



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Corso di Laurea Triennale in Ingegneria Meccanica

**Studio e caratterizzazione di leghe di alluminio processate tramite additive
manufacturing per applicazioni di stoccaggio d'idrogeno**

**Study and characterization of aluminum alloys processed by additive
manufacturing for hydrogen storage applications**

Relatore:
Prof.ssa E. Santecchia

Tesi di Laurea di:
Andrea di Cataldo

Correlatore:
Dott. A. Santoni

A.A. 2022/2023

Alla mia cara nonna Sina

Indice

Introduzione	5
1. Tecnologie di additive manufacturing	6
1.1 Tipologie	6
1.2 LPBF a bassa potenza per la produzione di Scalmalloy	10
1.3 Leghe di Al fabbricate tramite AM	11
1.3.1 Tipologie di leghe di alluminio con relative caratteristiche	11
1.4 Microstruttura degli Scalmalloy sottoposti a trattamento termico	13
1.5 Problematiche	15
1.6 Infragilimento da idrogeno	15
2. Immagazzinamento d'idrogeno allo stato solido	17
2.1 Immagazzinamento di idrogeno in condizioni ambientali	17
2.2 Sintesi dell'idruro di alluminio	19
2.2.1 Proprietà meccaniche e fisiche dell'idruro di alluminio	19
2.2.2 Sintesi in fase liquida	20
2.2.3 Sintesi a secco	20
2.2.4 Metodo elettrochimico	21
2.3 Stabilità dell'idruro di alluminio	22
2.3.1 Passivazione superficiale	22
2.3.2 Stabilizzazione con drogaggio	23
2.3.3 Rivestimento superficiale	23
3. Procedure sperimentali	24
3.1 Campioni analizzati	24
3.2 Trattamento termico	25
3.3 Lucidatura	26
3.4 Osservazione al microscopio ottico	28
3.5 Analisi delle porosità	30
3.6 Attacco chimico e osservazione al microscopio dei campioni attaccati	31
3.7 Microdurezze	32
4. Risultati	33
4.1 Porosità media	33
4.2 Microstruttura	38
4.3 Microdurezza	40
Conclusioni	42
Riferimenti bibliografici	43

Introduzione

Il presente elaborato ha lo scopo di analizzare gli effetti del trattamento termico su una lega a base di Alluminio, Scandio e Silicio prodotta tramite additive manufacturing.

I due campioni analizzati sono stati realizzati tramite il processo di Laser Powder Bed Fusion (LPBF), utilizzando un macchinario da laboratorio con potenza inferiore a quelli industriali.

Durante questo processo, lo strato di polvere posto sul letto di stampa viene fuso selettivamente da un laser ad alta energia secondo la geometria desiderata. Successivamente il letto di stampa si abbassa di una quantità pari allo spessore di ogni strato e il recoater ridistribuisce un ulteriore strato di polvere. Questi passaggi si reiterano fino all'ottenimento dell'oggetto desiderato.

A differenza dei processi "tradizionali", quest'ultimo, grazie all'interazione tra il laser ad alta energia e le particelle metalliche, conferisce particolari proprietà al prodotto finale, che possono essere positive (ottime proprietà meccaniche) o negative (difetti e tensioni residue dovuti all'elevata velocità di raffreddamento).

I campioni analizzati sono composti da m4pTM StrengthAl. I componenti prodotti tramite LPBF costituiti da questa lega sono caratterizzati da elevati valori di resistenza specifica, paragonabili a quelli delle leghe di Titanio e da una resistenza allo snervamento di gran lunga maggiore rispetto a quella delle comuni leghe di Alluminio. Date le sue elevate prestazioni, questo materiale trova largo impiego negli sport motoristici e nel campo dell'aviazione. Per ottenere valori ancora più elevati di resistenza è necessario eseguire un trattamento termico.

Il presente lavoro è volto a determinare il trattamento termico, che conferisce ai campioni le proprietà che più li predispongono per l'immagazzinamento d'idrogeno. Le leghe di alluminio possono stoccare l'idrogeno a temperature e pressioni contenute, formando idruri di alluminio. Quando poi riscaldati, gli idruri liberano gli atomi d'idrogeno. I materiali che hanno un'elevata stabilità ciclica ben si predispongono ad applicazioni in campo energetico di accumulo, trasporto e rilascio d'idrogeno.

I campioni sono stati sottoposti a ricottura a 420°C per un'ora al fine di aumentare la dimensione dei micropori per ottenere una superficie d'interazione maggiore a discapito delle proprietà meccaniche. Successivamente sono stati lucidati e osservati al microscopio ottico con ingrandimento di 10x1.25. In seguito sono state ottenute ulteriori immagini dopo aver sottoposto i campioni ad attacco chimico utilizzando il reagente di Keller, infine, sono state eseguite delle prove di microdurezza per verificare eventuali variazioni dovute al trattamento termico effettuato.

1. Tecnologie di additive manufacturing

1.1 Tipologie

Come descritto da Zach et al [1] esistono sette categorie di AM:

1. Binder Jetting: (processo mostrato in Figura 1.1)

Il metal Binder Jetting (MBJ) è una tecnica di fabbricazione additiva divisibile in 2 fasi: stampa e sinterizzazione. L'area di stampa è ricoperta con un sottile strato di particelle.

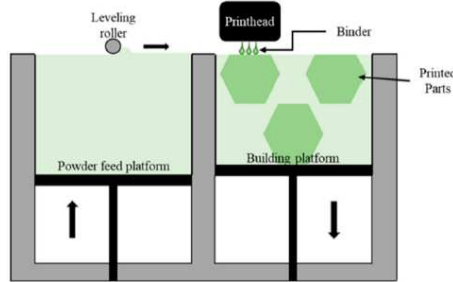


Figura 1.1: Disegno raffigurante il processo di Binder Jetting [65]

Successivamente viene fatto gocciolare un legante per creare il componente strato per strato. Lo spessore dello strato è controllato da una lama o da un rullo che livella e liscia le polveri depositate. La stampa procede nel verso entrante del piano di costruzione.

Terminato questo processo bisogna eseguire delle operazioni sul componente prima di manipolarlo, dato che le particelle di polvere sono debolmente legate.

Viene quindi effettuata una polimerizzazione, che consiste nel riscaldare fino a 200°C la scatola di stampa per alcune ore [2]. Grazie a questo trattamento la resistenza del pezzo diventa tale da poterlo sottoporre al de-powdering, cioè alla rimozione della polvere in eccesso. Infine il prodotto subirà due ulteriori trattamenti termici. Il primo, de-binding, consente la rottura del legante in composti volatili [3]. Il secondo, grazie alle elevate temperature in gioco, permette la sinterizzazione delle particelle metalliche consolidando la struttura. Questo processo è poco costoso, ha una risoluzione discreta, ma le proprietà meccaniche dei pezzi stampati sono scarse.

2. Material Jetting: (processo mostrato in Figura 1.2)

Del materiale viene fuso e depositato tramite ugelli multipli in un ambiente chiuso sopra il letto di stampa o su uno strato precedentemente creato. Ogni strato è livellato da un rullo e l'eccesso viene asportato.

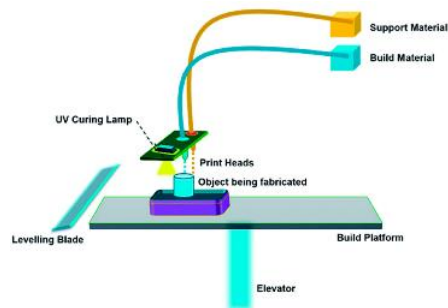


Figura 1.2: Disegno raffigurante il processo di Material Jetting [66]

Contemporaneamente all'azione appena descritta, è usata la luce UV per polimerizzare lo strato depositato.

L'ambiente protetto è necessario per evitare che la polvere o altre impurità si mescolino al componente. Tra i vantaggi di questo processo sono presenti l'elevata accuratezza dimensionale, una contenuta rugosità superficiale e meno scarti rispetto al processo di estrusione del materiale [4]. Il principale limite di questo processo è che le dimensioni dell'oggetto prodotto devono essere inferiori a quelle del letto di stampa. Inoltre, è importante osservare che l'orientamento del pezzo sul vassoio di costruzione influisce sul modulo di rilassamento $E(t)$ [5].

Le tecniche di MJ si differenziano in base al materiale di supporto e al post processing.

3. Material Extrusion: (processo mostrato in Figura 1.3)

La FFF è un processo per produrre un oggetto in metallo tramite estrusione di materiale.

Con la Fused Filament Fabrication (FFF) un filamento viene estruso attraverso un ugello riscaldato. Per produrre componenti metallici è necessario utilizzare un filamento in matrice polimerica al cui interno sono presenti particelle metalliche.

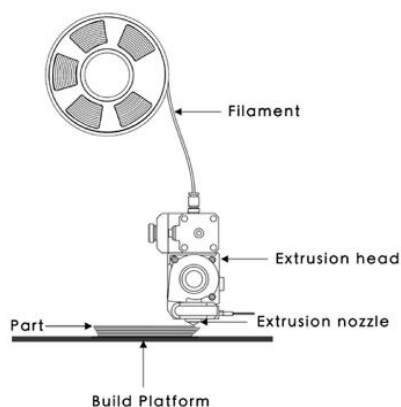


Figura 1.3: Disegno raffigurante il processo di Material Extrusion [67]

I principali vantaggi di questa tecnica consistono nell'eliminazione del rischio delle polveri metalliche sottili e la capacità di realizzare oggetti privi di tensioni residue [6].

La FFF consente anche la produzione di oggetti multimateriale metallo-ceramica [7].

Questo processo è divisibile in 3 fasi. In primo luogo, il filamento fuso viene depositato sulla piattaforma strato per strato.

Nella seconda fase di “debinding” viene eliminato il legante principale e il pezzo sarà costituito da granuli metallici immersi nel legante secondario residuo. Infine, con la sinterizzazione, viene rimosso il legante secondario per effetto dell’elevata temperatura e le particelle di metallo si fondono creando una struttura solida densificata.

4. Vat Photopolymerization: (processo mostrato in Figura 1.4)

Un raggio di luce UV è usato per polimerizzare lo strato di polimero liquido compreso tra il letto (o uno strato precedentemente stampato) ed il fondo della vasca. Col progredire della stampa il letto viene man mano sollevato dal fondo. Una volta stampato uno strato, la base si ritrae permettendo alla nuova resina di interporsi tra lo strato appena stampato e il fondo, durante questa azione viene generata una forza d’aspirazione.

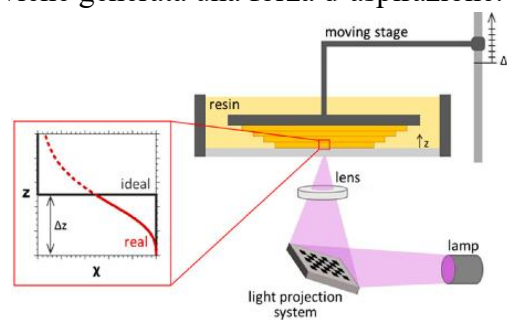


Figura 1.4: Disegno raffigurante il processo di Vat Photopolymerization [68]

A causa di quest’ultima lo strato di base potrebbe staccarsi dalla base di stampa compromettendo la lavorazione. Per evitare che ciò accada, i primi strati verranno polimerizzati per tempi maggiori, rispetto agli altri, in modo tale da aumentare la loro aderenza alla base.

I vantaggi di questo processo riguardano la finitura superficiale, la risoluzione e l’accuratezza delle parti stampate. È importante inoltre osservare che durante la lavorazione non viene generata una quantità di calore tale da indurre tensioni residue nelle parti realizzate. I principali svantaggi di questo processo riguardano la limitata disponibilità delle fotoresine, il loro costo e il tempo per i trattamenti post processo necessari a rimuovere la resina. La durata di questi trattamenti deve essere controllata altrimenti, se eccessiva, le proprietà dei campioni potrebbero peggiorare [8].

5. Direct Energy Deposition: (processo mostrato in Figura 1.5)

È un processo AM applicato nei settori industriali ad elevata tecnologia [9] e consiste nella deposizione contemporanea di energia e materiale.

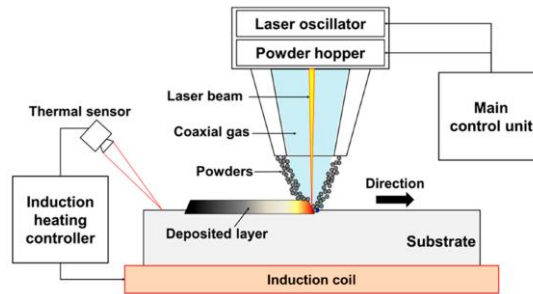


Figura 1.5: Disegno raffigurante il processo di Direct Energy Deposition [70]

Può essere utilizzato sia per riparare componenti usurati, sia per produrre componenti utilizzando vari materiali metallici [10]. Il laser viene focalizzato in una zona precisa del metallo generando un pool di fusione e nel mentre viene apportato del materiale sotto forma di filo o polvere. Quest'ultima viene trasportata da un gas inerte per evitare l'ossidazione della parte in lavorazione. Per migliorare l'efficienza del processo e la qualità del componente è necessario controllare accuratamente la temperatura particolarmente elevata. Proprio questa, infatti, conferisce eccezionali proprietà metallurgiche alla parte. Tale quantità di calore è ottenuta tramite conversione dell'energia elettrica. Dato che le sorgenti laser hanno un'efficienza relativamente bassa è necessario utilizzare scambiatori di calore per incrementarla [11]. È indispensabile che tale processo avvenga in un ambiente isolato per evitare che il laser e le polveri sottili arrechino danni agli operatori. Rispetto alla LPBF genera meno scarti, consente di produrre pezzi più grandi, permette la riparazione di componenti ed ha una velocità di produzione maggiore.

6. Sheet Lamination: (processo mostrato in Figura 1.6)

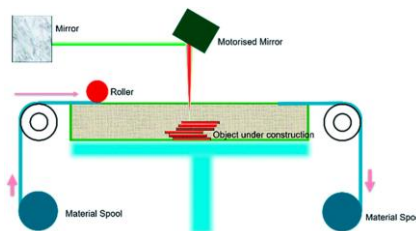


Figura 1.6: Disegno raffigurante il processo di Sheet Lamination [66]

Tramite questo processo vengono prodotti pezzi tramite taglio, laminazione e incollaggio di lamine in metallo. Gli strati di fogli di alluminio vengono incollati tramite combinazione di un adesivo o di un getto di ultrasuoni e di una pressione meccanica. In alternativa, i fogli di metallo possono essere uniti tramite saldatura a punti o microsaldatura laser.

7. Laser Powder Bed Fusion: (processo mostrato in Figura 1.7)

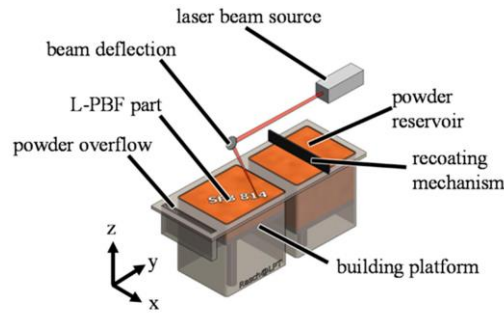


Figura 1.7: Disegno raffigurante il processo di Laser Powder Bed Fusion [69]

Il letto di stampa viene rivestito con uno strato di polvere fine. Un laser disegna sulla superficie la geometria desiderata e fonde la polvere appena depositata sullo strato che la precede. La polvere fusa ad alte temperature viene poi raffreddata rapidamente.

Dopo che un livello è stato scansionato, la piattaforma si abbassa di una certa profondità (spessore di strato). Successivamente un nuovo strato di polvere viene steso dal “recoater” e fuso dal raggio laser focalizzato. La deposizione strato per strato è ripetuta in atmosfera protetta. Questa tecnica richiede particolare cura nello stoccaggio di metalli altamente reattivi allo stato di polvere.

1.2 LPBF a bassa potenza per la produzione di Scalmalloy

Una lega ad alta resistenza e di particolare interesse per lo stoccaggio di Idrogeno è lo Scalmalloy (composto principalmente da alluminio e scandio). Questa lega è solitamente prodotta tramite LPBF. Come evidenziato nello studio Alessandra Martucci et al. [12] ottimizzando i parametri di processo LPBF è possibile ottenere questa lega anche usando macchine da laboratorio, nonostante quest'ultime abbiano una potenza considerevolmente inferiore (100 W) rispetto a quelle usate in ambito industriale (480 W). Dai risultati dello studio [12] possiamo affermare che i campioni trattati termicamente a basso VED (volumetric energy density), prodotti con una macchina da laboratorio LPBF, possono raggiungere prestazioni meccaniche eccezionali.

Le combinazioni di parametri a basso VED consentono un aumento del 72% della velocità di costruzione, garantendo un risparmio di tempo e quindi un buon rapporto qualità-prezzo.

Inoltre, i campioni trattati termicamente a basso VED hanno mostrato un considerevole aumento della microdurezza, fino a 105 HV.

I brevi tempi di preparazione della macchina e la ridotta quantità di polvere richiesta sono fondamentali per proseguire la ricerca e lo sviluppo di queste leghe.

1.3 Leghe di Al fabbricate tramite AM

Le leghe di alluminio ad alta resistenza fabbricate tramite LPBF consentono una riduzione del peso, del materiale produrle e dei tempi di lavorazione. Tra le leghe maggiormente usate sono presenti quelle a base Al-Si, una classica lega da fonderia. Questa lega però non permette di ottenere carichi di snervamento superiori a 300 MPa. Grazie allo sviluppo del processo di stampa 3D, in particolare della tecnologia di fusione a letto di polvere (PBF), è possibile realizzare pezzi di elevata complessità geometrica, con materiali non adoperabili in altri tipi di lavorazioni e con tensioni di snervamento di gran lunga superiori a quella appena citata.

1.3.1 Tipologie di leghe di alluminio con relative caratteristiche

Nell'articolo di Paul et al. [13] sono state confrontate varie tipologie di leghe di alluminio sulla base della loro resistenza allo snervamento. Ovviamente questo è solo uno dei parametri che si potrebbero prendere in considerazione per fare dei paragoni, ma è di particolare rilevanza se consideriamo i campi nei quali vengono solitamente adoperate le leghe ad elevata resistenza.

Leghe Al-Si

La tensione di snervamento della maggior parte delle leghe a base di Al-Si non supera i 300 MPa, solamente alcune di esse riescono a raggiungere 330 MPa grazie ad un trattamento di tempra [14]. I vantaggi derivanti dalle ridotte dimensioni dei grani prodotti tramite LPBF vengono meno quando andiamo ad effettuare trattamenti di distensione per eliminare le tensioni residue [15].

La tensione di snervamento di queste leghe dopo una solubilizzazione e un invecchiamento raggiunge valori paragonabili a quelli delle stesse ottenute tramite fonderia (170-270 MPa). In alcuni casi di ricottura con alleggerimento delle tensioni la resistenza può ulteriormente diminuire. Per ovviare a questo a questo problema è sufficiente aggiungere del Fe combinato con Mn e la tensione di snervamento dei pezzi non sottoposti a tempra può raggiungere i 305 MPa [16].

Si distinguono da tutte le altre leghe a base di Al-Si quelle che contengono quantità significative di TiB_2 [17] (sotto forma di particelle da 100 nm) e TiC [18] (in particelle da 30-50 nm). Quest'ultime, seppur leghe sperimentali, possono raggiungere una tensione di snervamento di 440 MPa.

Leghe Al-Cu

Queste leghe, anche dopo la solubilizzazione, raggiungono tensioni di snervamento comprese tra 280-380MPa grazie all'aggiunta di elementi di transizione (Mn, V, Zr) [19] e/o Mg.

Il problema principale di queste leghe è la loro scarsa lavorabilità, limitata dall'insorgenza di cricche. Aggiungendo, fino ad un massimo di 2wt%, lo Zr aumenta non solo la resistenza allo snervamento ma anche la lavorabilità. Infatti, lo Zr agisce come raffinatore di grani e contribuisce all'eliminazione delle cricche.

Tuttavia una quantità eccessiva di questo elemento in lega comporterebbe la formazione di particelle intermetalliche grossolane indesiderate.

Tre soluzioni alternative all'aggiunta di Zr sono [20]:

-bassa velocità di stampa;

-potenza del laser ridotta;

-trattamento di invecchiamento delle leghe ad elevati contenuti di Zr e Cu.

Un'ultima soluzione consiste nell'uso di una polvere pre-legata con 1,5 wt% di Ti la quale non solo evita le varie complicazioni dovute alla miscelazione delle polveri, ma aumenta anche la resistenza della lega modificando la struttura dei grani da colonnare e grossolana a fine ed equiassica.

Leghe Al-Zn

Anche queste leghe sono soggette a cricche durante LPBF. Martin et al. [21] hanno scoperto che aggiungendo 1 vol% di ZrH_2 la struttura grossolana e colonnare tipica di queste leghe diventa a grani fini, inoltre non si presenta il problema delle cricche. La tensione di snervamento, dopo solubilizzazione e invecchiamento, può arrivare fino a 373 MPa. Per aumentare questo valore è necessario evitare l'evaporazione di alcuni elementi di queste leghe (come il Mg), quindi bisogna ridurre l'energia del laser.

Zhou et al. [22] hanno dimostrato che aggiungendo a queste leghe 0.7 wt% Sc e 0.3 wt% Zr, due elementi non soggetti all'evaporazione durante LPBF, si evita la formazione delle cricche.

Il problema delle leghe Al-Zn-Mg è la loro scarsa stampabilità, risolvibile con l'aggiunta di Si, come provato dagli esperimenti di Sistiaga et al. [23], in questo modo si ottiene anche un'ottima raffinatezza dei grani.

Leghe Al-Mg

Il principale problema di queste leghe è legato all'ossidazione e all'evaporazione di Mg.

Tuttavia aggiungendo in lega Sc e/o Zr queste diventano stampabili (grazie all'affinamento dei grani) e trattabili termicamente (grazie alla precipitazione di Al_3Sc e/o Al_3Zr) [24].

Nessuna lega di questo gruppo ha una tensione di snervamento maggiore di 375 MPa a meno di quelle che contengono Sc [25]. Quest'ultime, basate sul concetto di Scalmalloy [26], hanno valori di snervamento compresi tra 450 e 520 MPa.

Una possibile alternativa allo Sc è lo Zr, ma, come prima descritto, l'introduzione di quantità eccessive di quest'ultimo potrebbe compromettere la lavorabilità, oltre a generare un rafforzamento minore del primo. La maggior parte di queste leghe ottengono un rafforzamento tramite solubilizzazione dal Mg e un indurimento per precipitazione o dispersione dallo Sc o dallo Zr [13].

Scalmalloy

Tra le leghe di alluminio più prestanti la più rinomata è la Scalmalloy (Al-4.49Mg-0.71Sc-0.51Mn-0.27Zr-0.07Fe-0.03Si). Il numero di siti di nucleazione aumenta, grazie alle precipitazioni di Al-Si, di conseguenza non si presenta il problema della frattura a caldo riscontrato in molte altre leghe durante il processo di stampa 3D.

Inoltre, l'elevato numero di siti di nucleazione genererà una struttura a grani fini con conseguente miglioramento delle proprietà meccaniche. La microstruttura di questa lega può essere modificata variando i parametri di processo di stampa [27].

Da alcuni studi è risultato che 325°C è la temperatura ottimale per eseguire un trattamento termico su leghe Al-Mg-Sc-Mn-Zr a diverso contenuto di Sc [28,29,30].

Kuo et al. [31] hanno studiato l'evoluzione delle proprietà meccaniche e della microstruttura su campioni Scalmalloy prodotti con SLM sottoposti a trattamento termico a 325°C per 0, 4, 24 e 48 ore. Successivamente tutti i campioni sono stati sottoposti a prove di trazione per ottenere una relazione tra trattamento, microstruttura e proprietà meccaniche.

1.4 Microstruttura degli Scalmalloy sottoposti a trattamento termico

Le proprietà meccaniche dello Scalmalloy trattato termicamente potrebbero essere state influenzate dalla variazione della microstruttura. È importante ricordare il legame inversamente proporzionale tra la dimensione dei grani e la resistenza del materiale (relazione di Hall-Petch).

Le immagini EBDS a, c, e, g in figura 1.8 dello studio [31] mostrano la presenza di grani di dimensioni submicroniche nelle regioni più scure. La dimensione dei grani può essere misurata dalle immagini EBDS ingrandite b, d, f, h.

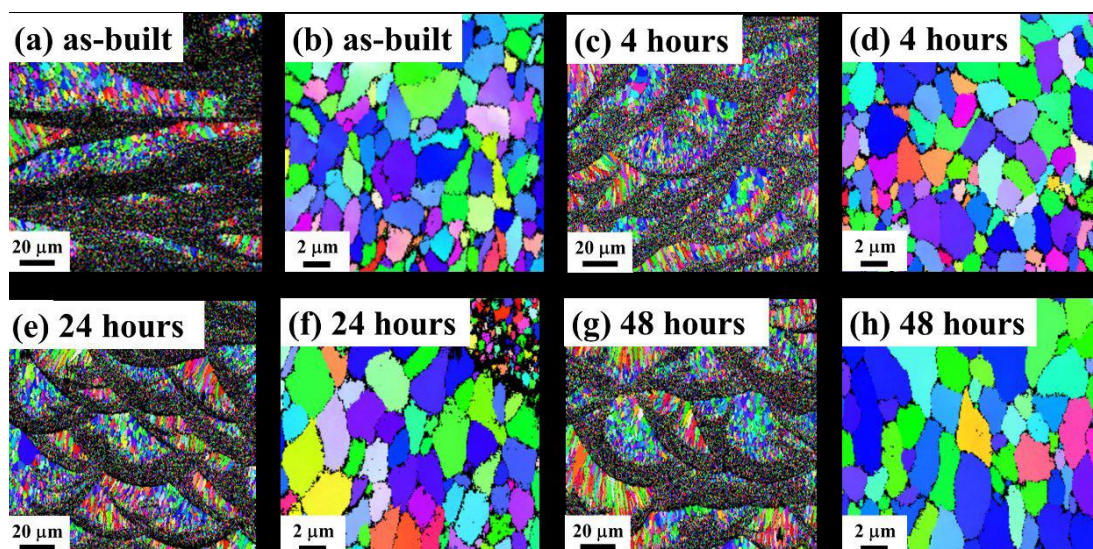


Figura 1.8: Le immagini EBDS di (a,b) dei campioni non trattati; (c,d) dei campioni trattati termicamente per 4 ore a una temperatura di 325°C; (e,f) dei campioni trattati termicamente per 24 ore a una temperatura di 325°C; (g,h) dei campioni trattati termicamente per 48 ore a una temperatura di 325°C [31]

Il gradiente termico e la velocità di raffreddamento determinano forma e distribuzione dei grani. Dalle misurazioni dei grani, ottenute con il software ImageJ, la differenza granulometrica tra campioni trattati e non è risultata inferiore al 10% (valore deducibile dalla tabella 1.1).

Sample	Micron-Sized Grains		Submicron-Sized Grains		Average Grain Size (μm)
	Grain Size (μm)	Volume Fraction (%)	Grain Size (μm)	Volume Fraction (%)	
As-Built	2.2 ± 0.3	51.0 ± 12.1	0.4 ± 0.0	49.0 ± 12.1	1.30
HT-4	1.8 ± 0.1	54.5 ± 8.1	0.4 ± 0.0	45.5 ± 8.1	1.19
HT-24	1.8 ± 0.0	52.0 ± 7.8	0.4 ± 0.0	48.0 ± 7.8	1.15
HT-48	2.1 ± 0.1	52.5 ± 6.3	0.4 ± 0.0	47.5 ± 6.3	1.28

Tabella 1.1: Dimensione e frazione volumetrica dei grani dei campioni Scalmalloy non trattati e trattati termicamente [31]

Kuo et al. [31] hanno dedotto che la mancata ricristallizzazione sia dovuta alla presenza di Sc e all'assenza di deformazioni a freddo. Si è quindi concluso che la differenza delle proprietà meccaniche, tra i campioni trattati e non, non è influenzata in modo significativo dalla variazione dimensionale dei grani e dalla loro distribuzione.

I grani fini dello Scalmalloy stampato in 3D sono dovuti alla presenza di Al_3Sc di dimensioni nanometriche, quindi, le proprietà meccaniche di tutti i campioni di questo studio non sono influenzate dall'ossidazione o da fasi di dimensioni micrometriche, ma solo da precipitazioni di dimensioni nanometriche.

La distribuzione dei precipitati nei campioni prima del trattamento termico non era uniforme, per questo motivo dalle immagini ottenute al TEM sono osservabili delle zone prive di precipitati PFZ. Le PFZ sono considerate la causa della bassa tensione di snervamento minore nel campione non trattato termicamente. Queste zone non sono più osservabili già dopo quattro ore di trattamento termico a causa della distribuzione uniforme dei precipitati. Dopo la scomparsa della PFZ la tensione di snervamento dei campioni di Scalmalloy stampati in 3D è migliorata notevolmente da 286,9 MPa a 455,8 MPa. All'aumentare del tempo del trattamento termico le dimensioni di Al_3Sc sono aumentate da 12,0nm a 20,0nm. Dai risultati ottenuti (osservabili in tabella 1.2) Kuo et al. [31] hanno dedotto che le proprietà meccaniche sono influenzate dalla dimensione, dalla frazione di volume e dalla distribuzione dei precipitati.

Sample	Yield Stress (0.2% Offset) (MPa)	Elongation (%)
As-Built	286.9 ± 6.2	18.4 ± 2.8
HT-4	455.8 ± 8.9	10.3 ± 0.2
HT-24	415.2 ± 22.4	11.0 ± 0.1
HT-48	365.9 ± 22.8	10.0 ± 0.5

Tabella 1.2: Proprietà meccaniche dei campioni Scalmalloy trattati termicamente a 325°C per differenti periodi di tempo [31]

La tensione di snervamento del campione non trattato è minore rispetto a quella di HT-24 e HT-48, a causa della presenza delle PFZ (non presenti negli altri due). Secondo il modello di rafforzamento della precipitazione, la tensione di snervamento aumenta al diminuire della distanza tra i precipitati

(legge di Orowan), per questo motivo HT-4 ha la tensione di snervamento maggiore di HT-24 e HT-48 (i quali hanno precipitati di dimensioni maggiori ma in numero minore, come osservabile in tabella 1.3).

Sample	Al ₃ Sc Spacing (nm)	Al ₃ Sc Size (nm)	Al ₃ Sc Volume Fraction (%)	Volume Fraction Al ₃ Sc Size
As-Built		14.9 ± 0.8	0.048 ± 0.003	0.00322
HT-4	21.0 ± 2.5	12.0 ± 0.1	0.095 ± 0.003	0.00792
HT-24	37.4 ± 3.3	18.3 ± 1.0	0.118 ± 0.008	0.00645
HT-48	45.6 ± 0.7	20.0 ± 0.3	0.119 ± 0.006	0.00595

Tabella 2.3: Dimensione e frazione volumetrica dei precipitati Al₃Sc nei campioni Scalmalloy non trattati e trattati termicamente a 325°C per differenti periodi di tempo [31]

1.5 Problematiche

Dalla ricerca svolta da Martucci et al. [32] sono emersi quattro principali problemi riguardanti la lavorazione delle leghe a base di alluminio tramite LPBF:

1. La scarsa assorbanza delle polveri è un problema che può essere arginato utilizzando elevati VED o usando laser verdi.
2. La generazione di cricche e/o lacerazioni a caldo può essere evitata agendo sulla composizione chimica o su alcuni parametri di processo. Allo stesso modo si evita la delaminazione.
3. Il flusso termico direzionale e la rapida velocità di raffreddamento del processo PBF conferiscono ai pezzi stampati una struttura eterogenea e anisotropa, rendendoli meno resistenti ai carichi multiassiali.
4. L'elevata porosità, risulta avere un effetto negativo sulle proprietà meccaniche, ma è vantaggiosa per lo stoccaggio d'idrogeno in quanto conferisce una maggiore superficie d'interazione.

1.6 Infragilimento da idrogeno

L'infragilimento da idrogeno avviene quando atomi di idrogeno si diffondono nel metallo riscaldato (riscaldandolo aumenta la solubilità) per poi legarsi quando si ritrovano intrappolati all'interno di cavità intermetalliche.

Questo legame biatomico fa aumentare notevolmente la pressione all'interno delle microcavità, diminuendo la duttilità del materiale.

Zhao et al. [33] hanno eseguito un'indagine su scala quasi atomica per comprendere i meccanismi alla base dell'infragilimento da idrogeno. Hanno dimostrato che la cosegregazione degli elementi

leganti e H favorisce la decoesione dei bordi di grano e la forte divisione dell'idrogeno dalle particelle delle seconde fasi previene l'infragilimento.

Nonostante l'H abbia una bassa solubilità in Al, ad alte temperature viene assorbito [34] (l'assorbimento è facilitato dalla presenza di difetti cristallini). L'idrogeno intrappolato nell'alluminio comporta la riduzione della vita a fatica [35]. Per evitare questo fenomeno è importante individuare in quali zone si accumulano l'idrogeno.

Diversi studi evidenziano il ruolo chiave dei bordi di grano nella propagazione delle cricche. Zhao et al. [33] hanno notato che i bordi di grano privi di precipitati (PFZ) agiscono come trappola per l'idrogeno.

Inoltre da alcune analisi hanno determinato che la maggior parte di H intrappolato proviene da atomi già presenti nell'alluminio che si sono successivamente diffusi quando è stata aumentata la temperatura.

Tramite osservazioni al microscopio elettronico si è osservato che in prossimità delle fessure nei bordi di grano c'è un accumulo di Mg. Da alcuni esperimenti è risultato evidente che all'aumentare di Mg aumenta l'energia di infragilimento per unità di area da parte dell'idrogeno intrappolato nei bordi di grano.

Le strategie per ridurre o evitare l'infragilimento sono diverse e spaziano dall'evitare la presenza di Mg nella lega al ridurre le PFZ con l'obiettivo di diminuire il contrasto meccanico ed elettrochimico tra i bordi di grano ricchi di H e le zone adiacenti.

2. Immagazzinamento d'idrogeno allo stato solido

2.1 Immagazzinamento di idrogeno in condizioni ambientali

L'idrogeno in fase gassosa reagisce in particolar modo con i metalli più leggeri, come Al, Sn, B, Li, Na, Mg [36], creando idruri metallici con microstruttura cubica.

Gli idruri metallici permettono lo stoccaggio di idrogeno a temperature e pressioni moderate [37], per tale motivo questo metodo è preferibile allo stoccaggio in recipienti ad alta pressione e al congelamento criogenico.

L'idrogeno può essere immagazzinato tramite [1]:

- fisioassorbimento: legandosi attraverso le forze di van der Waals;
- chemisorbimento: tramite legami chimici con gli idruri metallici.

Durante la formazione degli idruri metallici, l'entalpia aumenta [37] per compensare la variazione di entropia, sviluppando in questo modo del calore. Questo fenomeno influisce sul tempo di riempimento del serbatoio.

L'elevata entalpia e il basso tasso di desorbimento aumentano la temperatura necessaria per rilasciare l'idrogeno [38]. Per ovviare a questo problema sono stati creati degli idruri metallici comprendenti Mg e Li. Grazie all'aggiunta di questi due elementi la reversibilità della reazione è migliorata notevolmente [39]. Modi et al. [40] hanno confrontato vari tipi di idruri metallici in base a dei parametri evidenziati nella tabella 2.1. È importante notare che ogni applicazione richiede delle caratteristiche differenti, per questo motivo non esistono idruri migliori di altri in senso assoluto. Nel nostro caso gli idruri più prestanti sarebbero quelli ad elevata densità volumetrica e gravimetrica di idrogeno.

Properties	Values	Units
Hydrogen capacity	>2	wt%
Enthalpy ΔH^θ	10–60	$\text{kJ mol}^{-1} \text{ H}$
Activation method	≤ 3 cycles at 25°C and 3 MPa	
Absorption-desorption kinetics	≤ 3	min
Plateau pressure at -40°C	>0.1 (above 1 atm)	MPa
Plateau pressure at 100°C	<3	MPa
Cycle stability with <30% capacity loss	10,000	cycles

Tabella 2.1: Obiettivi per applicazioni stazionarie [40]

Come mostrato in figura 2.1 gli idruri complessi sono inutilizzabili a causa della loro natura irreversibile. L'alternativa migliore sono gli idruri intermetallici, i quali hanno densità volumetrica e gravimetrica paragonabile a quella degli idruri complessi.

Quest'ultimi sono solitamente composti da una terra rara, un metallo di transizione e idrogeno. Il legame dell'idrogeno con gli idruri dipende dall'entropia e dall'entalpia. La prima influenza temperatura e pressione di stoccaggio e rilascio, la seconda è legata all'entropia dell'idrogeno perso durante il processo.

Entrambi i valori possono essere calcolati usando la curva di van't Hoff o la seguente equazione:

$$\ln\left(\frac{P_{eq}}{P^\theta}\right) = \frac{\Delta H^\theta}{RT} - \frac{\Delta S^\theta}{T} \quad (1)$$

dove ΔH^θ è l'entalpia di formazione dell'idruro, ΔS^θ è l'entropia, P_{eq} è la pressione di plateau di equilibrio, R è la costante dei gas e T è la temperatura assoluta.

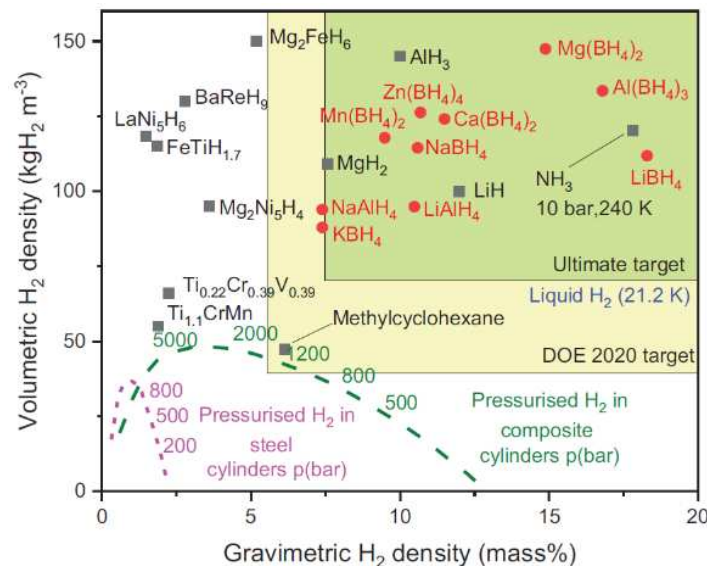


Figura 2.1: Densità volumetrica e gravimetrica di alcuni idruri [71]

L'assorbimento di H nei metalli segue differenti percorsi:

1. I metalli di transizione hanno una struttura BCC e dopo essersi legati all'idrogeno hanno una struttura FCC.
2. Le terre rare hanno inizialmente una struttura dHCP con rapporto H/M pari a 0. Dopo aver formato l'idruro la struttura diventa FCC e hanno un elevato rapporto H/M. Il problema principale di questi elementi è la loro bassa capacità gravimetrica di stoccaggio dell'idrogeno.

Esiste un terzo percorso ad elevata entropia dove viene usata una combinazione di metalli di transizione per ottenere elevati valori di H/M (hanno un'elevata capacità di immagazzinamento) senza l'uso di terre rare. Inoltre, la deformazione reticolare aggiuntiva (FCC distorta) favorisce lo sviluppo di idruri. Le leghe ad alta entropia sono solitamente realizzate con una combinazione di almeno cinque metalli. Per applicazioni stazionarie è necessario che l'idrogeno venga assorbito e

rilasciato in un tempo inferiore a tre minuti. Per far sì che questo avvenga è necessario avere basse barriere energetiche.

Esistono 5 barriere di attivazione nell'interazione metallo-idrogeno: assorbimento fisico dell' H_2 (E_{phys}); chemisorbimento (E_{chem}); penetrazione (E_{pen}); diffusione (E_{diff}); nucleazione e crescita (E_{nuc}). Tra queste una sarà maggiore delle altre e determinerà il tasso di assorbimento o rilascio dell'idrogeno.

Nelle applicazioni stazionarie degli idruri metallici è di fondamentale importanza la stabilità ciclica. Le proprietà degli idruri dovrebbero rimanere costanti per almeno i primi 10000 cicli, dopodiché la loro diminuzione sarà inevitabile a causa della degradazione strutturale e delle impurità dell'idrogeno. Quando viene persa la stabilità diminuisce la capacità di immagazzinamento e muta la PCT (pressure-composition Temperature). Questa sproporzione si verifica solo quando la pressione dell'idrogeno supera la pressione di plateau dell'idruro metallico. È tuttavia possibile aumentare la stabilità degli idruri modificando la loro composizione.

2.2 Sintesi dell'idruro di alluminio

L'idruro di alluminio (AlH_3) quando viene riscaldato rilascia facilmente l'idrogeno. Grazie a questa sua caratteristica e all'elevata densità di massa d'idrogeno l' AlH_3 è tra gli idruri prediletti per lo stoccaggio d'idrogeno.

I suoi problemi principali riguardano l'elevata instabilità a temperatura ambiente e la reattività con vapore acqueo e ossigeno [41]. Nell'articolo di Su et al. [42] vengono analizzate eventuali soluzioni basate sui metodi di sintesi e di stabilizzazione. Per comprenderli a pieno è necessario conoscere le proprietà fisiche e chimiche dell'idruro di alluminio.

2.2.1 Proprietà meccaniche e fisiche dell'idruro di alluminio

Varie vie di sintesi, tempi e temperature di reazione comportano differenti strutture cristalline di AlH_3 [43,44]. Ne esistono sette e tra queste la più stabile è la fase cristallina α , seguita dalla β e dalla γ [45]. La struttura della fase α è composta da piani di H e Al che si alternano perpendicolarmente ad un asse (figura 2.2); due atomi di Al formano un legame ponte Al-H-Al, carente di elettroni, piuttosto stabile. α - AlH_3 è un cristallo esagonale bianco (figura 2.3), non volatile, insolubile in etere e con un contenuto teorico di idrogeno del 10,08%.



α - AlH_3

Figura 2.2: Struttura di AlH_3 polimorfo [72]

Quando lo esponiamo all'acqua si idrolizza lentamente in qualche ora. Inoltre, possiamo conservarlo per mesi a temperatura ambiente. Se lo riscaldiamo a 100°C α -AlH₃ si decompone in Al e H₂, mentre β -AlH₃ e γ -AlH₃ si trasformano prima in α -AlH₃, poi si decompongono in Al e H₂.

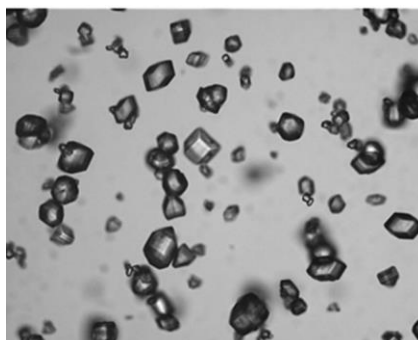
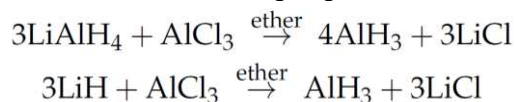


Figura 2.3: Foto al microscopio ottico di α -AlH₃ [73]

2.2.2 Sintesi in fase liquida

Finholt et al. [32] proposero due reazioni chimiche per produrre AlH₃:



Notarono che la seconda reazione era più semplice da realizzare ma la prima era più rapida e stabile. Inoltre, la seconda reazione può continuare a reagire formando LiAlH₄. Per questi motivi hanno concluso che la prima reazione era più adeguata. Il problema principale di questa reazione è che la rimozione dell'etere comportava anche una perdita di idrogeno. Ricerche più recenti hanno dimostrato che è possibile produrre l'idruro di alluminio con metodi alternativi. Per esempio, Lacina et al. [46] usando un metodo di distillazione sottovuoto di composti eterei hanno ottenuto α -AlH₃ di dimensioni micrometriche da un solvente a temperatura di cristallizzazione variabile. Seppur questo metodo negli anni è stato perfezionato presenta alcuni svantaggi non trascurabili come la pericolosità, l'uso di solventi e complesse operazioni post trattamento. Per questo motivo la ricerca si è spinta verso metodi di sintesi senza solventi.

2.2.3 Sintesi a secco

Uno dei metodi di sintesi a secco, testato da Baranowaski and Tkacz [47], consiste nel far reagire l'alluminio con l'idrogeno ad alta pressione per produrre AlH₃. I due ricercatori hanno scoperto che l'AlH₃ può essere sintetizzato solo quando la temperatura supera a 140°C ad una pressione compresa tra 0 e 12 kPa.

Un altro metodo consiste nel far reagire l'alluminio con l'idrogeno a 650°C e 10,0 GPa per 24 ore. La figura 2.4 è l'immagine del risultato ottenuto da questo esperimento condotto da Saitoh et al. [48], dove le particelle bianche sono AlH₃.

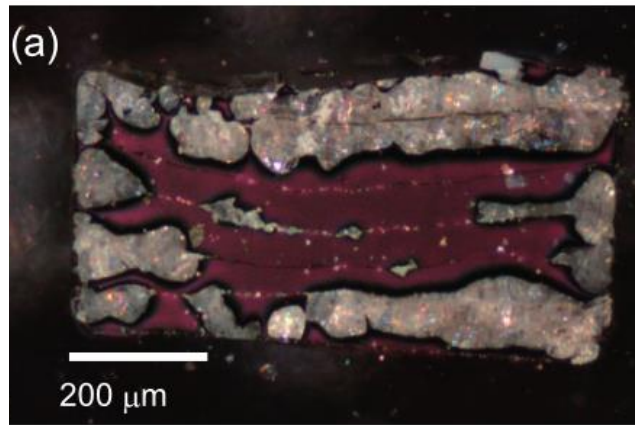


Figura 2.4: Micrografia di una sezione trasversale idrogenato a 650°C e 10,0Gpa per 24 ore [48]

Questa reazione ad alta pressione richiede condizioni severe ed è a bassa resa [49].

Un'alternativa migliore in quanto più semplice e fattibile è la macinazione meccanica a sfere. Duan et al. [50] hanno sintetizzato γ -AlH₃ di dimensioni nanometriche mediante macinazione reattiva di AlCl₃ e MgH₂ nanocristallino. Il processo è schematizzato in figura 2.5.

Risulta evidente che la nanocristallizzazione superficiale è fondamentale nella sintesi mecano-chimica di AlH₃ [51]. Ulteriori studi hanno poi dimostrato che MgH₂ può essere convertito in modo stabile in γ -AlH₃ in questo processo [52]. Hlova et al. [53] hanno scoperto che aggiungendo lentamente AlCl₃, durante il processo di macinazione per la sintesi di AlH₃ da LiH e AlCl₃, si può prevenire la formazione di prodotti intermedi indesiderati. Inoltre, i prodotti finali tendono a decomporsi meno facilmente se la reazione è avvenuta a 3 MPa.

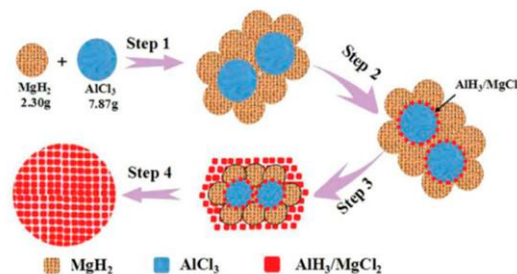


Figura 2.5: Reazione attivata meccanicamente tra MgH₂ e AlCl₃ [74]

Il problema principale di questo metodo è che non può essere adottato nella produzione su larga scala a causa della complessa preparazione, delle condizioni di reazione e della difficile purificazione.

2.2.4 Metodo elettrochimico

Zidanet al. [54] riuscirono a ottenere α -AlH₃ pura riscaldando AlH₃-TEA sottovuoto. Quest'ultimo è stato precedentemente sintetizzato facendo reagire TEA (trietilammina, un composto organico derivante dall'ammoniaca e contenente azoto) con il prodotto dell'elettrolisi (AlH₃*nTHF).

Nell'elettrolisi THF è il solvente, NaAlH₄ l'elettrolita, l'alluminio l'anodo e il platino il catodo.

2.3 Stabilità dell'idruro di alluminio

α -AlH₃ si decompone formando idrogeno con la seguente reazione [55]: $\alpha\text{-AlH}_3 \rightarrow \text{Al} + \frac{3}{2}\text{H}_2 \uparrow$
Gao et al. [56] hanno dimostrato che la parte interna di γ -AlH₃ prima di decomporsi in Al e H₂ si converte in α -AlH₃ mentre la parete esterna si decompone direttamente.

Graetz et al. [57] notarono che la curva di decomposizione isoterma di AlH₃ è una sigmoide.

Questa curva (figura 2.6) è divisa in tre zone: induzione (I), accelerazione (II) e decadimento (III).

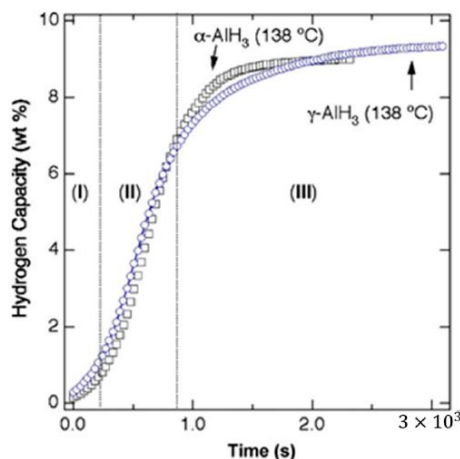


Figura 2.6: Curva di decomposizione isoterma a 138°C di α -AlH₃ e γ -AlH₃ [42]

Da evidenze sperimentali si è dedotto che la dimensione dei grani non influenza l'energia di attivazione per far avviare la decomposizione di AlH₃. Dato che aumentando la temperatura l'idruro di alluminio rilascia facilmente l'idrogeno è necessario trovare delle soluzioni per inibire la decomposizione quando indesiderata.

Per far ciò bisogna evitare l'apparizione del periodo d'induzione [57].

I principali metodi per stabilizzare l'AlH₃ sono:

- la passivazione superficiale;
- la stabilizzazione con drogaggio;
- il rivestimento superficiale.

2.3.1 Passivazione superficiale

Nakagawa et al. [58] hanno osservato che un film di allumina sulla superficie di α -AlH₃ può ritardare notevolmente la deidrogenazione. Nel metodo di passivazione superficiale vengono rimosse le fasi instabili sulla superficie dell'idruro di alluminio, vengono spenti i siti attivi e si forma un denso strato di Al₂(OH)₃ per ottenere la stabilizzazione.

Nell'esperimento di Chen et al. [59], grazie ad uno strato di film di nano-Al₂O₃ posto sulla superficie di α -AlH₃, la ritenzione dell'idrogeno è diventata quattro volte superiore rispetto a quella dei campioni non trattati, mentre la velocità di rilascio è rimasta invariata.

2.3.2 Stabilizzazione con drogaggio

Vengono introdotti degli ioni metallici o stabilizzatori durante la fase di sintesi dell' AlH_3 , in tal modo viene modificata la sua struttura cristallina rendendo l'idruro stabile.

Ardis e Natoi [60] ritengono che alcuni fattori, come il calore o le radiazioni, possano innescare la reazione dei radicali di $\alpha\text{-AlH}_3$ provocandone l'autodecomposizione. Per evitare ciò hanno provato ad utilizzare inibitori di radicali liberi come, ad esempio, MBT (2-mercaptobenzotiazolo) e PTA (antecedente plasmatico della tromboplastina) aggiungendoli durante la sintesi di $\alpha\text{-AlH}_3$.

Questo metodo migliora significativamente la stabilità degli idruri d'alluminio ma d'altro canto questi nuovi elementi introdotti possono ridurre l'energia e la purezza dell' AlH_3 .

2.3.3 Rivestimento superficiale

Il rivestimento superficiale non comporta effetti negativi importanti sull'efficienza di rilascio dell'idrogeno, sulla compatibilità e sulle prestazioni termiche dell' AlH_3 . Di seguito sono riportati due esempi di questo metodo.

Matzek et al. [61] hanno notato che all'aumentare dello spessore dello strato di difenilacetilene che riveste AlH_3 aumenta la stabilità di quest'idruro. Infatti, l' AlH_3 non rivestito impiega 13 giorni per decomporsi dell'1% a 60°C , mentre occorrono 29 giorni per l' AlH_3 contenente il 2% di rivestimento.

Flynn [62] ha notato che rivestendo l' AlH_3 con nitrocellulosa migliora la compatibilità con alcuni propellenti solidi ed aumenta notevolmente la sua stabilità (solo lo 0,63% del campione si è decomposto in 90 giorni a 60°C).

Ad oggi la ricerca si concentra sullo studio dei vari agenti di rivestimento e sul controllo dello spessore del rivestimento.

3. Procedure sperimentali

3.1 Campioni analizzati

I campioni, in lega di alluminio ad alta resistenza, analizzati sono stati realizzati tramite LPBF. La composizione della polvere lavorata è la seguente (tabella 3.1):

Chemical analysis [wt%]	
Element	Mg / Si / Sc
Al	Base

further limited elements are Ti / Zr / Mn / Cr

Tabella 3.1: Composizione della polvere dalla quale sono stati prodotti i campioni tramite PBF

Questa lega denominata “StrengthAl” ha una resistenza specifica così elevata da poter essere confrontata con le leghe di titanio. Tale caratteristica è dovuta alla composizione della polvere utilizzata, ma anche e soprattutto al processo con il quale sono stati realizzati i campioni (LPBF). La massima resistenza allo snervamento dello “StrengthAl” può essere quasi il doppio di una comune lega di alluminio AlSi₁₀Mg.

Oltre alle eccezionali proprietà meccaniche, essendo composta in gran parte da Al, è una lega leggera. La combinazione di queste due caratteristiche la rende ideale per applicazioni negli sport motoristici e nell’aviazione.

Nel caso di questo studio le proprietà meccaniche sono in secondo piano rispetto alla percentuale di porosità, dato che l’applicazione per lo stoccaggio d’idrogeno non richiede particolare resistenza al componente in utilizzo, bensì è necessaria un’elevata superficie d’interazione per riuscire ad immagazzinare più atomi d’idrogeno possibili.

Nei campioni as-built si riscontrano buone proprietà meccaniche, per ottenere valori di resistenza ancora più elevati è necessario un trattamento termico (tabella 3.2).

Typical characteristics of tensile test (rel. density >99.8%, building rate 11cm ³ /h, layer thickness 30µm, EOS M290)			
	Tensile strength Rm [N/mm ²]	Yield Strength Rp0.2 [N/mm ²]	Elongation at break A ₅ [%]
As-built - Z	350	280	23
Heat-treated - Z	470	430	15

Tabella 3.2: Proprietà meccaniche di un campione StrengthAl non trattato e un di campione StrengthAl trattato termicamente

I parametri di processo con i quali sono stati realizzati i campioni sono i seguenti (tabella 3.3):

Provino	Laser Power (W)	Scanning Speed (mm/s)	Hatch Distance (mm)	Layer Thickness (mm)
1	220	700	0,18	0,03
3	220	1100	0,18	

Tabella 3.3: Parametri di processo LPBF

3.2 Trattamento termico

Nello studio di Kuo et al. [31] è stato dimostrato che il trattamento termico per ottenere le proprietà meccaniche migliori è una ricottura a 325°C per 4 ore. Infatti, aumentando il tempo del trattamento la tensione di snervamento cala a causa della diminuzione delle distanze tra i precipitati (legge di Orowan). Con questo processo otterremo quindi dei campioni con eccezionali proprietà meccaniche, ma con una bassa densità di micropori.

Con i risultati delle prove di durezza dei campioni di Al–Mg–Sc–Mn–Zr, sottoposti a ricottura a differenti temperature e per vari periodi di tempo, Zhou et al. [63] hanno realizzato il seguente grafico (figura 3.1):

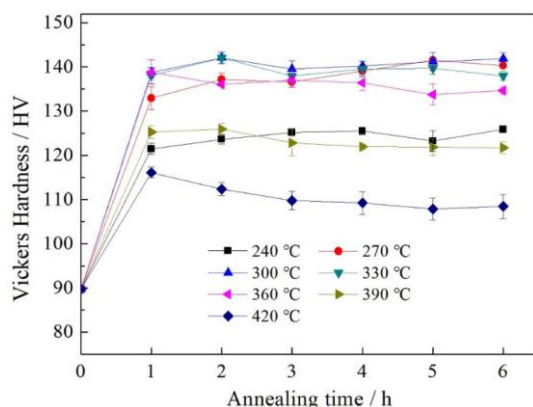


Figura 3.1: Durezza dei campioni Al–Mg–Sc–Mn–Zr sottoposti a ricottura a differenti temperature e per vari periodi di tempo [63]

Come precedentemente affermato le proprietà meccaniche sono influenzate dalla temperatura del trattamento e dalla sua durata. Dalla figura 3.1 si può notare che il tempo per raggiungere il picco della durezza, per una determinata temperatura di ricottura, diminuisce all'aumentare di quest'ultima. Questo fenomeno è dovuto all'aumento della velocità della cinetica di precipitazione all'incrementare della temperatura del forno.

Per ottenere campioni con un'elevata porosità, a discapito delle proprietà meccaniche, è necessario eseguire una ricottura di un'ora a 420°C [63]. I provini 1 e 3 sono quindi stati riscaldati in un forno (figura 3.2) a questa temperatura per 60 minuti per poi essere lasciati raffreddare lentamente in una stanza a temperatura ambiente.

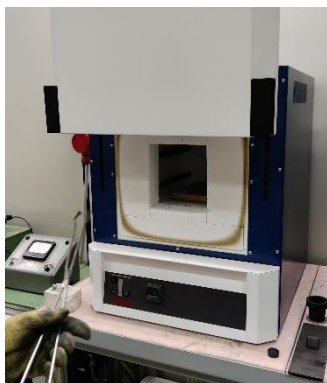


Figura 3.2: Forno nel quale è stato eseguito il trattamento termico a 420°C per 60 minuti

3.3 Lucidatura

Prima di osservare i campioni al microscopio ottico è necessario lucidarli. Per consentire all'operatore di manovrare agevolmente il campione durante questo processo è indispensabile effettuare l'inglobatura.

Il processo di formazione del sistema "resina-campione" è avvenuto in una macchina chiamata "inglobatrice" (figura 3.3) e possiamo suddividerlo in 3 fasi:

1. Inserimento del campione sul pistone, abbassamento del pistone, riempimento della cavità con la resina termoplastica e chiusura della cavità con un coperchio. Verrà esercitata una forza di 25kN, ad una temperatura di 150°C per 7 minuti.
2. Il raffreddamento della resina e del campione è realizzato facendo scorrere dell'acqua all'interno della macchina per 5 minuti.
3. Apertura della macchina e sollevamento del pistone.



Figura 3.3: Inglobatrice

Terminata l'inglobatura il campione verrà assottigliato usando la lappatrice (figura 3.4). La carta abrasiva al SiC di forma circolare viene messa in rotazione da questa macchina. Premendo leggermente il campione sulla carta abrasiva in movimento, le particelle del primo verranno asportate e si assottiglierà. Per ottenere una lavorazione omogenea e una superficie piana (la planarità sarà di fondamentale per l'acquisizione delle immagini e per le prove di microdurezza) è importante far scorrere dell'acqua tra le due superfici a contatto.



Figura 3.4: Lappatrice

Le carte abrasive che sono state utilizzate per lavorare il provino 1 e 3 sono in ordine: P1200, P2000, P4000. Il numero indica la densità dei carburi di silicio: più è alto, minore sarà la dimensione dei carburi. Ogni volta che si passa da una carta abrasiva ad un'altra con una granulometria più fine il campione deve essere ruotato di 90° così da poter visualizzare al microscopio i graffi sulla superficie e saperli collegare alle varie granulometrie.

Terminato l'assottigliamento meccanico il campione viene lucidato usando un panno abrasivo posto in rotazione da un apposito macchinario (figura 3.5).

La dinamica del processo è analoga a quella dell'assottigliamento meccanico precedentemente descritto, ma a differenza di quest'ultimo si utilizza un panno con sopra della pasta diamantata anziché un disco abrasivo. Durante il processo, la superficie in lavorazione viene costantemente lubrificata con una miscela di acqua e olio per lucidatura.

Al fine di ottenere una superficie altamente riflettente è stato inoltre utilizzato del sapone.

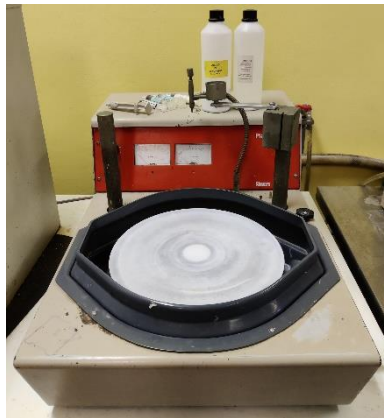


Figura 3.5: Macchina con panno abrasivo

Al termine di questa operazione la superficie viene pulita utilizzando dell'etanolo, poi si fa evaporare il liquido rimanente con un asciugacapelli.

Non si utilizza l'aria compressa perché rischieremmo di premere delle particelle residue contro l'area del campione generando in tal modo dei solchi indesiderati.

La superficie correttamente lavorata presenterà solo i solchi creati dalla pasta diamantata, in questo caso di una profondità di $0,25\mu m$.

3.4 Osservazione al microscopio ottico

Una volta ottenuta una superficie lucidata a specchio osserviamo il campione al microscopio ottico (figura 3.6) con un ingrandimento $10 \times 1,25$.

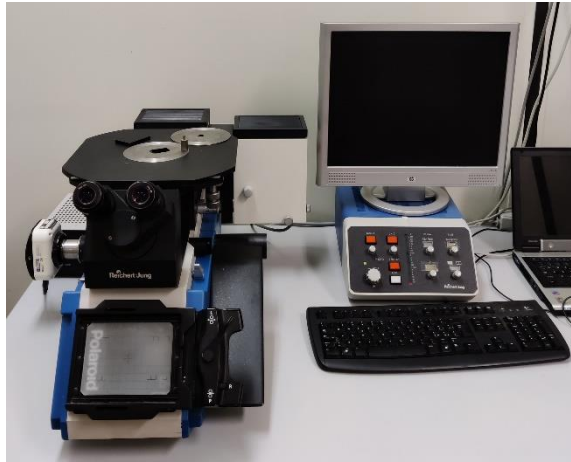


Figura 3.6: Microscopio ottico

Questo strumento utilizza la radiazione ottica per risolvere ed ingrandire l'immagine.

L'equazione delle lenti è la seguente (2):

$$\frac{1}{o} + \frac{1}{i} = \frac{1}{f} \quad (2)$$

dove o è la distanza dell'oggetto dalla lente, i è la distanza dell'immagine dalla lente ed f è la distanza del fuoco dalla lente. Per ottenere un'immagine ingrandita, e invertita, è necessario che l'oggetto si trovi ad una distanza dalla lente compresa tra due volte il fuoco ed il fuoco. Altrimenti se l'oggetto è troppo vicino alla lente otterremo un'immagine virtuale non invertita, mentre se troppo lontano dalla lente otterremo un'immagine reale, invertita e rimpicciolita.

I principali limiti di questo strumento sono la scarsa profondità di campo e l'ingrandimento di massimo 1000-2000x. Quest'ultimo è dovuto a un fenomeno, la diffrazione, per il quale non è possibile osservare cose più piccole della lunghezza d'onda della radiazione impiegata.

Nel caso della luce la lunghezza d'onda varia tra 380 nm e 790 nm.

Inoltre, la lente reale non è stigmatica, quindi, non tutti i fasci provenienti da un punto dell'oggetto convergono in un punto dell'immagine e più ci si allontana dall'asse ottico e più si perde lo stigmatismo.

Per aumentare l'ingrandimento si possono usare più lenti in serie, ad esempio ponendo la lente obiettivo ed oculare ad un'opportuna distanza tra loro e dall'oggetto, l'immagine della prima lente diventa l'oggetto della seconda. L'ingrandimento totale sarà quindi il prodotto dell'ingrandimento delle due lenti.

L'astigmatismo della lente reale genera delle aberrazioni che inficiano sulla risoluzione.

Per aumentare la capacità risolutiva del microscopio è necessario incrementare la sua apertura numerica (3) che influenza la capacità di raccogliere la luce e risolvere i dettagli.

$$NA = n \cdot \sin\alpha \quad (3)$$

Dove α è uguale alla metà dell'angolo di apertura dell'obiettivo e n è l'indice di rifrazione del mezzo di immersione utilizzato tra l'obiettivo e il vetrino protettivo che protegge il campione.

Quindi, utilizzando una lente condensatrice per creare un cono sul lato d'illuminazione del campione è possibile raccogliere raggi di luce con angoli di diffrazione maggiori rispetto a quelli percepiti dalla sola lente obiettivo. La somma dell'angolo d'apertura della lente obiettivo e della lente condensatrice si chiama "apertura di lavoro".

Dato che all'aumentare dell'angolo α le aberrazioni peggiorano più di quanto incrementi la risoluzione è necessario adottare due soluzioni.

La prima consiste nell'uso di particolari obiettivi in grado di ridurre l'aberrazione cromatica, dovuta ai vari indici di rifrazione presenti all'interno del vetro: Acromatici, Planacromatici, Apocromatici, Planapocromatici.

La seconda implica l'uso del diaframma, cioè un'apertura del condensatore. Esso, infatti, oltre a bloccare i raggi parassiali più esterni, aumenta la profondità di campo diminuendo NA e aumenta il contrasto eliminando la luce diffusa a discapito dei dettagli.

Il problema dell'applicazione del diaframma è che aggrava il fenomeno della diffrazione.

Per questo motivo bisogna raggiungere un compromesso.

3.5 Analisi delle porosità

Le immagini precedentemente acquisite al microscopio ottico dovranno essere lavorate al programma ImageJ per poter analizzare le porosità.

Una volta avviato il programma cliccando su file, open, si sceglie l'immagine da analizzare (la seguente procedura è stata iterata per ogni immagine).

Innanzitutto, s'inserisce un marker e si seleziona come unità di misura i micrometri, in questo modo le dimensioni dell'immagine non saranno più espresse in pixel.

Si ritaglia un'area rettangolare facendo attenzione che al suo interno non sia presente il marker. Successivamente tramite il comando "Make binary" si mettono in risalto i vuoti presenti (figura 3.7).

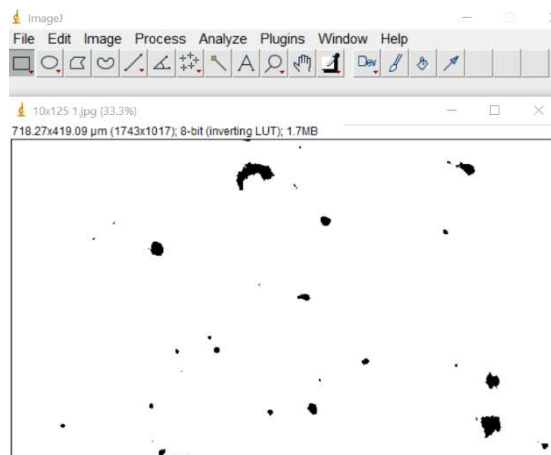


Figura 3.7: Porosità messe in evidenza con il programma ImageJ

Infine tramite il comando "Analyze Particles" si apre un file Excel con varie colonne (figura 3.8). Nella prima è presente il numero identificativo di ogni vuoto, mentre nella seconda la rispettiva area espressa in μm^2 .

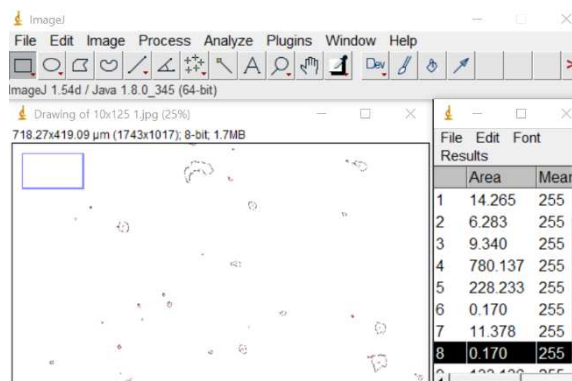


Figura 3.8: Tabella delle porosità numerate con relative aree

Dopo aver copiato queste prime due colonne, di ogni immagine, su un file Excel si potrà calcolare la porosità media e la deviazione standard dei campioni in questione.

3.6 Attacco chimico e osservazione al microscopio dei campioni attaccati

Per osservare la microstruttura dei campioni StrenghAl è necessario effettuare l'attacco chimico, il quale ha lo scopo di mettere in risalto la morfologia del materiale attaccando selettivamente le discontinuità, in modo da aumentare il contrasto superficiale.

L'attacco è costituito da un solvente come acqua o alcool e da uno o più acidi.

La scelta di quest'ultimi dipende dal materiale che si sta trattando.

In questo caso si è utilizzato il reagente di Keller (figura 3.9), costituito da: 2.5 ml di HNO_3 , 1.5 ml di HCl , 1 ml di HF e 95 ml di acqua distillata.



Figura 3.9: Attacco chimico con il reagente di Keller

Dopo aver pulito ed asciugato la superficie del campione sono state acquisite ulteriori immagini al microscopio ottico, queste saranno fondamentali per capire come e se si è modificata la microstruttura dei provini in seguito al trattamento termico.

3.7 Microdurezza

Terminato l'attacco chimico e l'acquisizione delle immagini sono state eseguite delle prove di microdurezza. La figura 3.10 è una rappresentazione schematica della disposizione delle impronte, a forma di piramide retta a base quadrata, sulla superficie di ciascun campione.

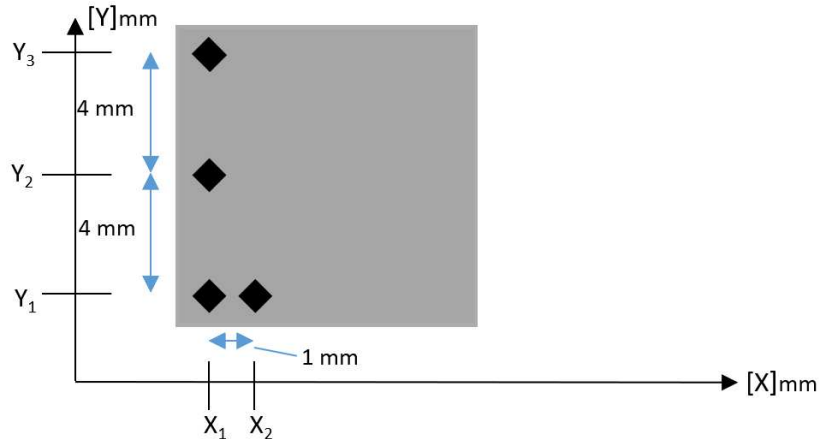


Figura 3.10: Disposizione dei solchi delle prove di microdurezza

Prima di sottoporre i provini a queste misurazioni è fondamentale che la superficie sia liscia, pulita e priva zone che hanno subito un incrudimento.

Le prove di microdurezza sono tali solo se vengono realizzate con una forza inferiore a 1 N, in questo caso è stata applicata una pressione di 300 gf per 10 secondi.

La macchina di prova è costituita da un microscopio ottico, con in quale mettiamo a fuoco l'immagine e visualizziamo l'impronta, e da un microdurometro. È importante che le impronte (figura 3.11) siano a una distanza tra di loro e dal bordo tale da non influenzare i risultati.

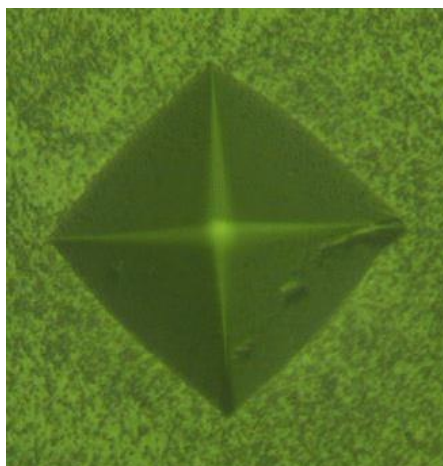


Figura 3.11: Esempio d'impronta realizzata durante le prove di microdurezza

Per ogni impronta si è misurata la diagonale media per poi calcolare, nota la forza applicata, la durezza del materiale in quel determinato punto.

4. Risultati

4.1 Porosità media

Dopo aver analizzato le immagini col programma ImageJ è stato creato un file excel, per ogni campione, al cui interno sono stati inseriti i dati relativi alle porosità di ogni immagine.

Una volta calcolate la somma delle aree delle porosità, l'area totale e la percentuale dei vuoti di ciascuna di esse (figura 4.1), è stata determinata la percentuale media dei vuoti e la deviazione standard dei due campioni.

Σ aree (μm^2)	6165,740
area immagine (μm^2)	447179,694
% vuoti	1,379

Figura 4.1: Esempio dei valori calcolati per ogni immagine

I dati dei campioni as-built sono i seguenti (tabella 4.1):

	% media di vuoti	Deviazione standard
Campione 1 XY	0,684	0,327
Campione 3 XY	4,103	3,149

Tabella 4.1: Percentuale media dei vuoti e deviazione standard del provino 1 e 3 as-built

I dati dei campioni dopo aver subito una ricottura a 420°C per 1 ora sono i seguenti (tabella 4.2):

	% media di vuoti	Deviazione standard
Campione 1 XY	1,083	0,242
Campione 3 XY	3,573	2,012

Tabella 4.2: Percentuale media dei vuoti e deviazione standard del provino 1 e 3 trattati termicamente

Nel campione 1 la percentuale media dei vuoti in seguito al trattamento termico è aumentata, in accordo con lo studio di Zhou et al. [63].

Nel campione 3 la percentuale media dei vuoti in seguito al trattamento termico è apparentemente diminuita. Questo risultato è dovuto all'elevata deviazione standard. La deviazione standard è la stima della variabilità di un insieme di dati. Tanto più è alto questo valore, tanto maggiori saranno le differenze tra le aree dei vuoti misurati. Ciò significa che, in caso questo valore fosse elevato, analizzando zone differenti i risultati potrebbero variare considerevolmente.

Quindi, la percentuale media dei vuoti del campione 3 trattato termicamente risulta essere diminuita perché le superfici prese in esame sono differenti da quelle analizzate nel campione 3 as-built.

Tenuta in considerazione la deviazione standard, il campione 3 ha un comportamento simile a quello del campione 1.

Di seguito sono riportate quattro immagini (figura 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5) che sono state analizzate:

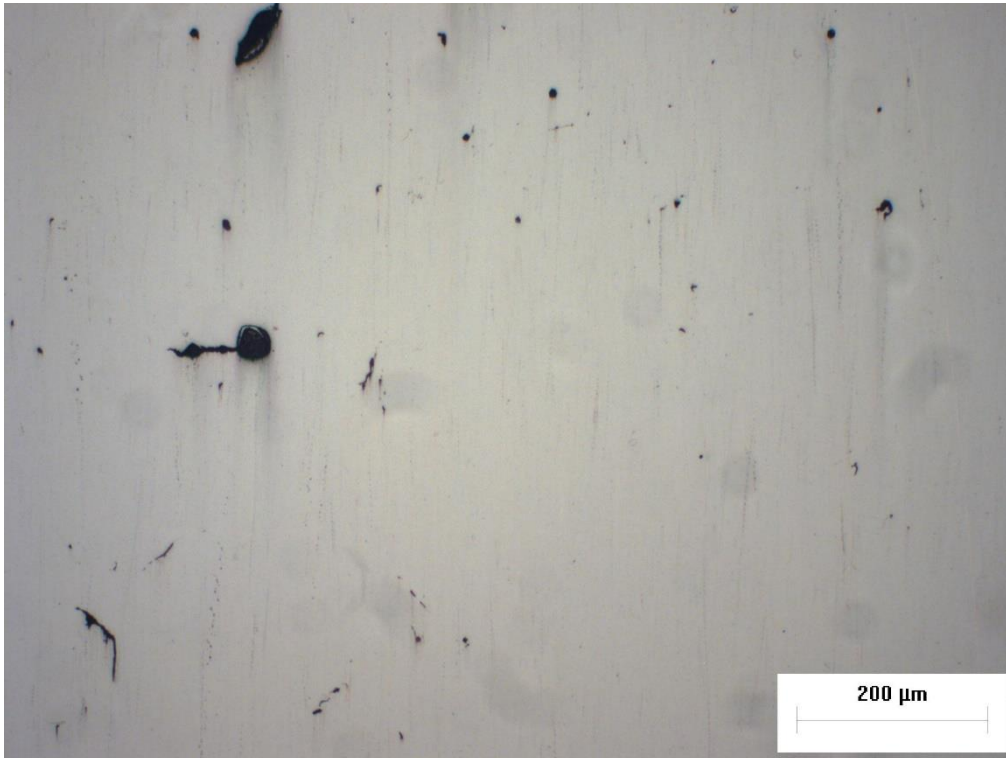


Figura 4.2: Immagine della superficie del campione 1 as-built

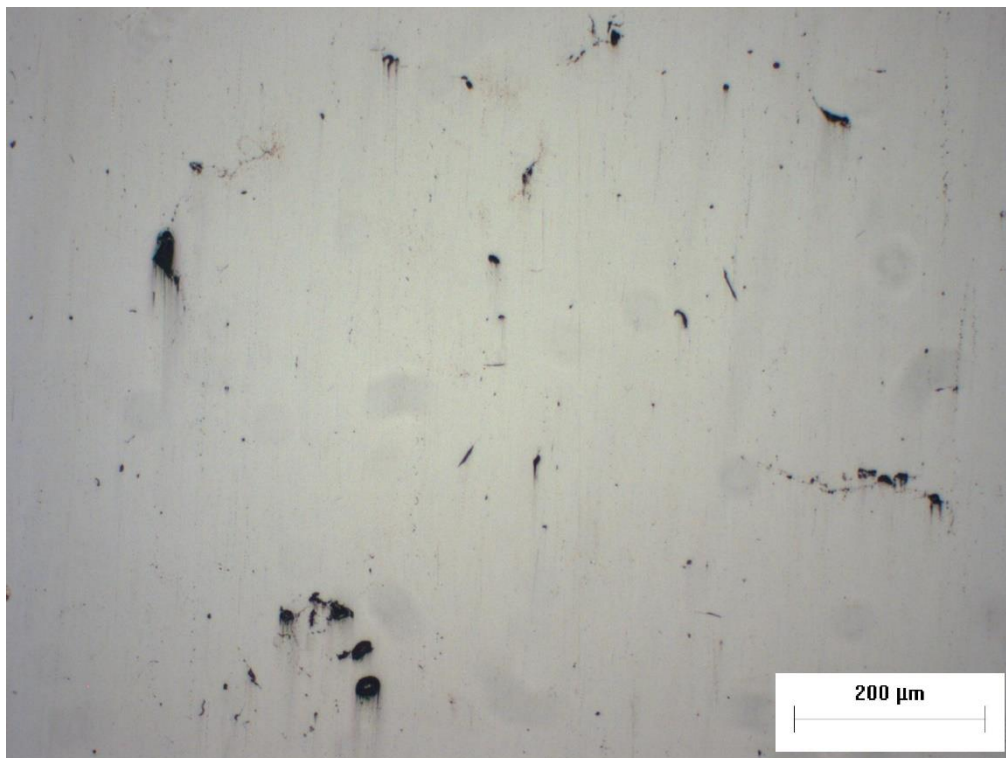


Figura 4.3: Immagine della superficie del campione 3 as-built

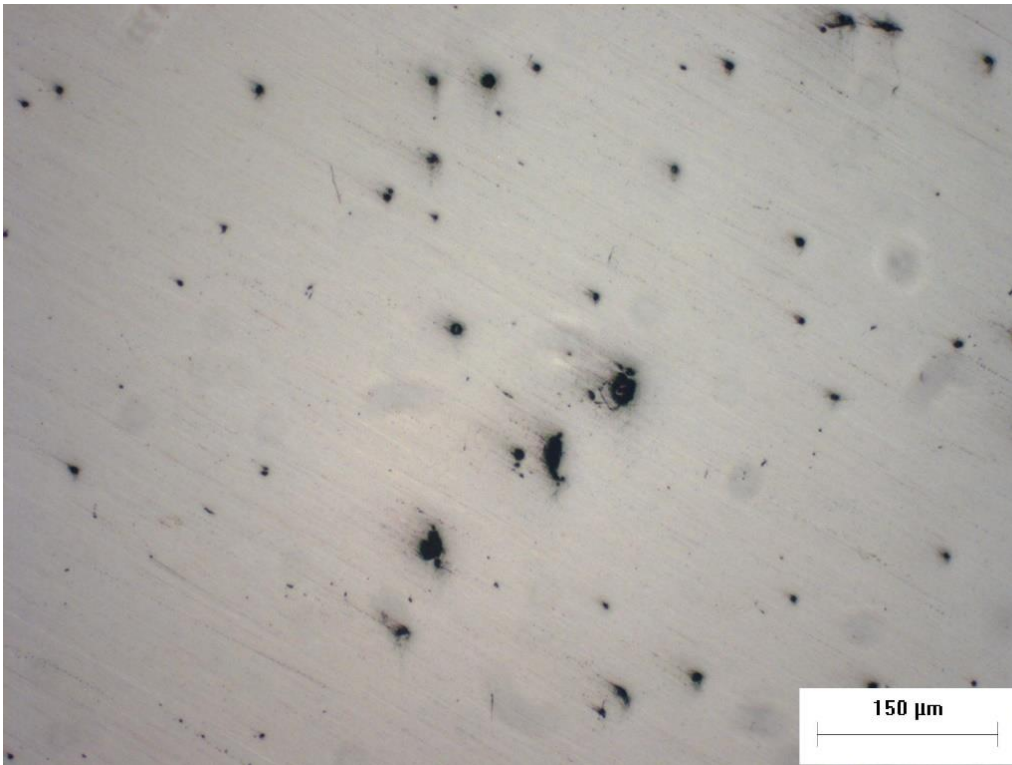


Figura 4.4: Immagine della superficie del campione 1 sottoposto a una ricottura a 420°C per 60 minuti

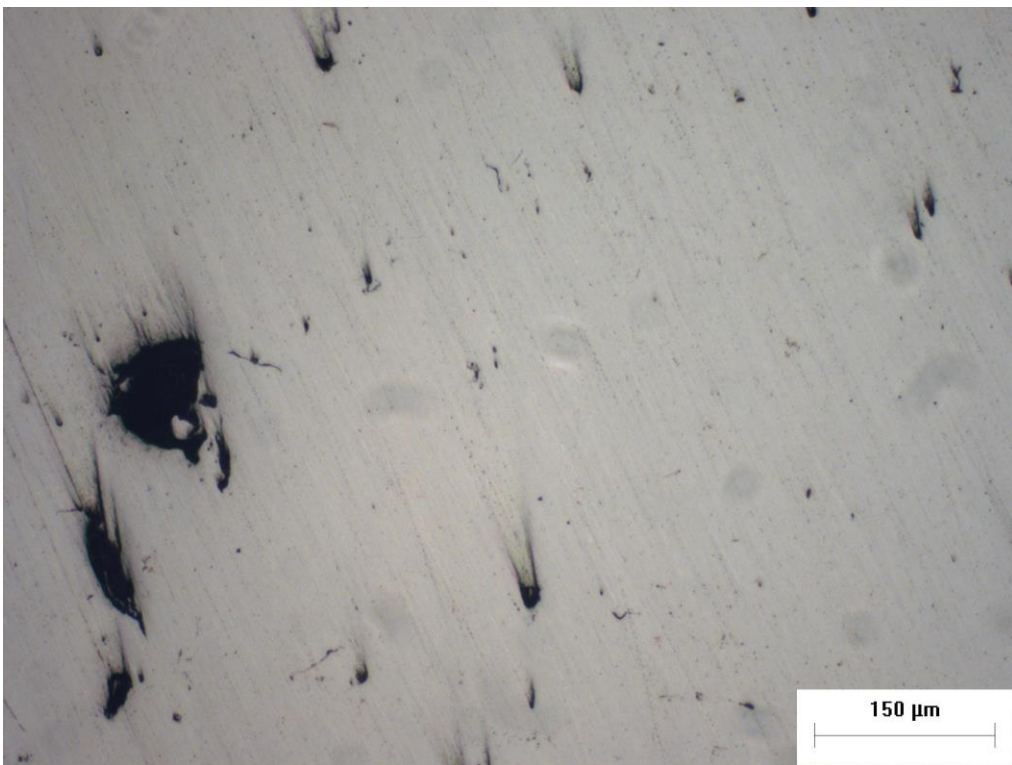


Figura 4.5: Immagine della superficie del campione 3 sottoposto a una ricottura a 420°C per 60 minuti

Per concludere l'analisi sulla porosità media dei campioni sono stati creati dei grafici con le distribuzioni relative alla quantità e alle dimensioni dei micropori. Per la loro realizzazione sono stati filtrati i dati precedentemente raccolti in tabelle su excel. Di seguito sono riportati i due grafici relativi alle porosità di dimensioni comprese tra $100 \mu\text{m}^2$ e $10000 \mu\text{m}^2$ del campione 1 trattato termicamente (figura 4.6) e del campione 3 trattato termicamente (figura 4.7).

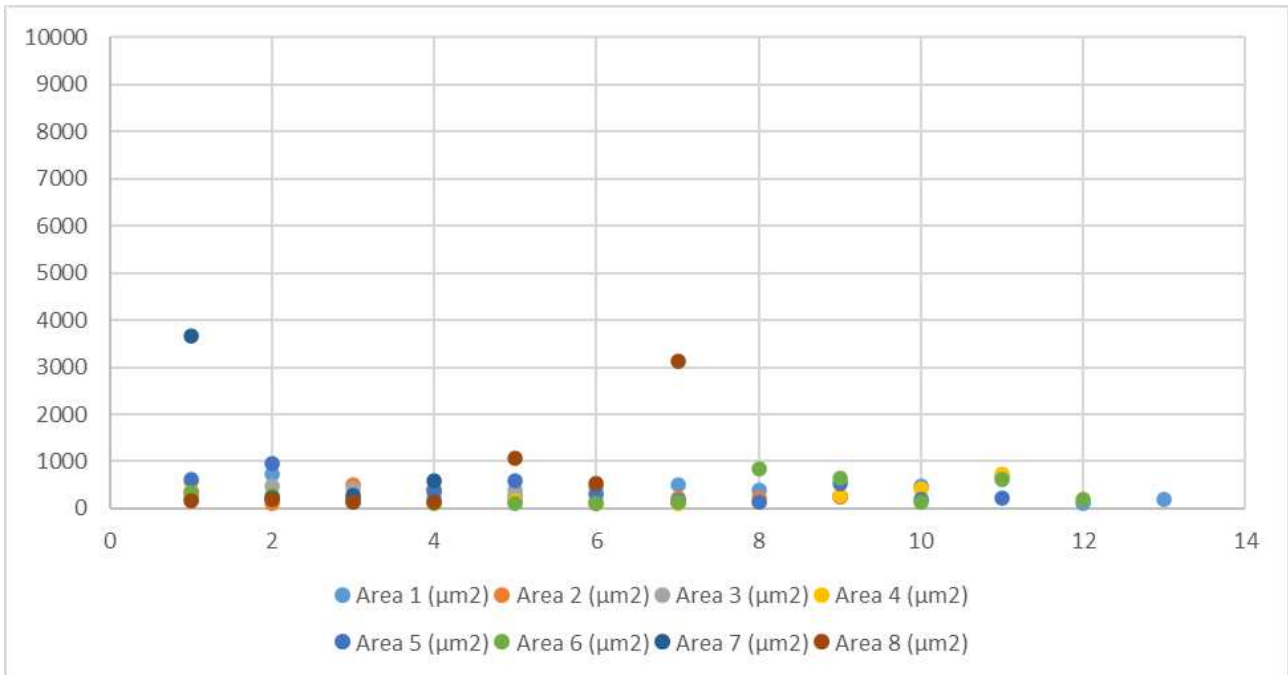


Figura 4.6: Distribuzione delle porosità del campione 1 sottoposto a ricottura per un'ora a 420°C

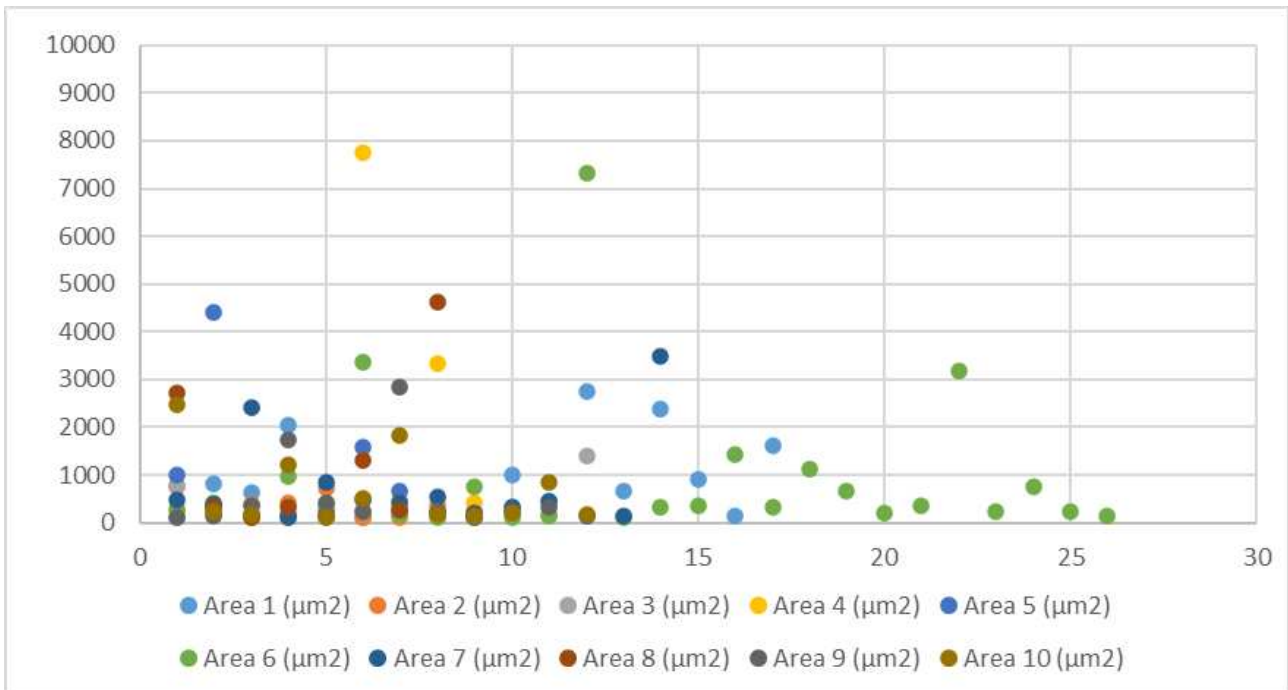


Figura 4.7: Distribuzione delle porosità del campione 3 sottoposto a ricottura per un'ora a 420°C

Si può notare che le porosità del campione 1 sono numericamente e dimensionalmente inferiori rispetto a quelle del campione 3. Ciò è dovuto al fatto che il campione 1 as-built abbia originariamente una percentuale media di porosità tre volte inferiore a quella del campione 3 as-built. Inoltre, è importante osservare come in entrambi i campioni la maggior parte dei micropori hanno una dimensione compresa tra i $100\mu\text{m}^2$ e i $1000\mu\text{m}^2$. Questo fenomeno è preponderante nel campione 1, dove solo tre micropori fra quelli in esame hanno un'area maggiore di $1000\mu\text{m}^2$.

4.2 Microstruttura

Confrontando le immagini dei campioni as-built (figura 4.8 e figura 4.9), acquisite dopo aver effettuato l'attacco chimico con il reagente di Keller, con quelle dei campioni che hanno subito il trattamento termico (figura 4.10 e figura 4.11) si può notare come la microstruttura non sia cambiata considerevolmente in seguito alla ricottura.

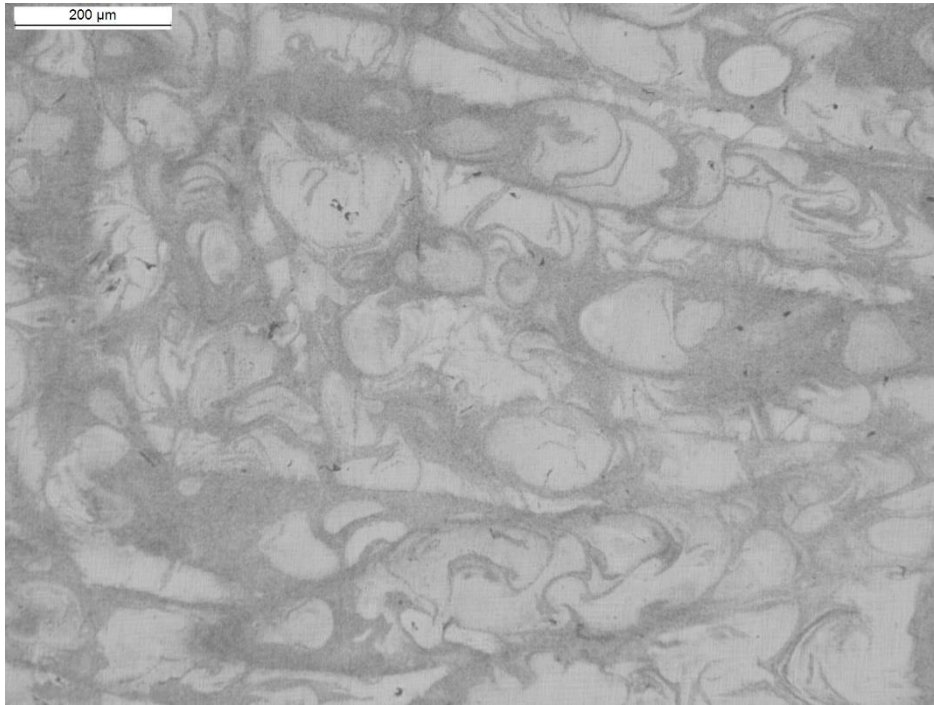


Figura 4.8: Immagine della superficie del campione 1 dopo averlo sottoposto ad attacco chimico

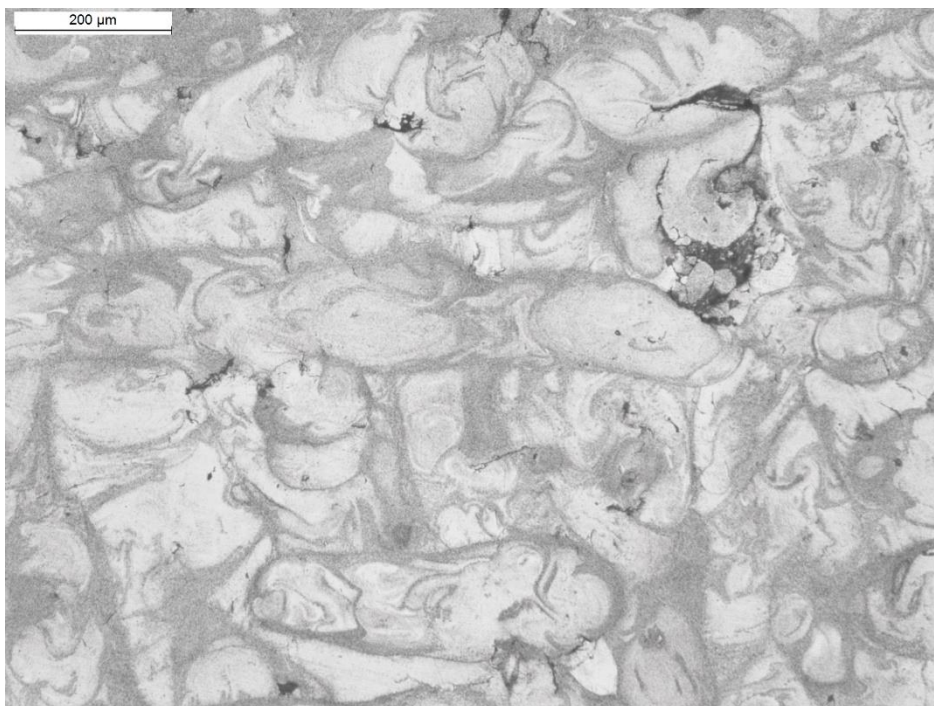


Figura 4.9: Immagine della superficie del campione 3 dopo averlo sottoposto ad attacco chimico

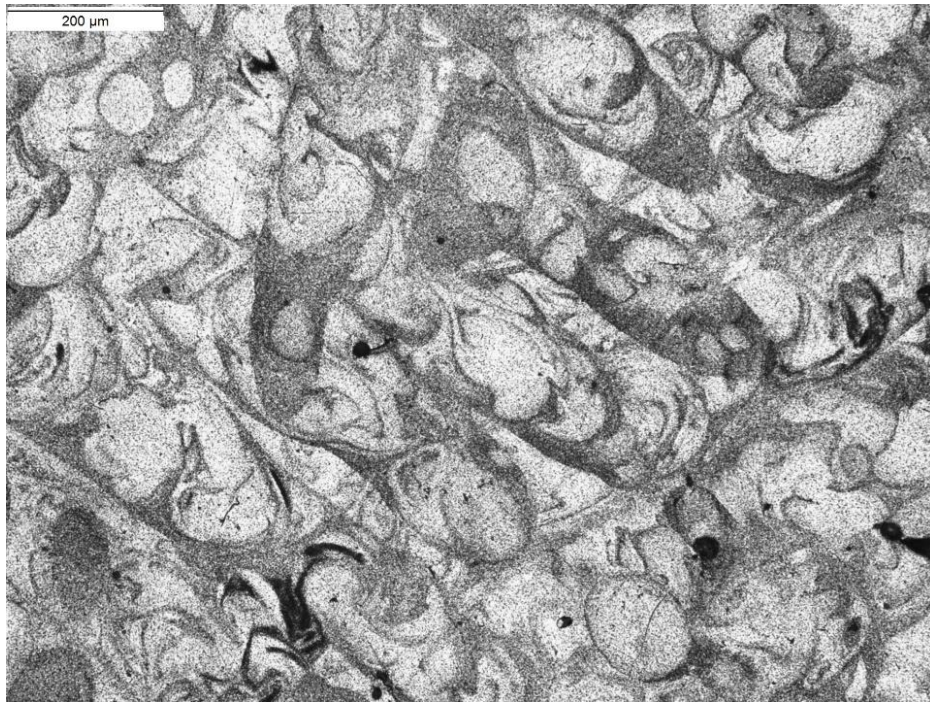


Figura 4.10: Immagine della superficie del campione 1 ricotto dopo averlo sottoposto ad attacco

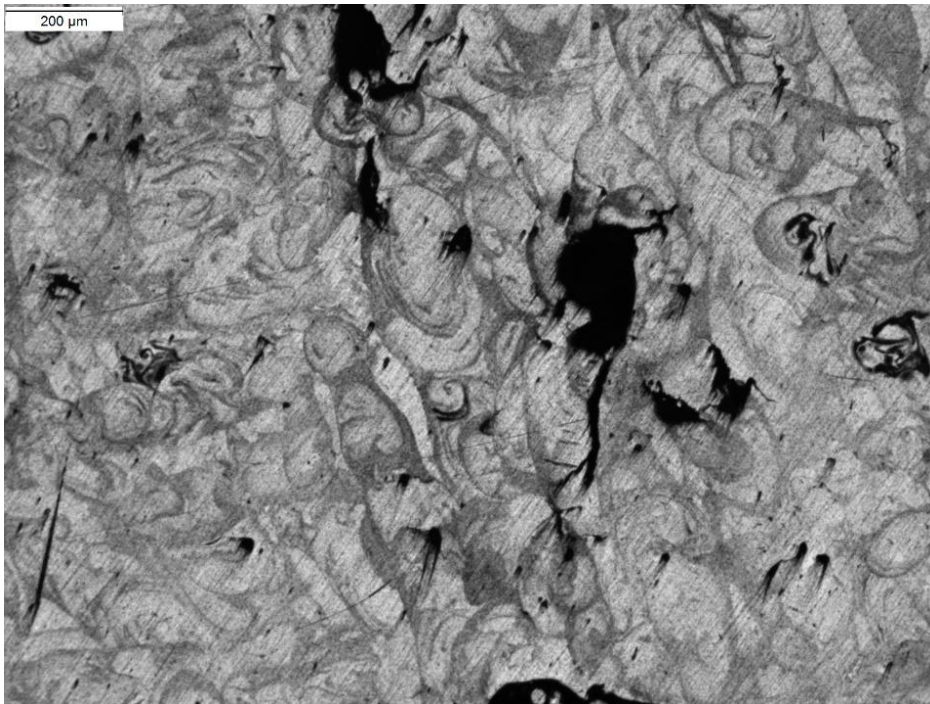


Figura 4.11: Immagine della superficie del campione 3 ricotto dopo averlo sottoposto ad attacco

In queste immagini è possibile osservare le tracce del laser e le varie pozze di fusione, zone dove il metallo è stato portato al di sopra della temperatura del liquidus per poi essere rapidamente raffreddato. È necessario tenere sotto controllo la temperatura di ciascuna melt pool per ottenere le proprietà desiderate. Solitamente l'altezza della pozza di fusione è compresa tra 0,5 e 1,5 mm [64]. Rispetto ai campioni "as-built" le dimensioni delle tracce del laser e delle pozze di fusione non sono variate e non è avvenuta alcuna loro redistribuzione.

4.3 Microdurezza

Con i risultati ottenuti dalle prove di microdurezza sono stati realizzati dei tracciati bidimensionali (figura 4.12 e 4.14) rappresentanti la durezza misurata in ogni punto e dei grafici tridimensionali raffiguranti l'andamento della durezza sulla superficie del campione (figura 4.13 e 4.15).

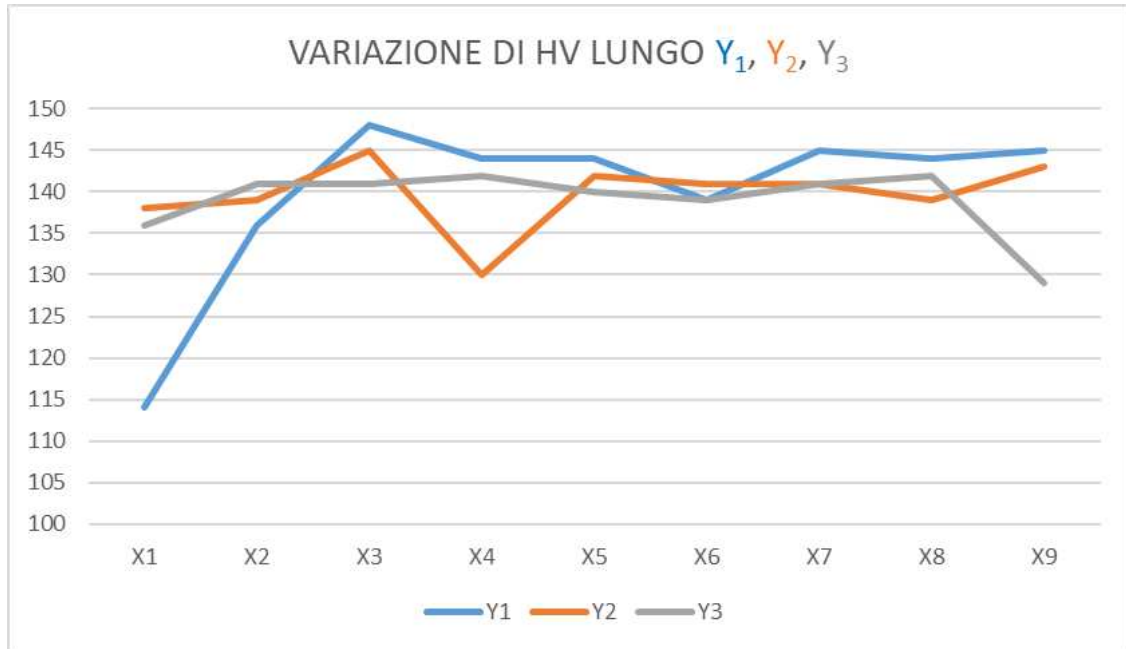


Figura 4.12: Valori delle durezze misurati in ogni punto del campione

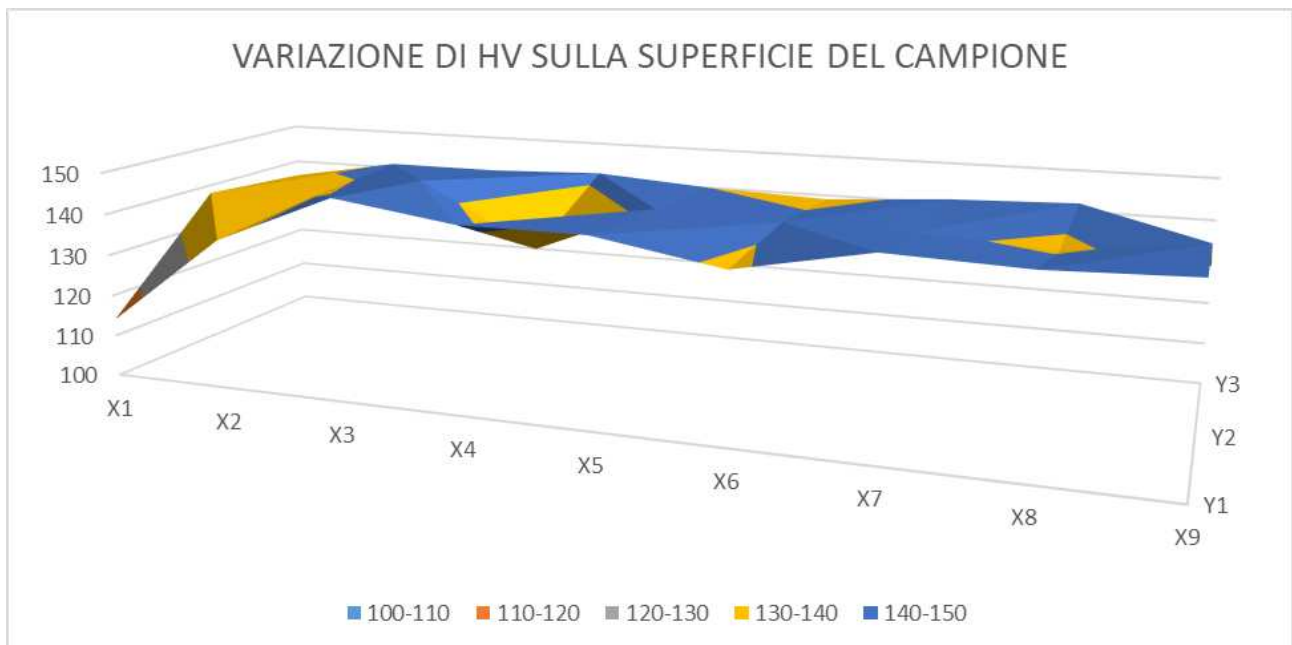


Figura 4.13: Andamento della durezza sulla superficie del campione 1

La durezza media del primo campione dopo il trattamento termico è di 140 HV. Confrontando questo risultato con la durezza media del campione 1 as-built, 91 HV, è possibile notare che sia aumentata dopo aver effettuato la ricottura a 420°C per un'ora.

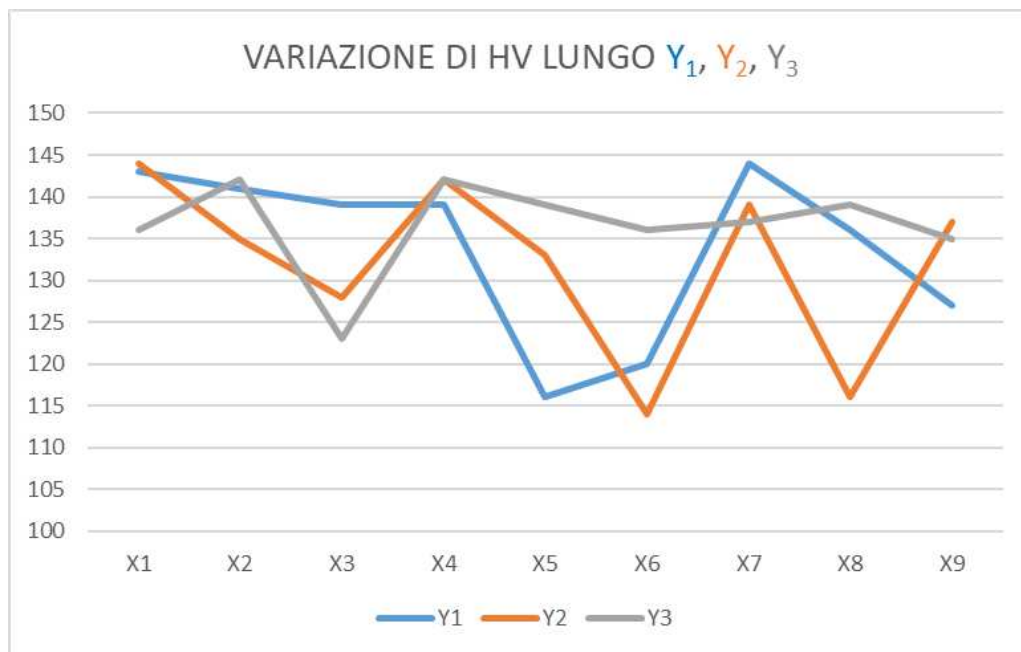


Figura 4.14: Valori delle durezza misurati in ogni punto del campione 3

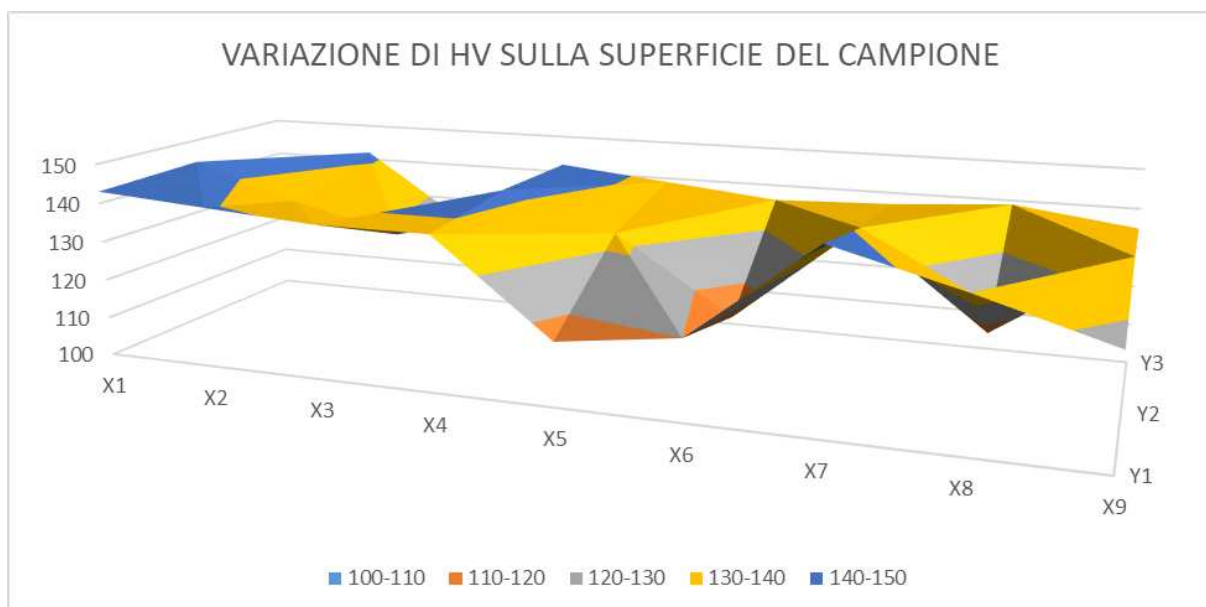


Figura 4.15: Andamento della durezza sulla superficie del campione 3

La durezza media del terzo campione dopo il trattamento termico è di 134 HV. Confrontando questo risultato con la durezza media del campione 1 as-built, 87 HV, è possibile notare che sia aumentata dopo aver effettuato la ricottura a 420°C per un'ora.

L'incremento della durezza in seguito al trattamento termico è dovuto alla redistribuzione dei precipitati Al_3Sc e alla conseguente diminuzione delle PFZ (zone prive di precipitati).

Nei campioni non trattati, invece, la distribuzione dei precipitati non è uniforme, a causa dell'elevata velocità di raffreddamento e della storia termica differente da regione a regione, di conseguenza la durezza ha valori inferiori.

Conclusioni

Nel presente lavoro sono stati analizzati due campioni costituiti da m4pTM StrengthAl, prodotti tramite Laser Powder Bed Fusion e sottoposti a ricottura a 420°C per un'ora.

Lo scopo dello studio è stato quello analizzare le variazioni delle caratteristiche dei campioni in seguito al trattamento termico, valutando se siano favorevoli alle applicazioni di immagazzinamento d'idrogeno. Dopo aver eseguito la ricottura, i campioni sono stati lucidati e sono state acquisite delle immagini al microscopio ottico. Successivamente queste ultime sono state analizzate tramite il software ImageJ per verificare un eventuale aumento delle dimensioni dei micropori. Ulteriori immagini sono state raccolte dopo aver effettuato l'attacco chimico con il reagente di Keller sulle superfici in esame. Infine sono state eseguite delle prove di microdurezza.

Confrontando i risultati ottenuti con quelli dai campioni as-built si è notato che, in seguito al trattamento termico, la percentuale media di vuoti nel campione 1 è aumentata da 0,684% a 1,083%, mentre quella del campione 3 è apparentemente diminuita da 4,103% a 3,573%. In realtà questi ultimi valori, che non coincidono con le aspettative teoriche, sono dovuti all'elevata deviazione standard, rispettivamente di 3,149 e di 2,012. Ciò significa che i risultati sono fortemente influenzati dalle zone del campione prese in esame. La microstruttura dei campioni trattati termicamente, osservata in seguito all'attacco chimico, non varia considerevolmente da quella dei campioni as-built. In entrambi i casi, infatti, è possibile visualizzare le tracce di laser e le pozze di fusione. Infine dai dati ottenuti dalle prove Vickers di microdurezza è possibile notare che i valori sono maggiori nei campioni che hanno subito la ricottura. La durezza media del primo campione aumenta da 91 HV a 140 HV, mentre quella del secondo da 87 HV a 134 HV.

In conclusione, dato l'aumento della percentuale media dei vuoti in entrambi i campioni a seguito del trattamento termico, è possibile affermare che la superficie d'interazione è incrementata. Avere una maggiore superficie d'interazione permette al componente di immagazzinare una quantità di atomi di idrogeno superiore a quella stoccabile nei campioni as-built.

L'aumento della durezza superficiale dei campioni conseguente alla ricottura conferisce migliori prestazioni meccaniche, rendendo i componenti più adatti a sopportare eventuali sollecitazioni esterne. È possibile, quindi, affermare che i cambiamenti avvenuti nei campioni, a seguito del trattamento termico effettuato, li rendono più adeguati per applicazioni di stoccaggio e trasporto d'idrogeno.

Riferimenti bibliografici

- [1] Zach Free, Maya Hernandez, Mustafa Mashal and Kunal Mondal. A Review on Advanced Manufacturing for Hydrogen Storage Applications.
- [2] Lores A., Azurmendi N., Agote I., Zuza E.: A review on recent developments in binder jetting metal additive manufacturing: materials and process characteristics. Powder Metall.
- [3] Lecis N., Mariani M., Beltrami R., Emanuelli L., Casati R., Vedani M., Molinari A.: Effects of process parameters, debinding and sintering on the microstructure of 316L stainless steel produced by binder jetting.
- [4] Samantha Mora, Nicola M. Pugno Diego Misseroni. 3D printed architected lattice structures by material jetting.
- [5] P. Gay et al., Proc. Eng.
- [6] Gonzalez-Gutierrez, J.; Cano, S.; Schuschnigg, S.; Kukla, C.; Sapkota, J.; Holzer, C. Additive manufacturing of metallic and ceramic components by the material extrusion of highly-filled polymers: A review and future perspectives.
- [7] Scheithauer, U.; Weingarten, S.; Johne, R.; Schwarzer, E.; Abel, J.; Richter, H.-J.; Moritz, T.; Michaelis, A. Ceramic-Based 4D Components: Additive Manufacturing (AM) of Ceramic-Based Functionally Graded Materials (FGM) by Thermoplastic 3D Printing (T3DP).
- [8] Bardelcik, A.; Yang, S.; Alderson, F.; Gadsden, A. The effect of wash treatment on the mechanical properties and energy absorption potential of a 3D printed polymethyl methacrylate.
- [9] Taddese G, Durieux S, Duc E (2020) Sustainability performance indicators for additive manufacturing: a literature review based on product life cycle studies.
- [10] Ahn D-G (2016) Direct metal additive manufacturing processes and their sustainable applications for green technology: a review.
- [11] Zabler M, Mantwill E (2018) Cooling solutions for laser applications: why a tailor-made chiller supports the optimal performance of the laser and reduces energy costs.
- [12] Alessandra Martucci, Alberta Aversa, Diego Manfredi, Federica Bondioli, Sara Biamino, Daniele Ugues, Mariangela Lombardi and Paolo Fino. Low-Power Laser Powder Bed Fusion Processing of ScAlMg alloy.
- [13] Paul A. Rometsch, Yuman Zhu, Xinhua Wu, Aijun Huang. Review of high-strength aluminium alloys for additive manufacturing by laser powder bed fusion.
- [14] B. Zhang, W. Wei, W. Shi, Y. Guo, S. Wen, X. Wu, K. Gao, L. Rong, H. Huang, Z. Nie, Effect of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of Er-containing Al-7Si-0.6 Mg alloy by laser powder bed fusion, J. Mater. Res. Technol.
- [15] K.V. Yang, P. Rometsch, C.H.J. Davies, A. Huang, X. Wu, Effect of heat treatment on the microstructure and anisotropy in mechanical properties of A357 alloy produced by selective laser melting, Mater. Des.

- [16] X. Ai, J. Wang, T. Wen, F. Yang, X. Dong, H. Yang, S. Ji, A high Fe-containing AlSi12 alloy fabricated by laser powder bed fusion, *J. Mater. Res. Technol.*
- [17] X.P. Li, G. Ji, Z. Chen, A. Addad, Y. Wu, H.W. Wang, J. Vleugels, J. Van Humbeeck, J.P. Kruth, Selective laser melting of nano-TiB₂ decorated AlSi10Mg alloy with high fracture strength and ductility, *Acta Mater.*
- [18] X. Li, S. Shi, S. Han, X. Hu, Q. Zhu, H. Lu, W. Li, Y. Shi, H. Ding, Microstructure, solidification behavior and mechanical properties of Al-Si-Mg-Ti/TiC fabricated by selective laser melting, *Addit. Manuf.*
- [19] Z. Hu, H. Zhang, H. Zhu, Z. Xiao, X. Nie, X. Zeng, Microstructure, mechanical properties and strengthening mechanisms of AlCu5MnCdVA aluminum alloy fabricated by selective laser melting, *Mater.*
- [20] R.A. Michi, K. Sisco, S. Bahl, L.F. Allard, K.B. Wagner, J.D. Poplawsky, D.N. Leonard, R.R. Dehoff, A. Plotkowski, A. Shyam, Microstructural evolution and strengthening mechanisms in a heat-treated additively manufactured Al-Cu-Mn-Zr alloy, *Mater. Sci. Eng.*
- [21] J.H. Martin, B.D. Yahata, J.M. Hundley, J.A. Mayer, T.A. Schaedler, T.M. Pollock, 3D printing of high-strength aluminium alloys.
- [22] L. Zhou, H. Hyer, S. Thapliyal, R.S. Mishra, B. McWilliams, K. Cho, Y. Sohn, Process-Dependent Composition, Microstructure, and Printability of Al-Zn-Mg and Al-Zn-Mg-Sc-Zr Alloys Manufactured by Laser Powder Bed Fusion, *Metall. Mater. Trans.*
- [23] M.L.M. Sistiaga, R. Mertens, B. Vrancken, X. Wang, B.V. Hooreweder, J.P. Kruth, J.V. Humbeeck, Changing the alloy composition of Al7075 for better processability by selective laser melting, *J. Mater. Process. Tech.*
- [24] Z. Wang, X. Lin, N. Kang, Y. Hu, J. Chen, W. Huang, Strength-ductility synergy of selective laser melted Al-Mg-Sc-Zr alloy with a heterogeneous grain structure, *Addit. Manuf.*
- [25] L. Deillon, F. Jensch, F. Palm, M. Bambach, A new high strength Al-Mg-Sc alloy for laser powder bed fusion with calcium addition to effectively prevent magnesium evaporation, *J. Mater. Process. Technol.*
- [26] K. Schmidtke, F. Palm, A. Hawkins, C. Emmelmann, Process and Mechanical Properties: Applicability of a Scandium modified Al-alloy for Laser Additive Manufacturing, *Phys. Proc.*
- [27] Schmidtke, K.; Palm, F.; Hawkins, A.; Emmelmann, C. Process and Mechanical Properties: Applicability of a Scandium modified Al-alloy for Laser Additive Manufacturing.
- [28] Spierings, A.B.; Dawson, K.; Kern, K.; Palm, F.; Wegener, K. SLM-processed Sc- and Zr-modified Al-Mg alloy: Mechanical properties and microstructural effects of heat treatment.
- [29] Schmidtke, K.; Palm, F.; Hawkins, A.; Emmelmann, C. Process and Mechanical Properties: Applicability of a Scandium modified Al-alloy for Laser Additive Manufacturing.
- [30] Koutny, D.; Skulina, D.; Pantělejev, L.; Paloušek, D.; Lenczowski, B.; Palm, F.; Nick, A. Processing of Al-Sc aluminum alloy using SLM technology.

- [31] C. N. Kuo, P. C. Peng, D. H. Liu and C. Y. Chao. Microstructure Evolution and Mechanical Property Response of 3D-Printed Scalmalloy with Different Heat-Treatment Times at 325° C.
- [32] Alessandra Martucci, Alberta Aversa and Mariangela Lombardi. Ongoing Challenges of Laser-Based Powder Bed Fusion bProcessing of Al Alloys and Potential Solutions from the Literature—A Review.
- [33] Huan Zhao, Poulami Chakraborty, Dirk Ponge, Tilmann Hickel, Binhan Sun, Chun-Hung Wu, Baptiste Gault & Dierk Raabe. Hydrogen trapping and embrittlement in high-strength Al alloys.
- [34] Young, G. A. Jr & Scully, J. R. The diffusion and trapping of hydrogen in high purity aluminum.
- [35] Scully, J. R., Young, G. A. & Smith, S. W. In Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies.
- [36] Norton, J.R.; Sowa, J. Introduction: Metal Hydrides. Chem. Rev.
- [37] Graetz, J. Metastable Metal Hydrides for Hydrogen Storage. ISRN Mater.
- [38] Kim, K.C.; Kulkarni, A.D.; Johnson, J.K.; Sholl, D.S. Large-Scale Screening of Metal Hydrides for Hydrogen Storage from First-Principles Calculations Based on Equilibrium Reaction Thermodynamics.
- [39] Srinivasan, S.; Rivera, L.; Escobar, D.; Stefanakos, E. LightWeight Complex Metal Hydrides for Reversible Hydrogen Storage.
- [40] Poojan Modi and Kondo-Francois Aguey-Zinsou. Room Temperature Metal Hydrides for Stationary and Heat Storage Applications.
- [41] Graetz, J.; Reilly, J.; Yartys, V.; Maehlen, J.; Bulychev, B.; Antonov, V.; Tarasov, B.; Gabis, I. Aluminum hydride as a hydrogen and energy storage material: Past, present and future. J. Alloys Compd.
- [42] Wenda Su, Fangfang Zhao, Lei Ma, Ruixian Tang, Yanru Dong, Guolong Kong, Yu Zhang, Sulin Niu, Gen Tang, Yue Wang, Aimin Pang, Wei Li, and Liangming Wei. Synthesis and Stability of Hydrogen Storage Material Aluminum Hydride.
- [43] Brinks, H.W.; Istad-Lem, A.A.; Hauback, B.C. Mechanochemical Synthesis and Crystal Structure of α' -AlH₃ and α -AlH₃.
- [44] Yartys, V.A.; Denys, R.V.; Maehlen, J.P.; Frommen, C.; Fichtner, M.; Bulychev, B.M.; Emerich, H. Double-Bridge Bonding of Aluminium and Hydrogen in the Crystal Structure of γ -AlH₃.
- [45] Graetz, J.; Reilly, J.J. Thermodynamics of the, and polymorphs of AlH₃.
- [46] Lacina, D.; Reilly, J.; Johnson, J.; Wegrzyn, J.; Graetz, J. The reversible synthesis of bis(quinuclidine) alane.
- [47] Baranowski, B.; Tkacz, M. The Equilibrium Between Solid Aluminium Hydride and Gaseous Hydrogen.

- [48] Saitoh, H.; Machida, A.; Katayama, Y.; Aoki, K. Formation and decomposition of AlH_3 in the aluminum-hydrogen system.
- [49] Baranowski, B.; Tkacz, M.; Filipek, S. High pressure investigations of the Al-H system.
- [50] Duan, C.W.; Hu, L.X.; Xue, D. Solid state synthesis of nano-sized AlH_3 and its dehydrogenating behaviour.
- [51] Duan, C.; Hu, L.; Sun, Y.; Zhou, H.; Yu, H. An insight into the process and mechanism of a mechanically activated reaction for synthesizing AlH_3 nano-composites.
- [52] Duan, C.W.; Hu, L.X.; Sun, Y.; Zhou, H.P.; Yu, H. Reaction kinetics for the solid state synthesis of the $\text{AlH}_3/\text{MgCl}_2$ nano-composite by mechanical milling.
- [53] Mcgrady, G.S. Hydrogenation of Aluminium using a Supercritical Fluid Medium.
- [54] Sandroock, G.; Reilly, J.; Graetz, J.; Zhou, W.-M.; Johnson, J.; Wegrzyn, J. Accelerated thermal decomposition of AlH_3 for hydrogen-fueled vehicles.
- [55] Maehlen, J.; Yartys, V.; Denys, R.; Fichtner, M.; Frommen, C.; Bulychev, B.; Pattison, P.; Emerich, H.; Filinchuk, Y.; Chernyshov, D. Thermal decomposition of AlH_3 studied by in situ synchrotron X-ray diffraction and thermal desorption spectroscopy.
- [56] Graetz, J.; Reilly, J.; Kulleck, J.; Bowman, R. Kinetics and thermodynamics of the aluminum hydride polymorphs.
- [57] Gabis, I.; Dobrotvorskiy, M.; Evard, E.; Voyt, A. Kinetics of dehydrogenation of MgH_2 and AlH_3 .
- [58] Nakagawa, Y.; Isobe, S.; Wang, Y.; Hashimoto, N.; Ohnuki, S.; Zeng, L.; Liu, S.; Ichikawa, T.; Kojima, Y. Dehydrogenation process of AlH_3 observed by TEM. J.
- [59] Chen, R.; Duan, C.-L.; Liu, X.; Qu, K.; Tang, G.; Xu, X.-X.; Shan, B. Surface passivation of aluminum hydride particles via atomic layer deposition.
- [60] Ardis, A.; Natoli, F.J.U. Thermal Stability of Aluminium Hydride Through Use of Stabilizers.
- [61] Matzek, N.E.; Roehrs, H.C.J.U. Stabilization of Light Metal Hydride.
- [62] Flynn, J. Particulate Aluminum Hydride with Nitrocellulose Coating Suitable for Use in Solid Propellants.
- [63] Zixiang Zhou, Jiqiang Chen, Feng Wen, Shuang Han, Shibiao Zhong, Liang Qi, Renguo Guan. Optimization of heat treatment for an Al–Mg–Sc–Mn–Zr alloy with ultrafine grains manufactured by laser powder bed fusion
- [64] L. Peng et al., “Direct laser fabrication of nickel alloy samples,” *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, vol. 45, no. 11, pp. 1288–1294, 2005.
- [65] Chavez, L.A.; Ibañez, P.; Wilburn, B.; Alexander, D.; Stewart, C.; Wicker, R.; Lin, Y. The Influence of Printing Parameters, Post-Processing, and Testing Conditions on the Properties of Binder Jetting Additive Manufactured Functional Ceramics.

- [66] Sireesha, M.; Lee, J.; Kranthi Kiran, A.S.; Babu, V.J.; Kee, B.B.T.; Ramakrishna, S. A Review on Additive Manufacturing and Its Way into the Oil and Gas Industry.
- [67] Hsiang Loh, G.; Pei, E.; Gonzalez-Gutierrez, J.; Monzón, M. An Overview of Material Extrusion Troubleshooting.
- [68] Vitale, A.; Cabral, J. Frontal Conversion and Uniformity in 3D Printing by Photopolymerisation. *Materials* 2016, 9, 760.
- [69] Huber, F.; Papke, T.; Scheitler, C.; Hanrieder, L.; Merklein, M.; Schmidt, M. In Situ Formation of a Metastable β -Ti Alloy by Laser Powder Bed Fusion (L-PBF) of Vanadium and Iron Modified Ti-6Al-4V.
- [70] Baek, G.Y.; Shin, G.Y.; Lee, K.Y.; Shim, D.S. Mechanical Properties of Tool Steels with HighWear Resistance via Directed Energy Deposition. *Metals* 2019, 9, 282.
- [71] Lai, Q., and Aguey-Zinsou, K.-F. (2018). Borohydrides as solid-state hydrogen storage materials: past, current approaches and future perspectives.
- [72] Graetz, J.; Reilly, J.; Yartys, V.; Maehlen, J.; Bulychev, B.; Antonov, V.; Tarasov, B.; Gabis, I. Aluminum hydride as a hydrogen and energy storage material: Past, present and future.
- [73] Kempa, P.B.; Thome, V.; Herrmann, M. Structure, Chemical and Physical Behavior of Aluminum Hydride.
- [74] Hlova, I.Z.; Gupta, S.; Goldston, J.F.; Kobayashi, T.; Pruski, M.; Pecharsky, V.K. Dry mechanochemical synthesis of alane from LiH and AlCl₃.

Ringraziamenti

Vorrei riservare questo spazio finale della mia tesi di laurea ai ringraziamenti.

In primis desidero ringraziare la mia relatrice Eleonora Santecchia, per i suoi preziosi consigli e per la sua disponibilità. Grazie per avermi fornito spunti fondamentali nella stesura di questo lavoro.

Un sentito ringraziamento va anche a tutti quei parenti che oltre ad auspicare la mia buona fortuna prima di ogni sfida, hanno sempre gioito per i miei successi.

Ringrazio caldamente tutti gli amici con i quali ho trascorso questi ultimi tre anni.

In particolar modo il gruppo dei "Filosofi" (Andrea, Daniele, Lorenzo e Gabriele) i quali hanno contribuito alla creazione di un ambiente di confronto e condivisione.

Inoltre, tengo a ringraziare Matteo con il quale ho preparato la maggior parte degli esami di questo corso. È grazie a te se in questa barca sono stati quattro i remi a vogare anziché due. La destinazione, che prima sembrava lontana, è stata raggiunta prima di quello che pensavamo grazie a questa nostra collaborazione. Non scorderò tutte le giornate passate assieme a studiare e a risolvere problemi. Ci sono stati molti momenti difficili, ma grazie alla nostra cooperazione li abbiamo superati tutti.

Ringrazio mio padre, il quale ha avuto la pazienza di ascoltarmi, mi ha saputo consigliare e mi ha mostrato come affrontare gli imprevisti. Grazie al suo esempio ho capito cosa significa essere ingegnere, ma soprattutto come dovrebbe comportarsi un uomo.

Ringrazio mia madre per avermi fatto comprendere l'importanza dello studio sin dalle elementari e per essermi sempre stata accanto. Come la chiave di volta che chiude l'arco hai evitato che crollassi nei momenti più bui della vita. Mi hai aiutato quando non avevi tempo, mi hai ascoltato quando non potevi e mi hai saputo consigliare quando non volevo porgere l'orecchio. Vi ringrazio perché mi fate sentire il figlio più amato del mondo.

Infine voglio ringraziare nonna Sina per essersi sempre interessata ai miei studi e per avermi spronato a dare il meglio. Sei stata e sarai sempre per me un modello di persona equilibrata e tollerante. Desidero essere come te un giorno e m'impegno quotidianamente per diventarlo. Spero che sarai fiera di me per questo piccolo traguardo.