UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE

Facoltà di Ingegneria

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica

Caratterizzazione meccanica di manufatti in acciaio inossidabile ottenuti mediante fabbricazione additiva a differenti parametri di stampa e trattamenti termici successivi

Mechanical characterization of stainless-steel components obtained by additive manufacturing at different printing parameters and post-processing heat treatments

Relatore:

Prof. Michela Simoncini

Correlatore:

Prof. Archimede Forcellese

Tesi di laurea di:

Leo Sciscenti

Anno accademico 2020-2021

Sommario

Introduzione……..... 4

1 Additive Manufacturing.....6
1.1 Influenze e prospettive di mercato relative all'additive manufacturing.....8
1.2 Storia dell'additive manufacturing.....9
1.3 Rapid prototyping, rapid tooling e rapid manufacturing.....14
1.3.1 Rapid Prototyping.....14
1.3.2 Rapid Tooling.....17
1.3.3 Rapid Manufacturing.....18
1.4 Additive manufacturing vs manifattura sottrattiva: vantaggi e svantaggi..18
1.5 Schema del processo di additive manufacturing.....23
1.6 Additive manufacturing e produzione personalizzata.....25

2 Materiali per l'additive manufacturing.....27

2.1 Materiali metallici.....27
2.2 Materiali polimerici.....29
2.3 Cenni sui materiali compositi.....31

3 Tecnologie di additive manufacturing.....32

3.1 Powder Bed Fusion.....33
3.2 Direct Energy Deposition.....36
3.3 Binder Jetting.....37
3.4 Vat Photopolymerization.....39
3.5 Selective Laser Sintering.....42
3.6 Material Extrusion.....43
3.7 Material Jetting.....45
3.8 Sheet Lamination.....48

4 Bound Metal Deposition..... 50

4.1 Fasi della Bound Metal Deposition…….....52
4.2 Parametri del processo di stampa della tecnologia BMD.....56
4.2.1 Larghezza del filamento.....57
4.2.2 Orientazione del filamento.....58
4.2.3 Direzione di crescita del pezzo nel piano.....59
4.2.4 Spessore dello strato depositato.....60
4.2.5 Air Gap.....62
4.2.6 Ulteriori parametri di processo.....63

5 Caratteristiche della polvere di acciaio inossidabile 17-4 PH.....63
5.1 Sinterizzazione della polvere di 17-4 PH ed effetti dei parametri…..... 64
5.1.1 Densità verde.....65
5.1.2 Tipi di forni.....65
5.1.3 Dimensione delle particelle.....66
5.1.4 Velocità di riscaldamento.....67
5.1.5 Temperatura e delta-ferrite.....67
5.1.6 Tempi di mantenimento.....69
5.1.7 Atmosfere di sinterizzazione.....70
5.1.8 Additivi.....71
5.2 Distorsione nella sinterizzazione della polvere di 17-4 PH.....72
5.3 Effetto dei trattamenti termici sul 17-4 PH.....72

6 Materiali e procedure sperimentali.....76
6.1 Materiale.....76
6.2 Macchine adottate e strumentazione.....78
6.3 Procedure sperimentali.....84
6.3.1 Fase di stampa.....85
6.3.2 Fase di debinding.....85
6.3.3 Fase di sinterizzazione.....86
6.3.4 Trattamenti termici.....87
6.3.5 Test di trazione.....87
7 Risultati e test di trazione.....89
7.1 Effetto dei trattamenti termici del provino a diversi gradi di orientazione....90
7.2 Effetto dell'angolo di direzione di stampa dei provini.....97
7.3 Effetto del diametro dell'estrusore.....102
8 Conclusioni.....105
9 Bibliografia e Sitografia.....107

Introduzione

L'avvento dell'additive manufacturing ha cambiato drasticamente i metodi attraverso i quali vengono realizzati i prodotti: esso rappresenta una vera e propria rivoluzione industriale, che ha avuto origine dalle richieste sempre più complesse da parte di progettisti e tecnologi e dalla necessità di accelerare la prototipazione e lo sviluppo di determinati prodotti, che ha coinvolto negli ultimi venti anni diversi settori quali l'aerospaziale, l'energetico, l'automotive, il settore medico, il settore dell'utensileria e quello dei beni di consumo. Questo processo si distingue dalle tradizionali tecnologie di lavorazione, tipicamente sottrattive, perché non asporta materiale dal grezzo ma è in grado di ottenere forme tridimensionali molto complesse attraverso il deposito progressivo di strati di materiale. Quindi, in sintesi, tramite questa tecnica si realizzano prodotti aggiungendo materiale limitando scarti indesiderati. Lo sviluppo dell'additive manufacturing viene garantito dall'utilizzo e continua evoluzione dei sistemi di stampa 3D, che stanno guadagnando ovunque terreno e vedono ampliarsi di continuo il ventaglio dei loro possibili settori di applicazione e destinazione. Il mercato propone modelli adatti a budget e industrie svariati e a trarne vantaggio non sono più solamente i lavori di prototipazione, bensì anche i metodi e le macchine con cui vengono realizzati tali lavori che vengono di continuo aggiornati per incrementare la loro efficienza.

In particolare, negli ultimi anni si è riservata una maggiore attenzione, da parte delle industrie, verso le tecnologie di additive manufacturing legate all'utilizzo dei metalli. La manifattura additiva dei materiali metallici rappresenta quel gruppo di tecnologie additive capaci di produrre parti metalliche geometricamente complesse e al contempo funzionali, permettendo un'ampia libertà geometrica, una riduzione del peso della parte stampata pari al 25% ed una riduzione del numero di componenti che compongono un assieme pari fino al 95%, il tutto mentre si ottiene al contempo un incremento della funzionalità della parte e una riduzione del tempo del ciclo di produzione.

Tuttavia, nonostante il successo commerciale, l'additive manufacturing per materiali metallici presenta alcuni limiti, quali basso grado di finitura superficiale, costi relativamente alti, bassa velocità di produzione e, come ultima problematica, ma forse la più importante, gli aspetti legati alla sicurezza, in modo particolare rispetto allo stato di fornitura dei materiali, ovvero

sottoforma di polveri. Per questo motivo l'interesse si è spostato verso quelle tecnologie basate sull'estrusione del materiale, molto più economiche e sicure da un punto di vista industriale. In particolare, con una tecnologia del tutto simile alla Material Extrusion, esiste la tecnologia Bound Metal Deposition (BMD), commercializzata dalla Desktop Metal, in cui la polvere metallica viene tenuta insieme ad un legante polimerico. Sebbene innovativa, sono necessari ulteriori studi circa le proprietà meccaniche dei materiali metallici di cui sono costituite le parti realizzate con questa tecnologia al variare dei parametri di processo di stampa 3D, e dell'influenza dei trattamenti termici successivi a cui possono essere sottoposti i manufatti così realizzati.

Perciò l'obiettivo di questo progetto di ricerca è quello di studiare ed analizzare l'influenza dei parametri di processo e di trattamenti termici successivi sull'acciaio inossidabile 17-4 PH ottenuto mediante la tecnologia Bound Metal Deposition.

Per questo studio sono stati realizzati provini secondo la normativa ASTM E8 a diverse condizioni di stampa e trattamenti termici a cui sono sottoposti successivamente alla stampa. Sono stati eseguiti in seguito test di trazione dai quali sono stati raccolti dati successivamente rielaborati per valutare quali condizioni presentino le migliori performance meccaniche.

1 Additive manufacturing

L'additive manufacturing, conosciuta anche come stampa 3D nel mercato del consumo, prototipazione rapida nel mercato industriale o fabbricazione a forma libera, secondo la definizione della normativa standard ASTM F2792-10 è un processo industriale impiegato per fabbricare oggetti partendo da modelli 3D computerizzati mediante l'unione di strati di materiali messi l'uno sopra l'altro; quindi si tratta di una tecnologia che è in opposizione alle metodologie tradizionali di produzione sottrattiva (per esempio fresatrici o torni), che partono da un blocco di materiale dal quale vengono rimossi meccanicamente trucioli. Con il termine additive manufacturing ci si riferisce non solo alla specifica tecnologia di fabbricazione (Stampa 3D), ma per estensione a tutte le implicazioni aziendali legate a questo tipo di manifattura che ricadono su aspetti economici, finanziari, logistici, strategici. Soprattutto per quanto riguarda la lavorazione dei metalli, oggi l'additive manufacturing non si limita solo alla creazione di prototipi, bensì rappresenta un nuovo e crescente settore industriale che si sta estendendo in Europa e negli Stati Uniti e sta acquisendo sempre più importanza in quanto l'utilizzo di tale tecnologia permette la produzione di parti metalliche con struttura a rete di forma molto complessa; tale tecnologia ha permesso una vera e propria rivoluzione nel design e nell'industria, e in particolare in diversi settori industriali quali il settore aerospaziale, il settore energetico, il settore dell'automotive, il settore medico, il settore dell'utensileria e il settore dei beni di consumo, dove è stata in grado di soddisfare particolari esigenze progettuali, alcune delle quali elencate in Figura 1.1 e in Figura 1.2.

Table 1
Requirements of forerunner industrial sectors regarding the application of AM.

Indust. sectors	Requirements
Aerospace	Lightweight
Energy	Freedom of design, avoid fine casting, individual repair coupons
Dental	Individualized product, reduced lead time
Medical and prosthesis	High complexity, individualized products
Art and Design	Freedom of design
Automotive	Lightweight and cost
Machine Tools	Conformal coolant supply
Mold and die	Functional integration, conformal cooling, lubrication, sensing and actuation, repair
Repair	Energy, mold and die, high investment goods

Fig 1.1 – Requisiti dei settori industriali circa l'applicazione dell'additive manufacturing (Fonte: Schmidt et al., CIRP Annals - Manufacturing Technology 66 (2017) 561–583)

Car Industry	• Integration of many parts in a unified composite part • Construction of production means • Production of spare parts and accessories • Fast standardization
Aerospace/ Aeronautics	• Production of accessories of complex geometry • Control of density, mechanical properties • Production of lighter accessories
Medicine/ Pharmaceutical Industry	• Planning of surgical operation with the use of accurate anatomic models that are based on the Computed Tomography (CT) or the Magnetic Resonance Imaging (MRI) • Development of adjustable orthopaedic implants and prosthetics • Use of printed simulated corpse for medical training in anatomy • Printing of biodegradable living tissues for tests during the development phase of the medicinal product
Sports Industry	• Production of accessories of complex geometry • Creation of adjusted protective equipment for better application and use • Creation of prototypes of multiple colours and composite materials for products testing
Construction industry	• Additive manufacturing of concretes for conventional building • Novel design of functional concretes such as self-cleaning concrete, high performance concrete • Building construction using materials found in the vicinity • Cement free building • Low cost, low energy building

Fig 1.2 – Requisiti dei settori industriali circa l'applicazione dell'additive manufacturing (Fonte: Tofail et al., Materials Today 21, January – February 2018, Pages 22-37)

1.1 Influenze e prospettive di mercato relative all'additive manufacturing

L'additive manufacturing è una delle tecnologie abilitanti che sta facendo registrare l'espansione più rapida in tutti i settori industriali, innanzitutto nell'aerospaziale, nell'automotive, nell'utensileria, nell'energetico e nel medicale, con un mercato che si stima supererà i 27 miliardi di dollari a livello globale nel 2023. È un set di tecnologie che impattano diverse fasi della catena del valore, dalla ricerca e sviluppo fino all'after-sales, passando per la produzione, permettendo di accorciare il time to-market e favorire la risoluzione dei problemi nella supply chain. E sono il punto di svolta per tre delle principali sfide in ambito industriale: digitalizzazione, sostenibilità e personalizzazione. Dall'analisi di scenario e di mercato si conferma il consolidato ruolo di alcune tecnologie (ad esempio, estrusione e letto di polvere) e alcune classi di materiali (polimeri e metalli) come dominanti sulla scena al momento, per prototipazione e produzione di piccola serie. Risulta anche evidente la necessità di trarre vantaggio dalle tecnologie additive partendo da un re-design del prodotto. Nelle aziende e nella manifattura italiana c'è poi un forte interesse per la prototipazione (nel 39% dei casi censiti), combinata a produzione di piccola serie e prodotti customizzati (32%): sono questi gli ambiti in cui la tecnologia additiva al momento riesce a proporre le soluzioni più economicamente vantaggiose. Più in particolare, i processi a estrusione (tipicamente di polimeri) e le tecnologie a letto di polvere (per polimeri e materiali metallici) attraggono rispettivamente l'interesse del 50% e 40% del campione di addetti ai lavori. I service bureau (nel 55% dei casi) e poi le università e i centri di ricerca (35%) hanno un ruolo importante nella diffusione delle tecnologie additive, permettendo agli end user interessati di valutare le potenzialità della tecnologia senza dover sostenere grossi investimenti iniziali

1.2 Storia dell'additive manufacturing

La nascita vera e propria della tecnologia additive manufacturing risale al 1982, quando l'ingegnere Chuck Hull inventò la cosiddetta stereolitografia, il cui schema è rappresentato in Figura 1.3, prendendo spunto per l'idea dall'utilizzo dei raggi UV per indurire le vernici come nella laccatura [1].

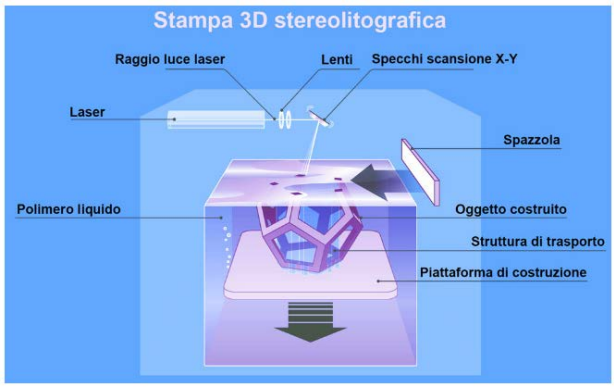

Figura 1.3 – Schema di una stampa 3D stereolitografica

Hull conia il termine "stereolithography" nel brevetto U.S. Patent 4,575,330 [2], intitolato "Apparatus for Production of Three-Dimensional Objects by Stereolithography" e datato 11 marzo 1986, nel quale definisce la stereolitografia come un metodo per creare oggetti solidi da successivi strati induriti di polimero liquido fotosensibile colpito da luce ultravioletta. In altre parole tale tecnologia permette di realizzare singoli oggetti tridimensionali a partire direttamente da dati digitali elaborati da un software CAD/CAM contenuti all'interno di un file STL ("Standard Triangulation Language", o in alternativa "Standard Tassellation Language", visualizzabile o correggibile mediante strumenti open source come MeshLab o commerciali ed ad oggi uno dei principali formati usati nell'ambito della stampa 3D), formato di file binario o ASCII che rappresenta un solido la cui superficie è stata discretizzata in triangoli, consistendo in coordinate X, Y e Z ripetute per ciascuno dei tre vertici di ciascun triangolo con un vettore per descrivere l'orientazione della normale alla superficie e avente vantaggi quali la semplicità (molto facile da generare e da processare), ma svantaggi quali una geometria approssimata e una possibile ripetizione di uno stesso vertice più volte all'interno della stessa geometria. Impiegando particolari resine fotosensibili, nel brevetto di Hull, una luce concentrata ultravioletta viene focalizzata su una superficie di una vasca piena di

polimero liquido fotopolimero. La luce, mossa da un computer, disegna ogni strato dell'oggetto sulla superficie liquida, che si indurisce e si polimerizza; inoltre, un sistema CAD/CAM/CAE manovra la luce modellando la forma dell'oggetto in un numero elevato di strati, partendo dal più basso fino in cima. Grazie alla stereolitografia nel 1986 inizia l'era della prototipazione, anno in cui Hull fonda la 3D Systems a Valencia, dove vennero brevettati "materiali in grado di essere solidificati" e "materiali in grado di alterare il proprio stato fisico" per la stampa 3D, e il formato di file STL. La prima macchina per stereolitografia laser è stata messa in commercio nel 1987 dalla azienda 3D Systems, con il nome di SLA1. In seguito, diverse altre aziende sono entrate nel settore e le tecnologie si sono continuamente evolute.

Sempre nel 1986 Carl Deckard, Joe Beaman e Paul Forderhase, studiando la stereolitografia, idearono la Selective Laser Sintering (SLS), tecnologia additive che impiega un raggio laser di maggior potenza rispetto alla tecnologia precedente per fondere strati di polveri a base polimerica o composita, una piattaforma di lavoro che scende di una certa misura ed un rullo che deposita il nuovo strato di polvere pronto ad essere lavorato (Fig. 1.4).

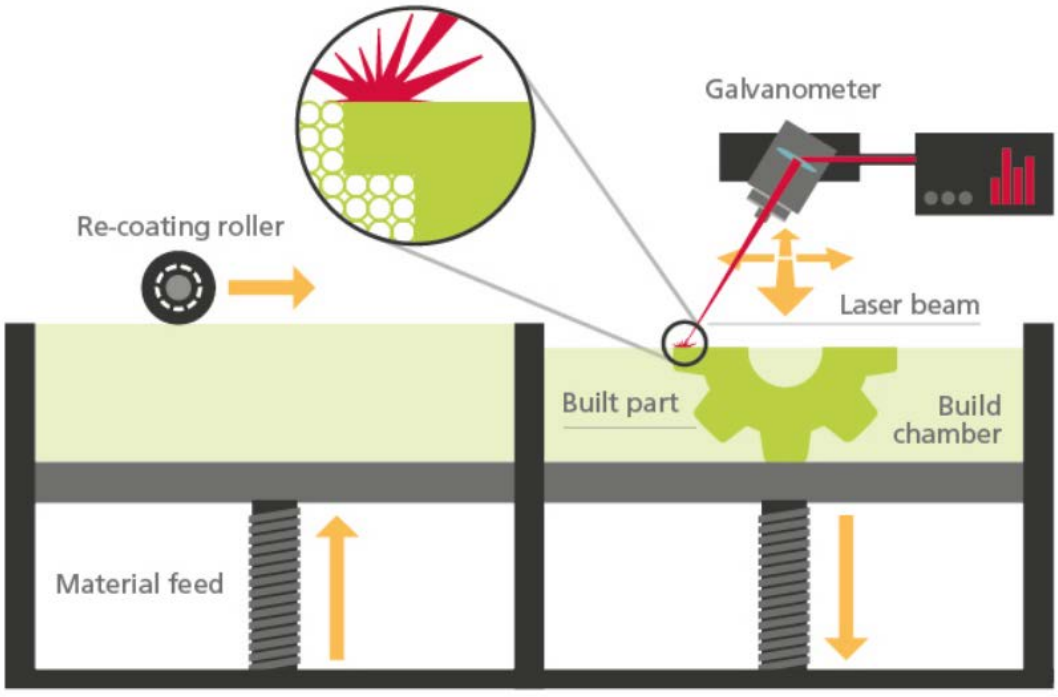

Figura 1.4 – Schema di funzionamento di una stampante 3D basata sulla tecnologia Selective Laser Sintering (Fonte: https://rapidfab.ricoh-europe.com/technologies/selective-laser-sintering/)

Rispetto alla stereolitografia, la SLS presenta 2 vantaggi, ovvero la possibilità di realizzare parti definitive in materiale termoplastico e la facilità di rimozione dei supporti, essendo costituiti dalla polvere non portata a fusione.

Due anni dopo, nel 1988, Scott Crump brevettò la Fused Deposition Modeling (FDM), o modellazione a deposizione fusa: qui un filamento termoplastico è srotolato da una bobina che alimenta l'estrusore, con il quale è possibile gestire il flusso; l'estrusore viene riscaldato per poter sciogliere il materiale e può essere guidato sia in direzione orizzontale che verticale da un meccanismo a controllo numerico, cioè seguendo un percorso tracciato da un software di slicing, inviato alla macchina sotto forma di G-code o codice G, una funzione nel linguaggio di programmazione del controllo numerico che definisce il percorso macchina su macchine a controllo numerico, come la stampa 3D che posizionano il dispositivo ed eseguono il lavoro, in opposizione al codice M che gestisce la macchina. l'estrusione, inoltre, avviene mediante due testine, una per il materiale del componente e l'altra per il materiale del supporto, che si muovono sul piano XY e depositano i filamenti su di una piattaforma di lavoro. La tecnologia Selective Laser Sintering offrì come vantaggio la possibilità di utilizzare un materiale termoplastico per realizzare parti definite; Crump, per sfruttare la sua invenzione, fondò la Stratasys, azienda divenuta leader nel settore.

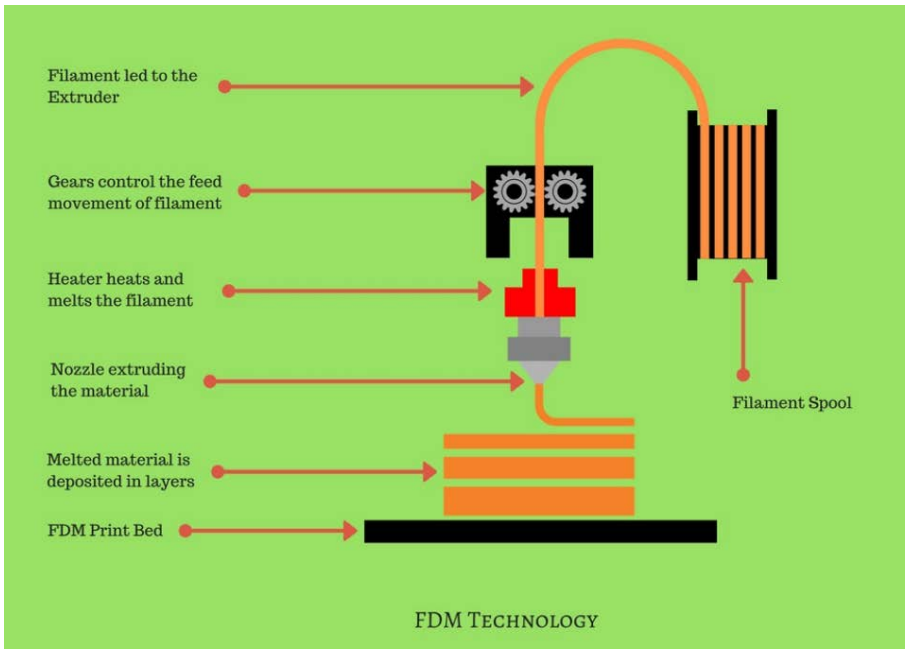

Figura 1.5 – Rappresentazione di uno schema di funzionamento di una stampa 3D basata sulla tecnologia Fused Deposition Modeling (Fonte: https://manufactur3dmag.com/working-fdm-fff-3d-printing-technology/)

Nel 1993 il professore Emanuel Sachs dell'MIT, Massachusetts Institute of Technology, con sede a Boston, sviluppò la Three Dimensional Printing, tecnologia di stampa che permette di stampare elementi colorati al fine di ottenere una resa foto realistica migliore. Il limite risiede nel materiale utilizzato che non consente la produzione di parti definitive e confina l'utilizzo di questa tecnica alla prototipazione concettuale.

Il 1995 fu un anno di svolta per l'additive manufacturing, perché per la prima volta la tecnologia permise di fondere polveri metalliche realizzando oggetti con una densità paragonabile a quella ottenibile con l'industria tradizionale: ciò è stato possibile con lo sviluppo della tecnologia Selective Laser Melting da parte dei tedeschi del Fraunhofer Institute, tecnologia di Stampa 3D impiegata per realizzare parti in metallo a partire da un letto di polveri metalliche fuse per mezzo di un laser a alta potenza (dai 100 ai 1500 W) e con un fascio concentrato (di diametro di circa 100 µm) (Fig. 1.6). Il suo funzionamento è molto simile a quello della tecnologia SLS, con l'importante differenza del materiale di stampa per la quale si sono aggiunti accorgimenti dovuti alla natura del materiale metallico: infatti per l'utilizzo di questa tecnologia si impiegano polveri realizzate tramite un processo di micronizzazione: la forma dei granuli di polvere dev'essere più sferica possibile per permettere una maggior distribuzione in fase di stesura dello strato. Le dimensioni possono essere variabili in base ai risultati che si vogliono ottenere, ma si tende a creare polveri con una granulometria costante. Le polveri con un diametro di 15 - 45 µm o 20 - 63 µm sono le più utilizzate.

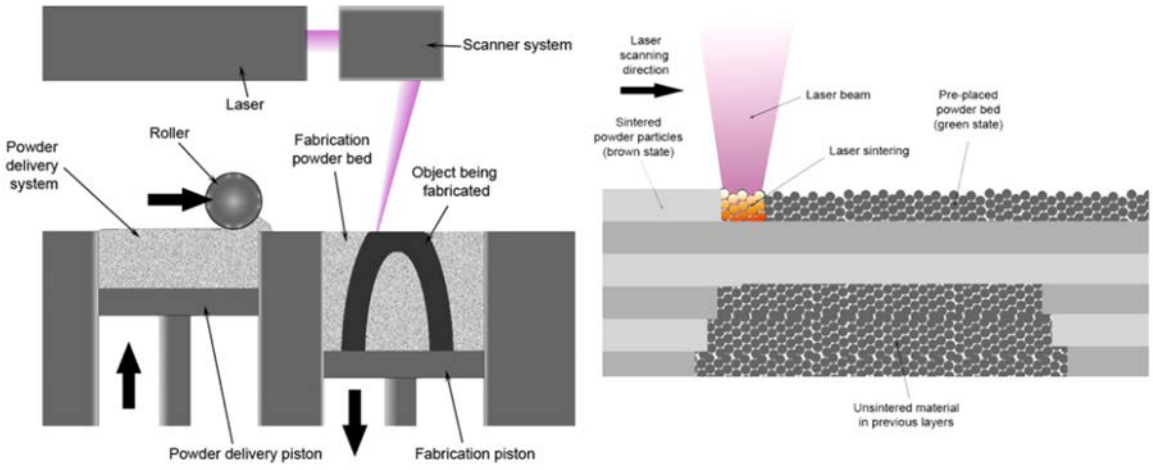

Figura 1.6 – Rappresentazione di uno schema di funzionamento di una stampa 3D basata sulla tecnologia Selective Laser Melting (Fonte: Wikipedia)

Nel 2002 venne sviluppata l'Electron Beam Melting, tecnologia additive il cui funzionamento si basa sull'uso di un fascio di elettroni, opportunamente focalizzato e accelerato, che va a colpire in maniera selettiva sottili strati di polvere metallica e che tramite l'impatto, nel quale avviene la trasformazione dell'energia cinetica degli elettroni in energia termica, riesce a fondere le polveri garantendo una densità ancora maggiore rispetto a quella ottenibile dalla Selective Laser Melting. La possibilità di ottenere geometrie anche molto complesse e di processare, tra le altre, leghe di titanio o superleghe rendono questa tecnica perfetta per settori in cui sono richieste particolari caratteristiche nei pezzi prodotti, quali ad esempio il settore aerospaziale, il settore automotive o il settore biomedicale.

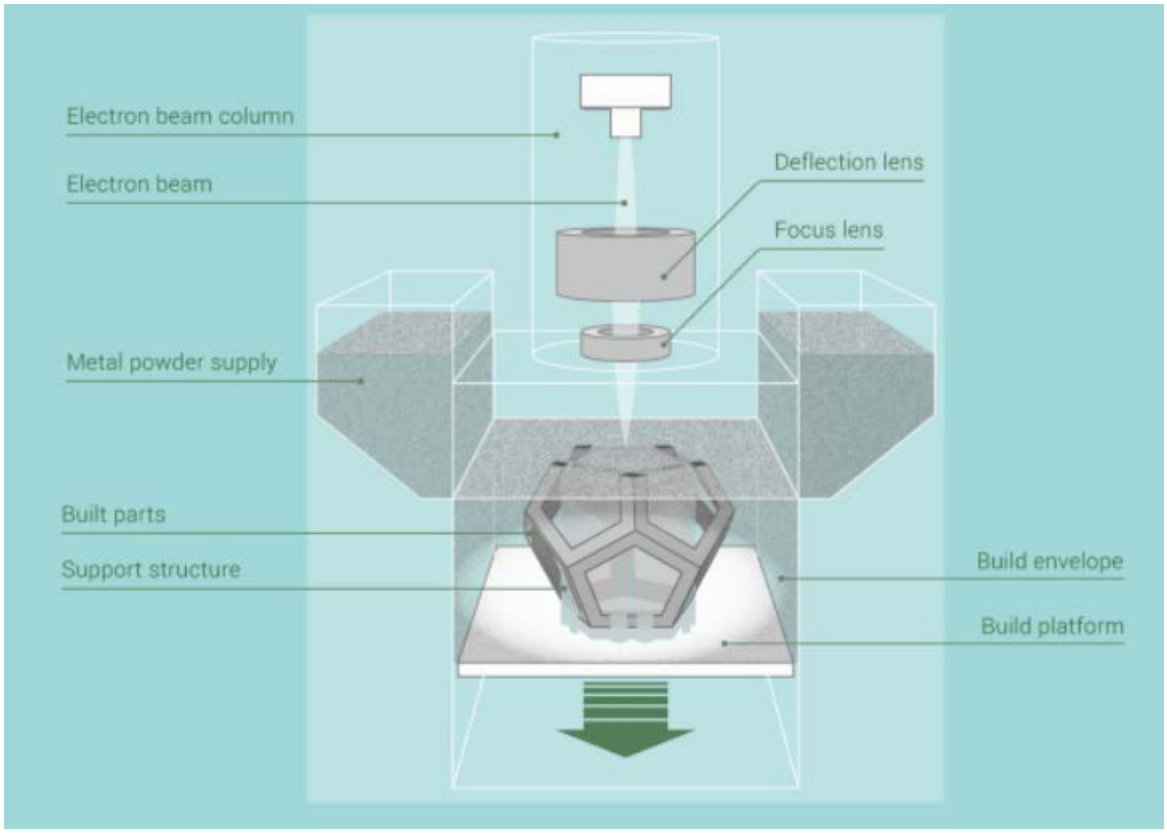

Figura 1.6 – Schema di funzionamento di una stampa 3D basata sulla tecnologia Electron Beam Melting (Fonte: https://www.replicatore.it/technologies/sinterizzazionefusione-laser-metalli/ebm/)

1.3 Rapid prototyping, rapid tooling e rapid manufacturing

Il termine “additive manufacturing” è stato coniato per racchiudere i concetti di rapid prototyping, rapid tooling e rapid manufacturing, concetti che hanno lo scopo di identificare le tra principali destinazioni di utilizzo di questa tecnologia.

1.3.1 Rapid prototyping (Prototipazione rapida)

Per rapid prototyping (prototipazione rapida) si intende quell’insieme di tecniche industriali volte alla realizzazione fisica del prototipo, in tempi relativamente brevi, a partire da una definizione matematica tridimensionale dell'oggetto, come un modello CAD. Tali tecniche sono nate per soddisfare le esigenze odierne della competizione globale, ovvero la diminuzione dei costi e dei tempi di realizzazione, ed evitare quei “colli di bottiglia” che si possono originare durante lo sviluppo del prodotto adottando tecniche tradizionali apprese e affidate esclusivamente ad artigiani o modellisti specializzati per la realizzazione di prototipi, rendendo più difficoltoso il processo produttivo. Per risolvere tale problematica sono state messe a punto tecniche che riducano i costi di realizzazione e i tempi di costruzione del prototipo stesso; indicate col termine di rapid prototyping (abbreviata in RP) o prototipazione rapida: A differenza dalle tecniche tradizionali di lavorazioni meccaniche, il cui principio di funzionamento si basa sull’asportazione di materiale ottenendo la forma voluta da un blocco, all'interno della quale essa già esiste, le tecniche di prototipazione rapida operano su una base concettuale inversa, ossia sviluppano prodotti mediante l’addizione di materiale, potendo ottenere forme anche molto complesse impossibili da realizzare con le lavorazioni tradizionali, semplicemente aggiungendo materiale strato per strato, parlando in tal caso anche di layered manufacturing (fabbricazione stratificata). la classificazione principale delle tecniche RP si basa sulla natura dei materiali impiegati, principalmente sul diverso stato delle materie prime impiegate, in particolare materie sottoforma di polveri, di liquidi o di solidi. Andando nel particolare le polveri possono essere costituite da un componente o due componenti per la presenza di un legante e lavorate con determinate tecnologie di prototipazione rapida; poi ci sono altri tipi di tecnologie che si basano su liquidi, costituiti

sostanzialmente da resine che vengono fatte polimerizzare, e che sfruttano anche materiali solidi quali fili o fogli speciali di carta. Per la tipica realizzazione del prototipo mediante tecniche di rapid prototyping si seguono le seguenti fasi:

1) Creazione del file STL: consiste nella generazione del file STL e nella sua verifica. Il file STL (Standard Triangulation Language To Layer) è uno standard grafico che descrive l'oggetto tramite una decomposizione in triangoli delle superfici che lo compongono (Fig. 1.7)

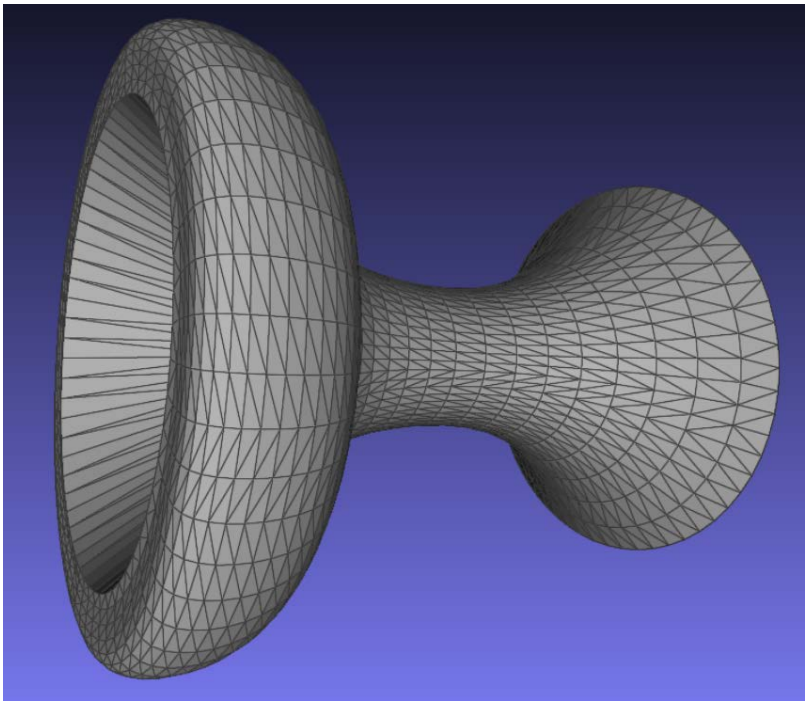

Figura 1.7 – Esempio di file STL (Fonte: Wikipedia)

In pratica le superfici del pezzo vengono meshate ('"mesh" significa "maglia") con elementi triangolari. Approssimativamente il numero di questi triangoli è tanto maggiore quanto meglio si vuole approssimare la superficie. La fase di generazione del file STL si può scomporre in due sotto-processi; in particolare la prima sotto-fase impegna l'intelletto del progettista e consiste nel realizzare il modello matematico, esclusivamente in ambiente CAD, partendo da due strade ben distinte e precisamente:

- Mediante l'ausilio integrale di software CAD
- Mediante l'impiego di tecniche di reverse engineering

La prima strada la si percorre quando si realizza un prodotto che si ha già in mente oppure quando si modifica un prodotto esistente di cui si sa già il modello matematico. La seconda strada è indicata quando non si dispone o non esiste il modello matematico e si procede, mediante tecniche di ingegneria inversa (reverse engineering), ossia mediante appositi strumenti si scansiona la superficie dell'oggetto di cui si vuole il modello CAD. Questi restituiscono un certo numero di punti appartenenti alle superfici scansionate, punti che in gergo si individuano con il nome "nuvola di punti". La nuvola viene elaborata tramite CAD o software dedicati per ottenere il modello matematico tridimensionale.

La seconda sottofase della fase 1 consiste nel realizzare il file di estensione. STL (Standard Triangulation Language) mediante apposite utility di esportazione o direttamente dal CAD qualora questa utility sia integrata oppure si deve prima salvare in un formato intermedio (Iges, Acis-Sat) e poi con software dedicato realizzare l'STL. Bisogna fare attenzione a non effettuare troppi passaggi prima di arrivare all'STL per evitare un deterioramento eccessivo della matematica del modello.

2) Gestione del file STL: Una volta generato il file STL si deve verificare che sia esente da errori. Il controllo si fa attraverso software dedicati, commerciali come il Magics RP della "Materialise" o open source mediante i quali oltre a individuare e correggere gli errori presenti, si possono progettare i supporti per le parti a sbalzo, orientare gli oggetti (operazione che può influenzare fortemente il risultato finale), modificarli ed eseguire lo slicing, cioè generare le "fette" che sovrapposte le une alle altre daranno vita al solido finale. Lo slicing è un'operazione critica perché determina le caratteristiche superficiali dell'oggetto finito. Questa operazione può essere di tipo uniforme oppure adattativo quando lo spessore delle slice (letteralmente: fette) è variabile e lo si sceglie in funzione della curvatura della superficie al fine di adattare meglio la geometria finale, riducendo l'effetto staircase (le superfici inclinate sono approssimate da scalini).

3) Costruzione del prototipo “layer by layer”: Consiste nell'inviare alla macchina il file STL o le slice, a seconda del modello di prototipatrice, e procedere con la deposizione del materiale strato per strato fino ad arrivare all'oggetto finale. Questa fase può durare alcune ore in funzione delle dimensioni dell'oggetto in particolare dell'altezza; pertanto un'accurata scelta dell'orientazione è importante sia per la finitura superficiale sia per ridurre i tempi macchina.

4) Post-trattamenti: Sono operazioni manuali il cui scopo è togliere l'oggetto stampato dalla macchina e liberarlo dal supporto o dal materiale in eccesso ed eventualmente operare ulteriori finiture. Queste possono essere semplici, nel caso in cui si tratta di rimuovere il prototipo dalle polveri in eccesso, o leggermente più complicate, come nel caso della tecnica PolyJET, dove si ricorre a un'idropulitrice che rimuove il liquido di supporto. In altri casi si può procedere a un miglioramento delle superfici ricorrendo a trattamenti superficiali quali l'impiego di carta abrasiva o verniciatura.

1.3.2 Rapid Tooling

Il Rapid Tooling potrebbe essere tradotto con “realizzazione rapida di utensili”, ed è una definizione generale che indica tutti i processi di produzione utilizzati per la realizzazione in tempi rapidi di attrezzature, di inserti per utensili o di utensili completi direttamente a partire dai dati CAD 3D. La realizzazione di utensili con tecnologie per asportazione o modellazione, quali ad esempio fresatura o tornitura CNC, comporta delle limitazioni legate al processo utilizzato: la produzione con strumenti convenzionali di componenti complessi può diventare laboriosa e particolarmente costosa. Rispetto ai processi tradizionali, la produzione additiva garantisce un sensibile risparmio di tempo e inoltre il costo non è legato alla forma. Dal momento che nella stampa 3D ogni componente viene realizzato direttamente dai dati CAD, non è necessario alcun utensile aggiuntivo. Questo comporta una riduzione del lavoro necessario e, di conseguenza, del rischio di errori nel processo produttivo, permettendo semplificazioni e vantaggi per la fabbricazione in serie. Quindi il rapid tooling permette una riduzione del tempo di produzione dell’attrezzatura, e di conseguenza una riduzione dei costi, miglioramenti funzionali, possibilità di personalizzazione, riduzione della quantità di scarti, riduzione del materilae utilizzato e assenza di stampi per realizzazione di piccoli lotti produttivi.

1.3.3 Rapid Manufacturing

Il termine rapid manufacturing viene usato per indicare i diversi metodi e processi di produzione che servono alla produzione rapida e flessibile di prototipi e parti di serie personalizzati per il cliente, destinati ad essere utilizzati direttamente sia come componente che come prodotto finito. Tale tipo di produzione comporterà l'uso di strumenti non convenzionali leggendo direttamente i dati CAD disponibili, richiedendo un software di automazione professionale con il quale è possibile controllare e monitorare il processo di produzione. La scelta del programma giusto dipende in larga misura dal pezzo da produrre, e inoltre viene fatta una distinzione tra il software CAD che utilizza e legge i dati del modello esistente ed il software di modellazione 3D. Contrariamente alla prototipazione rapida (rapid prototyping), il rapid manufacturing non produce solo modelli ma prodotti finali destinati all'uso sotto reali condizioni. Con l'aiuto di vari processi di produzione additiva come la stereolitografia, la fusione laser o la sinterizzazione laser selettiva, vengono creati oggetti 3D ad alta risoluzione direttamente dai dati CAD esistenti. Data la varietà di possibilità per quanto riguarda i materiali selezionabili, è anche possibile regolare preventivamente le proprietà meccaniche dei pezzi fabbricati e delle piccole serie a piacimento. In questo modo è possibile testare in modo approfondito la funzionalità delle parti e ottenere test di valore relativi al prodotto desiderato attraverso prove appropriate.

1.4 Additive manufacturing vs manifattura sottrattiva: vantaggi e svantaggi

Il processo di manifattura additiva consente la realizzazione di un oggetto attraverso l'aggiunta di materiale strato su strato, mentre la manifattura sottrattiva prevede la rimozione di materiale per creare l'oggetto finito. Sebbene questi processi siano diametralmente opposti, sono spesso utilizzati fianco a fianco grazie alle svariate possibilità di applicazione.

La manifattura sottrattiva è un termine ampio che fa riferimento a vari processi meccanici di rimozione del materiale a partire da blocchi solidi, barre metalliche, metalli, aste di plastica o

altri materiali che prendono forma attraverso la rimozione, il taglio, la trivellazione, la macinazione e la alesatura. Questi processi possono essere eseguiti manualmente, ma più comunemente avvengono attraverso l'utilizzo di un computer a controllo numerico (CNC). Nel CNC serve un modello virtuale realizzato con un software CAD come input per la fabbricazione di un utensile. Il software di simulazione si interfaccia con l'utente per generare comandi che guidano lo strumento di taglio attraverso la geometria. Queste istruzioni servono alla macchina per eseguire tagli, buchi, spostamenti e altre operazioni che richiedono la rimozione del materiale. Il CNC non ha bisogno di interazione umana, grazie al software CAM. I processi di manifattura sottrattiva sono tipicamente utilizzati per creare parti in plastica o di metallo per prototipare e per il tooling. Sono ideali per applicazioni che richiedono ampie tolleranze e geometrie che sono difficili da modellare o produrre con i metodi tradizionali di manifattura additiva. La manifattura sottrattiva offre una grande varietà di materiali e metodi di processo. I materiali più leggeri sono molto più facili da plasmare in relazione alla forma desiderata, ma il logoramento sarà più veloce. Di seguito vengono elencati i punti di forza della manifattura sottrattiva:

- Processi ben noti e consolidati nella produzione tradizionale;
- Pezzi lavorati costruiti da qualsiasi materiale disponibile in forma solida;
- Creazione di parti di ottimo aspetto e finitura che spesso non hanno bisogno di alcuna ulteriore elaborazione per essere pronti per l'uso;
- Processi senza problemi di porosità tipici dei processi additivi;
- Processi meno costosi di quelli additivi a causa dei costi inferiori dei materiali;

Oltre a ciò, tuttavia, presenta i seguenti punti di debolezza:

- La lavorazione di un canale interno diventa estremamente complessa, perché l'area da lavorare deve essere accessibile all'utensile;
- Le parti hanno un grado di complessità inferiore rispetto alle parti ottenibili con la produzione additiva, per cui si realizzano singolarmente i componenti richiesti e poi si uniscono mediante un'ulteriore operazione di assemblaggio.

In totale contrapposizione rispetto i processi sottrattivi di rimozione materiale da un pezzo grande, la manifattura additiva o stampa 3D realizza oggetti aggiungendo materiale strato su strato, in modo che ogni strato si saldi al precedente fino che la parte non sia completa. Come per i macchinari CNC, la stampa 3D realizza degli oggetti a partire dai dati CAD. Preparare modelli per la stampa 3D, configurare le impostazioni con i software di slicing è una procedura abbastanza automatizzata e permette di stampare sostanzialmente in maniera veloce e semplice rispetto ai macchinari CNC. In base alla tecnologia, la stampante 3D deposita materiali, mescola e fonde resine in maniera selettiva o cura liquidi per polimerizzare e creare parti basate sui dati CAD. Gli oggetti stampati in 3D hanno spesso bisogno di una fase di post-curing: pulizia e finitura per raggiungere le proprietà finali prima che siano pronte per essere utilizzate. Di seguito vengono mostrati i punti di forza della manifattura additiva:

- Unico step produttivo;
- Totale libertà di progettazione;
- Attrezzature e sistemi di bloccaggio non necessari;
- Minimo intervento da parte dell'operatore;
- Il tempo di costruzione indipendente dalla complessità del componente;
- Prototipazione rapida e ridotto time to market;
- Elevato grado di personalizzazione del prodotto;
- Creazione di strutture reticolate;
- Ecosostenibile, grazie ad uno scarto minimo e alla possibilità di riciclo del materiale;
- Realizzazione di strutture leggere mediante l'ottimizzazione topologica (eliminazione, sulla base di un algoritmo, di parte della massa di un componente che risulta scarica di sollecitazioni; è un approccio matematico che ottimizza il layout del materiale all'interno di uno spazio di progettazione, con un certo insieme di carichi e condizioni al contorno. Quindi l'ottimizzazione topologica punta ad ottimizzare lo spazio, riducendo il peso del pezzo.
- Progettazione generativa: selezionando i parametri di progettazione (materiali, dimensioni, peso, resistenza, metodi di produzione e vincoli di costo), il software di progettazione generativa esplora tutte le possibili combinazioni di una soluzione, generando rapidamente centinaia o addirittura migliaia di opzioni di progettazione. Il software assegna valori di densità a ciascun elemento del volume (voxel), esegue un calcolo in cui la simulazione delle prestazioni viene applicata a ciascun voxel e itera il

flusso di lavoro generativo per fornire un numero di progetti diversi che variano in termini di costo e di massa che rispettino contemporaneamente i vincoli dati.

- Riduzione del numero di componenti;

Tuttavia, come la manifattura sottrattiva anche la manifattura additiva presenta alcuni punti di debolezza:

- La produzione additiva è più adatta per piccole quantità di produzione
- Le superfici delle parti hanno una scarsa finitura superficiale, che spesso necessitano di trattamenti finali, con costi e tempi aggiuntivi.

Nonostante esistano differenze sostanziali, la manifattura sottrattiva ed additiva non sono tecnologie chiuse. In molti casi, infatti, sono utilizzate fianco a fianco in varie fasi dello sviluppo del prodotto. Nella manifattura, i processi di sottrazione o addizione sono spesso complementari nella produzione di attrezzi, dime, impianti, stampi, campioni.

Andando nel generale, le tecnologie additive manufacturing, indipendentemente dal materiale col quale si creano i prodotti, presentano i seguenti vantaggi:

1) Maggiore libertà di design rispetto alle classiche tecnologie sottrattive;
2) Realizzazione di prodotti più leggeri, resa possibile dall'utilizzo di un design "a reticolo" e anche dal fatto che si può controllare la deposizione e la quantità di materiale necessaria per un determinato componente del prodotto; in altre parole, si riesce ad inserire il materiale solo dove è necessario;
3) Possibilità di costruire nel prodotto canali interni di forma complessa e di costruire diverse componenti del manufatto contemporaneamente;
4) Il processo a forma netta comporta un consumo di materia prima 25 volte minore rispetto alle classiche lavorazioni sottrattive, il che è importante nel caso in cui si ha a che fare con materiali costosi o difficili da lavorare. L'aspetto della forma netta aiuta a creare parti complesse in un unico processo, riducendo in tal modo il numero di operazioni di assemblaggio come la saldatura e la brasatura.
5) Nessun utilizzo di ulteriori utensili, nel caso in cui non si richiedano particolari processi successivi

6) Tempo del ciclo di produzione ridotto: parti complesse possono essere ridotte strato s strato in poche ore con le macchine additive. L'intero tempo di ciclo, includendo la post-produzione, solitamente dura pochi giorni o poche settimane, e ciò è solitamente più corto rispetto ai tempi di ciclo tipici dei processi metallurgici classici che spesso richiedono cicli di produzione che durano diversi mesi.
7) La tecnologia additive manufacturing è raccomandata per la produzione di parti in piccole serie.

Tuttavia, per ottenere dalle tecnologie additive manufacturing il massimo dei vantaggi, è importante essere consapevoli di alcuni limiti:

1) Dimensione del pezzo: ad esempio, nel caso della tecnologia Powder Bed relativa ai metalli la dimensione del pezzo da realizzare viene limitata dalla dimensione del letto di polvere metallica. La dimensione delle parti da realizzare può essere maggiore con i processi di Direct Energy Deposition (DED, o Laser metal Deposition, abbreviata LMD). Tuttavia, a causa del basso spessore degli strati di polvere si può rendere tale tecnologia lenta e molto costosa nel caso della costruzione di pezzi alti e molto larghi.
2) Produzione di serie: I processi di additive manufacturing sono adatti per la prodizione di un'unica serie di parti o di piccole serie di parti, non sono molto adatte per la produzione di massa. Si stanno facendo progressi per aumentare la produttività delle macchine e così migliorare al contempo la produzione di serie più grandi. Per parti di piccole dimensioni sono già possibili produzioni in serie fino a 25000 pezzi all'anno.
3) Progettazione del prodotto: ad esempio nel caso della tecnologia Powder Bed relativa ai metalli sono necessarie strutture di supporto rimovibili quando l'angolo di sbalzo è sotto i 45°.
4) Scelta dei materiali: sebbene molti materiali siano disponibili, vi sono ad esempio i metalli non saldabili che non possono essere lavorati mediante additive manufacturing, oppure vi sono metalli difficili da saldare che richiedono diversi approcci per poter essere lavorati con tale tecnologia.
5) Proprietà del materiale: prodotti fabbricati mediante additive manufacturing mostrano un certo livello di anisotropia lungo l'asse di costruzione (asse Z). Inoltre, anche se si può raggiungere una densità del 99,9%, ci possono essere alcune porosità interne

residue: per cui, ad esempio, prodotti metallici fabbricati mediante additive manufacturing possiedono proprietà meccaniche superiori rispetto alle proprietà dei prodotti metallici realizzati tramite le classiche lavorazioni sottrattive, ma inferiori rispetto alle proprietà di prodotti metallici realizzati mediante colata.

1.5 Schema del processo di additive manufacturing

Il principio di funzionamento dell'additive manufacturing è basato sulla realizzazione di un oggetto attraverso la stratificazione di un materiale, il che rende possibile posizionare il materiale stesso solo dove è necessario. Ogni strato di materiale che costituirà la parte è una sottile sezione trasversale della parte derivata dai dati CAD originali. Ovviamente nel mondo fisico ogni strato deve avere uno spessore finito e quindi la parte risultante sarà una approssimazione dei dati originali. Il processo di additive manufacturing viene caratterizzato dai seguenti step:

1) Progettazione del CAD: Il processo di additive manufacturing ha come input la realizzazione del modello digitale 3D dell'oggetto, che ne descrive completamente la geometria esterna; è possibile utilizzare anche apparecchiature di reverse engineering, che tramite una scansione 3D e la conseguente elaborazione di un software CAD permette di digitalizzare un oggetto fisico e di replicare o modificare uno stesso oggetto, ma anche di realizzare un nuovo prodotto che si interfacci con esso.
2) Conversione dal file CAD a file STL: si converte il file CAD in un file. STL (solid-to-layer), file in grado di descrivere le superfici esterne chiuse del modello CAD originale, e costituisce la base per il calcolo delle slices. Il file. STL rappresenta un solido la cui superficie è stata discretizzata in triangoli: contiene le coordinate X, Y e Z ripetute per ciascuno dei tre vertici di ciascun triangolo, con un vettore per descrivere l'orientazione della normale alla superficie.
3) Trasferimento del file alla macchina e manipolazione: il file. STL viene trasferito alla macchina di stampa 3D e manipolato in modo tale che la dimensione, la posizione e l'orientamento siano quelli adatti alla costruzione. L'orientamento del componente da

stampare è importante per determinare come esso dovrà crescere sulla piastra di lavoro, oltre a poter facilitare la sua costruzione e ridurne il tempo. Inoltre, i supporti hanno una duplice funzione: facilitano la crescita di parti sporgenti e di sottosquadri, riducendo al minimo la possibilità di avere distorsioni, e consentono la dissipazione del calore evitando deformazioni termiche del componente.

4) Slicing e setup: dopo aver ottenuto una corretta configurazione della macchina di additive manufacturing prima del processo di costruzione e scelto i parametri di costruzione (i vincoli materiali, la fonte di energia, spessore degli strati, i tempi, ecc.) si effettua il processo di slicing, in cui il modello viene suddiviso in sottili strati (tipicamente dello spessore di 100 μm) creando in questo modo un file .Gcode che verrà letto dalla stampante. Lo slicing è un'operazione critica perché condiziona in modo determinante la precisione del componente da realizzare. Molto importante è aver orientato il pezzo correttamente, in modo tale da ridurre il numero di sezioni da creare e di conseguenza il tempo di costruzione, in quanto anche l'orientamento influenza lo slicing. In tale step si possono verificare 2 diverse alternative: slicing uniforme, dove gli strati avranno uno spessore costante, o slicing adattivo, in cui lo spessore viene scelto in funzione della curvatura superficiale per limitare al massimo l'aspetto a gradini della superficie esterna.
5) Costruzione: costruire la parte è un processo automatizzato e la macchina può lavorare sostanzialmente senza supervisione. Sarà necessario solo un monitoraggio superficiale della lavorazione per garantire che non si verifichino errori come l'esaurimento del materiale, o problemi di alimentazione o software, ecc.
6) Rimozione: completata la costruzione le parti devono essere rimosse. Tale fase può richiedere l'interazione con la macchina (potrebbe avere interblocchi di sicurezza per assicurarsi che le temperature di esercizio siano sufficientemente basse o che lì non ci siano parti in movimento).
7) Post-processing: dopo la rimozione della macchina le parti potrebbero richiedere una pulizia ulteriore prima che siano pronti per l'uso. Le parti possono essere deboli in questa fase o potrebbero avere dei supporti che vanno rimossi. Questa fase richiede tempo e accuratezza.
8) Applicazione: le parti sono pronte per essere utilizzate. Si possono effettuare eventuali ulteriori trattamenti prima della messa in opera della parte (ad esempio pittura o

sgrossatura per avere una finitura superficiale accettabile). Si effettuano trattamenti laboriosi e lunghi se le esigenze di finitura sono molto spinte, in particolare quando i prodotti devono essere assemblati in insiemi meccanici o componenti elettronici per formare un modello o un prodotto finale.

Dopo aver completato il processo di stampa 3D, sono possibili alcuni trattamenti di finitura sugli oggetti per aggiungere robustezza, finitura delle superfici e densità agli oggetti stampati, trattamenti quali depolverizzazione, pulitura, placcatura, verniciatura, sinterizzazione o infiltrazione.

1.6 Additive manufacturing e produzione personalizzata

Con il passare del tempo lo scenario di mercato si evolve sempre più radicalmente e rapidamente, rendendo più impegnativa la permanenza di un'azienda all'interno del mercato stesso e più dettagliato il profilo della domanda, tendenzialmente caratterizzato dalla diminuzione dei volumi, dall'aumento della complessità e dall'aumento della personalizzazione. Tutto ciò ha portato ad una frammentazione dei mercati, a cicli di vita dei prodotti sempre più compressi, a prestazioni richieste sempre più elevate e ad un forte aumento delle personalizzazioni, e si parla in tal caso di una vera e propria personalizzazione di massa, caratterizzata dalla produzione di lotti molto piccoli (anche unitari) a costi contenuti capaci di rispettare i target di servizio stringenti e che riesce a riflettere i bisogni di un consumatore che esprime certi desideri o manifesti esigenze che il mercato deve essere nelle condizioni di soddisfare. L'additive manufacturing è adatto per la personalizzazione di massa, grazie al suo alto livello di customizzazione e di automazione e alla sua capacità di produrre in contemporanea una certa quantità di uno stesso prodotto ad un prezzo abbastanza contenuto. Dal punto di vista dei vantaggi di prodotto, l'additive manufacturing permette un alto grado di libertà di progettazione, permette di realizzare pezzi cavi ed alleggeriti, fa sì che più parti si integrino evitando costose operazioni di assemblaggio trattandole come un unico componente da costruire e offre un alto grado di personalizzazione del prodotto così da

soddisfare al meglio le richieste del cliente. Dal punto di vista dei vantaggi di processo, l'additive manufacturing non ha vincoli dovuti all'uso di stampi o particolari attrezzature, si ottengono forme diverse all'interno di una stessa macchina grazie anche ad un unico step produttivo, si hanno minori tempi e costi di produzione adottando un minor quantitativo e l'intervento dell'operatore è minimo.

Tuttavia i processi di fabbricazione additiva presenta ancora diversi svantaggi, come il suo utilizzo rivolto solamente alla produzione di prodotti ad elevata personalizzazione e la sua lentezza; inoltre essi rappresentano una tecnologia ancora acerba per poter essere inserita nella produzione in serie, dovuto anche al fatto che vi è un continuo cambio di materiale da impiegare per la produzione che può comportare contaminazioni con conseguenti incendi o esplosioni (soprattutto quando si adottano polveri metalliche) e che è necessaria una pulizia accurata della macchina, pulizia che comporta tempi di fermo macchina eccessivamente lunghi che rallentano notevolmente la produzione. Dal punto di vista del prodotto, la necessità di strutture di supporto causa una scarsa finitura superficiale in alcune zone, finitura tal volta inferiore a quella dei processi tradizionali. Inoltre, i materiali disponibili, a causa dello scarso know-how presente sul mercato, sono limitati e con prezzo elevato. Dal punto di vista del processo, la difficolta di gestione delle camere di lavoro, la temperatura, la movimentazione del laser o della testa di deposizione, implica delle limitazioni sul volume della camera di lavoro: tali limitazioni si ripercuotono, ovviamente, sulla dimensione dei componenti prodotti.

2 Materiali per l'additive manufacturing

I materiali coi quali è possibile realizzare componenti tramite le tecnologie di Additive Manufacturing sono numerosi; nella Tabella 2.1 sono indicati i materiali utilizzabili e la relativa tecnologia additive attraverso la quale vengono lavorati.

Materiali	Tecnologie
Fotopolimero (Resina termoindurenti)	Stereolitografia, Polyjet, Project, Direct Light Projection
Termoplastico a basso punto di fusione	Drop on Demand
Termoplastico definitivo	Fused Deposition Modelling, Selective Laser Sintering
Ceramici	Three Dimensional Printing, Selective Laser Sintering
Metalli	Three Dimensional Printing, Selective Laser Melting, Electron Beam Melting, Laser Deposition
Compositi	Ultrasonic Additive Manufacturing

Tabella 2.1 – Materiali utilizzati nelle tecnologie di Additive Manufacturing

Prima della lavorazione i materiali possono presentarsi in diversi stati: si possono presentare come polveri da sinterizzare, fondere o da legare chimicamente, possono essere solidi o semisolidi da incollare, creando pezzi stratificati, oppure possono essere liquidi da solidificare tramite reazioni chimiche.

2.1 Materiali metallici

Le leghe metalliche lavorabili tramite tecnologie di Additive Manufacturing sono ancora poche, in quanto la dinamica di fusione e la rapida solidificazione (fino a 10^6 K/s, a seconda del processo) possono comportare la creazione di cattive microstrutture, formate da grani grandi e cricche periodiche, e di conseguenza la riduzione delle proprietà meccaniche di certi tipi di metalli. Comunque, grazie alla continua ricerca e sviluppo di materiali metallici, la scelta di opportuni parametri di lavorazione e l'utilizzo di trattamenti termici adatti portano ad ottenere componenti metallici con densità prossime al 100%, caratteristica importante perché

ciò impedisce la creazione di microfratture all'interno del pezzo che possono comportargli la rottura, e strutture caratterizzate da grani di dimensione minore distribuiti in maniera più uniforme che ottimizzano microstruttura e proprietà meccaniche del metallo rendendolo adatto per molte applicazioni, con tolleranze geometriche e dimensionali variabili a seconda della tecnologia utilizzata. I materiali metallici più utilizzati sono i seguenti:

1) Leghe cobalto-cromo: adatte per applicazioni ingegneristiche ad alta temperatura, come motori per gli aerei e ambito biomedico, hanno proprietà meccaniche e termiche elevatissime, in particolare quelle meccaniche migliorano col salire della temperatura fino a 500-600°C, ed hanno anche un'ottima resistenza alla corrosione;
2) Leghe di nichel: utilizzate nel settore aerospaziale ed energetico ad esempio per le turbine, esse sono resistenti a temperature elevatissime, utilizzabili per temperature fino a 1200°C, ed hanno un'ottima resistenza meccanica e all'ossidazione;
3) Alluminio: utilizzato nell'automotive e nell'aeronautica, rappresenta un buon compromesso fra capacità termiche e peso contenuto, ha una buona resistenza e buone proprietà termiche con peso ridotto e offre possibilità flessibili di post-elaborazione;
4) Acciaio: lega con rapporto costo/prestazioni ottimo, con notevole flessibilità applicativa. Gli acciai prodotti tramite additive manufacturing dimostrano le stesse caratteristiche dei normali acciai forgiati, possono essere inossidabili e sottoposti a tempra come gli acciai derivanti da forgiatura;
5) Leghe di titanio: ideali per applicazioni biomediche ma anche in ambito motorsport e aerospaziale, mostrano una bassa densità, notevoli proprietà meccaniche, alta resistenza alla corrosione e buonissima biocompatibilità.

Le leghe appena citate possono essere lavorate tramite additive manufacturing sottoforma di filamenti metallici, da estrudere e riscaldarli o da fondere mediante sorgenti di energia, oppure in particolar modo sottoforma di polvere metallica da fondere o da sinterizzare.

Per quanto riguarda le polveri metalliche, caratteristiche quali tipologia, geometria, dimensione delle particelle, qualità, caratteristiche di forma, dimensione, densità, proprietà termiche e scorrevolezza hanno effetto sull'interazione tra materiale e fonti di energia, sulle

proprietà finali e sulla riuscita del processo produttivo. Una polvere metallica risulta essere idonea per processi di manifattura additiva se rispetta i seguenti requisiti:

- Proprietà della polvere consistenti e mantenute costanti su vari strati del pezzo (almeno su 1000 strati);
- conformità alla composizione chimica specifica (elementi di lega, elementi interstiziali), quindi la composizione stechiometrica della polvere deve essere la stessa che si otterrà nel componente stampato;
- Priva di contaminazione da impurità (particolato estraneo, umidità…);
- Frazione granulometrica corretta, compresa tra i 15 μm ed i 106 μm;
- Buona scorrevolezza: capacità di essere distribuita uniformemente sulla piattaforma di costruzione (fluidità);
- morfologia sferica con particelle di diverse dimensioni, che garantisce una buona densità di impacchettamento e una buona scorrevolezza;
- Bassa rugosità superficiale;
- Particelle incomprimibili, dure e rigide;
- Basso coefficiente di attrito tra le particelle;
- Densità di impacchettamento costante: maggiore è, migliori saranno le proprietà meccaniche della parte.

Per le polveri metalliche si tiene conto anche di fattori ambientali: il contenuto di umidità di una polvere dipende da numerosi fattori come le sue condizioni di conservazione, il flusso della polvere varia a seconda del contenuto di umidità, e l'ossidazione cambierà la composizione chimica della superficie e potenzialmente l'interazione con la fonte di energia.

2.2 Materiali polimerici

I materiali polimerici sono la famiglia di materiali che conta la più ampia varietà di scelta quando si tratta di additive manufacturing, da scegliere in base alla loro trasparenza, colore,

resistenza alla trazione, temperatura di transizione vetrosa e biocompatibilità. Possono essere lavorati sia polimeri termoplastici, che mantengono le loro proprietà anche ad elevate temperature e sono rifondibili, sia polimeri termoindurenti, non rifondibili come i primi in quanto le elevate temperature possono degradarlo, e entrambe le tipologie sono sempre caratterizzate da proprietà quali resistenza agli agenti chimici, durabilità intesa come capacità di svolgere sotto l'azione di diversi agenti le funzioni richieste dall'applicazione durante la vita utile e leggerezza.

Tra i polimeri, solo i termoplastici sono i più utilizzati nell'Additive Manufacturing a livello industriale, in quanto garantiscono costi inferiori sia per l'acquisto del materiale stesso sia in termini di tecnologie di stampa. Parlando dei polimeri termoindurenti, questi possono essere lavorati tramite stereolitografia oppure tramite Direct Light Projection, mentre i termoplastici più utilizzati sono i seguenti:

1) PLA (Acido polilattico): molto flessibile e adatto a molte applicazioni, deriva dall'amido ed è eco-friendly, presenta una buona stabilità coniugata ad un ritiro ridotto, ha buone caratteristiche meccaniche ed è stampabile anche a basse temperature;
2) PA (Poliammide): è il termoplastico più utilizzato per applicazioni meccaniche, con ottime caratteristiche meccaniche che si mantengono costanti anche ad alte temperature; si salda bene su sé stesso rendendo meno visibili i layers, si può stampare senza utilizzare un piano riscaldato, le temperature di stampaggio sono superiori ai 250°C ed è molto sensibile all'umidità.
3) ABS (Acrilonitrile-Butadiene-Stirene): presenta ottime proprietà meccaniche e un'alta resistenza meccanica e al graffio, ha anche una buona resistenza al calore, è molto rigido, può essere lucidato e verniciato facilmente ed ha un elevato ritiro;
4) HDPE (polietilene ad alta densità): materiale atossico utilizzato nei settori alimentare, chimico ed elettrico, dotato di un basso assorbimento d'acqua e di una grande resistenza agli agenti chimici;
5) PVA (alcool polivinilico): utilizzato come materiale di supporto solubile. E' idrosolubile ma resistente agli idrocarburi, è più complesso da estrudere per l'alta temperatura di stampa e va conservato in un luogo asciutto per evitarne il degrado;

6) PETG (capoliestere di polietilene tereftalato): è una versione modificata di PET, è trasparente con un basso tasso di restringimento ed una elevata resistenza agli urti, contando anche una certa resistenza meccanica e chimica;
7) PEEK (polietere etere chetone): isolante termico utilizzato per fabbricare parti per applicazioni impegnative (es. cuscinetti a sfera, parti di pistone, pompe, valvole e piastre a compressione), con ottime proprietà meccaniche ad elevate temperature;

2.3 Cenni sui materiali compositi e materiali ibridi

I materiali compositi si creano unendo 2 o più materiali di composizione differente: nel caso dell'additive manufacturing il materiale polimerico più adottato per la creazione di compositi è la poliammide, al quale vengono aggiunti materiali come vetro, alluminio e fibre di carbonio per migliorare proprietà quali resistenza a trazione, durezza e rigidità. L'utilizzo dei materiali compositi nell'Additive Manufacturing è conseguente alla diffusione e allo sviluppo dei materiali metallici e polimerici. In particolare, le recenti tecnologie di additive manufacturing hanno permesso la produzione additiva di compositi con fibra continua. In particolare, il materiale composito che vede il più largo utilizzo è il filamento CF PA-12, una matrice poliammide 12 caricata con fibre di carbonio: tale materiale consente lo stampaggio di componenti altamente resistenti e caratterizzati da alti valori di rigidezza e resistenza allo strappo.

3 Tecnologie di fabbricazione additiva

Vi sono numerosi tipi di tecnologie di Additive Manufacturing, etichettate generalmente con il termine "Stampa 3D", che si distinguono principalmente dal metodo col quale vanno a creare i "layer", ossia gli strati coi quali sarà composto il pezzo stampato. Si sceglierà una specifica tecnologia in base a scelte dettate da un insieme di parametri di base da rispettare, quali il tipo di materiale, la resistenza meccanica che dovrà ottenere il pezzo, la finitura superficiale del pezzo, la velocità di produzione, l'investimento necessario e il costo finale. In generale le tecnologie di Additive Manufacturing vengono classificate come indicato nella Tabella 3.1, in base alla normativa ISO/ASTM 52900 dettata nel 2010 dall'organismo di normalizzazione statunitense ASTM International (American Society for Testing and Materials).

ASTM Categories	Main technologies	Material	Process
Vat Photopolymerization	Stereolithography (SLA)	Plastic	Cured with laser
	Digital Light Processing (DLP)	Plastic	Cured with projector
Material Extrusion	Fused Deposition Modeling (FDM)	Plastic-Composite	
Material Jetting	Material Jetting (MJ)	Plastic	
	Photopolymer Jetting (PJ)	Plastic	Cured with UV light
Binder Jetting	Binder Jetting (BJ)	Sand-Metal-Plastic	Joined with bonding agent
Powder Bed Fusion	Selective Laser Sintering (SLS)	Plastic	Fused with laser
	Direct Metal Laser Sintering (DMLS)	Metal	Fused with laser
	Selective Laser Melting (SLM)	Metal	Fused with laser
	Electron Beam Melting (EBM)	Metal	Fused with electron beam
Direct Energy Deposition	Laser Metal Deposition (LMD)	Metal	Fused with laser
	Laser Engineering Net Shape (LENS)	Metal	Fused with laser
	Electron Beam Additive Manuf. (EBAM)	Metal	Fused with electron beam
Sheet Lamination	Laminated Object Manufacturing (LOM)	Paper-Composite	

Tabella 3.1 – Classificazione delle tecnologie di Additive Manufacturing secondo la normativa ISO/ASTM 52900

Le tecnologie additive, inoltre, possono essere suddivise in tre macroaree, basate sulle caratteristiche di consistenza della materia prima:

1) Polveri: si parla in questo caso di tecniche basate sulla sinterizzazione o fusione delle polveri (attraverso laser o fascio di elettroni) o sulla deposizione di un legante chimico su un letto di polvere omogeneo;
2) Solidi: si riferisce in questo caso a tecniche che prevedono l'incollaggio stratificato di fogli o l'estrusione di un materiale solido o semi solido;
3) Liquidi: impiegati in tecniche di fotopolimerizzazione tramite lampade UV o di stampaggio a getto. Il materiale subisce una reazione chimica creando legami tra molecole separate;

3.1 Powder Bed Fusion

La tecnologia Powder Bed Fusion, ovvero la fusione a letto di polvere, è adatta alla produzione di una vasta gamma di prodotti metallici geometricamente complessi. Tale tecnologia sfrutta una fonte di energia termica per fondere e solidificare strati di polvere metallica, in cui le sezioni trasversali vengono fuse selettivamente strato su strato; il corpo 3D viene dunque ottenuto dalla sovrapposizione di strati di materiale fuso e solidificato, e la polvere non processata viene recuperata e riutilizzata.

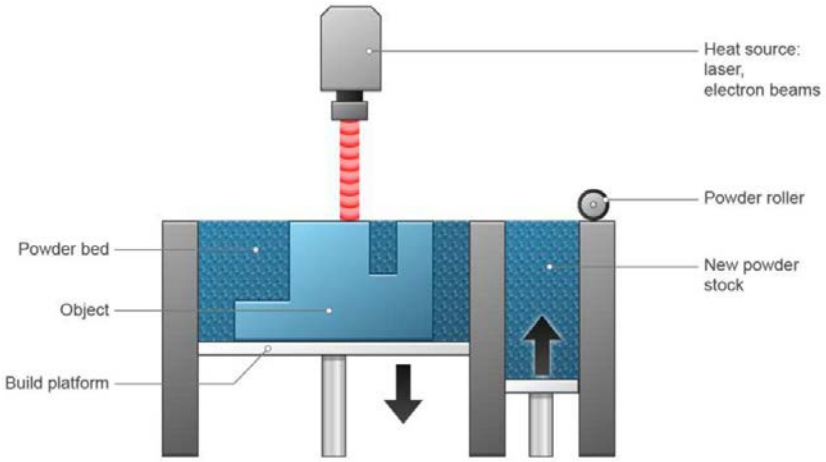

Figura 3.1 – Schema del processo della stampante 3D basata sulla tecnologia Powder Bed Fusion (Fonte: https://make.3dexperience.3ds.com/processes/powder-bed-fusion

Andando più nel dettaglio, con il termine Powder Bed Fusion si intende una categoria di tecnologie che sfruttano fonti di energia per fondere e solidificare strati di polvere metallica, tecnologie indicate con i seguenti nomi:

1) Direct Metal Laser Sintering (DMLS)
2) Selective Laser Melting (SLM)
3) Electron Beam Melting (EBM)

in particolare, le prime 2 tecnologie fanno parte di una sottocategoria, indicata col termine di Laser Powder Bed Fusion, in quanto sono tecnologie che sfruttano un laser ad alta energia che fonde selettivamente la polvere, che viene cioè assorbito dalla polvere e successivamente irradiato sottoforma di calore che porta alla creazione di una pozza di fusione.

La Direct Metal Laser Sintering (Fig. 3.2) sfrutta un fascio di laser che incide il letto di polvere per rammollire lo strato più esterno delle particelle di polvere e permettere alle particelle stesse di saldarsi tra loro. Tale tecnologia, avendo un elevato grado di precisione e un buon livello di dettaglio, crea pezzi con proprietà meccaniche uguali o superiori a quelle degli stessi pezzi costruiti con tecniche tradizionali.

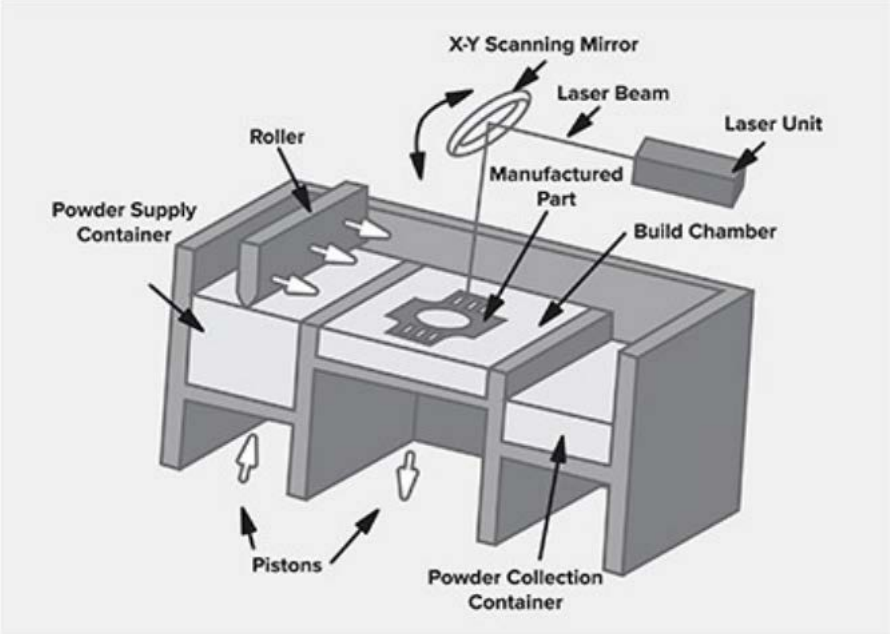

Figura 3.2 – Disegno della funzionalità di un tipico processo additivo mediante tecnologia Direct Metal Laser Sintering (Fonte: https://www.protolabs.co.uk/resources/design-tips/designing-for-direct-metal-laser-sintering/)

Nella Selective Laser Melting (Fig. 3.3) si ottiene la fusione completa delle particelle metalliche grazie alla potenza e velocità del fascio laser, allo spessore dello strato e all'atmosfera inerte formata da argon o azoto che impedisce all'ossigeno di disturbare la fusione delle polveri.

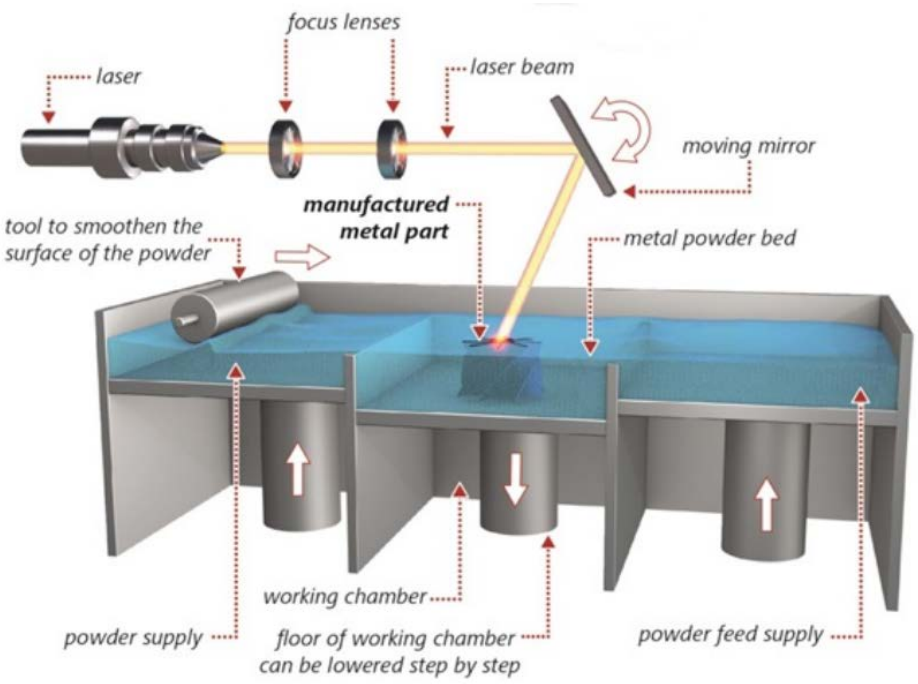

Figura 3.3 – Schema di un processo di stampa mediante tecnologia Selective Laser Melting (Fonte: https://www.empa.ch/web/coating-competence-center/selective-laser-melting)

L'Electron Beam Melting, invece, si basa sulla completa fusione delle particelle di polvere metallica mediante un fascio di elettroni, direzionati da due magneti rotanti ad anello, ad elevata energia; Ogni strato del letto di polvere è scansionato in due fasi in successione, ovvero in una prima fase di preriscaldamento della polvere del letto fino al 40-60% della temperatura di fusione della polvere, mediante un fascio ad alta corrente e alta velocità, e in una seconda fase di fusione della polvere con un fascio di elettroni a bassa velocità di scansione. Il preriscaldamento della polvere prima della fusione limita le deformazioni e riduce la necessità di rinforzi e supporti durante la produzione. Con tale tipo di tecnologia la velocità di produzione è alta perché il fascio di elettroni può separarsi per riscaldare la polvere in più punti contemporaneamente. Per questa tecnologia l'intero processo di costruzione del pezzo avviene nel vuoto, e nelle macchine per EBM è necessario un unico sistema di movimentazione per il pezzo.

3.2 Direct Energy Deposition

La tecnologia di stampa Direct Energy Deposition (DED) crea parti fondendo direttamente i materiali e depositandoli sul pezzo, strato per strato (Fig. 3.4). Il materiale metallico iniziale viene adottato sottoforma di polveri metalliche o di filo metallico (Fig. 3.5), e l'energia ad alta intensità viene fornita da sorgenti come laser, fascio di elettroni o arco elettrico. Il sistema consiste in una sorgente laser che provvede alla fusione di un flusso di polvere metallica distribuito per mezzo di un ugello. La polvere viene trasportata da un gas inerte che permette al materiale di essere soffiato lungo la traiettoria del fascio laser in modo selettivo. L'energia del laser porta le particelle di metallo ad una parziale fusione, che verrà completata quando le particelle entrano a contatto con il bagno di fusione, creando un legame metallico tra la polvere e il substrato. substrato o laser spostati per permettere al bagno di fusione di solidificarsi e di produrre una piccola traccia di metallo solido. Si può raggiungere un posizionamento ottimale della testa di deposizione con sistemi di movimentazione a 5 assi, mentre l'abbassamento del substrato sul quale avviene la costruzione si effettua tramite un meccanismo di controllo in modo da poter processare lo strato successivo di polveri. Data l'elevata probabilità di fenomeni di ossidazione, l'atmosfera verrà protetta da gas inerte (come l'argon). A differenza della fusione a letto di polvere (Powder Bed Fusion), con la Direct Energy Deposition si può avere la modifica della composizione del materiale durante la costruzione, offrendo interessanti opportunità di ricerca riguardo graduali variazioni delle proprietà meccaniche o di altre caratteristiche avanzate.

Figura 3.4 – Processo di Direct Energy Deposition

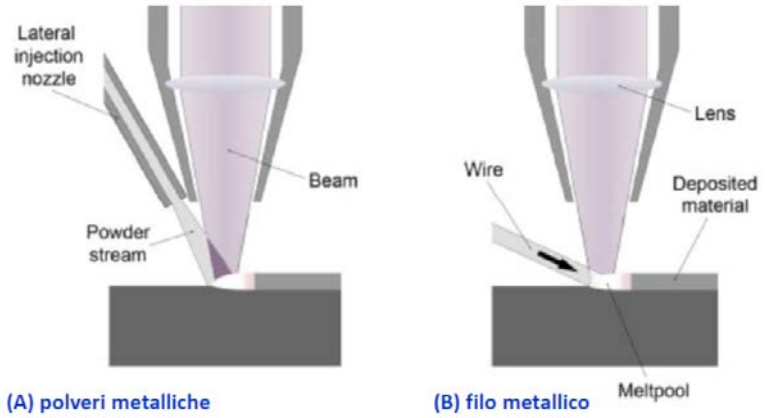

Figura 3.5 – Forme del materiale metallico lavorabili tramite tecnologia Direct Energy Deposition. (A) Polveri metalliche (B) Filo metallico.

3.3 Binder Jetting

Il Binder Jetting (a getto di legante) è una tecnologia di stampa che consiste nella deposizione di un agente adesivo legante su strati sottili di materiale metallico in polvere, sviluppata nei primi anni ’90 al Massachusetts Institute of Technology (MIT): essa si basa sulla deposizione a getto di inchiostro di un legante liquido su di un letto di polvere in materiale metallico (come nel Powder Bed Fusion, dove però il letto di polvere deposto viene portato a fusione da una fonte di energia) (Fig. 3.6).

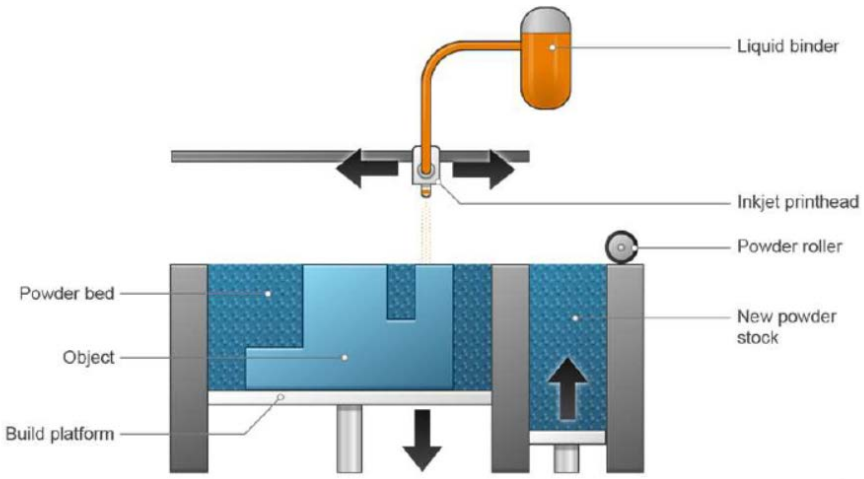

Figura 3.6 – Schema del processo di stampa mediante tecnologia Binder Jetting (Fonte: https://make.3dexperience.3ds.com/processes/binder-jetting)

La testina di stampa si muove tramite un meccanismo planare sopra la piattaforma di stampa depositando le goccioline di legante liquido in grado di unire in maniera puntiforme e progressiva i singoli granelli del letto omogeneo di polvere. I moduli a getto d'inchiostro posti all'interno della testina di stampa contengono migliaia di ugelli funzionanti simultaneamente. quando uno strato è completo, il letto di polvere si sposta verso il basso grazie all'azione della piastra di stampa e un nuovo strato di polvere viene distribuito sull'area di costruzione da un sistema di distribuzione della polvere simile a quello del PBF. Il processo viene ripetuto strato per strato fino al completamento della parte. Dopo la stampa, le parti sono in uno stato verde o non finito e richiedono un'ulteriore elaborazione prima di essere pronte per l'uso. la polvere intorno al pezzo, non impregnata con il legante e non soggetta a gradienti termici (il materiale in polvere non viene portato a fusione), viene rimossa al termine del procedimento per essere riutilizzata; inoltre, non si ricorre a strutture di supporto da eliminare. Il fatto che con il Binder Jetting si sfrutta il legame tra legante e polvere e non il legame diretto delle particelle di polvere durante il processo di costruzione fa sì che gli oggetti prodotti non soffrano di tensioni residue significative. Dopo lo stampaggio si ricorrerà alla sinterizzazione, che avverrà ad una temperatura pari al 50-90% della temperatura di fusione del metallo usato e che porterà a densificare il pezzo appena stampato.

Il Binder Jetting è adatto alla stampa di diverse tipologie di metalli come leghe di alluminio, rame, ferro, nickel, cobalto e qualsiasi materiale sinterizzabile che si possa trovare sotto forma di polvere; è adatto a componenti di piccole dimensioni, e la velocità di costruzione sono molto più alte rispetto ai metodi di Powder Bed Fusion perché le testine a getto di inchiostro possono depositare milioni di gocce al secondo. Inoltre, la buona risoluzione del processo lo rende adatto alla creazione di piccoli dettagli, come ad esempio strutture lattice. Tuttavia, presenta anche degli svantaggi: la polvere metallica non viene fusa durante il processo, ma rimane rigida grazie all'utilizzo del legante liquido, per cui sono necessari ulteriori lavorazioni per raggiungere le caratteristiche ottimali, e inoltre sono necessarie la sinterizzazione e infiltrazione per aumentare la densità della parte.

3.4 Vat Photopolymerization

La Vat Photopolymerization è una tecnologia additive per la creazione di parti in materiale polimerico che utilizza una vasca di resina fotopolimerica (resina a base polimerica fotosensibile) che viene selettivamente "curata" da un raggio di luce/laser attivandone la polimerizzazione. la sorgente luminosa attiva il fotopolimero, direzionando il fascio lungo la traiettoria che percorre la sezione dell'oggetto tramite uno specchio in rapido movimento; successivamente la piattaforma muove il componente verso il basso gradualmente dopo che ogni strato è stato polimerizzato (Fig. 3.7). Le fasi di tale processo sono le seguenti:

1) la sorgente luminosa traccia la sezione del pezzo sulla superficie di una resina liquida;
2) la piattaforma mobile scende;
3) una spatola stende della resina sulla sezione trasversale del pezzo ricoprendo la sezione appena indurita con del materiale fresco.
4) Si ripetono poi le fasi 1-2-3.

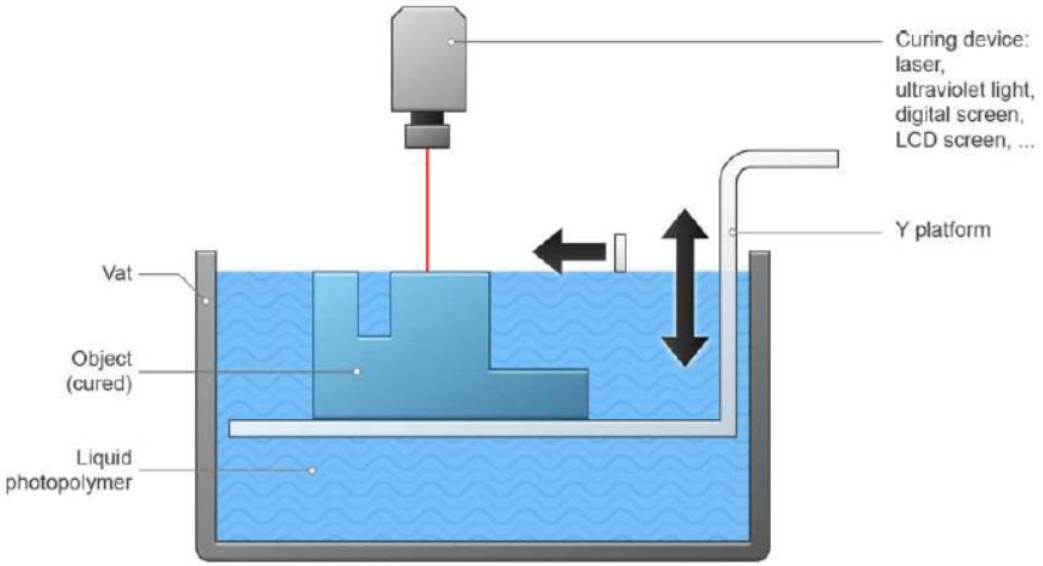

Figura 3.7 – Schema del processo di una stampante 3D che sfrutta la tecnologia Via Photopolymerization

(Fonte: https://make.3dexperience.3ds.com/processes/photopolymerization)

I materiali utilizzati sono principalmente resine termoindurenti che curano (polimerizzano) attraverso la luce UV. I materiali in commercio sono un mix tra indurenti fotopolimerizzanti e resine comuni scelte in funzione delle caratteristiche:

- Alto-performanti: l'indurente fotoattivo viene mixato con una resina altoperformante come l'epossidico.
- Alta risoluzione: sono utilizzate nel settore dentale con colorazione bianca o carne per rendere più realistico possibile il pezzo prodotto e riprodurre in scala reale e con basse tolleranze il pezzo.
- Elastiche: vengono mixate con gli elastomeri al fine di eliminare la plasticità del pezzo a favore dell'elasticità. Sono utilizzate nelle suole delle scarpe (Adidas 4D) e nella robotica per la realizzazione delle pinze e afferraggi.

Le principali tecniche di Vat Photopolymerization sono le seguenti:

1) Stereolitografia (SLA) (Fig. 3.8): si sfrutta un laser puntiforme che fotopolimerizza punto per punto la sezione. La solidificazione dello strato si verifica punto a punto, al passaggio del raggio laser che deve percorrere l'intero layer.

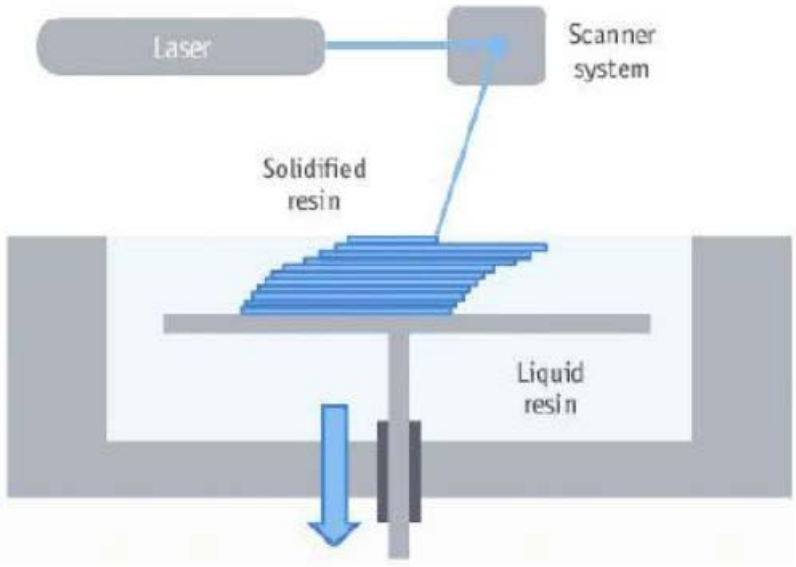

Fig. 3.8 – Schema del processo di stereolitografia

2) Digital Light Processing (DLP) (Fig. 3.9): si sfrutta un proiettore che attiva il polimero su tutta la sua sezione in modo uniforme. Il proiettore è un dispositivo specchio deformabile applicato su tutta la superficie della vasca in cui è presente il materiale; illumina il fotopolimero che indurisce dove la luce colpisce la superficie. Quindi la solidificazione del layer avviene contemporaneamente in ogni punto dello strato, per cui la velocità di stampa della DLP decisamente superiore rispetto a quella della SLA.

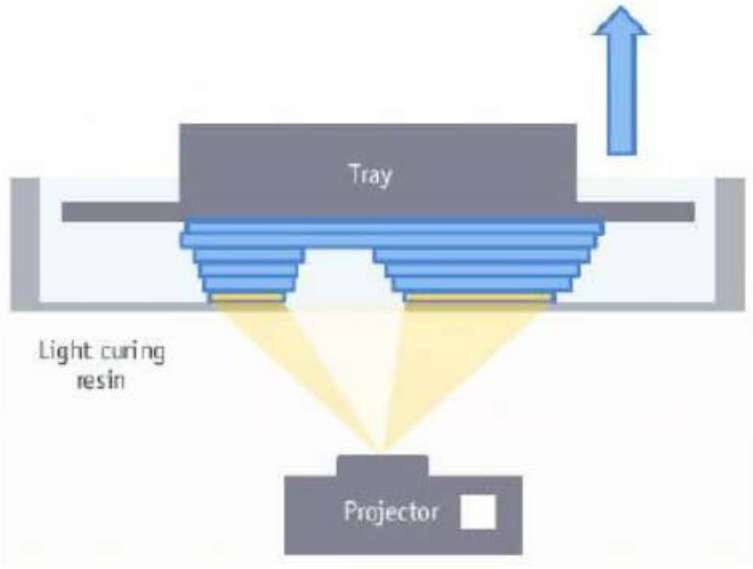

Fig. 3.9 – Schema di un processo di Digital Light Processing

Come vantaggi, la Vat Photopolymerization presenta una elevata velocità di stampa, per cui c'è la possibilità di stampare un layer contemporaneamente, una elevata produttività, eccellenti precisioni grazie all'altezza del layer dell'ordine dei μm e ottima finitura superficiale; le proprietà del materiale vengono regolate dalla chimica dei monomeri della resina e dalla reticolazione della rete polimerica, per cui c'è la possibilità di ingegnerizzare la chimica della resina in modo da ottenere un'ampia varietà di materiali e proprietà meccaniche. Inoltre, c'è anche la possibilità di rinforzare la resina con fibre e particelle, in modo da poter stampare dei materiali compositi. Tuttavia, tale tecnologia ha in sé diversi svantaggi: le resine hanno basse caratteristiche meccaniche, si possono lavorare solamente materiali fotoattivi, è una tecnologia con un sistema costoso che può avere problemi se durante il processo è presente molta luce.

3.5 Selective Laser Sintering

Il Selective Laser Sintering (SLS) (Fig. 3.10), appartenente alla categoria delle tecnologie Powder Bed Fusion, è una tecnologia che sfrutta la sinterizzazione delle polveri di un materiale termoplastico attraverso una fonte di calore indiretta (sistemi IR) e diretta (generalmente laser): qui uno specchio mobile direziona un fascio laser che colpisce la polvere, e la polvere sinterizzata si lega ai granelli circostanti con legami molecolari. Non sono necessari i supporti perché gli stress e le temperature sono più basse rispetto al metallo e la polvere circostante funge da supporto, e il prodotto finale, avvolto in polvere non processata, viene pulito con spazzole e aria pressurizzata.

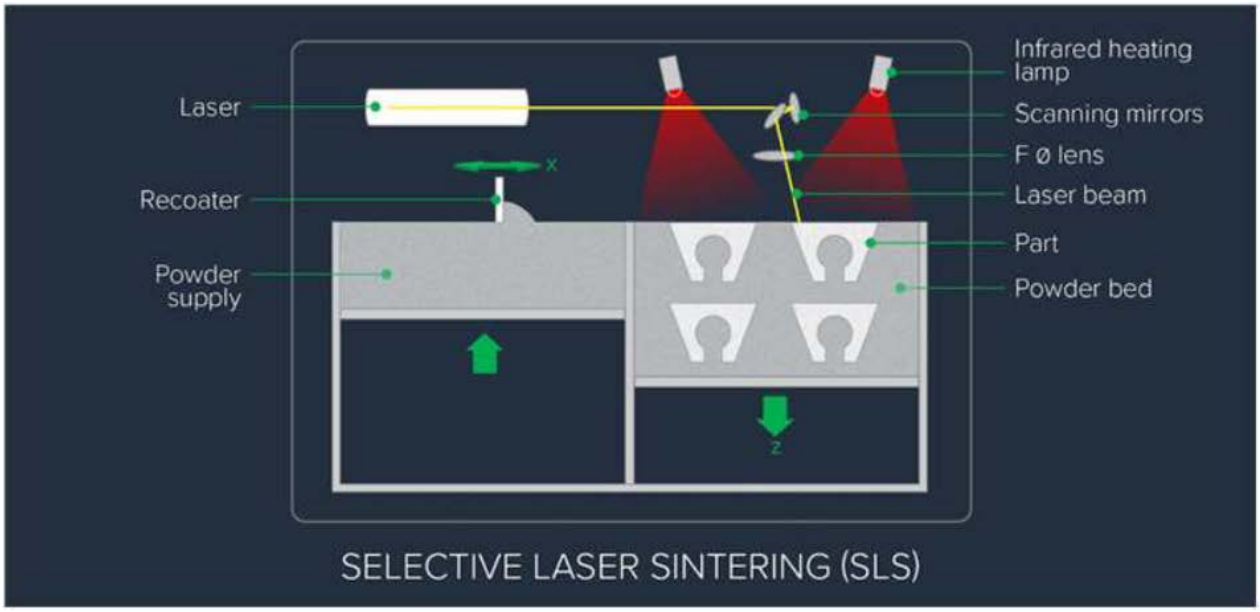

Tabella 3.10 – Schema di un processo di Selective Laser Sintering

I principali materiali utilizzati nel processo SLS sono:

- Poliammidi (Nylon): sono resistenti e durevoli, ma presentano una certa flessibilità, che li rende eccellenti per attacchi a scatto, staffe, clip e elementi a molla;
- Alumide (miscela di polvere di alluminio e poliammide);
- Materiali simili alla gomma.

una volta depositato, il materiale è mantenuto in temperatura tramite preriscaldamento del piatto stesso e della camera di lavoro.

La tecnologia Selective Laser Sintering offre i seguenti vantaggi: elevato rateo produttivo, assenza di supporti, possibilità di impilare le parti, ottime precisioni e facile riutilizzo delle polveri. Tuttavia, presenta anche diversi svantaggi, come un elevato costo della macchina e la necessità di una fase post-processing per eliminare il materiale eventualmente addensato a formare grumi vicino alla parte solidificata.

3.6 Material Extrusion

La tecnologia Material Extrusion (Fig. 3.11), nota anche come Fused Deposition Modeling (FDM), è la più popolare per la stampa 3D a livello hobbistico, grazie all'estrema facilità di utilizzo e i prezzi di acquisto estremamente bassi (sistemi desktop). Essa sfrutta un filamento continuo di materiale termoplastico come materiale di base: il filamento viene alimentato da una bobina e attraverso una testa di estrusore della stampante viene riscaldato in movimento.

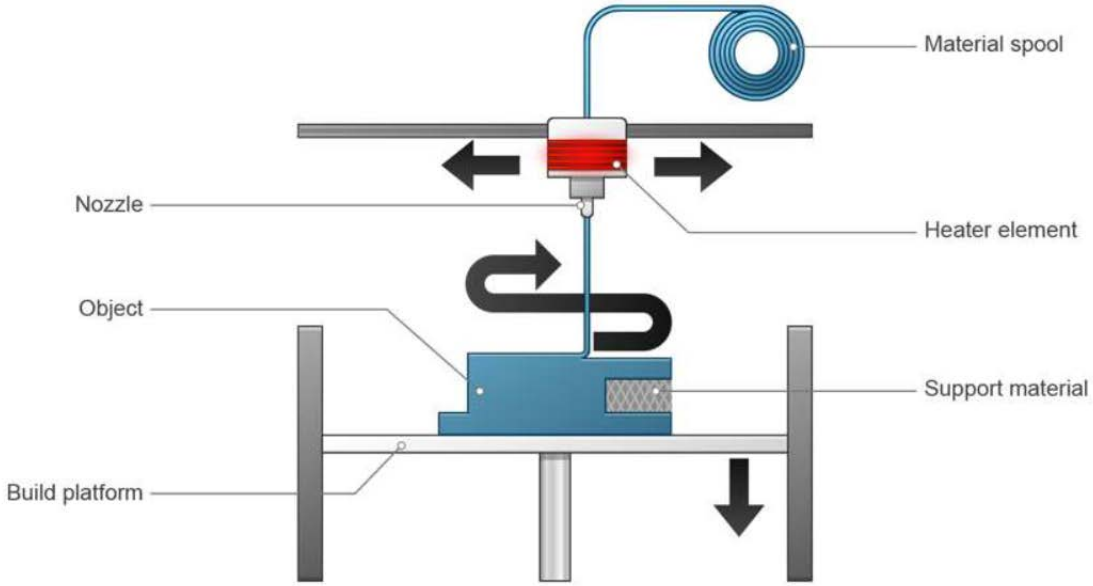

Figura 3.11 – Schema di un processo di Material Extrusion (Fonte: https://make.3dexperience.3ds.com/processes/material-extrusion)

La resina termoplastica, malleabile e in uno stato semi solido, viene espulsa dall'ugello dell'estrusore e depositata su una piattaforma di stampa; lo stesso ugello si può spostare su tre assi, quindi sia in direzione orizzontale (assi X e Y) che verticale (asse Z), da un meccanismo di controllo numerico, comandato direttamente da un software CAM (Computer-Aided Manufacturing). Completato il primo strato, estrusore e piattaforma vengono separati in un unico passaggio e il secondo strato può quindi essere depositato direttamente sul pezzo in crescita, così facendo uno strato viene depositato sopra uno strato precedente fino al completamento della fabbricazione dell'oggetto. la deposizione e l'indurimento progressivo degli strati consente la fabbricazione dal basso verso l'alto.

E' necessario adottare per questa tecnologia un materiale di supporto per evitare il collasso della struttura, per cui sono presenti due bobine di materiali diversi, uno per i supporti e l'altro per il componente. E' necessario un accurato controllo della temperatura di estrusione che deve essere adeguata, in quanto un suo valore eccessivo fa sì che il processo di colata comprometta la precisione della lavorazione, mentre un suo valore troppo basso impedisce l'adesione del filamento con lo strato già depositato in precedenza.

Terminata la lavorazione avviene di seguito la rimozione dei supporti (attività favorita dal differente colore utilizzato tra il materiale del componente e quello dei supporti), che consiste in una iniziale rimozione grossolana svolta manualmente, poi in una fusione del rimanente materiale di supporto depositando il pezzo all'interno di una vasca contenente una soluzione formata da acqua e soda caustica. La finitura superficiale del componente particolarmente grezza, con evidenti gli strati dei filamenti, ma si può migliorare con procedimenti di finitura, come la sabbiatura, abrasione chimica o verniciatura.

Nella tecnologia Material Extrusion si può adottare una certa varietà di materiali termoplastici, quali l'acrilonitrile butadiene stirene (ABS), l'acido polilattico (PLA), il polistirene antiurto (HIPS), il poliuretano termoplastico (TPU), le poliammidi alifatici (PA, anche noto come Nylon) e plastiche ad alte prestazioni come il PolyEther Ether Ketone (PEEK) o il PolyEtherimide (PEI). Le stampanti che sfruttano la Material Extrusion hanno un prezzo basso e possono lavorare un'ampia varietà di materiali. Tuttavia, la tecnologia Material Extrusion è meno precisa rispetto alla tecnologia, e viene utilizzata quasi esclusivamente per la prototipazione a causa delle basse prestazioni dei materiali impiegati.

3.7 Material Jetting

Il Material Jetting (Fig. 3.12) è una tecnologia additiva spesso paragonata al processo di stampa a getto d'inchiostro 2D standard, che consiste nella distribuzione di un fotopolimero (polimero termoindurente) attraverso centinaia di minuscoli ugelli presenti nella testina di stampa per costruire una parte strato per strato (in modo simile alla stereolitografia). La deposizione del materiale di costruzione è rapida e lineare, dopo la quale avviene la deposizione delle goccioline sulla piattaforma e successiva polimerizzazione e solidificazione tramite l'applicazione di energia (raggi ultravioletti o calore), formando così il primo strato. Poi avviene la discesa della piattaforma, grazie alla quale può avvenire la nuova deposizione di materiale. In tale tecnologia è necessario l'utilizzo di supporti (materiale solubile depositato contemporaneamente al materiale di cui è composta la parte), che dopo la stampa verranno rimossi immergendo la parte in acqua o altri solventi. Le strutture di supporto vengono stampate contemporaneamente alla parte per garantirne la stabilità durante la stampa.

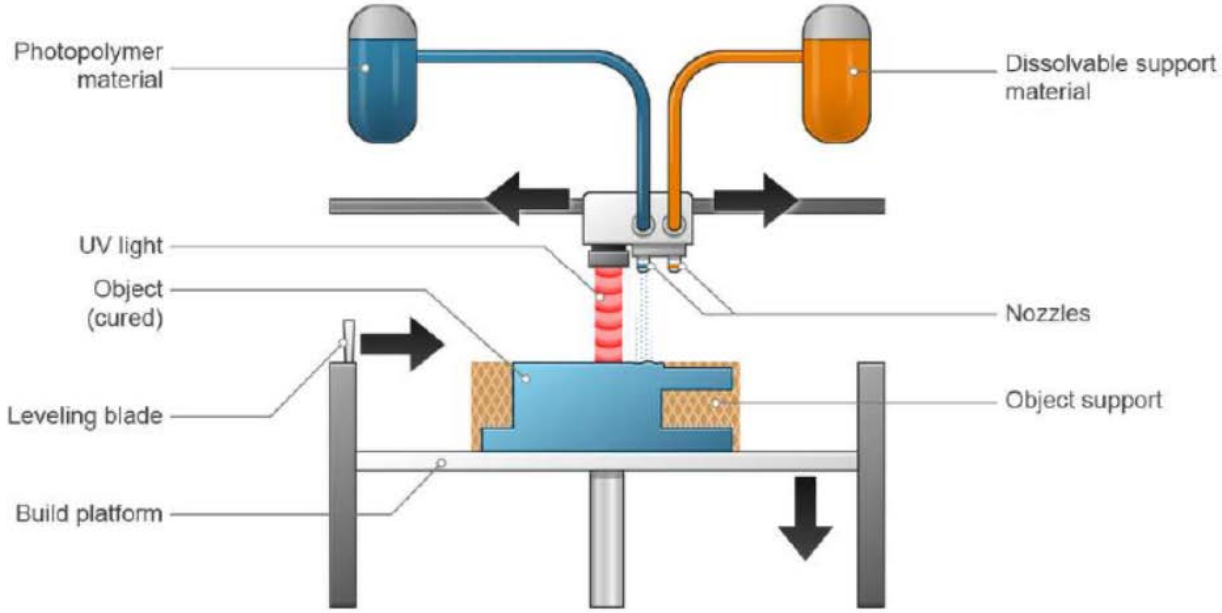

Figura 3.12 – Schema di processo del Material Jetting (Fonte: https://make.3dexperience.3ds.com/processes/photopolymerization)

I tipi di tecnologia appartenenti alla categoria della Material Extrusion, per materiali polimerici sono i seguenti:

1) Photopolymer Jetting (PolyJet) (Fig. 3.13): qui materiali fotopolimerici vengono spruzzati in strati ultrasottili sulla piattaforma di costruzione in modo simile rispetto alla stampa di documenti a getto d'inchiostro; ogni strato di fotopolimero viene polimerizzato dalla luce ultravioletta immediatamente dopo essere stato gettato. Si vanno a ripetere le fasi di getto e polimerizzazione, strato per strato, per produrre parti completamente polimerizzate che possono essere manipolate e utilizzate immediatamente. Il materiale di supporto è gelatinoso, appositamente progettato per supportare geometrie complesse, facilmente rimuovibile a mano o utilizzando il getto d'acqua.

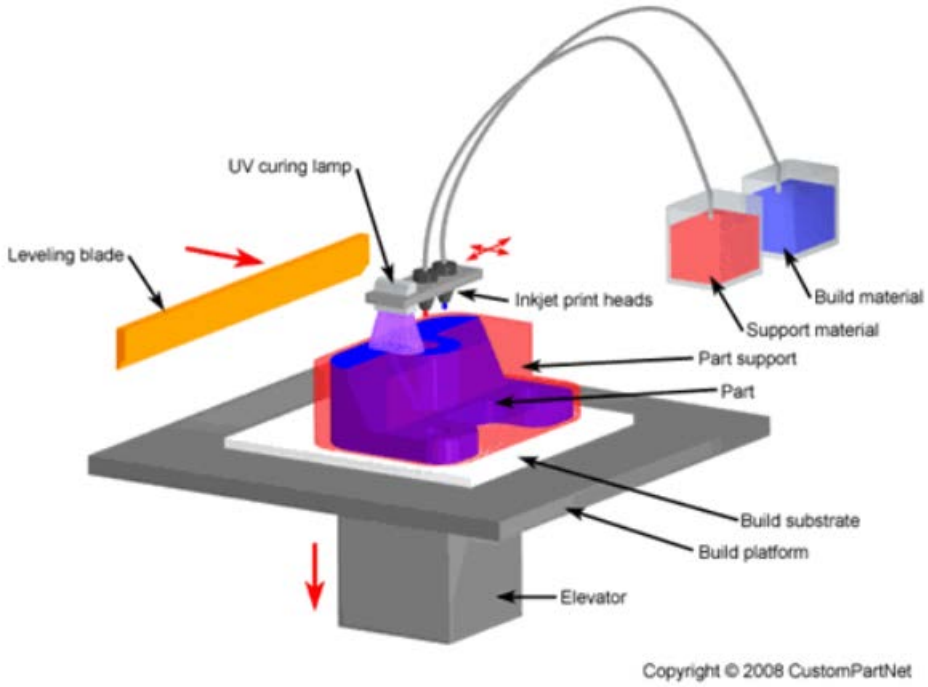

Figura 3.13 – Schema di processo del Photopolymer Jetting (Fonte: https://www.custompartnet.com/wu/jetted-photopolymer)

2) Material Jetting Modeling (MJM) (Fig. 3.14): si tratta di un processo analogo al Polyjet, ma si utilizzano in questo caso cera e resine acriliche.

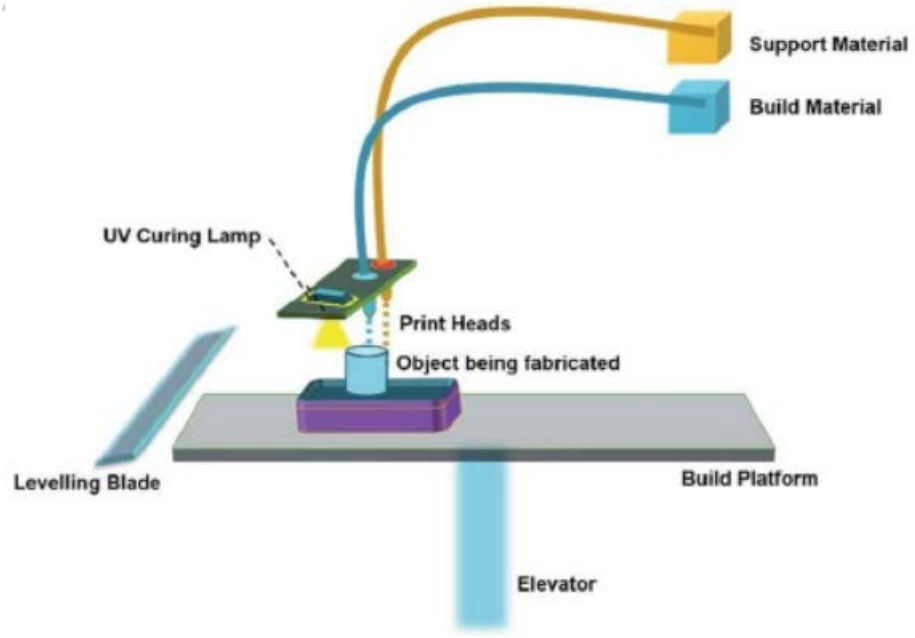

Figura 3.13 – Schema di processo del Material Jetting Modeling

L'utilizzo di fotopolimeri che si solidificano se esposti alla luce o al calore garantisce che gli oggetti fisici vengano formati uno strato alla volta. Inoltre, si raggiunge un elevato livello estetico e, a seconda del materiale, medie o alte proprietà meccaniche.

Il processo di produzione del Material Jetting consente di stampare in 3D materiali diversi anche all'interno della stessa parte. Inoltre, i fotopolimeri possono essere pigmentati per variarne il colore: il materiale di ogni “pixel” 3D, o “voxel”, può essere ottenuto come combinazione di diversi inchiostri che vengono mescolati per ottenere localmente diversi colori e/o diverse rigidezze del materiale, ottenendo in questo modo parti multicolore e multimateriale. Con tale tecnologia è possibile ottenere anche componenti trasparenti e materiali compositi, grazie ad un processo freddo che non genera tensioni termiche.

Tuttavia il Material Jetting produce pezzi con scarse proprietà meccaniche, è un processo di stampa lento non applicabile ad un'ampia varietà di materiali.

3.8 Sheet Lamination

La tecnologia Sheet Lamination (Fig. 3.14), nota anche come Laminated Object Manufacturing (LOM), consiste nel sovrapporre diversi strati di materiale, sotto forma di fogli (o lamine), per produrre un oggetto tridimensionale. Ogni foglio tagliato con un coltello o attraverso taglio laser per modellare e ottenere la sezione trasversale dell'oggetto desiderato; dopo ogni strato, avviene la discesa della piattaforma da costruzione per provvedere all'alimentazione di un nuovo strato di materiale. Il materiale solitamente fornito con colla termoattivabile, ed un rullo di laminazione riscaldato fatto passare sulla piattaforma per unire ogni nuovo strato.

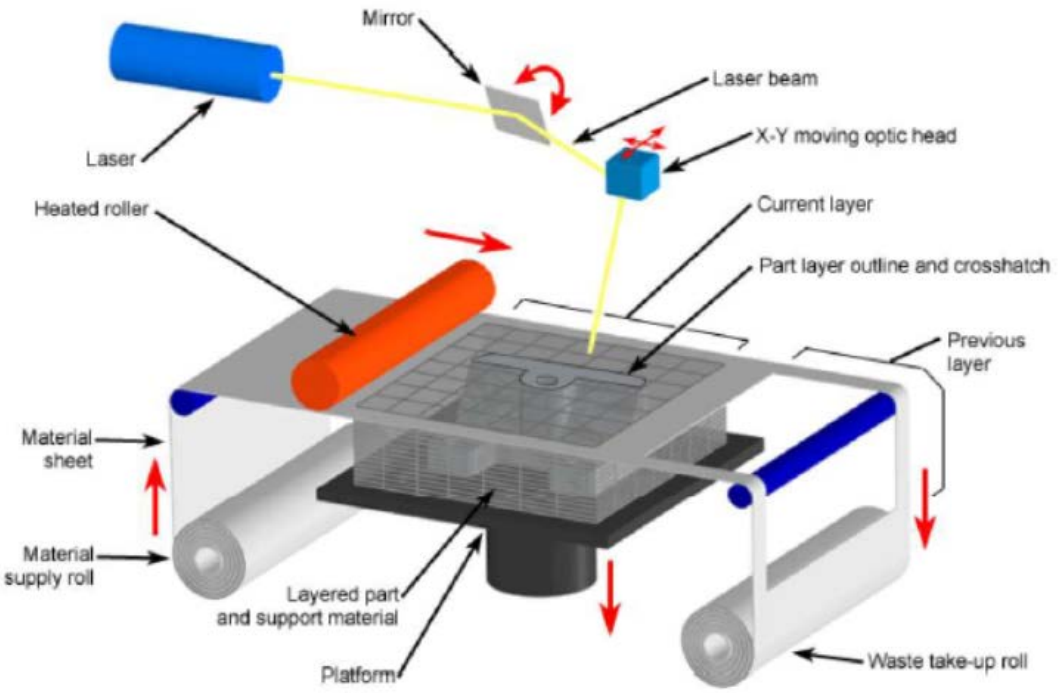

Figura 3.14 – Schema di processo di Sheet Lamination (Fonte: http://www.custompartnet.com/wu/laminated-objectmanufacturing)

Nella produzione di oggetti laminati a base di carta, la carta passa attraverso una stampante 2D a getto d'inchiostro standard per essere colorata. Tutte le pagine colorate necessarie per costruire la parte finale vengono poi impilate nella stampante 3D, che le utilizza una per una. Ogni pagina viene così rimossa dalla pila, incollata alla precedente e quindi tagliata con precisione con un coltello, e così strato dopo strato il pezzo viene completato. La carta rimanente può essere rimossa a mano. modelli in carta possono essere completamente colorati, avere caratteristiche simili al legno e possono essere lavorati e rifiniti di conseguenza. La precisione del risultato dipende principalmente dallo spessore del materiale stratificato utilizzato.

Gli ultimi sviluppi hanno reso possibile l'uso di lastre in fibra di carbonio per la tecnica Composite-Based Additive Manufacturing (CBAM), dove compositi fibro-rinforzati vengono fusi con un materiale termoplastico per creare parti molto resistenti.

La tecnologia Sheet Lamination offre come vantaggi un basso ritiro del pezzo, con ridotte tensioni residue e ridotti problemi di distorsione, consente la rapida fabbricazione di parti di grandi dimensioni con la possibilità di utilizzati vari tipi di materiali per la costruzione, come fogli cartacei o polimerici e nastri caricati contenenti metallo o ceramica. Inoltre, la materia prima è facile da maneggiare, non è tossica e rimane stabile.

4 Generalità sulla Bound Metal Deposition

Come è stato detto nei precedenti capitoli, uno dei vantaggi che presenta la tecnologia additive manufacturing dei metalli (AM) è la sua libertà progettuale, ovvero permette di progettare e costruire parti metalliche leggere in tempo reale altamente personalizzate e con livelli alti di funzionalità, composte anche da strutture interne complesse difficili se non impossibili da ottenere mediante i classici processi sottrattivi [3]. Inoltre, grazie alla personalizzazione della quantità, la produzione di un numero di parti personalizzate, può diventare conveniente tanto quanto la produzione di massa di parti identiche: quindi dal punto di vista della stessa libertà progettuale, l'additive manufacturing non è dipendente da stampi e da utensili [4]. Grazie alla prototipazione rapida, il componente o l'intera parte possono essere prodotti direttamente a partire dal software CAD con l'aggiunta dello sviluppo del modello di stampa del componente stesso, riducendo con ciò la necessità di molte delle lavorazioni convenzionali, di passaggi e di utensili costosi [5]. Un altro vantaggio da menzionare è una maggiore efficienza del materiale e una riduzione degli scarti, dati dal fatto che il materiale viene iterativamente aggiunto anziché sottratto come nei metodi tradizionali [6]; inoltre le parti possono essere prodotte in situ grazie all'additive manufacturing, riducendo lo spazio di stoccaggio dei pezzi di ricambio necessari in loco [5].

Vi sono diverse tipologie di tecnologie additive manufacturing dei metalli, che il più delle volte sfruttano la fusione di polveri o di filamenti di materia prima utilizzando diverse fonti di energia o di calore [7,8]: esse vengono categorizzate tra quelle basate sulla fusione a letto di polvere (Powder Bed Fusion, PBF, conosciuta anche come Selective Laser Melting, SLM), quella più promettente per il suo alto grado di precisione, che sfrutta strati di polveri metalliche che vengono successivamente solidificate mediante un raggio laser orientato da specchi mobili offrendo pezzi molto uniformi con proprietà migliorate, e quelle basate sulla deposizione del metallo mediante laser (Laser Metal Deposition, LMD), appartenenti alla categoria delle tecnologie per deposizione ad energia diretta (DED) e conosciute per la loro migliore velocità di produzione dove un laser o una sorgente di elettroni aumenta la temperatura locale del punto sul quale bisogna lavorare generando un bagno fuso sul quale si andranno a fondere il filo o la polvere apportati dall'ugello di lavorazione, o in altre parole si

creano dei cordoni di saldatura che andranno a formare la geometria desiderata sovrapponendosi fra loro; abbiamo anche quella definita Laminated Object Manufacturing (LOM), dove fogli di metallo tagliati con una lama o mediante laser vengono impilati e laminati con varie tecniche per ottenere la forma desiderata per l'oggetto progettato. Sempre parlando delle tecnologie additive manufacturing DED si citano la Laser Engineered Net Shaping (LENS), la Directed Light Fabrication, la Direct Metal Deposition, la Laser Deposition Welding (LDW), la Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM), la Electron Beam Additive Manufacturing (EBAM) e il 3D Laser Cladding.

La maggior parte di queste tecnologie hanno in comune una caratteristica, ovvero che per fondere polveri o filamenti di materia prima richiedono l'utilizzo di un laser o di una sorgente a fascio di elettroni, per cui seppur praticabili necessitano di particolari accortezze per garantire determinati livelli di potenza e sicurezza, e inoltre con esse si lavora a diretto contatto con le polveri metalliche micrometriche, dannose sia per l'ambiente che per l'uomo.

Il problema principale riscontrate con tali tecnologie additive manufacturing di metalli è quello di controllare le proprietà del prodotto finale [9]. I processi di additive manufacturing presentano problemi quali pori, vuoti, rugosità superficiale, perdita di elementi di lega, cricche, delaminazioni, stress residui, deformazioni ed altro: tali effetti sono causati dalla complessa storia termica determinata dalla velocità del laser, dall'energia che alimenta il laser, dal metodo del percorso di scansione, dalla dimensione delle polveri, dallo spessore degli strati, ecc. [5,10]. Altro limite presente in tali tipologie di additive manufacturing è che la fusione localizzata e la rapida solidificazione creano complesse zone tensionali locali all'interno delle componenti stampate, per cui si richiedono strutture di supporto rigide per accelerare/garantire la dissipazione del calore e per contrastare il ritiro, strutture la cui rimozione richiede spesso delle altre lavorazioni e quindi ulteriori costi.

La Bound Metal Deposition (BMD) è una nuova tecnologia additive manufacturing che promette di ridurre in modo significativo i costi di produzione di parti di una certa qualità [10]. Le caratteristiche di tale tecnologia sono simili a quelle della modellazione a deposizione fusa (Fused Filament Fabrication, FFF) in quanto basata sul processo di estrusione, dove i componenti metallici vengono stampati attraverso l'estrusione di un supporto termoplastico, riempito di polvere metallica, che compone strato per strato le superfici del materiale: la polvere metallica viene conglomerata insieme alla cera e al legante

polimerico, il filamento di composito viene poi scaldato, estruso ed posto su una base di supporto creando le diverse superfici che compongono il pezzo stampato, che prende il nome di “pezzo verde”. Tale tecnica è una combinazione tra le classiche tecnologie dell’additive manufacturing con le tecnologie tipiche della metallurgia delle polveri.

La tecnologia BMD, sviluppata dalla Studio System, si distingue dalle altre tecnologie perché non solo offre una soluzione per la stampa 3D per metalli adatta all’ufficio perché si ritrova la polvere inglobata in un legante che ne impedisce la dispersione nell’ambiente di lavoro, ma non necessita di laser o sorgenti a fascio di elettroni per la fusione di materia; il fatto di non richiedere energia per la costruzione strato per strato del pezzo fa sì che si evitano tutte quelle problematiche legate ad una complessa storia termica del materiale [11]. Inoltre, circa la rimozione della struttura di supporto le parti sono stampate con dei supporti dai quali sono separati grazie ad uno strato ceramico d’interfaccia che non permette di legare la parte con lo stesso supporto, e dunque ciò facilita il distacco.

4.1 Fasi del Bound Metal Deposition

Le fasi del processo Bound Metal Deposition sono paragonabili alle fasi dello stampaggio ad iniezione dei metalli (Metal Injection Moulding, MIM) [17]: vale a dire che la BMD e la MIM adottano entrambe un legante di cera polimerica all’interno della parte definita “allo stato verde” e sono caratterizzate da fasi di debinding, ovvero fasi in cui la cera polimerica viene in parte rimossa, e da fasi di sinterizzazione (Fig. 4.1).

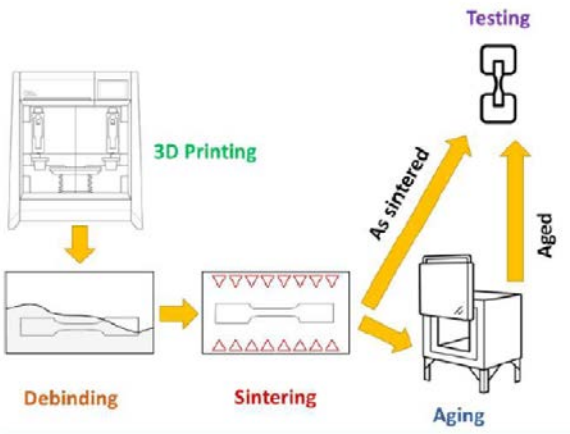

Fig 4.1 – Schema del processo della Bound Metal Deposition

La principale differenza tra la BMD e il MIM è in come la parte allo "stato verde" viene formata: mentre nel MIM il materiale da costruzione si forma all'interno della stampa; invece, nella BMD adotta per lo stampaggio un processo di estrusione del materiale. Quindi i pezzi ottenuti tramite BMD avranno una maggiore libertà geometrica ed una superficie più ruvida rispetto agli stessi pezzi ottenuti mediante MIM.

Il metodo Bound Metal Deposition, realizzato grazie alla Desktop Metal Studio+ System, è caratterizzato principalmente da 5 fasi: design, slicing, stampaggio, debinding (deceraggio) e sinterizzazione.

1) La prima fase di design è utile al progettista per capire le condizioni al contorno, i carichi previsti, il processo di fabbricazione, la struttura del materiale per scale di lunghezza multiple e le proprietà del materiale prima della progettazione del modello CAD da realizzare. Nel design viene dunque definito un modello CAD della parte da stampare, e tale file tridimensionale viene poi trasformato in un modello mesh di tipo. STL, descrivibile come un insieme di superfici chiuse che formano il modello tridimensionale.

2) Nella seconda fase di slicing il file del modello CAD, usato come input, viene esportato attraverso un cloud all'interno del software DM Fabricate, programma per la gestione del processo di stampa fornito dalla Desktop Metal che permette al progettista di definire i parametri di processo come l'orientamento della parte, il numero di reticoli perimetrali, il numero di strati superiori e di stati inferiori, il modello di riempimento e la sua densità. In questa fase si converte il file. STL in un file .gcode. Rispetto alle dimensioni progettate, DM Fabricate aumenta le dimensioni di slicing del pezzo di una certa percentuale nelle direzioni x, y e z rispettivamente per tenere conto del ritiro del pezzo all'interno del forno di sinterizzazione. Una volta inseriti tutti i valori desiderati per i parametri di processo e di stampa, il software traduce la geometria tridimensionale in un insieme di istruzioni macchina che verranno eseguite dalla stampante. A questo punto la stampante, effettuati i diversi check riguardanti il caricamento del materiale e il livellamento del piano di stampa, dà il via alla fase di stampaggio.

3) La terza fase di stampaggio rappresenta il passaggio fisico effettivo dal pezzo post-slicing al pezzo reale: essa consiste nell'estrusione di strati sequenziali di materiali da costruzione e di interfaccia. Il materiale da costruzione, un composito a 2 fasi formato da polvere metallica inserita in un legante di cera polimerica, può essere estruso o attraverso un ugello di 250 μm di diametro o attraverso un ugello di 400 μm di diametro. Il materiale d'interfaccia, un composito a 2 fasi formato da sfere ceramiche inserite in un legante di cera polimerica, viene estruso attraverso un ugello di 400 μm di diametro ad esso dedicato. All'interno di ciascun gruppo ugello, il legante di cera polimerica viene scaldato e rammollito per poi infine essere depositato strato per strato per formare la geometria del pezzo, permettendo alla stampante di estrudere anche altezze minime di strato di 50 μm all'interno del volume di costruzione della stampante di dimensioni 289 x 189 x 195 mm^3 per un ugello di 400 μm di diametro per il materiale di costruzione [12]. I raster estrusi possono colmare campate fino a 10 mm, consentendo così a BMD di creare morfologie di riempimento vuote a celle chiuse [13]. La parte risultante, definita "allo stato verde", si può graffiare con un' unghia ed è approssimativamente il 19% più grande della parte progettata.

4) Nella quarta fase di debinding, o di deceraggio, la parte "allo stato verde" viene immersa in una vasca contenente un solvente organico di proprietà della Desktop Metal per dissolvere la porzione di legante, tipicamente equivalente al 3-5% della massa della parte allo stato verde. Il tempo di debinding dipende dall'area della sezione trasversale, dal numero delle pareti di contorno, dalla densità di riempimento e dalla quantità di materiale all'interno della vasca: tipicamente il tempo di debinding si aggira tra le 30 e le 40 ore. La parte cosiddetta "debinderizzata" viene anche definita parte "allo stato marrone", e in tale stato la parte è friabile, particolarmente delicata e deve essere maneggiata con cura.

5) Nella quinta fase di sinterizzazione, la parte "allo stato marrone" viene posizionata su ripiani di carbonio e viene sinterizzata per formare una parte con densità al 96-99% grazie al consolidamento della polvere metallica. La stessa sinterizzazione avviene in un forno riempito con un gas di sinterizzazione avente una pressione di circa 0,01 MPa; una volta che il forno viene rinchiuso, evitando di portare a contatto i ripiani di

carbonio con le resistenze, viene generato il vuoto all'interno del forno per generare l'ambiente inerte richiesto.

Per un acciaio inossidabile come il 17-4 PH, viene adottato un gas composto dal 97,2% di argon e dal 2,8% di idrogeno. La temperatura del forno aumenta a partire dalla temperatura ambiente fino a circa 400°C per dissolvere termicamente la parte rimanente del legante; tutto ciò avviene prima che la temperatura venga aumentata fino a circa 50-100°C sotto la temperatura di fusione della polvere metallica, che per il 17-4 PH sarà circa una temperatura compresa tra i 1404 ed i 1440°C [14]. Il processo di sinterizzazione viene portato avanti con uno sviluppo lento ed uniforme del calore, in modo tale da garantire al meglio la rimozione della parte rimanente di legante e un'unione uniforme delle particelle metalliche, che andranno a formare la parte solida metallica. La parte viene poi raffreddata, sempre in gas inerte, fino alla temperatura ambiente con il risultato di una parte "sinterizzata". Il tempo complessivo di sinterizzazione è pari a circa 48 ore, durante il quale più parti possono essere sinterizzate in un singolo lotto.

Dopo tutte queste fasi, vi è un ulteriore fase che consiste nella rimozione dell'appoggio e di ogni supporto, fase semplificata dalla preventiva deposizione di uno strato di materiale ceramico tra modello e supporto che favorisce il distacco tra le loro sezioni al termine della sinterizzazione. Si possono eseguire anche eventuali lavorazioni, trattamenti superficiali o altro per ottenere una migliore finitura superficiale per quanto riguarda la capacità a fatica del pezzo, oppure in alternativa si effettua la pressatura isostatica a caldo (Hot Isostatic Pressing, HIP) per ridurre i pori all'interno della struttura del pezzo o alterare anche la microstruttura [8, 13]. Per completare tutte queste fasi, la tecnologia BMD richiede circa tra i 7 ed i 10 giorni. I vantaggi nell'adottare la Bound Metal Deposition, e in particolare la sua tecnica di stampaggio, possono essere i seguenti:

1) I sistemi Bound Metal Deposition dovrebbero essere circa il 60% meno costosi rispetto a sistemi Powder Bed Fusion di dimensioni simili [16];

2) Ci sono meno problemi di sicurezza con la tecnologia BMD, senza la necessità di un operatore specializzato o di un sistema di gestione delle polveri [10];

3) Poiché il processo di sinterizzazione viene eseguito dopo che la geometria della parte ha terminato la stampa, si ritiene che il prodotto finale abbia una microstruttura

migliore con minori o inesistenti sollecitazioni residue, rispetto a metodi simili. Di conseguenza, si ottengono proprietà meccaniche favorevoli [11].

Ci sono almeno quattro conseguenze significative del processo BMD. La prima è che il massimo spessore di qualsiasi caratteristica della parte non supera i 10 raster adiacenti al fine di evitare tempi di debinding eccessivi. In secondo luogo, le proporzioni, definite come il rapporto tra la geometria massima e quella minima di una caratteristica, dovrebbero essere inferiori a 8:1 [18]. Come terza conseguenza abbiamo che la fase di sinterizzazione sottopone le parti friabili, ovvero quelle appena "debinderizzate" o dette anche allo "stato marrone", a carichi gravitazionali, il che porta i progettisti a considerare in fase di progettazione il baricentro di una parte e il materiale di supporto per evitare instabilità, collassi o deformazioni della parte durante la sinterizzazione. Per ultimo, la BMD produce un riempimento a celle chiuse, il che significa che possono essere progettate e prodotte anche parti leggere.

4.2 Parametri del processo di stampa della tecnologia BMD

I parametri principali di processo per la tecnologia BMD sono:

- La larghezza del filamento
- L'orientazione del filamento
- la direzione di crescita del manufatto nel piano
- lo spessore dello strato di materiale estruso
- l'air gap
- la temperatura di estrusione e del letto di stampa
- la velocità di estrusione

4.2.1 Larghezza del filamento

La larghezza del filamento depositato, la cosiddetta raster width, dipende dalle dimensioni della testa dell'estrusore, in particolare dal diametro del foro attraverso il quale il materiale viene estruso, e dal numero di passate necessarie per completare il processo. Questo parametro non ha una particolare influenza sulle proprietà meccaniche dell'oggetto, bensì sulla qualità estetica e sui tempi di processo. In effetti, filamenti più sottili portano ad una migliore qualità superficiale dell'oggetto e a tempi di costruzione più lunghi perché, a parità di superficie coperta, l'ugello dovrà compiere più passate.

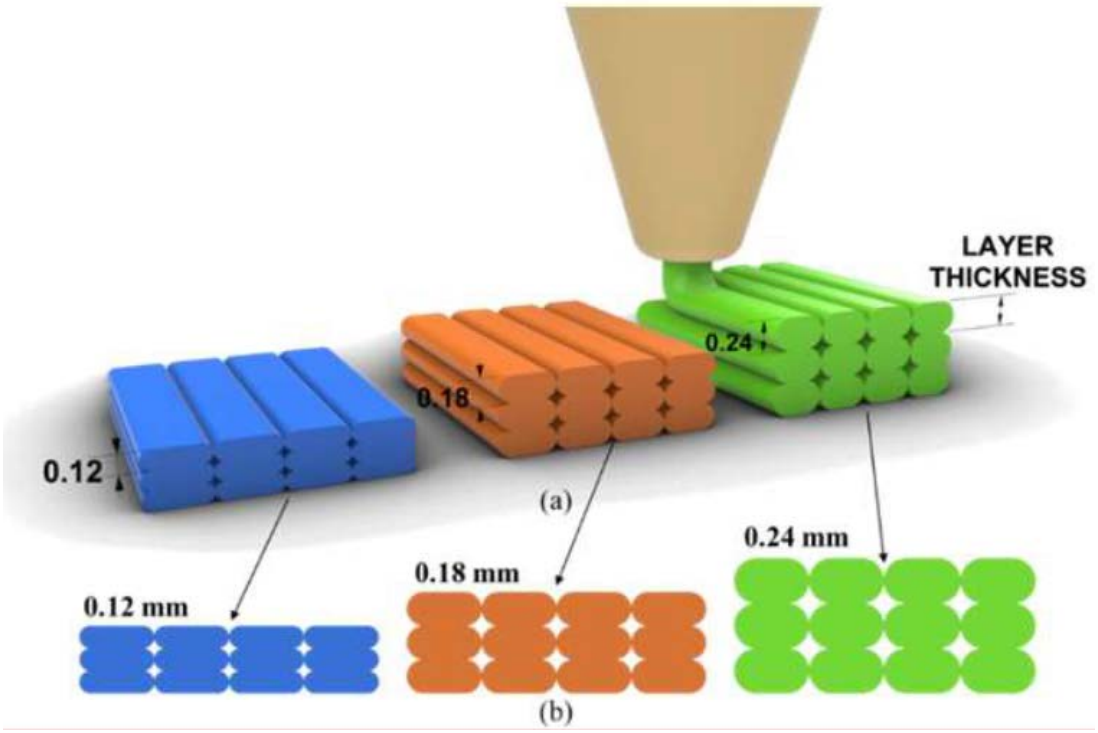

Figura 4.2 – Larghezza del filamento depositato

4.2.2 Orientazione del filamento

Nel processo di stampa BMD le prime zone in cui viene depositato la resina sono quelle che costituiscono il bordo del pezzo nel piano di deposizione, in modo da evitare eventuali fuoriuscite del materiale depositato al suo interno. Completato il bordo, si procede con il riempimento della sezione secondo l'architettura definita dall'utente (Fig 4.3), ed infine si procede con la realizzazione dello strato successivo. L'orientamento del filamento depositato viene definito dal raster angle, ovvero l'angolo che il filo depositato forma rispetto ad un asse di riferimento e può assumere valori compresi tra 0° e 90°. Tale parametro influenza la resistenza a trazione dell'oggetto, in quanto la direzionalità del processo di deposizione e di crescita tipico di questa tecnologia causa un certo grado di anisotropia nelle proprietà meccaniche del manufatto stampato. Il raster angle influisce anche la tipologia della superficie di frattura del componente, la quale si verificherà lungo l'interfaccia tra una sezione e l'altra del pezzo, oppure per rottura dei filamenti stessi.

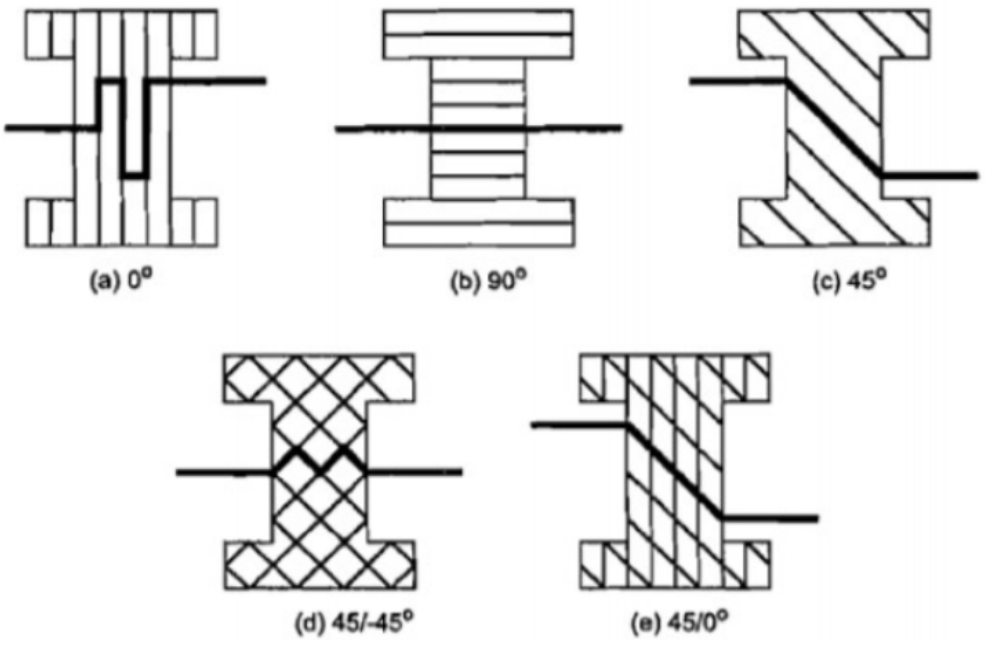

Fig 4.3 – Possibili orientazioni con le quali può essere depositato il filamento

4.2.3 Direzione di crescita del pezzo nel piano

Nella tecnologia BMD, che si basa sulla deposizione del filamento, le modalità con le quali è possibile costruire uno stesso pezzo sono molteplici, per cui il risultato finale in termini di performance meccaniche, di qualità superficiale o di altre caratteristiche può essere molto differente. Dunque, oltre al raster angle si considera fondamentale anche la direzione di crescita, ovvero la direzione sulla quale viene costruito man mano il pezzo, intesa come il modo col quale il pezzo viene costruito in riferimento ai tre assi X, Y, Z (Fig 4.4).

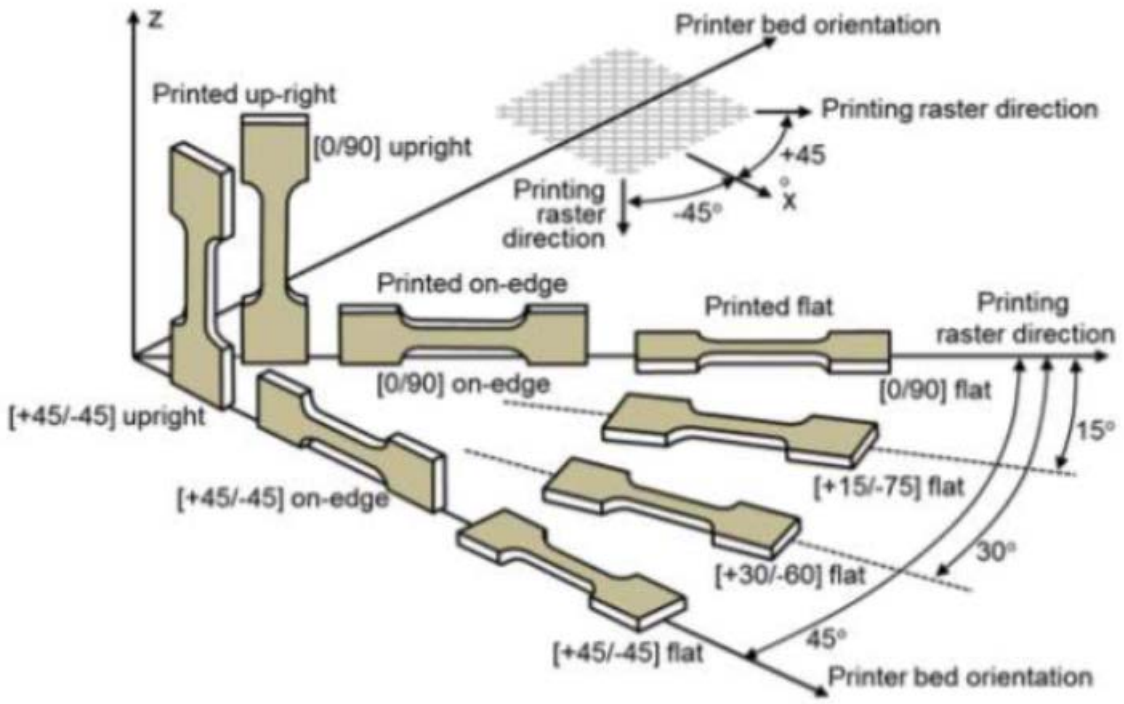

Figura 4.4 – Possibili direzioni di crescita del pezzo nel piano con le quali può essere stampato

4.2.4 Spessore dello strato depositato

Lo spessore degli strati (Fig 4.5) definisce la qualità estetica e la rugosità superficiale del pezzo: esso è un parametro che dipende dalle dimensioni della testa dell'estrusore e in parte dal tipo di materiale, controllabile parzialmente impostando lo spostamento in direzione Z del letto di deposizione. Tanto minore è lo spessore del singolo strato tanto più omogenea sarà la superficie laterale del pezzo, minimizzando il cosiddetto effetto staircase, a causa del quale per altezze dello strato depositato minori la superficie che si crea riproduce al meglio il modello CAD, mentre per altezze maggiori dello strato depositato la superficie risulterà più discontinua e a gradini, originando sul pezzo zone con un eccesso di materiale o zone con una quantità di materiale in difetto o entrambe.

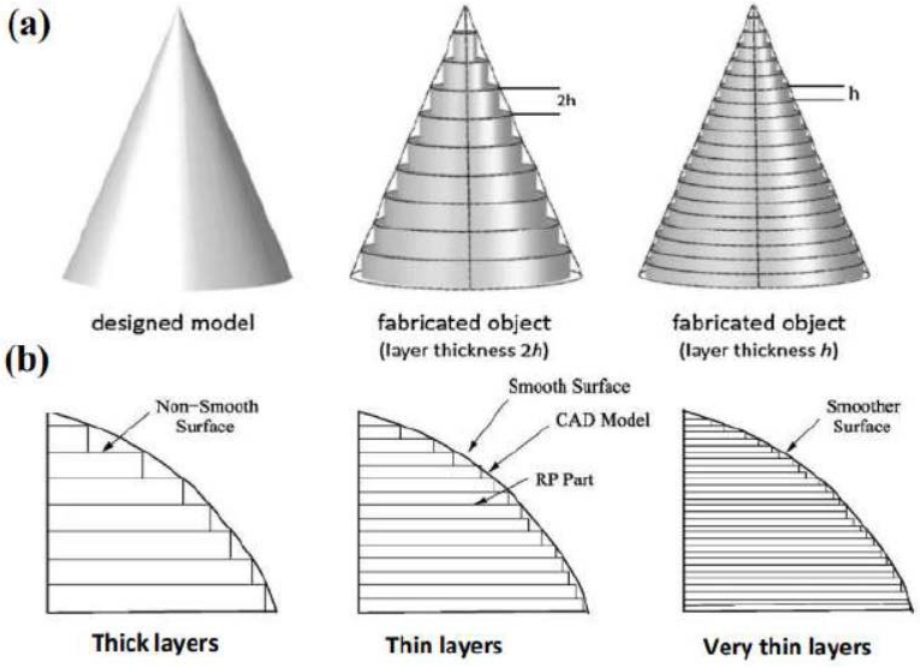

Figura 4.5 – Possibili spessori dello strato depositato, con effetto della loro riduzione

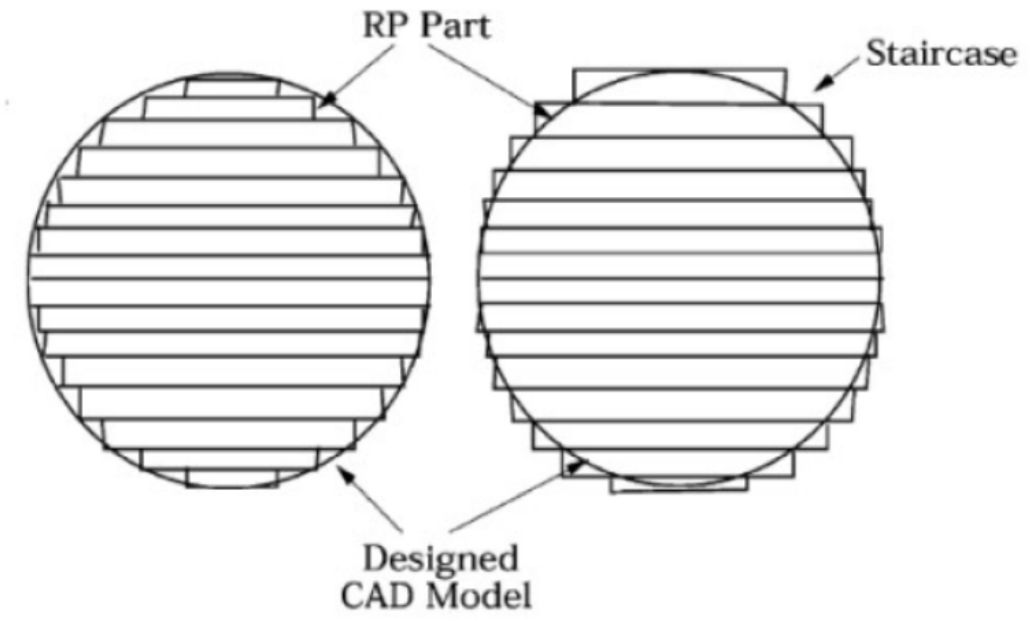

Figura 4.6 – Effetto staircase, evidente su una superficie circolare

Nonostante la miglior precisione adottando uno spessore minore, quest'ultimo comporterà tempi di stampaggio più lunghi. Per geometrie non planari si adotta un approccio di adaptive slicing per un buon compromesso tra difetti e tempi di costruzione accettabili, che consiste nell'adottare strati con spessori variabili con la curvatura, ovvero spessori più sottili in prossimità di zone curve e spessori più grandi in zone planari. L'effetto dello staircase (Fig 4.6) è riscontrabile anche nella conversione del file CAD in STL, durante cioè l'operazione di tassellazione nella quale la conversione del file può provocare allontanamenti di forma dal modello originale e quindi l'effetto staircase, minimizzabile mediante correzione dello spessore dello strato depositato ed orientazione ottimale del pezzo durante la sua fabbricazione.

La qualità superficiale e la rugosità del pezzo influenzano anche l'usura dell'oggetto: l'aumento dello spessore dello strato depositato porta ad una riduzione della resistenza ad usura, non solo per via dell'aumento della rugosità ma anche perché un minor numero di strati comporta un numero minore di step di rifusione. Infatti, la deposizione di uno strato, essendo più caldo, comporta una rifusione locale dello strato inferiore, più freddo, favorendo la creazione di solidi legami interfacciali e riducendo i vuoti tra uno strato e l'altro per avere

infine un pezzo con densità maggiore, con migliori proprietà meccaniche e con un'interfaccia più dura e resistente all'usura. Aumentare lo spessore degli strati porta ad un'accentuazione dei fenomeni di distorsione termica, che porta a sua volta a creare vuoti, a legami interfacciali deboli e dunque a una resistenza all'usura minore. Quindi spessori più sottili permettono di ottenere delle migliori proprietà meccaniche grazie ad una ridotta porosità.

4.2.5 Air Gap

L'air gap (Fig 4.7), ovvero la distanza fra due filamenti adiacenti in uno stesso strato, incide sulla porosità interna, sulla velocità d'usura del pezzo stampato e sulle sue proprietà meccaniche, ed è un parametro controllabile per ottenere una struttura più densa per velocità di produzione tuttavia più basse.

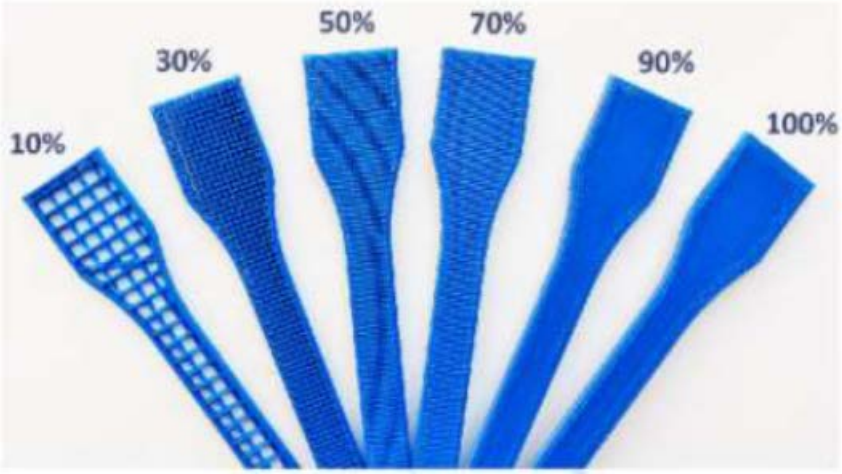

Figura 4.7 – Provini con diversa percentuale di riempimento, con presenza visibile o meno dell'air gap

L'air gap dipende dal modello da stampare e dalla densità di riempimento. La percentuale e la forma del riempimento saranno scelte in base a diversi aspetti, quali il peso totale del pezzo, il materiale utilizzato e la resistenza da raggiungere: in generale maggiore è la percentuale di riempimento maggiore sarà la resistenza meccanica del pezzo, ma più lunghi saranno i tempi di stampa.

4.2.6 Ulteriori parametri di processo

Oltre a quelli già citati, ci sono da menzionare altri parametri che influiscono marginalmente sulle proprietà meccaniche del pezzo stampato, quali la velocità del materiale estruso, la velocità di alimentazione dell'estrusore, la temperatura sviluppata durante l'estrusione e la temperatura del letto di deposizione, tutti parametri che dipendono principalmente dal materiale di costruzione adottato.

5 Caratteristiche della polvere di acciaio inossidabile 17-4 PH

Tipicamente la polvere di acciaio inossidabile 17-4 PH presenta particelle di dimensione media compresa tra i 10 μm ed i 12 μm, con una densità battuta pari a 4,3 g/cm^3 ed un contenuto di carbonio che si aggira intorno allo 0,05%. E' possibile trovare tre tipologie di polvere di acciaio inossidabile 17-4 PH: polvere pre-legata, polvere mista e polvere di madrelega. Una polvere pre-legata è caratterizzata da particelle aventi la stessa composizione della lega, mentre una polvere mista è una combinazione di polveri di ferro, di cromo, di nichel e di altre polveri prese singolarmente [19]. La polvere di madrelega è un ibrido dove una piccola quantità di polvere di ferro carbonilico viene miscelato con il 33% di polvere di lega, all'interno della quale sono presenti diversi quantitativi di additivi (51% Cr, 12% Cu, 12% Ni, 24% Fe, 0,7% Nb, con tracce di Si e Mn). Alcune varianti usano polveri burattate o macinate [20, 21]. La polvere pre-legata è preferita per le prestazioni, mentre la polvere di madrelega è favorita per il basso costo. La polvere pre-legata di 17-4 PH può essere atomizzata ad acqua o a gas. La polvere atomizzata ad acqua, a causa del fatto che in tal caso il metallo fuso viene esposto ad acqua ad alta pressione, ha un contenuto di ossigeno maggiore rispetto alla polvere atomizzata a gas. La polvere atomizzata a gas, invece, risulta sferica e con essa può offrire una buona densità di impacchettamento e buone proprietà di flusso. Il contenuto di ossigeno risulta essere maggiore all'interno di una polvere atomizzata ad acqua, con un contenuto che arriva fino allo 0,65%; al contrario, il contenuto d'ossigeno

all'interno della polvere atomizzata a gas è generalmente più bassa, intorno allo 0,06%. L'ossigeno residuo della polvere può portare ad una riduzione della resistenza a corrosione, tuttavia, parte dell'ossigeno viene rimossa reagendo con il carbonio della polvere durante la sinterizzazione. Parlando di una polvere di 17-4 PH contenuta all'interno di un legante di cera polimerica, una polvere di 17-4 PH atomizzata ad acqua e quindi con un contenuto maggiore di ossigeno reagisce con il carbonio residuo proveniente dal legante, riducendo beneficamente la sensibilità ai parametri del debinding [22]. Inoltre, polveri miste, composte in parte da polvere atomizzata ad acqua e in parte da polvere atomizzata a gas, vengono adottate per il loro costo inferiore e per migliorare l'attrito tra le particelle così da resistere al collasso durante il debinding [23, 24, 25].

5.1 Sinterizzazione della polvere di 17-4 PH ed effetti dei parametri

La sinterizzazione è uno delle fasi che caratterizzano la tecnologia Bound Metal Deposition, ed è un particolare processo di lavorazione ad elevata temperatura che realizza un oggetto mettendo della polvere di materiale in uno stampo e riscaldandolo ad una temperatura leggermente inferiore alla temperatura di fusione del materiale, così facendo i grani di polvere si saldano tra loro formando un componente con un più alto grado di porosità e di fragilità rispetto ad un pezzo ottenuto per fusione. Tornando ai tipi di polvere di 17-4 PH, un confronto tra polveri atomizzate ad acqua e quelle atomizzate a gas aventi grani di dimensione pari a 14 μm, entrambe sinterizzate a 1300°C in idrogeno, hanno mostrato rispettivamente una resistenza a trazione di 1080 MPa e di 1280 MPa, con densità di post-sinterizzazione rispettivamente pari a 97,2% e a 98,9% [23]; tuttavia, questa differenza tra le resistenze viene eliminata sinterizzando la polvere atomizzata ad acqua ad una temperatura di sinterizzazione più alta. Analisi statistiche non riscontrano alcun impatto significativo sulle proprietà post-sinterizzazione da parte delle caratteristiche della polvere.

Diversi parametri relativi alla sinterizzazione interagiscono tra loro determinando la densità post-sinterizzazione, le fasi, la microstruttura e le proprietà del prodotto sinterizzato: in particolare, diversi studi rivelano un'influenza significativa da parte di 5 fattori, ovvero la dimensione della particella di polvere, il contenuto iniziale di ossigeno, l'atmosfera di sinterizzazione, il trattamento termico e in particolar modo la temperatura di sinterizzazione, dalla quale dipende circa il 90% delle variazioni della densità post-sinterizzazione. Invece fattori quali il tipo di polvere, il tempo di mantenimento, la densità verde (intesa come la densità del pezzo appena stampato ma non ancora "debinderizzato") ed il contenuto iniziale di carbonio non influenzano particolarmente la densità post-sinterizzazione.

5.1.1 Densità verde

Solitamente, per una polvere di acciaio inossidabile una più alta densità verde implicherebbe una più alta densità post-sinterizzazione [26]; inoltre adottando le particelle sferiche di una polvere atomizzata a gas si riesce a raggiungere valori di densità verde più alti. Tuttavia, adottando polveri caratterizzate da particelle di dimensione media più piccola, e quindi adottando polveri dalle quali si ricava una più bassa densità verde, si riescono ad ottenere i più alti valori di densità post-sinterizzazione. Quindi una più alta densità verde non implica necessariamente un incremento del valore della densità post-sinterizzazione [27]: ciò è stato dimostrato da uno studio su una polvere atomizzata ad acqua da 9 μm con una densità verde compresa tra il 55 ed il 71% [28] dopo aver subìto una sinterizzazione a 1365°C per 1 ora. Quindi aumentare la densità verde o la densità battuta sembra essere controproducente.

5.1.2 Tipi di forni

La sinterizzazione della polvere di 17-4 PH è stata effettuata in diversi tipi di forni [29,30]: dalla sinterizzazione del 17-4 PH in forni che sfruttano il vuoto o atmosfere ad idrogeno non si è constatata alcuna particolare influenza sulle proprietà meccaniche da parte dei forni stessi,

per cui la sinterizzazione dipende da altri fattori e specialmente dalla temperatura di sinterizzazione. Nonostante la scelta del tipo di forno è vincolata dall'atmosfera da utilizzare per la sinterizzazione, scegliere il tipo di forno non influenza in maniera significativa le proprietà della polvere sinterizzata.

5.1.3 Dimensione delle particelle

Il legame iniziale tra le particelle creatosi durante la sinterizzazione avviene per diffusione superficiale [31]. Particelle più piccole hanno più superfici zona, e quindi naturalmente l'adesione e il rafforzamento iniziale dipende dalla dimensione delle particelle. L'adesione indotta dalla diffusione superficiale sostituisce l'adesione delle particelle data inizialmente dal legante polimerico, quindi, un riscaldamento lento è una tipica procedura per aumentare la resistenza nel momento in cui si verifica la pirolisi del legante. Man mano che i legami di sinterizzazione crescono tra le particelle, la diffusione ai bordi di grano diventa il parametro di controllo. Ciò richiede la crescita del "collo" per formare un confine di grano tra le particelle. Quando si formano i bordi di grano, la velocità di sinterizzazione passa ad essere inversamente proporzionale alla dimensione dei grani. Una volta iniziato il ritiro, il ruolo della dimensione della particella iniziale diventa secondario e l'attenzione si sposta sul ruolo della dimensione del grano. Qui la dimensione delle particelle è facilmente monitorabile come parametro di partenza mentre la dimensione del grano è misurata meno frequentemente. In uno studio in cui le dimensioni medie delle particelle di diverse polveri variavano tra i 5,8 fino ai 12,2 μm, la resistenza post-sinterizzazione rimaneva essenzialmente la stessa per tutte le polveri testate una volta che la temperatura di picco (di sinterizzazione) supera i 1250°C in una sinterizzazione effettuata in idrogeno per 1 ora [32, 33]. Densità post-sinterizzazione pari al 98% o più alte sono state ottenute da polveri di dimensioni comprese tra gli 11 ed i 12 μm, quando queste ultime vengono sinterizzate a temperature superiori ai 1288°C. Confrontando polveri con dimensioni delle particelle che variano tra gli 8 ed i 10 μm sinterizzate sottovuoto a 1330°C per 1 ora, si riscontra un valore della densità leggermente maggiore, pari al 98,2%, utilizzando polveri con particelle più piccole [34], oltre anche ad un leggero aumento dei valori della tensione di snervamento (da 728 MPa fino a 760 MPa) e quelli della resistenza a

trazione (da 870 MPa fino agli 888 MPa).Tempi di mantenimento più lunghi o temperature di picco più elevate tendono a controbilanciare l'effetto precoce della dimensione delle particelle. Invece per una dimensione delle particelle di polvere pari a 60 μm, con la polvere sinterizzata a 1340°C per 1 ora in idrogeno si arriva ad una densità inferiore al 92,3%, ma dopo trattamento termico la resistenza di tale polvere raggiunge i 1100 MPa con un allungamento a rottura del 2% [35]. La distorsione causata dalla sinterizzazione è molto meno accentuata se si adottano polveri con una più bassa dimensione delle particelle, mentre è molto elevata nel caso di polveri con dimensioni delle particelle più grandi; inoltre, la distorsione aumenta con la temperatura di sinterizzazione.

5.1.4 Velocità di riscaldamento

I cicli di sinterizzazione sviluppano calore e lo mantengono per permettere la dissolvenza del legante della polvere e la rimozione di eventuali impurità. Per ottimizzare la rimozione del legante la temperatura ideale deve raggiungere circa i 600°C, mentre per ottimizzare la rimozione delle impurità la temperatura deve raggiungere almeno i 1000°C.

Le velocità di riscaldamento adottate per raggiungere la temperatura di picco variano tra i 2 ed i 10°C/min: quando la velocità di riscaldamento rallenta fino ai 2°C/min quasi tutto il ritiro si verifica prima del mantenimento isotermo [36]. C'è da notare anche che la velocità di densificazione si abbassa velocemente aumentando la temperatura di mantenimento, per cui essa risulta essere molto più alta durante il riscaldamento, e in particolare prima che si raggiungano i 1300°C.

5.1.5 Temperatura e delta-ferrite

Il ritiro della polvere di 17-4 PH dovuto alla sinterizzazione comincia a manifestarsi intorno ai 900°C [37], mentre il picco della velocità di tale ritiro viene raggiunto intorno ai 1250°C

[38,39], con il raggiungimento di una densità post-sinterizzazione del 98% per temperature di picco vicine ai 1300°C. C'è da tenere conto che temperature elevate portano all'evaporazione di elementi di lega della polvere di 17-4 PH quali rame e cromo, comportando a sua volta una potenziale perdita di parte della reattività al trattamento termico e della resistenza a corrosione. Inoltre, ulteriori studi hanno dimostrato che è possibile raggiungere la stessa densificazione a temperature leggermente più basse mantenute per tempi più lunghi, evitando in tal modo anche perdite di cromo e rame dovute alla loro evaporazione ad alta pressione (la pressione del vapore di cromo è 4,5 volte più elevata a 1380°C, e inoltre normalmente la pressione del vapore di rame risulta 2 volte maggiore rispetto a quella del cromo).

La formazione di delta-ferrite viene favorita con temperature più alte, come viene mostrato da campioni raccolti durante il riscaldamento e temprati che hanno mostrato una struttura completamente austenitica tra i 780°C fino ai 1200°C e la formazione di delta-ferrite oltre i 1220°C, e migliora la densificazione finale grazie alla sua più rapida diffusione. Andando nel particolare: la delta-ferrite ha 2 effetti, ovvero migliora la sinterizzazione ad alte temperature ma riduce le proprietà meccaniche, perché il suo contenuto riduce la quantità di martensite formata dopo un trattamento termico, così comportando a sua volta una riduzione della durezza e della resistenza; durante la sinterizzazione la diffusione è più rapida nella fase CCC della delta-ferrite piuttosto che nella fase FCC austenitica del 17-4 PH e ciò porta ad un certo aumento della densità specialmente in sinterizzazione effettuate a temperature al di sotto dei 1300°C; mantenimenti prolungati o temperature più alte annullano qualsiasi vantaggio portato dalla formazione di delta-ferrite, che in tali condizioni vede aumentare anche la sua quantità. Durante il riscaldamento fino alla temperatura di sinterizzazione la delta-ferrite scompare a 750°C, riappare prima dei 1300°C e raggiunge un tenore del 22% a 1360°C, con il massimo del tenore pari quasi al 40% a 1380°C. Al raffreddamento maggior parte della delta-ferrite si converte in austenite, con una rimanenza del 3% dopo la sinterizzazione. Si è potuto notare anche che una sinterizzazione in idrogeno seguita da un trattamento termico di invecchiamento H900 dimezza il contenuto di delta-ferrite.

5.1.6 Tempi di mantenimento

Tipicamente i tempi di mantenimento nella sinterizzazione alla temperatura di picco variano tra l'ora e le 2 ore, e si ottengono proprietà leggermente migliori per tempi di mantenimento più lunghi. A partire da un tempo di mantenimento di circa un'ora la polvere può raggiungere quasi la sua densità finale, comportando di conseguenza anche l'eliminazione dei vuoti: come la porosità viene eliminata la velocità di eliminazione dei pori si abbassa in parta a causa dell'esaurimento di pori nella polvere compattata e in parte a causa della perdita dei bordi di grano a causa della crescita dei grani. Durante la sinterizzazione, nei bordi di grano avviene l'eliminazione delle vacanze e dei pori, essendo questi ultimi un insieme di vacanze. Si arriva al massimo della velocità di ritiro, durante il riscaldamento, nel momento in cui nella polvere compattata rimane circa il 7% di porosità ad una temperatura di 1250°C [40]. Quindi la densificazione avanza quanto il più possibile a causa dell'aumento della dimensione dei grani e della perdita dei bordi di grano; inoltre raggiunti i 1320 – 1350°C si ottengono densità alte e ulteriori incrementi di densità dati da mantenimenti più lunghi sono molto piccoli. Pertanto, si ricorda che gran parte della densificazione si verifica durante il riscaldamento [36,41].

Quindi i parametri di sinterizzazione sono determinanti per la densificazione. Innanzitutto, la diffusione superficiale porta all'adesione tra le particelle, ed una volta che si vanno a formare i "colli di legame" con i bordi di grano la densificazione dipenderà dalla diffusione ai bordi di grano. La densificazione, inoltre, dipenderà principalmente dalla temperatura di sinterizzazione e dalla dimensione dei grani, parametri più importanti rispetto al tempo di mantenimento. Tuttavia, nel caso della polvere di 17-4 PH la diffusione superficiale non contribuisce alla densificazione, ma si limita a formare i "colli interparticellari" contenenti bordi di grano; inoltre, la crescita del grano va di pari passo con la densificazione data dalla sinterizzazione, in quanto il trasporto di massa attraverso i bordi di grano comporta la crescita dei grani stessi mentre il trasporto di massa lungo i bordi di grano causa la densificazione. In conclusione, è ancora difficile definire per la polvere di 17-4 PH l'energia di attivazione a partire dai dati relativi alla densificazione, a causa dei cambiamenti delle fasi dell'acciaio durante il suo riscaldamento [42]. La diffusione superficiale nella polvere di 17-4 PH garantisce il mantenimento di una forma compatta formando legami tra le particelle nel

momento in cui il legante polimerico evapora e costituendo così una struttura a pori aperti. A sua volta la crescita dei "colli" (dei legami) tra le particelle indotta per diffusione superficiale fornisce una stima circa l'evoluzione della resistenza dell'acciaio polverizzato durante il riscaldamento, evoluzione che dipende dalla crescita dei colli e dalla densificazione, durante la quale i contatti tra le particelle aumentano. Inizialmente la dimensione dei legami tra le particelle determina la resistenza [43], ma in contemporanea la densificazione porta alla formazione di nuovi legami che incrementano il carico sopportabile dall'area trasversale. Parallelamente all'aumento della densità sempre più colli si incrociano tra loro, e in questo modo vanno ad eleminare vuoti, pori e vacanze.

5.1.7 Atmosfere di sinterizzazione

Per la creazione delle atmosfere di sinterizzazione si può adottare l'idrogeno, l'azoto, idrogeno misto all'azoto, argon insieme all'idrogeno ed anche il vuoto. L'azoto è un forte elemento stabilizzante per l'austenite, per cui gioca un ruolo importante nella formazione della martensite e nelle proprietà finali [44,45]. L'idrogeno e il vuoto sono molto comuni nelle atmosfere di sinterizzazione per il 17-4 PH [46]; in particolare l'atmosfera ad idrogeno è adatto anche per la rimozione di ossigeno e carbonio, elementi che possono portare alla formazione indesiderata di ossidi e carburi durante la sinterizzazione, mentre la sinterizzazione a vuoto riesce ad impedire evaporazioni indesiderate di cromo e rame. Qualche volta la pressione dell'atmosfera di sinterizzazione risulta essere sotto lo 0,1 MPa, nel caso in cui si adottassero gas quali argon o l'insieme di argon e idrogeno. Tuttavia, la densità post-sinterizzazione si abbassa adottando l'argon, in quanto quest'ultimo è insolubile e rimane intrappolato all'interno dei pari chiusi, e può arrivare fino al 95% [46]. Un confronto tra sinterizzazioni in idrogeno, in argon e a vuoto, effettuate a 1350°C per un'ora conferma che l'argon offre la densità inferiore, circa il 94,6% [47]. L'azoto risulta essere solubile nell'austenite e durante il raffreddamento forma precipitati di Cr_2N, che prendono il cromo dai bordi di grano si verificano rapide corrosioni localizzate; infatti, dopo alcuni giorni dalla sinterizzazione in azoto si ritrova della ruggine. Questa difficoltà viene minimizzata evitando l'azoto nell'atmosfera di sinterizzazione o raffreddando a 200°C/m sotto i 900°C per impedire

la formazione di nitruri di cromo [48]; comunque in generale l'aggiunta di azoto all'interno dell'atmosfera di sinterizzazione non porta alcun vantaggio [44, 45, 49], però nel momento in cui l'azoto stesso stabilizza l'austenite, la quale a sua volta diventa martensite al raffreddamento, esso può migliorare le proprietà dopo un trattamento termico del 17-4 PH.

Un confronto tra le sinterizzazioni in idrogeno, sottovuoto e in ammoniaca dissociata di una polvere atomizzata ad acqua da 10 μm, effettuata a 1370°C per 75 minuti ha evidenziato una densità post-sinterizzazione più bassa da parte della sinterizzazione in ammoniaca dissociata [50]. Tuttavia, con l'ammoniaca dissociata aumentando la temperatura di sinterizzazione fino a 1350°C si può ottenere un'elevata resistenza a trazione ed una elevata durezza, a discapito dell'allungamento a rottura che rimane basso al 3%.

Forni a vuoto in grafite sono abbastanza adatti per la sinterizzazione a vuoto, in quanto la grafite permette la creazione di monossido di carbonio a bassa pressione all'interno del vuoto, riducendo la formazione indesiderata di ossido di cromo.

5.1.8 Additivi

Alcuni elementi, se aggiunti all'interno della polvere di 17-4 PH, consentono di variare la sinterizzazione: tra questi si trova il molibdeno, la grafite, il boro, il silicio, il boruro di ferro e il boruro di nichel [50, 51, 52, 53-59]. L'aggiunta di molibdeno incrementa leggermente la resistenza e la durezza quando la sinterizzazione avviene in ammoniaca dissociata. E' possibile poi aggiungere l'1% di silicio e lo 0,2% di boro per ottenere dopo trattamento termico una resistenza a trazione pari a 1200 MPa, a discapito però di una bassa duttilità. Il boro si posiziona sui bordi di grano creando una "fase liquida" che abbassa la temperatura di sinterizzazione, ma allo stesso tempo può comportare una maggiore distorsione durante la sinterizzazione stessa. L'aggiunta di grafite aiuta a rimuovere l'ossigeno in una polvere atomizzata ad acqua.

5.2 Distorsione nella sinterizzazione della polvere di 17-4 PH

Il ritiro che avviene durante la sinterizzazione risulta uniforme se l'impacchettamento delle particelle di polvere nel pezzo allo "stato verde". Tuttavia, avremo nella pratica sempre un ritiro disuniforme, che dipende da diversi fattori, incluso l'attrito che si genera tra l'appoggio e la superficie inferiore del pezzo da sinterizzare, la gravità che può portare al collasso del pezzo o alla flessione di parti del pezzo non sostenute da strutture di supporto, e la separazione tra legante e polvere che può avvenire in un riscaldamento non uniforme. Per questo è meglio adottare polveri che permettano di ottenere un'elevata densità verde affinché si possa minimizzare la distorsione [60, 61].

Un altro problema che si presenta nella sinterizzazione e che può ampliare l'effetto nocivo della distorsione è l'addolcimento termico: i legami di sinterizzazione che si creano tra le particelle di 17-4 PH per via della temperatura aggiungono resistenza e promuovono la densificazione, ma al contempo elevate temperature addolciscono lo stesso acciaio; questo addolcimento comporta una perdita della resistenza ed una minor resistenza alla distorsione. Andando più nel particolare, per quanto riguarda la polvere di 17-4 PH, una sinterizzazione effettuata sotto circa i 1200°C fa sì che l'adesione tra le particelle di polvere e la densificazione aumentino la resistenza, mentre se la sinterizzazione viene effettuata o altre 1200°C prevale l'addolcimento termico che causa una netta perdita di resistenza durante la densificazione. Inoltre, l'addolcimento termico fa sì che il pezzo diventi più sensibile agli effetti della gravità, rendendo fenomeni quali il collasso e la distorsione più probabili.

5.3 Effetto dei trattamenti termici sul 17-4 PH

In generale il 17-4 PH presenta una struttura martensitica allo stato temprato e può ulteriormente essere rinforzato mediante un trattamento a bassa temperatura che permette la precipitazione di una fase fine a struttura cubica a facce centrate contenente rame, precipitazione che è in grado di aumentare la resistenza dell'acciaio stesso. Un classico

trattamento termico che può subire questa tipologia di acciaio è l'invecchiamento, la cui temperatura può variare tra i 482°C ed i 621°C a seconda dei livelli di resistenza e di durezza richiesti per la specifica applicazione ed i cui tempi di mantenimento a tali temperature possono variare da 1 ora fino a 4 ore. Partendo dal 17-4 PH solubilizzato a 1038°C e raffreddato in aria a circa 32°C, si possono effettuare i trattamenti termici di invecchiamento indicati nella Tabella 5.1.

Condizione	*Riscaldamento*	*Ore permanenza alla temperatura*	*Tipo di raffreddamento*
H900	*482°C*	*1*	*Aria*
H925	*496°C*	*4*	*Aria*
H1025	*551°C*	*4*	*Aria*
H1075	*580°C*	*4*	*Aria*
H1100	*593°C*	*4*	*Aria*
H1150	*621°C*	*4*	*Aria*
H 1150 M	*760°C*	*2*	*Aria*
H1150 M	*621°C*	*4*	*Aria*

Tabella 5.1: Trattamenti termici standard per l'acciaio 17-4 PH (Fonte ASTM)

Dai trattamenti termici elencati nella precedente tabella si ottengono i valori delle principali proprietà meccaniche mostrati nella Tabella 5.2:

Trattamento	*Carico di rottura (MPa)*	*Carico di snervamento (MPa)*	*Allungamento a rottura (%)*	*Riduzione della sezione (%)*	*Durezza minima (HRC)*
H900	*1310*	*1170*	*10*	*40*	*40*
H925	*1170*	*1070*	*10*	*44*	*38*
H1025	*1070*	*1000*	*12*	*45*	*35*
H1075	*1000*	*860*	*13*	*45*	*32*
H1100	*965*	*795*	*14*	*45*	*31*
H1150	*930*	*725*	*16*	*50*	*28*
H1150 M	*795*	*515*	*18*	*55*	*24*

Tabella 5.2: Proprietà meccaniche dell'acciaio 17-4 PH per i vari trattamenti (Valori ASM)

Dalla Tabella 5.2 si evince che un invecchiamento condotto tra 450°C e 500°C conduca ad un aumento marcato della resistenza, che risulta essere molto superiore rispetto alla resistenza che caratterizza l'acciaio solubilizzato, un abbassamento dell'allungamento a rottura, della duttilità e della riduzione della sezione. Si tiene conto anche della diminuzione dell'esponente di incrudimento aumentando la temperatura di invecchiamento. L'invecchiamento H900, preceduto da una solubilizzazione a 1038°C e tempra, è il trattamento ideale per ricavare dall'acciaio 17-4 PH il massimo della resistenza e della durezza; per ottenere invece tenacità e duttilità maggiori si passa ad invecchiamenti con temperature maggiori. Per invecchiamenti tra i 565°C ed i 620°C la durezza si abbassa, e per 620°C si arriva ad una durezza paragonabile al materiale solubilizzato. Nell'invecchiamento si ha il rinvenimento della martensite e la precipitazione del rame, e lo stesso rinvenimento influenza poco la durezza per il basso grado di saturazione del carbonio nella matrice del 17-4 PH.

Nel caso della polvere di 17-4 PH sinterizzata, per ottenere resistenza e durezza accettabili si desidera ottenere una struttura martensitica con meno del 10% di delta-ferrite [62]; se si raggiunge tale tipo di struttura avremo tipicamente una resistenza a trazione compresa tra i 900 ed i 1100 MPa con allungamenti a rottura che variano tra il 4 ed il 5%. Dopo una solubilizzazione a 1038°C per 30 minuti, l'invecchiamento H900 porta ad un aumento della resistenza a trazione e della duttilità, fino a raggiungere i 1100 MPa con il 9% di allungamento a rottura. In alcuni casi la polvere atomizzata ad acqua è risultata essere meno sensibile al trattamento termico, comportamento dovuto all'ossigeno residuo che reagisce con il carbonio durante la sinterizzazione, impedendo in parte la trasformazione dell'austenite in martensite, quest'ultima responsabile dell'aumento di resistenza del 17-4 PH sinterizzato (il carbonio, insieme all'azoto, influenza la trasformazione dell'austenite in martensite).

Nella seguente Tabella 5.3 [67] sono state messi a confronto i valori delle principali proprietà meccaniche ricavate da provini realizzati mediante sinterizzazione della polvere di 17-4 PH che hanno subìto diversi tipi di invecchiamento, tutti applicati dopo una solubilizzazione a circa 1040°C. In alcuni casi è stato effettuato sui provini l'HIP (Hot Isostatic Pressing) prima dell'invecchiamento.

Condizione	*Resistenza allo Snervamento (MPa)*	*Resistenza a trazione (MPa)*	*Allungamento a rottura (%)*	*Modulo di Young (GPa)*
H900	*790 – 1131*	*880 – 1269*	*10 - 11*	*196 – 221*
H1025	*958*	*1089*	*9*	*292*
H1100	*952*	*1027*	*14*	*255*
H1100 (HIP)		*965*	*18*	
H1100 (HIP)		*772 (a 316°C)*	*9 (a 316°C)*	
H1150	*737 – 790*	*900 – 910*	*12 – 16*	*183*
H1150	*623 (a 316°C)*	*689 (a 316°C)*	*7 (a 316°C)*	*164 (a 316°C)*

Tabella 5.3: Effetto dei trattamenti termici di invecchiamento sull'acciaio inossidabile 17-4 PH sinterizzato

6 Materiali e procedure sperimentali

6.1 Materiale

Il materiale adottato per la creazione dei provini, ovvero la polvere metallica inserita all'interno dei filamenti compositi usati dalla stampa, è la polvere di acciaio inossidabile 17-4 PH, indicato anche con la sigla AISI 630 oppure UNS S17400. Il 17-4 PH è un acciaio inossidabile martensitico indurente per precipitazione, composto tipicamente da una matrice martensitica e da meno del 10% di lamelle di δ-ferrite a struttura cubica a corpo centrato che si formano a circa 1250°C di temperatura [63,64]. Circa la composizione chimica del 17-4 PH, esso contiene tra il 12 ed il 17% in peso di cromo, tra il 4 e l'8% in peso di nichel, tra lo zero ed il 4% di rame e possibili aggiunte di silicio, molibdeno, manganese, titanio, niobio e tantalio. Il 17-4 PH è caratterizzato da una ottima combinazione di resistenza, durezza e resistenza a corrosione, che si mantengono tali per temperature fino a 316°C, e inoltre dopo trattamento termico le sue caratteristiche sono adatte per applicazioni nel campo aerospaziale, nel campo medico e in quello nucleare. Si tratta inoltre di un acciaio molto versatile, che si può forgiare, si può utilizzare per getti e si può anche processare in metallurgia delle polveri, con un'ottima saldabilità ed una buona lavorabilità alle macchine utensili. In base alla composizione, la temperatura di solidus si aggira intorno ai 1404°C, quella del liquidus vicino ai 1440°C. A causa dell'indurimento per precipitazione, le proprietà meccaniche sono sensibili ai trattamenti termici. Il modulo elastico del 17-4 PH può variare tra i 196 e i 204 GPa [65], e in base al trattamento termico che subisce la sua durezza può raggiungere i 43 HRC, con una tensione di snervamento compresa tra i 760 ed i 1240 MPa, una tensione massima tra i 1000 e i 1340 MPa e un allungamento a rottura compreso tra l'8% ed il 14%. Gli elementi di lega presenti nel 17-4 PH presentano le seguenti caratteristiche, che possono influenzare con una certa misura le proprietà meccaniche dell'acciaio stesso:

- Cromo: è l'elemento tipico in tutti gli acciai inossidabili, e la sua presenza in percentuali maggiore dell'11% garantisce la resistenza a corrosione;
- Rame: è l'elemento che permette di ottenere l'indurimento per precipitazione a seguito del trattamento termico;

- Nichel e manganese: con il suo effetto austenitizzante provvede a bilanciare la lega in modo che non sia eccessivamente ferritica, equilibrando anche l'effetto del cromo, e inoltre permette la trasformazione martensitica già a temperatura ambiente garantendo risposta completa al trattamento termico;
- Niobio e tantalio: favoriscono la lavorabilità dopo trattamento termico;
- Carbonio: il basso tenore limita la sensibilizzazione durante i trattamenti termici per via della formazione di carburi di cromo.

Andando più nel dettaglio, l'indurimento per precipitazione dovuto principalmente alla presenza di rame causa l'aumento di difficoltà nel moto delle dislocazioni per via della dispersione dei precipitati all'interno dei grani, è ciò comporta un aumento della resistenza meccanica dell'acciaio; l'effetto dell'indurimento, inoltre, sarà tanto maggiore quanto più i precipitati dispersi sono piccoli e quanto più la loro distribuzione risulta essere omogenea. I precipitati possono essere coerenti (stechiometria diversa dalla matrice, ma stessa struttura) oppure incoerenti (stechiometria uguale alla matrice, ma diversa struttura): L'indurimento da parte dei precipitati coerenti è dovuto al fatto che la dislocazione non è più libera di muoversi nel reticolo in quanto risulta distorto, mentre l'indurimento da parte dei precipitati incoerenti è dato non solo dalla distorsione ma anche da un aumento delle concentrazioni di dislocazioni per la nascita di "loop di dislocazioni" tramite il meccanismo di Orowan.

L'acciaio inossidabile 17-4 PH viene fornito dal produttore della stampante sottoforma di barrette di materiale composito contenente polvere metallica tenuta insieme da legante in resina, contenute a loro volta all'interno di speciali cartucce da inserire nell'apposito alloggio della stampante. Nella Tabella 1 vengono riportate le principali caratteristiche del materiale secondo la scheda del produttore.

Tensile Properties – Typical Values – 17-4 PH (MPIF Standard 35)	
Resistenza allo snervamento (MPa)	*650*
Resistenza massima (MPa)	*790*
Allungamento a rottura (%)	*4*
Modulo di Young (GPa)	*196*
Durezza (HRC)	*27*
Densità (g/cc)	*7.5*

Tabella 1: Proprietà a trazione del 17-4 PH secondo la normativa MPIF Standard 35

I provini di trazione sono stati realizzati in modo tale che le caratteristiche geometriche siano in accordo con la normativa ASTM E8, ed una volta realizzati essi verranno successivamente testati a trazione per determinare le relative curve meccaniche e di conseguenza i principali proprietà meccaniche quali la resistenza allo snervamento (σs), la resistenza massima (σmax), l'allungamento a rottura (%) ed il modulo di Young (E), considerando una lunghezza del tratto utile dei provini pari a 50 mm. Dopodiché si è cercato di fare un confronto tra i comportamenti meccanici dei provini per poter individuare e comprendere eventuali cambiamenti da parte di determinati valori assunti da certi parametri di processo o da parte di determinati condizioni del provino e trattamenti subìti.

6.2 Macchine adottate e strumentazione

La creazione dei provini è stata eseguita tramite il sistema di stampa tridimensionale Studio System della Desktop Metal, dotato della tecnologia Bound Metal Deposition. La creazione parte dalla stampa 3D (Fig. 6.1), che riceve le istruzioni macchina da parte del software, dopo che quest'ultimo ha elaborato la geometria dimensionale dei provini partendo dal loro modello CAD. La stampa è dotata di 2 estrusori: il primo estrusore può avere un diametro di 250 μm o di 400 μm e ha il compito di rammollire tramite riscaldamento le barrette di materiale composito e depositarle nella posizione indicata dal software per poter costruire il provino strato su strato e la struttura di supporto che lo manterrà; il secondo estrusore ha invece il compito di depositare un materiale composito contenente materiale ceramico nello spazio tra il provino ed la struttura di supporto, che semplificherà la rimozione dei provini stessi dalle strutture di supporto.

Figura 6.1 – Stampa 3D della Desktop Metal, utilizzata per la realizzazione dei provini di trazione

Dopo la stampa, i provini verranno inseriti all'interno del debinder (Fig. 6.2), una macchina in cui scorre del fluido dissolvente che toglierà parte del legante polimerico contenuto nelle barrette, rendendo i provini delle strutture a poro aperto pronti per essere sinterizzate. La macchina è a basse emissioni e non richiede di un sistema di ventilazione esterno, per cui risulta essere sicura anche in ambienti d'ufficio; inoltre è anche dotata di un sistema di distillazione e di riciclaggio automatici, grazie ai quali non si rende necessario ricambiare il fluido dissolvere dopo un solo ciclo di lavorazione.

Figura 6.2 – Debinder utilizzato per la rimozione del legante polimerico dai provini

Una volta che i provini sono stati “debinderizzati” verranno posti all’interno di un forno di sinterizzazione (Fig. 6.3): tale macchina è completamente automatizzata e dimensionata per poter passare attraverso la porta di un ufficio, ed è in grado di offrire una sinterizzazione a livello industriale all’interno di ambienti d’ufficio. All’interno del forno i profili di temperatura integrati all’interno del software sono stati ottimizzati per ogni tipo di materiali che si usa e per ogni struttura che si vuole realizzare, e garantiscono un riscaldamento e un raffreddamento uniformi, evitando in tal modo sollecitazioni termiche residue riscontrabili nei sistemi additive che adottano sorgenti di energia. Oltre al compattamento delle polveri metalliche a temperature prossime alla temperatura di fusione del materiale metallico utilizzato, il forno avrà anche il compito di rimuovere le ultime tracce del legante polimerico ed eventuali impurità.

Figura 6.3 – Forno di sinterizzazione, all’interno del quale la polvere metallica si compatta

Per ricavare le curve tensione-deformazione ed i valori delle principali caratteristiche meccaniche è stata adottata la macchina universale MTS 810 (Fig. 6.4), macchina di prova servoidraulica da 25kN fino a 250kN che si può utilizzare per test statici (test di trazione, test di compressione, test di flessione), test a fatica e prove di meccanica della frattura su provini ed elementi meccanici di diversa geometria e materiale. Il sistema è equipaggiato con un'unità di acquisizione dati gestita da PC per monitorare carico, deformazione e spostamento in tempo reale; l'acquisizione dei dati, in particolare, e avvenuta attraverso un LVDT, che permette di rilevare la misura dello spostamento lineare del tratto utile, ed un estensometro monoassiale, usato per poter rilevare le piccole deformazioni dei provini sottoposti al carico.

Figura 6.4 – Macchina di prova MTS 810, utilizzata per ricavare le curve tensione-deformazione dei provini

Alcuni provini, prima di essere testati a trazione, sono stati posti all'interno di un forno a muffola (Fig. 6.5), progettato per collaudi, trattamenti a caldo e la cottura di campioni. Il forno permette di raggiungere una temperatura massima di 1100°C all'interno di una camera in fibra ceramica ad alta efficienza termica e fondo in ceramica che garantiscono il sottovuoto, per evitare che le superfici dei pezzi trattati vadano in contatto con l'aria riscontrando problematiche relative al contatto con l'ossigeno. Qui alcuni provini hanno subìto una solubilizzazione a 1038°C per 30 minuti, mentre altri oltre alla solubilizzazione hanno anche subìto un invecchiamento di tipo H900, ovvero vengono portati a 482°C, mantenuti per un'ora a quella temperatura e dopo raffreddati in aria.

Figura 6.5 – Forno a muffola, utilizzato per applicare l'invecchiamento su alcuni provini

6.3 Procedure sperimentali

Per la realizzazione dei provini sono stati tenuti in considerazione diversi parametri di processo, alcuni dei quali vengono mantenuti costanti mentre altri sono stati fatti variare all'interno di specifici range di valori, al fine di valutare come questi ultimi possano influenzare le caratteristiche meccaniche del materiale. I valori dei parametri di stampa mantenuti costanti sono riportati in Tabella 2, mentre i parametri scelti per l'analisi con i rispettivi range sono riassunti nella tabella 3.

Parametro	*Valore*
Percentuale di riempimento	*100%*
Orientazione di deposizione	*Concentrica*
Temperatura di estrusione	*175°C*
Temperatura del letto di stampa	*65°C*
Altezza dello strato	*0,1 mm*

Tabella 6.2: Parametri di processo mantenuti costanti

Parametro	*Range di valori*
Angolo di direzione di crescita dei provini rispetto al piano XY	*0° - 45° - 90°*
Larghezza del filamento (Diametro dell'estrusore)	*0,25 – 0,40 mm*

Tabella 6.3: Parametri di processo scelti per il confronto

Dalla Tabella 3 si evince che sono stati testati provini realizzati con due tipi di estrusore, uno ultrafine con un diametro di 250 μm e un altro con un diametro di 400 μm, e con diversi angoli di direzione di crescita a 0°, a 45° e a 90°.

6.3.1 Fase di stampa

La prima fase è quella di stampa dei provini, la quale prevede più step iniziando dalla progettazione del processo di stampa. Si parte dal modello CAD dei provini di trazione, la geometria dei quali rispetta la norma ASTM E8, che viene convertito in un file STL, ossia descritto come un insieme di superfici triangolari chiuse a formare il modello tridimensionale, usato come input inviato attraverso un cloud al software di gestione del processo di stampa fornito dalla Desktop Metal e convertito nuovamente in un file .gcode, che fornisce le istruzioni macchina che la stampante dovrà eseguire per realizzare i provini. Sono state ottenute anche diverse configurazioni degli stessi provini variando i parametri, indicati nella Tabella 6.3, selezionati per il confronto entro range prestabiliti, al fine di valutare come questi ultimi possano influenzare le caratteristiche meccaniche del materiale. Inviato il file .gcode alla stampante, effettuati i diversi check riguardanti il caricamento del materiale e il livellamento del piano di stampa, l'estrusore comincia ad estrudere il materiale composito e a generare il modello del provino strato su strato e allo stesso tempo la struttura di supporto che lo sostiene.

6.3.2 Fase di debinding

Completata la stampa e rimossi i provini dalla macchina si è passati alla ripulitura superficiale, mediante sabbiatrice o carta abrasiva a diverse grammature, per rendere le superfici più uniformi possibili eliminando l'impronta generata dal filamento depositato. Dopo l'operazione i provini vengono posizionati sui ripiani di un cestello che viene inserito all'interno del debinder e chiuso ermeticamente. La camera del debinder, poi, verrà riempita da un particolare fluido dissolvente che scoglie maggior parte del legante polimerico che tiene aggregato la polvere nella geometria stampata, per rimuovere il più possibile la componente di resina e far lasciare solamente la polvere metallica. Sono stati inseriti tutti i provini per

effettuare un unico ciclo di debinding, e la durata di tale processo varia tra le 20 e le 28 ore in base al volume della parte più massiccia inserita nel debinder.

6.3.3 Fase di sinterizzazione

Dopo il debinding i provini diventano particolarmente delicati e devono essere maneggiati con cura. Rimossi dal debinder, vengono successivamente posizionati su ripiani di carbonio sovrapposti ed inseriti nel forno di sinterizzazione, all'interno del quale avviene la compattazione delle polveri ad una temperatura di circa 1400°C; la fase di sinterizzazione ha una durata di circa 40 ore, tempo calcolato sempre dal software e dipendente dalla quantità di provini da sinterizzare. Una volta che il forno è stato chiuso, facendo attenzione che i diversi ripiani non tocchino le resistenze, verrà generato il vuoto all'interno del forno facendo circolare tra i diversi piani un gas inerte composto dal 97% di argon.

Terminata la sinterizzazione, i provini vengono rimossi dal forno (Fig. e separati dalle loro strutture di supporto, rimozione facilitata dalla deposizione durante la fase di stampaggio dello strato di materiale composito contenente polvere ceramica tra i provini e il loro supporto.

Figura 6.6 – Forno di sinterizzazione al momento della rimozione dei ripiani di carbonio contenenti i provini

6.3.4 Trattamenti termici

Per poter capire come diversi trattamenti termici possano influire il comportamento meccanico del 17-4 PH sinterizzato alcuni dei provini sinterizzati, realizzati con l'estrusore da 400 μm, hanno subìto un trattamento di solubilizzazione a 1038°C per circa 30 min e poi raffreddato in aria; altri provini di questa tipo, oltre ad aver subìto la solubilizzazione, hanno anche subìto un trattamento termico di invecchiamento di tipo H900, ossia sono stati portati ad una temperatura di 482°C, mantenuti a tale temperatura per 1 ora e dopo lasciati raffreddare in aria, secondo quanto indicato dalla normativa MPIF 35. Per quanto riguarda i provini realizzati con l'estrusore ultrafine a 250 μm, alcuni sono stati semplicemente trattati con l'invecchiamento H900, senza subire precedentemente la solubilizzazione.

6.3.5 Test di trazione

I provini effettivamente realizzati sono stati sottoposti al test di trazione (Fig. 6.7); alcuni dei provini, prima dei test, sono stati sottoposti anche ad un invecchiamento del tipo H900, ossia invecchiamento a 482°C per un'ora con raffreddamento in aria. Con l'ausilio di una macchina di prova universale MTS 810, le cui condizioni di prova sono in accordo sempre con la norma ASTM E8, una volta numerati e misurati i campioni sono stati adeguatamente posizionati tra le ganasce della macchina impostando una velocità di spostamento della traversa di 0,1 mm/s. L'acquisizione dei dati è avvenuta attraverso sia un LVDT con cui la macchina è equipaggiata, sia con un estensimetro monoassiale posizionato direttamente sul provino.

Figura 6.7 – Test di trazione, con l'estensometro monoassiale attaccato al tratto utile del provino.

I dati acquisiti sono stati poi elaborati per poter effettuare i diversi confronti e valutare quale configurazione garantisce i migliori risultati in termini di resistenza meccanica. I provini realizzati e testati sono stati identificati in base all'estrusore con il quale sono stati realizzati (indicati con il termine "E0.25" e "E0.4") e in base allo stato in cui si trovano. Sono stati testati 3 tipi di provini: provini allo stato sinterizzato (indicati con il termine "as-sintered"), provini allo stato solubilizzato (indicato con il termine "SOL"), e provini allo stato H900 (provini solubilizzati che hanno subìto l'invecchiamento H900, indicati semplicemente con il termine "H900")

7 Risultati e test di trazione

Nella figura 7.1 sono presenti alcuni provini dopo la sinterizzazione, pronti per essere testati a trazione.

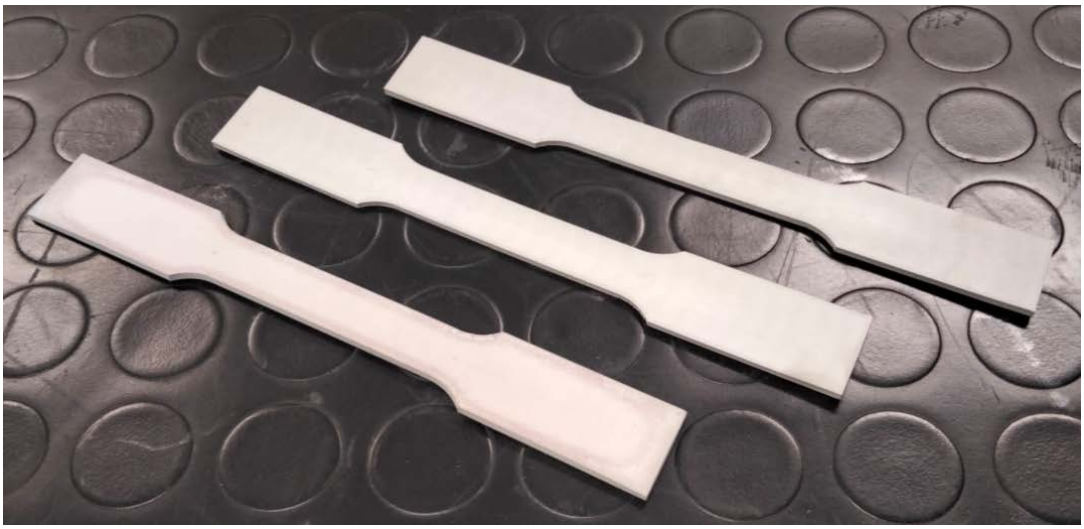

Figura 7.1 – Provini di acciaio inossidabile 17-4 PH dopo la fase di sinterizzazione

I risultati dei test di trazione effettuati sui provini realizzati sono stati elaborati per poter ricavare le curve tensione-deformazione e al contempo i valori delle principali proprietà meccaniche, grazie ai quali si sono potuti effettuare dei confronti tra i comportamenti meccanici tra provini per poter verificare e comprendere gli effetti dovuti alle diverse condizioni con le quali i provini stampati con uno stesso angolo di crescita si possono presentare e gli effetti dovuti alla variazione dei parametri di processo entro un certo range di valori, quali l'angolo di direzione di crescita dei provini lungo il piano XY ed il diametro dell'estrusore.

7.1 Effetto dei trattamenti termici del provino a diversi gradi di orientazione

La figura 7.2 mostra il confronto effettuato tra le curve tensione-deformazione relative ai provini realizzati con l'estrusore con diametro pari a 400 µm, con lo stesso angolo di direzione di stampa di 0° presentati nelle 3 diverse condizioni: sinterizzato, solubilizzato (1038°C per 30 minuti) ed invecchiato dopo solubilizzazione col trattamento H900. Nella Tabella 7.1 vengono indicati anche i valori delle principali caratteristiche meccaniche.

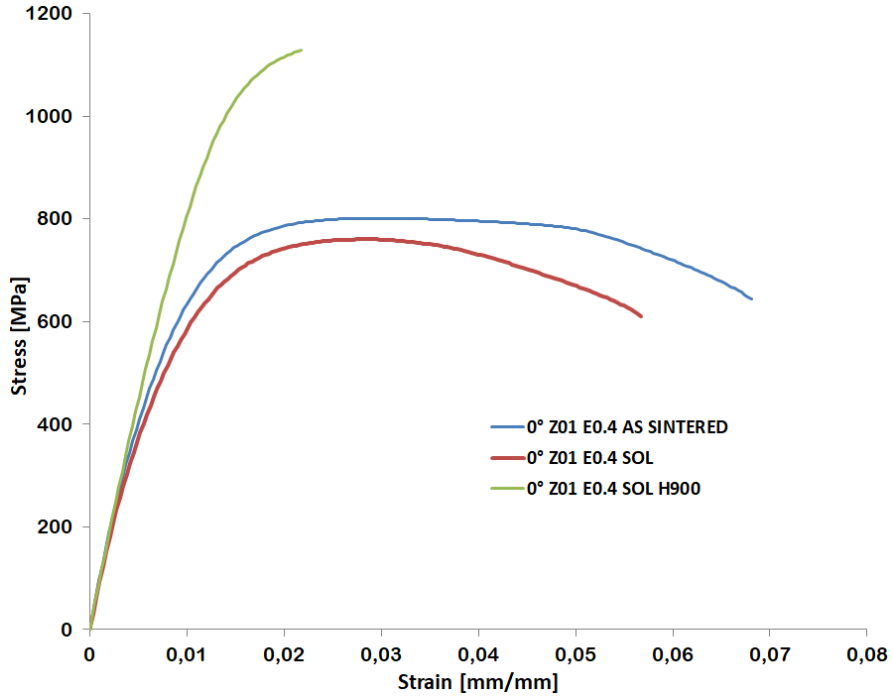

Figura 7.2 – Curve tensione-deformazione dei provini a 0°, realizzati con l'estrusore da 400 µm e presenti nelle 3 diverse condizioni

Provini 0°	*Modulo di Young (GPa)*	*Tensione di snervamento (MPa)*	*Tensione massima (MPa)*	*Allungamento a rottura (%)*
AS-SINTERED E0.4	*166*	*665*	*801*	*3,75*
SOL E0.4	*137*	*590*	*760*	*3,00*
SOL H900 E0.4	*188*	*1020*	*1129*	*1,32*

Tabella 7.1 - Proprietà meccaniche del 17-4 PH realizzato con stessa inclinazione di crescita di 0° e diametro dell'estrusore pari a 400 µm, ma con diversi stati

Andando nello specifico, per quanto riguarda il modulo di Young il provino solubilizzato ha un valore di circa il 17,6% più ridotto rispetto al modulo di Young relativo al provino sinterizzato, mentre il provino che ha subìto l'invecchiamento H900 dopo la solubilizzazione è caratterizzato da un modulo di Young di circa il 12,6% più elevato rispetto sempre al valore relativo al provino solubilizzato. Riguardo alla tensione di snervamento i provini solubilizzati mostrano una riduzione del loro valore di circa l'11,2% rispetto alla tensione di snervamento del provino sinterizzato, mentre applicando l'H900 dopo la solubilizzazione si è potuto ottenere un valore che è quasi il doppio del valore di tensione di snervamento relativo sempre al provino sinterizzato; una variazione molto simile la si riscontra anche nei valori della tensione massima, dove partendo sempre dal valore nel provino sinterizzato pari a 801 MPa si nota una leggera riduzione del valore, in percentuale circa del 5%, nel provino solubilizzato, mentre al contrario è presente un aumento di circa il 40% nel provino che ha subìto invecchiamento dopo la solubilizzazione. Parlando dell'allungamento a rottura, la solubilizzazione ha comportato una riduzione dell'allungamento a rottura di circa il 25% rispetto al valore riscontrato nel provino sinterizzato, mentre applicando anche l'invecchiamento tale proprietà si è ridotta ancora di più, arrivando ad essere circa il 65% più piccola rispetto al valore relativo al provino sinterizzato.

Guardando gli andamenti delle curve si può notare come il provino sinterizzato ed il provino solubilizzato hanno un comportamento meccanico molto simile, con un lieve peggioramento da parte del provino solubilizzato in termini di tensione e di deformazione. L'invecchiamento H900 applicato sul provino solubilizzato, invece, ha portato ad un certo infragilimento del provino, dovuto probabilmente alla creazione e distribuzione disomogenea di precipitati di rame grossolani [67], data la bassa temperatura del processo di invecchiamento, che rendono difficoltoso il movimento delle dislocazioni, aumentando in tal modo i valori del modulo di Young e delle tensioni caratteristiche del provino a discapito del valore dell'allungamento a rottura.

L'effetto dell'invecchiamento è stato notato anche facendo il confronto delle curve tensione-deformazione, presenti nella Fig 7.3, relative ai provini realizzati con la stessa direzione di crescita di 0° e con l'estrusore ultrafine di diametro pari a 250 μm. Qui, a differenza del precedente confronto, sono stati studiati e confrontati provini sinterizzati e provini sinterizzati

che hanno subìto solamente l'invecchiamento H900, senza alcuna solubilizzazione. I risultati di questi ultimi provini sono presenti all'interno della Tabella 7.2.

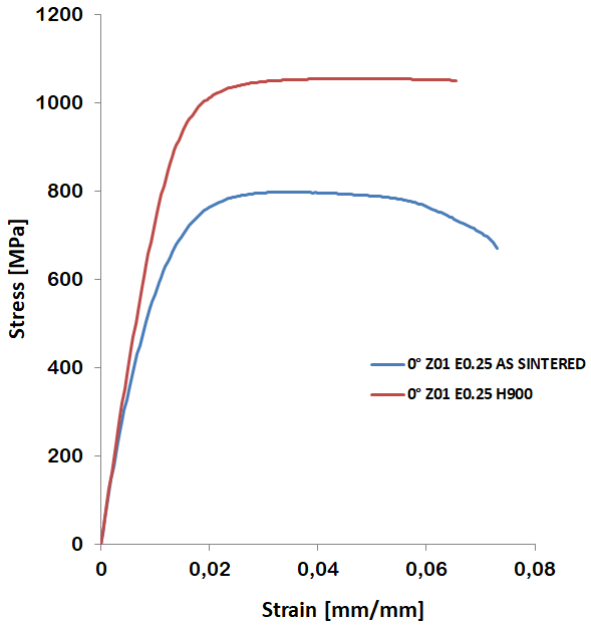

Figura 7.3 - Curve tensione vs. deformazione dei provini stampati con stessa orientazione di stampa di 0°, realizzati con l'estrusore ultrafine di diametro pari a 250 µm, presenti nelle 2 condizioni

Provini 0°	*Modulo di Young (GPa)*	*Tensione di snervamento (MPa)*	*Tensione massima (MPa)*	*Allungamento a rottura (%)*
AS-SINTERED E0.25	*158*	*650*	*798*	*5,75*
H900 E0.25	*187*	*938*	*1055*	*5,38*

Tabella 7.2 - Proprietà meccaniche del 17-4 PH realizzato con stessa inclinazione di crescita di 0° e diametro dell'estrusore pari a 250 µm, presenti in 2 condizioni

Come evidenziato nella Figura 7.3 e nella Tabella 7.2, anche qui l'invecchiamento ha portato ad un infragilimento del provino e dunque ad un aumento delle proprietà tensionali del provino sinterizzato, facendo ottenere al provino un modulo di Young pressoché identico a quello di un provino con direzione di crescita di 0° realizzato con l'estrusore dal diametro di 400 µm prima solubilizzato e poi invecchiato. Pertanto si nota anche la tendenza, da parte del provino invecchiato, ad assumere un comportamento elasto-plastico perfetto.

Nella Figura 7.4 sono rappresentate le curve deformazione-tensione dei provini realizzati con direzione di crescita pari a 45° e diametro dell'estrusore di 400 µm, con i relativi valori delle caratteristiche meccaniche indicate nella Tabella 7.3.

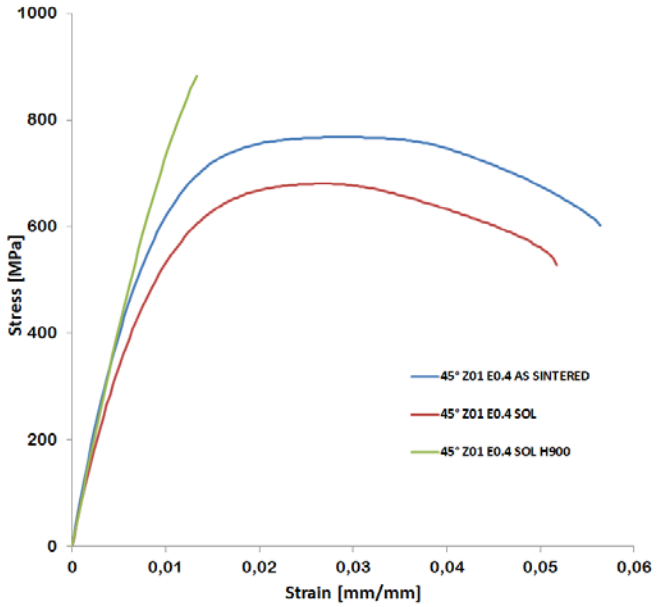

Figura 7.4 - Curve tensione vs. deformazione dei provini stampati con stessa orientazione di stampa di 45° e diametro dell'estrusore pari a 400 µm, presenti nelle 3 condizioni

Provini 45°	*Modulo di Young (GPa)*	*Tensione di snervamento (MPa)*	*Tensione massima (MPa)*	*Allungamento a rottura (%)*
AS-SINTERED E0.4	*149*	*607*	*767*	*2,82*
SOL E0.4	*117*	*550*	*680*	*2,14*
SOL H900 E0.4	*134*		*883*	*0,74*

Tabella 7.3 - Proprietà meccaniche del 17-4 PH realizzato con stessa inclinazione di crescita di 45° e diametro dell'estrusore pari a 400 µm, presenti nelle 3 condizioni

In questo caso si può notare come l'effetto peggiorativo della solubilizzazione è più marcato nel caso del provino con angolo di direzione di stampa pari a 45°, con il modulo di Young del provino solubilizzato avente un valore ridotto del 21% rispetto al valore riscontrato nel provino sinterizzato, una tensione di snervamento ridotta del 9% rispetto alla tensione di snervamento riscontrata nel provino sinterizzato, una tensione massima ridotta dell'11% ed un allungamento a rottura ridotta del 23%. Anche qui l'invecchiamento post-solubilizzazione

porta ad un aumento del modulo di Young e della tensione massima, anche se è da notare come il modulo di Young del provino invecchiato non riesce a raggiungere il valore del modulo di Young del provino sinterizzato risultando il 10% più ridotto.

Nella figura 7.5 sono stati confrontati 2 provini realizzati con una direzione di stampa pari a 45° e con l'estrusore ultrafine da 250 µm di diametro, uno dei quali è stato poi invecchiato tramite H900 senza subire precedentemente la solubilizzazione. I valori delle loro proprietà meccaniche sono riportati nella Tabella 7.4.

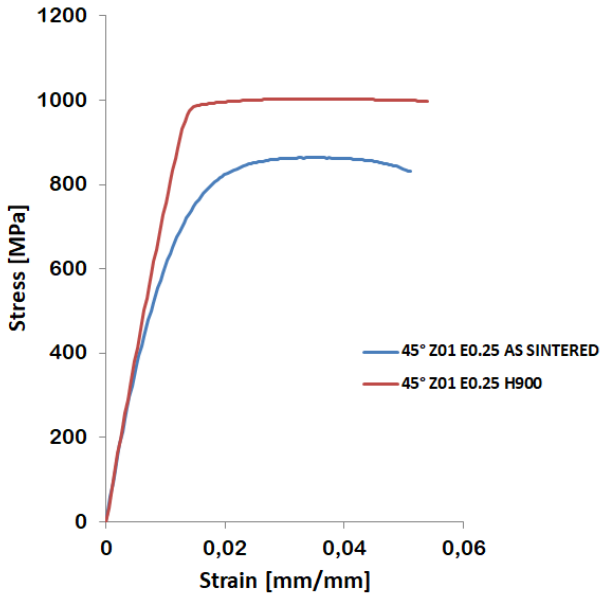

Figura 7.5 - Curve tensione vs. deformazione dei provini stampati con stessa orientazione di stampa di 45°, realizzati con l'estrusore ultrafine di diametro pari a 250 µm, presenti nelle 2 condizioni

Provini 45°	*Modulo di Young (GPa)*	*Tensione di snervamento (MPa)*	*Tensione massima (MPa)*	*Allungamento a rottura (%)*
AS-SINTERED E0.25	*153*	*710*	*863*	*3,22*
H900 E0.25	*183*	*987*	*1002*	*3,89*

Tabella 7.4 – Proprietà meccaniche del 17-4 PH realizzato con stesso angolo di stampa pari a 45° e diametro dell'estrusore pari a 250 µm, presenti in 2 condizioni

Come si può notare in Figura 7.5, l'invecchiamento ha portato ad un infragilimento del materiale e di conseguenza un aumento delle proprietà meccaniche: andando nel particolare si

riscontra un valore del modulo di Young nel provino invecchiato che risulta il 19,6% più alto rispetto al valore del modulo nel provino sinterizzato, un valore della tensione di snervamento il 39% più elevata rispetto al valore indicato nel caso del provino sinterizzato ed una tensione massima il 13% più elevata rispetto al valore relativo al provino sinterizzato. Dal grafico, inoltre, si può osservare come il provino invecchiato tenda ad assumere un comportamento meccanico elasto-plastico perfetto ancora più definito rispetto al provino invecchiato con angolazione di stampa di 0°, perché superata la tensione di snervamento, nella zona plastica, il materiale si deforma sottoposto ad una tensione che rimane costante.

Nella Figura 7.6 sono presenti le curve tensione-deformazione relative ai provini realizzati con angolazione di stampa pari a 90° e con l'estrusore di diametro pari a 400 µm, con i relativi valori delle caratteristiche meccaniche indicati nella Tabella 7.5.

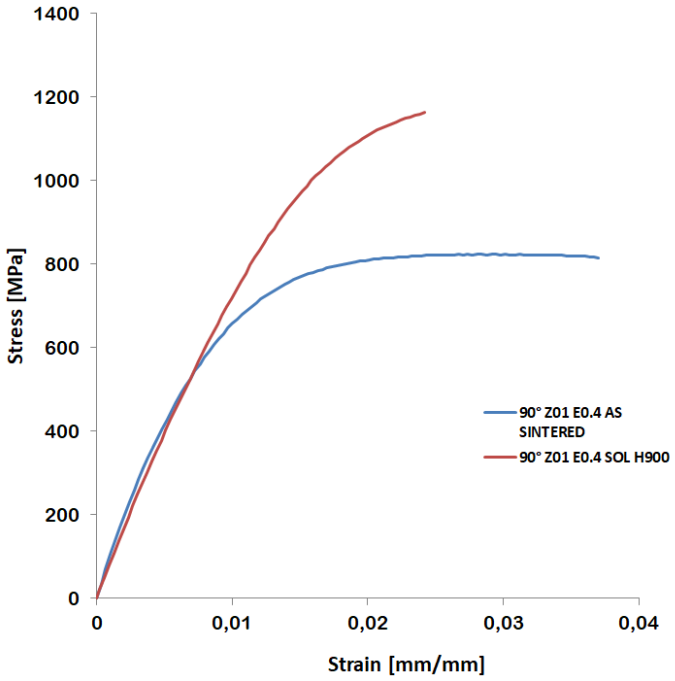

Fig. 7.6 - Curve tensione vs. deformazione dei provini stampati con stessa orientazione di stampa di 90° e larghezza del filamento pari a 400 µm, presenti in 2 condizioni

Provini 90°	*Modulo di Young (GPa)*	*Tensione di snervamento (MPa)*	*Tensione massima (MPa)*	*Allungamento a rottura (%)*
AS-SINTERED E0.4	*167*	*680*	*823*	*3,06*
SOL H900 E0.4	*186*	*1055*	*1162*	*1,26*

Tabella 7.5 - Proprietà meccaniche del 17-4 PH realizzato con stessa inclinazione di crescita di 90° e diametro dell'estrusore pari a 400 µm, presenti in 2 condizioni

Come nei confronti precedenti si riesce a notare il fenomeno dell'infragilimento determinato dall'invecchiamento H900, con valori del modulo di Young, della tensione di snervamento e della tensione massima del provino invecchiato rispettivamente l'11%, il 55% ed il 41% più elevati rispetto ai valori relativi al provino sinterizzato, con anche una riduzione dell'allungamento di rottura di circa il 60%.

In Figura 7.7 è presente il confronto tra curve tensione-deformazione relative a 2 provini sinterizzati, entrambi realizzati con angolo di direzione di stampa pari a 90° e con l'estrusore ultrafine, uno dei quali è stato invecchiato senza una precedente solubilizzazione. I dati delle loro principali proprietà sono rappresentati nella Tabella 7.6.

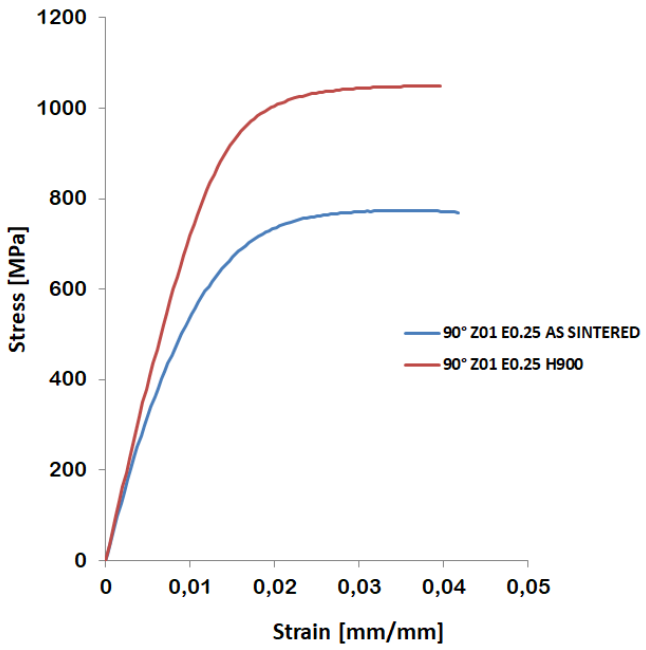

Figura 7.7 - Curve tensione vs. deformazione dei provini stampati con stessa orientazione di stampa di 90°, realizzati con l'estrusore ultrafine di diametro pari a 250 µm, presenti nelle 2 condizioni

Provini 90°	*Modulo di Young (GPa)*	*Tensione di snervamento (MPa)*	*Tensione massima (MPa)*	*Allungamento a rottura (%)*
AS-SINTERED E0.25	*178*	*599*	*773*	*2,73*
H900 E0.25	*163*	*958*	*1049*	*2,84*

Tabella 7.6 - Proprietà meccaniche del 17-4 PH realizzato con stessa inclinazione di crescita di 90° e diametro dell'estrusore pari a 250 µm, presenti in 2 condizioni

Anche in questo caso la tendenza ad assumere un comportamento elasto-plastico perfetto viene riscontrata nel provino invecchiato. Tra i due provini, pertanto, vengono fuori delle differenze di valori tra la tensione di snervamento e la tensione massima: in particolare si ha un modulo di Young del provino invecchiato ridotto del 10% rispetto al modulo del provino sinterizzato, una tensione di snervamento aumentata di circa il 60% rispetto al valore di quella ottenuta dal provino sinterizzato ed una tensione massima del provino invecchiato il 35% più elevata rispetto al valore della tensione massima relativo al provino sinterizzato. Per quanto riguarda l'allungamento a rottura dei 2 provini, esso risulta essere quasi identico in entrambi i provini.

7.2 Effetto dell'angolo di direzione di stampa dei provini

Successivamente sono stati effettuati dei confronti tra i comportamenti meccanici, indicati sempre dalle curve tensione-deformazione, di provini aventi la stessa condizione ma con angolazioni di stampa differenti. In Figura 7.8 è stato sviluppato un confronto tra provini sinterizzati, realizzati con l'estrusore da 400 µm ma con diversi angoli di crescita di stampa; i valori delle proprietà meccaniche relative a tali curve sono rappresentati nella Tabella 7.7.

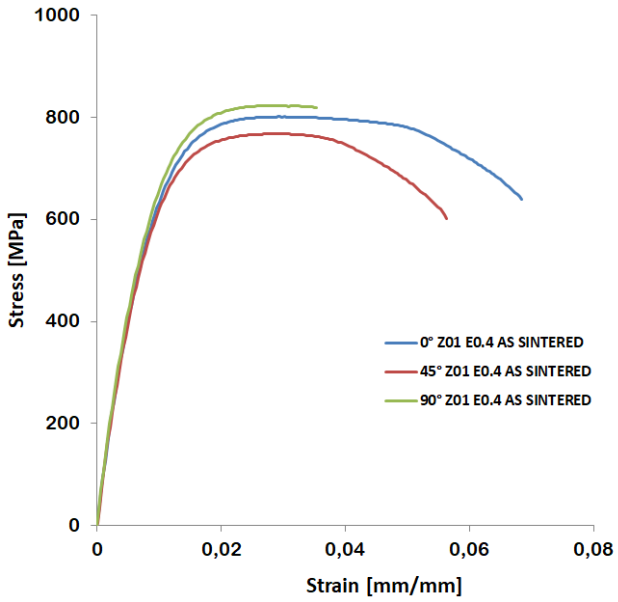

Fig 7.8 - Curve tensione vs. deformazione dei provini stampati con diversa orientazione di stampa e stessa condizione, realizzati con l'estrusore di diametro pari a 400 µm

Provini AS E0.4	*Modulo di Young (GPa)*	*Tensione di snervamento (MPa)*	*Tensione massima (MPa)*	*Allungamento a rottura (%)*
0°	*166*	*665*	*801*	*3,75*
45°	*149*	*610*	*767*	*2,82*
90°	*167*	*680*	*823*	*3,06*

Tabella 7.7 - Proprietà meccaniche dei provini sinterizzati di 17-4 PH realizzati con lo stesso estrusore da 400 µm ma con diverso angolo di stampa

Dal confronto si nota che il provino sinterizzato stampato con un angolo di 45° presenta valori delle caratteristiche meccaniche inferiori rispetto a quelli relativi ai provini con angolazione di stampa di 0° e di 90°: passando da un angolo di stampa di 0° ad uno di 45° si ha una riduzione del modulo di Young, della tensione di snervamento e della tensione massima rispettivamente del 10%, del 6% e del 5% rispetto ai valori delle proprietà relativi al provino sinterizzato stampato con un angolo di 0°. Confrontando invece il provino stampato con un angolo pari a 0° con quello stampato a 90° non si riscontrano grandi differenze di valori delle proprietà, presentando un comportamento meccanico pressoché identico.

Lo stesso confronto è stato effettuato anche per i provini solubilizzati, i comportamenti meccanici dei quali sono stati graficati in Figura 7.9: qui entrambi i provini stampati a 0° e a 45° non raggiungono i valori minimi per il 17-4 PH secondo la normativa, come si può notare anche dai valori delle loro proprietà indicati nella Tabella 7.8; in particolar modo il provino stampato con un angolo di 45°, rispetto all'altro provino a 0° presenta riduzioni del modulo di Young, della tensione di snervamento e della tensione massima rispettivamente del 14%, del 6% e del 10%, oltre ad avere anche una riduzione dell'allungamento a rottura del 28%.

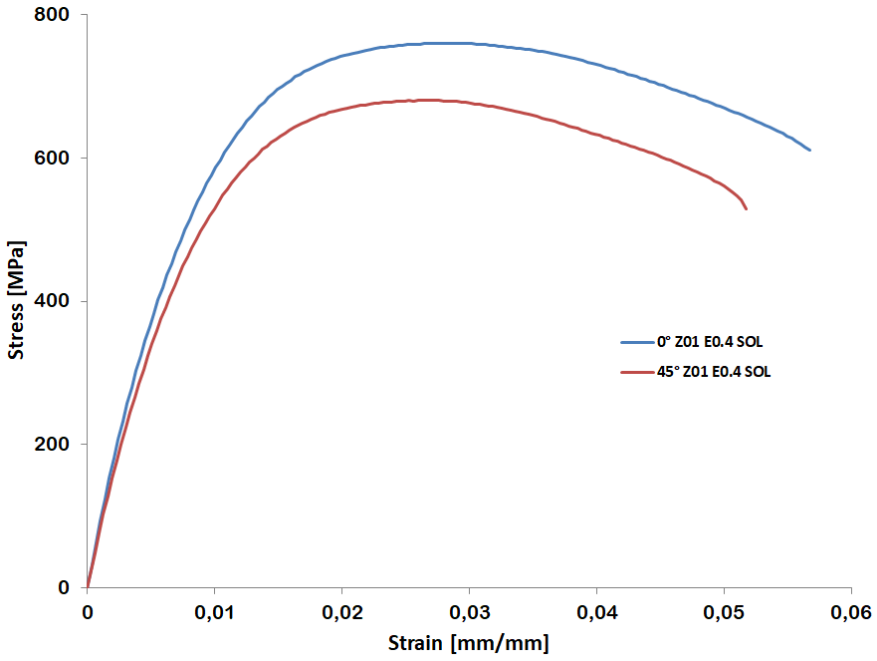

Fig. 7.9 - Curve tensione vs. deformazione dei provini stampati con diversa orientazione di stampa e stessa condizione, con larghezza del filamento pari a 400 µm

Provini E0.4 SOL	*Modulo di Young (GPa)*	*Tensione di snervamento (MPa)*	*Tensione massima (MPa)*	*Allungamento a rottura (%)*
0°	*137*	*590*	*760*	*3,00*
45°	*117*	*550*	*680*	*2,14*

Tabella 7.8 - Proprietà meccaniche dei provini di 17-4 PH realizzato con diversa inclinazione di crescita e diametro dell'estrusore pari a 400 µm, entrambi solubilizzati

In Figura 7.10 si ha un grafico in cui sono stati messi a confronto i comportamenti meccanici dei provini realizzati con l'estrusore da 400 µm, tutti solubilizzati ed invecchiati dopo solubilizzazione, a diversi angoli di direzione di stampa. Da questo confronto si evince che i provini con le angolazioni di stampa di 0° e di 90° presentano un comportamento meccanico pressoché identico, come dimostrato anche dai valori delle loro proprietà meccaniche indicate nella Tabella 7.9. D'altra parte il provino con un angolazione di stampa pari a 45° presenta il comportamento peggiore, avente un modulo di Young, una tensione massima ed un allungamento a rottura ridotte rispettivamente del 30%, del 21% e del 43% rispetto ai valori delle stesse proprietà relative al provino con un'angolazione di 0°.

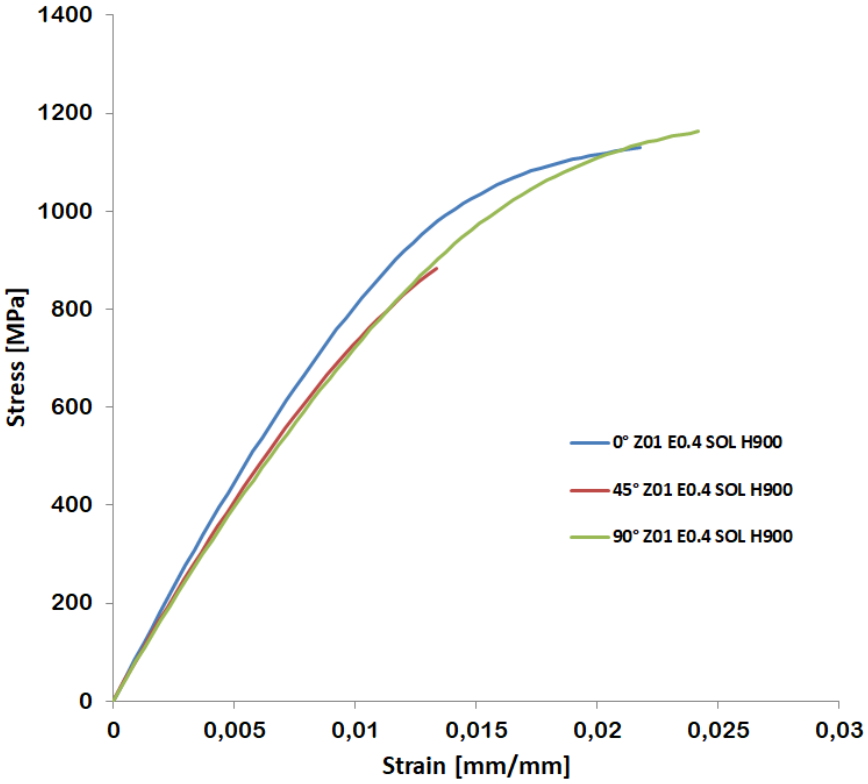

Fig 7.10 - Curve tensione vs. deformazione dei provini stampati con diversa orientazione di stampa, tutti solubilizzati ed invecchiati successivamente, realizzati con l'estrusore ultrafine di diametro pari a 400 µm

Provini SOL H900 E0.4	*Modulo di Young (GPa)*	*Tensione di snervamento (MPa)*	*Tensione massima (MPa)*	*Allungamento a rottura (%)*
0°	*189*	*1018*	*1129*	*1,32*
45°	*134*		*883*	*0,74*
90°	*186*	*1055*	*1162*	*1,26*

Tabella 7.9 - Proprietà meccaniche dei provini di 17-4 PH realizzati con diversa inclinazione di crescita e diametro dell'estrusore pari a 400 µm

In Figura 7.11 è stato fatto un confronto tra i provini sinterizzati realizzati con l'estrusore ultrafine, a diverse angolazioni di stampa. Dalle curve si può notare che i tutti i provini con le diverse angolazioni hanno un comportamento meccanico molto simile, con una leggera differenza da parte del comportamento meccanico del provino con angolazione di stampa pari a 90° che è caratterizzato da una zona elastica molto più ampia e da una zona plastica leggermente più ristretta. Dalla Tabella 7.10, relativa alle curve in Figura 7.11, si può notare un incremento del modulo di Young del 12% ed un decremento della tensione di

snervamento, della tensione massima e dell'allungamento a rottura rispettivamente del 7%, del 3% e del 52% nel provino con angolazione di 90°, rispetto ai valori relativi al provino con angolo di stampa pari a 0°.

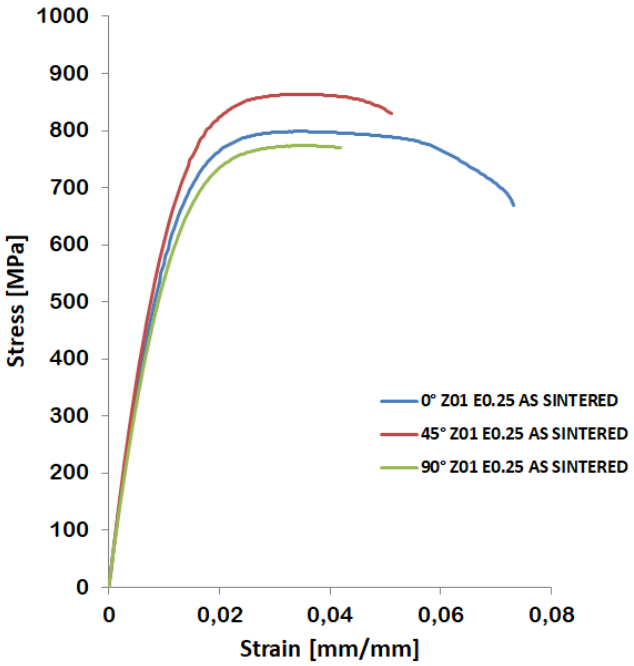

Fig 7.11 - Curve tensione vs. deformazione dei provini sinterizzati con diversa orientazione di stampa, , realizzati con l'estrusore ultrafine da 250 µm di diametro

Provini AS E0.25	*Modulo di Young (GPa)*	*Tensione di snervamento (MPa)*	*Tensione massima (MPa)*	*Allungamento a rottura (%)*
0°	*158*	*650*	*798*	*5,75*
45°	*153*	*710*	*863*	*3,22*
90°	*178*	*599*	*773*	*2,73*

Tabella 7.10 - Proprietà meccaniche dei provini sinterizzati di 17-4 PH realizzati con diversa inclinazione di crescita e diametro dell'estrusore pari a 250 µm

In Figura 7.12 sono presenti i provini realizzati con l'estrusore ultrafine, a diverse angolazioni di stampa, che hanno subìto solo l'invecchiamento H900: dal grafico si nota che i provini assumono un comportamento meccanico molto simile, indipendentemente dall'angolazione di stampa con la quale sono stati creati, tendente ad un comportamento elasto-plastico perfetto. I valori delle proprietà meccaniche di tali provini sono indicati nella Tabella 7.11.

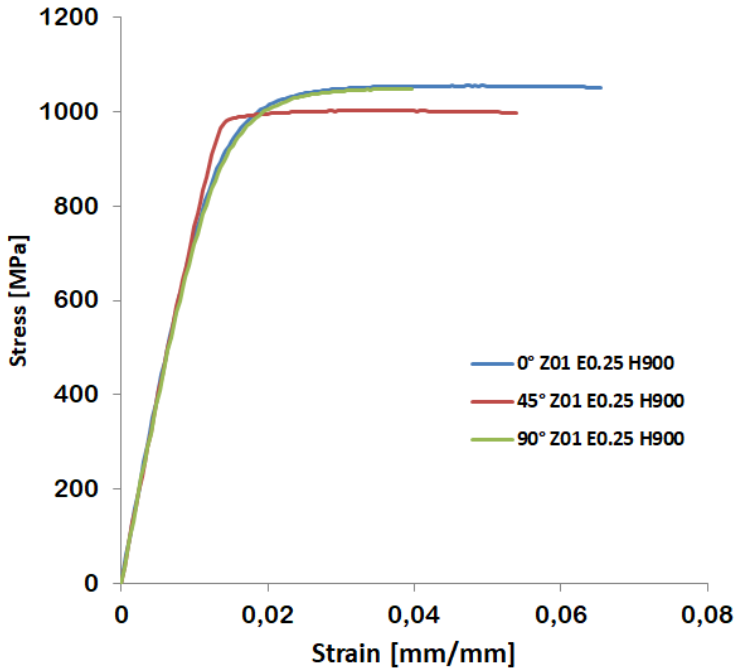

Fig 7.12 - Curve tensione vs. deformazione dei provini invecchiati con diversa orientazione di stampa, realizzati con l'estrusore ultrafine.

Provini H900 E0.25	*Modulo di Young (GPa)*	*Tensione di snervamento (MPa)*	*Tensione massima (MPa)*	*Allungamento a rottura (%)*
0°	*187*	*938*	*1055*	*5,38*
45°	*183*	*987*	*1002*	*3,89*
90°	*163*	*958*	*1049*	*2,84*

Tabella 7.11 - Proprietà meccaniche dei provini sinterizzati di 17-4 PH realizzati con diversa inclinazione di crescita e diametro dell'estrusore pari a 250 µm

7.3 Effetto del diametro dell'estrusore

E' stato possibile effettuare anche un confronto tra i provini sinterizzati e con la stessa angolazione di stampa, ma realizzati con entrambi gli estrusori di 250 µm e di 400 µm. In Figura 7.13 sono stati messi a confronto provini sinterizzati con stessa angolazione di 0° ma realizzati con estrusori diversi, e si riscontra quasi uno stesso comportamento meccanico indipendentemente dall'estrusore utilizzato, osservazione dimostrata anche dai valori delle proprietà meccaniche presenti nella Tabella 7.12.

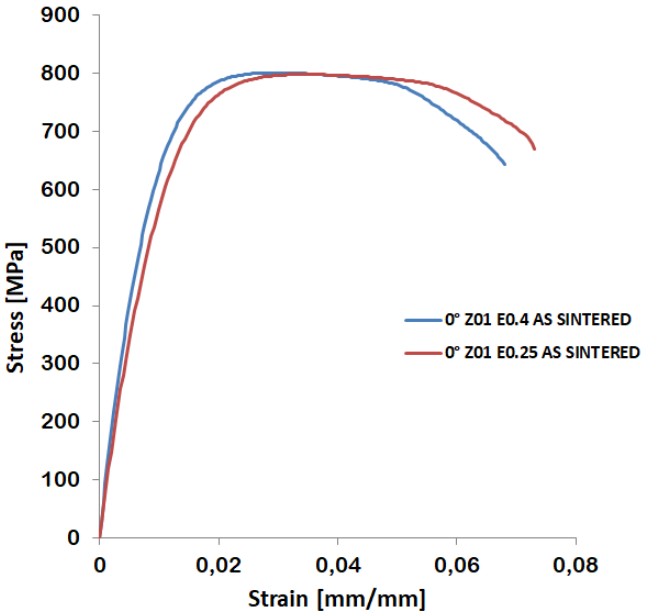

Figura 7.13 - Curve tensione vs. deformazione dei provini sinterizzati stampati con un angolo di stampa pari a 0° e con diametri dell'estrusore diversi

Provino	*Modulo di Young (GPa)*	*Tensione di snervamento (MPa)*	*Tensione massima (MPa)*	*Allungamento a rottura (%)*
0° E0.25 AS	*158*	*650*	*798*	*5,75*
0° E0.4 AS	*166*	*665*	*801*	*3,75*

Tabella 7.12 - Proprietà meccaniche dei provini sinterizzati di 17-4 PH realizzati con diversa inclinazione di crescita e diametro dell'estrusore pari a 250 µm

Invece, in Figura 7.14, nel confronto tra provini sinterizzati con un'angolazione di stampa pari a 45° e tra provini sinterizzati con un'angolazione di stampa pari a 90° si è notato un lieve peggioramento del comportamento meccanico da parte del provino stampato a 45° con l'estrusore da 400 µm di diametro rispetto all'altro provino stampato a 45° con l'estrusore ultrafine, mentre non si individuano grandi differenze tra il comportamenti meccanici dei provini stampati a 90° con gli estrusori diversi. Andando nel dettaglio, per un'angolazione di 45° si nota da parte del provino stampato con l'estrusore da 400 µm una riduzione del modulo di Young, della tensione di snervamento, della tensione massima e dell'allungamento a rottura rispettivamente del 2%, del 16%, dell'11% e del 12% rispetto ai valori delle stesse proprietà relative al provino stampato a 45° realizzato con l'estrusore ultrafine, come si evince nella

Tabella 7.13, mentre per una angolazione di 90° si osserva una riduzione del modulo di Young del provino stampato con l'estrusore da 400 µm pari al 6% ed un aumento della tensione di snervamento, della tensione massima e dell'allungamento a rottura pari rispettivamente al 13%, al 6% e al 13% rispetto ai valori delle stesse proprietà relative al provino realizzato con l'estrusore ultrafine, come si può anche notare nella Tabella 7.14.

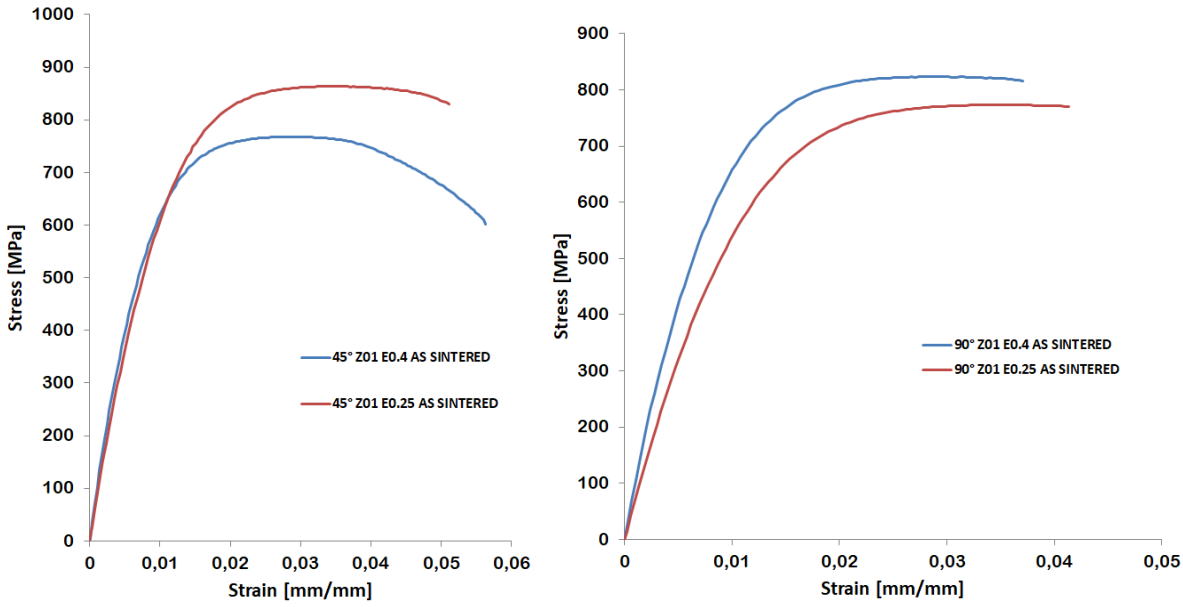

Figura 7.14 - Curve tensione vs. deformazione dei provini sinterizzati stampati con stessa orientazione di stampa (a sinistra angolo di stampa di 45°, a destra angolo di stampa di 90°) adottando diametri dell'estrusore diversi

Provino	*Modulo di Young (GPa)*	*Tensione di snervamento (MPa)*	*Tensione massima (MPa)*	*Allungamento a rottura (%)*
45° AS E0.25	*153*	*710*	*863*	*3,22*
45° AS E0.4	*149*	*610*	*767*	*2,82*

Tabella 7.13 - Proprietà meccaniche dei provini sinterizzati di 17-4 PH realizzati con angolazione di stampa pari a 45° e entrambi gli estrusori

Provino	*Modulo di Young (GPa)*	*Tensione di snervamento (MPa)*	*Tensione massima (MPa)*	*Allungamento a rottura (%)*
90° AS E0.25	*178*	*599*	*773*	*2,71*
90° AS E0.4	*167*	*680*	*823*	*3,06*

Tabella 7.14 - Proprietà meccaniche dei provini di 17-4 PH realizzati con angolazione di stampa pari a 90° e con entrambi i diametri

8 Conclusioni

Il presente lavoro si è basato sul valutare le performance meccaniche dell'acciaio inossidabile 17-4 PH ottenuto mediante la tecnologia additive Bound Metal Deposition attraverso test di trazione effettuati su provini realizzati secondo specifici parametri del processo produttivo. Per l'analisi delle proprietà sono stati scelte diverse condizioni del provino e specifici parametri del processo all'interno di determinati range di valori. Dopo aver sottoposto i provini ai test di trazione in laboratorio, tramite il confronto tra le curve tensione-deformazione dei provini si è potuto individuare quale configurazione di parametri conferisce le migliori e le peggiori proprietà meccaniche e quali effetti possono comportare specifici trattamenti termici, quali sono stati la solubilizzazione e l'invecchiamento H900. I risultati principali del seguente lavoro sono stati i seguenti:

- I provini sinterizzati con un'angolazione di stampa di 0° e di 45° presentano un comportamento molto simile; hanno un comportamento meccanico simile anche il provino sinterizzato e il provino solubilizzato con l'angolazione di stampa di 0°, mentre nel caso del provino sinterizzato con l'angolazione di stampa di 45° che ha subìto solo la solubilizzazione presenta un peggioramento rispetto al provino sinterizzato, con una certa riduzione delle proprietà meccaniche.
- Indipendentemente con quale angolazione di stampa vengono creati, i provini sinterizzati e solubilizzati che hanno subìto l'invecchiamento H900 hanno mostrato un certo infragilimento, dimostrato da un incremento dei valori del modulo di Young, della tensione di snervamento e della tensione massima e anche da una riduzione dell'allungamento a rottura.
- I provini sinterizzati realizzati con l'estrusore ultrafine da 250 μm e con angolazioni di stampa di 0°, di 45° e di 90°, dopo aver subìto l'invecchiamento H900 senza una precedente solubilizzazione, dimostrano un comportamento meccanico tendenzialmente elasto-plastico perfetto.
- Per quanto riguarda l'effetto delle angolazioni di stampa, i provini realizzati con angolazioni di 45° presentano il comportamento meccanico peggiore
- I provini realizzati con un'angolazione pari a 0° e a 90° e con l'estrusore da 400 μm, dopo aver subìto il trattamento termico di invecchiamento, presentano un

comportamento meccanico molto simile, con un lieve incremento della tensione di snervamento e della tensione massima da parte del provino realizzato con un'angolazione di 90°.

- I provini sinterizzati realizzati con un'angolazione di 0° con entrambi i tipi di estrusore presentano un comportamento meccanico pressoché identico.
- Per angolazioni di stampa pari a 45°, un provino realizzato con l'estrusore ultrafine da 250 μm presenta caratteristiche meccaniche migliori rispetto ad uno realizzato con l'estrusore da 400 μm, mentre per angolazioni di stampa pari a 90°, adottando un estrusore ultrafine da 250 μm si realizzano provini con un comportamento meccanico lievemente peggiore rispetto a quello che caratterizza invece uno stesso provino realizzato con l'estrusore da 400 μm.

Sulla base dei risultati ottenuti dalle prove sperimentali, i provini con le configurazioni che migliori e le peggiori performance saranno sottoposti a specifici trattamenti termici, in particolar modo a trattamenti di invecchiamento di tipo H1025 e H1150. I risultati di tali prove poi consentiranno di confrontare le proprietà del 17-4 PH derivante dalla tecnologia Bound Metal Deposition con quelle dello stesso materiale ottenuto tramite processi tradizionali.

Bibliografia e sitografia

[1] “The night I invented 3D printing”, in Cable News Network, 14 febbraio 2014

[2] *Forbes Profile*, su *people.forbes.com*. URL consultato il 3 agosto 2014

[3] Zadi-Maad A, Rohib R and Irawan A 2018 Additive manufacturing for steels: a review. IOP Conf Series: Mater Sci Eng 285, 012028.

[4] Ngo T D, Kashani A, Imbalzano G, Nguyen K T Q and Hui D 2018 Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. Compos Part B: Eng. 143, 172-96.

[5] DebRoy T, Wei H L, Zuback J S, Mukherjee T, Elmer J W, Milewski J O, et al., 2018 Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties. Progress Mater Sci 92, 112-24.

[6] Molaei R and Fatemi A 2019 Crack paths in additive manufactured metallic materials subjected to multiaxial cyclic loads including surface roughness, HIP, and notch effects. Int J Fatigue 124, 558- 70.

[7] Herzog D, Seyda V, Wycisk E and Emmelmann C 2016 Additive manufacturing of metals. Acta Materialia. 117, 371-392.

[8] Nezhadfar P D, Burford E, Anderson-Wedge K, Zhang B, Shao S, Daniewicz S R, et al., 2019 Fatigue crack growth behavior of additively manufactured 17-4 PH stainless steel: Effects of build orientation and microstructure. Int J Fatigue 123, 168-79.

[9] Afkhami S, Dabiri M, Alavi S H, Björk T and Salminen A 2019 Fatigue characteristics of steels manufactured by selective laser melting. Int J Fatigue 122, 72-83.

[10] Markforged. Metal X System. [Online] [cited 2021 13.09.2021]; Available from: https://markforged.com/3d-printers/metal-x

[11] F Bjørheim* and I M La Torraca Lopez, 2021, Tension testing of additively manufactured specimens of 17-4 PH processed by Bound Metal Deposition.

[12] Desktop Metal (2018) Studio system+ printer specifications. https://s3amazonaws.com/desktopmetal/DM-0003-Studio-System-Printer-Spec- Sheet-v4.2-1.pdf. Accessed 13 Apr 2019

[13] Desktop Metal (2019) The feature of the DM test plate. http://knowledge.desktopmetal.com/hc/en-us/articles/360014551653-The-features-of-the-DM-test-plate-video-. Accessed 8 Sept 2019

[14] KVA Stainless (2019) 17-4 stainless steel. http://www.kvastainless.com/17-4.html. Accessed 16 Apr 2019

[15] Desktop-metal. Deep Dive: Bound Metal Deposition (BMD). [cited 2021 13.09.2021]; Available from: https://www.desktopmetal.com/resources/deep-dive-bmd.

[16] Watson, A., J. Belding, and B.D. Ellis, Characterization of 17-4 PH Processed via Bound Metal Deposition (BMD). 2020. Cham: Springer International Publishing.

[17] Heaney DF (2012) Handbook of metal injection moulding. Woodhead, Cambridge, UK

[18] Campbell Q, Filiault M, Rooney K, Belding J, Ellis BD (2019) Design and manufacture of a functional 3D-printed Stirling engine: a case study involving bound metal deposition of 17-4 PH, in TechConnect Briefs. Boston, MA 2019: 139-142

[19] M. K. Bulger, A. R. Erickson, "Fatigue Properties of MIM Fe-7% Ni and 17-4 PH," Powder Injection Molding Symposium 1992, P. H. Booker, J. Gaspervich and R. M. German (eds.), Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 1992, pp. 493-508.

[20] T. Findik, S. Tasdemir, I. Sahin, "The use of artificial neural network for prediction of grain size in 17-4 PH stainless steel powders," Scientific Research and Essays, 2010, vol. 5, pp. 1274-1283.

[21] R. M. Schmees, J. J. Valencia, "Mechanical Properties of Powder Injection Molded Inconel 718," Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials - 1998, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 1998, pp. 5.107-5.118.

[22] D. T. Whychell, J. Stevenson, J.Peltier, M. Goldenberg, J. Lasalle, "Thermal Debind Studies on a Water Based Gel System in Stainless Steel 17-4 PH," Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials - 2002, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 2002, pp. 10.129-10.136.

[23] P. K. Minuth, P. Kunert, D. Meinhardt, G. Veltl, L. Kramer, T. Hartwid, "Mechanical Properties of MIM Parts Produced from Mixtures of Stainless Steel 17-4 PH," Competitive Advantages by Near-Net-Shape Manufacturing, H.D. Kunze (ed.), DGM Informationsgellschaft, Frankfurt, Frankfurt, Germany,1997, pp. 303-308.

[24] D. C. Blaine, S. J. Park, R. M. German, J. Lasalle, H. Nandi, "Verifying the Master Sintering Curve on an Industrial Furnace," Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials - 2005, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 2005, pp. 1.13-1.19.

[25] G. Kalin, E. Akdag, S. Ozbey, H. O. Gulsoy, "Electrochemical Behavior of Injection Molded Gas and Water Atomized 17-4PH Stainless Steel Powder," Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 2017, pp. 364-373.

[26] R. M. German, “The Sintering of 304L Stainless Steel Powder,” Metallurgical Transactions, 1976, vol. 7A, pp. 1879-1885.

[27] T. Shimizu, K. Matsuzaki, T. Sano, “Rapid Prototyping of Metallic Parts by Green Machining,” Journal of the Japan Society for Powder and Powder Metallurgy, 2006, vol. 53, pp. 791-796.

[28] Y. Wu, D. Blaine, B. Marx, C. Schlaefer, R. M. German, “Sintering Densification and Microstructural Evolution of Injection Molding Grade 17-4 PH Stainless Steel Powder,” Metallurgical and Materials Transactions, 2002, vol. 33A, pp. 2185-2194.

[29] E. Klar, P. K. Samal, Powder Metallurgy Stainless Steels, ASM International, Materials Park, OH, 2007.

[30] S. Krug, S. Zachmann, “Influence of Sintering Conditions and Furnace Technology on Chemical and Mechanical Properties of Injection Moulded 316L,” Powder Injection Moulding International, 2009, vol. 3, no. 4, pp. 66-71.

[31] R. M. German, Sintering Theory and Practice, John Wiley and Sons, New York, NY, 1996.

[32] K. Murray, A. J. Coleman, T. A. Tingskog, D. T. Whychell, “Effect of Particle Size Distribution on Processing and Properties of MIM 17-4 PH,” Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials - 2010, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 2010, pp. 4.18-4.27.

[33] K. Murray, A. J. Coleman, T. Tingskog, D. T. Whychell, “Effect of Particle Size Distribution on Processing and Properties of 17-4 PH,” International Journal of Powder Metallurgy, 2011, vol. 47, no. 4, pp. 21-28.

[34] C. K. Tai, C. H. Liang, “Study of Powder Characteristics on Mechanical Properties of Metal Injection Molding (MIM) Product,” Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials - 2007, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 2007, pp. 4.28-4.37.

[35] J. Kazior, A. Szewczyk-Nykiel, T. Pieczonka, M. Hebda, M. Nykiel, “Properties of Precipitation Hardening 17-4 PH Stainless Steel Manufactured by Powder Metallurgy Technology,” Advanced Materials Research, 2013, vol. 811, pp. 87-92.

[36] S. H. Chung, Y. S. Kwon, P. Suri, N. Erhardt, D. C. Blaine, C. Schlaefer, R. M. German, “Sintering Simulation of Powder Injection Molded 17-4 PH Stainless Steel,” Proceedings Sintering 2003, R. G. Cornwall, R. M. German, and G. L. Messing (eds.), Materials Research Institute, Pennsylvania State University, University Park, PA, 2003, on CD.

[37] R. M. German, D. Kubish, “Evaluation of Injection Molded 17-4 PH Stainless Steel Using Water Atomized Powder,” International Journal of Powder Metallurgy, 1993, vol. 29, pp. 47-62.

[38] H. Zhang, R. M. German, “Powder Injection Molding of 17-4 PH Stainless Steel,” Powder Injection Molding Symposium 1992, P. H. Booker, J. Gaspervich and R. M. German (eds.), Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 1992, pp. 219-227.

[39] Y. Wu, R. M. German, D. Blaine, B. Marx, C. Schlaefer, “Effects of Residual Carbon Content on Sintering Shrinkage, Microstructure and Mechanical Properties of Injection Molded 17-4 PH Stainless Steel,” Journal of Materials Science, 2002, vol. 37, pp. 3573-3583.

[40] Y. Wu, R. M. German, D. Blaine, B. Marx, C. Schlaefer, “Effects of Residual Carbon Content on Sintering Shrinkage, Microstructure and Mechanical Properties of Injection Molded 17-4 PH Stainless Steel,” Journal of Materials Science, 2002, vol. 37, pp. 3573-3583.

[41] R. M. German, D. Kubish, “Evaluation of Injection Molded 17-4 PH Stainless Steel Using Water Atomized Powder,” International Journal of Powder Metallurgy, 1993, vol. 29, pp. 47-62.

[42] D. C. Blaine, S. J. Park, R. M. German, “Master Sintering Curve for a Two-Phase Material,” Proceedings of the 4th International Conference on Science, Technology and Applications of Sintering, D. Bouvard (ed.), Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, France, 2005, pp. 264-267.

[43] R. M. German, “Coordination number changes during powder densification,” Powder Technology, 2014, vol. 243, pp. 368-376.

[44] D. A. Hauser, The Effects of Atmospheric Nitrogen on the Mechanical Properties of Sintered 17-4 PH Stainless Steel, MS Thesis, Engineering Mechanics Department, Pennsylvania State University, University Park, PA, May 2002.

[45] Y. Wu, D. Blaine, B. Marx, C. Schlaefer, R. M. German, “Sintering Densification and Microstructural Evolution of Injection Molding Grade 17-4 PH Stainless Steel Powder,” Metallurgical and Materials Transactions, 2002, vol. 33A, pp. 2185-2194.

[46] T. Baba, H. Miura, T. Honda, Y. Tokuyama, “High Performance Properties of Injection Molded 17-4 PH Stainless Steel,” Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials - 1995, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 1995, pp. 6.271-6.278.

[47] T. Baba, H. Miura, T. Honda, Y. Tokuyama, “Properties of 17-4 PH Stainless Steels Produced by Metal Injection Molding Process,” Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1995, vol. 42, pp. 1119-1123.

[48] R. M. F. Jones, “The Effect of Processing Variables on the Properties of 316L Powder Compacts,” Progress in Powder Metallurgy, 1974, vol. 30, pp. 25-50.

[49] S. Banerjee, C. J. Joens, “A Comparison of Techniques for Processing Powder Metal Injection Molded 17-4 PH Materials,” Advanced in Powder Metallurgy and Particulate Materials - 2008, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 2008, on CD.

[50] P. H. Chen, K. S. Hwang, “Mechanical Properties of Powder Injection Moulded 17-4 PH Sintered in Dissociated Ammonia,” Proceedings PM 2010 World Congress, Florence Italy October 2010, European Powder Metallurgy Association, Shrewsbury, UK, on CD.

[51] H. J. Sung, T. K. Ha, S. Ahn, Y. W. Chang, “Powder Injection Molding of a 17-4 PH Stainless Steel and the Effect of Sintering Temperature on its Microstructure and Mechanical Properties,” Journal of Materials Processing Technology, 2002, vol. 130, pp. 321-327.

[52] H. O. Gulsoy, S. Salman, S. Ozbek, F. Findik, “Sintering of a Boron-Doped Injection Moulded 17-4 PH Stainless Steel,” Journal of Materials Science Letters, 2005, vol. 40, pp. 4101-4104.

[53] K. Kamada, M. Nakamura, H. Horie, “Development of High Strength P/MSUS 630 Stainless Steels Utilized by the Liquid Phase Sintering,” Proceedings of the 2000 Powder Metallurgy World Congress, Part 2, K. Kosuge and H. Nagai (eds.), Japan Society of Powderand Powder Metallurgy, Kyoto, Japan, 2000, pp. 1021-1024.

[54] K. Kamada, M. Nakamura, H. Horie, “Effect of Addition of Boron and Silicon on Mechanical Properties of P/M SUS630 Stainless Steel,” Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy,2001, vol. 48, pp. 810-815.

[55] H. O. Gulsoy, S. Salman, S. Ozbek, “Effect of FeB Additions on Sintering Characteristics of Injection Moulded 17-4 PH Stainless Steel Powder,” Journal of Materials Science, 2004, vol. 39, pp. 4835-4840.

[56] H. O. Gulsoy, S. Ozbek, S. Salman, “Sintering and Mechanical Properties of Injection Molded 17-4 PH Stainless Steel Powder with FeB Additions,” Fourth International Powder Metallurgy Conference, Turkish Powder Metallurgy Association, Sakarya University, Sakarya, Turkey, 2005, pp. 415 428.

[57] H. O. Gulsoy, S. Salman, “Microstructure and Mechanical Properties of Injection Molded 17-4 PH Stainless Steel Powder with Nickel Boride Additions,” Journal of Materials Science, 2005, vol. 40, pp. 3415-3421.

[58] A. Szewczyk-Nykiel, The Effect of the Addition of Boron on the Densification, Microstructure, and Properties of Sintered 17-4 PH Stainless Steel, Institute of Materials Engineering, Cracow University of Technology, Cracow, Poland, 2014.

[59] H. O. Gulsoy, “Influence of Nickel Boride Additions on Sintering Behaviors of Injection Moulded 17-4 PH Stainless Steel Powder,” Scripta Materialia, 2005, vol. 52, pp. 187-192.

[60] Y. Li, L. Li, K. A. Khalil, “Effect of Powder Loading on Metal Injection Molding Stainless Steels,” Journal of Materials Processing Technology, 2007, vol. 183, pp. 432-439.

[61] K. A. Khalil, S. W. Kim, “Relationship between Binder Content and Mechanical Properties of 17-4 PH Stainless Steel Fabricated by PIM Process and Sintering,” Metals and Materials International, 2006, vol. 12, pp. 1010-106.

[62] D. Peckner, I. M. Bernstein, Handbook of Stainless Steels, McGraw-Hill, New York, NY, 1977.

[63] Smith WF (1993) Structure and properties of engineering alloys, 2nd edn. McGraw-Hill, New York, NY

[64] Dutra B, Mulser G, Petzolds F (2009) Thermodynamic Simulation of 316L and 17-4 PH Stainless Steels Using Different Process Conditions for Two Components Metal Injection Moulding (2C-MIM). In: European Powder Metallurgy Association (ed) Euro PM2009 Congress Proceedings, pp 93-98

[65] H.J. Rack, Physical and Mechanical Properties of Cast 17-4 PH Stainless Steel, Report SAND80-2032, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, 1981

[66] Dispense e slide della Prof. Michela Simoncini, Corso di Tecnologie di Fabbricazione Additiva, Università Politecnica delle Marche, Ancona, 2022

[67] Powder Injection Moulding, “MIM 17-4 PH Stainless Steel: Processing, properties and best practice”, Vol. 12 No.2, pp. 64, June 2018