



DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE E SCIENZE
MATEMATICHE

CORSO DI LAUREA TRIENNALE: INGEGNERIA MECCANICA

Riutilizzo di polveri metalliche in processi di additive
manufacturing: caratterizzazione della lega Ti6Al4V
tramite microscopia elettronica a scansione

TIPO TESI: sperimentale

Studente:
KAMALJEET KAMALJEET

Relatrice:
ELEONORA SANTECCHIA

Correlatore:
PROF. PAOLO MENGUCCI

ANNO ACCADEMICO 2019-2020

SOMMARIO

ELENCO DELLE TABELLE.....	4
ELENCO DELLE FIGURE	5
INTRODUZIONE E SCOPO DELLA TESI	7
CAPITOLO 1 ADDITIVE MANUFACTURING PER I METALLI – TECNOLOGIE E ASPETTI GENERALI.....	
1.1 Additive manufacturing	8
1.2 Le fasi di produzione tramite additive manufacturing.....	10
1.3 Principali tecnologie utilizzate in additive manufacturing.....	12
1.4 POWDER BED FUSION.....	13
1.4.1 Selective Laser Melting (SLM).....	14
CAPITOLO 2 POLVERI METALLICHE PER ADDITIVE MANUFACTURING	
2.1 Le polveri metalliche utilizzate per additive manufacturing	19
2.2 Il metodo di Atomizzazione per la produzione di polveri metalliche.....	20
2.2.1 Atomizzazione con ad l’acqua.....	21
2.2.2 Atomizzazione in gas.....	23
2.2.3 Atomizzazione Centrifuga.....	25
2.2.4 Atomizzazione al plasma.....	27
2.4 La produzione delle polveri metalliche pre-legate tramite metodi meccanici.....	28
CAPITOLO 3 TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE	30
3.1 Interazione materia e elettrone.....	30
3.2 la composizione di un microscopio elettronico.....	32
3.2.1 Il generatore degli elettroni.....	33
3.2.2 Le lenti magnetiche.....	34
3.2.3 I Rivelatori di elettrone.....	35
Capitolo 4 RISULTATI E DISCUSSIONE.....	
4.1 introduzione	37

4.2 La polvere utilizzata e le sue caratteristiche	39
4.3 Procedimento per la preparazione di campioni.....	40
4.3 Procedimento imagej e excel per calcolare le dimensioni delle particelle di polvere.....	41
CONCLUSIONI.....	46
BIBLIOGRAFIA.....	47

ELENCO DELLE TABELLE

Tabella 1.1 Riporta alcuni valori di SLM.....	18
Tabella 4.1, La composizione chimica della lega e le sue principali proprietà.....	33
Tab 4.2 Valori finali delle particelle.....	38

ELENCO DELLE FIGURE

Figura 1.1.....	9
Figura 1.2.....	9
Figura 1.3.....	10
Figura 1.4.....	11
Figura 1.5.....	12
Figura 1.6.....	14
Figura 1.7.....	16
Figura 2.1.....	20
Figura 2.2.....	21
Figura 2.3.....	22
Figura 2.4.....	22
Figura 2.5.....	23
Figura 2.6.....	24
Figura 2.7.....	25
Figura 2.8.....	26
Figura 2.9.....	27
Figura 2.10.....	28
Figura 2.11.....	29
Figura 2.12.....	29
Figura 3.1.....	30
Figura 3.2.....	31
Figura 3.3.....	32
Figura 3.4.....	34
Figura 3.5.....	35
Figura 3.6.....	36
Figura 3.7.....	36
Figura 3.8.....	36
Figura 4.1.....	38

Figura 4.2.....	40
Figura 4.3.....	41
Figura 4.4.....	42
Figura 4.5.....	42
Figura 4.6.....	43
Figura 4.7.....	44
Figura 4.8.....	44

INTRODUZIONE E SCOPO DELLA TESI

Negli ultimi decenni l'interesse per la tecnologia dell'additive manufacturing è cresciuto in modo esponenziale; il costante miglioramento tecnologico sta portando all'affermazione di tale tecnologia in numerosi campi, soprattutto in quei settori industriali dove si producono componenti ad alto valore aggiunto. Sebbene inizialmente sia stata sfruttata prevalentemente nell'ambito aerospaziale o biomedicale, recentemente anche il mondo automotive ha iniziato ad interessarsi alla tecnica di produzione additiva. Un problema di questa tecnologia è che le polveri metalliche utilizzate sono molto costose, perciò anche i pezzi prodotti con questa tecnologia sono molto costosi. Per abbassare i costi vivi, molte aziende si domandano se possibile riutilizzare le polveri metalliche. Essendo le informazioni disponibili in letteratura sui materiali sottoposti a processi additive limitate, è forte la necessità di svolgere studi volti a determinare il comportamento meccanico delle leghe per uso industriale prodotte mediante tecnologie additive.

In questa tesi è stata effettuata una caratterizzazione delle polveri utilizzate per la produzione di oggetti in lega titanio via additive manufacturing. Tale caratterizzazione è stata effettuata su tre diversi lotti, il primo lotto contenente solamente polvere vergine ovvero mai utilizzata durante il processo additivo di selective laser melting (SLM), il secondo lotto contenente polveri metalliche utilizzate 16 volte per il processo di additive manufacturing, mentre il terzo lotto conteneva polveri metalliche utilizzate 30 volte nel processo SLM.

Nei primi capitoli della tesi viene presentata una panoramica sulla tecnologia dell'additive manufacturing, concentrando poi l'attenzione sul processo SLM. Attraverso la raccolta delle informazioni presenti in letteratura, è stato chiarito il ruolo che hanno i parametri di processo della macchina e le caratteristiche di partenza delle polveri (soprattutto morfologia e distribuzione granulometrica) nell'influenzare le proprietà meccaniche dei componenti prodotti.

L'ultimo capitolo riporta i risultati sperimentali ottenuti e le conclusioni.

Capitolo 1

TITOLO DEL CAPITOLO: ADDITIVE MANUFACTURING

1.1 Introduzione

L'additive manufacturing è una tecnologia nuova tramite cui si possono produrre oggetti molto complessi; rispetto alle tradizionali tecnologie sottrattive questa tecnologia costruisce oggetti tramite l'aggiunta del materiale. Essa è una evoluzione dei metodi di prototipazione, velocizzando e ottimizzando un processo realizzato in modo quasi del tutto manuale (rapid prototyping). Attualmente questa tecnologia viene utilizzata per diversi scopi: 1) rapid prototyping, 2) rapid tooling, 3) rapid manufacturing.

1) Rapid prototyping: insieme di tecniche industriali volte alla realizzazione fisica del prototipo, in tempi relativamente brevi, a partire da una definizione matematica tridimensionale dell'oggetto (CAD). Prima dell'avvento di questa tecnologia la costruzione di prototipi era affidata ad artigiani o modellisti con aumento dei costi e dei tempi di realizzazione. Si tratta di un insieme di processi con l'obiettivo di ridurre sia i costi di realizzazione che i tempi di costruzione del prototipo stesso.

2) Rapid tooling: tecnica che consente, in tempi molto più rapidi, di realizzare attrezzature per la creazione di prototipi come alternativa allo stampaggio metallico.

3) Rapid manufacturing: si intende la produzione rapida di prodotti personalizzati per il cliente. Contrariamente a quello che avviene nel Rapid Prototyping, con il Rapid Manufacturing non viene realizzato alcun modello, bensì prodotti finali per l'utilizzo in condizioni reali. Alcuni esempi di oggetti prodotti in additive manufacturing sono riportati in Figura 1.1.

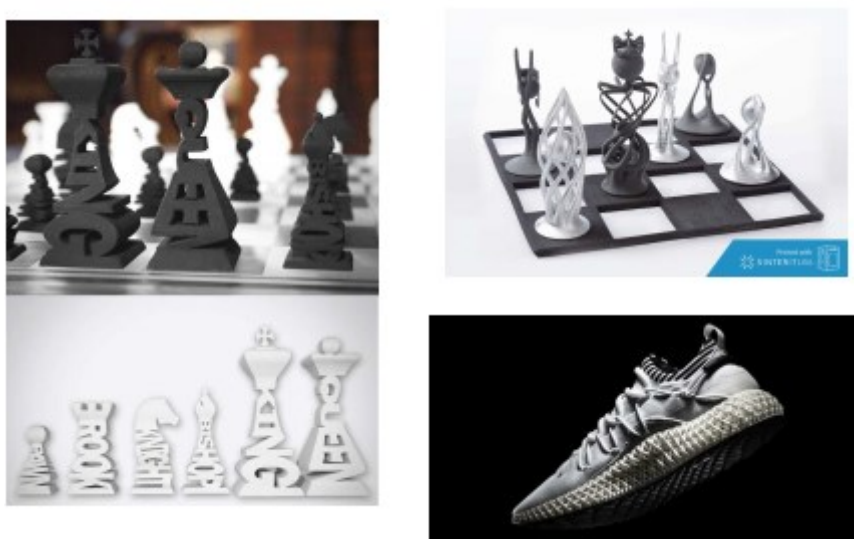


Fig 1.1 Oggetti stampati in 3D.

Uno dei principali vantaggi dell'additive manufacturing è la possibilità di realizzare, in un unico processo di stampa, oggetti che tradizionalmente sono realizzati in diversi componenti singoli, successivamente da assemblare oppure componenti non realizzabili con le tradizionali tecniche di lavorazione. Inoltre, si ha anche risparmio in termini di materiale rispetto alle tradizionali tecnologie sottrattive. Le tecniche di additive manufacturing tipicamente non vengono utilizzate per la produzione di pezzi in grande quantità perché ancora oggi queste tecnologie richiedono troppo tempo per la realizzazione di un componente.

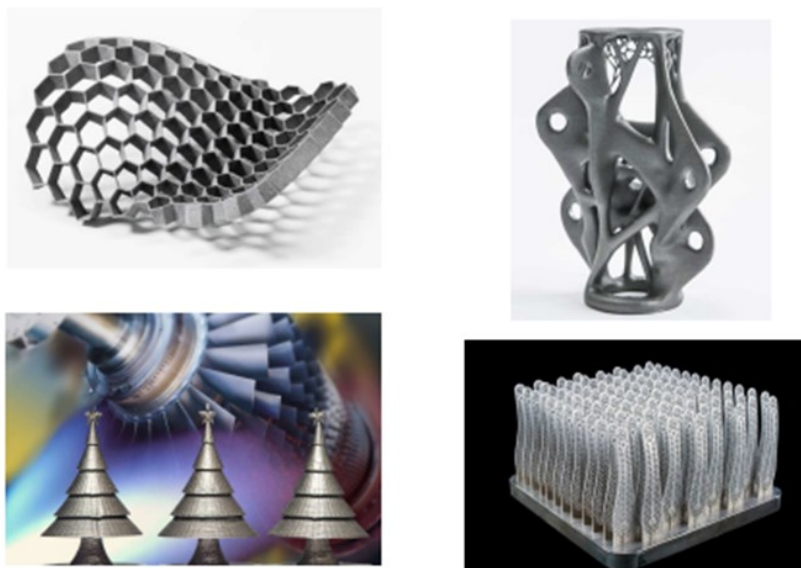


Fig 1.2 Oggetti complessi stampati in 3D.

1.2 Le fasi di produzione tramite additive manufacturing

1) CAD



Fig 1.3 Un joystick creato tramite CAD.

2) Conversione in STL e modifica dei file

La conversione di un modello CAD in un file STL (stereolitografia) è una fase delicata nel processo di produzione additiva che differisce in base alla tecnologia utilizzata. L' STL definisce la superficie di un oggetto costituita da triangoli (poligoni). Per convertire il modello 3D in file stampabile, occorre tener conto della dimensione fisica dell'oggetto, del numero di poligoni che lo costituiscono e della sua rigidità. Una volta generato il file, questo può essere importato in uno Slicer (piattaforma software open source) che lo convertirà in codice G (alias G-code). Il G-code è un linguaggio di programmazione di controllo numerico ed è molto utilizzato nella produzione assistita da calcolatore per controllare macchine utensili automatizzate, stampanti 3D comprese. Lo Slicer dà oltretutto la possibilità all'utilizzatore di personalizzare alcuni parametri, come la gestione dei supporti, lo spessore degli strati e l'orientamento dei pezzi sul piano di stampa. L'immagine sotto riporta il modello CAD di un joystick creato dopo la conversione in file STL.

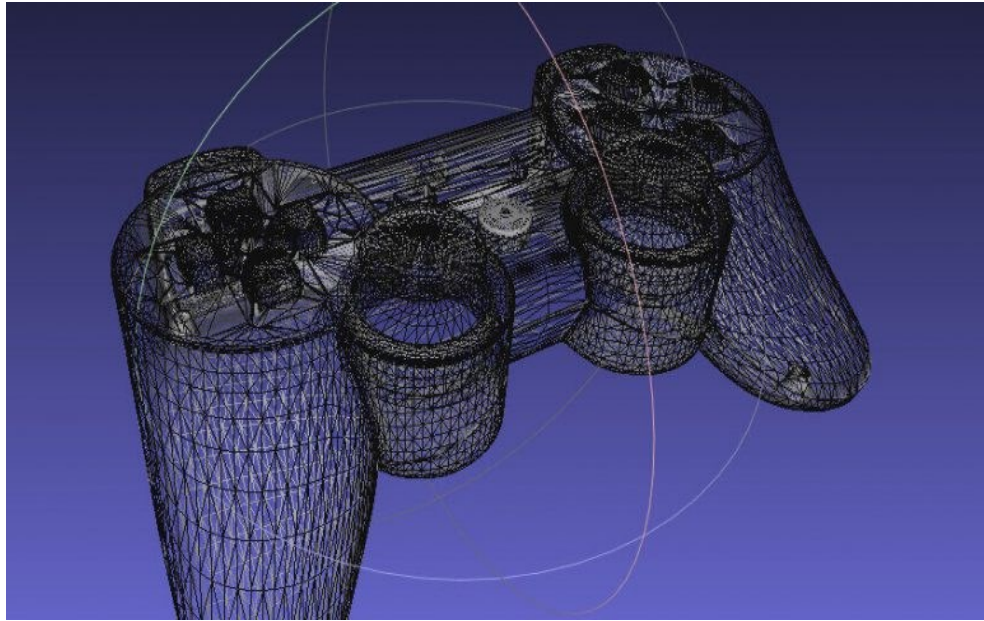


Fig 1.4 File STL di un joystick.

3) Stampa 3D

Questa fase consiste nello stampare il pezzo. La maggior parte delle stampanti non hanno bisogno di essere sorvegliate dopo aver lanciato la stampa. La macchina procederà con la produzione in totale autonomia e possibili problemi usciranno in caso di errori di software, deformazione del pezzo durante la stampa o interruzioni di corrente.

4) Rimozione dei supporti

Per alcune tecnologie di produzione additiva, la rimozione dei supporti è semplice quanto togliere rimuovere pezzo stampato dal piatto di stampa. Per altri metodi di stampa 3D professionali, come nel caso di materiali metallici, la rimozione dei supporti è un processo complesso che implica l'estrazione precisa della stampa quando è ancora incorporata nel materiale di costruzione o attaccata al piatto di produzione. Questo passaggio può essere svolto solamente da personale altamente qualificato e dotato di equipaggiamento di sicurezza.

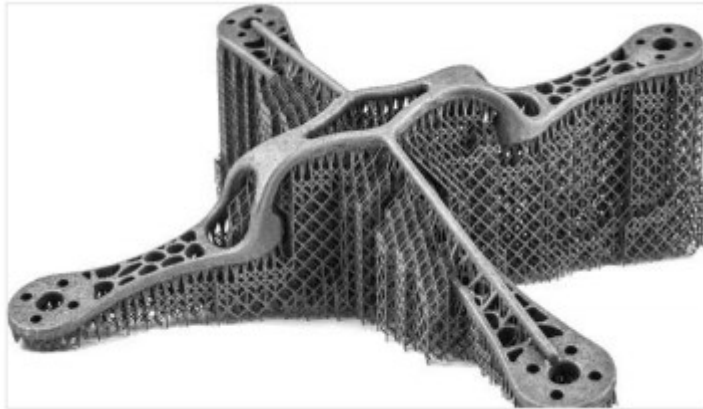


Fig 1.5 Pezzo creato tramite stampa 3D che senza supporti non sarebbe possibile da fabbricare.

1.3 Principali tecnologie utilizzate in additive manufacturing

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

- **POLVERI:** 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.
- **SOLIDI:** tecniche che prevedono l'incollaggio stratificato di fogli o l'estrusione di un materiale solido o semi solido.
- **LIQUIDI:** tecniche di fotopolimerizzazione tramite lampade UV o di stampaggio a getto. Il materiale subisce una reazione chimica creando legami tra molecole separate.

L'impiego di una specifica tecnologia è una scelta da effettuare in base ad una serie di parametri, quali:

- tipo di materiale
- resistenza meccanica del pezzo
- finitura superficiale desiderata del pezzo
- velocità di produzione
- investimento necessario
- costo finale

L'ASTM International (American Society for Testing and Materials), organismo di normalizzazione statunitense, suddivide le tecnologie di fabbricazione additiva nelle seguenti sette famiglie di processi:

- Vat Polymerization
- Material Extrusion
- Material Jetting
- Binder Jetting
- Powder Bed Fusion
- Directed Energy Deposition
- Sheet Lamination

Tra queste, quelle che utilizzano polveri metalliche come materiale di partenza sono Binder Jetting, Powder Bed Fusion e Directed Energy Deposition.

Nel lavoro svolto durante il tirocinio ed oggetto della presente tesi, sono state studiate polveri metalliche riutilizzate in processi di powder bed fusion.

1.4 POWDER BED FUSION

Con il termine “Powder Bed Fusion” (PBF) ci si riferisce ad un insieme di tecnologie in ambito AM in cui una sorgente di energia viene utilizzata per fondere in maniera selettiva alcune aree di un letto di polvere [1] in modo da realizzare, strato dopo strato, il componente desiderato.

La tecnologia PBF comprende diverse varianti:

- Direct Metal Laser Sintering (DMLS), in cui l’energia termica fornita da uno o più laser viene utilizzata per provocare la sinterizzazione, ovvero la fusione della sola parte periferica delle particelle di polvere metallica costituenti il letto. In tal modo queste ultime si legano insieme, dando vita alla formazione dello strato desiderato. Vale la pena puntualizzare che questa tecnologia, inizialmente brevettata da EOS, attualmente prevede la fusione completa delle particelle.
- Selective Laser Melting (SLM), sviluppatasi dall’evoluzione della tecnologia DMSL. Questa variante consiste nell’impiego di uno o più laser in grado di emettere un fascio ad alta densità energetica. La potenza di quest’ultimo è tale da provocare la completa fusione delle particelle metalliche distribuite sul substrato che, in questo modo, hanno la possibilità di legarsi tra loro minimizzando la presenza di porosità.

- Electron Beam Melting (EBM), simile alla SLM ma si distingue da essa in quanto, come sorgente energetica, viene utilizzato un fascio di elettroni emessi da un filamento di tungsteno riscaldato [2].

Tra le diverse tecniche di PBF, l'attenzione verrà focalizzata sulla tecnologia SLM, di cui verranno descritte le principali caratteristiche e le maggiori problematiche ad essa associate.

1.4.1 Selective Laser Melting (SLM)

La tecnologia SLM, oggetto dei successivi studi sperimentali, implica l'utilizzo di un macchinario comprendente generalmente un laser, un sistema di movimentazione e focalizzazione del fascio, una piastra di supporto e un sistema per lo stoccaggio e la distribuzione della polvere metallica.

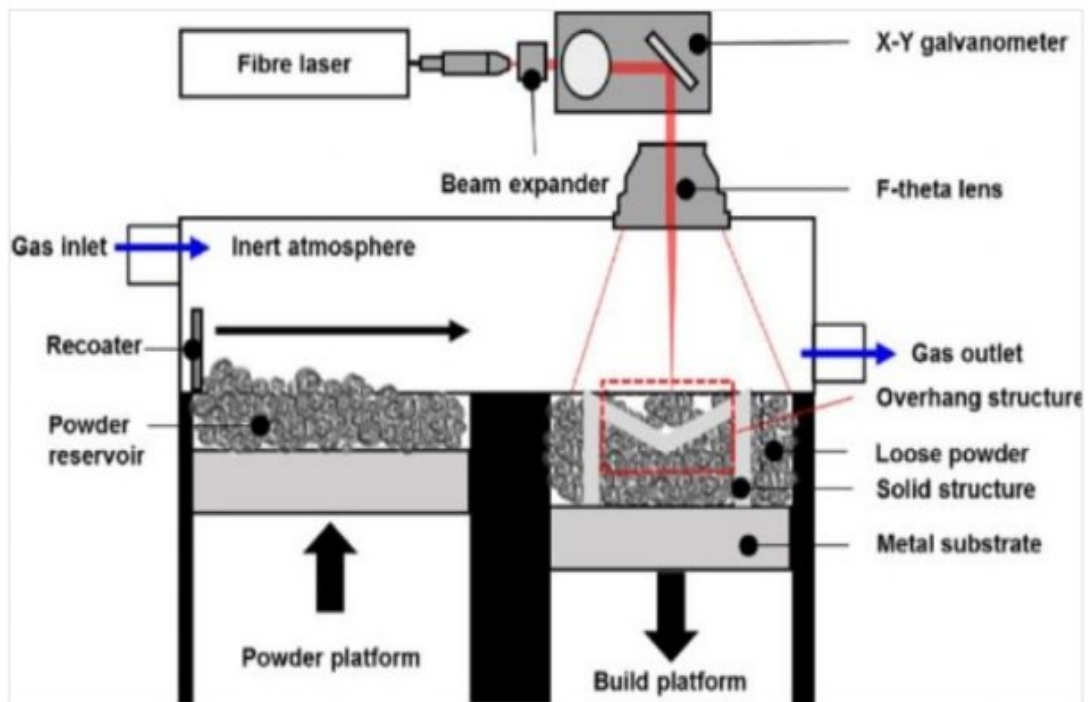


Fig 1.6 Schema di una macchina SLM.

Come mostrato in Fig 1.6, il processo avviene in una camera chiusa nella quale la concentrazione di ossigeno viene costantemente monitorata, al fine di limitare i fenomeni ossidativi ai danni della polvere metallica e fornire una protezione al bagno di metallo fuso. Per tale motivo, a monte del processo di stampa, un gas inerte, tipicamente azoto o argon, viene insufflato all'interno della camera per mantenere il

quantitativo di ossigeno al di sotto del valore desiderato (tipicamente 500 ppm). Tale camera è suddivisa in due zone: una “building chamber” (camera di costruzione) in cui avviene l’effettiva costruzione del pezzo, e una “powder chamber” che, come suggerito dal nome, contiene la polvere metallica. Nella parte sottostante di ciascuna camera è presente un pistone che fa in modo che ciascuna di esse possa muoversi in direzione ascendente o discendente. La tecnica SLM implica un processo ciclico in cui, ad ogni ciclo, è possibile distinguere due fasi [3]. Nella prima fase, parte della polvere contenuta nella “powder chamber” viene prelevata da un “recoater” che la distribuisce in maniera uniforme all’interno della “building chamber”. È importante dosare in maniera opportuna il quantitativo di polvere depositata, in quanto quest’ultima deve essere sufficiente per coprire in maniera completa il substrato ma, contemporaneamente, non essere eccessiva in modo da evitare inutili sprechi di materiale. Nella seconda fase, entra in gioco la sorgente di energia che, in base alle caratteristiche della sezione trasversale del pezzo in costruzione ricavate dal modello tridimensionale in CAD e alla particolare strategia di scanning, scansiona la superficie di polvere metallica attraverso un gioco di specchi. Quest’ultima viene, così, portata a fusione solamente in quelle aree che andranno a costituire il prodotto finito. Una volta terminata la costruzione dello strato bidimensionale, la “powder chamber” è soggetta a un movimento ascendente e la “building chamber” a un movimento discendente, il cui cammino corrisponde allo spessore dello strato desiderato (solitamente nel range 20-100 μm). A questo punto, sarà possibile ripetere il ciclo per la realizzazione di un nuovo strato, fino alla costruzione completa del pezzo.

Un importante accorgimento che deve essere tenuto in considerazione è quello di evitare la presenza di superfici del componente perpendicolari alla direzione di movimentazione del recoater, al fine di evitare eventuali impatti che andrebbero a provocare un danneggiamento del pezzo.

È importante specificare che il laser utilizzato possiede una potenza tale da provocare la fusione completa di uno strato di materiale metallico avente spessore maggiore di quello dello strato di polvere metallica depositata sul substrato. Ciò significa che una porzione di substrato, precedentemente solidificata, viene rifusa, permettendo l’aggregazione tra strati successivi e la realizzazione di pezzi caratterizzati da una densità prossima al 100%, come viene mostrato nella Fig 1.7.

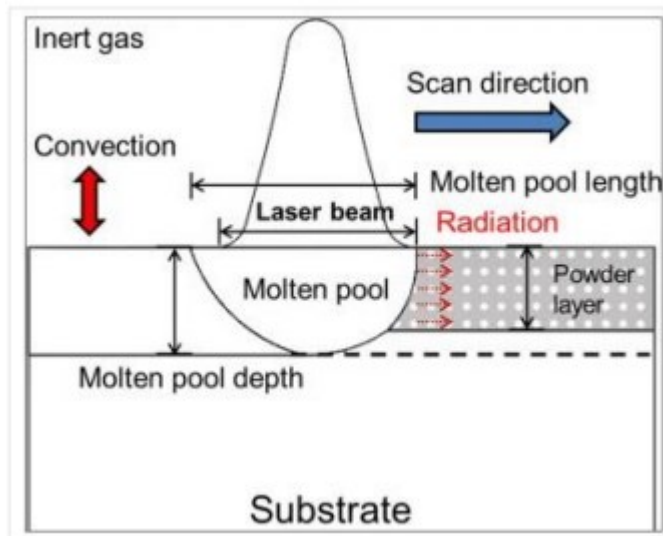


Fig 1.7 Schema di come avviene la fusione.

Una volta terminata la stampa, il componente costruito deve essere separato sia dalle strutture di supporto utilizzate che dalla polvere non sottoposta a fusione e può essere soggetto ad eventuali post trattamenti per ottenere un miglioramento delle proprietà meccaniche e/o della finitura superficiale. Al fine di ottimizzare il costo legato ai materiali, è infine possibile filtrare la polvere in eccesso, in modo che essa possa successivamente essere riutilizzata per la fabbricazione di nuovi oggetti. Di frequente, prima di rimuovere il componente dalla macchina, è buona norma attendere un periodo di raffreddamento in quanto, se quest'ultimo e la polvere circostante ancora caldi fossero improvvisamente esposti all'atmosfera, potrebbero ossidarsi a causa della presenza di ossigeno. In questo modo, il pezzo potrebbe deformarsi irreversibilmente e la polvere in eccesso potrebbe non essere più riutilizzabile. Grazie al rapido sviluppo della tecnologia SLM, oggi è possibile realizzare componenti usufruendo di una vasta gamma di materiali metallici quali leghe di alluminio, leghe di titanio, cobalto-cromo, Inconel e acciaio inossidabile [2].

Nell'ambito della SLM i principali parametri in grado di influenzare le proprietà del prodotto finito possono essere classificati in quattro principali categorie [4]:

- Parametri legati al laser: tipologia, potenza, diametro del fascio, durata e frequenza dell'impulso.
- Parametri legati al processo di scansione: velocità, distanza di hatch, strategia di scansione.

- Parametri legati alla polvere: dimensione, forma e distribuzione delle particelle, densità e spessore del letto, proprietà del materiale.
- Parametri legati alla camera di costruzione: temperatura di alimentazione della polvere, temperatura del letto, flusso del gas inerte.

È evidente come tali parametri siano strettamente connessi tra loro. Ad esempio, la potenza del laser necessaria all'ottenimento della completa fusione della polvere dipende dalla temperatura del letto, dalla temperatura di fusione della polvere metallica, dalle caratteristiche della polvere, dallo spessore dello strato, ma anche dalla velocità di scansione. Quest'ultimo, in particolare, è un parametro particolarmente critico: al fine di ottenere un incremento della produttività del processo manifatturiero, è necessario aumentare la velocità di scansione. Tuttavia, se la velocità di scansione è eccessivamente elevata il quantitativo di energia trasferita dal laser alla polvere diviene insufficiente e ciò provoca la formazione di una maggiore porosità. D'altro canto, se la velocità di scansione è troppo bassa, il quantitativo di energia trasferita alla polvere potrebbe aumentare troppo, provocando l'evaporazione di parte della polvere e la conseguente diminuzione della densità del pezzo. Di norma è necessario, quindi, condurre numerose sperimentazioni per ottimizzare tali parametri, con lo scopo di produrre componenti dalle ottime proprietà meccaniche, con una buona accuratezza dimensionale e finitura superficiale, nel minor tempo possibile.

In Tabella 1.1, sono mostrati i valori tipicamente assunti dai principali parametri di processo nel caso della SLM. Come si evince da essa, il volume della camera a disposizione per la costruzione del pezzo è limitato e ciò consente solamente la costruzione di componenti di piccole dimensioni. Inoltre, il tempo necessario alla costruzione del pezzo è piuttosto elevato. Bisogna, tuttavia, sottolineare che mediante la tecnica SLM è possibile realizzare oggetti contraddistinti da una elevata complessità e finitura superficiale caratteristica che provocano una riduzione dei costi legati ai post trattamenti a cui i prodotti devono essere sottoposti.

Sorgente termica	Laser con potenza da 200 a 1000 W
Gas di flussaggio	Argon o Azoto
Metodo per il preriscaldamento della polvere	Riscaldamento della piastra
Temperatura di preriscaldamento piastra [°C]	100 - 200
Massimo volume di costruzione [mm]	500 x 350 x 300
Massima velocità di costruzione [cm³/hr]	20 - 35
Spessore dello strato [μm]	20 - 100
Dimensione della pozza fusa [mm]	0.1 - 0.5
Finitura superficiale [Ra]	4 - 11
Tolleranza geometrica [mm]	±0.05 - 0.1
Accuratezza [μm]	40 - 200

Tab 1.1 Parametri tipici utilizzati durante il processo di SLM.

Capitolo 2

POLVERI METALLICHE PER ADDITIVE MANUFACTURING

2.1 Introduzione

Alcune tecnologie di additive manufacturing, come la powder bed fusion (PBF) e la directed energy deposition (DED), utilizzano polveri metalliche come materiali di base per la costruzione di componenti metallici. Le polveri che in questione sono fini e consentono di realizzare strati molto sottili (fino a circa 20 μm per la PBF) rendendo possibile la fabbricazione di oggetti con geometrie anche molto complesse. La possibilità di includere reticoli e canali interni e di aggiungere il materiale solo dove richiesto, consente di ridurre l'utilizzo di materiale, aumentare la funzionalità dei pezzi, consolidare componenti multipli e fabbricare geometrie altrimenti impossibili con altre tecnologie. I sistemi di fusione a letto di polvere (PBF) nel caso di polvere metallica prevedono l'impiego di particelle con dimensioni comprese fra 15 e 45 micron. I materiali metallici più utilizzati in questo caso sono titanio e sue leghe (in particolare Ti6Al4V), superleghe di nichel come Inconel 625 e 718, leghe di cobalto-cromo, acciai inossidabili e leghe di alluminio (es. AlSi10Mg). La qualità delle polveri è fortemente influenzata da caratteristiche quali sfericità delle particelle, assenza di satelliti (piccole particelle al di sotto della dimensione minima, attaccate a quelle più grandi), rugosità superficiale, densità apparente (porosità interne), dimensioni e distribuzione granulometrica. Inoltre, le proprietà delle polveri influenzano anche l'efficacia del processo SLM rispetto ad altri fattori quali la presenza di ossidi o la corretta impostazione dei parametri di processo; è stato riscontrato che alcune caratteristiche delle polveri influenzano in maniera importante la densità dei pezzi ottenuti tramite additive manufacturing.

L'immagine in Figura 2.1 mostra le dimensioni della polvere confrontate con quelle di altri oggetti.



Fig 2.1 Confronto tra le dimensioni delle particelle metalliche per PBF e quelle tipiche di altri oggetti.

2.2 Il metodo di Atomizzazione per la produzione di polveri metalliche

L'atomizzazione è il processo di produzione di polveri metalliche più usato e permette di produrre polveri delle più diverse composizioni, anche in condizioni al di fuori dell'equilibrio termodinamico. L'atomizzazione è il metodo più versatile per produrre polveri metalliche e consiste nel rompere la continuità di un liquido in modo da formare delle goccioline. Tali goccioline solidificano immediatamente e vanno a formare le particelle di polvere, che normalmente presentano un diametro inferiore a 150 μm . Il processo di atomizzazione comprende un'ampia serie di tecnologie utilizzate sia a livello industriale che sperimentale, tra cui le più importanti sono l'atomizzazione a gas o ad acqua (che da sole rappresentano il 95% degli impianti di atomizzazione a livello mondiale), l'atomizzazione centrifuga e l'atomizzazione al plasma.

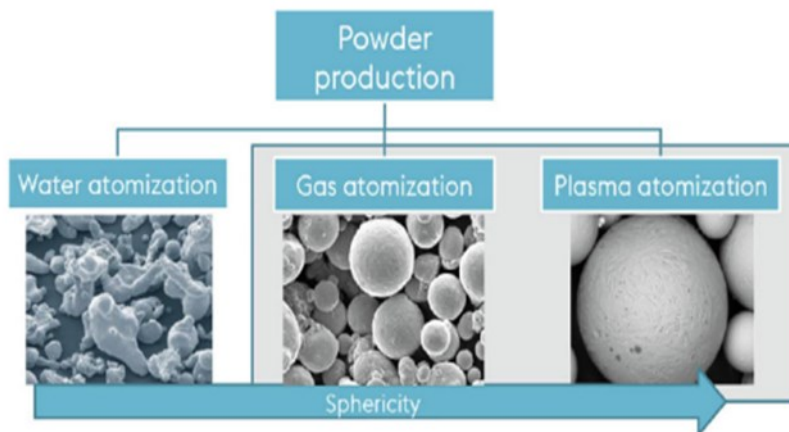


Fig 2.2 Schema di come cambia la sfericità al cambiare del processo di atomizzazione.

2.2.1 Atomizzazione ad acqua

Si tratta di uno dei metodi di atomizzazione più usati e si può applicare a tutti i materiali che non reagiscono violentemente con l'acqua, purché possano essere fusi e versati agevolmente. Si è visto che metalli con temperature di fusione inferiori ai 500 °C tendono a formare polveri molto irregolari a causa del raffreddamento troppo rapido e questo è spesso un fenomeno indesiderato (per la tecnologia additiva di powder bed fusion si prediligono polveri sferiche). In generale l'atomizzazione in acqua è molto più economica rispetto agli altri metodi di atomizzazione grazie al basso costo del mezzo (l'acqua) e alla bassa quantità di energia necessaria consumata per portare l'acqua ad alta pressione. I principali svantaggi, invece, sono la formazione di impurità, soprattutto ossidi, e la forma troppo irregolare delle polveri ottenute (Figura 2.2).

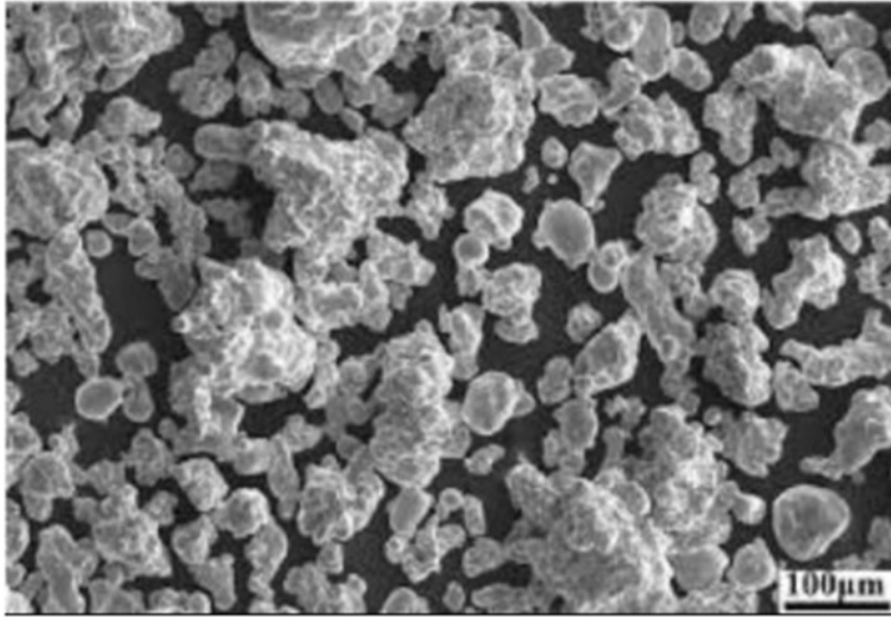


Fig 2.3 Polvere di ferro atomizzata ad acqua.

Il sistema di atomizzazione in acqua è composto da: sistemi contenenti il metallo liquido, camera di atomizzazione, sistema di pompaggio e riciclaggio dell'acqua e attrezzatura per la disidratazione e l'asciugatura delle polveri, come schematizzato in Figura 2.3.

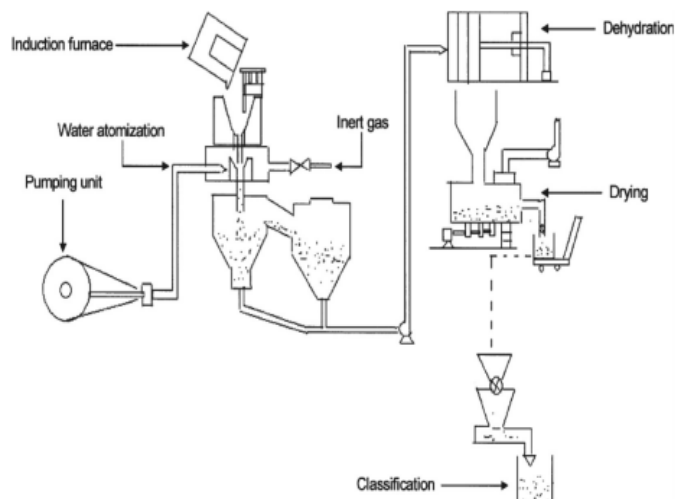


Fig 2.4 Sistema di atomizzazione ad acqua.

Il metallo fuso viene versato in una paniera in modo da fornire un flusso costante di materiale all'ugello posto alla base della paniera stessa. Tramite l'ugello è possibile regolare la forma e la dimensione del flusso di metallo e dirigerlo attraverso un sistema di ugelli di atomizzazione che disgregano il flusso stesso in tante goccioline per mezzo di getti d'acqua ad alta velocità. Successivamente viene rimossa l'acqua dalle polveri in sospensione; queste vengono poi inviate all'unità di essiccazione per rimuovere l'umidità ed essere raccolte per lo stoccaggio finale.

2.2.2 Atomizzazione a gas

L'atomizzazione a gas è il processo con cui la continuità del flusso di metallo liquido viene interrotto da un gas ad alta velocità come aria, azoto, argon o elio; generalmente si preferisce ricorrere a gas inerti piuttosto che all'aria per evitare fenomeni di ossidazione e/o contaminazione del metallo. L'atomizzazione avviene per trasferimento di energia cinetica dal mezzo di atomizzazione al metallo. L'atomizzazione in gas funziona in modo molto simile a quella in acqua e quindi anche l'impianto è strutturato allo stesso modo (Fig. 2.5): il metallo fuso viene colato dall'alto direttamente dentro la camera di atomizzazione, dove viene atomizzato da getti di gas ad alta pressione.

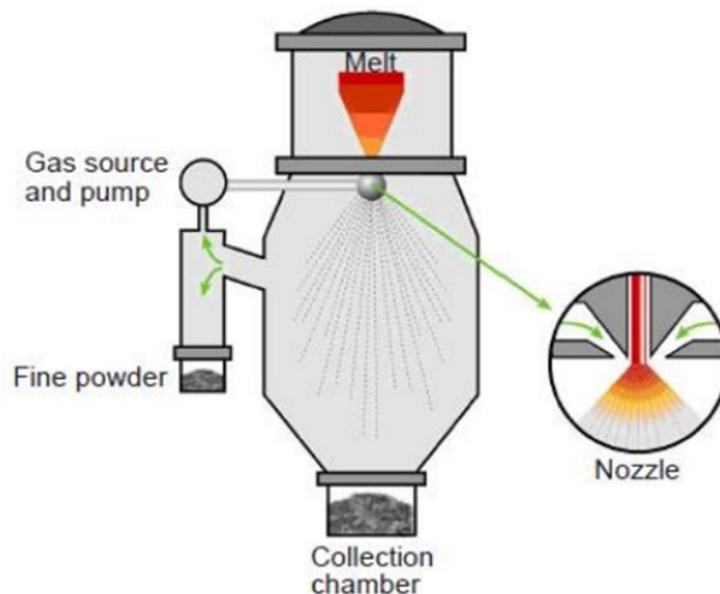


Fig 2.5 Schema di un atomizzatore a gas.

A causa della minore capacità termica del gas rispetto all'acqua, le goccioline di metallo hanno un tempo di solidificazione maggiore che si traduce in particelle di polvere più sferiche di quelle che si ottengono con l'atomizzazione in acqua. Idealmente queste polveri dovrebbero essere lisce e sferiche, ma specialmente quando si producono polveri molto fini, si assiste alla presenza di "satelliti", cioè particelle molto piccole attaccate alla superficie di quelle più grandi, come mostra la Fig. 2.6. Si ritiene che ciò sia causato dalla circolazione del gas all'interno della camera di atomizzazione e che questo sollevi le particelle più fini fino a farle scontrare con quelle più grandi, ancora parzialmente fuse.

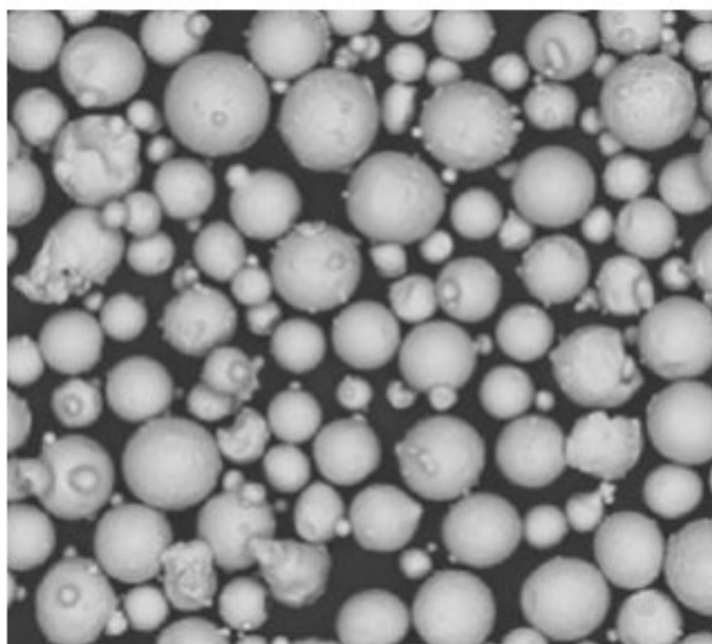


Fig 2.6 Polveri metalliche ottenute tramite processo di atomizzazione a gas.

Gli attuali processi di atomizzazione in gas sono ottimizzati in modo tale da limitare fenomeni di ossidazione durante la produzione delle polveri, per cui la quantità di ossigeno al loro interno solitamente non supera i valori già presenti nel metallo liquido prima dell'atomizzazione. Tuttavia, specialmente nel caso dell'argon, le polveri possono contenere piccole quantità del gas di nebulizzazione all'interno di singole particelle e questo determina la formazione di microporosità. Probabilmente questo fenomeno è dovuto ad un intrappolamento meccanico che si verifica quando le particelle si scontrano durante l'atomizzazione. Nel caso degli acciai rapidi è stato possibile eliminare la porosità utilizzando, al posto dell'atmosfera di argon, inerte e insolubile, un'atmosfera di azoto,

reattivo e solubile, che semplicemente rimane incorporato sotto forma di carburi [18]. Nelle polveri prodotte tramite atomizzazione in gas si possono trovare spesso delle contaminazioni costituite da materiale refrattario proveniente dai crogioli ceramici e dagli ugelli atomizzatori. Una soluzione a questo problema consiste nel ricorrere al processo EIGA (Electrode Induction-melting Gas Atomisation), una variante dell'atomizzazione in gas in cui il metallo viene immesso nell'atomizzatore sotto forma di bacchette che vengono fuse da una bobina ad induzione poco prima di entrare nella camera di atomizzazione. Questa applicazione è usata soprattutto per produrre polveri di leghe reattive, come Ti-6Al-4V, minimizzando il rischio di contaminazioni dovute all'esposizione del titanio fuso ai crogioli e all'atmosfera, come si può vedere nello schema di (Fig 2.7) [5,6].

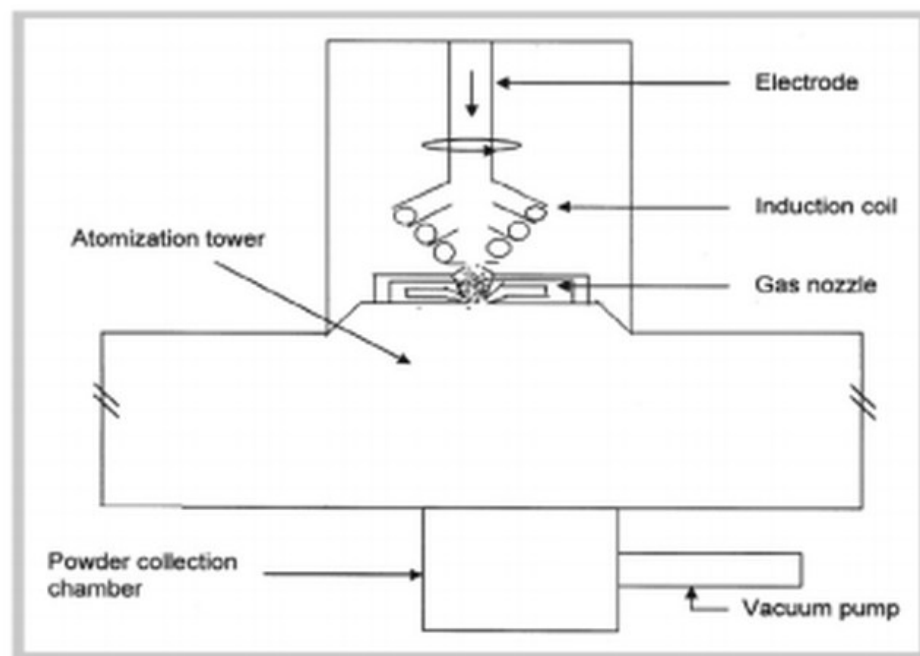


Fig 2.7 Schema della macchina EIGA.

2.2.3 Atomizzazione Centrifuga

Nell'atomizzazione centrifuga, la forza centrifuga rompe il liquido e getta via il metallo fuso come uno spruzzo di goccioline che poi solidificano sotto forma di particelle di polvere. In generale, i metodi di atomizzazione centrifuga sono molto più efficienti dal punto di vista energetico rispetto all'atomizzazione in gas e acqua, dove solo circa l'1% dell'energia del getto viene utilizzato nella disintegrazione del flusso di metallo, mentre

il resto viene impiegato per accelerare il mezzo di atomizzazione. Al contrario, l'energia utilizzata con i metodi centrifughi è più bassa poiché tutto il lavoro rotazionale viene utilizzato solo per accelerare direttamente le goccioline di metallo. Inoltre, l'atomizzazione centrifuga generalmente porta ad una distribuzione molto più ristretta nelle dimensioni delle particelle rispetto all'atomizzazione in gas.

Le principali tipologie di tecniche per l'atomizzazione centrifuga sono rappresentate in Fig. 2.8 e sono:

1) - "Spinning Disk", in cui un disco di diametro da 40 a 100 mm ruota a velocità comprese tra 30.000 a 60.000 rpm ed è in grado di produrre da 50 a 100 kg/h di polvere. L'impianto viene riempito con gas inerte e può raggiungere un diametro di circa 2-3 m. Le polveri prodotte contengono una certa quantità di polveri ultrafini indesiderate, in quanto tendono a formare satelliti attorno alle polveri più grandi. -

2)"Spinning Cup", molto simile al precedente, presenta un recipiente rotante di diametro da 100 a 200 mm, funziona a velocità moderatamente elevate da 3.000 a 10.000 rpm e permette una produttività molto elevata. Richiede un impianto di grandi dimensioni, quindi per ammortizzare i costi è necessaria una produzione di migliaia di tonnellate.

3) "Rotating Electrode Process", in questo caso il metallo da fondere si trova allo stato solido ed è posto in rotazione a circa 15.000 rpm; viene poi colpito da un arco elettrico o da una torcia al plasma e questo lo porta a fusione. Il materiale fuso viene proiettato verso l'esterno in forma di goccioline che solidificano prima di toccare le pareti della camera di atomizzazione. Le polveri così ottenute sono molto pure, con dimensioni massime fino a 100 μm , con un elevato grado di sfericità (Fig. 2.9). Questa tecnologia è molto costosa ed è adatta a produzioni di piccoli volumi.

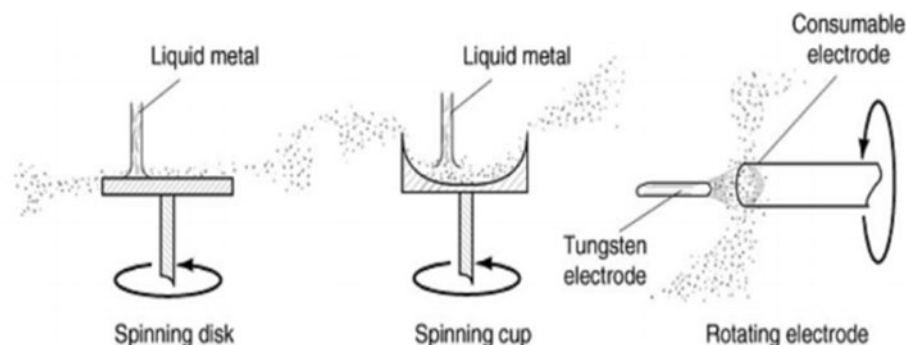


Fig 2.8 Schema di tre processi di atomizzazione centrifuga.

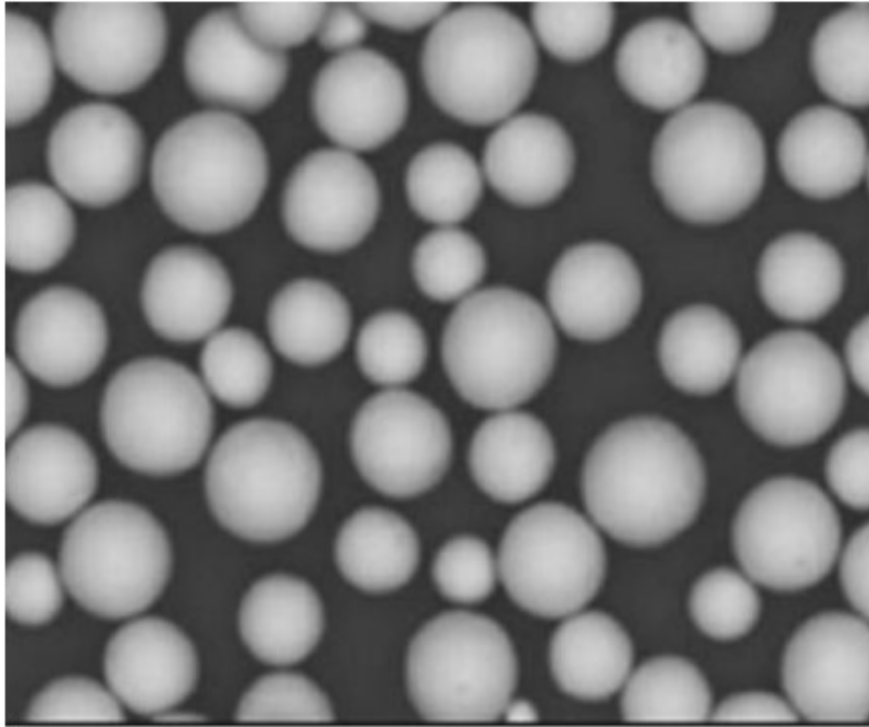


Fig 2.9 Immagine delle polveri ottenute tramite processo centrifugo.

2.2.4 Atomizzazione al plasma

Si tratta di un processo relativamente nuovo, sviluppato per la produzione di polveri ad elevata purezza di metalli reattivi e leghe con alto punto di fusione, come ad esempio titanio, zirconio e tantalio. L'atomizzazione al plasma consente di produrre particelle fini con forma altamente sferica e basso contenuto di ossigeno. Il materiale che deve essere atomizzato può essere introdotto sotto forma di filo o di bacchetta, nel caso si utilizzi un processo RF-PA (Radio Frequency Plasma Atomisation), oppure può essere introdotto sotto forma di polveri nel caso si ricorra al processo RF-PS (Radio Frequency Plasma Spheroidisation). I processi sono molto simili e sono rappresentati schematicamente in Fig. 2.10, nella quale si mostra anche un'immagine delle polveri che è possibile ottenere [7]:

L'RF-PA viene alimentato coassialmente all'interno della torcia di plasma ad induzione dove l'estremità del materiale viene esposta al plasma fino ad arrivare a fusione; i gas caldi del plasma atomizzano il filo non appena questo arriva all'ugello supersonico installato all'estremità dell'uscita della torcia.

L'RF-PS sfrutta invece il calore del plasma per portare le polveri (solitamente di bassa qualità, riciclate o prodotte con qualche altro processo meno raffinato) fino al punto di

fusione in modo che la tensione superficiale della fase liquida consenta ad ogni particella di assumere una forma perfettamente sferica. L' RF-PS permette di ottenere la maggiore resa tra tutti i processi di produzione delle polveri (superiore al 90%). Il cuore della tecnologia al plasma è la torcia, in grado di raggiungere temperature superiori ai 10.000 °C [7]. Essendo un processo che non utilizza elettrodi, non ci sono parti soggette ad erosione e questo previene l'insorgere di problemi associati alla contaminazione delle polveri. Questa tecnologia permette di produrre polveri pre-legate e pure in continuo e rende è possibile operare con una vasta gamma di gas e a varie pressioni operative, creando così un'atmosfera inerte, riducente o ossidante a seconda delle necessità. La dimensione delle particelle ottenute con questo processo varia fino ad un massimo di 200 µm ed è possibile utilizzare materiali molto diversi come leghe di acciaio inossidabile, leghe di titanio, leghe di alluminio e superleghe di nichel [7,8].

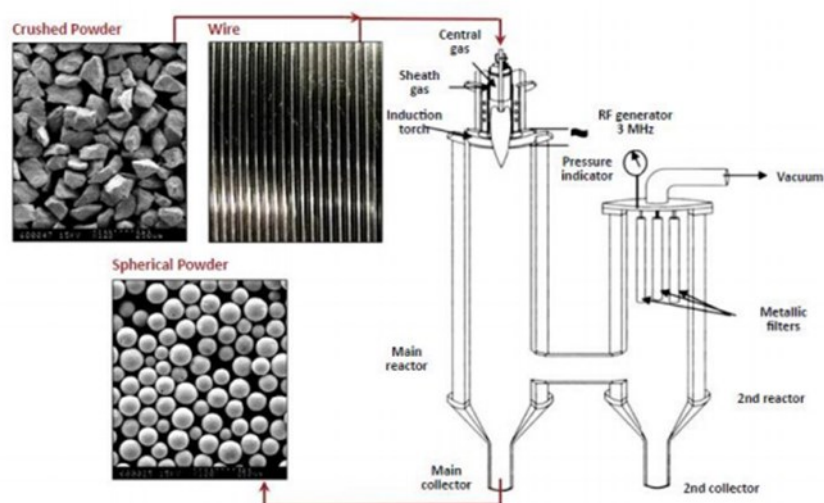


Fig 2.10 Schema di una macchina atomizzazione a plasma.

2.3 La produzione delle polveri metalliche pre-legate tramite metodi meccanici

La macinazione è utilizzata sia per miscelare metalli duri e fragili, sia per modificare la forma delle particelle di quelli duttili.

La tecnologia più diffusa è quella del ball milling (Figura 2.11). Gli elementi macinanti vengono sollevati e fatti ricadere sulla polvere tramite il movimento rotatorio di un sistema rotante.

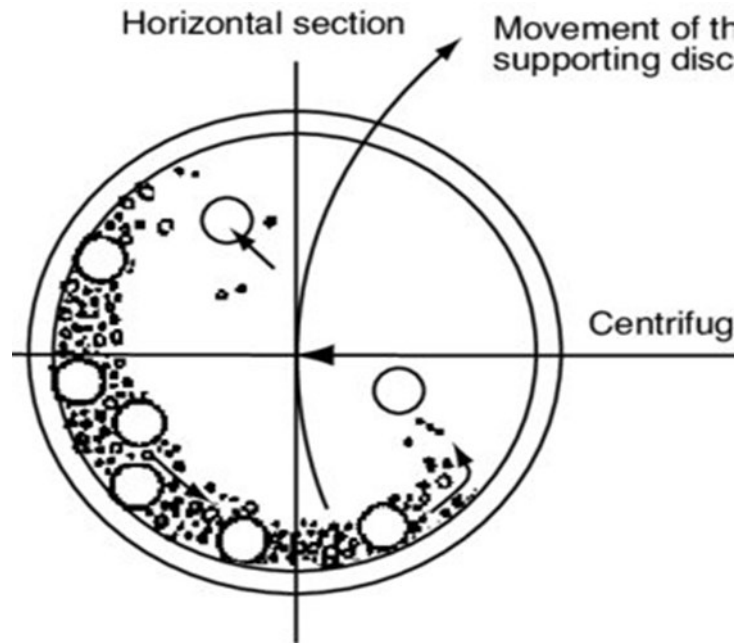


Fig 2.11 Schema di una macchina di macinazione (ball milling).

Nella tecnologia di attrition milling (Fig 2.12) invece, l'azione delle braccia orizzontali fa muovere le sfere macinanti e le fa interagire con le polveri. Per materiali duri (ceramici, carburi, ecc.) è più efficiente del mulino a palle, che non è però adatto per output elevati (>200 Kg/giorno).

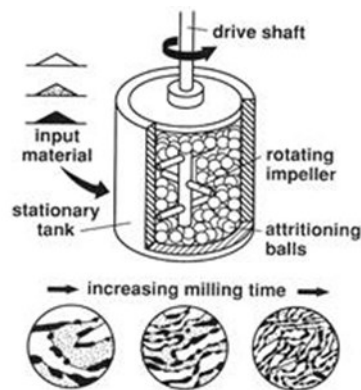


Fig 2.12 Schema di macchina da macinazione (attrition milling).

Capitolo 3

TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE

3.1 Interazione elettrone-materia

Le tecniche caratterizzazione sono diverse e tra di esse quelle di maggiore interesse per noi sono il microscopio ottico, il microscopio elettronico a scansione (SEM) ed il microscopio elettronico a trasmissione (TEM). Nel caso della presente tesi, per caratterizzare il materiale è stato utilizzato il microscopio elettronico a scansione “SEM”, acronimo dall’inglese Scanning Electron Microscope. Contrariamente al microscopio ottico questo microscopio non sfrutta la luce come sorgente di radiazioni ma vi è una sorgente elettronica. Per capire il funzionamento del SEM prima di tutto bisogna capire come avviene l’interazione elettrone e la materia.

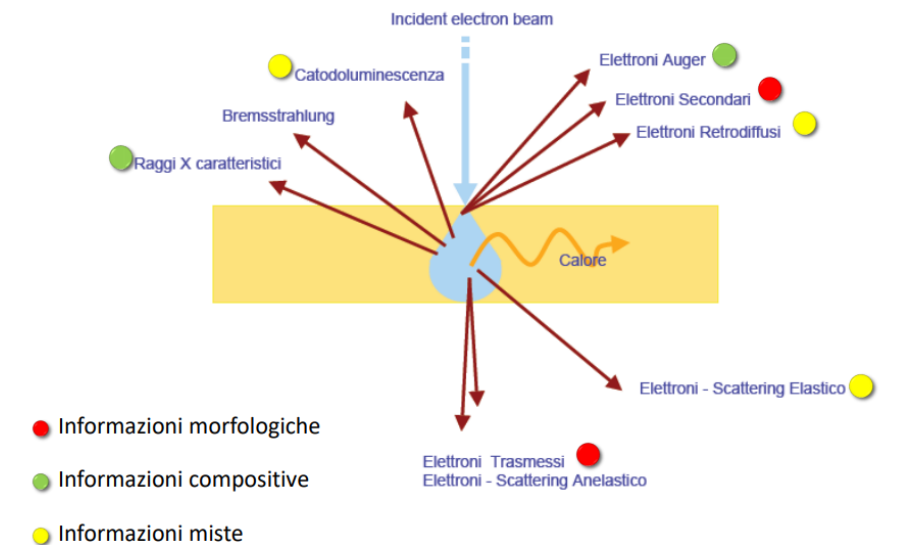


Fig 3.1 Interazione elettrone-materia.

Fig. 3.1 riporta il comportamento del fascio elettronico quando viene in contatto con il materiale da analizzare. Il volume di interazione tra elettrone e materia dipende soprattutto dalla tensione di accelerazione del fascio elettronico. E’ possibile notare dalla Fig. 3.1 che, quando un fascio di elettroni viene in contatto con il materiale da analizzare,

da questo vengono emessi diversi segnali, sia elettroni che fotoni X. Gli elettroni riemessi dalla superficie del campione in esame possono essere di due tipologie: elettroni secondari ed elettroni retrodiffusi. Nel microscopio SEM per analizzare il materiale vengono utilizzati soprattutto gli elettroni secondari.

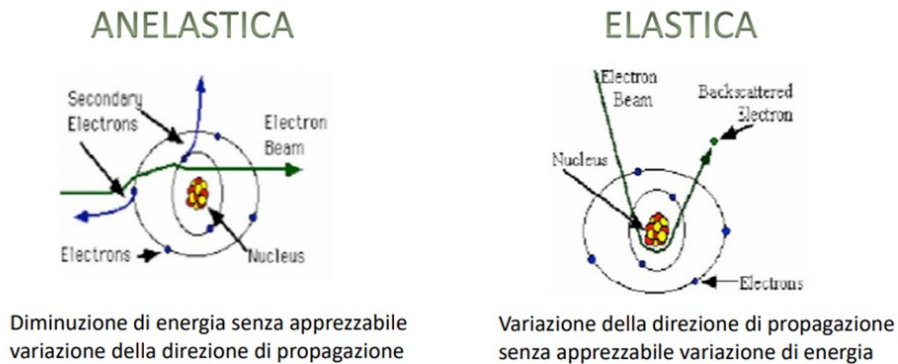


Fig 3.2. Generazione di elettroni secondari e di elettroni retrodiffusi.

La Fig 3.2 riporta come avviene la generazione di elettroni secondari e di elettroni retrodiffusi durante l'interazione tra il fascio di elettroni ed il campione. Gli elettroni retrodiffusi (backscattered electrons, BSE) sono elettroni del fascio che, a seguito di collisioni elastiche con gli atomi del materiale, subiscono una variazione della loro direzione di propagazione senza apprezzabile variazione di energia (vengono riemessi all'indietro, da qui il loro nome). Gli elettroni retrodiffusi risultano da collisioni elastiche tra elettroni e atomi, collisioni che inducono cambiamenti di traiettoria degli elettroni. Gli atomi grandi diffondono di più gli elettroni retrodiffusi rispetto agli atomi piccoli e pertanto producono un segnale maggiore. Il numero di elettroni retrodiffusi che colpisce il detector è proporzionale al loro numero atomico Z . Questa dipendenza del numero di BSE dal numero atomico consente di generare immagini del campione che contengono anche informazioni sulla sua composizione chimica. Contrariamente, gli elettroni secondari sono generati dalla superficie o dalle zone del campione vicine alla superficie. Risultano da interazioni anelastiche tra il fascio primario di elettroni e il campione, ed hanno una energia inferiore rispetto agli elettroni retrodiffusi. Gli elettroni secondari sono molto utili per l'analisi topografica della superficie del campione.

3.2 La struttura di un microscopio elettronico

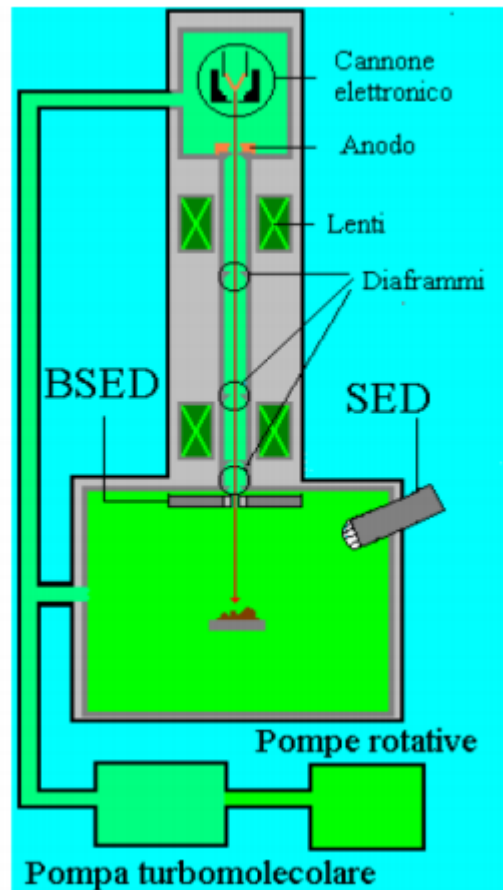


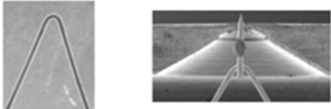
Fig. 3.3 Schema semplificato di un microscopio a scansione.

Prima di tutto nel microscopio a scansione deve essere creato il vuoto in modo tale che gli elettroni del fascio riescano raggiungere il campione da analizzare; infatti, gli elettroni alla pressione atmosferica riescono percorrere solo pochi millimetri, ovvero hanno un libero cammino medio molto limitato. Il vuoto viene creato da pompe turbomolecolari e pompe rotative. Nel SEM si utilizza più di una pompa e si creano zone con diversa pressione. Tipicamente sono presenti pompe rotative che servono a creare basso vuoto nella camera in cui si inserisce il campione, mentre pompe turbomolecolari vengono utilizzate per creare alta pressione nella zona di generazione del fascio e del cannone

elettronico (Fig 3.3). Alcuni modelli di microscopio necessitano di ulteriori pompe per ottenere ultra alto vuoto, in particolare nella camera di emissione.

3.2.1 Il generatore degli elettroni

Il primo componente che troviamo nel microscopio SEM è il cannone elettronico che serve a produrre gli elettroni. Il cannone elettronico riesce a generare gli elettroni in due modi, ovvero per emissione termoionica o per emissione di campo (Tab 3.1).



	Tungsten	FEG
Normalized Brightness (-)	1	1000
Life time (hrs)	60-500	> 10000
Resolution 30kV (nm)	3	1
Resolution 1kV (nm)	25	3

Tab 3.1 Confronto tra sorgente ad emissione termoionica e ad emissioni di campo.

L'effetto termoionico, detto anche effetto termoelettronico, consiste nell'emissione indotta termicamente di particelle cariche (elettroni o ioni, a cui a volte ci si riferiva nell'antica letteratura scientifica come a "termoioni"), da parte di un materiale, tipicamente un metallo riscaldato ad alta temperatura quale il tungsteno a seguito del passaggio di una corrente elettrica. L'emissione degli elettroni avviene come conseguenza dell'aumento della loro energia cinetica, rivelato come aumento della temperatura, che permette loro di vincere la forza che li trattiene vincolati agli atomi del materiale. La particella emessa tenderà a rimanere in prossimità della superficie emettitrice, superficie che si sarà caricata di una carica opposta nel segno ma uguale in modulo al totale delle cariche emesse. Tuttavia, l'emettitore tornerà nello stesso stato precedente all'emissione se collegato ad una batteria, il cui flusso di corrente neutralizzare tale carica. Oltre al tungsteno può essere utilizzato anche un cristallo per esempio esaboruro di lantanio, che presenta molti vantaggi rispetto al tungsteno (maggiore brillantezza e minore energia di estrazione degli elettroni), ma è più costoso di quest'ultimo. In Fig. 3.4 sono mostrate le immagini di un filamento e di un cristallo.

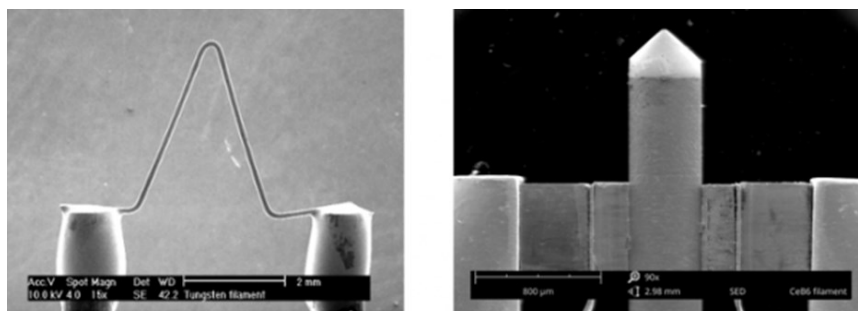


Fig 3.4 Immagini di due diverse sorgenti di elettroni: filamento (sinistra) e cristallo (destra).

L'estrazione di elettroni tramite emissione di campo (field emission gun o FEG) avviene per effetto tunneling e la sorgente può essere di due tipi: a catodo freddo o a catodo caldo (Schottky). Per la sorgente a catodo freddo, non è necessario il riscaldamento del filamento, perché questo opera a temperatura ambiente. Questo tipo di filamento è soggetto a contaminazione e per questo richiede delle condizioni di vuoto più rigide 10^{-8} Pa (10^{-10} torr). È necessario un riscaldamento rapido e regolare (detto flashing) per evitare contaminazioni. La dispersione energetica è molto bassa (0.3 eV) e la dimensione del fascio generato è di circa 5 nm.

Le altre sorgenti ad emissione di campo, ovvero le sorgenti Schottky, operano con un campo elettrico inferiore. La sorgente Schottky viene riscaldata ed è costituita da una punta di tungsteno ricoperta di ossido di zirconio (ZrO , per ridurre ulteriormente la funzione di lavoro). Il fascio di elettroni emesso da questa sorgente ha dimensioni elevate, pari a 20-30 nm, ma è caratterizzato da una bassa dispersione energetica (circa 1eV).

3.2.2 Le lenti magnetiche

Come per il microscopio ottico, delle lenti sono fondamentali per il controllo il fascio elettronico. Poiché gli elettroni non attraversano il vetro, le lenti impiegate sono elettromagnetiche e sono composte da una bobina di fili all'interno di poli magnetici metallici. Quando la corrente passa attraverso la spirale, viene generato un campo magnetico. Dato che gli elettroni sono molto sensibili ai campi magnetici, il loro percorso all'interno della colonna del SEM può essere controllato modificando la corrente che viene applicata alle singole lenti. Le lenti condensatrici sono le prime lenti che gli elettroni incontrano all'interno della colonna mentre viaggiano verso il campione. Queste lenti convergono il fascio di elettroni prima che il cono di elettroni si apra di nuovo e venga fatto convergere ancora una volta dalle lenti obiettivo, fino a colpire il campione.

Le lenti condensatrici stabiliscono la dimensione del fascio di elettroni (che determina la risoluzione), mentre la principale funzione delle lenti obiettivo è di focalizzare il fascio sul campione. Il sistema di lenti del microscopio include inoltre l'unità di scansione, che viene utilizzata appunto per scansionare il campione col fascio (Fig. 3.5). Spesso si utilizzano anche le aperture in combinazione con le lenti per controllare la dimensione del fascio.

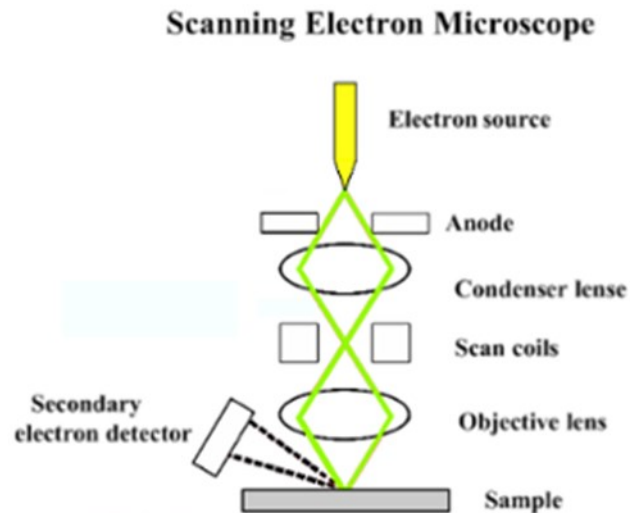


Fig. 3.5 Schema semplificato di microscopio SEM.

3.2.3 I Rivelatori di elettroni

Gli ultimi componenti che troviamo nel microscopio a scansione sono i rivelatori di elettroni che, in base al tipologia di elettrone acquisito, servono a costruire l'immagine dell'area scansionata da fascio elettronico. Questi rivelatori possono essere di diverse tipologie in base al tipo di elettrone rilevato, ovvero se si tratta di elettroni retrodiffusi o elettroni secondari. Gli elettroni retrodiffusi questa tipologia di elettroni viene generata da un'ampia zona nel volume di interazione elettroni/materia.

I più comuni rivelatori di BSE sono rivelatori allo stato solido che tipicamente contengono giunzioni p-n. Il principio di funzionamento si basa sulla generazione di coppie di buchi elettronici da parte degli elettroni retrodiffusi che fuoriescono da l campione e vengono assorbiti dal rivelatore. La quantità di queste coppie dipende dall'energia degli elettroni retrodiffusi. La giunzione p-n è collegata a due elettrodi, uno dei quali attrae gli elettroni, l'altro i buchi, così da generare una corrente elettrica che inoltre dipende dalla quantità di elettroni retrodiffusi assorbiti. I detector BSE sono

posizionati sopra il campione concentricamente al fascio di elettroni, così da massimizzare la raccolta di elettroni retrodiffusi, in parti divise simmetricamente. Quando tutte le parti sono attivate il contrasto dell'immagine rappresenta il numero atomico Z . Inversamente, attivando solo quadranti specifici del rilevatore, si ottengono dall'immagine informazioni topografiche. La Fig. 3.6 mostra il posizionamento del detector per gli elettroni retrodiffusi.

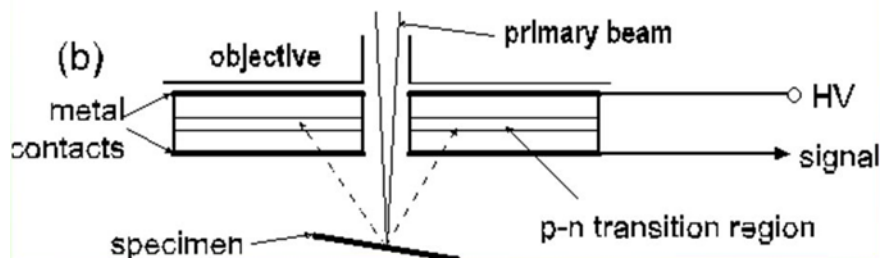


Fig. 3.6 Posizione del detector per i BSE

Il detector Everhart-Thornley è il detector più frequentemente utilizzato per il rilevamento degli elettroni secondari. Consiste in uno scintillatore, all'interno di una gabbia di Faraday, con una carica positiva che attrae gli elettroni secondari. Lo scintillatore viene poi utilizzato per accelerare gli elettroni e convertirli in luce prima di raggiungere un fotomoltiplicatore per l'amplificazione. Il detector di elettroni secondari è posto al lato nella camera elettronica, in un angolo, in modo da incrementare l'efficienza di rilevazione (Fig. 3.8). Questi due tipi di elettroni sono i segnali più usati dagli utilizzatori del microscopio elettronico a scansione SEM. Ogni utilizzatore ricerca informazioni differenti e specifiche, la presenza di diversi detector rende quindi il SEM uno strumento estremamente versatile, in grado di fornire soluzioni adatte a numerose applicazioni.

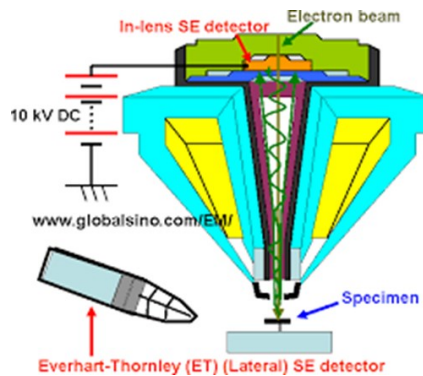


Fig 3.7 Posizioni dei rilevatori di elettroni secondari utilizzati nel SEM.

Capitolo 4

Risultati e discussione

4.1 Introduzione

Nel processo SLM il materiale di partenza da sottoporre all'irraggiamento laser è introdotto nel macchinario sotto forma di polveri e di conseguenza le caratteristiche delle polveri stesse hanno una certa influenza sulle proprietà del prodotto finito. La qualità delle polveri è fortemente influenzata da proprietà quali: sfericità, assenza di satelliti, rugosità superficiale, densità apparente (porosità interne), dimensioni e distribuzione granulometrica. Sebbene l'influenza delle proprietà delle polveri sia stata osservata essere secondaria nell'efficacia del processo SLM rispetto ad altri fattori quali la presenza di ossidi o la corretta impostazione dei parametri di processo, è stato comunque riscontrato che alcune caratteristiche delle polveri hanno conseguenze importanti sul miglioramento della densità dei pezzi ottenuti tramite additive [9]. Le materie prime usate nel processo additivo SLM sono costituite da polveri fini con particelle di dimensioni medie comprese tra i 5 μm e i 45 μm ; tale range dimensionale permettere di stendere, durante il processo, uno strato di polvere con uno spessore di qualche decina di micrometri. Nel caso in cui ci sia un'ampia distribuzione granulometrica le particelle più piccole andranno ad occupare gli spazi vuoti lasciati liberi dalle particelle più grandi, quindi si avrà un grado migliore di impacchettamento. Tuttavia, a causa del fatto che la forza di attrazione tra le particelle cresce in modo inversamente proporzionale alle loro dimensioni, le particelle più fini tenderanno ad avere una scarsa scorrevolezza e quindi sarà più difficile stendere uno strato di polveri omogeneo.

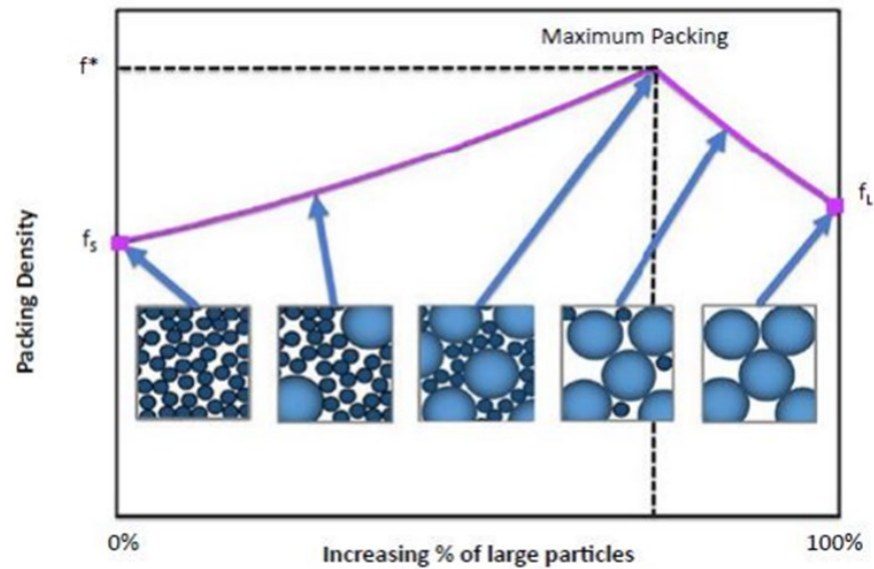


Fig 4.1 Grafico che mostra la densità di impaccamento al crescere la dimensione delle particelle.

La Fig 4.1 mostra il rapporto tra la dimensione delle particelle e la densità di impaccettamento: questo risulta massimo quando è presente una percentuale ridotta di particelle di piccole dimensioni, ma comunque sufficiente ad occupare gli interstizi tra le particelle più grandi. La granulometria, oltre al grado di impaccettamento, influenza i processi di microfusione perché le particelle più piccole fondono prima e fungono da legante per le particelle più grandi ma possono avere una riflettività maggiore o una minore assorbanza del fascio laser rispetto alle particelle più grandi. È stato notato come la forma delle particelle sia la caratteristica che contribuisce in modo più significativo alla densificazione nei processi SLM. Polveri sferiche e con la superficie liscia hanno un impaccettamento migliore e permettono di ottenere layer stampati densi e omogenei, mentre polveri di forma irregolare tendono a causare la presenza di agglomerati e porosità [9,10]. Un'ultima caratteristica delle polveri che è necessario considerare è la presenza di porosità interne. Queste possono formarsi durante il processo di produzione per atomizzazione, a causa del gas che rimane intrappolato nella goccia di materiale fuso in fase di solidificazione. Si tratta di difetti tendenzialmente indesiderati che vengono tenuti in considerazione da chi utilizza tecnologie additive quando si tratta di valutare la qualità delle polveri perché, al pari delle caratteristiche morfologiche e

della presenza di ossidi superficiali, possono contribuire alla formazione di porosità all'interno dei pezzi prodotti.

4.2 La polvere utilizzata e le sue caratteristiche

Obiettivo della presente tesi è quello di valutare se sia possibile riutilizzare le polveri metalliche già utilizzate in processi di SLM ma che non abbiamo avuto contatto diretto con il laser (polvere non fusa). La polvere oggetto dello studio è la lega di titanio Ti6Al4V, la più usata delle leghe di titanio α - β . In origine, questa lega era stata sviluppata per il settore aerospaziale e ampiamente impiegata nei componenti strutturali aerospaziali. Recentemente, l'uso si è esteso anche all'industria petrolifera e del gas, dove è essenziale una combinazione di elevata resilienza, resistenza alla corrosione e peso ridotto. Attualmente è anche una delle leghe più diffuse per applicazioni biomediche quali realizzazione di protesi dentali e ortopediche, proprio grazie al suo impiego in processi di additive manufacturing. La composizione chimica della lega e le sue principali proprietà meccaniche sono riportate in Tab 4.1.

Caratteristiche	Valore
Composizione chimica (in %)	
Al	5,5 - 6,75 max.
V	3,5 - 4,5 max.
Fe	0,3 max.
C	0,08 max.
N	0,05 max.
H	0,015 max.
Ti	~ 90
Caratteristiche meccaniche	
Carico di rottura	860 MPa min.
Stiramento	10 %
Modulo Elastico	110 GPa

Tab 4.1. Composizione chimica e caratteristiche meccaniche della lega Ti6Al4V.

In questo prova sono stati considerati tre diversi lotti di polvere: il primo è stato preso della polvere vergine (mai utilizzata ovvero polvere direttamente proveniente dal venditore), il secondo lotto è polvere che è stata utilizzata sedici volte in processi SLM, mentre il terzo lotto della polvere è stato selezionato dopo avere subito trenta volte il processo di SLM.

4.3 Procedimento per la preparazione di campioni

Per valutare se è possibile riutilizzare le polveri una volta che sono state già utilizzate nel processo di SLM, sono state fatte serie di micrografie attraverso il microscopio a scansione (SEM), per investigare eventuali variazioni nella forma e nelle dimensioni delle singole particelle. Per ottenere le micrografie è stata necessaria una accurata preparazione dei campioni. Il procedimento seguito è seguente: si prende con una spatola una piccola quantità di polvere contenuta in un barattolo, e la si sparge sull'adesivo di grafite attaccato su uno stub (portacampioni per il SEM). Poiché il SEM è una tecnica di microscopia di superficie, la parte del campione di interesse deve essere in cima allo stub. È necessario un collegamento elettrico continuo tra lo stub e il campione in modo che la carica non si accumuli. Questo collegamento può essere realizzato utilizzando adesivi (come nel caso in esame) o colle conduttive. In questo passaggio della preparazione, è importante selezionare una quantità molto limitata di polvere e stenderla accuratamente sull'adesivo, in modo da evitare quanto più possibile la sovrapposizione di particelle.

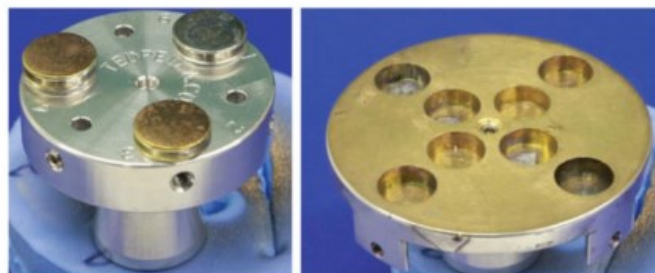


Fig 4.2. Esempi di stub montati sul portacampioni del SEM.

Una volta effettuata la preparazione dei campioni, il passaggio successivo è quello di inserire il portacampione nel microscopio a scansione. Tra tutte le immagini ottenute

durante le osservazioni (Fig. 4.2), ne sono state selezionate tre per ogni condizione (0, 16, 30 riutilizzi) per un totale di nove micrografie complessive.

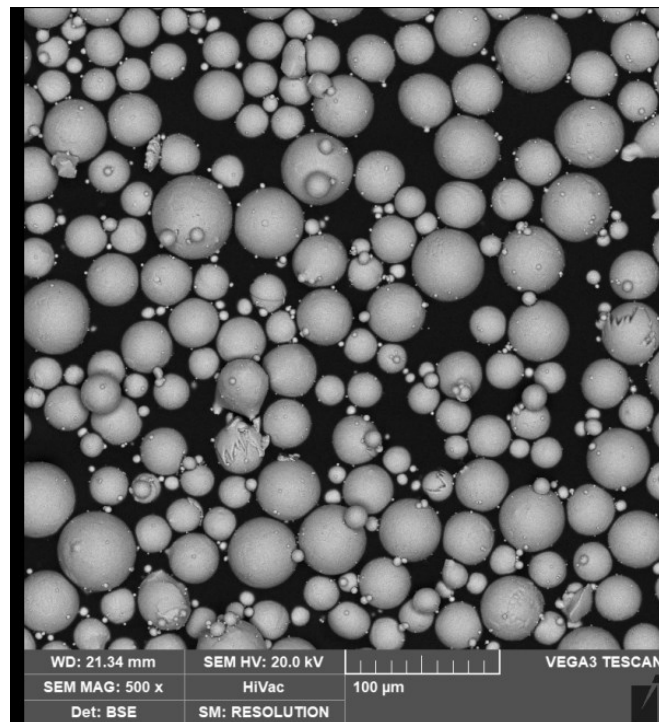


Fig 4.3 Micrografia acquisita attraverso il SEM.

Una volta ottenute le micrografie (Fig. 4.3), è stato effettuato il calcolo dell'area media occupata delle polveri per ogni micrografia. Questo calcolo viene effettuato attraverso il programma ImageJ, eseguendo una procedura ben precisa riportata nel paragrafo successivo.

4.4. Procedimento imagej e excel per calcolare le dimensioni delle particelle di polvere

Il procedimento seguito è stato eseguito passo per passo come descritto qui di seguito.

1) Aprire la micrografia attraverso il programma Imagej e modificare la scala facendola passare da pixel a micrometri. Successivamente, tagliare la parte della micrografia che contiene soltanto le informazioni relative al microscopio, usando il comando crop (Fig. 4.4).

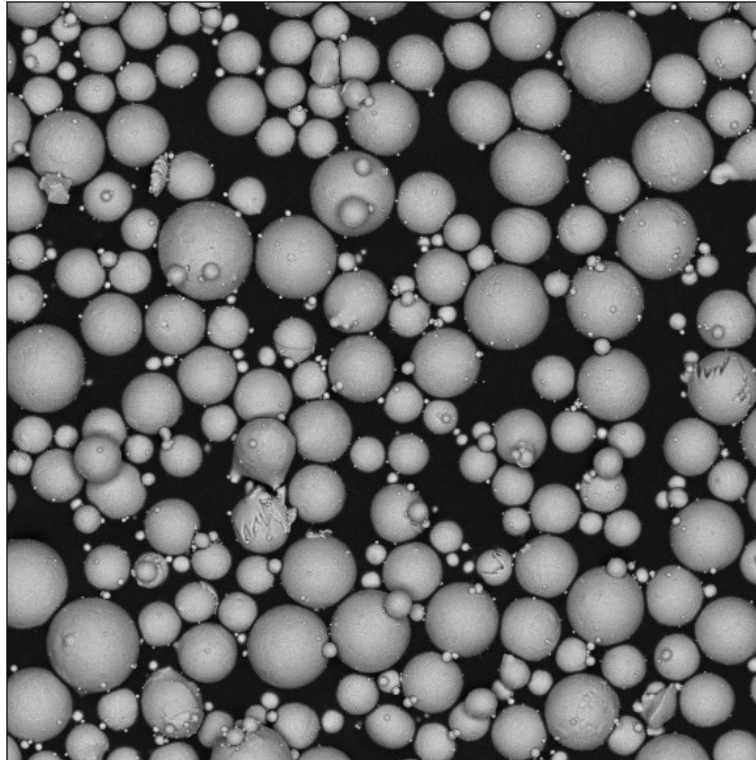


Fig 4.4 Esempio di micrografia tagliata con comando crop e riportata dalla scala da pixel a una scala di micrometrica.

- 2) Dopo avere tagliata la micrografia e utilizzata la scala adeguata (micrometri), si applica un filtro passa-banda, per mettere in evidenza i contorni delle particelle rispetto al fondo della micrografia (più scuro nella scala di grigi), ottenendo il risultato mostrato in Fig. 4.5.

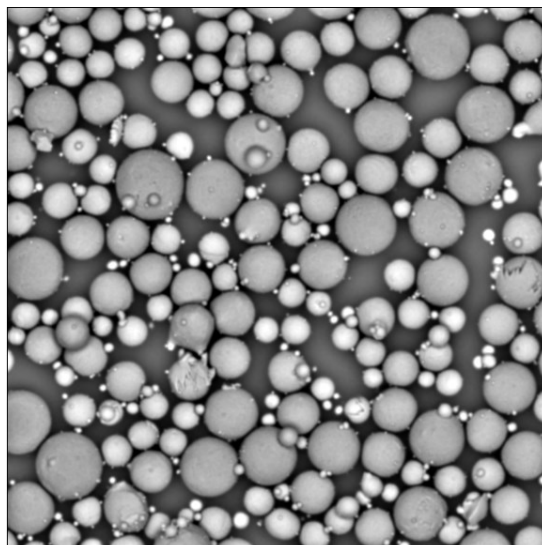


Fig. 4.5 Micrografia alla quale è stato applicato il filtro passa-banda.

- 3) Dopo avere applicato il filtro passa-banda si applica il comando “threshold” che serve ad evidenziare le particelle di polvere, eliminando del tutto il contributo del fondo (portacampione), ottenendo un risultato come quello mostrato in Fig. 4.6.

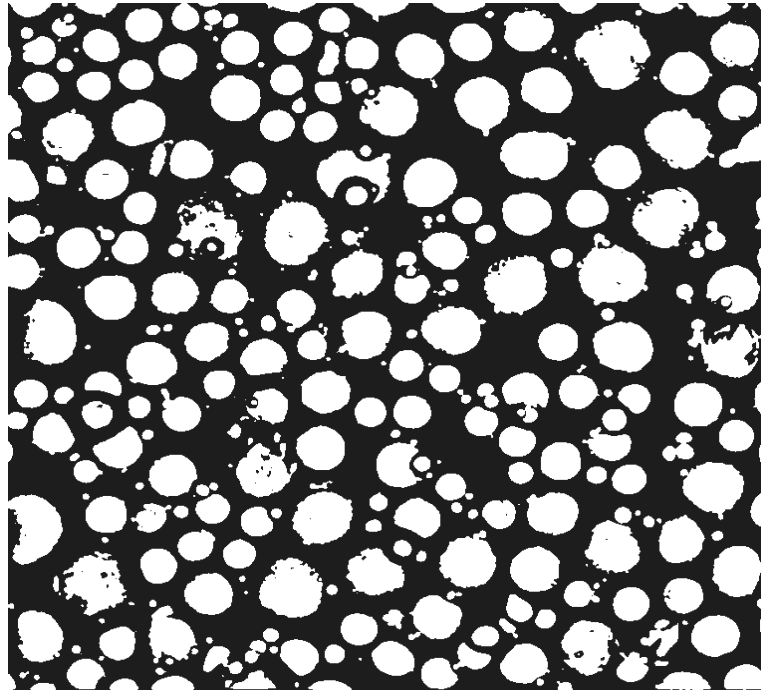


Fig 4.6 Micrografia alla quale è stato applicato il comando threshold. In questa immagine il fondo viene colorato di nero mentre le particelle sono di colore bianco.

- 4) Dopo aver applicato il comando threshold si utilizza il tool “measure” che serve a calcolare l’area di tutte le particelle (Fig. 4.6); tutti i dati raccolti vengono riportati su fogli excel nei quali verrà calcolato il diametro delle polveri vergini e polveri già utilizzata durante il processo SLM (Tab. 4.2), a partire dai valori di area identificati dal tool “measure”. I dati sono stati ottenuti applicando la fondamentale ipotesi di sfericità delle particelle metalliche ed i confronti dei percentili sono riportati in Fig 4.8, 4.9, 4.10.

	Ti64eli_0	Ti64eli_16	Ti64eli_30
Max (μm)	46,52	48,62	50,51
D10 (μm)	1,50	2,22	3,52
D50(μm)	10,31	18,82	21,36
D90(μm)	30,63	34,56	36,94
Min(μm)	0,02	0,61	0,61

Tab 4.2 Valori finali delle particelle ottenuti con la combinazione di programmi excel e imagej. La Tabella 4.2 elenca i valori di D10, D50 e D90 (percentuale di particelle con diametro inferiore al valore indicato) di tutte le polveri analizzate.

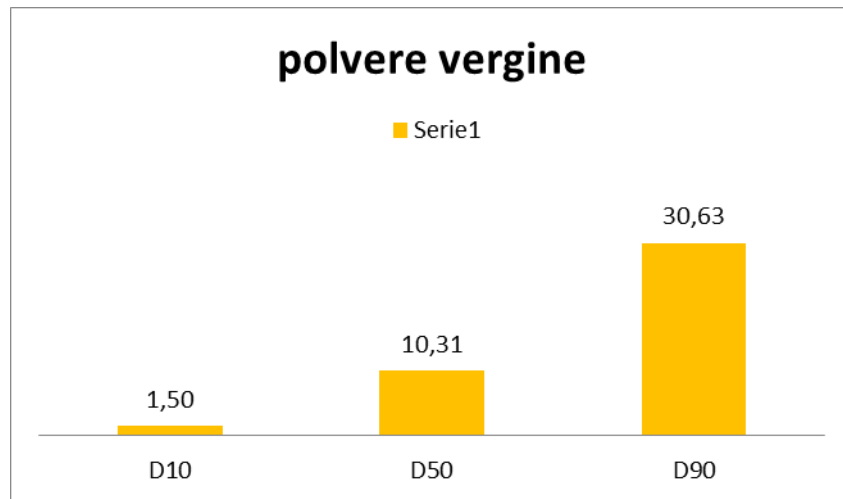


Fig 4.7 Percentili della polvere vergine.

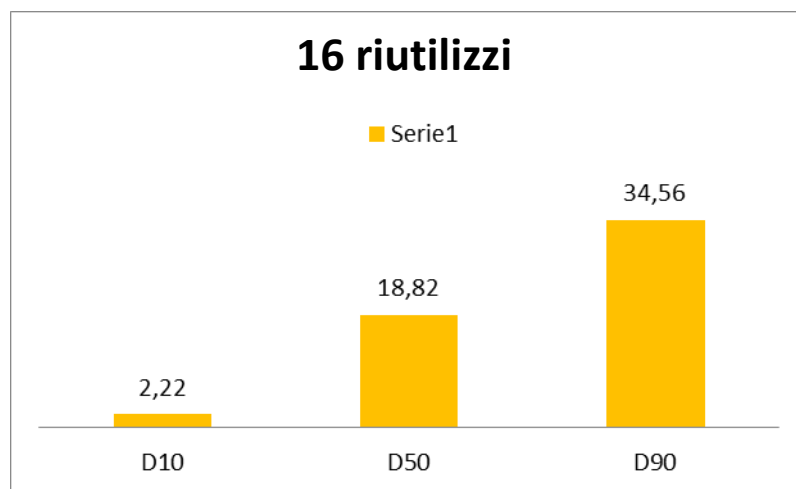


Fig 4.8 Percentili della polvere utilizzata 16 volte durante il processo di SLM.

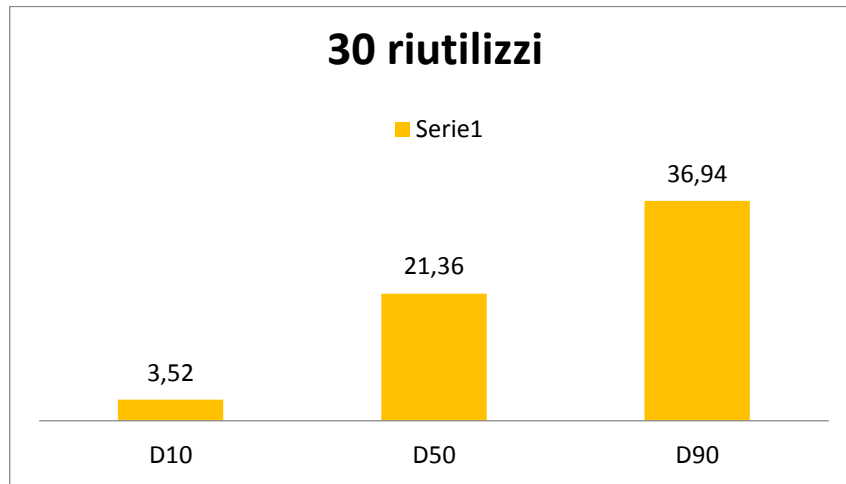


Fig 4.9 Percentili della polvere utilizzata 30 volte durante il processo di SLM.

Come si può notare dai confronti e dai valori in Tab 4.2, la dimensioni delle particelle di polvere aumentano con il numero di riutilizzi, soprattutto a causa della presenza di satelliti ovvero di particella piccole con dimensioni al di fuori dello standard; infatti, a causa di scintille e fumi formati durante il processo SLM e a causa delle elevate temperature in gioco, tali particelle sono rimaste attaccate (saldate) a più particelle più grandi. Questo porta a concludere che l'operazione di setacciatura è fondamentale per migliorare la qualità del letto di polvere. Inoltre, l'aumento delle dimensioni a causa del riuso, indica che esisterà un numero massimo di cicli di lavorazione SLM al di sopra del quale la polvere non avrà più le caratteristiche idonee al processo ed andrà smaltita quale rifiuto speciale.

CONCLUSIONI

In seguito alla caratterizzazione di tre lotti di polvere della stessa lega di Ti6Al4V sottoposta ad un diverso numero di lavorazioni di Selective Laser Melting è stato possibile giungere alle seguenti conclusioni. È emerso che le proprietà da tenere in maggiore considerazione sono la densità di compattazione e la distribuzione granulometrica delle polveri, perché incidono sulla capacità di stendere uno strato uniforme e compatto di polvere in fase di produzione. Inoltre, è possibile affermare che le polveri di Ti6Al4V oggetto del presente lavoro di tesi possono essere riutilizzate più di una volta in processi SLM. Infatti, l'aumento dei valori che caratterizzano la granulometria (ovvero D10, D50 e D90), indicano un trend di aumento delle dimensioni medie. Questo implica la graduale scomparsa delle particelle aventi dimensioni minori all'aumentare del numero di processi di selective laser melting a cui il lotto di polvere viene sottoposto e, dato che le particelle più piccole contribuiscono implicitamente al mantenimento di una alta densità di compattazione del letto di polvere, si deduce che si osserverà, per un numero di lavorazione più alto di 30, un graduale decremento delle proprietà meccaniche dei pezzi prodotti e quindi si avrà, come affermato sopra, un limite massimo di riutilizzi (superiore a 30).

Ringraziamenti

Ringrazio la mia relatrice Eleonora Santecchia, che in questi cinque mesi di lavoro, ha saputo guidarmi, con suggerimenti pratici, nelle ricerche e nella stesura dell'elaborato. Ringrazio di cuore i miei genitori i quali mi hanno sostenuto economicamente il mio percorso di studio.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ASTM F2792-10, Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies, ASTM International. West Conshohocken, PA, 2010.
- [2] Bhavar V., Kattire P., Patil V., Khot S., Gujar K., Singh R., A review on powder bed fusion technology of metal additive manufacturing. The 4th International Conference and Exhibition on Additive Manufacturing Technologies-AM-2014. Banglore, India, 1-2 September 2014.
- [3] Crump S.S., 1992, Apparatus and method for creating three-dimensional objects. U.S. Patent Appl. No. US 1992/5121329 A.
- [4] Gibson I., Rosen D., Stucker B., Additive Manufacturing Technologies, Second Edition, Springer, pp. 245-267. New York, 2015.
- [5] "Powder Metal Technologies and Applications", Volume 7, ASM Handbook, 1998
- [6] J. Dawes, R. Bowerman, R. Trepleton; "Introduction to the Additive Manufacturing Powder Metallurgy Supply Chain"; Johnson Matthey Technol. Rev., 2015, 59, (3), 243
- [7] David Whittaker; "POWDERMET2017: Developments in powder production methods for AM"; Metal AM - The Magazine For The Metal Additive Manufacturing Industry; vol. 3, n. 4; Winter 2017.
- [8] A. Popovich, V. Sufiiarov; "Metal Powder Additive Manufacturing"
- [9] E.O. Olakanmi, R.F. Cochrane, K.W. Dalgarno; "A review on selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of aluminium alloy powders: Processing, microstructure and properties"; Progress in Material Science 74 (2015) 401-477
- [10] Debbie Huck-Jones, Cathryn Langley; "Beyond particle size: Exploring the influence of particle shape on metal powder performance"; Metal AM - The Magazine