

 UNIVERSITA’ DEGLI STUDI DI PARMA

DOTTORATO DI RICERCA IN

"*INGEGNERIA INDUSTRIALE*"

CICLO XXXV

Additive Manufacturing of Lightweight Al-Si-Mg and Ti-Al-V Alloys via Laser-Powder Bed Fusion: Post-Heat Treatment Optimization on Microstructure and Mechanical Properties

**RELAZIONE FINALE**

Coordinatore:

Chiar.mo Prof. Gianni Royer Carfagni

Tutore:

Chiar.ma Prof.ssa Emanuela Cerri

Dottorando:

Ing. Emanuele Ghio

Anni Accademici 2019/2020 – 2021/2022

Io sottoscritto, dottorando Ing. Emanuele Ghio, ho terminato il terzo anno del XXXV ciclo di Dottorato di Ricerca in Ingegneria Industriale Presso l’Università degli Studi di Parma in data 31/10/2022.

Il progetto di ricerca, sviluppato durante i tre anni del corso, è stato centrato sul tema vincolato della borsa di studio, vinta dal sottoscritto, e avente come titolo “Microstruttura e Proprietà di Componenti Metallici Prodotti per *Additive Manufacturing*.

Di seguito si riportano sia le attività svolte che gli articoli di ricerca pubblicati durante i tre anni del suddetto corso di dottorato.

**Pubblicazioni**

Di seguito si riportano gli articoli di ricerca in cui sono coautore e che sono pubblicati su rivista:

* Cerri, E.; Di Giovanni, M.T.; Ghio, E. A study of intermetallic phase stability in Al-Si-Mg foundry alloy: the role of Cu additions. *Metall. Ita.* 7-8 (**2020**) 37-47.
* Cerri, E.; Ghio, E. AlSi10Mg alloy produced by Selective Laser Melting: relationships between vickers microharndess, Rockwell hardness and mechanical properties. *Metall. Ita.* (**2020**) 5-17.
* Ghio, E.; Cerri, E. Effect of Friction Stir Processing at High Rotation Rate on Aging of a HPDC Mg9Al1Zn. *Metals.* 10 (**2020**) <https://doi.org/10.3390/met10081014>
* Ghio, E.; Cerri, E. Aging resposne in Selective Laser Melted AlSi10Mg alloy as a function of distance from substrate plate. *Mater. Sci. Forum.* 1016 (**2021**) 476-480. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1016.476>
* Cerri, E.; Ghio, E. Effect of distance along the build axis on mechanical properties and microstructure in AlSi10Mg SLM alloy. *Mater. Sci. Forum.* 1016 (**2021**) 309-314. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1016.309>
* Paoletti, C.; Cerri, E.; Ghio, E.; Santecchia, E.; Cabibbo, M.; Spigarelli, S. Effect of Low-Temperature Annealing on Creep Properties of AlSi10Mg Alloy Produced by Additive Manufacturing: Experiments and Modelling. *Metals.* 11 (**2021**) 179. <https:///doi.org/10.3390/met11020179>
* Cerri, E.; Ghio, E.; Bolelli, G. AlSi10Mg alloy manufactured by single and multi-laser Selective Laser Melting: effect of distance from the build platform on mechanical properties and microstructure. *J. Mater. Eng. Perform.* 30 (**2021**) 4981-4992. <https://doi.org/10.1007/s11665-021-05577-8>
* Ghio, E.; Cerri, E. Work Hardening in Heat-Treated AlSi10Mg Alloy Manufactured by Single and Double Laser Selective Laser Melting: Effects of Layer Thickness and Hatch Spacing. *Materials.* 14 (**2021**) 4901. <https://doi.org/10.3390/ma14174901>
* Ghio, E.; Cerri, E. Additive Manufacaturing of AlSi10Mg and Ti6Al4V Alloys via Laser Powder Bed Fusion: A Review of Heat Treatment Effects. *Materials.* 15(6) (**2022**) 2047. <https://doi.org/10.3390/ma15062047>
* Cerri, E.; Ghio, E.; Bolelli, G. Defect-correlated Vickers microhardness of Selective laser melted Al-Si-Mg alloy with post process heat treatments. *J. Mater. Eng. Perform.*(**2022**). <https://doi.org/10.1007/s11665-022-06874-6>
* Cerri, E.; Ghio, E.; Bolelli, G. Ti6Al4V-ELI Alloy Manufactured via Laser Powder-Bed Fusion and Heat-Treated below and above the β-Transus: Effect of Sample Thickness and Sandblasting Post-Process. *Appl. Sci.* 12(11) (**2022**) 5359. <https://doi.org/10.3390/app12115359>
* Cerri, E.; Ghio, E.; Bolelli, G. Effect of build orientation on mechanical properties of Ti-6Al-4V Extra Low Interstitial alloy fabricted by laser powder bed fusion after industrial heat treatments. *Mater. Sci. Eng. A.* 851 (**2022**) 143635. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.163635>
* Cerri, E.; Ghio, E. Aging Profiles of AlSi7Mg0.6 and AlSi10Mg0.3 Alloys Manufactured via Laser-Powder Bed Fusion: Direct Aging versus T6. *Materials*. 15(17) (**2022**) 6126. <https://doi.org/10.3390/ma15176126>

Di seguito sono riportati gli articoli pubblicati su atti di convegno nazionale e in cui sono coautore:

* Cerri, E.; Ghio, E. Ottimizzazione di trattamenti termici non-convenzionali per campioni di AlSi10Mg prodotti per Selective Laser Melting. 38° Convegno Nazionale AIM, Napoli.
* Cerri, E.; Ghio, E. Durezze Vickers, Rockwell e proprietà meccaniche: correlazioni per una lega AlSi10Mg prodotta per Selective Laser Melting. 38° Convegno Nazionale AIM, Napoli.
* Ghio, E.; Cerri, E. Effetto della sabbiatura e del trattamento termico over β-transus su campioni in Ti6Al4VELI prodotti tramite Laser Powder Bed Fusion. 39° Convegno Nazionale AIM, Padova.
* Cerri, E.; Ghio, E. Revisione degli effetti di differenti trattamenti termici sulla lega AlSi10Mg prodotta per Laser Powder Bed Fusion. 39° Convegno Nazionale AIM, Padova.

**Corsi specifici, attività formative ed interdisciplinari, didattica**

Durante i tre anni del Corso di Dottorato, il sottoscritto ha partecipato a differenti corsi, seminari, scuole e *workshop* mirati ad accrescere le competenze sia nel settore metallurgico (ING/IND-21) sia nell’ambito dell’Ingegneria Industriale.

Di seguito si elencano sia le attività formative sia quelle interdisciplinari svolte durante i tre anni di Corso di Dottorato:

1. **Attività formative**
* Acciai ad alto carbonio (04-05/2020 – 16h) redatto dall’Associazione Italiana di Metallurgia
* Siderurgia (05/2020 – 18h) redatto dall’Associazione Italiana di Metallurgia
* Microscopia elettronica (09/2020 – 6h) redatto dall’Associazione Italiana di Metallurgia
* Rivestimenti decorativi (10/2022 – 12h) redatto dall’Associazione Italiana di Metallurgia
* *Advanced Materials for Energy Applications* (05-06/2020 – 8h) redatto dall’Università degli Studi di Parma, in cui il relatore è stato il Prof. Dr. O. Gutfleisch, Technische Universität Darmstadt
* *Structural Mechanics of Brittle Materials* (10/2020 – 20h) redatto dall’Università degli Studi di Parma
* Resistenza a fatica dei materiali metallici. Aspetti metallurgici ed approcci innovativi (11/2020 – 9h) redatto dall’Associazione Italiana di Metallurgia
* Nuovi sviluppi nei materiali metallici per *additive manufacturing* (11/2020 – 6h) redatto dall’Associazione Italiana di Metallurgia
* *Creep fatigue to ASTM E2714 and creep fatigue crack growth to ASTM E2760* (05/2021 – 1h) redatto dall’Associazione Italiana di Metallurgia
* *New advances in Metal Additive Manufacturing* (05/2021 – 2h) redatto dall’Università degli Studi di Brescia, in cui la relatrice è stata Nesma T. Aboulkhair
* *Strain controlled High-temperature Tensile Testing of Metallic Specimen to ISO 6892-2* (05/2021 – 1h) redatto da Zwick/Roell
* *Additive Manufacturing* per l’officina meccanica: la sinergia vincente tra stampa 3D e lavorazione CNC – organizzato da Tecniche nuove (05/2021 – 1h) redatto da Overmach
* *Materials characterization: microscopy and surface analysis* (09-10/2021 – 8h) redatto dall’Università degli Studi di Brescia
* Prove Meccaniche Corso base e avanzato (10-11/2021 – 30h) redatto dall’Associazione Italiana di Metallurgia
* *Additive Metallurgy* (05/2022 – 16h) redatto dall’Associazione Italiana di Metallurgia
* *Stability of Giant wind turbines methods and perspective* (06/2022 – 1h) redatto dall’Università degli Studi di Parma, in cui il relatore è stato Dr. Peng Chao.
1. **Attività interdisciplinari**
* *Change Readiness*: la misura del cambiamento a supporto delle decisioni strategiche (09/2020 – 1.5h) redatto dall’Università degli Studi di Parma
* CoCoAM – *Additive Manufacturing* (07/2021 – 10.5h) in cui il sottoscritto ha partecipato come relatore
* 38° Convegno Nazionale AIM – Università degli Studi di Napoli (01/2021 – 40h) in modalità online in cui il sottoscritto ha anche partecipato come relatore di due lavori
* 39° Convegno Nazionale AIM – Università degli Studi di Padova (09/2022 – 3 giornate) in cui il sottoscritto ha anche partecipato come relatore di due lavori
* *Nanoindentation on Metals: The Stress – Strain Relationship* (05/2022 – 2h)
1. **Partecipazione a convegni nazionali ed internazionali**
* 38° Convegno Nazionale AIM presso l’Università degli Studi di Napoli (01/2021) – edizione online causa emergenza COVID-19.

Lavori presentati:

* Cerri, E.; Ghio, E. Ottimizzazione di trattamenti termici non-convenzionali per campioni di AlSi10Mg prodotti per Selective Laser Melting.
* Cerri, E.; Ghio, E. Durezze Vickers, Rockwell e proprietà meccaniche: correlazioni per una lega AlSi10Mg prodotta per Selective Laser Melting.
* 39° Convegno Nazionale AIM presso l’Università degli Studi di Padova (09-2022). Lavori presentati:
* Ghio, E.; Cerri, E. Effetto della sabbiatura e del trattamento termico over β-transus su campioni in Ti6Al4VELI prodotti tramite *Laser Powder Bed Fusion*.
* Cerri, E.; Ghio, E. Revisione degli effetti di differenti trattamenti termici sulla lega AlSi10Mg prodotta per *Laser Powder Bed Fusion*.
* *International conference on processing & manufacturing of advanced materials*
* Ghio, E.; Cerri, E. Aging resposne in Selective Laser Melted AlSi10Mg alloy as a function of distance from substrate plate. *Mater. Sci. Forum.* 1016 (**2021**) 476-480. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1016.476>
* Cerri, E.; Ghio, E. Effect of distance along the build axis on mechanical properties and microstructure in AlSi10Mg SLM alloy. *Mater. Sci. Forum.* 1016 (**2021**) 309-314. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1016.309>
1. **Didattica e tutoraggio**
* Attività didattica nei corsi di Metallurgia, Metallurgia Meccanica e *Metallic Materials for the Food Industry*. Attività di laboratorio.
* Attività di didattica presso Ecipar e Humangest nel campo della metallurgia e delle lavorazioni meccaniche.
* Tutor per supporto matricole, tutor didattico ed accademico (A.A. 2020–2022) presso l’Università di Parma.
1. **Correlatore di 12 tesi di laurea triennale e magistrale in Ingegneria Meccanica.**

**Premi**

In data 21/09/2022, il sottoscritto è stato insignito del premio Felice De Carli 2022 dall’Associazione Italiana di Metallurgia come giovane ricercatore che ha dimostrato di possedere un’adeguata maturità nel settore della ricerca metallurgica fondamentale ed applicata.

**Attività di Ricerca**

L’attività di ricerca, basata l’ottimizzazione di trattamenti termici su provini in lega di alluminio (AlSi10Mg0.3 e AlSi7Mg0.6) e di titanio (Ti6Al4VELI) prodotti tramite processo additivo a letto di polvere (*Laser Powder Bed Fusion*), è stata suddivisa in **(1)** analisi della microstruttura pre e post trattamento termico, **(2)** analisi delle conseguenti proprietà meccaniche e **(3)** loro correlazioni. I risultati che saranno di seguito esposti per sommi capi, sono riscontrabili negli articoli pubblicati e riportati nella lista delle pubblicazioni.

1. **Analisi della microstruttura pre e post trattamento termico**

Nell’ottica di ottenere le ottime condizioni di trattamento termico (temperatura/tempi), la ricerca è stata inizialmente basata sull’analisi della microstruttura di campioni in condizioni *as-built*, ovvero nelle condizioniderivanti dalla sola produzione additiva. Di fatto, ottime proprietà meccaniche, post trattamento termico, possono essere ottenute producendo campioni *high-quality* o *fully-dense*.

In relazione alla lega AlSi10Mg0.3, lo studio è stata condotta analizzando gli effetti sia di differenti parametri di processo (*layer thickness, hatch spacing, scan speed, laser power*) sia della *build platform* pre-riscaldata sulla microstruttura di campioni aventi un’altezza pari a 300 mm. Analogamente, sono stati studiati campioni in AlSi7Mg0.6 prodotti con parametri di processo analoghi a quelli che sono risultati ottimizzati per la lega AlSi10Mg0.3 e aventi analoghe geometrie. La fine microstruttura, identificabile come *full-cellular microstructure*, è stata studiata per mezzo di analisi SEM e misure XRD, le quali hanno permesso di concludere che la piattaforma di crescita preriscaldata ha solo influenzato i fenomeni di precipitazione lungo la direzione di crescita dei campioni. Micrografie SEM, ad elevato ingrandimento, hanno evidenziato una locale distruzione del *network* di Si tra la zona centrale del *molten pool* e il bordo esterno a causa dei flussi termici che sono innescati dai ripetuti passaggi del laser sul letto di polvere. Tali zone, definite *Heat Affected Zones* (HAZ), essendo caratterizzate da valori più bassi in termini di durezza rispetto alle zone centrali dei *molten pools*, che sono formati dalla *full-cellular miscrostructure*, agevolano l’avanzamento della cricca durante deformazione plastica del provino. Le medesime analisi sono state condotte su campioni dopo trattamenti di *direct aging* (150°C < T < 300°C), di solubilizzazione (505°C) e di successivo *artificial aging*. Solo *direct aging* eseguiti a temperature superiori di 190°C hanno mostrato una iniziale, e graduale, distruzione del *network* di silicio ed effetti di ingrossamento delle particelle di Si precipitate già durante la stampa.
Il trattamento termico di solubilizzazione ha indotto fenomeni di ricristallizzazione e di coalescenza delle particelle di Si in funzione del tempo di permanenza in forno, in parallelo a fenomeni di ingrossamento delle fasi fragili e aciculari β-Al5FeSi.

In relazione alla lega Ti6Al4VELI, le analisi di microscopia ottica ed elettronica, così come le misure XRD, sono state eseguite su campioni prodotti lungo differenti direzioni (0°, 45° e 90°) e dopo trattamenti termici eseguiti sia a temperature inferiori sia superiori alla β-transus. Le iniziali indagini di microscopia ottica su campioni *as-built* hanno evidenziato una microstruttura completamente martensitica (α’) disposta in una struttura gerarchica all’interno di grani colonnari β. Quest’ultimi sono disposti parallelamente alla direzione di crescita, ovvero ortogonalmente alla piattaforma, indipendentemente dalla direzione di costruzione dei campioni. Solo dopo trattamento a 1050°C, i grani colonnari β hanno subito una ricristallizzazione in grani equiassici, la cui microstruttura interna è variata in relazione allo spessore dei campioni trattati. Nonostante il medesimo raffreddamento in Argon (× 60min), i campioni più spessi hanno mostrato α+β *colonies* in una struttura a *basketweave* insieme a zone di α-globulare. I campioni caratterizzati da spessori inferiori hanno invece mostrato una microstruttura di α-*lath* in una struttura a *basketweave*. Per i trattamenti termici sotto la temperatura di β-transus, il tempo di permanenza in forno ha indotto la decomposizione della martensite α’ in fasi α+β, dove le fasi α hanno mantenuto le stesse direzioni della martensite da cui il processo di decomposizione è stato innescato. In aggiunta, le misure EBSD non hanno mostrato nessuna direzione preferenziale di crescita delle fasi α’ derivante dal processo di stampa. La maggior quantità percentuale di fase β (4-5%) è stata riscontrata solo dopo trattamento a 1050°C. Parte dei campioni in Ti6Al4VELI hanno anche subito un processo di sabbiatura post trattamento termico, il quale ha solo indotto un accumulo di deformazione plastica nelle zone in prossimità della superficie esterna, ovvero della superficie che è stata sabbiata. Di fatto solo le analisi XRD hanno mostrato tale deformazione tramite effetti di *broadening* dei picchi relativi alla fase α. I profili di durezza Vickers eseguiti sulle sezioni trasversali dei provini pre e post sabbiatura non hanno evidenziato nessuna variazione indotta dalla sabbiatura. È conseguentemente plausibile concludere che la profondità di penetrazione della deformazione plastica è associabile a quella di penetrazione dei raggi X, per ogni campione trattato sotto e sopra la β-transus. Gli stessi *patterns* hanno mostrato, in primo luogo, la presenza di intermetallici Ti3Al e TiAl3 che possono essere precipitati sia durante il processo di stampa sia durante i trattamenti termici effettuati, in secondo luogo, la presenza di ossidi superficiali sui campioni trattati a 1050°C. La presenza di ossidi, e quindi la correlabile presenza di ossigeno ha indotto la formazione di un α-*case layer* negli stessi provini trattati a 1050°C. Di fatto, la diffusione di ossigeno, elemento interstiziale nella cella hcp della fase α, ha aumentato la temperatura di β-transus della stessa fase α facendo sì che il tempo di permanenza a 1050°C non inducesse una trasformazione di fase. Questo ha generato uno strato di fase α non trasformata, di morfologia globulare ed in prossimità della superficie esterna del campione, avente una durezza molto più elevata rispetto alla stessa fase α-globulare riscontrata all’interno del campione a causa degli atomi interstiziali di ossigeno.

1. **Analisi delle conseguenti proprietà meccaniche**

Per l’analisi delle proprietà meccaniche pre e post-trattamenti termici, sono state eseguite prove di durezza Vickers, prove di trazione a temperatura ambiente e, per i campioni in AlSi10Mg0.3 sono state valutate anche proprietà di *creep*.

Focalizzando l’attenzione sui campioni *as-built* in AlSi10Mg0.3 e in AlSi7Mg0.6, gli effetti di invecchiamento indotti dalla tavola di costruzione preriscaldata lungo i 300 mm di altezza, ovvero dalla zona *bottom* a quella *top* dei campioni, sono stati riflessi nell’andamento decrescente delle resistenze ultime a trazione (UTS) e degli snervamenti (YS) dalla zona *bottom* a quella *top*. Di fatto, la UTS e lo YS hanno mostrato un calo rispettivamente di – 20% e di – 31%. D’altro canto, gli allungamenti non hanno mostrato un andamento opposto come ci si poteva aspettare dopo una riduzione in termini di resistenze. Tali differenze tra i campioni *bottom* e quelli *top* è stata omogeneizzata ottimizzando differenti condizioni di trattamento termico di *direct aging*. Sfruttando la soluzione solida sovrassatura derivante dalle elevate velocità di raffreddamento (106 – 108 K/s), i trattamenti di *direct aging* hanno fatto si che i campioni *top* fossero caratterizzati da fenomeni di precipitazione e che quindi aumentassero le loro proprietà meccaniche fino alle condizioni di *peak-aging*. D’altra parte, i campioni *bottom* hanno sempre mostrato condizioni di *overaging*, dove le proprietà meccaniche hanno seguito andamenti decrescenti all’aumentare dei tempi di permanenza in forno. Valutando i trattamenti termici di solubilizzazione, le proprietà meccaniche tra le zone *bottom* e quelle *top* sono state omogeneizzate, ma sono state caratterizzate da un drastico calo sia in termini di UTS e YS sia in termini di microdurezze/durezze Vikcers. D’altro canto, gli allungamenti hanno subito un importante incremento arrivando sino a valori del 22% che non sono stati mantenuti dopo i trattamenti di *artificial aging*. Infatti, gli allungamenti a rottura registrati dopo T6 hanno mostrato valori del tutto comparabili con quelli ottenuti dopo i trattamenti di *direct aging* (~ 10-11%), anche nelle condizioni di ottimo. In termini di proprietà di creep, i provini *as-built* in AlSi10Mg presentano simili resistenze rispetto ai medesimi provini dopo *direct aging* all’aumentare della temperatura e/o al diminuire del carico costante applicato.

Per quanto riguarda i campioni in Ti6Al4VELI, le proprietà meccaniche ottenute dopo i trattamenti termici sotto la temperatura di β-transus risultano essere inferiori a tutti i valori *as-built* riportati in letteratura, ma ancora sopra ad 1 GPa. Di fatto, la microstruttura *full martensitic* dei campioni *as-built* conferisce massimi valori in termini sia di resistenza ultima a trazione che di snervamento. In relazione all’anisotropia delle proprietà tensili, i medesimi trattamenti termici tendono a ridurre le variazioni analizzate in letteratura, ma la presenza di grani colonnari β e di eventuali difetti (soprattutto *lack-of-fusion pores*) continua a conferire differenze in relazione alla direzione di crescita dei provini stessi. Solo dopo trattamento termico a 1050°C, l’anisotropia delle proprietà meccaniche è completamente annullata, di fatto sia l’UTS sia lo YS mostrano un andamento costante dei valori intorno a 925 ± 5 MPa e 825 ± 5 MPa, rispettivamente. In termini di allungamento a rottura, considerando gli errori associati, non mostrano variazioni tra i tre trattamenti termici analizzati. Nonostante la ricristallizzazione dei grani colonnari β in grani equiassici, è possibile che lo strato di α-*case* induca un cedimento premature del campione durante la prova di trazione a temperatura ambiente. Futuri lavori saranno sviluppati su tale argomento. Le prove di trazione eseguite sui campioni sabbiati non hanno evidenziato variazioni rispetto a quelle eseguite su campioni non sabbiati. Di fatto, nemmeno le prove di durezza Vickers hanno evidenziato effetti indotti dal processo di sabbiatura.

1. **Loro correlazioni**

Nell’ottica di snellire la valutazione delle ottime condizioni di trattamento termico, è stata presa in considerazione la possibilità di correlare le prove di durezza Vickers sia con le resistenze ultime a trazione, sia con gli snervamenti. Di fatto, l’ottenimento di equazioni che permettono la valutazione delle proprietà tensili partendo da valori di microdurezza/durezza Vickers porta ad una riduzione in termini di tempi e materiale sulla valutazione degli effetti dei trattamenti termici. Prove distruttive e più complesse come la prova di trazione è stata usata solo nelle condizioni di ottimo registrate dai valori di durezza. Infatti, le prove di microdurezza/durezza Vickers possono dare una sola stima delle resistenze, ma non possono di certo sostituire i risultati ottenuti da una prova di trazione. Per la trattazione analitico/matematica si rimanda agli articoli pubblicati ed elencati nella sezione pubblicazioni.

In relazione alle proprietà di creep dell’AlSi10Mg, vista la microstruttura che caratterizza sia i campioni *as-built* sia quelli dopo *direct aging*, è stato possibile associare e di conseguenza analizzare una modellazione matematica relativa ai materiali compositi. Di fatto, lo sforzo applicato durante deformazione va a distribuirsi sia sulla matrice di alluminio sia sulla più resistente frazione volumica di particelle di Si che sono finemente disperse all’interno della matrice stessa di Al. Per la trattazione analitico/matematica di rimanda al relativo articolo.

 In fede,