



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE  
FACOLTÀ DI INGEGNERIA

---

**Analisi della fabbricabilità tramite additive manufacturing e delle  
caratteristiche microstrutturali del carburo di tungsteno**

**Analysis of additive manufacturing processability and microstructural  
characteristics of tungsten carbide**

Relatore: Prof.  
**Eleonora Santecchia**

Tesi di Laurea di:  
**Bruno Barra**

A.A. 2023/2024

# INDICE

<b>Introduzione</b> .....	2
<b>Capitolo 1</b> .....	4
1.1 <i>Generalità del carburo di tungsteno</i> .....	4
1.2 <i>Principali tipologie di WC</i> .....	5
1.3 <i>Proprietà chimico-fisiche del WC e le sue applicazioni</i> .....	6
<b>Capitolo 2</b> .....	10
2.1 <i>Additive manufacturing, come funziona e vantaggi rispetto ai processi tradizionali</i> .....	10
2.2 <i>Materiali utilizzati</i> .....	11
2.3 <i>Principali tipologie di AM</i> .....	13
2.4 <i>Sinterizzazione del WC</i> .....	15
<b>Capitolo 3</b> .....	17
3.1 <i>Fabbricazione dei campioni</i> .....	17
3.2 <i>Tecniche di caratterizzazione</i> .....	20
<b>Capitolo 4</b> .....	25
4.1 <i>Risultati ottenuti al MO</i> .....	25
4.2 <i>Risultati ottenuti al SEM</i> .....	34
<b>Conclusioni</b> .....	40
<b>Bibliografia</b> .....	41
<b>Ringraziamenti</b> .....	44

# Introduzione

I metalli duri risultano di grande interesse in quanto grazie alla loro composizione godono di notevoli proprietà: i grani di carburo gli conferiscono una durezza superiore a quella degli acciai ed inoltre, come vedremo in seguito, essi si trovano spesso uniti con dei leganti metallici che danno una tenacità superiore a quella dei materiali ceramici. Queste proprietà possono variare a seconda della composizione della lega ma anche in base alla dimensione dei grani di polvere di partenza. Non è sempre facile studiare tali caratteristiche in quanto dipendono da molti fattori come, ad esempio, il processo produttivo del materiale. Risulterà quindi importante analizzare i vari parametri ottenuti dalle scansioni effettuate in laboratorio in modo da capire se il campione studiato può essere utilizzato in determinati ambiti. Dobbiamo specificare inoltre che il materiale studiato è stato ottenuto attraverso un processo di sinterizzazione a microonde (approfondito nel capitolo 2), una tecnologia innovativa con molti vantaggi ma come vedremo anche con degli inconvenienti. I campioni poi sono stati studiati in laboratorio attraverso il microscopio ottico e il SEM, i quali hanno fornito delle scansioni usate per ricavare varie grandezze caratteristiche. Di seguito verrà illustrato brevemente il contenuto di ciascun capitolo

Il capitolo 1 parlerà delle generalità del carburo di tungsteno, di come può essere utilizzato e delle sue proprietà.

Il capitolo 2 si occuperà di tutte quelle tecniche di fabbricazione che coinvolgono il carburo di tungsteno e non solo: varie tipologie di Additive manufacturing, sinterizzazione e tecniche basate sulle microonde.

Il capitolo 3 si svolgerà parlando di tutte le procedure che sono state fatte per ottenere i campioni e poi analizzarli (preparazione metallografica, stereomicroscopia, microscopia elettronica a scansione).

Il capitolo 4 analizzerà i risultati ottenuti in laboratorio seguito poi da una considerazione finale sui vari problemi e punti di forza ricavati dalle misurazioni.

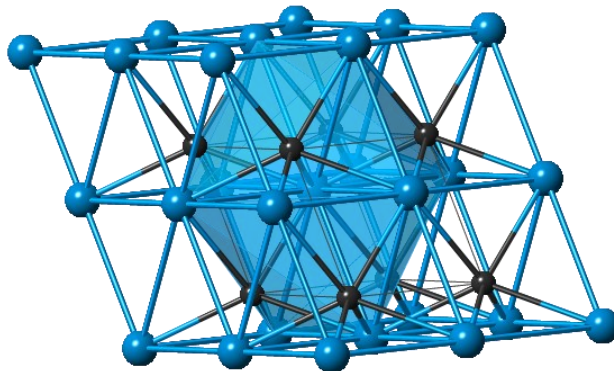
# Capitolo 1

## 1.1 Generalità del carburo di tungsteno

Il carburo di tungsteno (WC) è costituito da particelle dure inglobate in una matrice metallica (spesso cobalto) [1]. Esso si trova inizialmente sotto forma di polvere (**figura 1.1**) [2] e come detto precedentemente viene poi compattato attraverso un legante metallico in un processo detto sinterizzazione (che verrà approfondito in seguito). La sua cella elementare appartiene alla classe di celle esagonali (**figura 1.2**) [3].



**figura 1. 1:** WC sottoforma di polvere

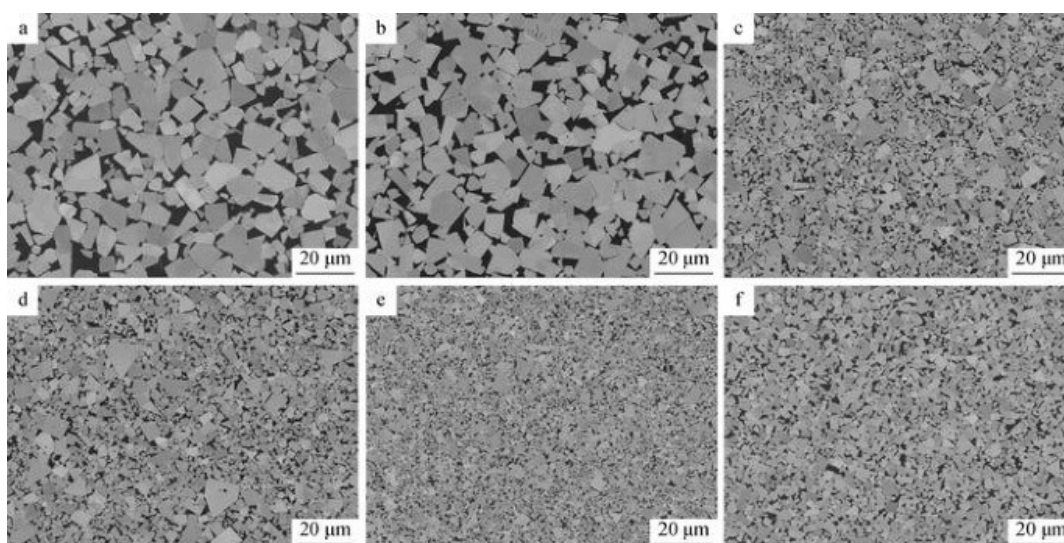


**figura 1. 2:** cella elementare WC

## 1.2 Principali tipologie di WC

Oltre al già citato WC-Co il carburo di tungsteno può trovarsi unito ad altri metalli che donano altre caratteristiche specifiche [4]:

1. **WC unito al nichel:** esso ha una maggiore resistenza alla corrosione rispetto al WC-Co, di conseguenza, viene utilizzato soprattutto per rivestimenti in ambienti marittimi [5].
2. **WC a grana fine:** maggiore resistenza, quindi, viene utilizzato per rivestimenti di strumenti di precisione (**figura 1.3**) [6].
3. **WC con additivi speciali come il titanio:** ha una maggiore resistenza all'ossidazione e alle alte temperature, quindi, viene usato negli utensili da taglio e nel settore aerospaziale.

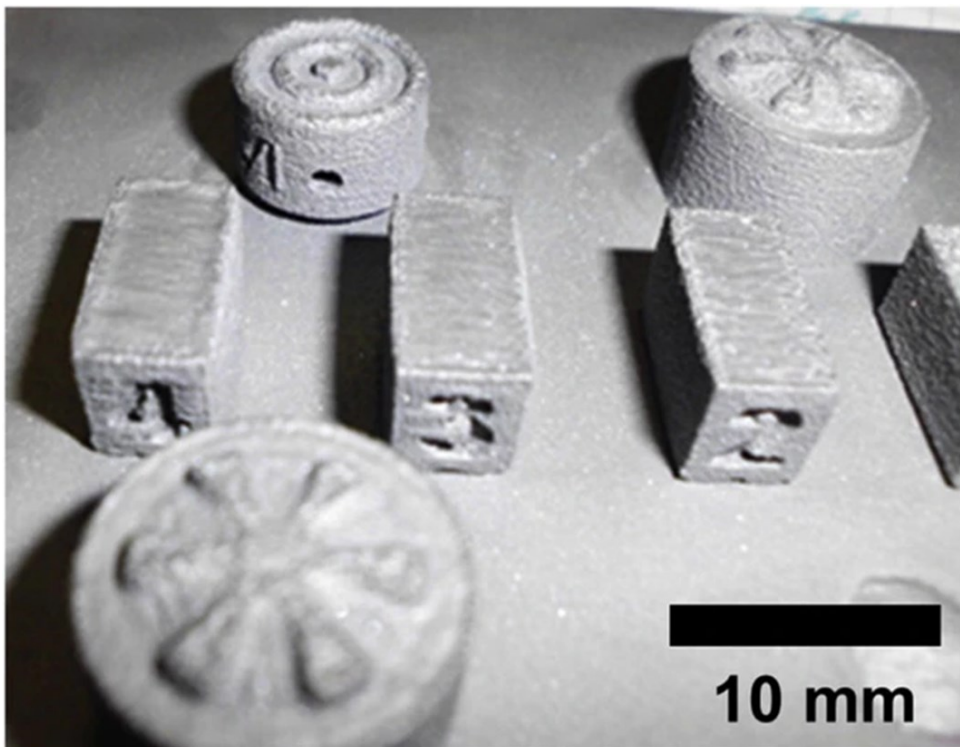


**figura 1. 3:** campioni di WC con differente grandezza dei grani

Possiamo notare come la scelta della dimensione dei grani sia un fattore determinante per l'utilizzo, infatti, WC a grani fini ha maggiori proprietà meccaniche mentre WC a grani grossolani è più economico e viene usato dove non sono richieste prestazioni elevate.

### *1.3 Proprietà chimico-fisiche del WC e le sue applicazioni*

Il carburo di tungsteno è caratterizzato da una grande durezza e resistenza all'usura; queste proprietà possono essere modificate variando la composizione del WC e del legante metallico [7]. Ad esempio, se consideriamo WC-Co, incrementando la quantità di cobalto è possibile aumentare la tenacità a scapito della durezza ed inoltre avremo un oggetto con un aspetto più lucido; esteticamente, infatti, i pezzi formati o rivestiti di WC sono spesso ruvidi (**figura 1.4**) [8].



**figura 1. 4:** campioni rivestiti da WC

Non è sempre scontata però questa relazione tra durezza, tenacità e microstruttura difatti sono stati elaborati vari modelli per prevedere il comportamento del materiale in varie condizioni. Tali modelli esprimono i valori di durezza e tenacità in base a parametri microstrutturali come la dimensione media delle particelle di carburo di tungsteno ( $sWC$ ), la frazione volumica del carburo stesso ( $fV, WC$ ), lo spessore medio della fase metallica interposta fra le particelle di carburo ( $\lambda Co$ ) [9].

Di seguito verranno elencate le proprietà principali del carburo di tungsteno [10]:

- Durezza e resistenza all'usura:** questa proprietà diminuisce con l'aumento del cobalto. Valori di durezza medi HRA86-93.

- Resistenza alla flessione:** modulo elastico elevato, questa proprietà aumenta con la quantità di cobalto; resistenza alla flessione compresa tra i 90 e i 150Mpa.

- Resistenza alla corrosione:** il materiale in metallo duro presenta resistenza agli acidi, resistenza agli alcali e persino un'ossidazione significativa anche a temperature elevate.

- Resistenza alla torsione:** due volte superiore rispetto a quella di un acciaio ad alta velocità.

- Resistenza alla compressione:** possono resistere anche a pressioni superiori ai 7 milioni di kPa.

- Conducibilità termica e alto punto di fusione:** entrambe le proprietà sono dovute alle caratteristiche chimiche del cobalto; ha anche un piccolo coefficiente di dilatazione termica.

Queste notevoli proprietà rendono il carburo di tungsteno adatto a notevoli impieghi ad esempio nel campo biomedico, aerospaziale, industriale; è particolarmente importante il suo utilizzo negli strumenti di taglio in quanto grazie al suo alto punto di fusione e alla sua elevata resistenza all'usura possono essere prodotti taglienti di grande efficienza.

Un esempio sono sicuramente le frese in carburo di tungsteno (**figura 1.5**) [11] che, come possiamo leggere dal sito [tecnista.it](http://tecnista.it), possono essere utilizzate per lavorare acciai al carbonio, acciai inox, ghisa, alluminio, oro, legno e materiali plastici garantendo quindi un'ampia varietà di scelta.





**figura 1. 5:** frese al WC

Nel campo aerospaziale il WC viene utilizzato per produrre i contrappesi che bilanciano il peso del velivolo [12], il carburo di tungsteno riveste anche il sistema di eliche, è usato per produrre il rotore dei giroscopi di navigazione e a causa della sua elevata resistenza ad alte temperature viene impiegato anche nelle pastiglie dei freni.

Nel campo biomedico possiamo considerare il suo utilizzo nella produzione di strumenti chirurgici per garantire precisione e resistenza nel tempo. Ad esempio, nelle pinze chirurgiche rivestimenti in WC migliorano la presa e la resistenza all'usura (**figura 1.6**) [13]; nei bisturi e nelle forbici il carburo di tungsteno offre maggiore precisione di taglio.

In odontoiatria è usato per frese in grado di rimuovere smalti e altri rivestimenti duri mentre in ortopedia viene impiegato per parti di protesi particolarmente soggette ad usura e per strumenti utilizzati per tagliare ossa con precisione.

Esso è impiegato anche nella diagnostica medica come ad esempio nelle sonde chirurgiche.

Oltre ai vantaggi già noti dobbiamo citare anche gli svantaggi dell'uso del WC in campo medico che sono principalmente l'incompatibilità con il corpo umano (viene usato quindi solo per impianti temporanei) e sicuramente il costo (può essere sostituito da acciai inox più economici).



**figura 1. 6:** pinze rivestite di WC

## Capitolo 2

### *2.1 Additive manufacturing, come funziona e vantaggi rispetto ai processi tradizionali*

L'Additive Manufacturing (AM) è una classe di tecniche di fabbricazione che permette di realizzare strutture 3D con un approccio additivo, strato su strato, distinguendosi dalle metodologie sottrattive, quali le tecniche di lavorazione più tradizionali (ad es., tornitura, fresatura). Il principale vantaggio di questa tecnica sta sicuramente nel poter progettare e fabbricare pezzi con geometrie complesse in modo veloce ed efficace [14]. Le tecnologie dell'AM inoltre riducono notevolmente i prodotti di scarto delle lavorazioni. Le tecniche di AM possono essere classificate in base alla natura del materiale che si intende impiegare nel processo di stampa. La scelta di impiegare un materiale in forma liquida, solida (ad es., semilavorato) o polvere, non dipende solamente dal tipo di processo che si intende utilizzare, ma anche dalle caratteristiche chimico-fisiche del materiale stesso.

I processi di additive manufacturing mirano tutti a generare un solido, per questo motivo si parte sempre da un disegno CAD 3D che viene convertito nel formato necessario per la lavorazione. Una volta importato il solido nel software della macchina si procede generalmente con il dividere il modello in una successione di strati di piccolo spessore che verranno realizzati in varie "passate" dalla macchina (slicing); in contemporanea vengono aggiunti al modello 3D eventuali supporti, da creare mediante la tecnologia stessa, oppure costruiti in precedenza, che permettono al particolare di non collassare su sé stesso durante la produzione. Infine, successivamente alla produzione, i particolari ricavati possono essere se necessario sottoposti a trattamenti di post-produzione, tra i quali troviamo trattamenti chimici e termici ma anche lavorazioni di finitura alle macchine utensili (**figura 2.1**).

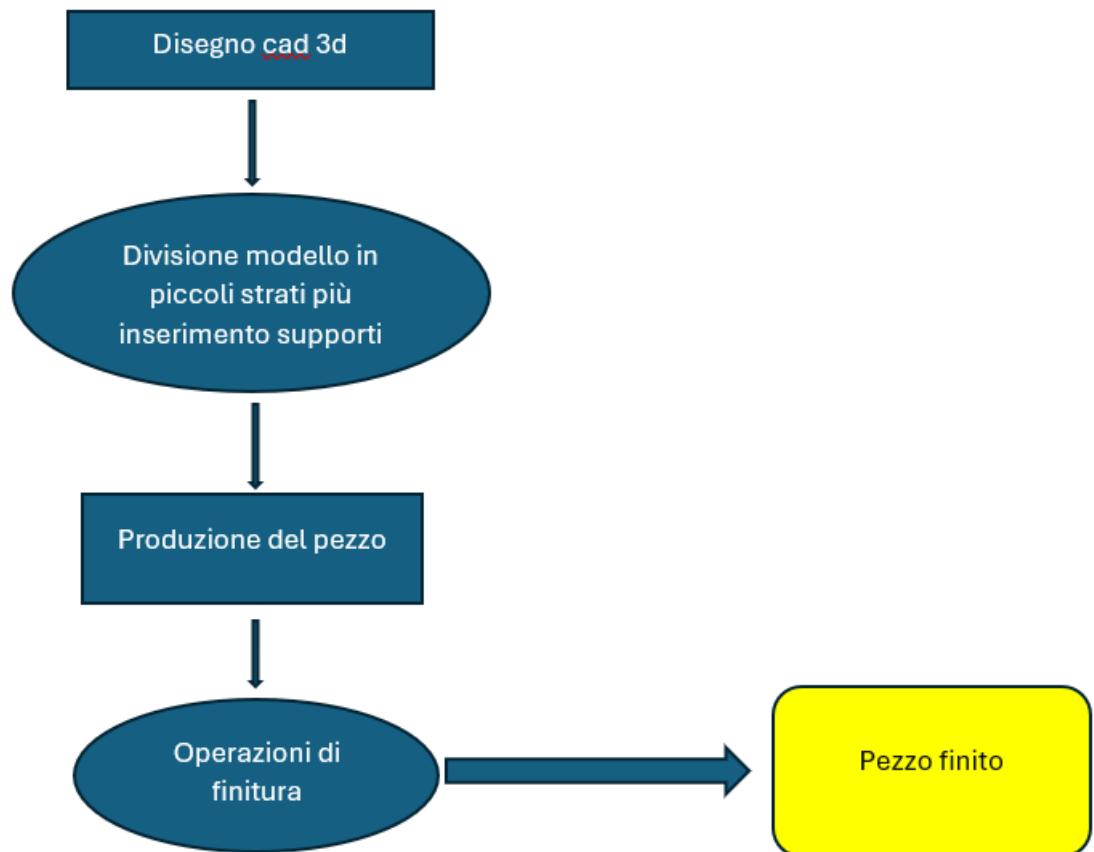


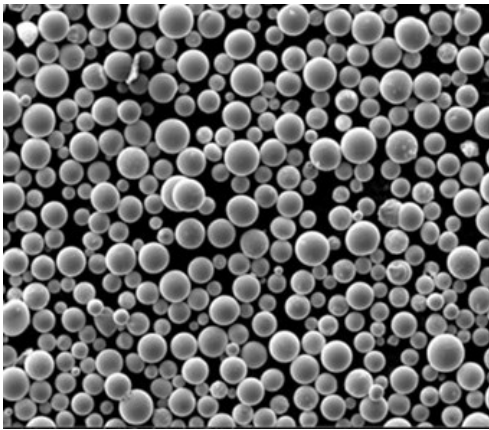
figura 2. 1: schema riassuntivo processo di AM

## 2.2 Materiali utilizzati

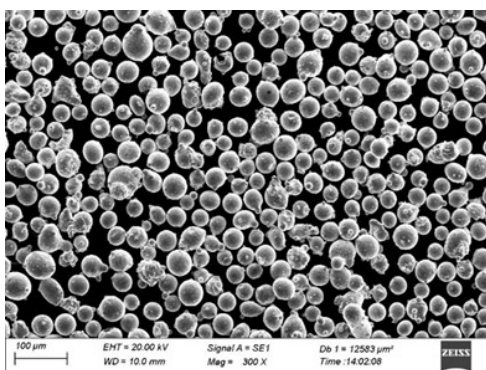
I materiali utilizzati nei processi di AM sono vari e cambiano in base al tipo di lavorazione che si vuole ottenere. Tra di essi troviamo:

1. **Plastica:** la plastica è usata per la sua malleabilità e viene ottenuta in modo sintetico o semi-sintetico; ultimamente si sta cercando di usare plastica più sostenibile come l'acido polilattico (PLA). Questo materiale se sottoforma di polvere o filamenti deve essere fuso per formare l'oggetto finale altrimenti, se sottoforma di resina, deve essere solidificato.
2. **Ceramici:** utilizzati dove c'è grande sviluppo di calore e usura.
3. **Metalli:** sono di gran lunga il materiale più utilizzato e tra di essi abbiamo ad esempio l'alluminio impiegato per la sua leggerezza e resistenza.

Viene poi utilizzato anche l'acciaio per le sue proprietà meccaniche e finitura superficiale, le leghe di nichel che possiedono un'alta resistenza a trazione, attrito e rottura, e sono resistenti al calore e alla corrosione [15]. Altri metalli utilizzati per le loro buone proprietà sono sicuramente cromo, cobalto e titanio. Concludiamo dicendo che molto spesso i metalli vengono impiegati sotto forma di polveri ottenute per atomizzazione (**figura 2.2 e 2.3**) [16,17,18].



**figura 2. 2:** scansione di polvere di titanio



**figura 2. 3:** scansione di polvere di Inconel625

### *2.3 Principali tipologie di AM*

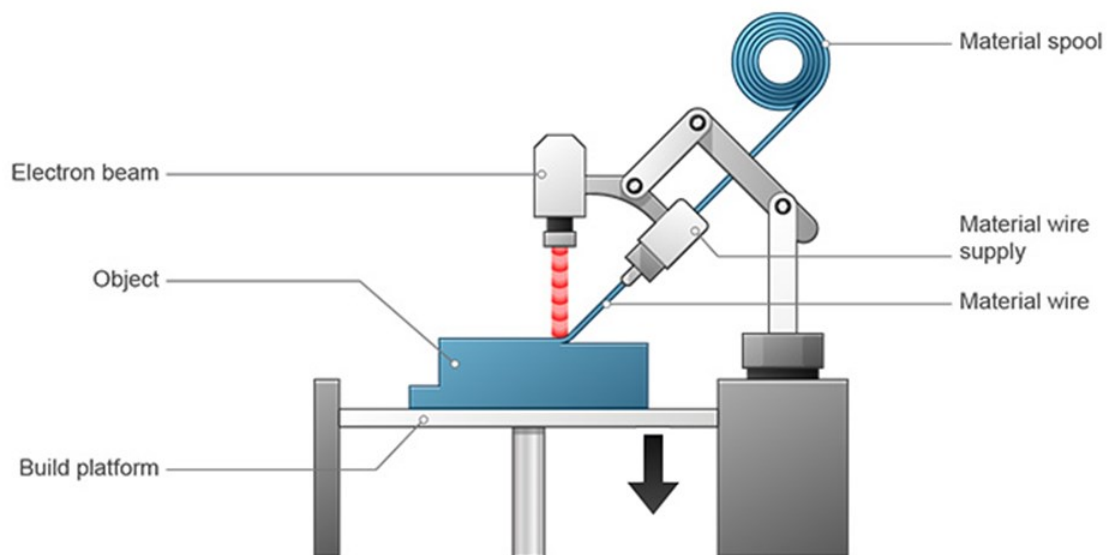
1. **Directed energy deposition (DED):** la deposizione diretta di energia o Direct Energy Deposition è un processo di stampa 3D principalmente utilizzato per riparare o aggiungere ulteriore materiale a componenti esistenti. È anche possibile produrre pezzi da zero servendosi di questa tecnologia, ma è spesso utilizzata per applicazioni industriali come la riparazione di lame di turbine o eliche danneggiate. La deposizione diretta usa una fonte di energia concentrata come un raggio laser, un fascio di elettroni o un arco al plasma per fondere il materiale [19]. Il materiale viene fuso praticamente nello stesso istante in cui viene depositato dall'ugello (**figura 2.4**) [20]; questo processo può avere varie denominazioni in base alla specifica applicazione, ad esempio, Laser Engineered Net Shaping (LENS), Direct Metal Deposition (DMD), Electron Beam Additive Manufacturing (EBAM) [21].

Ricapitolando, possiamo dire che dopo le solite fasi di progettazione CAD e slicing, nel DED la sorgente di energia crea sul pezzo da riparare un "pool" di fusione, il materiale viene quindi depositato sul pool tramite un ugello e come già detto fonde quasi istantaneamente e infine si ripete la procedura per ogni strato assicurandosi la massima precisione tramite un CNC (computer numerical control).

I principali svantaggi di questa tecnologia sono sicuramente il costo elevato e la scarsa finitura superficiale.

2. **Laser powder bed fusion (L-PBF):** questo processo prevede la preparazione di un letto di polvere steso su una piccola piattaforma con il successivo riscaldamento a temperatura costante; il laser poi fonde selettivamente le particelle in base al modello 3D partendo dal contorno fino a riempire tutta la sezione; la piattaforma viene poi leggermente abbassata per formare un altro strato e il processo si ripete fino a completare il pezzo. I principali vantaggi sono una maggior precisione che però comporta un tempo

di produzione più lungo e una limitata grandezza del pezzo finale che dipende dalla camera di stampa (**figura 2.5**) [22].



**figura 2. 4:** sistema utilizzato per la DED

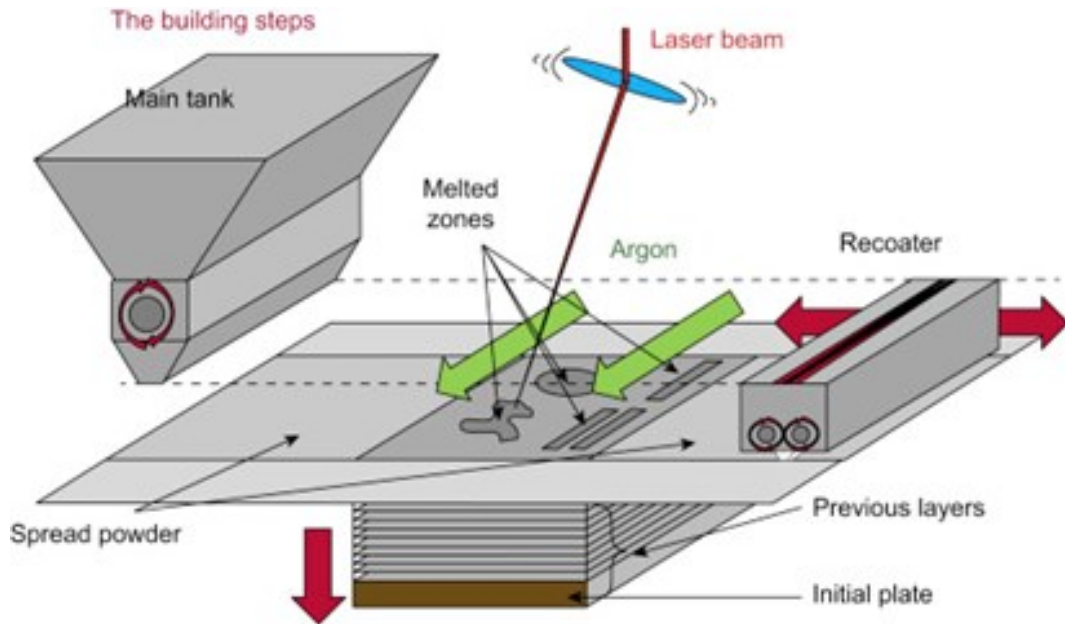


figura 2. 5: sistema utilizzato per L-PBF

#### 2.4 Sinterizzazione del WC

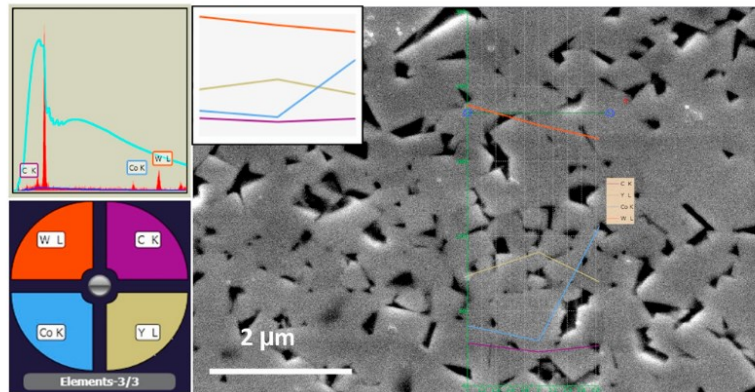
Come già detto precedentemente la sinterizzazione è quel processo che permette di compattare le particelle di polvere di WC attraverso l'aggiunta di un legante metallico. Il processo di sinterizzazione prevede la mescolazione tra il WC e il legante seguito da una compattazione; c'è poi un riscaldamento ad una temperatura in grado di fondere il metallo (compresa tra 1400-1600 °C) [23] seguito da un raffreddamento costante per evitare fratture.

Per quanto riguarda questa ricerca, oltre alla sinterizzazione normale è di grande interesse la sinterizzazione a microonde in quanto i campioni studiati sono stati ottenuti con questo metodo.

In uno studio condotto da Raihan Raumann [24] possiamo notare i vari vantaggi di questo tipo di processo; l'efficienza del WC, come detto precedentemente, dipende principalmente dalla grandezza dei suoi grani: più sono piccoli più l'oggetto godrà di migliori proprietà meccaniche. Nell'esperimento condotto sono stati analizzati vari campioni ottenuti attraverso processi di sinterizzazione normale e a microonde. I risultati ottenuti dimostrano che la



sinterizzazione MW consente di operare a temperature più basse, pressioni più basse e con tempi minori: questi fattori garantiscono una minore grandezza dei grani e di conseguenza un materiale migliore. Sempre secondo questo studio, questo particolare processo porta ad una minore precipitazione di fasi come possiamo vedere nella **figura 2.6**.

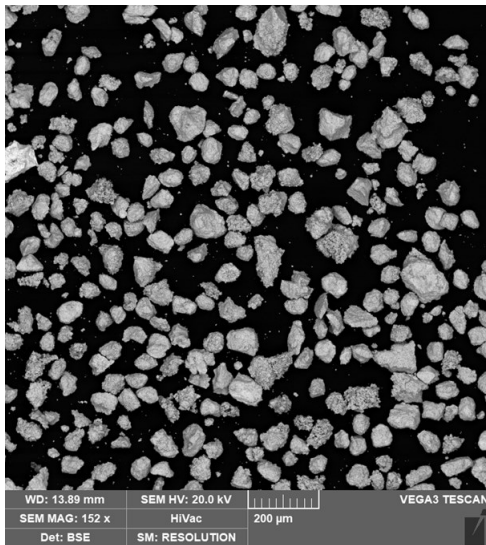


**figura 2. 6:** scansione che evidenzia la scarsa precipitazione di fasi in un processo di sinterizzazione

# Capitolo 3

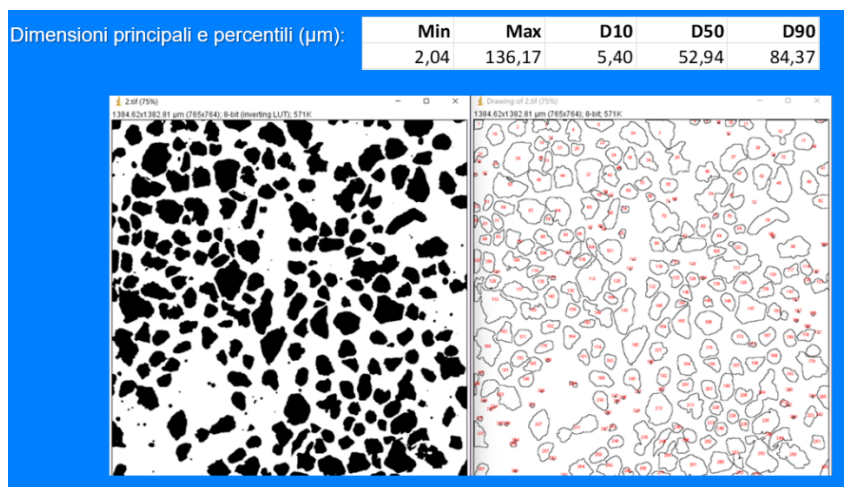
## 3.1 Fabbricazione dei campioni

I campioni sono stati ottenuti attraverso un processo di sinterizzazione con riscaldamento a microonde localizzato (LMH). La polvere utilizzata può essere identificata come WC-Co 88-12 6TV (**figura 3.1**).



**figura 3. 1:** polvere di WC-Co utilizzata

Dai dati ricavati al SEM possiamo anche ricavare informazioni sulla granulometria (**figura 3.2**) e sulla composizione chimica che fornisce le seguenti percentuali di elementi: W 81%, C 9%, Co 10%.



**figura 3. 2:** analisi delle dimensioni delle particelle di polvere

Di seguito verranno illustrati i componenti del sistema di sinterizzazione (figura 3.3) con le loro caratteristiche principali:

- **Generatore a microonde:** LEANGEN-2450M-500-M con un range di potenza che va da 0W a 500W
- **Antenna a estremità aperta:** composta da un risonatore e una punta in tungsteno, con una frequenza di lavoro compresa tra 2400 e 2500 MHz.
- **Camera a vuoto:** con dimensioni interne di 625 x 400 x 600 mm.
- **Sistema CNC:** sistema di movimento per posizionare con precisione l'antenna su un letto di polvere contenuto in un contenitore cilindrico con un diametro di 20 mm e una profondità di 9 mm, realizzato in nitruro di boro per resistere a temperature elevate.
- **Pompa per vuoto:** modello ZEBRA RH 0030 B con una portata media di 24 m<sup>3</sup>/h in grado di portare la pressione della camera a 0,02 mbar in 1 ora.
- **Generatore di azoto:** modello MICRO 2, che permette di ottenere azoto con una purezza del 99,5%.

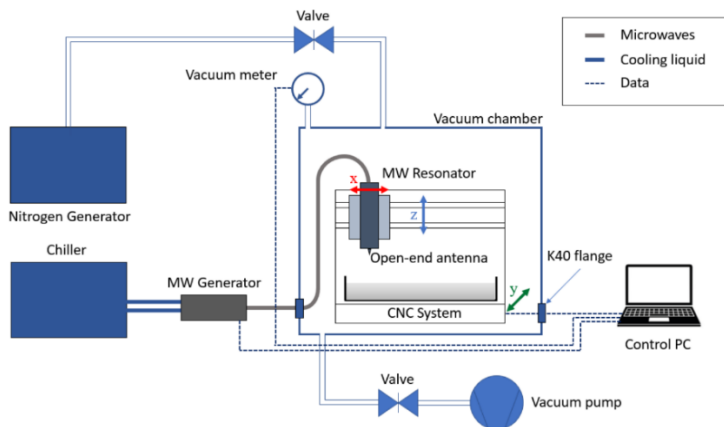


figura 3. 3: sistema utilizzato per la sinterizzazione MW

I test sono stati eseguiti sia in vuoto sia in atmosfera di Azoto.

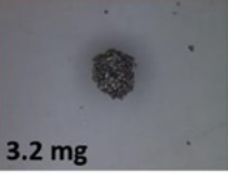
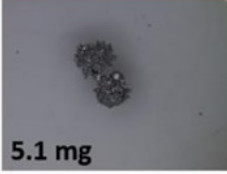
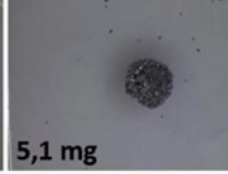
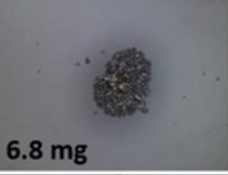
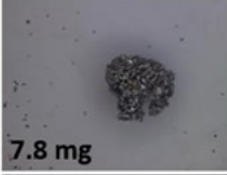
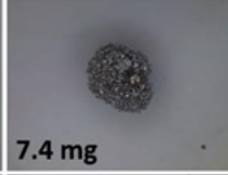

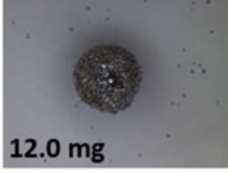
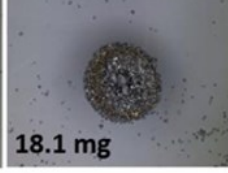
Il procedimento per le due tipologie di test è pressoché equivalente e prevede la preparazione del letto di polvere, raggiungimento della pressione desiderata, sinterizzazione a microonde e infine una ventilazione lenta fino alla pressione ambiente.

I principali parametri di interesse sono la potenza di uscita del generatore, il tempo di sinterizzazione e la pressione (solo per i test in vuoto).

La sinterizzazione è stata condotta in modo statico: è stato sinterizzato un solo punto alla volta; quindi, i prodotti ottenuti hanno una forma semi-sferica.

Riguardo i risultati, non abbiamo campioni analizzabili per quanto riguarda i test in vuoto probabilmente a causa dei legami troppo deboli tra le particelle in polvere che non consentivano l'estrazione del campione senza causarne un danneggiamento.

I risultati ottenuti in ambiente di Azoto sono riassunti nella tabella sottostante (**figura 3.4**):

Time [s] \ Power [W]	10	30	60
100	 3.2 mg	 5.1 mg	 5,1 mg
150	 6.8 mg	 7.8 mg	 7.4 mg
200	 12.3 mg	 12.0 mg	 18.1 mg

1mm

**figura 3. 4:** tabella che mostra i campioni ottenuti

### 3.2 Tecniche di caratterizzazione

Per l'analisi dei campioni sono stati impiegati due strumenti fondamentali: un microscopio ottico stereoscopico ed un SEM. Ora verranno analizzati separatamente questi due strumenti.

Il microscopio ottico (**figura 3.5**) è uno strumento che utilizza la radiazione ottica per ingrandire e risolvere. Esso si compone principalmente di due lenti; una lente obiettivo posta davanti all'oggetto vicino al fuoco ed una lente oculare posta in modo che il fuoco coincida con l'immagine dell'oggetto. L'ingrandimento totale può essere espresso come il prodotto tra gli ingrandimenti di queste due lenti:

$$I = \frac{\operatorname{tg} \varphi}{\operatorname{tg} \psi} = \frac{y_o' / f_{oc}}{y_o / d} = \frac{y_i}{y_o} \frac{d}{f_{oc}} = \frac{i - f_{ob}}{f_{ob}} \frac{d}{f_{oc}} = \frac{Dd}{f_{ob} f_{oc}} = I_{ob} I_{oc}$$

Il microscopio ottico ha come limite di ingrandimento 1000-2000x dovuto alla lunghezza d'onda della luce visibile ed in particolare al fenomeno della diffrazione.

Questo strumento è caratterizzato dalla sua apertura numerica NA cioè la sua capacità di raccogliere luce e risolvere i dettagli del campione.  $NA = n \cdot \sin \alpha$  dove  $\alpha$  è uguale alla metà dell'angolo di apertura dell'obiettivo e  $n$  è l'indice di rifrazione del mezzo di immersione. Al sistema di lenti può anche essere aggiunto un condensatore in modo da aumentare la risoluzione in quanto essa dipende dai raggi di luce raccolti dall'obiettivo.

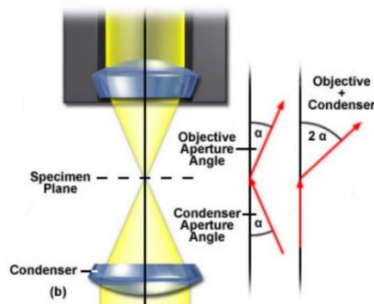


figura 3. 5: schematizzazione del MO

Come già detto precedentemente una caratteristica fondamentale è sicuramente la risoluzione cioè la distanza minima osservabile tra due punti che appaiono come distinti. Essa è limitata principalmente da effetti di diffrazione e dipende dall'apertura numerica:

$$r_{\min} = 0.61 \frac{\lambda}{n \sin \alpha}$$

Apertura Numerica (NA)

Si può quindi pensare che aumentando  $\alpha$  si abbia una migliore risoluzione ma in questo modo generiamo delle aberrazioni: per risolvere questo problema viene introdotto il diaframma.

Nel nostro caso specifico in laboratorio è stato utilizzato un microscopio digitale Leica (modello DVM6A). Un microscopio digitale utilizza l'ottica e una fotocamera digitale per trasmettere l'immagine su un monitor; esso è dotato di una propria sorgente luminosa e molto spesso è omesso l'oculare in quanto l'immagine è focalizzata sul circuito digitale. In particolare, il microscopio utilizzato è in grado di fornire immagini ad alta risoluzione (in termini di voxel pari a  $0.39 \mu\text{m}$ ) anche per campioni di dimensioni relativamente piccole come quelli analizzati (ordine di 1 mm).

I campioni analizzati sono quelli ottenuti con una potenza di 200W e con tempi di sinterizzazione pari a 10s, 30s e 60s. La procedura per ottenere le scansioni è stata la medesima per tutti e tre i campioni. In primo luogo si è analizzato attentamente lo stato dei campioni ricevuti, che sono stati poi posizionati sul piano di lavoro del microscopio; la fase successiva è stata regolare i parametri dell'obiettivo (FOV 12.55) per trovare il giusto ingrandimento (zoom finale: 1495x), contemporaneamente sono stati regolati i parametri che riguardano il contrasto, la luce e la polarizzazione; data la forma dei campioni (semi-sferica) la fase finale è stata impostare il focus iniziale (per i grani più in alto) e finale (per i grani più in basso) in modo che durante la scansione venissero messi a fuoco tutti i grani nonostante fossero collocati su piani diversi. Una volta finito questo processo è stato possibile avviare la scansione che in media ha richiesto circa 1h e 30min a campione. Per trovare le grandezze di nostro interesse (volume, area, altezza) le scansioni sono state caricate sul software Leica Map Start che dopo alcune accortezze ha fornito i valori

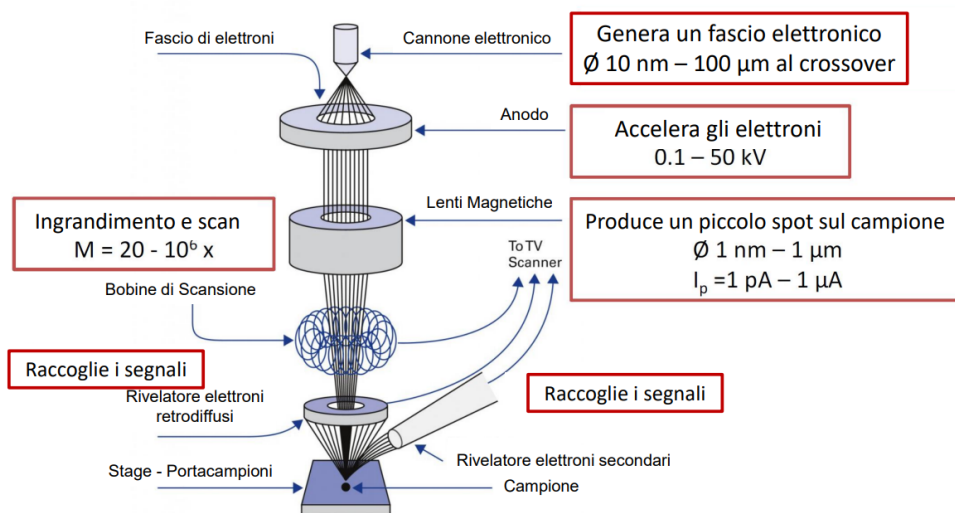
desiderati. Il campione più difficile da analizzare è stato sicuramente il 200-10 in quanto la scansione ha fornito varie aberrazioni che sono state poi rimosse manualmente.

In seguito, i campioni sono stati analizzati al SEM. Il microscopio elettronico a scansione è uno strumento che consente di superare le problematiche relative all'ingrandimento e alla risoluzione nel MO in quanto gli elettroni hanno una lunghezza d'onda molto inferiore rispetto a quella della luce (0.001-0.01 nm). La lunghezza d'onda  $\lambda$  dipende da un'altra grandezza caratteristica detta tensione di accelerazione secondo la relazione:

$$\lambda = \frac{1.23}{\sqrt{V}}$$

Il funzionamento del SEM (**figura 3.6**) prevede l'emissione di un fascio di elettroni dal campione che può essere ottenuta o in modo termoionico (l'energia viene fornita per via termica tramite effetto Joule) oppure possiamo avere un'emissione di campo (si basa sull'effetto tunneling).

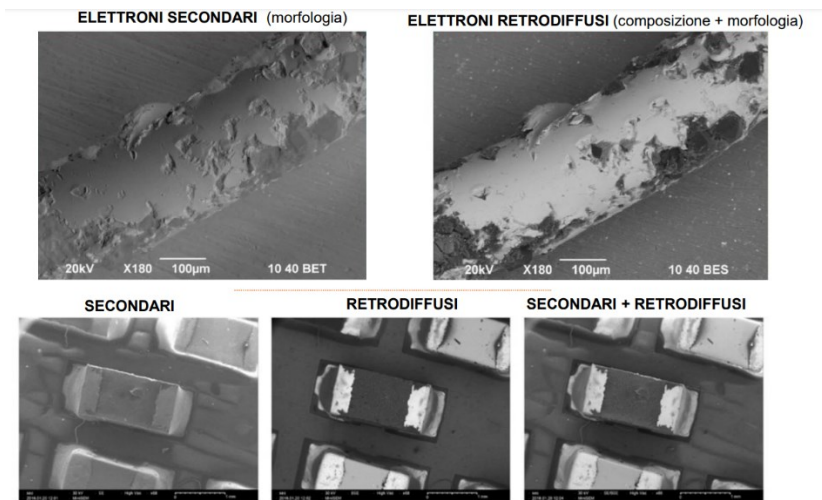
Il sistema si compone quindi di un cannone per generare il fascio, diaframmi e lenti per controllarlo, dispositivi per analizzare le informazioni, porta campione posto in una camera a vuoto. Il vuoto è necessario per garantire la formazione e il movimento degli elettroni.



**figura 3. 6:** colonna del SEM

L'oggetto colpito dagli elettroni emette a sua volta protoni ed elettroni di diversa natura (**figura 3.7**) che forniscono diverse informazioni una volta analizzati:

1. **Elettroni secondari:** forniscono informazioni sulla morfologia superficiale.
2. **Elettroni retro diffusi:** forniscono informazioni sulla composizione chimica.
3. **Raggi X caratteristici:** permettono di identificare la composizione chimica attraverso spettroscopia EDX.

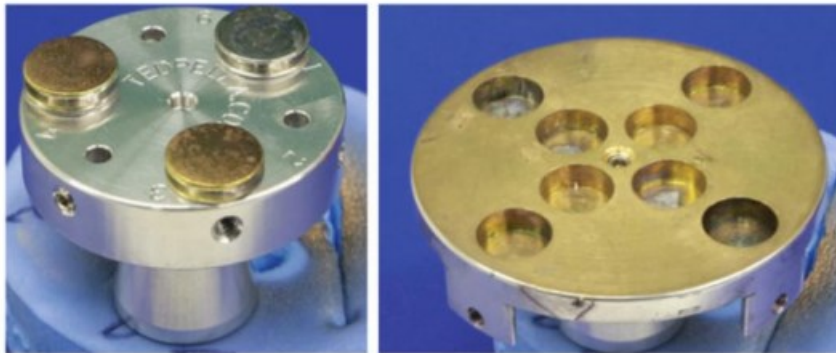


**figura 3. 7:** diverse tipologie di elettroni emessi

I nostri campioni sono stati analizzati utilizzando un microscopio elettronico a scansione ad alta risoluzione Zeiss supra 40.

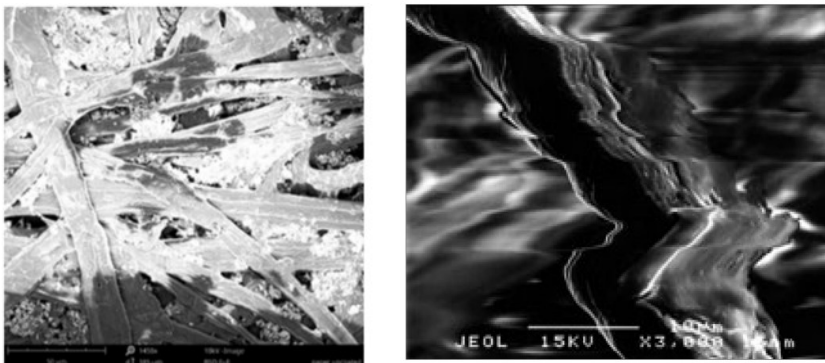
Prima dell'analisi c'è stata la fase di preparazioni che ha previsto l'attaccamento del campione al supporto detto stub (**figura 3.8**); è stata utilizzata una colla conduttiva per evitare un accumulo di carica.





**figura 3. 8:** immagine di uno stub

L'accumulo di carica è da evitare in quanto potrebbe produrre sul pezzo delle zone bianche oppure una distorsione dell'immagine (**figura 3.9**). La metodologia usata per evitare questi problemi è stata la metallizzazione che ha previsto il ricoprimento del campione con un sottile strato di materiale conduttivo (oro).



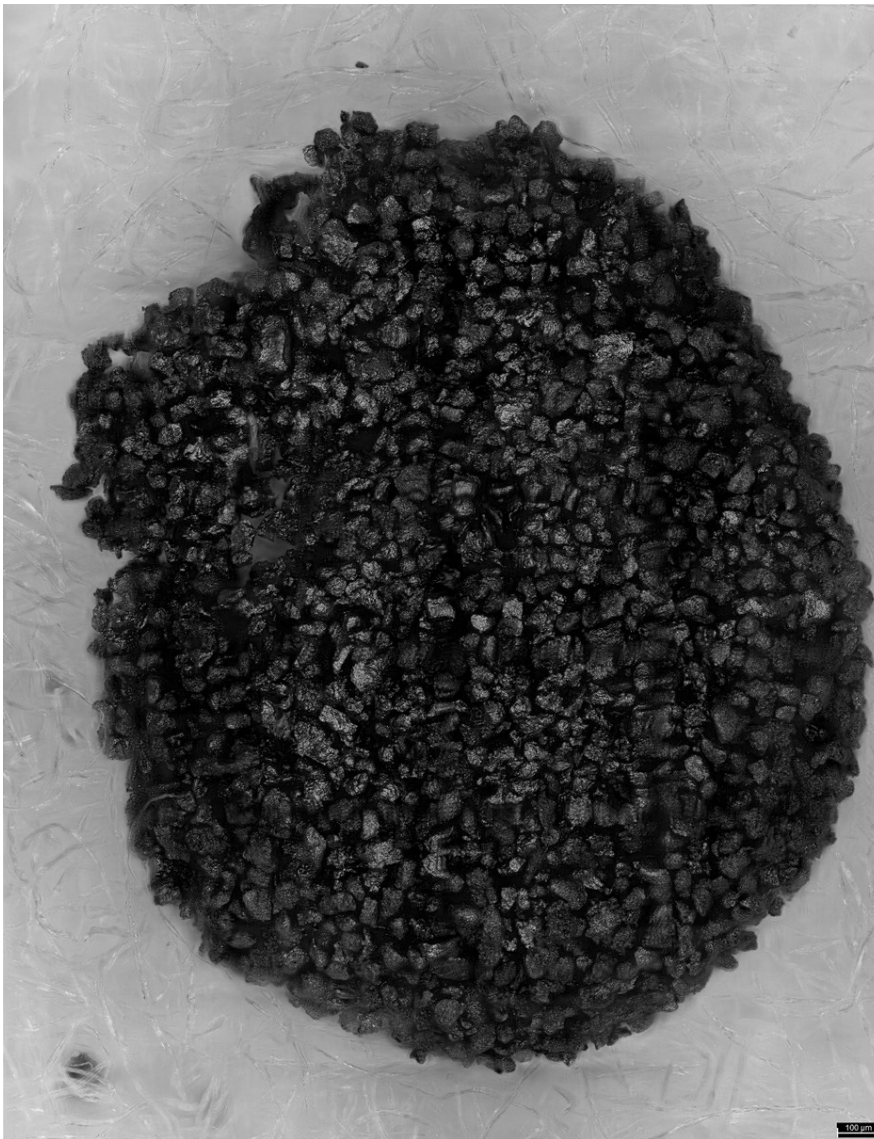
**figura 3. 9:** zone bianche e distorsioni dovute all'accumulo di carica

## Capitolo 4

### *4.1 Risultati ottenuti al MO*

Di seguito verranno allegate le scansioni al MO dei campioni 200-10(**figura 4.1,4.2 e 4.3**),200-30(**figura 4.4,4.5 e 4.6**) e 200-60(**figura 4.7 e 4.8**) ottenute in laboratorio utilizzate poi per ricavare area, volume e densità.

### **Campione 200(W)-10(s)**



**figura 4. 1:** scansione al MO del campione 200-10

# 200-10

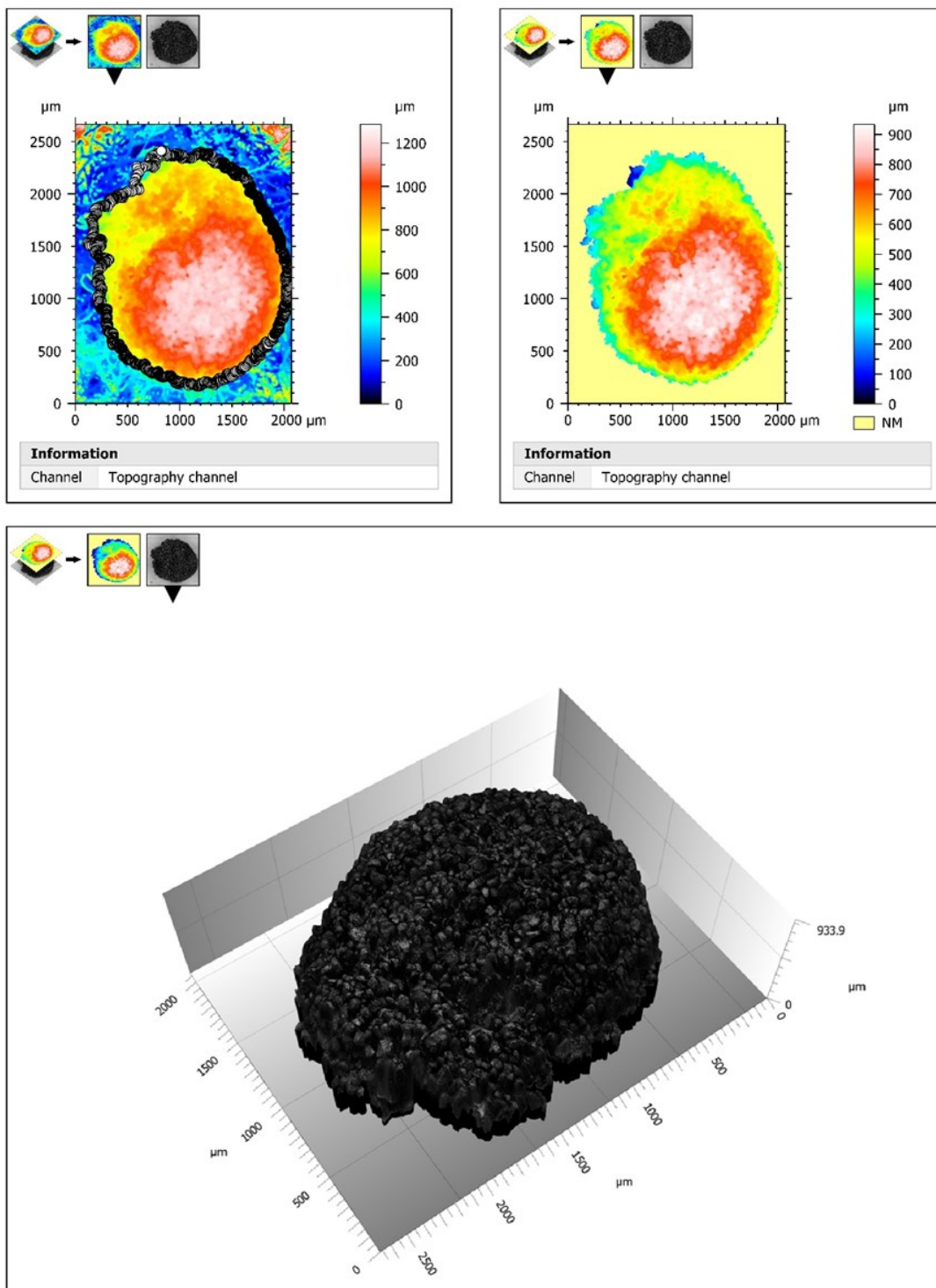
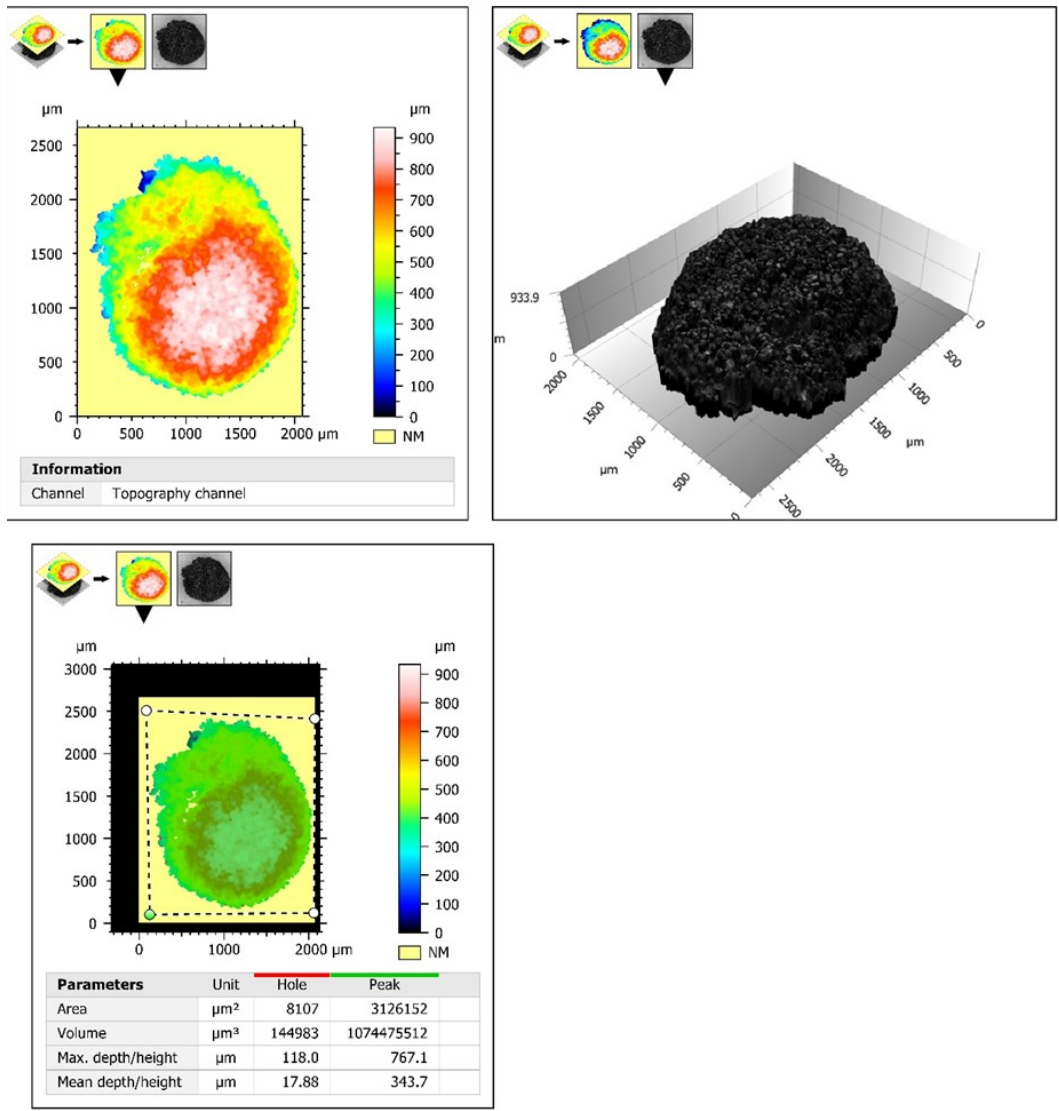


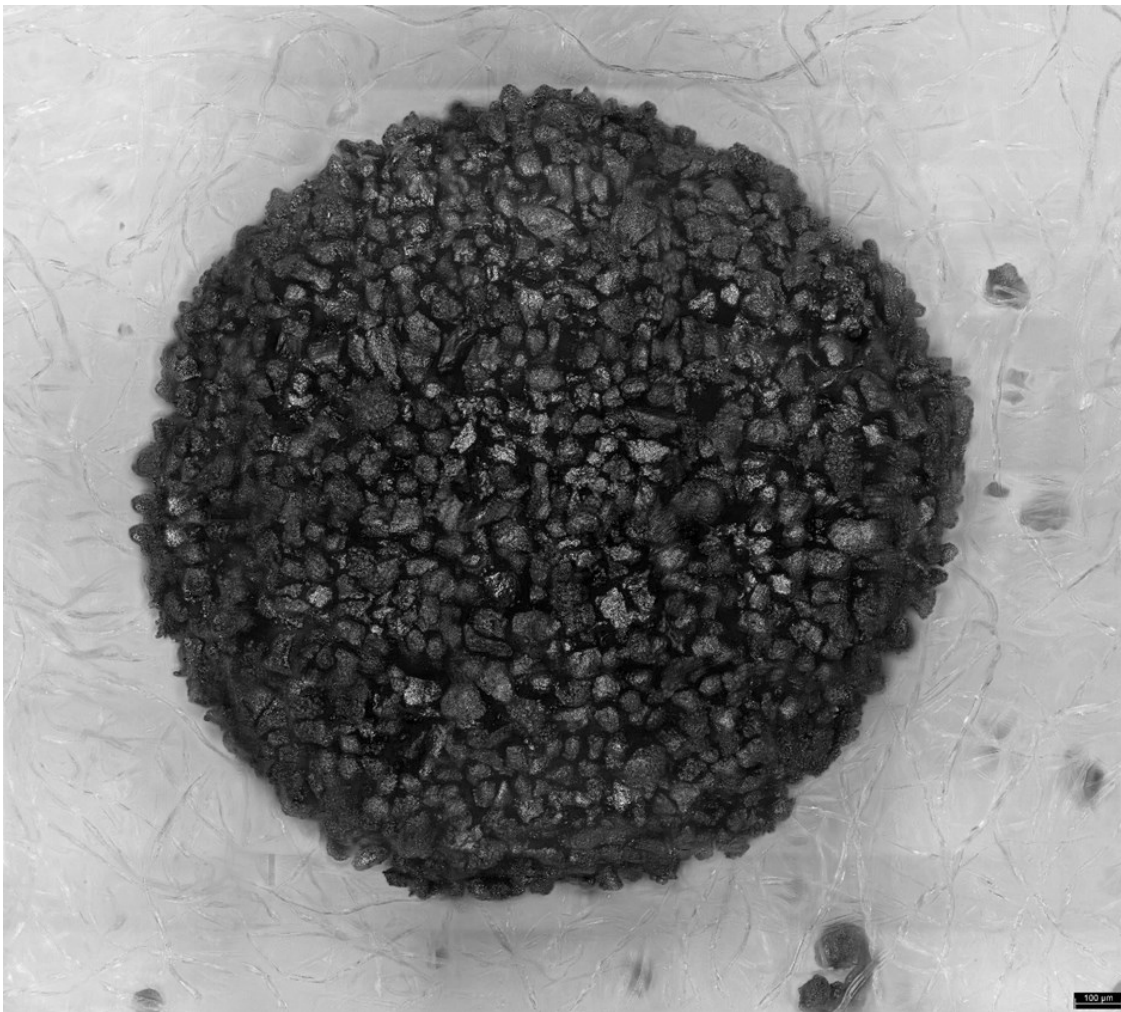
figura 4. 2: campione 200-10 sul software Leica Map Start



Leica Map Start 10.1.10606

**figura 4. 3:** campione 200-10 sul software Leica Map Start nel quale si possono notare area, volume e picco

**Campione 200(W)-30(s)**



**figura 4. 4:** scansione al MO del campione 200-30

# 200-30

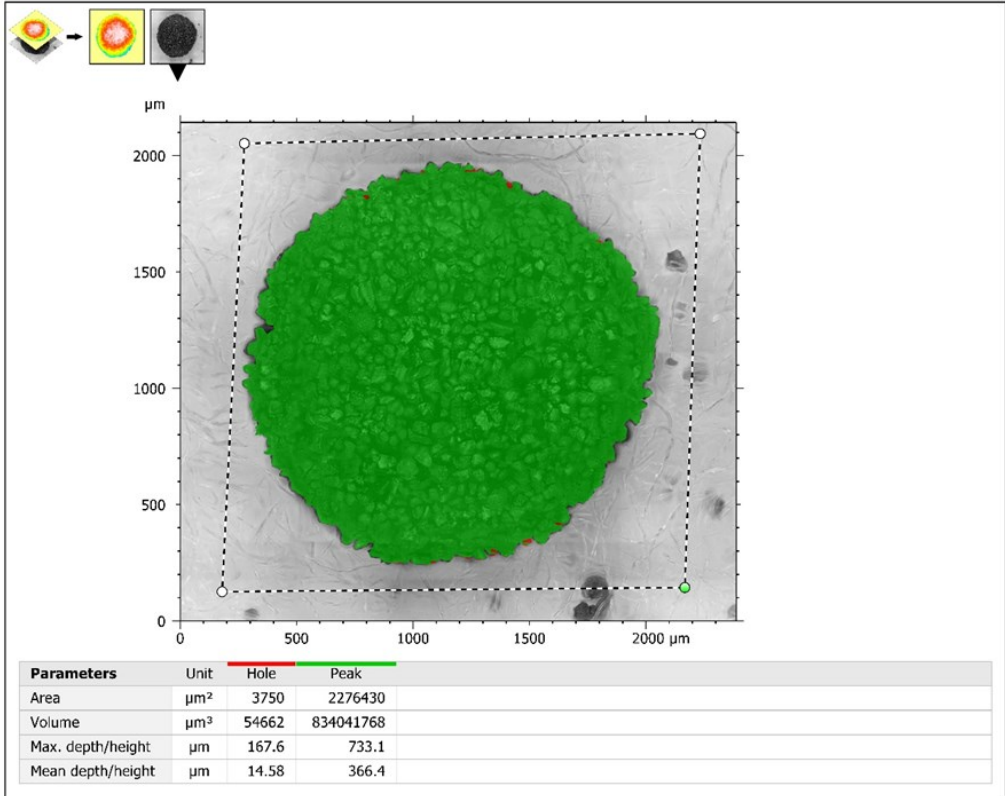
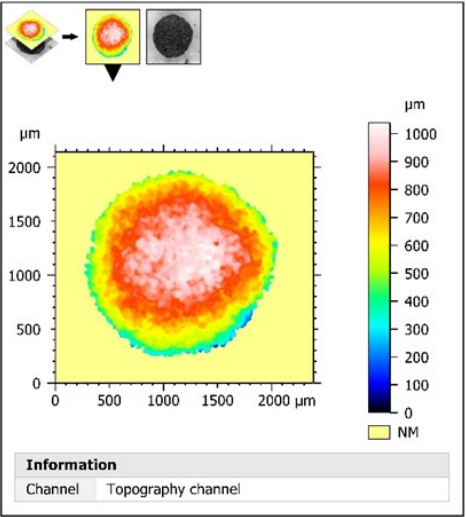
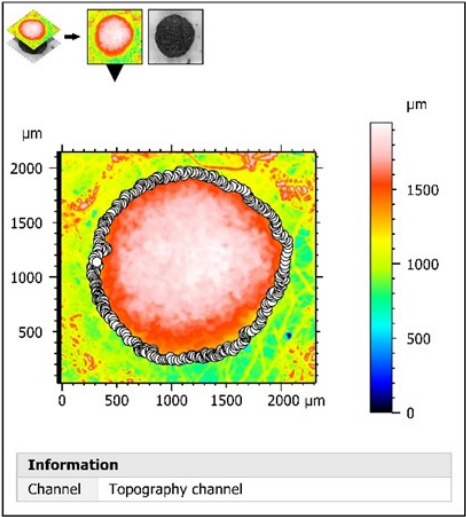
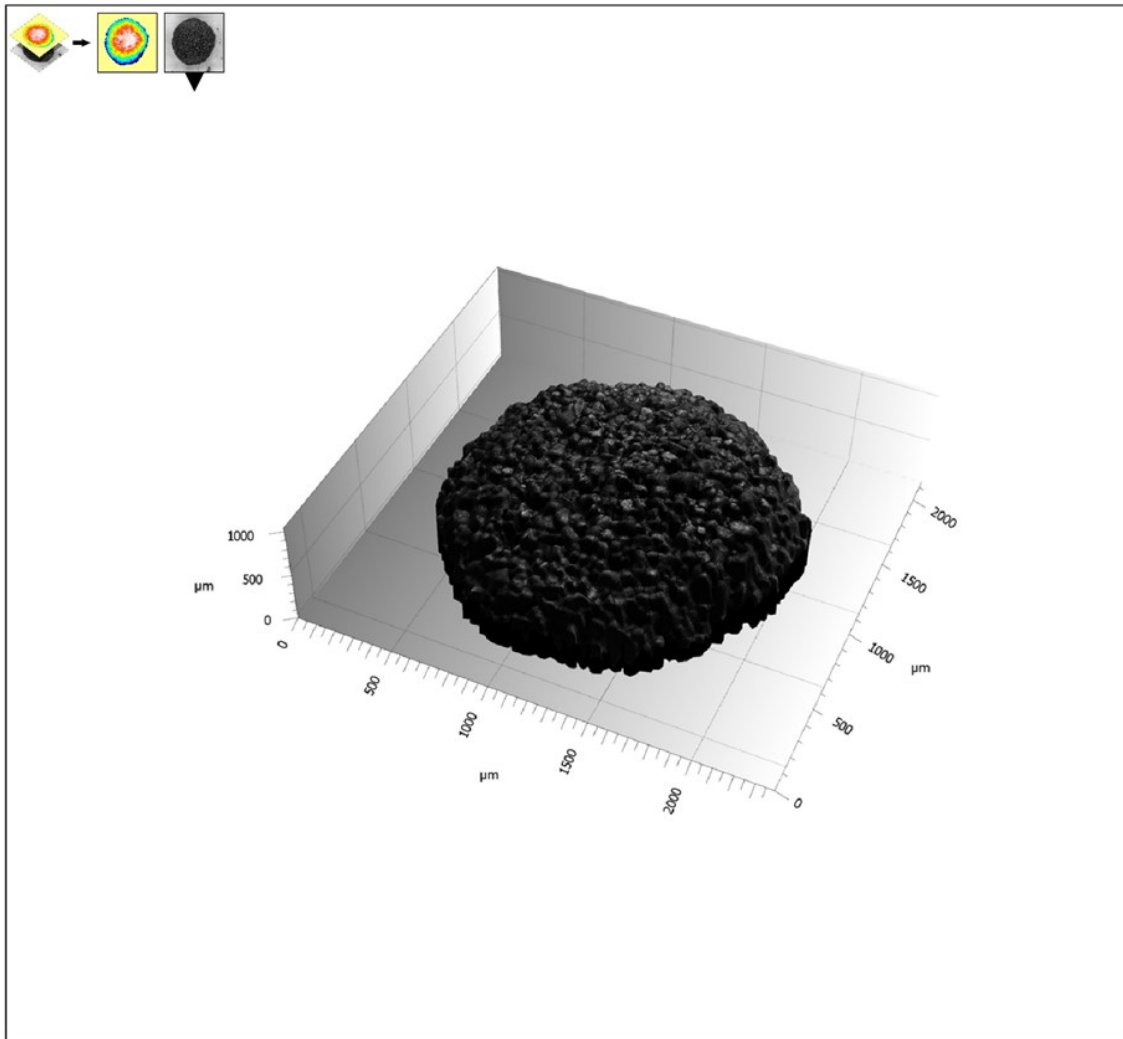


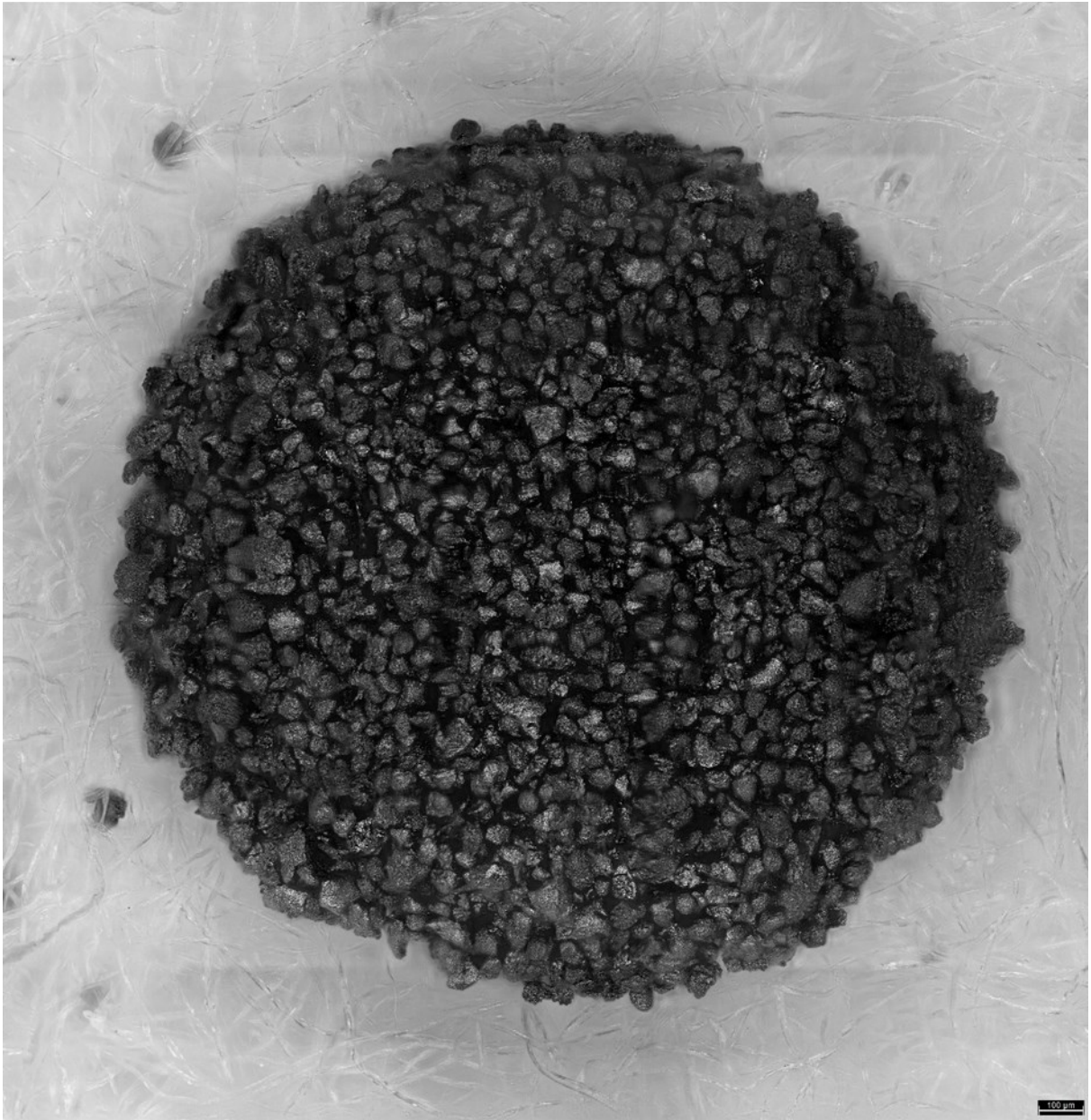
figura 4. 5: campione 200-30 sul software Leica Map Start nel quale si possono notare area, volume e picco



Leica Map Start 10.1.10606

**figura 4. 6:** modello 3D del campione 200-30

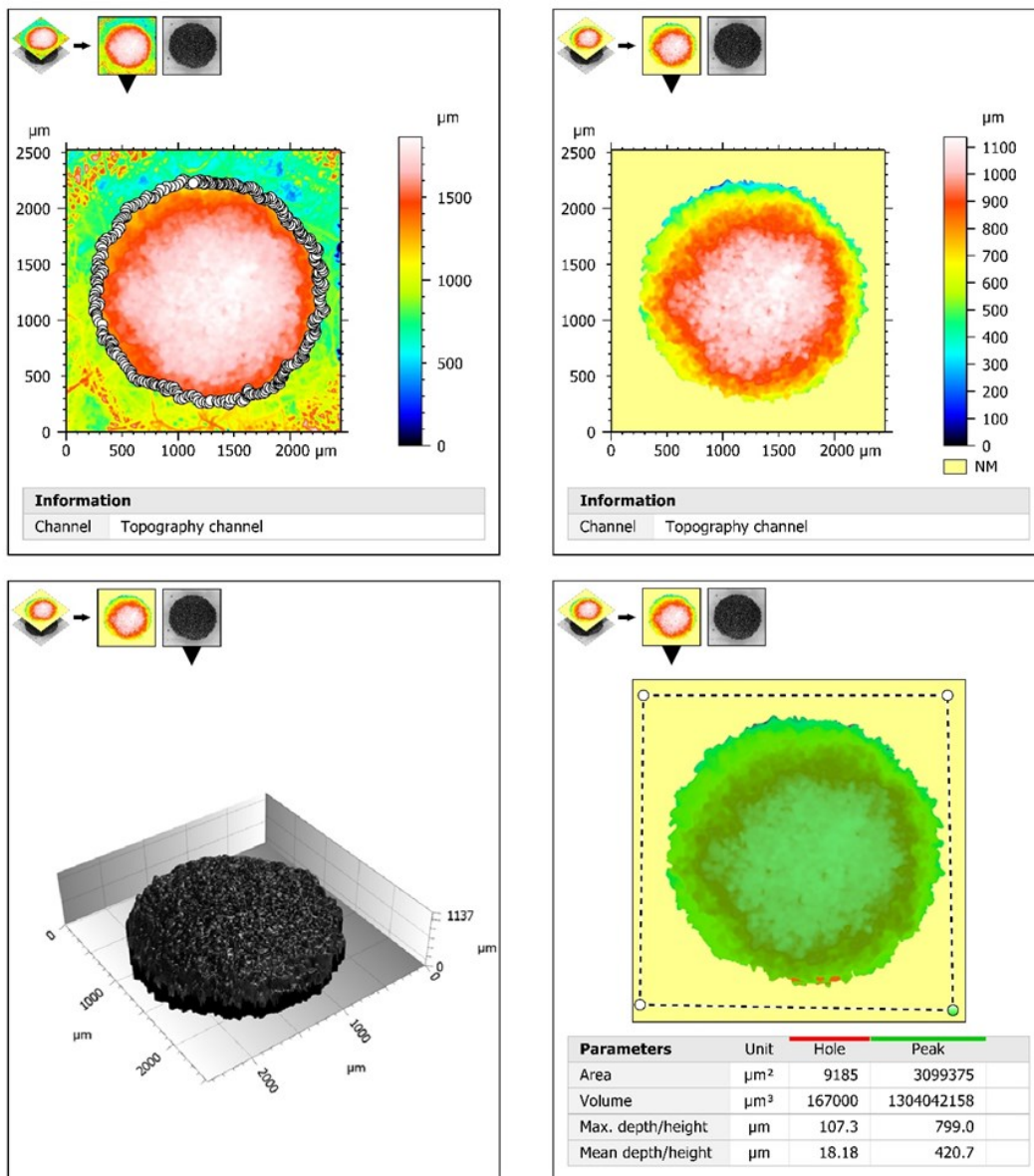
**Campione 200(W)-60(s)**



**figura 4. 7:** scansione al MO del campione 200-60



## 200-60



Leica Map Start 10.1.10606

**figura 4. 8:** campione 200-60 sul software Leica Map Start nel quale si possono notare area, volume e picco

**Tabella che riassume i principali parametri di nostro interesse ricavati dalle scansioni (figura 4.9):**

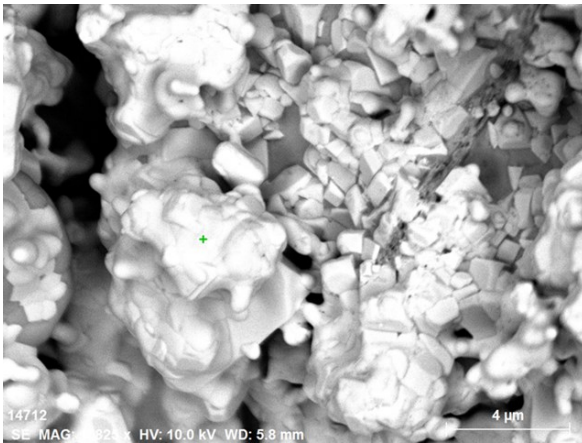
Campione	Altezza massima( $\mu\text{m}$ )	Volume ( $\text{mm}^3$ )	Densità ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
200-10	933.9	1.07	11.5
200-30	1000	0.83	14.5
200-60	1137	1.3	13.9

**figura 4. 9:** tabella riassuntiva dei principali valori ricavati dalle scansioni

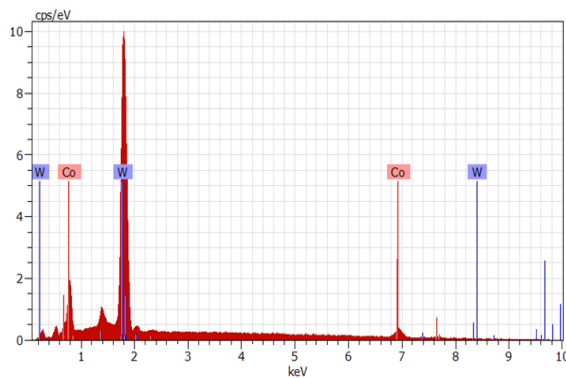
## 4.2 Risultati ottenuti al SEM

Dalle scansioni e dalle microanalisi effettuate al SEM come si può leggere nella tabella sottostante (**figura 4.10 e 4.11**) è emerso come le particelle ottenute con la sinterizzazione in microonde, per quanto riguarda la composizione sono in linea con i valori medi di WC-Co ottenuto con altri metodi di sinterizzazione (WC88%-Co12%).

### Campione 200(W)-60(s)



**figura 4. 10:** immagine SEM del campione 200-60



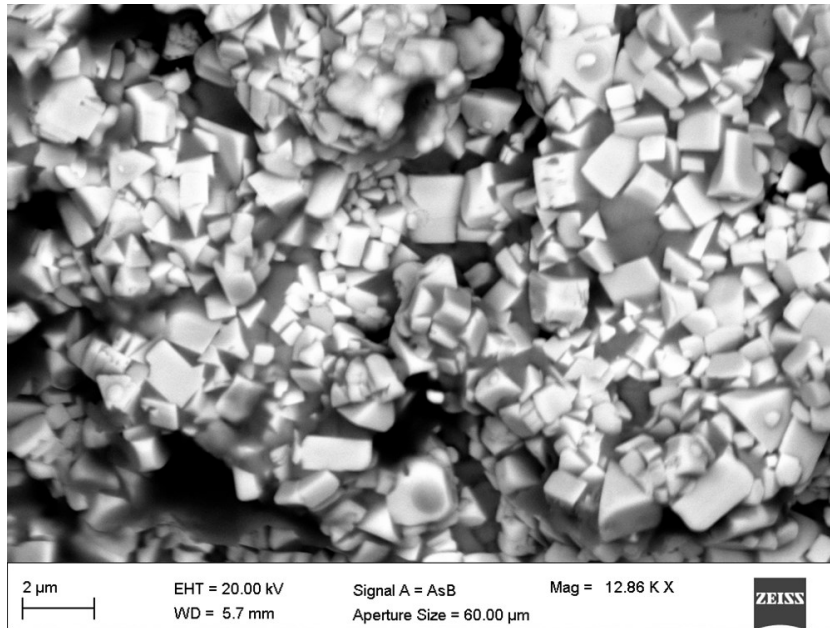
Spectrum: Acquisition

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Tungsten	M-series	82.29	89.24	72.66	3.43
Cobalt	L-series	9.93	10.76	27.34	1.48
Total:		92.21	100.00	100.00	

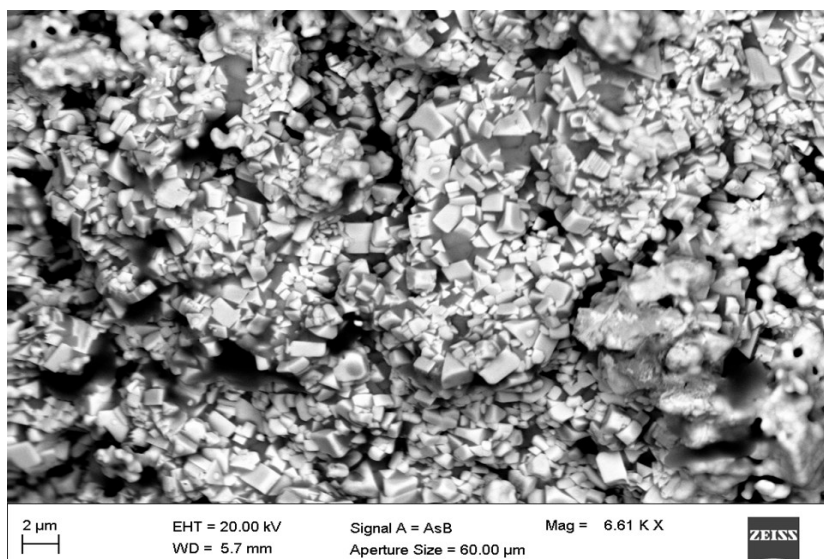
**figura 4. 11:** tabella con la composizione degli elementi della zona analizzata

Come prevedibile anche la cella elementare di WC rimane inalterata rispetto ad una sinterizzazione classica. Essa, infatti, appartiene alla famiglia delle celle esagonali (come già visto nel capitolo 1), di conseguenza, a seconda dell'orientazione delle particelle nella scansione saranno visibili triangoli e rettangoli; ciò è verificato dalle scansioni ottenute in laboratorio (**figura 4.12,4.13,4.14 e 4.15**).

### **Campione 200(W)-10(s)**



**figura 4. 12:** scansione SEM del campione 200-10



**figura 4. 13:** scansione SEM del campione 200-10

### **Campione 200(W)-30(s)**

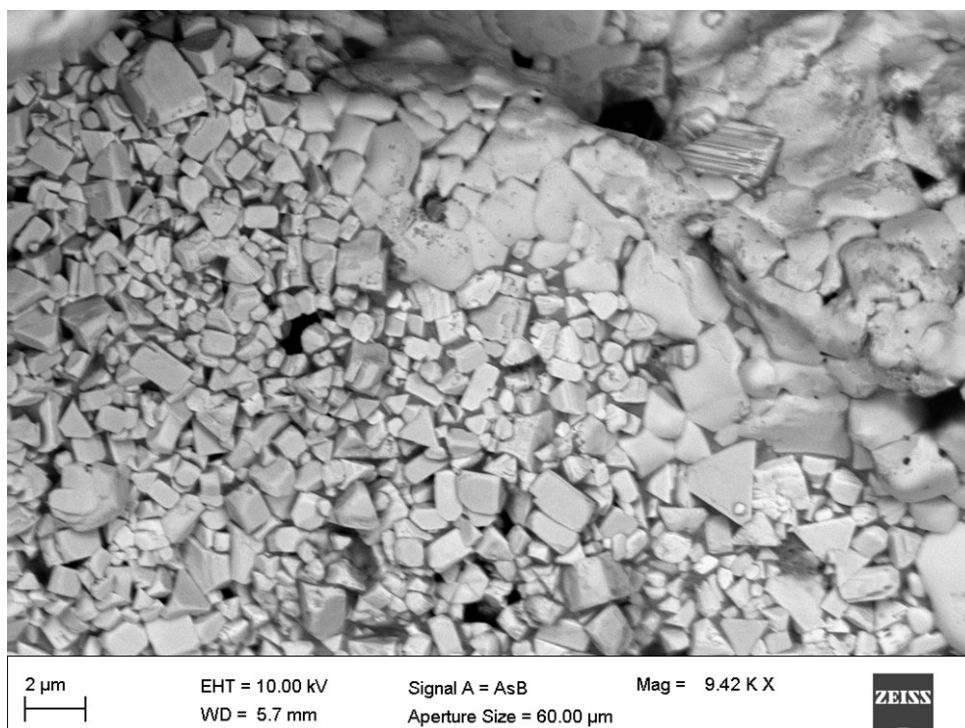


figura 4. 14: scansione SEM del campione 200-30

### **Campione200(W)-60(s)**

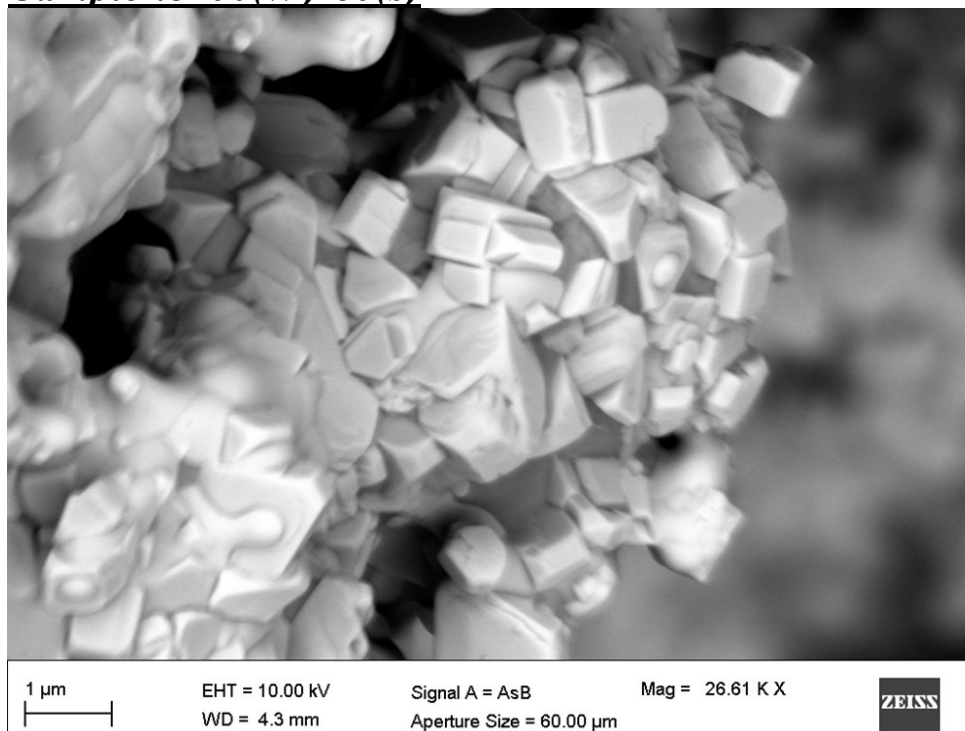
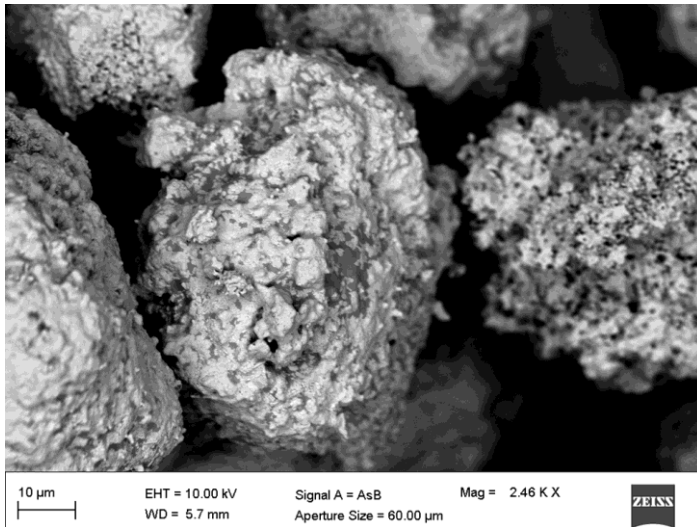


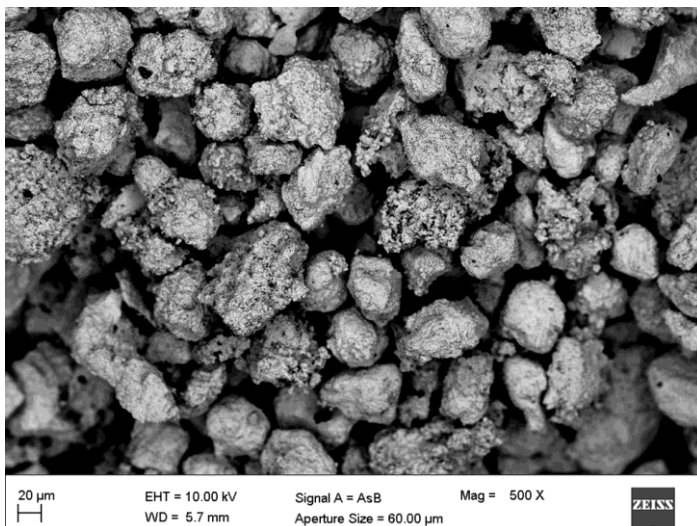
figura 4. 15: scansione SEM del campione 200-60

Come è possibile notare dalle scansioni ottenute le particelle di WC-Co sono molto simili alle particelle di partenza della polvere; questo può essere dato dal fatto che il tempo di sinterizzazione sia stato troppo breve oppure è indice di una scarsa potenza. Di seguito verranno mostrate le scansioni e un'immagine che rappresenta le particelle di polvere in modo da evidenziarne le analogie (figura 4.16,4.17,4.18 e 4.19).

### Campione 200(W)-30(s)



**figura 4. 16:** scansione del campione 200-30 che mette in evidenza la somiglianza con particelle di polvere



**figura 4. 17:** scansione del campione 200-30 che mette in evidenza la somiglianza con particelle di polvere

### Campione 200(W)-60(s)

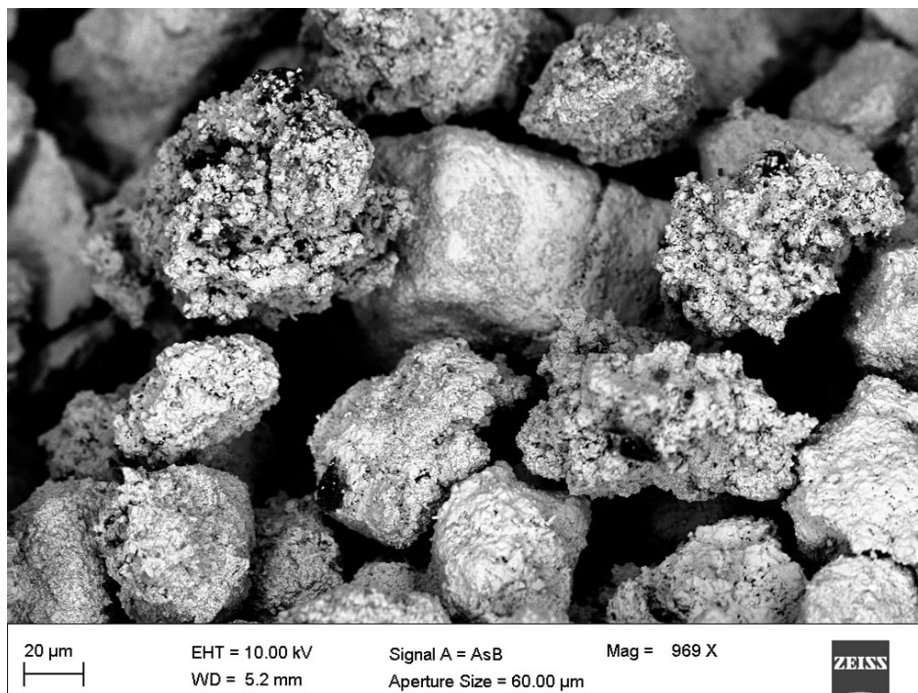


figura 4. 18: scansione del campione 200-60 che mette in evidenza la somiglianza con particelle di polvere

### Immagini SEM particelle di polvere

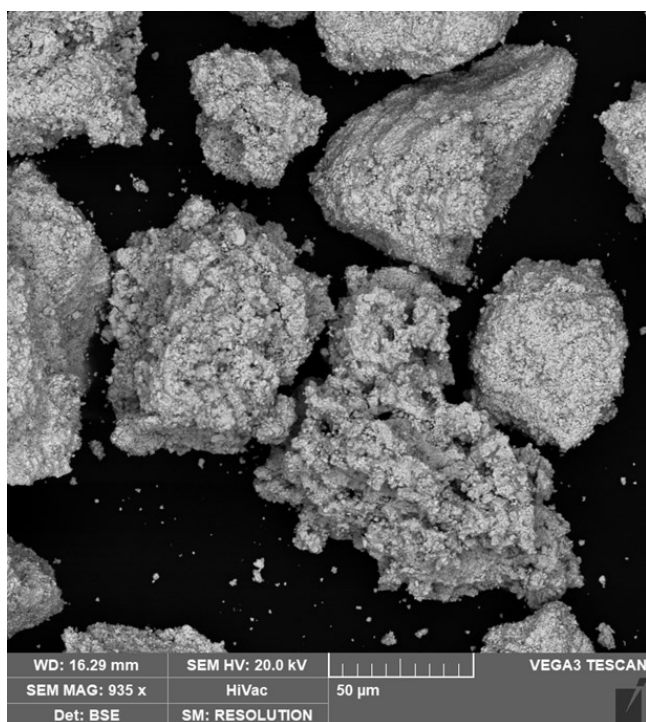
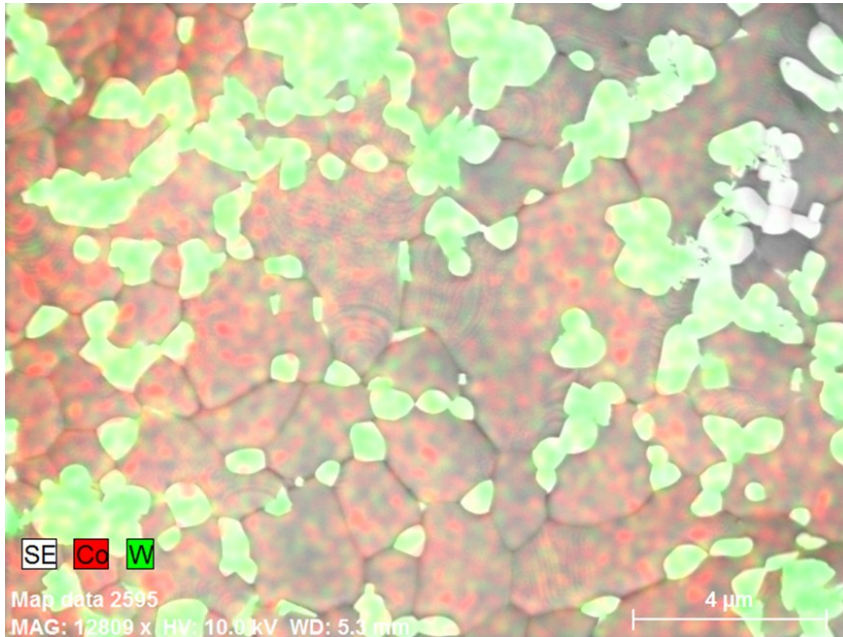


figura 4. 19: scansione di particelle di polvere

Un altro difetto riscontrato è stata la disomogeneità di distribuzione del cobalto tra le varie zone analizzate.

Come possiamo vedere da queste due immagini il Cobalto (zona rossa) è molto più presente nella scansione visibile nella **figura 4.20** rispetto a quella della **figura 4.21**.



**figura 4. 20:** scansione di una zona con alta percentuale di Co



**figura 4. 21:** scansione di una zona con alta percentuale di W



## Conclusioni

Il carburo di tungsteno come è noto è un materiale di grande importanza per quanto riguarda soprattutto la produzione di utensili da taglio e situazioni dove c'è un grande sviluppo di temperatura; la sua analisi microstrutturale diventa quindi molto importante perché da essa possiamo verificare se il materiale prodotto possiede le giuste caratteristiche per questi utilizzi.

La sua sinterizzazione a microonde come già dimostrato da altri studi è un metodo sicuramente efficace per ottenere WC compatto in un breve lasso di tempo e con proprietà migliori rispetto ai metodi di sinterizzazione classici.

Tuttavia, il processo di produzione analizzato in questa tesi ha riscontrato varie problematiche, questo perché al contrario delle microonde classiche, nel processo in esame è stata usata una fonte molto localizzata che può anche essere messa in movimento, come una testa di stampa 3D, basata però sulle microonde per ottenere la compattazione.

Innanzitutto, solo pochi campioni tra quelli prodotti sono risultati analizzabili: quelli prodotti in vuoto risultavano poco compatti e soggetti a rottura non appena si cercava di estrarli dalla camera dove era avvenuta la sinterizzazione; quelli prodotti in Azoto non hanno subito questo problema ma solo i tre campioni analizzati sono risultati di dimensioni accettabili per uno studio dettagliato.

L'analisi al MO e al SEM ha evidenziato altri difetti: le particelle prodotte sono molto vicine a quelle di polvere probabilmente a causa di una scarsa potenza; il cobalto, inoltre, non si è distribuito in modo omogeneo su tutte le zone del campione.

Concludendo possiamo dire che la sinterizzazione a microonde del WC è un processo con molti vantaggi ma devono essere usati i giusti parametri per ottenere risultati accettabili.

## Bibliografia

- [1] Rivestimenti superficiali: scopri i rivestimenti di Argos Surface Technologies- <https://www.argos-st.com/rivestimenti/>
- [2] Polvere di nichel di carburo di tungsteno-<https://it.sscmaterials.com/non-ferrous-metals/tungsten/tungsten-carbide-nickel-powder.html>
- [3] Microwave-Assisted Sintering of Co-based Composites; J. Schmidt, P. Schmid, Th. Schubert, Th. Weißgärber, B. Kieback
- [4] Leghe di Carburo di Tungsteno- [https://www.oric.it/leghe-carburo-tungsteno/#:~:text=Il%20Carburo%20di%20Tungsteno%20\(WC,metalli%20duri%20sono%20stati%20sviluppati.](https://www.oric.it/leghe-carburo-tungsteno/#:~:text=Il%20Carburo%20di%20Tungsteno%20(WC,metalli%20duri%20sono%20stati%20sviluppati.)
- [5] Coating dei componenti meccanici per evitare il processo di ossidazione-<https://baldaccimeccanica.it/coating-dei-componenti-meccanici/>
- [6] Microstructure and mechanical properties of WC–Co-based cemented carbide with bimodal WC grain size distribution; Rui-Jun Cao, Chen-Guang Lin, Xing-Cheng Xie & Zhong-Kun Lin
- [7] Rivestimenti e trattamenti superficiali-<https://www.coatinggroup.com/tipologie-rivestimenti-e-trattamenti-superficiali/#1524733566167-5a98e570-21d4>
- [8] Additive manufacturing of WC-13%Co by selective electron beam melting: Achievements and challenges; H. Hinners, B. Ries, A. Kirchner, B. Kloden, B. Kieback, R. W. N. Nilen, D. Sidorenko
- [9] Effetto della granulometria del WC sulle prestazioni del metallo duro; G. P. De Gaudenzi, S. Tedeschi
- [10] Proprietà meccaniche e fisiche del carburo-<https://www.zzbetter.com/it/new/Mechanical-and-Physical-Properties-of-Tungsten-Carbide.html>
- [11] Frese in carburo di tungsteno: a cosa servono? Come sono fatte? Come si usano?; Tommaso Dose- <https://tecnista.it/blogs/parliamo-di-saldatura-in-modo-semplce/frese-in-carburo-di-tungsteno-a-cosa-servono-come-sono-fatte-come-si->

[usano?srsltid=AfmBOor6dcsLLvAosTGTswEKBqU8itpZ2Lj2ZSr1XP0VskJI  
RMXnIyvE](https://www.researchgate.net/publication/314577914)

[12] Contributo della lega di Tungsteno al settore aerospaziale-  
<https://it.mariejcarburo.com/info/contribution-of-tungsten-alloy-to-aerospace-57435879.html>

[13] FORBICI METZENBAUM CARBUTO TUNGSTENO SUPER CUT  
<https://www.medisanshop.com/forbici-metzenbaum-carbuto-tungsteno-super-cut-curve-15-cm.html>

[14] Introduzione all'Additive Manufacturing: definizione, come funziona, applicazioni-  
<https://www.roboze.com/it/risorse/introduzione-all-additive-manufacturing-definizione-come-funziona-applicazioni.html>

[15] Polveri metalliche, caratterizzazione granulometrica per processi di Additive Manufacturing - <https://www.microtrac.it/it/applicazioni/metal-powders/>

[16] Metal Powder for 3D Printing - <https://www.eos.info/metal-solutions/metal-materials>

[17] Polveri metalliche per produzione additive-  
<https://www.renishaw.com/it/polveri-metalliche-per-produzione-additiva--31457?srsltid=AfmBOopUJjT-RuXjvF-kgwZHJoGQv9mNTKBF57aXtvcw-beV-d3X4kpH>

[18] Tecnologia per la produzione additiva-  
<https://www.renishaw.com/it/tecnologia-per-la-produzione-additiva--43300>

[19] CVD, Deposizione Chimica da Vapore: definizione e funzioni-  
[https://antecfiniture.it/cvd-deposizione-chimica-da-vapore-definizione-e-funzioni/#:~:text=Il%20processo%20di%20CVD%20\(Cheical,legano%20al la%20superficie%20del%20substrato](https://antecfiniture.it/cvd-deposizione-chimica-da-vapore-definizione-e-funzioni/#:~:text=Il%20processo%20di%20CVD%20(Cheical,legano%20al la%20superficie%20del%20substrato)

[20] Directed Energy Deposition-  
<https://www.3ds.com/make/guide/process/directed-energy-deposition>

[21] The electron beam melting technology for metal additive manufacturing: a state-of-the-art analysis; Francesco Giuseppe-  
<https://www.politesi.polimi.it/handle/10589/136376>

[22] Powder bed fusion processes: An overview; S. Sun, M. Brandt, M. Easton

[23] Il processo di sinterizzazione del carburo di tungsteno-  
<https://www.zzbetter.com/it/new/The-Process-of-Sintering-Tungsten-Carbide.html>

[24] Understanding the potential of Microwave sintering of Wc-Co. Raihan Rummana,b,\*, Lee Chang Chuanc, Jamie S. Quintona, Reza Ghomashchib.

## Ringraziamenti

Ringrazio la professoressa Eleonora Santecchia, Alberto Santoni e Gabriele Grima per l'aiuto e la disponibilità mostrati durante la mia esperienza di tirocinio.

Ringrazio i miei genitori per aver reso possibile questo percorso e per avermi guidato verso il suo conseguimento senza mettermi sotto pressione ma comprendendomi. Siete e sarete sempre un punto saldo, dei preziosi modelli ai quali ambisco di somigliare giorno per giorno un po' di più.

Ringrazio Andrea, mio fratello. Questo appellativo ti si addice non tanto per il legame familiare che ci unisce ma tanto più per il rapporto speciale che abbiamo imparato a coltivare crescendo assieme.

Ringrazio mia nonna e mio nonno per avermi sostenuto senza averlo mai dovuto chiedere; anche nei momenti in cui sono stato difficile nei vostri confronti siete stati capaci di comprendere che in realtà quelli erano gli attimi in cui avevo più bisogno di voi. Grazie per avermi insegnato i valori fondamentali della vita, primi tra questi l'umiltà e l'empatia.

Ringrazio zio Andrea, zio Guido, Antonia e Sonia per avermi dato un supporto da secondi genitori e seconde sorelle. Non è scontato poter contare anche su di voi, che siete la mia famiglia e le mie radici. P.S Sonia, questo è solo un promemoria per ricordarci di preparare il nostro pranzo per il volo con Air China, mi raccomando.

Ringrazio Andrea e Giuseppe per essere sempre rimasti al mio fianco, sono grato di aver condiviso assieme a voi traguardi e sconfitte per i quali abbiamo gioito e sofferto come se fossero nostri.

Ringrazio Diego, Marco, Mario, Leonardo, Lorenzo, Simone e Jacopo per avermi fatto vivere a pieno questo periodo della vita colorandolo di lunghe giornate al mare, serate spensierate e, specialmente nei giovedì d'estate, nottate indimenticabili. Vi aspetto a casa per festeggiare assaggiando un nuovo Gin, come da tradizione.

Ringrazio Giorgio, Leonardo e Luca per aver reso meno faticoso questo percorso di studi conciliandolo con leggendari mercoledì universitari e tragiche domeniche altrettanto universitarie passate sui libri. P.S. Luca quest'anno ricordati il mio compleanno (16 maggio) e Giorgio, per favore, è arrivato il momento di cambiare sveglia.

Ringrazio Marta per sopportarmi e per capirmi senza bisogno di parole (e per avermi aiutato a scrivere i ringraziamenti).

Ringrazio Giulia perché riesce ad accorciare la distanza che ci separa coltivando la nostra amicizia di giorno in giorno.

Ringrazio Maria, Maria Vittoria, Teresa e Vittoria perché da quando ci conosciamo avete sempre avuto la capacità di darmi consigli sotto una prospettiva nuova e diversa rispetto a quella di tanti altri.

Ringrazio Otto per avermi tenuto compagnia durante ore di studio e soprattutto per essere stato la ragione, nonché piacevole scappatoia, che ha spesso permesso che mi scollassi dalla scrivania.

In ultimo vorrei ringraziare Travis Scott, l'artista che con la sua musica ha fatto da sottofondo a quasi tutte le giornate di questi anni.

In questo momento sento davvero di poter dire "look mom I can fly".

