	0,01	225
8	95	330	0,115	0,01	250
9	95	300	0,115	0,01	275
10	95	275	0,115	0,01	300

Sui campioni è stata eseguita una valutazione della porosità residua tramite prova di Archimede e analisi al microscopio ottico i cui valori sono riportati nel grafico illustrato in figura 55.

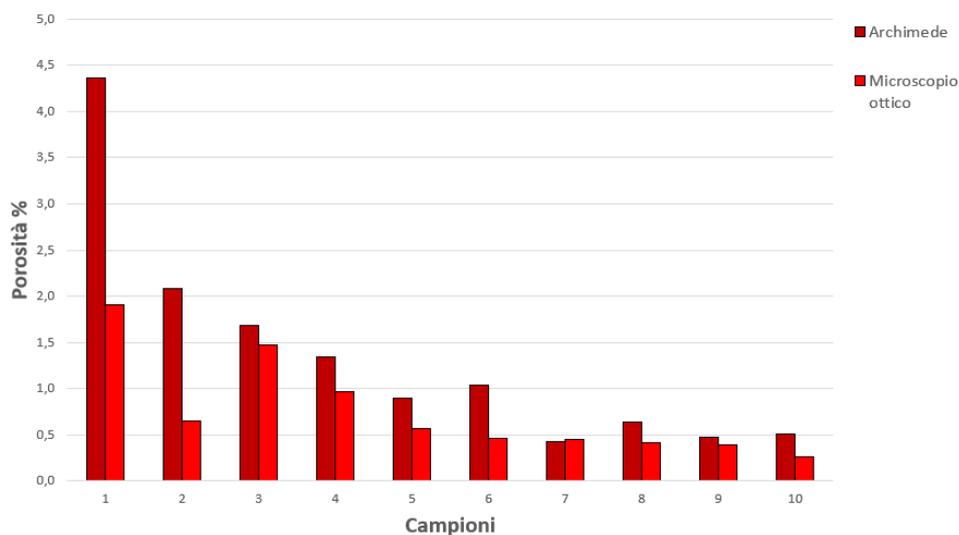


Figura 55. Analisi porosità residua Job 0

È utile osservare come, all'aumentare del *ved* e dunque della quantità di energia irradiata sul letto di polvere, il campione aumenti la sua densità percentuale fino ad arrivare a livelli di porosità residua inferiori allo 0,5 %. L'andamento della porosità percentuale valutata con l'ausilio del microscopio ottico risulta presentare un andamento con trend decrescente. È possibile osservare come il campione n° 2 presenti un valore anomalo della porosità calcolata al microscopio ottico. Il trend decrescente viene però confermato dall'analisi di Archimede.



I campioni più interessanti dal punto di vista del livello di densità raggiunto sono rispettivamente i campioni compresi tra il n°5 e il n° 9. Il campione numero 10 viene trascurato perché prodotto con *ved* pari a 300 J/mm^3 , valore impiegato nel Job ad alto *ved*. I livelli di *ved* impiegati risultano però essere ancora troppo elevati. A tal proposito si decide di procedere alla realizzazione dei Job 1 e 2 che impiegano livelli di *ved* notevolmente più contenuti e utilizzano valori di hatch distance differenti rispetto al Job 0. Il valore utilizzato finora risulta infatti essere troppo elevato e la distanza maggiore tra due fusioni selettive del laser potrebbe essere una delle cause principali della non corretta densificazione del materiale.

I valori di hatch distance utilizzati nei Job 1 e 2 sono $90 \mu\text{m}$ e $105 \mu\text{m}$, rispettivamente il valore che restituiva il maggior livello di densità nei campioni ad alto *ved* e quello impiegato nel Job definitivo ad alto *ved* per la caratterizzazione meccanica. I Job 1 e 2 presentano una variabilità del *ved* da 75 J/mm^3 a 200 J/mm^3 . Ogni Job ha previsto la realizzazione di 12 campioni, 6 a hatch distance $90 \mu\text{m}$ e 6 a $105 \mu\text{m}$, variandone il *ved* nel campo precedentemente descritto e cambiando la disposizione sulla piattaforma al fine di valutare uno studio di replicabilità posizionale. Infatti, il differente posizionamento sulla piattaforma può influire sulla corretta densificazione del materiale per molteplici fattori. I parametri di processo impiegati nei Job sono riassunti in tabella 11.

Tabella 11. Parametri Job 1 e 2

JOB 1					
Campione	P [W]	v [mm/s]	Hatch [mm]	t [mm]	ved [J/mm³]
1	95	1407,41	0,09	0,01	75
2	95	1055,56	0,09	0,01	100
3	95	844,44	0,09	0,01	125
4	95	703,70	0,09	0,01	150
5	95	603,17	0,09	0,01	175
6	95	527,78	0,09	0,01	200
7	95	1206,35	0,105	0,01	75
8	95	904,76	0,105	0,01	100
9	95	723,81	0,105	0,01	125
10	95	603,17	0,105	0,01	150
11	95	517,01	0,105	0,01	175
12	95	452,38	0,105	0,01	200
JOB 2					
Campione	P [W]	v [mm/s]	Hatch [mm]	t [mm]	ved [J/mm³]
1	95	1206,35	0,105	0,01	75
2	95	904,76	0,105	0,01	100
3	95	723,81	0,105	0,01	125
4	95	603,17	0,105	0,01	150
5	95	517,01	0,105	0,01	175
6	95	452,38	0,105	0,01	200
7	95	1407,41	0,09	0,01	75
8	95	1055,56	0,09	0,01	100
9	95	844,44	0,09	0,01	125
10	95	703,70	0,09	0,01	150
11	95	603,17	0,09	0,01	175
12	95	527,78	0,09	0,01	200

Il differente posizionamento può comportare infatti una leggera variazione dello spessore di strato che, in un processo accurato come quello in esame, può influire sulla densificazione del materiale. La disposizione dei campioni sulla piattaforma è rappresentata schematicamente in figura 56.

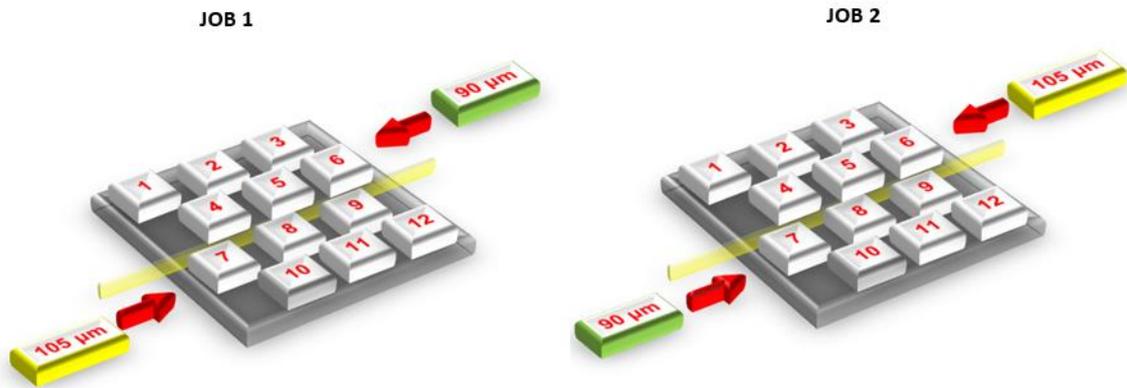


Figura 56. Studio posizionale Job 1 e 2

Nella fotografia in figura 57 è possibile osservare il processo di fusione selettiva del letto di polvere durante la produzione dei Job a basso *ved.*

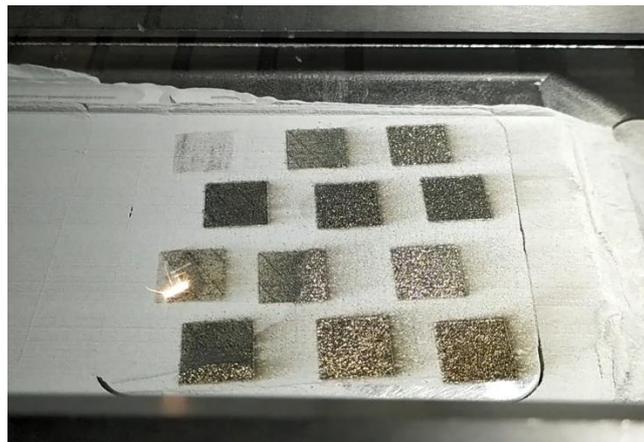


Figura 57. Produzione dei campioni Job 2

Durante l'esecuzione del Job 2 inoltre si è verificata una delaminazione del provino numero 7 con una conseguente perdita del campione, come riportato in figura 58 a sinistra. Un'attenta analisi dei campioni posizionati nella zona sinistra della piattaforma ha fatto riscontrare una generale delaminazione dei primi layer di quasi tutti i provini. Un ingrandimento di questi campioni è osservabile in figura 58 a destra.

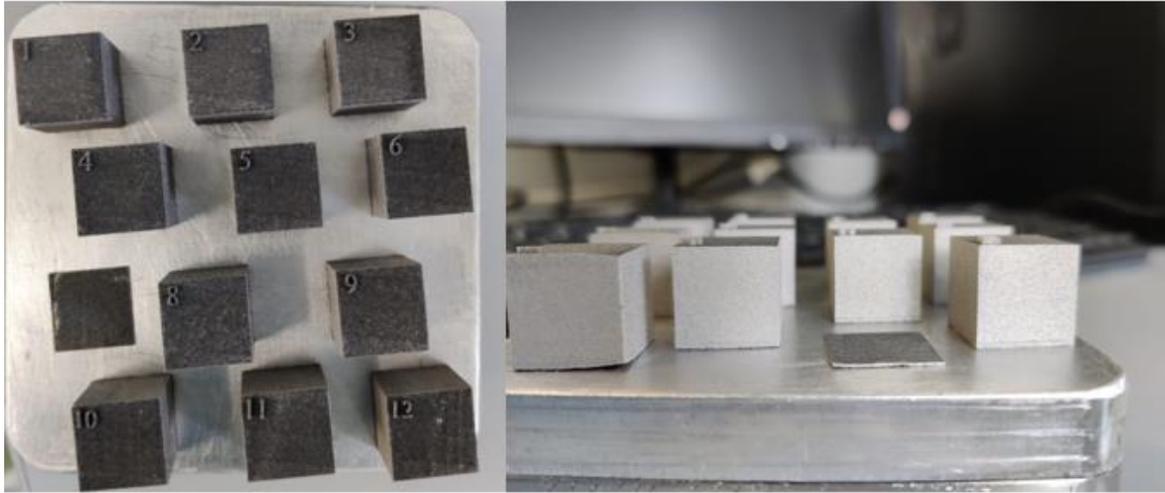


Figura 58. Particolare del fenomeno di delaminazione dei campioni Job 2

Questo fenomeno è prevalentemente da imputare al non corretto posizionamento della piattaforma, difficilmente allineabile sulla macchina impiegata per la produzione dei campioni. Il layer thickness non era dunque omogeneo sulla superficie, risultando di spessore maggiore sulla zona sinistra della piattaforma e quindi, di conseguenza, più difficile da fondere selettivamente.

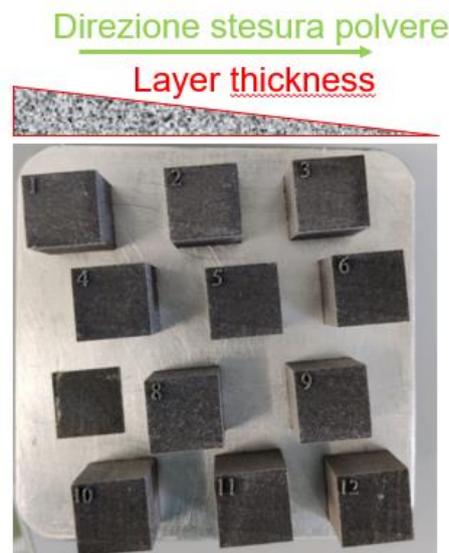


Figura 59. Rappresentazione schematica della stesura disomogenea della polvere

I provini così prodotti vengono opportunamente tagliati e preparati per essere analizzati tramite prova di Archimede. I grafici sottostanti riportano i risultati espressi in porosità percentuale residua in funzione del *ved* e dell'hatch distance impiegato. È possibile notare come, impiegando densità di energia troppo basse, la porosità residua si attesti tra il 4 % e il 4,5 % e decresca all'aumentare del *ved* fino a valori inferiori allo 0,5 %.

In figura 60 sono mostrati i risultati del Job 1 e in figura 61 quelli del Job 2.

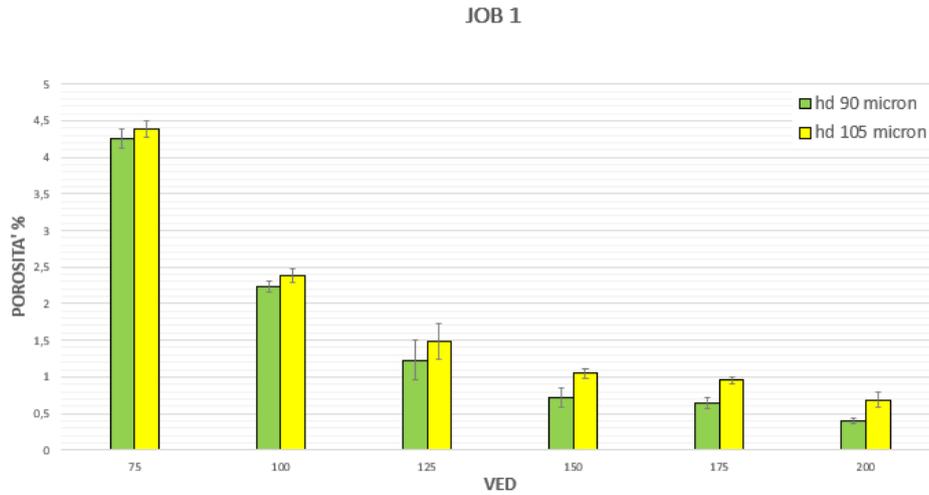


Figura 60. Porosità percentuale Job 1 a basso ved

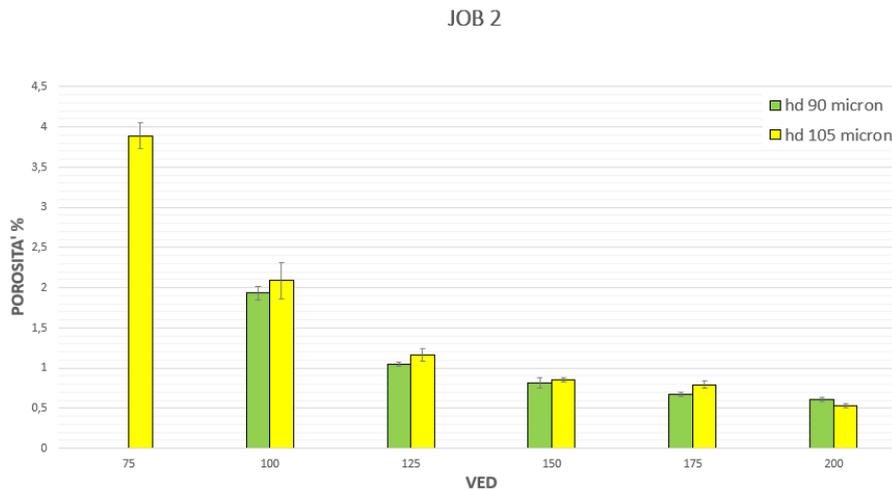


Figura 61. Porosità percentuale Job 2 a basso ved

È possibile osservare come i valori di porosità dei campioni ad hatch distance pari a 105 μm siano, a parità di *ved*, leggermente più alti rispetto ai campioni prodotti con un hatch distance inferiore. Viene inoltre confermato il trend di diminuzione della porosità all'aumentare del *ved* impiegato. Tuttavia è possibile raggiungere una buona densificazione del materiale, superando il 99 % di densità percentuale, impiegando un *ved* di 150 J/mm^3 che corrisponde alla metà del valore di energia volumetrica impiegata nella produzione del Job definitivo per i campioni ad alto *ved*.

È utile anche analizzare i valori di porosità residua in funzione dei *ved* e confrontando i due Job eseguiti al fine di valutare l'influenza, sulla densità finale del campione, della posizione

sulla piattaforma di stampa. Nonostante i problemi di delaminazione riscontrati, i grafici in figura 62 e 63 mostrano come, a parità di parametri di processo impiegati, il valore di porosità cambi leggermente e che quindi si possa avere una buona replicabilità del processo. Per questa ragione si è deciso di incentrare lo studio sui campioni prodotti nel Job 1.

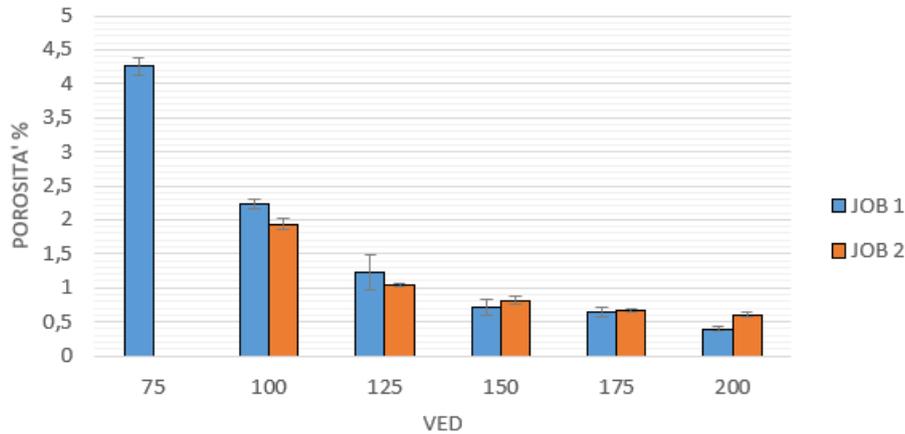


Figura 62. Porosità percentuale con hatch distance 90 μm

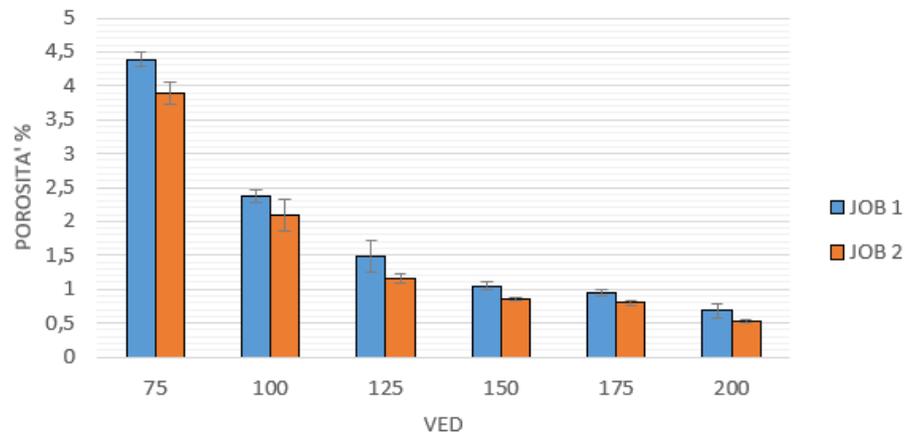


Figura 63. Porosità percentuale con hatch distance 105 μm

Nella fattispecie, i valori di *ved* più interessanti per quanto riguarda il livello di densificazione raggiunto sono compresi nel range tra 125 J/mm^3 e 175 J/mm^3 . Su questi campioni, considerando i due differenti hatch distance impiegati, è stata effettuata un'analisi delle porosità tramite microscopio ottico

Gli andamenti delle porosità al microscopio ottico confrontate con le porosità calcolate con prova di Archimede sono illustrati nei grafici riportati in figura 64 e 65.

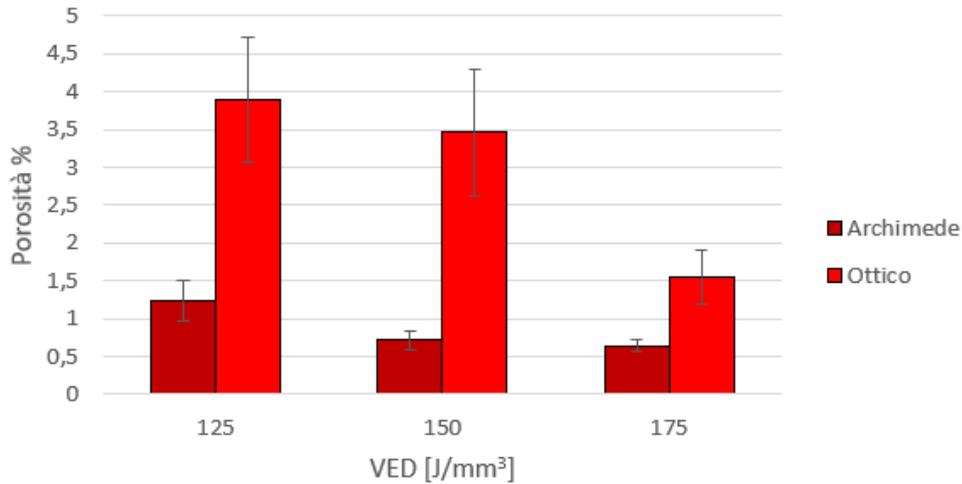


Figura 64. Confronto porosità all'ottico e con prova di Archimede per provini con hatch distance 90 μm

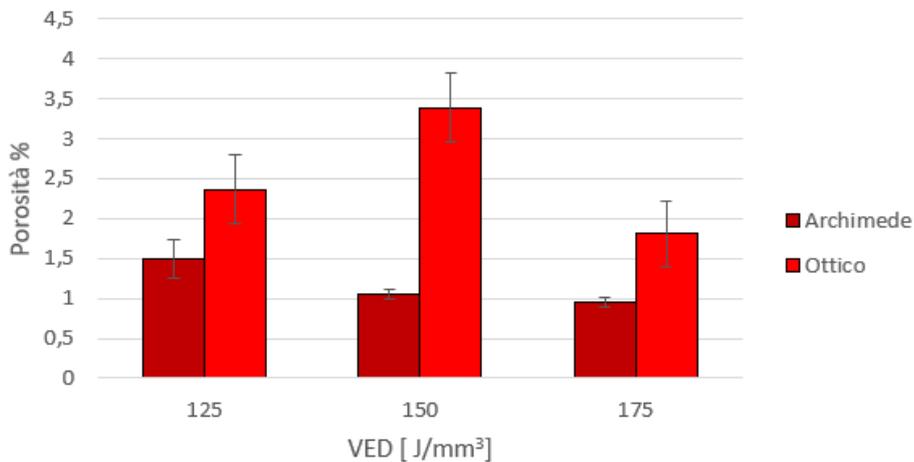


Figura 65. Confronto porosità all'ottico e con prova di Archimede per provini con hatch distance 105 μm

Le porosità percentuali ottenute mediante elaborazione di immagine risultano superiori paragonate a quelle ottenute mediante prova di Archimede. Per quanto riguarda i provini con hatch distance 90 μm l'andamento delle porosità è decrescente all'aumentare del *ved*. L'andamento ottenuto invece per i campioni con hatch distance 105 μm presenta invece una anomalia. Infatti, il campione prodotto con *ved* pari a 125 J/mm³ presenta una porosità percentuale inferiore rispetto a quello prodotto con una densità di energia di 150 J/mm³.

Il grafico illustrato in figura 66 mostra i valori di porosità in funzione del *ved* e dell'hatch distance.

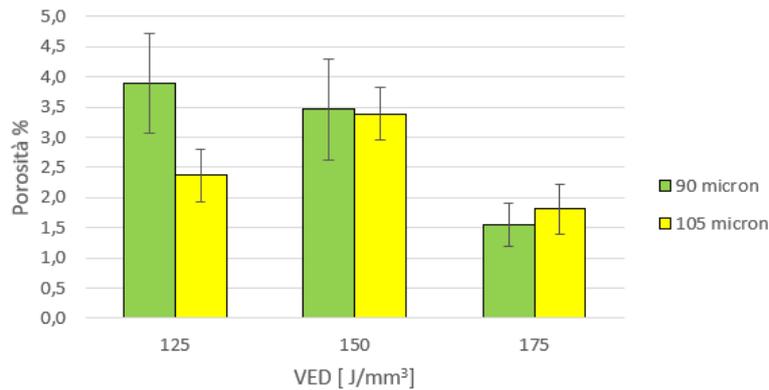


Figura 66. Andamento porosità ottico in funzione del VED e dell'hatch distance

È possibile osservare come i campioni prodotti a 150 J/mm^3 e 175 J/mm^3 presentino una porosità pressoché comparabile considerando le deviazioni standard in gioco. I campioni con $ved \ 125 \text{ J/mm}^3$ sembrano invece comportarsi meglio con l'hatch distance maggiore.

In figura 67 è possibile osservare la superficie dei sei campioni su cui stiamo concentrando la nostra analisi.

I campioni prodotti a $ved \ 125 \text{ J/mm}^3$ presentano porosità diffuse molto ampie. Questo valore di densità volumetrica di energia viene dunque scartato perché considerato non sufficiente ai fini della corretta densificazione del materiale.

I campioni prodotti invece con $ved \ 150 \text{ J/mm}^3$ presentano porosità piccole ma molto diffuse per percentuali superiori al 3 %.

I provini con $ved \ 175 \text{ J/mm}^3$ risultano essere invece i più interessanti. In particolare, per questo valore di densità di energia, sembra comportarsi meglio il campione con hatch distance pari a $105 \mu\text{m}$. Le porosità, impiegando l'hatch distance superiore, risultano avere dimensioni più piccole rispetto a quelle presenti nel campione a hatch distance $90 \mu\text{m}$. Questo comportamento è generato dal fatto che tracce di fusione troppo ravvicinate possano aver creato una superficie sconnessa e irregolare che, nel processo di re-coating dello strato di polvere successivo, può aver influito in maniera negativa sul corretto processo di densificazione.

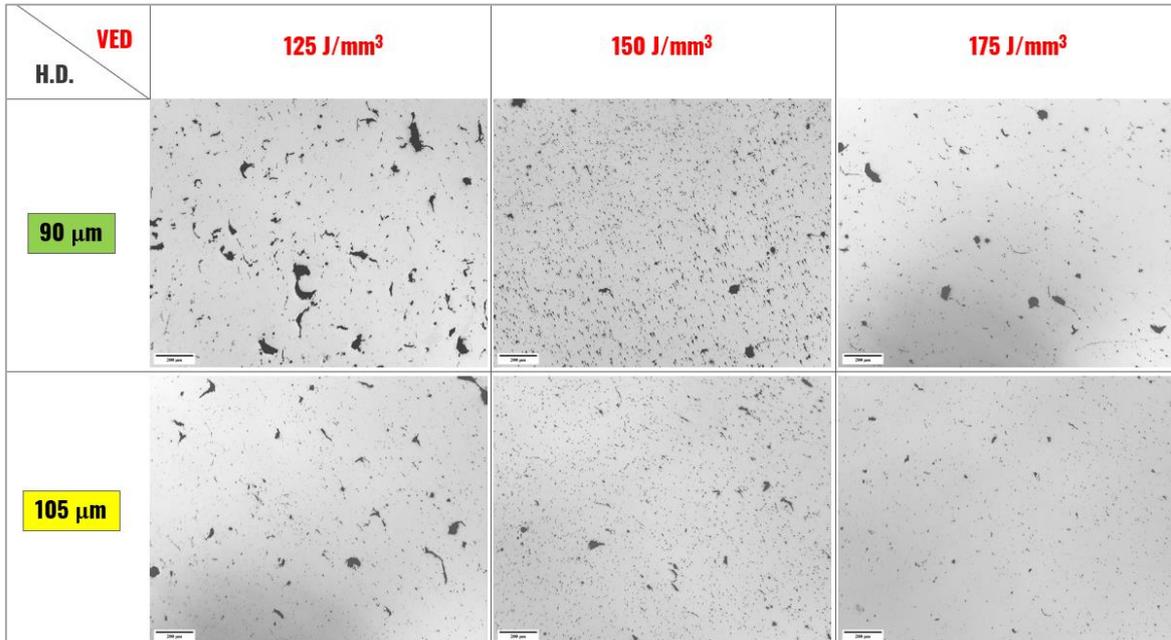


Figura 67. Micrografie dei campioni in funzione del VED e degli hatch distance impiegati

I 6 campioni vengono inoltre sottoposti ad una valutazione della durezza Vickers i cui risultati sono riassunti in tabella 12.

Tabella 12. Durezze campioni a basso ved selezionati da Job 1

Misurazione	N° 3	N° 4	N° 5	N° 9	N° 10	N° 11
VED	125	150	175	125	150	175
Hatch distance µm	90	90	90	105	105	105
1	100	107	114	98	102	106
2	102	98	102	97	104	105
3	97	102	110	99	101	97
4	97	101	11	97	104	94
5	110	93	103	100	98	107
6	96	102	104	90	99	108
7	100	102	105	104	106	102
8	100	107	105	104	101	105
9	99	105	100	102	101	108
10	104	101	102	103	101	101
Media [HV]	100	102	106	99	102	103
Dev. Standard σ	4	4	4	4	3	5

Al fine di rendere più intuitiva l'interpretazione dei dati di durezza è utile osservare i grafici in figura 68.

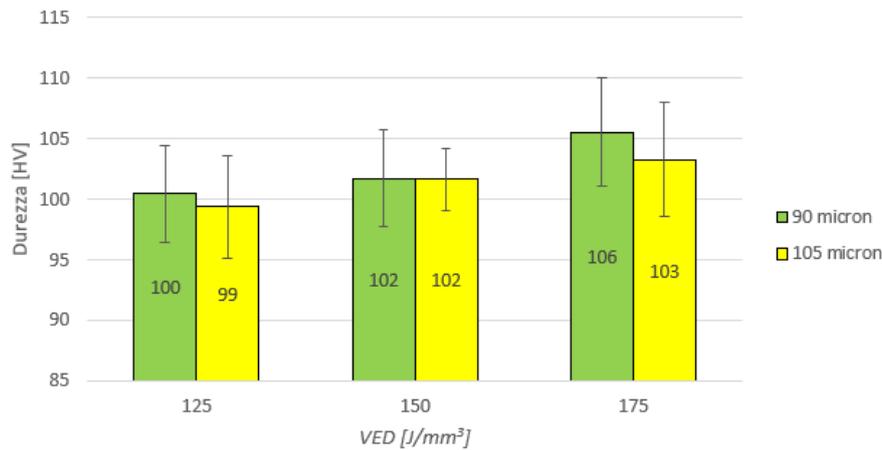


Figura 68. Analisi di durezza sui campioni a basso ved nel range di VED selezionato

I valori di durezza sono pressoché comparabili tra di loro considerando i valori ottenuti come deviazione standard e l'errore dello strumento.

In base allo studio preliminare finora effettuato è possibile selezionare i parametri di processo a basso *ved* per la produzione del Job definitivo. Considerando i valori di durezza e di porosità analizzati e ricollegandoci allo scopo principale di questa trattazione orientiamo la scelta su un hatch distance di 105 μm , impiegato anche nella produzione del Job definitivo ad alto *ved*. Per quanto concerne invece il valore di densità di energia volumetrica si opta per un valore di *ved* pari a 175 J/mm^3 . I parametri di processo scelti per il Job definitivo a basso *ved* sono riassunti in tabella 13.

Tabella 13. Parametri Job definitivo a basso *ved*

JOB BASSO VED

<i>Parametri fissi</i>	
Layer thickness	0,010 mm
Power	95 W
<i>ved</i>	175 J/mm^3
Scan speed	517 mm/s
Hatch distance	105 μm

I parametri impiegati dunque, in termini di hatch distance, potenza laser impiegata e layer thickness, sono i medesimi impiegati nel Job ad alto *ved*. Abbassando il *ved* siamo riusciti a ottenere un aumento della velocità di scansione del 71,2 %.

6. Studio dei campioni

6.1 Trattamento termico

I campioni prodotti con i set up dei parametri macchina selezionati vengono per metà sottoposti a trattamento termico e l'altra metà lasciati in condizioni As-built. In tal maniera sarà possibile analizzare l'influenza del trattamento termico sulle proprietà meccaniche della lega e confrontarle con le proprietà dei provini As-built. Il trattamento termico a cui vengono sottoposti è un ciclo della durata di 4 ore a 325 °C. I campioni vengono inseriti in forno in appositi contenitori ceramici resistenti alle alte temperature. Viene eseguita una rampa di riscaldamento da temperatura ambiente fino a 325 °C alla velocità di 5 °C/min. Viene poi mantenuta la temperatura per 4 ore e successivamente si esegue un raffreddamento in aria. Il grafico rappresentato in figura 69 mostra l'andamento della temperatura durante il trattamento termico.

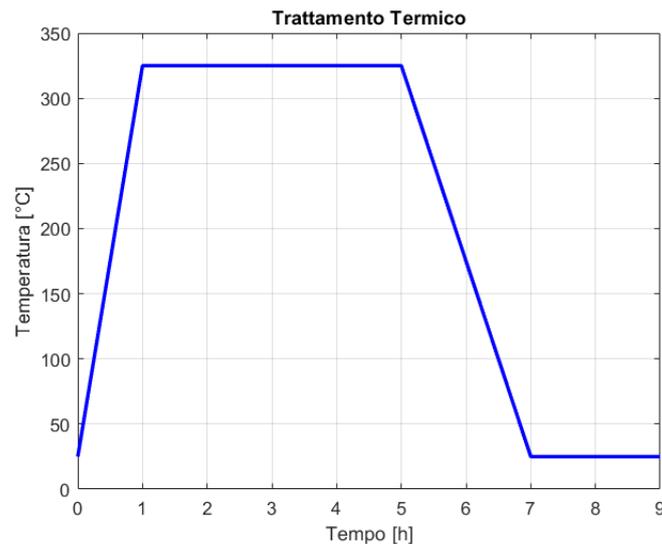


Figura 69. Dettagli del trattamento termico

Il trattamento termico effettuato è il trattamento che, in bibliografia, garantisce i valori migliori in termini di resistenza meccanica per quanto riguarda il carico di rottura e carico di snervamento. Proprio a tal proposito incentreremo la nostra ricerca sull'analisi di altre proprietà meccaniche, in particolare durezza e modulo elastico tramite metodo IMCE, e osservandone la dipendenza dalla composizione metallografica e dai precipitati formati a seguito del trattamento termico.



6.2 Prove meccaniche e caratterizzazione

Di seguito vengono riportati i principali risultati della caratterizzazione avanzata dei provini *Scalmalloy*®. Per ogni prova verrà attuata una distinzione tra lo studio dei campioni ad alto *ved* e quello a basso *ved* in condizioni *as-built* e trattato termicamente. Le conclusioni sperimentali verranno descritte nel capitolo successivo al fine di rendere possibile una correlazione tra le diverse prove effettuate.

6.2.1 Densità

Alto *ved*

In tabella 14 sono riportati i valori di densità calcolati mediante prova di Archimede.

Tabella 14. Densità alto *ved* in condizioni *As-built* e trattato termicamente

Misurazione	<i>As-built</i>	Trattato
Archimede [g/cm ³]	2,66	2,65

Gli errori e le deviazioni standard non vengono riportati perché trascurabili rispetto alle cifre significative considerate in questa analisi. I valori di densità differenti tra il provino trattato termicamente e quello in condizioni *As-built* possono essere generati da porosità distribuite in maniera non uniforme all'interno del provino.

Basso *ved*

In tabella 15 sono riportati i valori di densità calcolati mediante prova di Archimede.

Tabella 15. Densità basso *ved* in condizioni *As-built* e trattato termicamente

Misurazione	<i>As-built</i>	Trattato
Archimede [g/cm ³]	2,64	2,63

Gli errori e le deviazioni standard non vengono riportati perché trascurabili rispetto alle cifre significative considerate in questa analisi.



6.2.2 Durezza

Alto ved

In tabella 16 sono riassunti i risultati delle prove di durezza. Nel dettaglio vengono riportate le 10 misurazioni effettuate, il valore medio ottenuto e la deviazione standard.

Tabella 16. Durezze campioni alto ved in condizioni As-built e trattato termicamente

Misurazione	As-built	Trattato
1	108	161
2	100	158
3	109	153
4	109	156
5	108	164
6	102	172
7	97	169
8	105	165
9	107	162
10	106	167
Media [HV]	105	163
Dev. Standard σ	4	6

È possibile osservare come il trattamento termico eseguito generi un aumento della durezza del campione del 54,75 %.

Basso ved

Analogamente viene effettuato sui provini a basso ved. In tabella 17 vengono riportati i risultati delle prove di durezza.

Tabella 17. Durezze campioni basso ved in condizioni As-built e trattato termicamente

Misurazione	As-built	Trattato
1	103	157
2	110	170
3	105	156
4	110	162
5	105	163
6	102	171
7	104	163
8	103	162
9	103	162
10	109	155
Media [HV]	105	162
Dev. Standard σ	3	5



È possibile osservare come il trattamento termico generi un aumento della durezza del campione del 54,3 %. Confrontando i valori di durezza ottenuti a basso *ved* con quelli in tabella 16, relativi all'alto *ved*, è possibile osservare come sia possibile raggiungere il medesimo valore di durezza Vickers con entrambi i valori di densità volumetrica di energia.



6.2.3 Modulo elastico

Alto ved

Per la valutazione del modulo elastico, i provini sono stati opportunamente preparati e tagliati al fine di garantire il rapporto tra la dimensione massima e la dimensione minima entro il range ottimale indicato da normativa ASTM E 1876. I campioni, As-built e trattato termicamente, hanno rispettivamente una massa pari a 9,587 g e 9,588 g. Entrambi i campioni impiegati presentano una forma a parallelepipedo rettangolo, rispettivamente di misura 49,3 x 18,76 x 3,89 mm e 49,55 x 18,75 x 3,89 mm calcolata con calibro digitale.

I risultati, in termini di frequenza e modulo elastico, sono riassunti in tabella 18. Per tutti i calcoli si è fatto riferimento ad un valore del coefficiente di Poisson pari a 0,33.

Tabella 18. Modulo elastico campioni alto ved

Prova	<i>As-Built</i>		Trattato	
	Frequenza [Hz]	E [GPa]	Frequenza [Hz]	E [GPa]
1	8213,58	69,7	8276,99	70,9
2	8215,89	69,7	8276,04	70,9
3	8217,09	69,7	8276,86	70,9
4	8218,02	69,7	8276,29	70,9
5	8218,27	69,8	8277,01	70,9
Media		69,7		70,9
Dev. Standard σ		0,03		0,01

La deviazione standard così piccola e l'errore misurato direttamente dal software pari a 0,001 GPa sono trascurabili in quanto rappresentano cifre significative prive di un significato fisico. Si riportano dunque in tabella al fine di completezza della trattazione. Dai dati ottenuti è possibile osservare come il modulo di Young subisca un incremento di poco più di 1 GPa. Il materiale dunque non cambia il suo comportamento in campo elastico. Non vengono così pregiudicate due delle caratteristiche principali delle leghe di alluminio, la deformabilità e la duttilità. È inoltre osservabile come la composizione di lega della *Scalmalloy*® non vada a modificare il modulo elastico di partenza dell'alluminio puro pari a 70 GPa ma vada solamente a influenzare i carichi a rottura e i carichi di snervamento.



Basso *ved*

I campioni a basso *ved*, As-built e trattato termicamente, hanno rispettivamente una massa pari a 8,875 g e 8,785 g con dimensioni 49,76 x 19,83 x 3,36 mm e 49,72 x 19,86 x 3,38 mm. I risultati, in termine di frequenza e modulo elastico sono riassunti in tabella 19.

Tabella 19. Modulo elastico campioni basso *ved*

Prova	<i>As-Built</i>		Trattato	
	Frequenza [Hz]	E [GPa]	Frequenza [Hz]	E [GPa]
1	7214,51	74,0	7184,85	72,1
2	7214,91	74,0	7185,36	72,2
3	7215,21	74,0	7185,85	71,5
4	7215,45	74,0	7186,33	71,6
5	7216,40	74,1	7186,85	71,6
Media		74,0		71,8
Dev. Standard σ		0,02		0,3

Dai dati ottenuti è possibile verificare come il trattamento termico non vada ad inficiare sul valore misurato del modulo elastico. Una leggera variazione dei dati rispetto alle misurazioni ad alto *ved* è generata dalla forte variabilità del risultato finale in relazione ai limiti della strumentazione impiegata. I valori ottenuti ricadono comunque nel range di errore dichiarato dal costruttore in datasheet.

6.2.4 DSC

Alto ved

I grafici in figura 70 mostrano i termogrammi dei provini *Scalmalloy*® densificati tramite L-PBF in condizioni As-built e trattato termicamente. Nei grafici è possibile osservare due rampe differenti che rappresentano le curve di riscaldamento a cui è stato sottoposto il campione durante l'analisi. La seconda curva, in arancione, viene denominata curva di bianco o curva neutra e serve ad ottenere una linea di confronto tra l'andamento dei processi di assorbimento termico osservabili nella prima rampa di riscaldamento. Particolare attenzione va posta sul fatto che i due grafici abbiano una differente scala. La differente scala è stata creata opportunamente al fine di rendere visibile il più possibile la differenza tra il termogramma As-built e quello trattato.

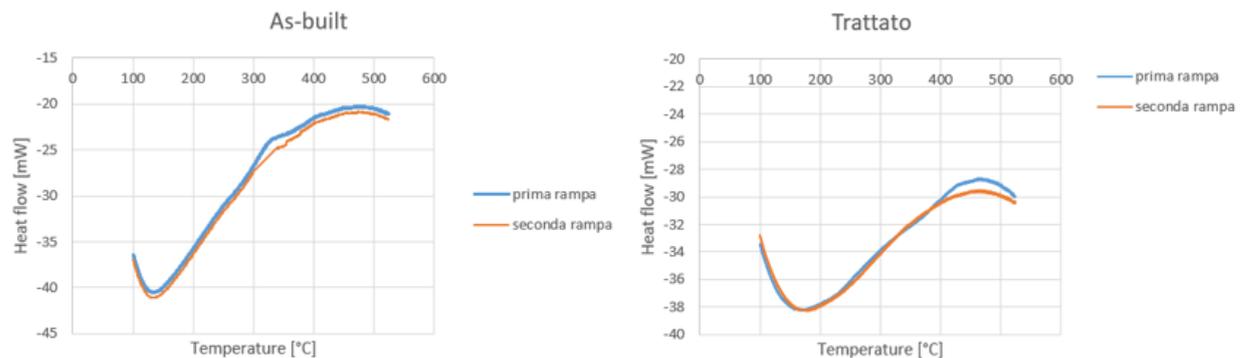


Figura 70. Termogrammi DSC in condizioni As-built e trattato termicamente alto ved

È possibile osservare come, nel termogramma di sinistra, sia presente un leggero picco Endo-up alla temperatura di 325 °C. Questa leggera flessione del grafico è generata dall'assorbimento energetico da parte del campione che rivela il processo di precipitazione della fase Al_3Sc . Questa flessione della curva sparisce invece se andiamo ad analizzare il termogramma di destra e prendendo in considerazione la prima rampa di riscaldamento. Ciò indica che il trattamento termico effettuato a 325 °C/ 4 h ha portato a precipitazione tutto lo scandio che era disperso in soluzione solida nella matrice $\alpha-Al$. Nel conseguente ciclo di riscaldamento DSC non si rileva dunque nessun assorbimento di energia da parte del provino imputabile alla precipitazione della fase $Al_3(Sc,Zr)$. La mancanza di un'ulteriore formazione di precipitati nel provino trattato termicamente, osservabile tramite l'assenza di picchi e variazioni della curva, indica che il trattamento termico effettuato è andato a buon fine e risulta ottimizzato per la composizione di lega prese in esame.

Basso ved

Analogamente, in figura 71 sono riportati i termogrammi dei provini Scalmalloy[®] in condizioni As-built e trattato termicamente ottimizzati a basso ved.

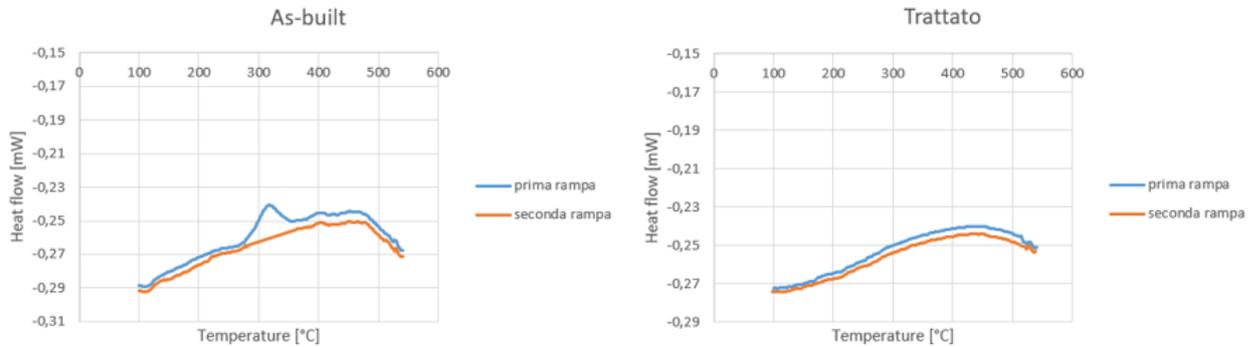


Figura 71. Termogrammi DSC in condizioni As-built e trattato termicamente alto ved

Anche in questi grafici è osservabile la buona riuscita del trattamento termico in quanto, nel ciclo di riscaldamento DSC del provino trattato termicamente, non viene rilevato nessun assorbimento energetico imputabile alla precipitazione della fase $Al_3(Sc,Zr)$. Il trattamento risulta dunque, anche in questo caso, ottimizzato per la composizione di lega analizzata.

6.2.5 XRD

Alto ved

In figura 72 sono riportati i pattern normalizzati dell'analisi XRD sui campioni As-built (in blu) e trattato termicamente (in arancione). L'analisi viene svolta nel range θ compreso tra 20° e 100° , a step costanti di $0,013^\circ$ con tempo di permanenza di 25 secondi. Il pattern di riferimento Al_3Sc (in giallo) e alluminio (in argento) sono ottenuti da libreria Highscore.

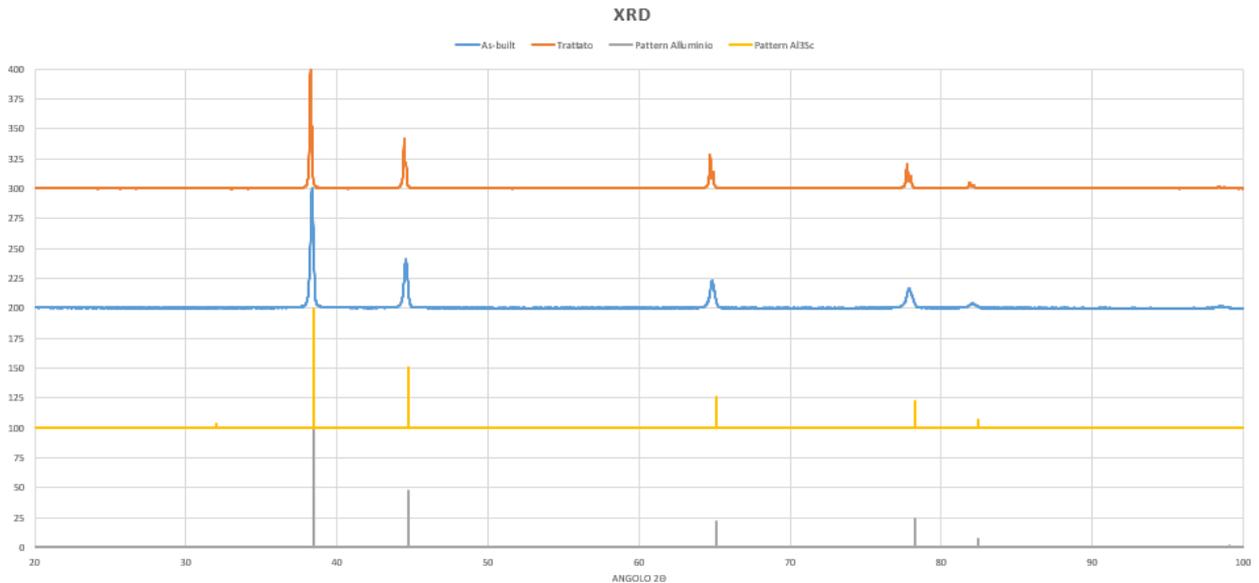


Figura 72. Pattern XRD alto ved

È possibile osservare come, rispetto al pattern di riferimento dell'alluminio, i picchi in condizione As-built e trattato termicamente abbiano subito un leggero shift verso sinistra causato dalla generazione di tensioni residue [75] [76]. Come già osservato in letteratura, non sono presenti picchi ben distinti nel pattern trattato termicamente, che identificano la fase $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$.

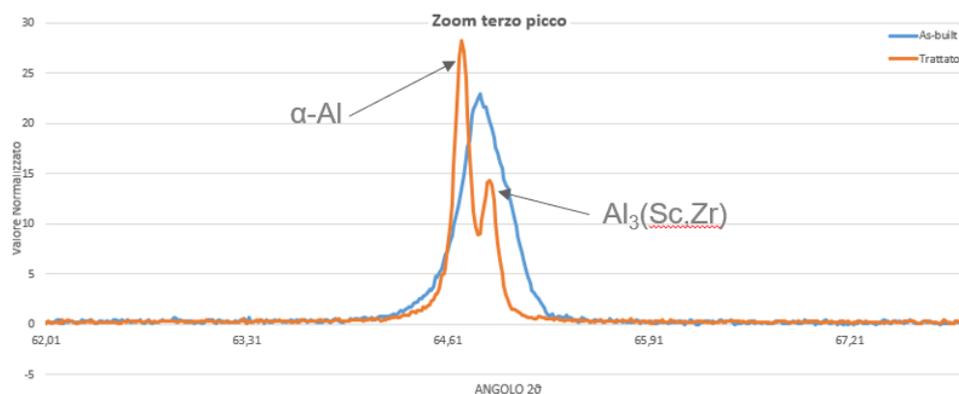


Figura 73. Particolare della duplicazione del picco del pattern trattato

Ingrandendo uno dei picchi, in particolare quello compreso tra la variazione ϑ 60° - 70° , è possibile notare come il pattern trattato presenti una duplicazione dell'apice, come raffigurato nel grafico in figura 73. La duplicazione del picco indica che un certo quantitativo della fase $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ è precipitato a seguito del trattamento termico dalla matrice α -alluminio supersatura [75]. Il fatto che non siano presenti picchi separati della fase $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ è stato studiato in letteratura per leghe di composizione simile alla lega *Scalmalloy*® oggetto di questo studio. Secondo due studi [75][77] infatti la fase $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ post trattamento termico risulta essere finemente dispersa e dunque non è riscontrabile dall'analisi XRD. La dimensione nanometrica dei precipitati della fase tipica non risulta perciò osservabile né al microscopio ottico né al SEM. I precipitati sono osservabili solo al TEM come riportato nella figura 74 tratta dallo studio citato.

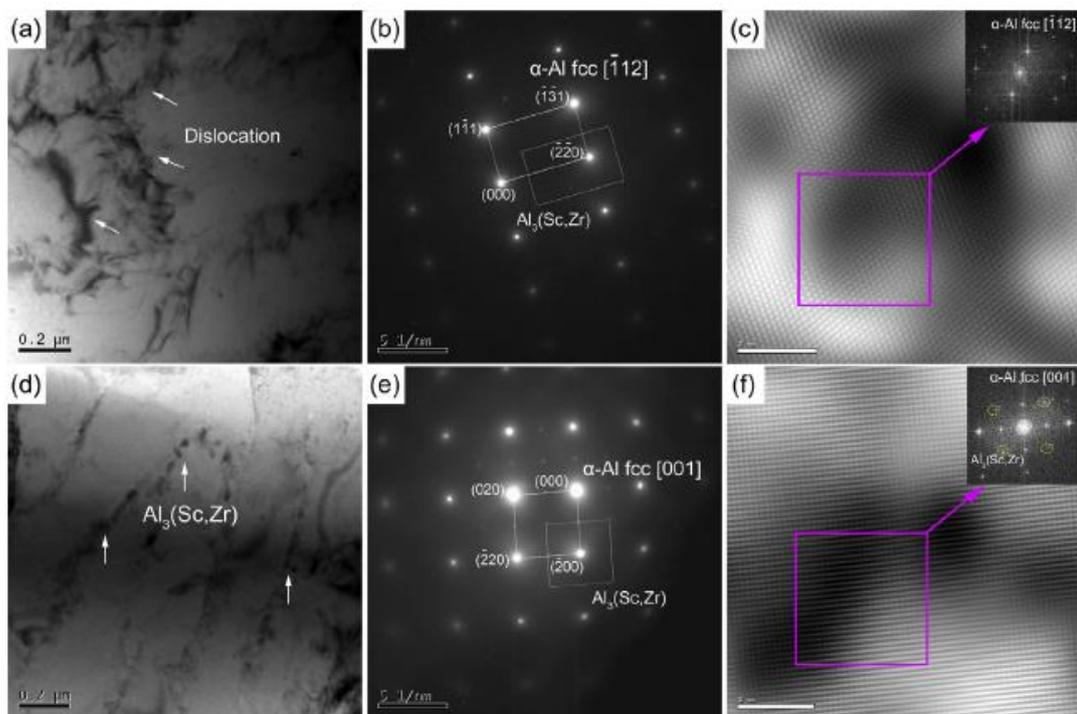


Figura 74. Immagini TEM. (Prima riga) as-built (Seconda riga) trattato termicamente $325^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$ [75]

In figura 74 la prima colonna mostra l'analisi al TEM, la seconda colonna mostra invece il pattern SAED e l'ultima si riferisce invece ad immagini catturate mediante HRTEM. Nell'immagine a. sono chiaramente visibili un gran numero di dislocazioni. Nell'immagine d. sono osservabili invece grani colonnari e non vi è presente un'elevata densità di dislocazioni post-trattamento termico. Lo studio del pater SAED viene impiegato inoltre per validare la coerenza di struttura delle fasi α -Al e $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$.

Basso ved

In figura 75 sono riportati i pattern normalizzati dell'analisi XRD sui campioni As-built e trattato termicamente prodotti impiegando il set di parametri a basso ved. L'analisi viene svolta nelle stesse condizioni dei provini ad alto ved.

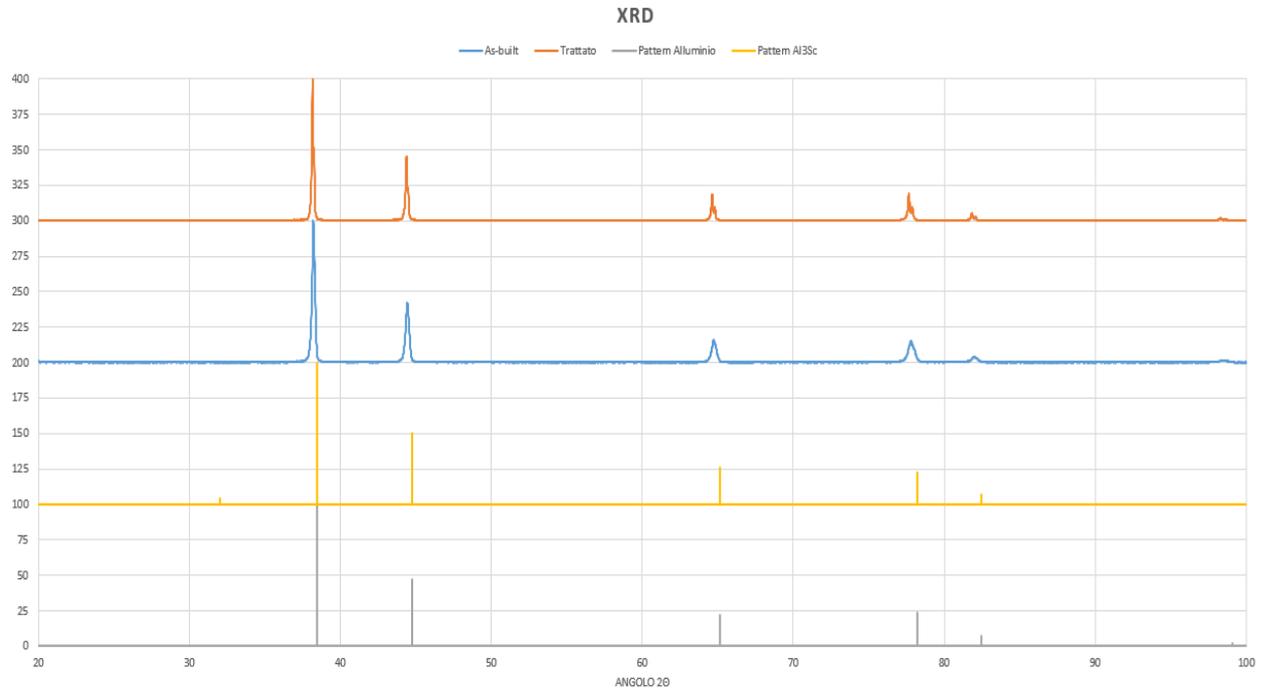


Figura 75. Pattern XRD basso ved

Anche per questi provini è osservabile, eseguendo uno zoom sui picchi del campione trattato termicamente, una duplicazione del picco come illustrato in figura 76.

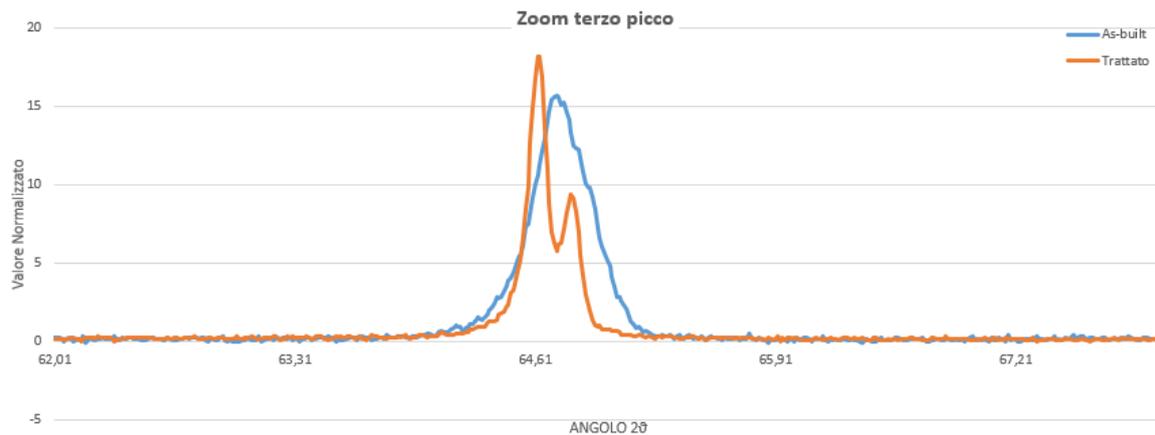


Figura 76. Duplicazione del terzo picco nel pattern trattato

Le conclusioni dunque sono le medesime riportate nel paragrafo precedente.

6.2.5 FESEM

I provini ad alto *ved* in condizioni As-built e trattato termicamente sono stati analizzati al FESEM al fine di validare le conclusioni bibliografiche tratte da studi compiuti su leghe di composizione simile alla lega *Scalmalloy*®. In figura 77 sono mostrate due micrografie del campione in condizione As-built con ingrandimento a 3000x (A) e 5000x (B).

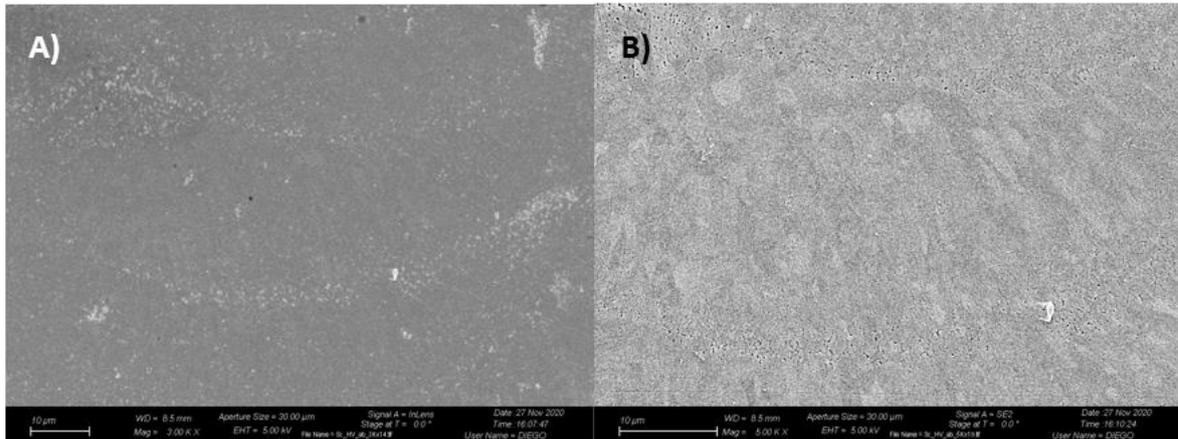


Figura 77. Micrografia FESEM *Scalmalloy*® alto *ved*/As-built. (A) 3000x (B) 5000x

Nella micrografia a sinistra sono chiaramente distinguibili i melt pool delle tracce di fusione. Aumentando l'ingrandimento è possibile osservare come i grani alla base del melt pool siano più fini ed equiassici per poi variare la loro morfologia in grani colonnari avvicinandosi verso il centro del pozzetto di fusione. In figura 78 sono riportate 3 micrografie in differenti scale di grigio del campione As-built con ingrandimento 25000x.

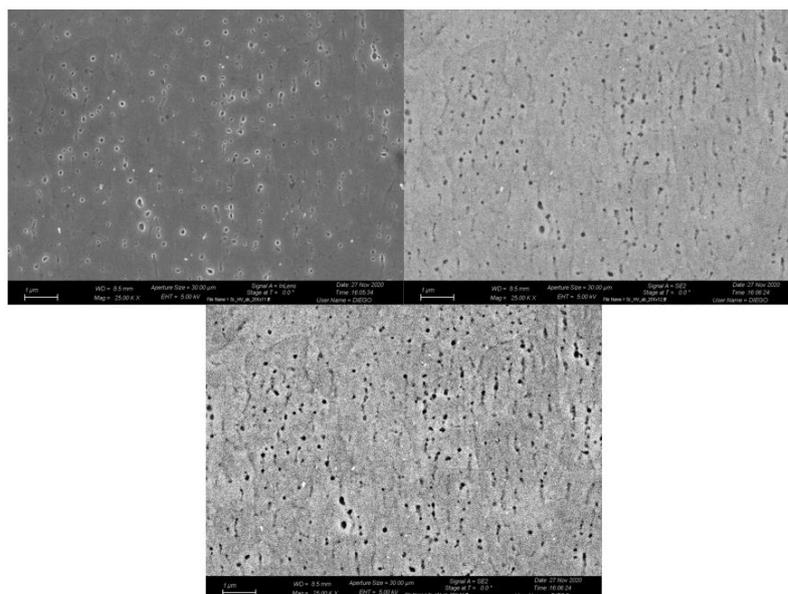


Figura 78. Micrografie FESEM As-built con ingrandimento 25000x

È possibile osservare come, in particolare nella zona alla base del melt pool in corrispondenza dei bordi di grano dei grani equiassici, siano presenti delle piccole porosità sferiche di dimensione sub-micrometrica. Si presume che queste porosità siano nate dalla corrosione, generata dall'attacco acido, sulla fase Al_3Sc . A ingrandimento più spinti 75000x (figura 79), è possibile distinguere chiaramente i singoli grani equiassici.

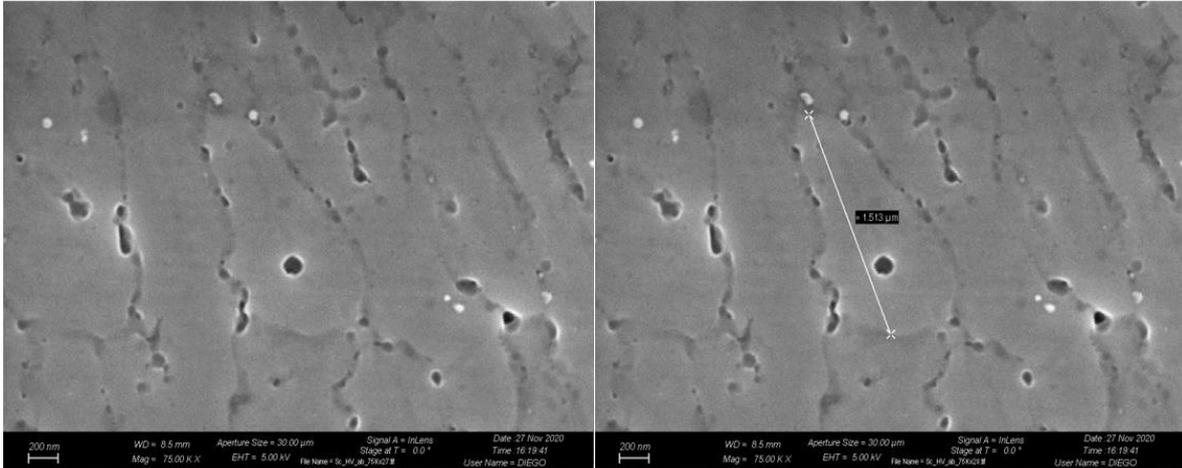


Figura 79. Micrografia FESEM As-built 75000x

La dimensione tipica di questi grani è di circa $650 \text{ nm} \times 1,513 \mu\text{m}$ e le porosità, imputabili alla corrosione della fase Al_3Sc , presentano dimensione di circa 100 nm .

Nel provino trattato termicamente osservato a 5000x, in figura 80, i grani sono chiaramente più distinguibili.

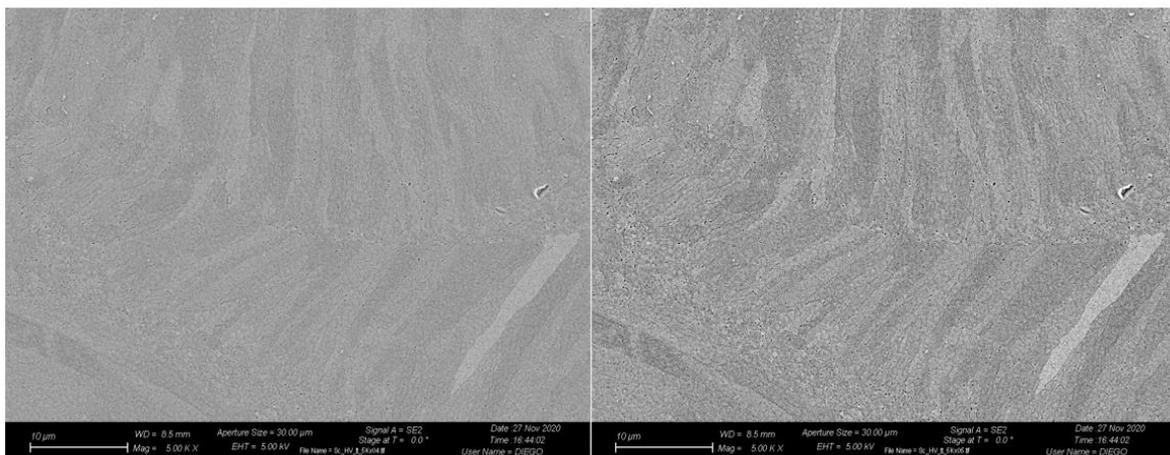


Figura 80. Micrografie FESEM trattato termicamente 5000x

Spingendosi a più alti ingrandimenti è comunque osservabile la probabile fase Al_3Sc sferica anche se non è pensabile validare le tesi dello studio riportato nel capitolo precedente in



quanto non è possibile, tramite FESEM, indagare la presenza di precipitati nanometri, osservabili invece tramite microscopia TEM.



7. Conclusioni

Lo studio eseguito aveva come scopo l'ottimizzazione dei parametri di processo ad alto e basso *ved* e il loro confronto in termini di durezza, modulo elastico e densità in condizioni As-built e trattato termicamente con particolare attenzione sull'obiettivo dell'abbassamento del valore di densità volumetrica di energia necessario al fine di rendere il processo industrialmente sostenibile e conveniente. Il trattamento termico a 325 °C per una durata di 4 ore si è rivelato essere il migliore in letteratura per l'incremento delle proprietà meccaniche, relative al carico di snervamento e al carico di rottura, e per tale ragione lo si è preso di riferimento nella seguente attività sperimentale. Il trattamento termico in questione infatti porta a precipitazione la fase $Al_3(Sc,Zr)$ in precipitati primari a bordo grano e in secondari di dimensione nanometrica che incrementano le performance meccaniche della lega.

Il set di parametri ad alto *ved*, con potenza laser 95 W, hatch distance 105 μm , layer thickness di 10 μm e *ved* 300 J/mm^3 , ha permesso di produrre provini con l'1,8 % di porosità misurata al microscopio ottico e l'0,4 % rilevata tramite prova di Archimede. Nella produzione ad alto *ved* l'analisi IMCE ha permesso di misurare un modulo elastico di 69,7 GPa. Il campione mantiene le medesime proprietà di deformabilità in campo elastico anche post-trattamento termico. Il valore di durezza Vickers invece subisce un incremento considerevole del 54,75 %, passando da un valore di 105 HV, in condizioni As-built a 163 HV. Le prove non distruttive DSC e XRD hanno dimostrato la buona riuscita del trattamento termico e la precipitazione, dalla matrice α -Alluminio supersatura, della fase $Al_3(Sc,Zr)$ visibile dalla duplicazione dei picchi nel pattern XRD del campione trattato.

Nella fase di ottimizzazione a basso *ved* vengono identificati come parametri di processo ottimali una potenza laser di 95 W, hatch distance 105 μm , layer thickness 10 μm e *ved* 175 J/mm^3 . Si riesce così a raggiungere un buon livello di densificazione con un incremento esiguo della porosità del 5,8% aumentando la velocità di scansione del 71,2 %. Il trattamento termico ha dimostrato apportare al materiale prodotto con i parametri a basso *ved* un incremento della durezza del 54,7 %, passando da 105 HV a un valore di 162 HV, mantenendo inalterato il modulo elastico. Anche per tale set di parametri l'analisi DSC ha avvalorato la buona riuscita del trattamento termico confermando, tramite XRD, la precipitazione della fase tipica rafforzante.



L'impiego del FESEM per micrografie a grandi ingrandimenti su campioni lucidati e sottoposti ad attacco acido ha permesso di osservare la differente microstruttura all'interno dei melt pool nei campioni ad alto *ved.* Sui bordi di grano equiassici alla base del melt pool è stato possibile evidenziare delle porosità sferiche che, confrontate con i risultati disponibili in letteratura ottenuti su leghe simili a quella presa in esame in questo studio, richiamano molto la morfologia tipica della fase Al_3Sc probabilmente corrosa a seguito dell'attacco acido. L'osservazione della micrografia si è soffermata solo sull'analisi dei precipitati primari della fase Al_3Sc in quanto i precipitati secondari nanometrici, formati a seguito del trattamento termico, non possono essere rintracciati tramite analisi FESEM. Un'analisi dettagliata dei precipitati nanometrici è attuabile, come riportato in letteratura su studi di leghe di composizione simile, al microscopio a trasmissione elettronica TEM.



Ringraziamenti

In queste righe colgo l'occasione per ringraziare tutte le persone che mi sono state vicine tecnicamente e umanamente per il raggiungimento di questo traguardo in un periodo difficile e impervio come questo in cui stiamo vivendo.

Desidero ringraziare in primis la Professoressa Mariangela Lombardi e il Professore Paolo Fino per la disponibilità e gentilezza dimostrata in questi mesi e per la fiducia e l'opportunità affidatemi nello svolgere questo lavoro.

Ringrazio inoltre sentitamente la Dott.ssa Alessandra Martucci per il supporto tecnico e umano che ha rivolto nei miei confronti nel corso della stesura ed elaborazione della seguente tesi.

Mi sento inoltre in dovere di ringraziare la Professoressa Federica Bondioli e il Dott. Diego Manfredi per essere stati parte integrante nell'avanzamento delle attività sperimentali.

In ultimo, ma non per grado di importanza, desidero ringraziare la mia famiglia per l'opportunità che mi hanno concesso sostenendomi in questo percorso e i miei compagni di avventura, Irene, Daniele, Romina, Marta, Jessica e Ilaria per aver alleggerito questo percorso e per esserne stati parte integrante.

Grazie di cuore.

Daniele Albè



Bibliografia

- [1] «<https://apworks.de>,» [Online].
- [2] Z. Han, G. Dongdong, Y. Jiankai, D. Dinghua, Z. Tong, H. Chen, G. Andres e P. Reinhart, «selective laser melting of rare earth element Sc modified aluminium alloy: thermodynamics of precipitation behavior and its influence on mechanical properties,» *Additive manufacturing*, 1 12 2018.
- [3] *Archivio ASTM international- normativa ASTM F2792-12a*, 2020.
- [4] «dimensional research additive manufacturing market worldwide,» 2018. [Online]. Available: www.dimensionalsearch.com.
- [5] SmarTech Publishing, «<https://www.3dprintingmedia.network/>,» 2018. [Online].
- [6] IDTechEx, *study for manufacturing and applied engineering*, 2017.
- [7] A. Kirchheim, L. Zumofen e H. J. Dennig, «Why education and training in the field of additive manufacturing is a necessity,» 2019.
- [8] d. Rysl e z. Bittnar, «Generation of computational surface meshes of STL models».
- [9] L. Iuliano, *Materiale didattico corso TFA*, 2020.
- [10] F. Calignano, *Design for Additive Manufacturing-linee guida per il processo SLM*, Torino: Politecnico di Torino DIGEP, 2020.
- [11] F. Calignano, *TO & Biomimetics*, Torino: Politecnico di Torino DIGEP, 2020.
- [12] «Materialise Software,» 2020. [Online]. Available: <https://www.materialise.com/it/software/magics>.
- [13] D. Ding, Z. Pan, D. Cuiuri, H. Li e S. Van Duin, «Advanced design for additive manufacturing: 3D slicing and 2D path planning,» march 11th 2016.
- [14] F. Calignano, *Controllo qualità*, Torino: Politecnico di Torino DIGEP, 2020.
- [15] «BATTELLE 3D printing,» [Online]. Available: www.battelle.org.
- [16] i. s. vinto, «additive manufacturing- una storia di brevetti,» [Online]. Available: www.ilprogettistaindustriale.it.
- [17] A. Lou, «Selective laser sintering birth of an industry,» *University of Texas at Austin*, 2014.
- [18] «3D System and DTM Corporation Announce Plans to merge,» *NetComposites*, 2018.
- [19] «Stratasys F900,» 2020. [Online]. Available: www.stratasys.com/it/3d-printers/stratasys-f900.
- [20] «United States patents and trademarks office,» [Online]. Available: www.uspto.gov.
- [21] I. Gibson, D. Rosen e B. Stucker, *Additive Manufacturing Technologies-3D printing, Rapid Prototyping and Direct Digital Manufacturing*, Springer, 2015.
- [22] J. O. Milewski, *Additive Manufacturing of Metals-From Fundamental Technology to Rocket Nozzles, Medical Implants and Custom Jewelry*, Springer, 2017.
- [23] R. Ye, J. Smugeresky, B. Zheng, Y. Zhou e L. E.J., «Numerical modeling of the thermal behavior during the AM process,» *Mater. Sci. Eng. A.*, vol. 428, pp. 1-2,47-53, 2006.
- [24] L. Zheng, Q. Zhang, H. Cao, W. Wu, H. Ma, X. Ding, J. Yang, X. Duan e S. Fan, «Melt pool boundary extraction and its width prediction from infrared images in selective laser melting,» *Materials&Design*, vol. 183, 2019.



- [25] «Melt pools experience surface tension at the liquid-air interface, resulting in its spheroidisation and unevenness at the surface,» *Standards, Quality Control, and Measurement science in 3D printing and Additive manufacturing*, 2017.
- [26] S. Khairallah, A. Anderson, A. Rubenichik e W. King, «Laser powder bed fusion additive manufacturing physics of complex melt flow and formation mechanisms of pores, spatter and denudation zones,» *Acta Materialia*, vol. 108, pp. 36-45, 2016.
- [27] A. Gusarov e I. Smurov, «Modeling the interaction of laser radiation with powder bed at selective laser melting,» *Procedia*, vol. 5, pp. 381-394, 2010.
- [28] A. Gusarov, I. Yadroitsava, I. Smurov e I. Yadroitsev, «Single track formation in selective laser melting of metal powder,» *Mater. Process. Technol.*, vol. 210, pp. 1624-1631, 2010.
- [29] L. Thijs, F. Verhaeghe, T. Craeghs, J. Humbeeck e J. Kruth, «A study of the microstructural evolution during selective laser melting of Ti-6Al-4V,» *Acta Mater.*, vol. 58, pp. 3303-3312, 2010.
- [30] D. Janner, *Interaction og high power beams and materials- Materiale didattico AM*, Torino, 2019.
- [31] «Concept Laser GE Additive,» 2020. [Online]. Available: <https://www.ge.com/additive/additive-manufacturing/machines/dmlm-machines/x-line-2000r>.
- [32] L. Cordova, M. Campos e T. Tinga, «Revealing the effect of powder reuse for selective laser melting by powder characterization,» *Effective Production and Recycling of Powder Materials*, 2019.
- [33] M. Mani, B. Lane e A. Donmez, «Measurement Science needs for real-time control of additive manufacturing Powder Bed Fusion Processes,» 2015.
- [34] M. V. Elsen, «Complexity of selective laser melting: a new optimization approach,» Katholieke Universiteit Leuven, Leuven, Belgium, 2007.
- [35] G. Spear e A. G. Scott, «In-process sensing in selective laser melting (SLM) additive manufacturing,» *Integrating materials and manufacturing innovation*, 2016.
- [36] W. Steen e J. Mazumder, «Laser Material Processing 4th edition,» 2010.
- [37] C. Y. Yap, C. C.K., Z. Dong, Z. Liu, D. Zhang, L. Loh e S. Sing, «Review of selective laser melting: Materials and applications,» *AIP- Applied Physics Review*, 2015.
- [38] X. Su e Y. Yang, «Research on track overlapping during Selective Laser Melting of powders,» *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 212, n. 10, 2012.
- [39] F. Trevisan e e. al, «On the selective Laser Melting (SLM) of the AlSi10Mg Alloy: Process, Microstructure and Mechanical Properties,» 2017.
- [40] P. Fino, *Metal Powders for AM processes, materiale didattico MFA*, Politecnico di Torino, 2017.
- [41] J. Cherry, H. Davies, S. Mehmood, N. Lavery, G. Brown e J. Sienz, «Investigazione into the effects of process parameters on microstructural properties of parts by selective laser melting,» *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 76, pp. 869-879, 2015.
- [42] X. Zhou, K. Li, D. Zhang, X. Liu, J. Ma, W. Liu e Z. Shen, «Textures formed in a CoCrMo alloy by selective laser melting,» *Journal of alloys and Compounds*, pp. 153-164, 2015.



- [43] D. Manfredi, F. Calignano, M. Krishnan, R. Canali, E. P. Ambrosio, S. Biamino, D. Ugues, M. Pavese e P. Fino, «Additive manufacturing of Al Alloy and Aluminium Matrix Composites (AMCs),» *intech open science*, 2014.
- [44] P. Mercelis e J. Kruth, «Rapid Prototyping J.,» vol. 12, pp. 254-265, 2006.
- [45] K. NI, «Aluminum-lithium alloys with Scandium,» *Metal Science and Heat Treatment*, vol. 44, n. 44, pp. 297-299, 2002.
- [46] «Apworks Scalmalloy,» 2020. [Online]. Available: www.apworks.com.
- [47] J. Royset e N. Ryum, «Scandium in aluminium alloys, review.,» *International Materials reviews*, vol. 50, n. 1, 2005.
- [48] S. Begoc, F. Montredon, G. Pommatau, G. Leger, M. Gas e S. Eyrignoux, «Additive Manufacturing of Scalmalloy (R) satellite parts,» in *8th Europea conference for aeronautics and space science (EUCASS)*, France, 2019.
- [49] «Strategic metal sales agency,» 2020. [Online]. Available: www.strategic-metals.com.
- [50] E. Savitsky, V. Teherova, B. I.V. e O. Naumkin, «Proc. Fourth Conf. on "rare earth research",» in *409-420*, Phoenix, Arizone, USA, Aprile 1964.
- [51] G. Cacciamani, P. Riani, G. Borzone, N. Parodi, A. Saccone, R. Ferro, A. Pisch e R. Schmid-Fetzer, *Intermetallics*, 1999.
- [52] L. Toropova, D. Eskin, M. Kharakterova e T. Dobatkina, *Advanced aluminum alloys containing scandium: structure and properties*, Amsterdam, The Netherlands: Gordon and Breach Science Publishers, 1998.
- [53] L. Toropova, A. Kamardinkin, V. Kindzhibalo e A. Tyvanchuk, *Phys. Met. Metall.*, vol. 6, n. 70, pp. 106-110, 1990.
- [54] C. Xia, F. Zeng e Y. Gu, «Trans. Nonferrous Met. Soc. China,» vol. 13, pp. 546-552, 2003.
- [55] V. Rechkin, L. Lamikhov e T. Samsonova, *Sov. Phys. Crystallogr.*, vol. 9, pp. 325-327, 1964.
- [56] J. Tarnacki e Y. Kim, *Scripta Metall. Mater*, vol. 23, pp. 1063-1068, 1989.
- [57] C. Tan, Z. Zheng e B. Wang, «Proc. 3rd Int. Conf. on 'aluminium alloys vol. 1,» in *NTH*, Trondheim, Norway, june 1992, 290-294.
- [58] Y. Riddle, M. McIntosh e T. Sanders, *Lightweight alloys for aerospace application VI*, TMS.
- [59] E. Marquis e D. Seidman, *Acta Mater.*, vol. 49, pp. 1909-1919, 2001.
- [60] M. Mousavi, C. Cross e O. Grong, *Sci. Technol. Weld. Joining*, vol. 4, pp. 381-388, 1999.
- [61] Y. Riddle e S. J. Sanders, *Mater. Sci. Forum*, pp. 331-337/799-803, 2000.
- [62] S. A.B., K. Dawson, M. Voegtliion, F. Palma e P. Uggowitzer, «Microstructure and machanical properties of as processed scandium-modified aluminum alloy using selective laser melting,» 2016.
- [63] R. Ma, C. Peng, Z. Cai, R. Wang, Z. Zhou e X. Cao, «Manipulating the microstructure and tensile properties of selective laser melted Al.Mg.Sc.Zr aloy through heat treatment,» 2020.
- [64] D. Kountny, D. Skulina, L. Pantelejev, D. Palousek, B. Lenczowski, F. Palm e A. Nick, «Processing of Al-Sc aluminum alloy using SLM techmology,» 2018.



- [65] K. Schmidte, F. Palm, H. A. e C. Emmelmann, «Process and mechanical properties: Applicability of a scandium modified Al-alloy for laser additive manufacturing,» 2011.
- [66] J. Martin, D. Yahata, J. Hundley, J. Mayer, T. Schaedler e T. Pollock, «3D printing of high-strenght aluminium alloy,» *Nature* 549, n. 7672, pp. 365-369, 2017.
- [67] I. Maxwell e A. Hellawell, «A simple model for grain refinement during solidification,» *Acta Metall.*, vol. 2, n. 23, pp. 229-237, 1975.
- [68] H. Zhang, D. Gu, J. Yang, D. Dai, T. Zhao, C. Hong, A. Gasser e R. Poprawe, «Selective laser melting of rare earth element Sc modified aluminum alloy: Thermodynamics of precipitation behavior and its influence on mechanical properties,» *Additive manufacturing* 23, pp. 1-12, 2018.
- [69] G. Hohne, W. Hemminger e J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry-2nd ed.*, Berlin: Springer Berlin, 2010.
- [70] L. Chapman, «Appllication of high temperature DSC technique to nickel based superalloy,» *Journal of materials science*, n. 39, 2004.
- [71] A. Lopeandia, L. Cerdò, M. Clavaguera-Mora, L. Arana, K. Jensen, F. Munoz e e. al., «Sensitive power compensated scanning calorimeter for analysis of phase transformations in small samples,» *Rev Sci Instrum*, 2005.
- [72] S. Colombo, P. Battaini e A. G., «Precipitation kinetics in Ag-7.5 wt% Cu alloy studied by isothermal DSC and electrical-resistance measurement,» *J. Alloys Compd.*, n. 437, p. 107, 2007.
- [73] M. Liu, Z. Wu, R. Yang, J. Wei, Y. Yu, P. Skaret e H. Roven, «Roven: DSC analyses of static and dynamic precipitation of an Al-Mg-Si-Cu aluminum alloy,» *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, n. 25, p. 153, 2015.
- [74] A. Falahati, W. Jun, P. Lang, M. Ahmadi, E. Povoden-Karadeniz e E. Kozeschnik, «Assessment of parameters for precipitation simulation of heat treatable alluminum alloys using differential scanning calorimetry,» *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 2157, n. 24, 2014.
- [75] R. Li, H. Chen, H. Zhu, M. Wang, C. Chen e T. Yuan, «Effect og aging treatment on the microstructure and mechanical properties of Al-3.02Mg-0.2Sc0.17Zr alloy printed by selective laser melting».
- [76] X. Li, X. Wang, M. Saunders, A. Suvorova, L. Zhang, Y. Liu, M. Fang e T. S. Z.H. Huang, «A selective laser melting and solution heat treatment refined Al-12Si alloy with a controllable ultrafine eutectic microstructure and 25% tensile ductility».
- [77] R. Li, M. Wang, Z. Li, P. Chao, T. Yuan e H. Zhu, «Developing a high-strenght Al-Mg-Si-Sc-Zr alloy for selective laser melting: crack-inhibiting and multiple strenghtening mechanisms».