



**UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE
FACOLTÀ DI INGEGNERIA**

Corso di Laurea Triennale in Ingegneria Meccanica

**Analisi microstrutturale e morfometrica di scaffold a densità variabile in acciaio
inossidabile prodotti per fusione a letto di polvere**

**Microstructural and morphometric analysis of variable density stainless steel
scaffolds produced by powder bed fusion**

**Relatore: Prof.
Eleonora Santecchia**

**Tesi di Laurea di:
Laura Pesaresi**

**Correlatore: Prof.
Maria Laura Gatto**

A.A. 2022/2023

Capitolo 3: Materiali e Metodi	35
3.1 Preparazione dei campioni e osservazione al Microscopio Ottico	35
3.1.1 Il Microscopio Ottico (MO).....	39
3.1.2 Osservazione dei campioni al MO.....	40
3.2 Osservazione dei campioni al Microscopio Elettronico a Scansione.....	41
3.2.1 Il Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)	42
3.2.2 preparazione dei campioni e analisi al SEM	44
3.3 Analisi morfometrica attraverso la X μ CT (X-ray micro-computed tomography)	45
3.3.1 X μ CT: principio di funzionamento	45
3.3.2 X μ CT: procedura sperimentale	46
 Capitolo 4: Risultati sperimentali.....	51
4.1 Risultati ottenuti dall'osservazione dei campioni al MO	51
4.1.1 Campioni senza attacco chimico al microscopio ottico.....	51
4.1.2 Osservazione della microstruttura dei campioni al MO	54
4.2 Osservazione dello scaffold con il Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)	58
4.3 Tomografia della struttura reticolare	60
 Conclusioni	62
 Bibliografia	64
 Ringraziamenti.....	69

Introduzione

La produzione additiva (AM) di componenti metallici è una tecnica innovativa adottata come alternativa alle tecniche produttive tradizionali. L'AM consente infatti di produrre parti metalliche con geometrie di elevata complessità andando a ridurre i tempi di lavorazione, gli scarti e di conseguenza i costi di produzione.

Tra le numerose tecniche di additive manufacturing, la più utilizzata e diffusa è la fusione a letto di polvere (LPBF) che ha trovato un grandissimo sviluppo in diversi settori come il settore spaziale, il settore biomedico e molto altro.

In particolare, questo elaborato ha come obiettivo quello di descrivere le principali differenze dal punto di vista microstrutturale tra una barra in acciaio austenitico inossidabile 316L prodotta tramite tecniche convenzionali e degli scaffold reticolari graduati con geometria rombica dodecaedrica prodotti per LPBF. Oltre alle principali differenze si vuole anche verificare se la tecnica di AM, che permette di produrre geometrie molto complesse come la struttura reticolare con celle rombododecaedriche, fornisca delle adeguate proprietà meccaniche per permettere una futura applicabilità in campo biomeccanico per la rigenerazione del tessuto osseo.

Per realizzare questo tipo di analisi sono state studiate le microstrutture sia del bulk che dello scaffold con microscopio ottico, microscopio elettronico a scansione e infine una analisi morfometrica grazie alla X-ray micro-computed tomography.

Il primo capitolo dell'elaborato fornisce una panoramica generale sull'additive manufacturing e delle sue principali tipologie. In particolare vengono trattati i vantaggi e gli svantaggi di questa tecnologia innovativa e il confronto con le tecnologie convenzionali. Inoltre sono anche introdotte le strutture reticolari e le loro proprietà principali.

Il secondo capitolo si sofferma sul materiale dei campioni analizzati durante la procedura sperimentale avvenuta in laboratorio, cioè l'acciaio inossidabile austenitico 316L mettendo in evidenza le sue caratteristiche e proprietà.

Il terzo capitolo, invece, tratta dell'attività svolta in laboratorio e quindi delle procedure sperimentali volte a ottenere delle informazioni microstrutturali e morfometriche dei campioni analizzati. In particolare si parla della preparazione metallografica dei campioni e della loro osservazione al microscopio ottico, al SEM e al tomografo.

Infine nel quarto capitolo ci si sofferma sui risultati ottenuti a seguito delle procedure sperimentali mettendo in evidenza i tre aspetti principali cioè:

- Lo studio dei difetti e dei vuoti presenti nei campioni e il confronto tra il bulk prodotto con tecniche tradizionali e lo scaffold prodotto per AM;
- L'analisi della microstruttura dei campioni che influenza fortemente le loro proprietà meccaniche;
- L'analisi morfometrica dello scaffold, con particolare attenzione sulla sua porosità e quindi sulla densità per comprendere le proprietà meccaniche e la resistenza del campione.

A ogni analisi si riporta una spiegazione e una discussione che infine vengono tutte sintetizzate nella conclusione.

Capitolo 1: La fabbricazione additiva

1.1 Definizione della fabbricazione additiva (Additive Manufacturing)

I processi di Additive Manufacturing (AM) consistono nella realizzazione di parti tridimensionali attraverso la stratificazione progressiva di strati sottili di materiali su livelli paralleli tra di loro guidati da un modello CAD. Tale tecnologia consente la realizzazione di forme complesse sostituendo i numerosi metodi e passaggi convenzionali con una conseguente riduzione degli sprechi.

La prevedibilità della parte realizzata è scarsa a causa dei complessi cicli termici coinvolti nel processo di stampa. Ciò rende difficile la comprensione completa della relazione tra i parametri di lavorazione e le proprietà della parte finale e le proprietà del materiale. Si è infatti notato che il processo di produzione della polvere grezza, le variazioni di processo nella camera di produzione e i trattamenti di post-elaborazione influenzano tutti le proprietà e comportano diverse entità di difetto.

1.2 Vantaggi e svantaggi della fabbricazione additiva

I vantaggi principali della fabbricazione additiva sono:

- La fabbricazione di parti a uso diretto è realizzata in tempi brevi;
- Tempi di produzione indipendenti dalla complessità geometrica del pezzo;
- Produzione flessibile: è possibile modificare dei dettagli del prodotto senza aumento di costi e consente una produzione personalizzata per le esigenze del cliente;
- Bassi costi di produzione di singole unità o di serie con limitato numero di prodotti;
- Non si hanno costi tipici dei processi produttivi convenzionali (realizzazione degli stampi, utensili, attrezzature ecc.);
- Riduzione o assenza degli sfridi di lavorazione;
- Macchine di stampa con consumi energetici contenuti.

Gli svantaggi che invece comporta questo tipo di fabbricazione sono:

- I materiali disponibili sono limitati e con un prezzo elevato;
- Il volume di produzione è limitato;
- Si ottengono superfici con scarsa finitura superficiale;
- Soprattutto se si lavora con polveri metalliche vi è una difficoltà per il cambio materiale dato che c'è la necessità di ricorrere alla pulizia accurata della macchina di stampa con lo scopo di evitare delle contaminazioni.

1.3 Classificazione delle diverse tecnologie di AM

Le diverse tecnologie di AM sono classificate dall'ASTM (American Society for Testing and Materials) in:

- VAT Photopolymerization;
- Material Extrusion;
- Material Jetting;
- Binder Jetting;
- Direct Energy Deposition;
- Sheet lamination;
- Powder Bed Fusion (fusione a letto di polvere)

Per la produzione di parti metalliche vengono comunemente utilizzati metodi basati su letto di polvere come LPBF (fusione laser a letto di polvere) e DED (Directed Energy Deposition). Tutti questi processi comportano l'interazione della polvere alimentata con il laser o il fascio di elettroni che produce il pool di fusione, portando a una rapida fusione e solidificazione. Si osservano gradienti di alta temperatura e grandi velocità di raffreddamento a causa del breve periodo di interazione e dell'apporto di calore altamente localizzato in una piccola regione.

1.4 VAT Photopolymerization

La fotopolimerizzazione in vasca è una tecnologia in cui viene esposta la resina liquida contenuta in una vasca a radiazioni o sorgenti luminose, attivando la polimerizzazione in maniera selettiva e controllata. Grazie a questa tecnica è possibile ottenere strati di materiale, che combinandosi tra loro sono in grado di realizzare un oggetto tridimensionale. La vasca è necessaria per contenere il materiale ed inoltre è dotata di una piattaforma orizzontale che si abbassa lungo l'asse z una volta terminato il consolidamento dello strato di resina e per permettere quindi la creazione di un nuovo strato.

Il processo di fotopolimerizzazione in vasca può essere classificato in 4 sottogruppi in base alla strategia e dalla fonte di polimerizzazione [20]:

- **Stereolitografia (SLA):** le resine sono costituite principalmente da monomeri e oligomeri, quando vengono esposte alla luce polimerizzante, reagiscono con i radicali che si sono convertiti dai foto-iniziatori permettendo così la produzione delle catene polimeriche. In questa tecnica il laser espone alla luce un singolo punto del materiale alla volta;
- **Elaborazione digitale della luce (DPL):** le resine vengono esposte alla luce UV permettendo anche una polimerizzazione istantanea dell'intero strato di materiale grazie all'utilizzo di dispositivi digitali e di micro-specchi. Questa tecnologia permette, quindi, di avere una velocità di stampa più elevata rispetto al caso precedente;
- **Polimerizzazione a due fotoni (2PP):** sono utilizzati impulsi laser a femtosecondi nel campo infrarosso. Grazie a questa tecnologia 2 fotoni vengono assorbiti contemporaneamente e quindi agiscono come se fosse un singolo fotone ma consente la realizzazione di una geometria tridimensionale con materiali altamente assorbenti;
- **Stampa 3D volumetrica:** vengono proiettate 6 immagine dell'oggetto tridimensionale che si vuole realizzare in modo che, mettendo in rotazione la vasca, queste vengono alternate continuamente. Alla fine del processo l'oggetto viene creato direttamente in 3D e non a strati sovrapposti.

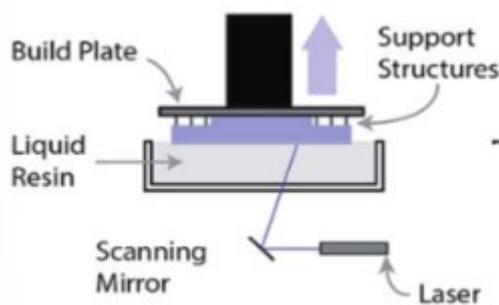


Figura 1.1 Schema stereolitografia [20]

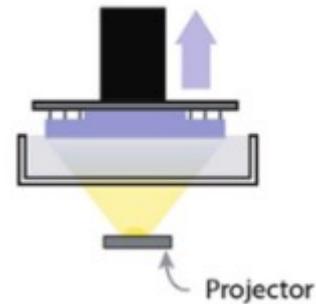


Figura 1.2 Schema DPL [20]

Questi tipi di processi sono in grado di ottenere una alta risoluzione e finitura superficiale mentre per quanto riguarda le proprietà meccaniche, queste sono notevolmente dipendenti dal grado di polimerizzazione e dal processo di indurimento.

Il principale limite della polimerizzazione in vasca è che possono essere impiegati solamente materiali fotosensibili che polimerizzano per esposizione alla luce.

1.5 Material Extrusion (MEX-AM)

Questa tecnologia è basata sull'estrusione di materiali allo stato semi solido per creare vari strati sovrapposti fino alla realizzazione di oggetti tridimensionali. I materiali tipicamente utilizzati sono termoplastici ma ultimamente anche materiali viscoplastici (ceramica), termoindurenti e il calcestruzzo.

La realizzazione di un primo strato avviene tramite l'estrusione del materiale attraverso un ugello lungo la direzione x-y e successivamente depositato su un piatto di stampa che si abbassa lungo la direzione z una volta che si è consolidato e per poi procedere alla seconda deposizione. Il deposito di un successivo strato su uno solidificato permette di ottenere una stampa stabile, cioè altezza e larghezza omogenee del singolo strato, ma non consente un adeguato incollaggio tra i vari strati. Per questo motivo in alcuni casi viene estruso il materiale su uno strato precedente semi-solido andando però a incidere negativamente sull'omogeneità dello strato.

Le parti prodotte per MEX-AM sono prevalentemente caratterizzate da buone proprietà chimiche e meccaniche ma da una elevata rugosità.

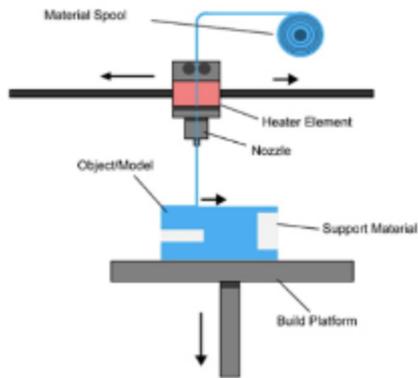


Figura 1.3 Schema MEX-AM [22]

1.6 Material Jetting

La tecnologia a getto di materiale (MJT) è caratterizzata dall'utilizzo di una testina di stampa alimentata con materiale allo stato liquido polimerizzabile con luce UV.

Il principio di funzionamento si basa sui seguenti passaggi tecnologici:

- Inizialmente il materiale utilizzato viene riscaldato per andare ad ottimizzare la propria viscosità;
- Successivamente vengono depositate delle goccioline minuscole di materiale attraverso la testina che si muove in direzione x-y;
- Si attende il consolidamento del materiale che avviene grazie all'esposizione con la luce UV;
- Una volta completato il consolidamento la piattaforma di stampa si abbassa in direzione z per permettere la realizzazione dello strato successivo.

Questo tipo di tecnologia permette di stampare dettagli molto fini e quindi di ottenere una ottima finitura superficiale.

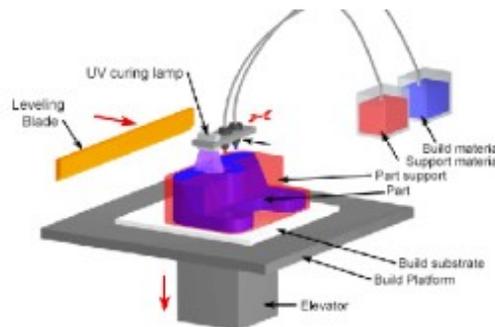


Figura 1.4 Schema MJT [24]

1.7 Binder Jetting (BJ)

Tecnologia basata sulla presenza di un letto di polvere in cui tramite un ugello viene depositato un legante liquido per realizzare i vari strati dell'oggetto tridimensionale desiderato.

Similmente al MJT vengono depositate minuscole goccioline di legante tramite una testina di stampa in direzione x-y che vanno ad unire i singoli granelli di materiale del letto di polvere.

Successivamente il piatto di stampa si abbassa lungo l'asse z e viene ripetuto il processo fino alla realizzazione dell'oggetto tridimensionale finale.

A differenza degli altri metodi sarà necessario un ulteriore passaggio finale per andare ad eliminare la polvere circostante che non è stata toccata dal legante.

Solitamente si sottopone il pezzo anche ad un trattamento successivo per rimuovere la polvere rimanente.

Il vantaggio principale di questa tecnologia è l'economicità rispetto alle altre tecnologie dato che la polvere non impregnata di legante può essere riutilizzata ma per quanto riguarda le proprietà meccaniche e la finitura si ottengono oggetti fragili e caratterizzati da una elevata porosità.

1.8 Direct Energy Deposition (DED)

La deposizione di energia diretta (DED) è una tecnologia che utilizza una fonte di calore per portare il materiale metallico a fusione e successivamente depositato lungo la traiettoria prescelta. Il materiale metallico può essere o polvere o un filo metallico.

Questa tecnica permette di creare delle parti aggiungendo materiale proprio dove avviene la fusione.

La fonte di calore è ottenuta dall'impiego di energia ad alta intensità che è fornita da sorgenti come:

- Laser;
- Arco elettrico;
- Fascio di elettroni.

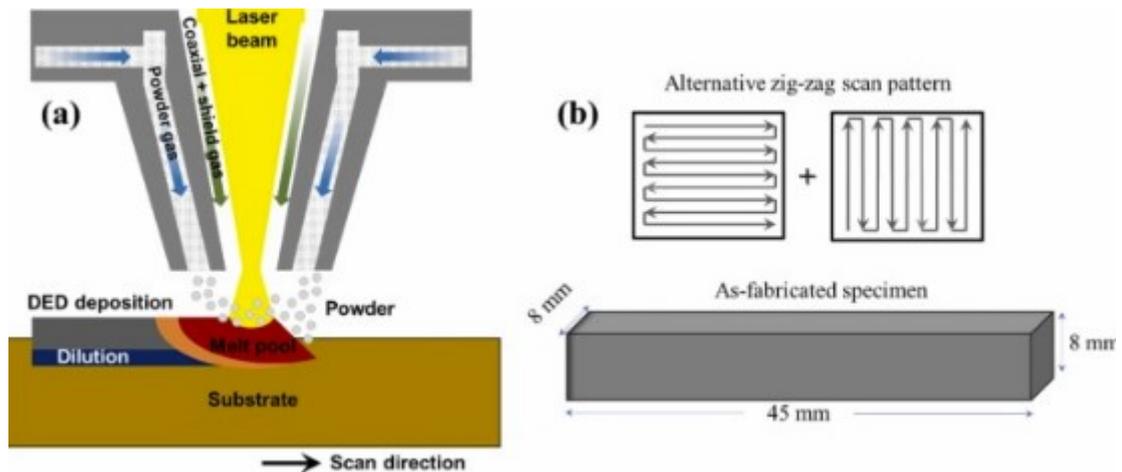


Figura 1.5 Schema DED [26]

1.9 Sheet lamination (LOM)

La sheet lamination anche nota come laminated object Manufacturing è una combinazione tra la produzione additiva e la sottrattiva. La realizzazione di questa tecnica consiste in:

- Stesura di un foglio di carta o polimero sintetico sulla piattaforma di costruzione tramite un rullo laminato;
- Una volta steso, un laser taglia il foglio per ottenere la forma desiderata;
- La piattaforma si abbassa lungo la direzione z;
- Stesura di un ulteriore foglio (solitamente il materiale è fornito con colla termoattivabile);

Si ripetono poi tutti i passaggi fino a che non si ottiene l'oggetto tridimensionale desiderato.

I vantaggi tipici di questo tipo di fabbricazione sono [8]:

- Basso ritiro;
- Ridotte tensioni residue;
- Ridotti problemi di distorsione;
- Velocità di stampa elevata;
- Materia prima facile da maneggiare e stabile.

1.10 Fusione a letto di polvere (PBF)

La fusione a letto di polvere (PBF) è attualmente la tecnica AM più comunemente utilizzata. Questa tecnica sfrutta l'energia termica fondere selettivamente polveri metalliche.

Per la realizzazione della fusione selettiva si hanno due principali fonti di energia utilizzate che sono laser e fasci di elettroni infatti si possono distinguere 2 principali tecnologie disponibili:

- Laser Powder Bed Fusion (LPBF): sfrutta un fascio luminoso di una sorgente laser fissa direzionato verso un sistema di lenti mobile. La fusione avviene grazie al fascio che colpisce le polveri portando alla formazione di legami atomici
- Electron Beam Melting (EBM): sfrutta un fascio di elettroni (elettroni ad alta velocità concentrati in un fascio sottile) per portare a fusione le polveri metalliche.

1.10.1 Processo additivo di LPBF

Il layout del sistema LPBF di solito include una sorgente laser, una piattaforma di costruzione, un sistema automatico per fornire polvere, un sistema di controllo e parti complementari come rulli, recoater, ecc.

Il movimento e la messa a fuoco del raggio laser ad alta intensità sono monitorati da un sistema di deflessione del fascio che include specchi Galvano e lenti di messa a fuoco a campo piatto.

Le fasi di produzione di una parte tramite LPBF sono:

- Progettazione e modellazione della parte 3D da produrre in un software CAD e quindi sezionare il modello nel numero richiesto di strati con uno spessore di strato definito;
- la camera di costruzione viene spostata in un'atmosfera protettiva, principalmente di azoto e argon, per ridurre al minimo il rischio di ossidazione superficiale;

- si posiziona su un piano mobile (x, y) un letto di polvere, creato rastrellando la polvere attraverso l'area di lavoro in base allo spessore dello strato predefinito, in direzione verticale (z);
- il laser, comandato dal software CAD, esegue una fusione selettiva («fusione» indica che la polvere viene fusa e «selettiva» significa che solo parti selettive del letto di polvere sono sotto l'effetto della fonte di calore);
- Abbassamento del piatto mobile e ripetizione delle ultime due fasi di stesura del letto di polvere e fusione più volte fino alla realizzazione del pezzo tridimensionale finito. La polvere non interessata alla fusione recuperata e riutilizzata.

Esistono due tipi di sistemi di alimentazione delle polveri:

- Il pezzo rimane fermo e la testa di deposizione si muove;
- La testa di deposizione rimane ferma e il pezzo viene spostato.

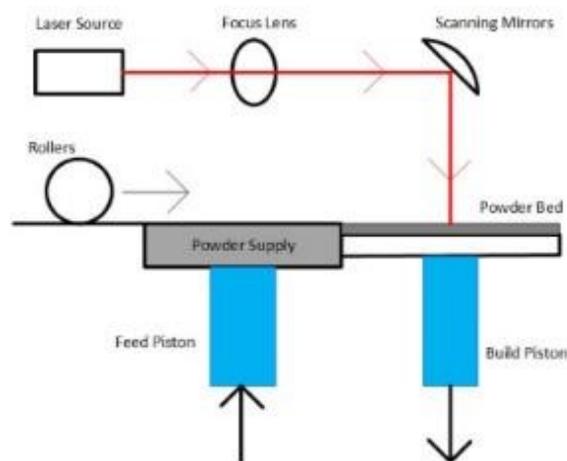


Figura 1.6 Componenti di una macchina LPBF [3]

I laser possono avere una potenza compresa tra i 100 W e 1 kW e il valore dipende dal volume di lavoro della macchina. Si possono avere valori minimi di volume di lavoro di $50 \times 50 \times 80 \text{ mm}^3$ fino a valori massimi di $800 \times 400 \times 500 \text{ mm}^3$. [6]

1.10.2 Fenomeni termici e fisici durante il processo di LPBF

Durante il processo di LPBF il laser produce un flusso di energia termica comportando dei diversi meccanismi di scambio termico quali:

- La conduzione (fenomeno principale) che governa le caratteristiche di trasferimento di calore locali e complessive. Questo fenomeno comporta, infatti, la propagazione dell'energia termica verso il letto di polvere circostante. Quindi il materiale del letto di polvere determina diverse risposte locali e complessive a seconda della conducibilità termica da cui è caratterizzato;
- La convezione con le superfici esterne favorita dal flusso direzionale di gas protettivo. Gli effetti di convezione nella camera devono essere ridotti al minimo per evitare le perdite di materiale che possono verificarsi a causa del soffiaggio e dell'ossidazione del materiale;
- L'irraggiamento (trascurabile) lungo la direzione di incidenza del laser.

L'insieme di questi fenomeni comportano la generazione di diverse zone all'interno del letto di polvere quali:

- zona gassosa inerte;
- zona polverosa;
- zona fusa (melted zone): la dissipazione del calore attorno allo spot del laser genera una pozza fusa;
- zona rifusa (remelted zone): si crea a causa della parziale rifusione dello strato precedente;
- zona "mushy";
- zona solidificata;
- zona influenzata dal calore (HAZ);
- zona di vapore.

Le zone sono riportate nella figura 1.7 che segue:

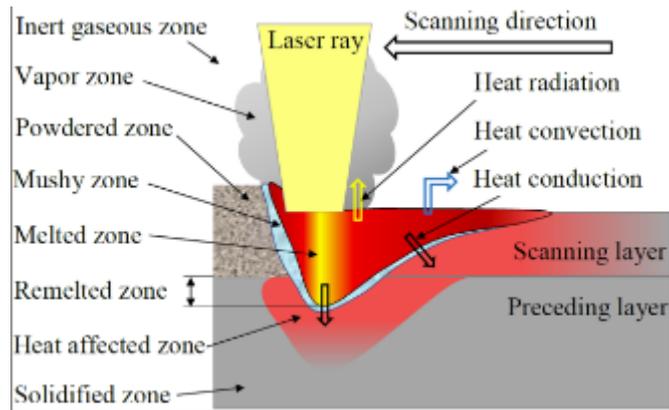


Figura 1.7 scambio di energia termica e zone generate [10]

Durante il processo di L-PBF, quindi, le particelle di polvere vengono completamente fuse dal calore fornito sotto forma di raggio laser in sfere di saldatura comportando principalmente la formazione del pool fuso (pozza di fusione) e di una zona termicamente alterata (HAZ).

Il pool di fusione costituisce la zona di metallo fuso che si trova al di sopra della zona termicamente alterata (HAZ) e si forma a causa della conversione dell'energia luminosa in energia termica raggiungendo temperature transitorie fino a 10^5 °C a causa del brevissimo periodo di interazione tra il letto di polvere e il laser e, successivamente, si verifica anche un rapido effetto di tempra con velocità di raffreddamento fino a 10^6 - 10^8 °C/s.

La rapida solidificazione e l'elevato grado di variazione delle fluttuazioni termiche che si verificano durante il processo comportano un aumento delle tensioni residue.

È perciò molto importante controllare opportunamente l'HAZ poiché può alterare la microstruttura e la composizione del materiale, che determina la qualità della parte prodotta.

1.10.3 Parametri di processo

Le proprietà meccaniche e la presenza dei difetti sono strettamente legate ai parametri operativi di stampa che sono stati impiegati. Il numero di parametri che concorre alla qualità della costruzione è molto elevato e inoltre la maggior parte di questi non sono facilmente controllabili, perciò risulta difficoltoso andare a definire un set di parametri univoco e valido per qualsiasi tipo di pezzo prodotto.

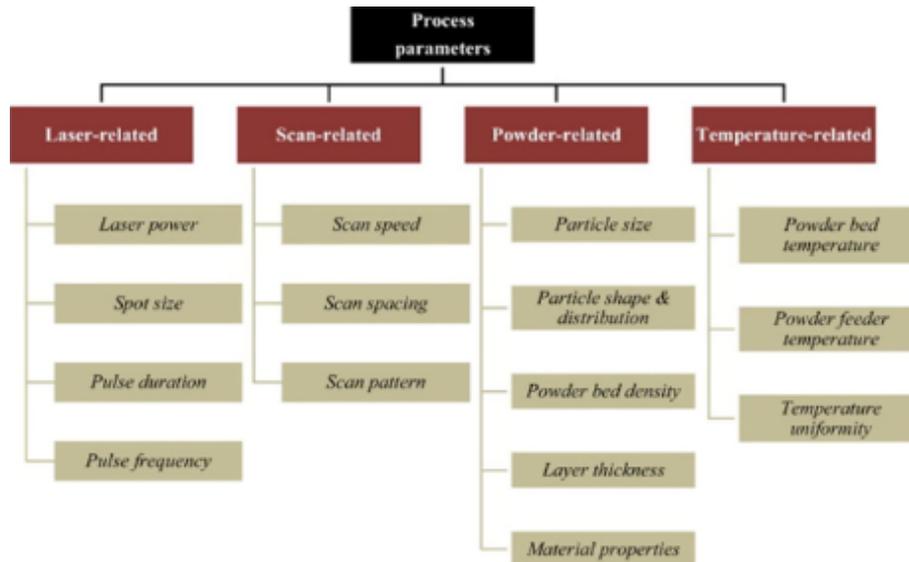


Figura 1.8 schema di alcuni parametri di processo [28].

Tra i parametri elencati nella Figura 1.8 i più controllabili e quindi i più utilizzati sono:

- **Potenza del laser** (laser power), che indica la quantità di energia assorbita dal materiale influenzando quindi la fusione e la dimensione e la continuità dello spot del laser;
- **Profilo del raggio laser;**
- **Distanza tra le tracce** (Hatch spacing), che indica la separazione tra le due tracce. L'obiettivo è trovare un compromesso tra aumentare la distanza per avere tempi di realizzazione più brevi e diminuirla per garantire una buona aderenza senza l'insorgenza di vuoti;
- **Velocità di scansione** (scanning speed), che indica indirettamente il tempo in cui il punto del materiale è esposto allo spot del laser. Ciò influenza anche la successiva solidificazione e quindi la microstruttura del pezzo realizzato;
- **Strategia di scansione** (scanning strategy), che influisce la distribuzione del calore.

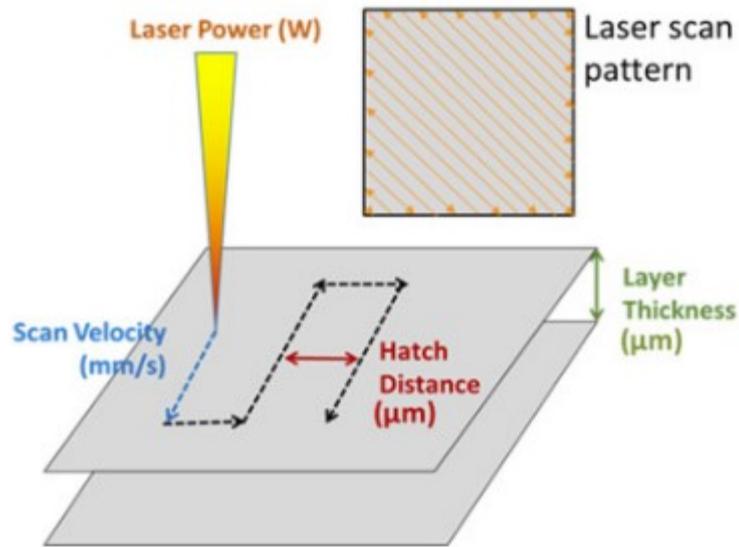


Figura 1.9 schema rappresentativo dei parametri principali

Come detto precedentemente non esiste alcun parametro in grado di riassumere e descrivere in maniera completa il processo. Nonostante ciò per permettere il confronto tra più condizioni operative e ottimizzare i parametri di processo si fa ricorso alla densità energetica, che può essere calcolata con un approccio lineare, superficiale o volumetrico [28]:

- Linear Energy Density (LED) = $\frac{P}{v}$ (1.1)

- Areal Energy Density (AED) = $\frac{P}{v h}$ (1.2)

- **Volumetric Energy Density (VED)** = $\frac{P}{v h t}$ (1.3)

In cui:

- P è la potenza del laser (W);
- v è la velocità di scansione (mm/s);
- h è lo spessore dello strato (mm);
- t è la distanza tra le tracce (mm).

Tra questi parametri la più utilizzata è la Volumetric Energy Density (VED) poiché tiene conto di più parametri possibili tuttavia nessuna di queste grandezze è in grado di rappresentare l'energia effettivamente fornita al materiale durante il processo.

1.10.4 Difetti di costruzione

I difetti che si generano nel pezzo fabbricato per AM sono strettamente legati ai parametri operativi definiti precedentemente. Una scelta inappropriata di questi parametri comporta la formazione di effetti indesiderati quali:

- **Keyhole Porosity:** si verifica quando all'interno del pool di fusione si genera un flusso turbolento dovuto all'effetto "Marangoni", tipico dei processi di fusione ad alta energia, provocando un collasso e l'espulsione di alcuni elementi come l'idrogeno. Per evitare questo fenomeno si può ridurre la potenza del laser o aumentare la velocità di fusione (immagine 1.10 e 1.12);
- **Balling:** effetto tipico sulla superficie delle parti fabbricate in LPBF a causa della presenza di polveri sciolte nel letto di polvere. Si tratta dell'accumulo sulla superficie di piccole particelle di materiale fuso che viene scomposto in sfere in miniatura per ridurre al minimo l'energia superficiale. Dipende dalla velocità di fusione e dalla potenza del laser. L'effetto Balling si verifica per velocità di fusione elevate e per una bassa potenza del laser (immagine 1.11);
- **Lack-of-Fusion Porosity (LOF):** fusione incompleta dovuta alla non perfetta sovrapposizione del pool di fusione. A differenza della Keyhole porosity dipende dalla strategia di deposizione e dalle dimensioni del pool di fusione. Inoltre anche avere energia insufficiente causa un legame compromesso tra gli strati e crea difetti LOF. Questi difetti di solito hanno spigoli vivi e sono allungati (immagine 1.12);

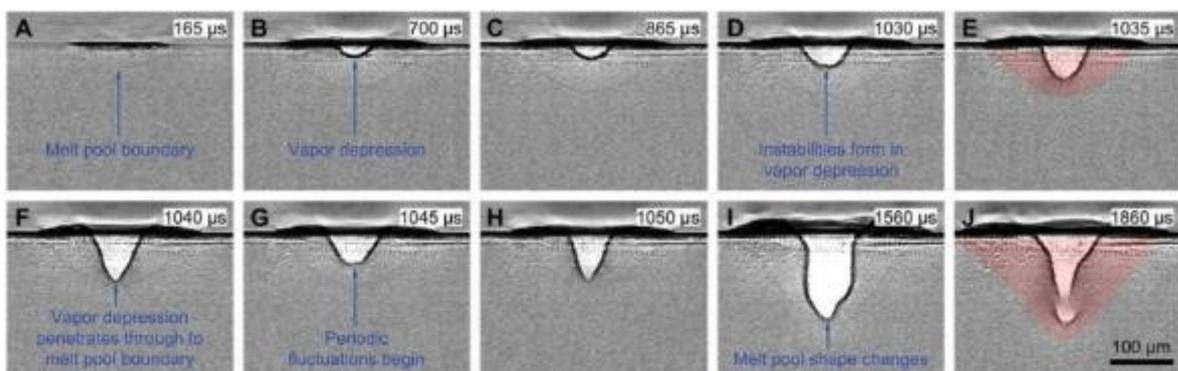


Figura 1.10 Keyhole Porosity [1]

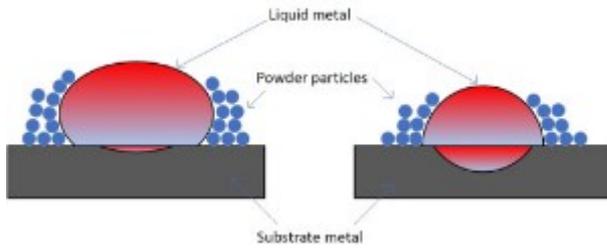


Figura 1.11 schematizzazione effetto Balling [5]

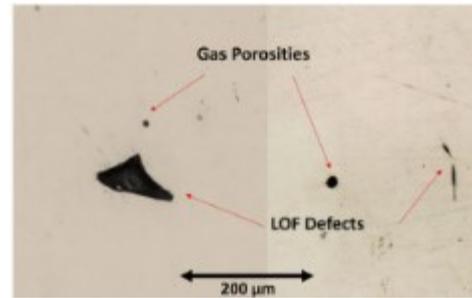


Figura 1.12 difetti LOF e porosità Keyhole [4]

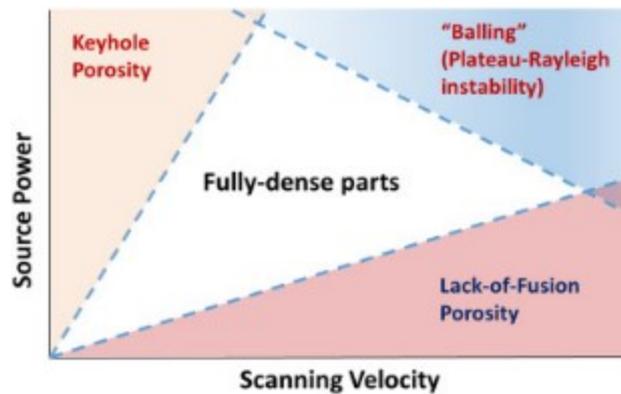


Figura 1.13 tendenza dei difetti al variare dei parametri operativi [1]

1.10.5 Microstruttura

La microstruttura nelle tecniche basate su pool di fusione può essere descritta tramite:

- Gradiente termico G ;
- Tasso di crescita di solidificazione R ;
- Sotto-raffreddamento ΔT ;
- Parametri relativi al materiale utilizzato;

In generale le tecniche AM basate sul laser sono caratterizzate da alto G e alto R quindi si ha una tendenza ad avere microstrutture di tipo planare cellulare o con grani fini piuttosto che strutture dendritiche.

In particolare i componenti realizzati per LPBF sono caratterizzati da grani fini grazie all'elevata velocità di solidificazione, rendendo i campioni generalmente più forti ma meno duttili rispetto alle loro controparti colate.

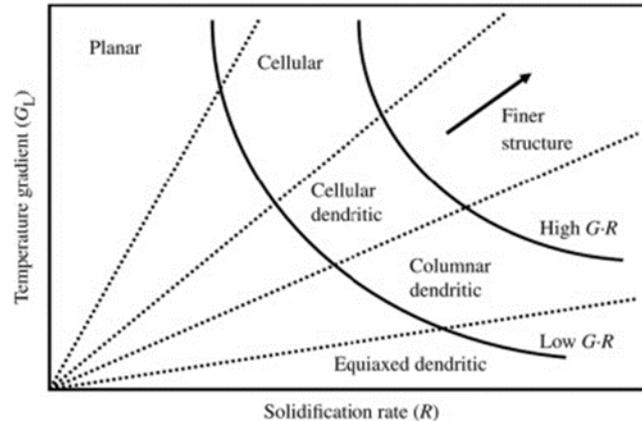


Figura 1.14 microstruttura al variare del gradiente termico e del tasso di solidificazione R [1]

1.10.6 Tecnologia LPBF per la realizzazione di campioni metallici porosi

Un innovativo campo di applicazione di questa tecnica è quello della produzione di campioni di metalli porosi per realizzare i requisiti di adesione e proliferazione delle cellule ossee per gli impianti ossei. L'LPBF è considerato il metodo più appropriato per costruire strutture porose complesse e in particolare i metalli porosi riassorbibili soddisfano tutti i requisiti per diventare sostituti ossei ideali.

I materiali metallici utilizzati in questo campo applicativo sono:

- Leghe di magnesio o zinco: caratterizzate da basse temperature di ebollizione e attività chimiche elevate;
- Leghe di ferro: possono avvenire delle evaporazioni ad alte intensità di laser causando difetti come LOF, superfici ruvide e forti tensioni residue.

Come anticipato il processo di LPBF, grazie alle alte velocità di raffreddamento, comporta una microstruttura caratterizzata da grani molto fini che migliorano la resistenza meccanica secondo la relazione di Hall-Patch [7]:

$$\sigma_s = \sigma_0 + k \cdot d^{-\frac{1}{2}} \quad (1.4)$$

Dove:

- σ_s è il carico di snervamento del materiale;
- σ_o è la resistenza del singolo grano cristallino;
- d è il diametro medio dei grani;
- k è la costante del materiale.

I difetti illustrati precedentemente sono invece da ridurre perché causano una riduzione della durata a fatica del campione.

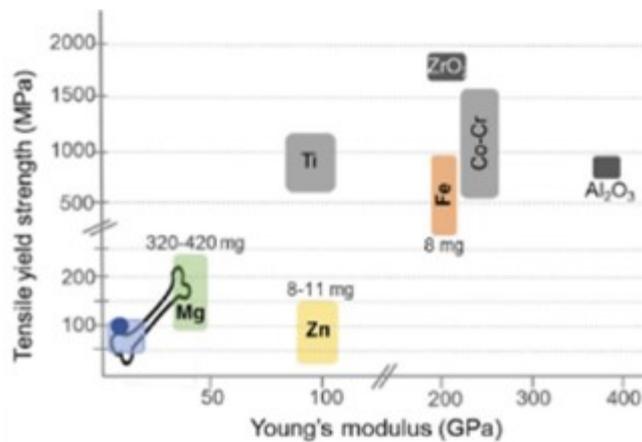


Figura 1.15 resistenza a trazione dei materiali confrontati con l'osso umano [7]

1.11 Le strutture reticolari (lattice structures)

Le strutture reticolari sono state definite in diversi modi [12]:

- 1) “strutture tridimensionali composte da celle interconnesse disposte consecutivamente e ripetutamente, che possono anche essere intese come una struttura materiale porosa composta da strut e nodi interconnessi nello spazio tridimensionale”;
- 2) “architettura formata da una matrice di celle unitarie periodiche spaziali con bordi e facce”;
- 3) “struttura a traliccio con strut e nodi interconnessi nello spazio tridimensionale”;
- 4) “struttura porosa e cava formata dalla disposizione delle celle unitarie nello spazio tridimensionale”;

- 5) “cella unitaria che riempie lo spazio che può essere tassellata lungo qualsiasi asse senza spazi tra le celle”.

Il punto in comune presente è che le strutture reticolari sono delle strutture tridimensionali ma non esiste una definizione univoca che evidenzi le caratteristiche principali senza trascurarne altre. La definizione 2), infatti, sottolinea la periodicità delle strutture escludendo quelle aperiodiche.

1.11.1 Tipologie di strutture reticolari

Prima di definire le tipologie di strutture reticolari è bene definire le topologie di celle unitarie basate sugli strut. Le celle più comuni sono:

- A) Cubica a corpo centrato (BCC);
- B) Cubica a corpo centrato con strut lungo z (BCCZ);
- C) Cubica a facce centrate (FCC);
- D) Cubica a facce centrate con strut lungo z (FCCZ);
- E) Cubica;
- F) Octet-truss;
- G) Diamante;

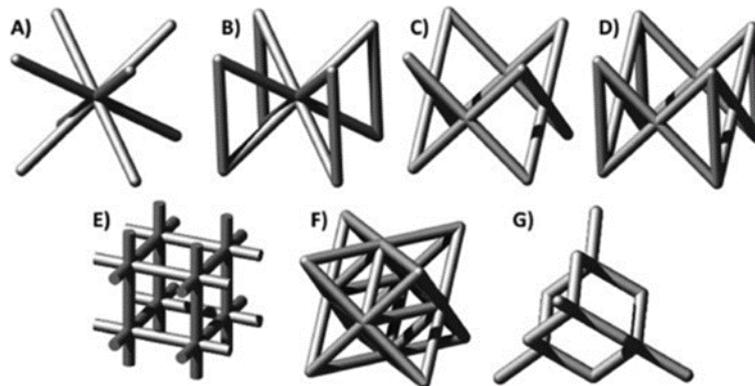


Figura 1.16 configurazioni delle celle unitarie [13]

Le topologie basate sugli strut possono essere caratterizzate dal numero di Maxwell (M):

$$M = s - 3n + 6$$

Dove s è il numero di strut mentre n è il numero di nodi.

Se $M < 0$ significa che ci sono pochi strut e quindi non vengono equilibrati i momenti indotti ai nodi causando tensioni di flessione. Ciò definisce un comportamento dominato dalla flessione.

Se $M \geq 0$ i carichi esterni sono equilibrati perciò non si verifica alcuna flessione ai nodi determinando un comportamento dominato dall'allungamento.

Una volta definite quindi le celle elementari è possibile classificare le strutture reticolari in:

- Strutture reticolari casuali (o disordinate): strutture distribuite in maniera casuale con strutture e dimensioni diverse;
- Strutture reticolari periodiche: strutture con disposizione periodica delle celle con una certa forma topologia e dimensione;
- Strutture reticolari pseudo-periodiche (o conformi): strutture reticolari in cui ogni cella unitaria ha la stessa topologia ma con dimensione diversa.

Con questo tipo di divisione è però difficile collocare le strutture reticolari graduate come strutture periodiche o aperiodiche dato che sono un tipo di strutture reticolari in cui i materiali componenti, la topologia strutturale o le dimensioni variano progressivamente in volume.

1.11.2 Proprietà meccaniche e caratteristiche delle strutture reticolari

Le proprietà meccaniche delle strutture reticolari vengono valutate eseguendo test meccanici in compressione che possono essere svolte semplicemente schiacciando il reticolo tra le piastre.

Da questo tipo di prova è stato ricavato il comportamento generale di deformazione delle strutture lattice che può essere suddiviso in 3 fasi:

- Deformazione elastica lineare: presenta una pendenza proporzionale al modulo elastico del materiale della struttura;
- Deformazione plastica: una volta raggiunto il limite elastico le celle iniziano a cedere e deformarsi. Si nota però una distinzione in base al valore del numero di Maxwell.

Per le strutture dominate dalla flessione ($M < 0$) la deformazione continua con una sollecitazione pressoché costante, denominata sollecitazione di plateau (plateau stress), mentre per strutture dominate dall'allungamento ($M \geq 0$) la sollecitazione oscilla;

- Densificazione: si verifica nel momento in cui i componenti della cella deformatosi entrano in contatto. In questo istante viene così limitata l'ulteriore deformazione e le sollecitazioni aumentano significativamente.

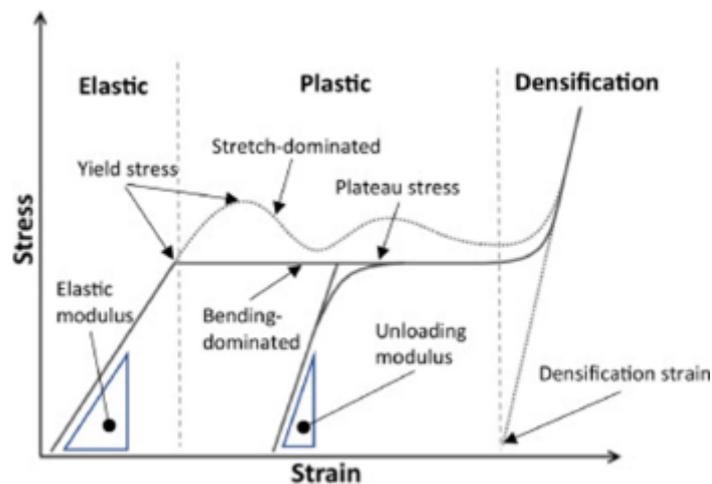


Figura 1.17 diagramma stress-allungamento per le strutture lattice [13]

La resistenza a compressione e la rigidità sono, quindi, fortemente dipendenti dal valore del numero di Maxwell. Infatti le strutture con comportamento dominato dall'allungamento hanno maggiore resistenza.

Le topologie di celle BCC e FCC si comportano come strutture dominate dalla flessione ma quando le topologie sono rinforzate con strut z (BCCZ, FCCZ), le strutture mostrano un comportamento dominato dall'allungamento quindi sono più forti e più rigide, richiedono carichi maggiori per causare cedimento e deformazione, e la deformazione post-snervamento si verifica con una sollecitazione oscillante.

In generale si è dimostrato che la resistenza alla compressione diminuisce, a parità di porosità, all'aumentare delle dimensioni delle celle unitarie in quanto vi è una maggiore tendenza all'instabilità.

Analizzando invece le prestazioni a fatica delle strutture reticolari si è notato che i parametri che la influenzano sono:

- Proprietà meccaniche del materiale;
- Densità del reticolo: la durata a fatica aumenta all'aumentare della densità
- Topologia.

In conclusione le strutture reticolari sono caratterizzate da una elevata rigidità e resistenza e quindi vengono molto utilizzate nella progettazione di strutture leggere per ridurre la perdita di materiale e il consumo di energia durante il processo di realizzazione.

Oltre alle proprietà di rigidità e resistenza sono state anche riscontrate buone proprietà come:

- Elevato smorzamento e smorzamento nelle vibrazioni;
- Alto assorbimento di energia: sono stati effettuati test quasi-statici riscontrando un'alta capacità di assorbimento soprattutto nel caso di struttura reticolare graded (linea blu della figura 1.18).

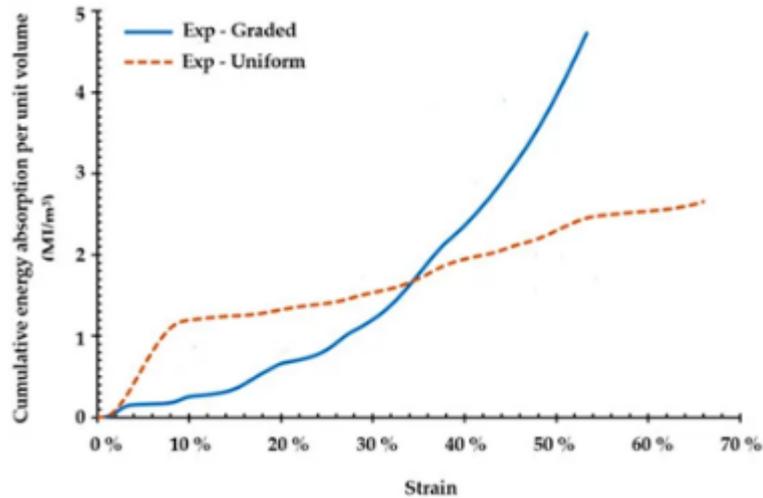


Figura 1.18 andamento dell'energia assorbita al variare della tensione

1.11.3 Strutture reticolari graduate

Come anticipato precedentemente il reticolo funzionalmente graduato (FLG) presenta all'interno del proprio volume:

- Densità variabile;
- Materiali variabili;
- Topologia variabile;
- Dimensioni variabili;

determinando un cambiamento delle prestazioni meccaniche complessive della struttura.

Questo tipo di strutture, rispetto a quelle uniformi, mostrano migliori proprietà meccaniche, comportamento al danno e assorbimento di energia e inoltre consentono la personalizzazione di proprietà meccaniche in grado da soddisfare diverse esigenze in diverse parti della struttura. Quindi nel caso di strutture reticolari graduate è maggiore l'anisotropia strutturale e perciò sarà maggiore la dipendenza delle sue prestazioni dalla direzione.

Esistono diversi tipi di strutture graduate a seconda del gradiente di densità relativa:

- Gradiente A: presenta una variazione lineare della densità da un lato e l'altro della struttura;
- Gradiente B: presenta una variazione simmetrica della densità con densità maggiore posta al centro, denominata come Dense In;
- Gradiente C: presenta una variazione simmetrica della densità con densità minore posta al centro, denominata come Dense out.

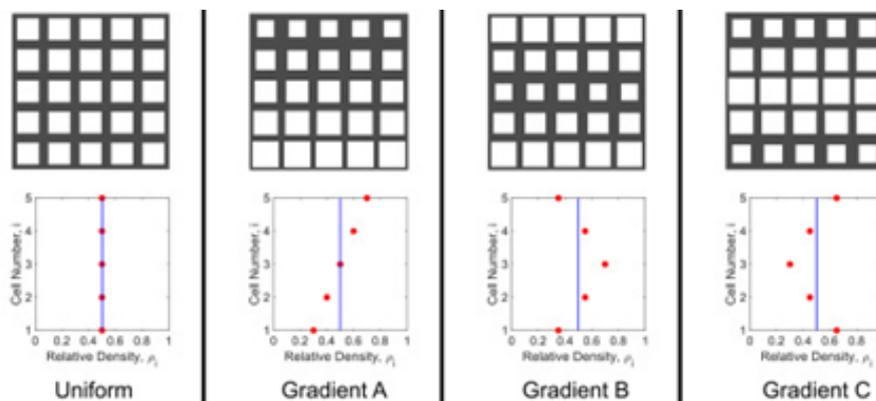


Figura 1.19 tipi di strutture graduate [29]

Per quanto riguarda le proprietà meccaniche sono state eseguite delle prove sperimentali di compressione dalle quali sono state ricavate le curve stress deformazione per diverse tipologie di celle e per i vari tipi di gradiente.

Dai grafici illustrati nella figura 1.20 si può notare che, applicando una forza di compressione nella stessa direzione della variazione di densità relativa alla struttura reticolare (grafici A, B, C), si ha una minore rigidità iniziale, invece nel caso di forza normale al gradiente di densità (grafici D, E, F) la rigidità varia in maniera trascurabile.

Significativo invece il fatto che i gradienti in una direzione normale alla forza di compressione ritardano l'instabilità nelle strutture reticolari e che le cadute nella curva sforzo-deformazione si osservano in una deformazione normale elevata ($\epsilon = 0,48$), dovuta principalmente al cedimento del materiale e non all'instabilità strutturale.

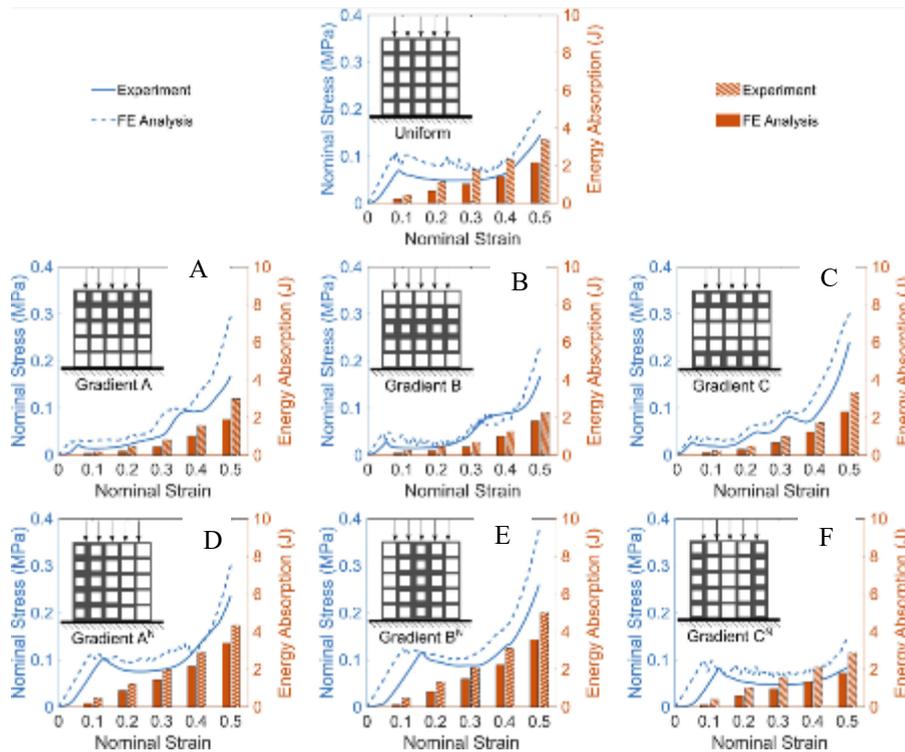


Figura 1.20 diagrammi stress deformazione delle strutture reticolari graduate [29]

Le strutture reticolari graduate hanno inoltre diversa capacità di assorbimento di energia rispetto al caso di densità uniforme. Nel caso di forza di compressione nella direzione del gradiente di densità, l'energia assorbita è inferiore rispetto ai reticoli uniformi mentre nel caso di forza normale alla direzione del gradiente, l'energia assorbita risulta maggiore.

Nel caso della procedura sperimentale descritta successivamente, la struttura lattice graduata analizzata è una struttura cubica con una cella di geometria dodecaedrica rombica (figura 1.22). Questa struttura presenta densità maggiore negli estremi e inferiore nella zona centrale (dense out) secondo il seguente schema (figura 1.21):

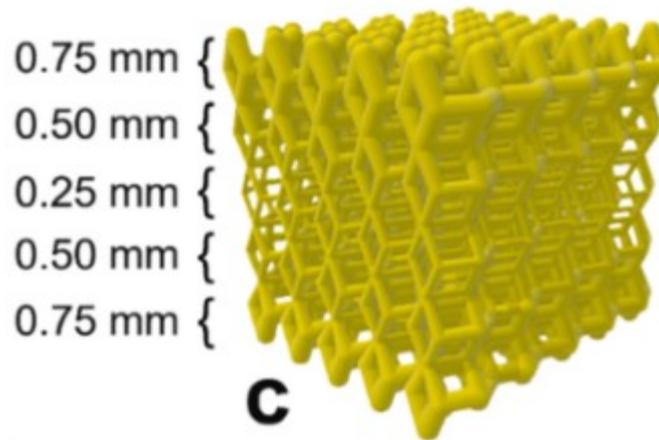


Figura 1.21 geometria rombododecaedrica graduata dense out (DO) [40]

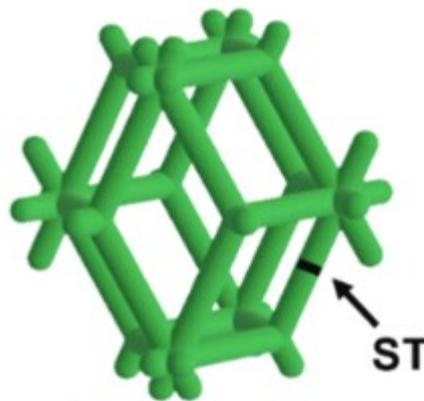


Figura 1.22 cella elementare [40]

Capitolo 2: Il materiale

2.1 Gli acciai inossidabili

Innanzitutto l'acciaio viene definito come una lega composta da ferro e carbonio e può presentare anche altri elementi che vanno a modificare, a seconda delle quantità, le proprietà microstrutturali e meccaniche.

Dal diagramma Fe-C si possono distinguere diverse aree che indicano diverse fasi caratterizzate da celle elementari differenti e proprietà meccaniche differenti come:

- Austenite- γ : soluzione solida di carbonio caratterizzata dal reticolo cristallino CFC, maggiore densità e deformabilità;
- Ferrite- α : soluzione solida di carbonio caratterizzata dal reticolo cristallino CCC, maggiore resistenza e maggior volume.

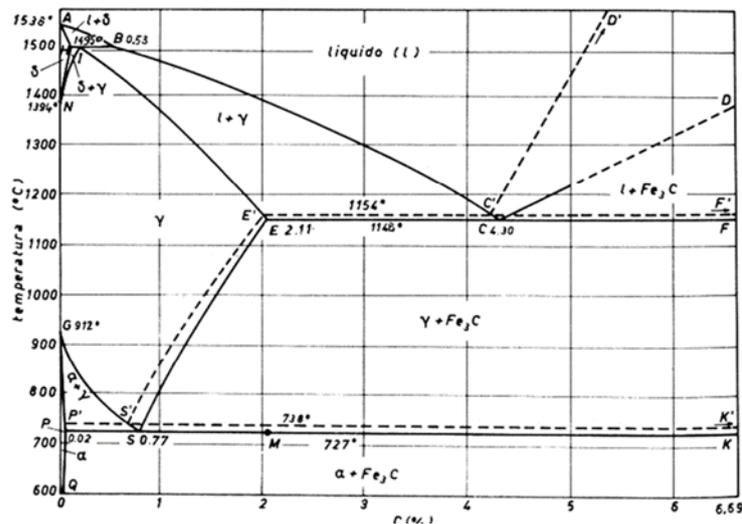


Figura 2.1 diagramma Ferro Carbonio [30]

A seconda degli elementi aggiuntivi, infatti, il diagramma Fe-C si modifica e favorisce o meno la formazione di fase Austenite- γ o di Ferrite- α .

Elementi che allargano il campo γ sono: Ni, Mn, Co, C, N, Cu, Zn.

Mentre elementi che lo restringono sono: Cr, Mo, Al, Ti, V, Si, P, W, As, Be, Sn, B*, S, Zr, Nb, Ce, O, Ta.

Gli acciai inossidabili sono un tipo di acciaio molto utilizzato grazie alla loro capacità di essere resistenti al fenomeno di ossidazione e corrosione. Questo è possibile grazie alla presenza di cromo con una percentuale maggiore al 12-13%, elemento che si ossida facilmente creando uno strato di ossido non poroso in superficie e quindi andando a proteggere il metallo dalla corrosione. Oltre al cromo ci può essere anche una aggiunta di nichel che aumenta il costo ma migliora la resistenza alla corrosione e in opportune concentrazioni aumenta la duttilità e la formabilità e permette di ottenere una struttura austenitica a temperatura ambiente.

2.2 Gli acciai inossidabili austenitici

Gli acciai inossidabili austenitici (ASS) sono tra i materiali strutturali più utilizzati grazie alla loro eccellente resistenza alla corrosione generale, buone proprietà meccaniche alle alte temperature, buon processo di fabbricazione e saldatura estensiva.

Sono costituiti da:

- Alta percentuale di cromo (fino al 18%) per avere elevata resistenza alla corrosione;
- Bassi tenori di carbonio (non superiori allo 0.06%) per evitare la formazione di carburi con il cromo andando a perdere la caratteristica di inossidabilità;
- Nichel (fino all'8/9%) che, come visto precedentemente, va ad allargare il campo austenitico nel diagramma Fe-C garantendo quindi la fase austenitica a temperatura ambiente;
- Eventuali ulteriori elementi per modificare alcune proprietà come resistenza meccanica e resistenza a usura.

Tra gli acciai inossidabili austenitici uno dei più utilizzati è il 316L.

2.3 AISI 316L

L'acciaio 316L è composto principalmente da:

- Cromo;
- Nichel;
- Basso tenore di carbonio (indicato dalla lettera L): comporta una elevata resistenza alla corrosione grazie all'assenza dei carburi e buona saldabilità e lavorabilità per asportazione truciolo;
- Molibdeno: consente la formazione di un sottile strato insolubile superficiale di cloruro di molibdeno che isola il ferro e il cromo e quindi rendendo l'acciaio più resistente alla corrosione e al pitting.

	Composizione Chimica - Valore massimo							
	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	Mo	Other
316	0.03	2.0	1.0	16.5-18.5	8-13	0.04	2-2.25	N<0.11
Valore Tipico								
	0.02	0	0	17.2	10.1	0	2.1	

Figura 2.2 composizione dell'acciaio 316L [18]

La microstruttura e le proprietà meccaniche di questo acciaio sono fortemente dipendenti da come è stato prodotto. Si è notata infatti una grande differenza tra l'acciaio 316L prodotto con processi tradizionali (come laminazione) rispetto all'acciaio 316L prodotto per additive manufacturing.

Infatti una microstruttura ottenuta con processi tradizionali è caratterizzata da una matrice di austenite e una fase di ferrite δ . Durante la solidificazione in una prima fase si forma ferrite ricca di cromo e quindi la maggior parte del nichel rimane in fase liquida che in un secondo momento solidificherà favorendo la formazione di austenite. In particolare la microstruttura di un materiale laminato presenta grani equiassici (figura 2.3 (a) e (b)).

La microstruttura tipica di 316L per additive manufacturing, in particolare per LPBF, invece, è caratterizzata da una serie di pool di fusione. Sono facilmente distinguibili dei bordi curvi che si generano in fase di raffreddamento del materiale fuso a seguito della scansione, ad ogni scansione una parte del pool di fusione adiacente formato in precedenza viene rifusa portando a una compenetrazione delle scansioni. Ciò comporta la formazione di grandi grani allungati e quindi a proprietà meccaniche anisotrope (figura 2.3 (c), (d) e (e)).

Andando a variare i parametri tipici della produzione per AM come la potenza del laser, la velocità di fusione ecc. è possibile modificare le dimensioni dei pool di fusione gestendo anche le proprietà meccaniche del pezzo.

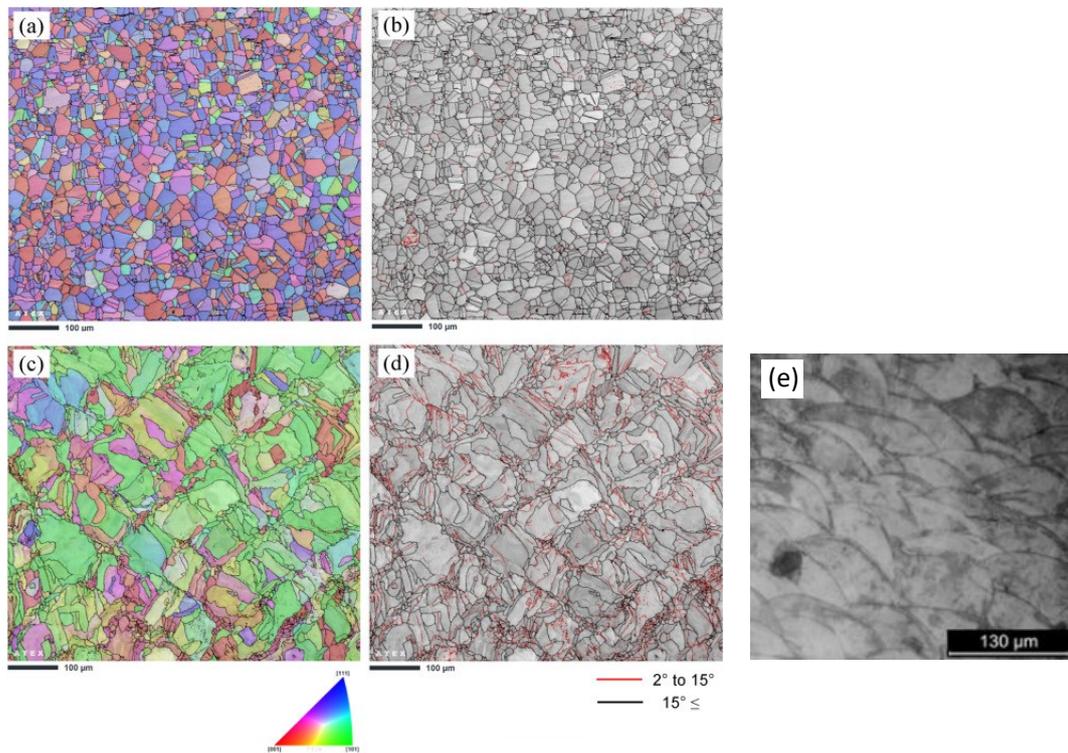


Figura 2.3 microstrutture di pezzi in acciaio 316L prodotti con tecnologie tradizionale e tramite AM

[17]

Le differenze microstrutturali vanno quindi a determinare una diversità nelle proprietà meccaniche:

- Durezza: attraverso procedure sperimentali è stata analizzata la durezza e si è ottenuto che campioni prodotti per LPBF hanno una durezza (220-250 HV 0,5) più elevata rispetto ai campioni prodotti per laminazione come si può osservare in figura 2.4;
- Resistenza meccanica: eseguendo prove di trazione si è notato che i provini fabbricati per AM presentano una tensione di snervamento maggiore rispetto a quelli fabbricati per laminazione ma la deformazione a rottura è più bassa (figura 2.5).

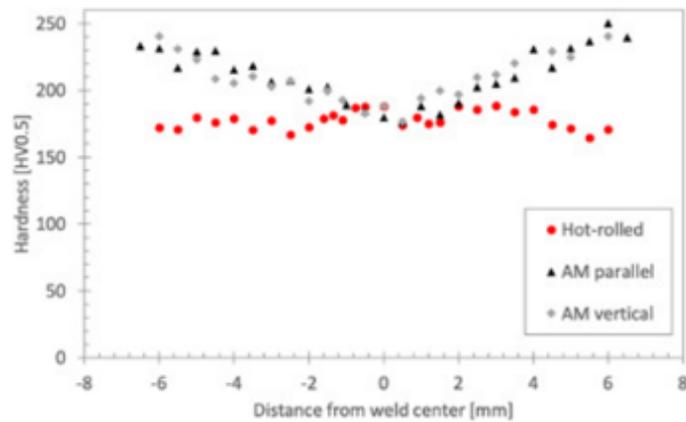


Figura 2.4 durezza di 2 pezzi in acciaio 316L prodotti per laminazione (curva rossa) e per AM (curva nera) [17]

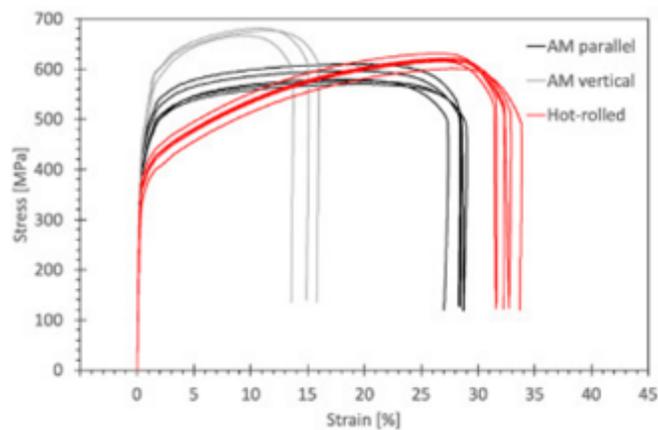


Figura 2.5 resistenza meccanica di pezzi in acciaio 316L prodotti per laminazione (curva rossa) e per AM (curva nera e grigia) [17]

Capitolo 3: Materiali e Metodi

All'interno di questo capitolo verranno presentate le procedure sperimentali eseguite in laboratorio. Si tratterà inizialmente la prima fase di preparazione di un bulk e di una struttura reticolare rombododecaedrica (scaffold), entrambi in acciaio inossidabile austenitico 316L, successivamente l'osservazione al Microscopio Ottico (MO) per evidenziare i difetti e le porosità e poi la microstruttura.

In conclusione seguirà l'osservazione dei medesimi campioni tramite il Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) e una tomografia della struttura reticolare.

3.1 Preparazione dei campioni e osservazione al Microscopio Ottico

Come anticipato precedentemente gli oggetti di studio sono 2 tipologie di campione:

- Un campione ricavato da un bulk, cioè una barra di acciaio 316L, prodotto con metodi tradizionali;
- Un campione ricavato da una struttura reticolare cubica rombododecaedrica graduata dense out, cioè presenta densità maggiore agli estremi mentre una densità minore al centro. Tale campione è stato prodotto con AM in particolare attraverso la fusione a letto di polvere.

Per poter osservare questi campioni al Microscopio Ottico sono stati effettuati i seguenti passaggi:

- **Taglio:** il campione in struttura reticolare è stato tagliato a metà per poter osservare la superficie y-z sia internamente che esternamente.
- **Inglobatura:** i 3 campioni (il bulk e le 2 parti della struttura lattice) sono stati inglobati a caldo in resina termoplastica attraverso l'utilizzo di una inglobatrice a caldo. La procedura consiste nell'inserire il campione interessato con la faccia che si vuole analizzare a contatto con la superficie del cilindro di una pressa presente nel macchinario. Successivamente viene inserita la resina (in granuli) e viene portata alla

temperatura di fusione. Per alcuni minuti si mantiene quindi il campione e la resina sotto pressione a quella temperatura ed infine si raffredda fino a tornare a temperatura ambiente.

Per quanto riguarda i 2 campioni ricavati dal taglio della struttura reticolare, uno dei due è stato inglobato mettendo in evidenza la faccia esterna (up-skin) mentre con il restante è stata messa in evidenza la parte interna del campione. Il processo è stato realizzato per rendere i campioni più maneggevoli per il seguente passaggio di assottigliamento meccanico.



Figura 3.1 inglobatrice

- **Assottigliamento meccanico:** per rendere i campioni osservabili tramite microscopio ottico è necessario che la superficie dei campioni venga preparata attraverso la lappatrice (figura 3.1) che è dotata di carte abrasive con carburi di silicio (SiC). Le varie carte sono classificate in base alla densità media di SiC per inch² (mesh), dove quelle con mesh bassa producono solchi profondi mentre quelle con mesh alta producono solchi più fini e superficiali.

Quindi per rendere lucida la superficie dei campioni, inizialmente è stata posta sul disco rotante della lappatrice una carta abrasiva da 600 grit, fissata con un opportuno anello metallico.

A questo punto è stata avviata la rotazione del disco rotante e il campione è stato mantenuto nella stessa direzione e in costante lubrificazione con dell'acqua finché dal microscopio ottico si potevano osservare tutti solchi unidirezionali.

Una volta raggiunto questo risultato è stata sostituita la carta e ripetuto lo stesso procedimento ma ruotando il campione di 90° rispetto alla direzione precedente. Questi passaggi sono stati ripetuti con diverse carte abrasive quali: 1200, 2000 e 4000 grit. Nel caso dell'assottigliamento meccanico dei campioni reticolari non si è utilizzata la carta abrasiva 600 perché utilizzare carte più grossolane su campioni con una elevata presenza di micropori potrebbe comportare un danneggiamento irreversibile della struttura. Per questo motivo si è preferito partire direttamente dalla carta 1200.

Alla fine di tutto ciò al microscopio ottico non si poteva più osservare la presenza dei solchi praticati dalle carte abrasive perché di entità troppo piccola rispetto alla risoluzione dello strumento. Una volta raggiunto, quindi, questo risultato per tutti e tre i campioni è stato considerato concluso il passaggio di assottigliamento meccanico.



Figura 3.2 lappatrice [31]

- **Lucidatura meccanica:** per migliorare ulteriormente la superficie del bulk è stata eseguita la lucidatura meccanica tramite una pasta diamantata e un panno. Il processo consiste nello spalmare l'amalgama contenente particelle di diamante sintetico

nell'ordine di 1 μm sul panno e successivamente si procede in maniera analoga al processo precedente ma con una lubrificazione eseguita da una miscela di acqua e olii. Il processo è terminato una volta che si ha una superficie del campione che risulta perfettamente lucidata a specchio e priva di graffi.

Per quanto riguarda gli scaffold si è preferito non eseguire la lucidatura perché a causa della loro complessità geometrica potrebbe portare alla rottura di parti della struttura e alla formazione di graffi o di macchie indesiderate.



Figura 3.3 macchinario per lucidatura meccanica [31]

- **Attacco elettrochimico:** dopo che sono stati osservati i campioni al microscopio ottico a seguito della lucidatura per osservare i difetti e i vuoti, è stato eseguito un attacco elettrochimico a tutti i campioni per poter successivamente osservare le relative microstrutture.

In generale, infatti, gli attacchi chimici hanno lo scopo di “attaccare” delle zone preferenziali quali i bordi di grano in modo da creare un contrasto superficiale permettendo di evidenziare la morfologia del campione.

Nel caso di attacco elettrochimico (chemical etching) si utilizza una cella elettrolitica immersa in una soluzione con una quantità limitata di azoto liquido (N_2) in cui il campione funge da anodo. Analizzando l'andamento tensione-corrente, sono individuabili 3 zone (figura 3.4): la zona I, in cui il campione subisce un attacco che produce l'insorgenza di solchi, la zona II (polishing), cioè la zona ottimale per

ottenere un attacco adeguato della superficie e, infine, la zona III cioè la zona di sovra-attacco in cui la superficie risulta bruciata.

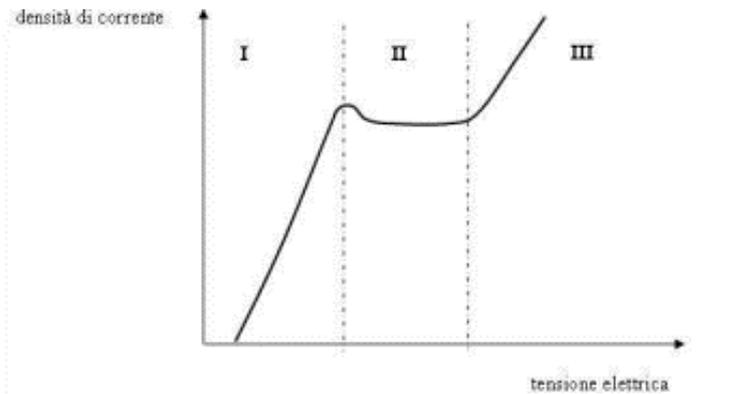


Figura 3.4 andamento tensione-corrente durante l'attacco elettrochimico [31]

3.1.1 Il Microscopio Ottico (MO)

Una volta conclusi i procedimenti di preparazione dei campioni è possibile effettuare la loro osservazione e analisi dei vuoti e anche della microstruttura.

È possibile svolgere questo tipo di analisi grazie all'impiego del microscopio ottico del quale segue una breve panoramica.

Il microscopio ottico è uno strumento che consta di un sistema di lenti con l'obiettivo di raccogliere la luce proveniente dal campione, colpito da luce nell'intervallo spettrale del visibile, e fornirne un'immagine ingrandita.

Questo tipo di strumento presenta 2 limiti principali:

- **Limite strumentale:** il microscopio deve avere dimensioni accettabili e quindi compatto.
- **Limite fisico:** dovuto al fatto che, a causa del fenomeno della diffrazione, non è possibile osservare dettagli più piccoli della lunghezza d'onda λ della luce impiegata che è quella visibile con delle lunghezze d'onda comprese tra 380 nm e 680 nm. Perciò il più piccolo dettaglio distinguibile (quindi la risoluzione) è circa 200 nm secondo la legge [32]:

$$r_{\min} = 0.61 \frac{\lambda}{n \sin \alpha} \quad (3.1)$$

Dove:

λ è la lunghezza d'onda

α è il semi-angolo di convergenza

n è l'indice di rifrazione del mezzo tra oggetto e lente

3.1.2 Osservazione dei campioni al MO

Durante la procedura sperimentale il microscopio ottico è stato utilizzato:

- In primo luogo per controllare la buona riuscita dell'assottigliamento e della lucidatura meccanica dei campioni;
- Per analizzare i campioni senza attacco chimico in modo da scorgere eventuali difetti come porosità indesiderate, cavità e inclusioni.

Sono state acquisite diverse immagini con diversi ingrandimenti per ognuno dei tre campioni e successivamente attraverso il software ImageJ sono stati inseriti i marker.



Figura 3.5 bulk con ingrandimento 10x1

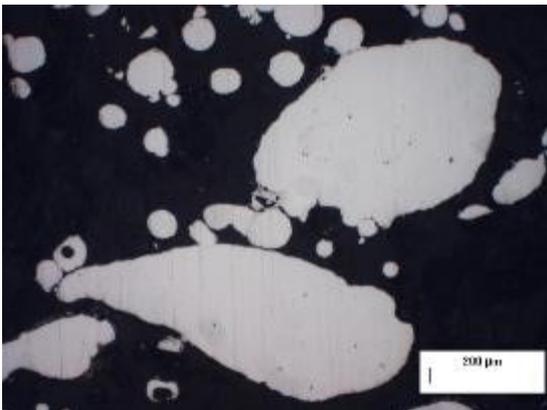


Figura 3.6 faccia esterna scaffold con ingrandimento 10x1

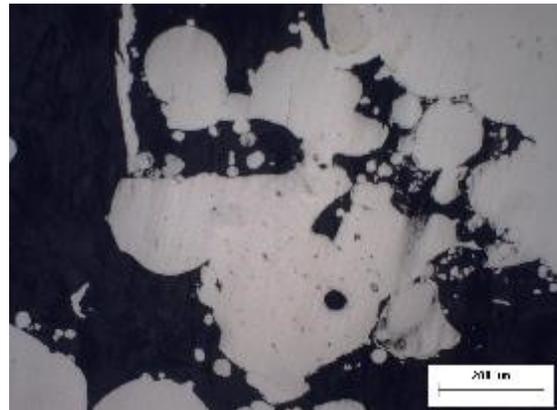


Figura 3.7 faccia interna scaffold con ingrandimento 10x1

- Infine sono stati analizzati i campioni con attacco chimico in modo da osservare la microstruttura dei tre campioni ed acquisire diverse immagini con più ingrandimenti. Anche in questo caso è stato utilizzato il software ImageJ per inserire i marker.



Figura 3.8 microstruttura bulk con ingrandimento 10x1



Figura 3.9 microstruttura parte esterna scaffold con ingrandimento 10x1

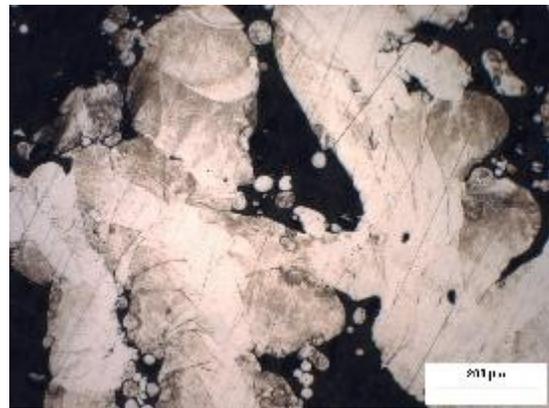


Figura 3.10 microstruttura parte interna scaffold con ingrandimento 10x1

3.2 Osservazione dei campioni al Microscopio Elettronico a Scansione

Per ottenere delle immagini dei campioni con una risoluzione più alta è stato utilizzato il Microscopio Elettronico a Scansione (SEM). Il principio di funzionamento e le informazioni ottenute da questo tipo di strumento descritto nel paragrafo successivo.

3.2.1 Il Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)

Come visto precedentemente i principali limiti del microscopio ottico fanno sì che la sua risoluzione sia limitata a circa 200 nm a causa dell'utilizzo della luce nel campo visibile.

È possibile superare questi limiti con il Microscopio Elettronico a Scansione in cui, al posto della luce, un filamento di tungsteno portato all'incandescenza libera un fascio di elettroni.

Grazie a ciò si è in grado di ottenere una risoluzione migliore dato che la lunghezza d'onda λ degli elettroni dipende solo dalla tensione di accelerazione (secondo la formula 3.2) e quindi si possono raggiungere valori della risoluzione sull'ordine di $10^{-2}/10^{-3}$ nm.

La colonna del SEM è quindi composta da:

- Un cannone elettronico che genera il fascio di elettroni che deve interagire con il campione;
- Delle lenti elettroniche e diaframmi che hanno l'obiettivo di indirizzare e focalizzare il fascio in maniera opportuna, quindi permettono al fascio elettronico di scorrere avanti e indietro sulla superficie del campione eseguendo la scansione.

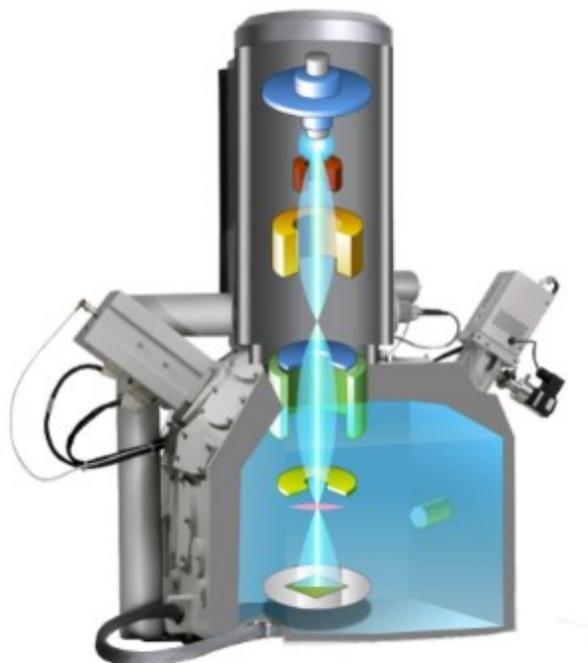


Figura 3.11 schema SEM [36]

Una volta che il fascio di elettroni colpiscono il campione vengono emessi sia fotoni che elettroni e attraverso opportune sonde si è in grado di ottenere diversi tipi di informazioni [33]:

- Informazioni miste dagli **elettroni retrodiffusi** (Backscattered electrons BSE): sono il risultato degli urti elastici degli elettroni del fascio generato con gli atomi del materiale che si sta analizzando comportando una deviazione della traiettoria. Gli atomi più grandi riescono a far raggiungere un numero più elevato di elettroni al rivelatore rispetto ad atomi più piccoli perciò il numero di BSE che vengono intercettati sarà direttamente proporzionale al numero atomico dell'atomo con cui reagiscono. Grazie a questo tipo di segnale si è in grado di ricavare, quindi, informazioni sia di tipo morfologico che sulla composizione del campione analizzato.
- Informazioni morfologiche dagli **elettroni secondari**: gli elettroni secondari sono elettroni debolmente legati delle shell esterne degli atomi del campione che vengono messi in movimento dall'urto con il fascio elettronico e colpendo i rivelatori forniscono informazioni sulla morfologia esterna dell'elemento analizzato.
- Informazioni compositive dagli elettroni Auger.

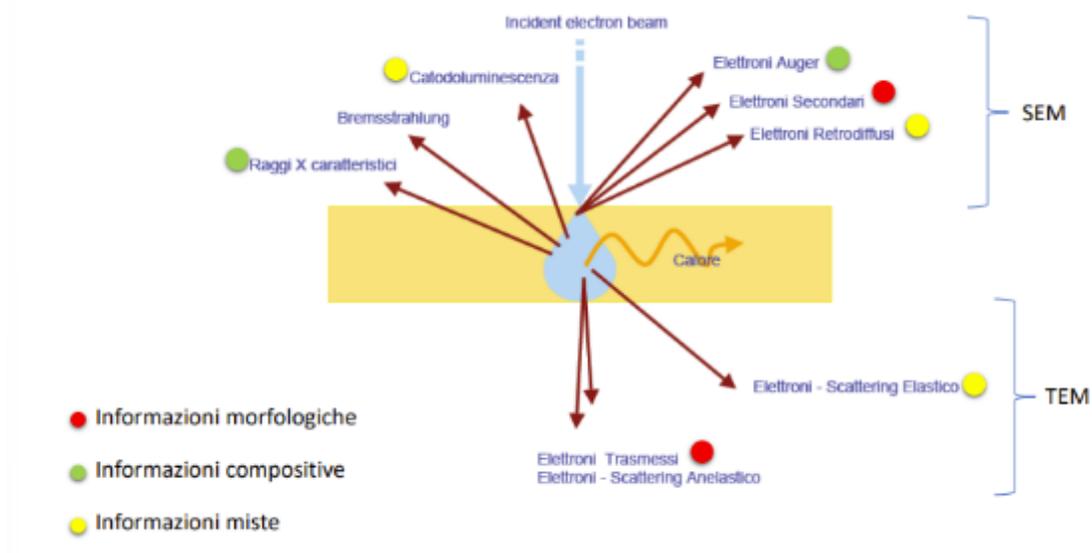


Figura 3.12 schema interazione elettrone-materia [33]

Il SEM, oltre a non avere un fascio di luce ma un fascio di elettroni, a differenza del Microscopio Ottico deve operare a vuoto in quanto l'aria ostacolerebbe il percorso degli elettroni. Inoltre il campione che viene osservato deve essere conduttivo per permettere che gli elettroni lo attraversi. Infatti se il campione non fosse conduttivo, gli elettroni si accumulerebbero sulla superficie (fenomeno di charging) e l'immagine ottenuta avrebbe delle aree bianche che compromettono la buona osservazione.

Per analizzare, quindi, dei campioni non conduttivi o per incrementare la conduttività si provvede al rivestimento ad esempio con oro o grafite.

3.2.2 preparazione dei campioni e analisi al SEM

Una volta analizzati i campioni al microscopio ottico, la parte interna dello scaffold è stata analizzata anche al Microscopio Elettronico a Scansione per evidenziare ulteriori peculiarità microstrutturali con una maggiore risoluzione. Il procedimento eseguito per preparare il campione all'analisi ha previsto:

- A) Il campione è stato collegato ad un supporto (stub): il collegamento è stato effettuato tramite un adesivo per garantire il contatto elettrico continuo tra stub e scaffold in modo che non si generi il fenomeno di "charging";
- B) Il sistema campione-stub è stato posto all'interno della camera del SEM nell'apposito supporto.



Figura 3.13 Stub [35] **Figura 3.14** adesivo per stub [35]



Figura 3.15 camera SEM [35]

Inserito il campione sono state acquisite delle immagini sia dal segnale con gli elettroni secondari sia con gli elettroni retrodiffusi per controllare eventuali inclusioni di materiale differente.

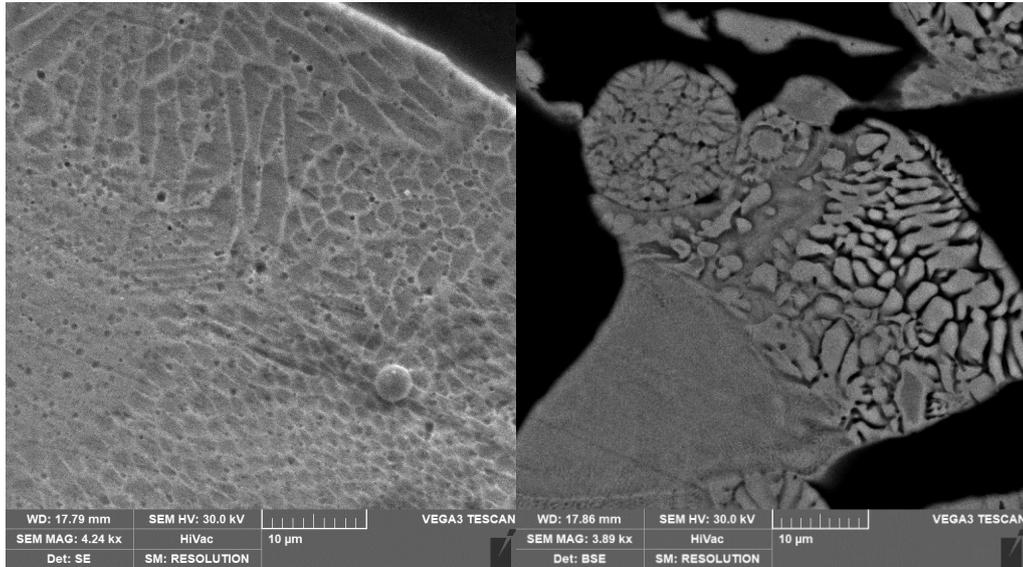


Figura 3.16 immagine SEM con elettroni secondari della parte interna dello scaffold

Figura 3.17 immagine SEM con elettroni retrodiffusi della parte interna dello scaffold

3.3 Analisi morfometrica attraverso la X μ CT (X-ray micro-computed tomography)

Come ultimo passaggio della procedura sperimentale, è stata eseguita una analisi di tipo morfometrico all'intera struttura reticolare rombododecaedrica in acciaio 316L di uguale natura al campione lattice analizzato per le procedure precedenti.

3.3.1 X μ CT (X-ray micro-computed tomography):

principio di funzionamento

La micro tomografia computerizzata a raggi X “X-ray micro-computed tomography” permette di fare una analisi tridimensionale di oggetti con una elevata risoluzione nell'ordine di pochi μm .

Per svolgere questo tipo di analisi si utilizza uno strumento, detto tomografo, il cui principio di funzionamento consiste nell'investire il campione con un fascio monocromatico di raggi

X. L'informazione che si ricava dall'interazione tra il fascio e il campione è la differenza di assorbimento dei raggi X dei dettagli dell'oggetto analizzato.

Dalla legge di Beer-Lambert (formula 3.2 [37]) si ricava che l'assorbimento del fascio di raggi X nel campione dipende fortemente dal coefficiente di attenuazione lineare che a sua volta discende dalle proprietà del campione quali:

- Composizione;
- Densità.

Infatti la legge di Beer-Lambert è descritta dall'equazione [37]:

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (3.2)$$

Dove:

I è l'intensità rilevata del fascio dopo aver attraversato il campione;

I_0 è l'intensità della radiazione incidente;

t è lo spessore del materiale colpito dal fascio;

μ è il coefficiente lineare di attenuazione.

3.3.2 X μ CT: procedura sperimentale

L'analisi X μ CT al campione reticolare è stata eseguita con un sistema Bruker Skyscan 1174 di cui seguono i parametri caratteristici:

- Tensione di accelerazione di 20-50 kV
- Corrente di 0-800 μ A
- Tempo di esposizione 1.5-10 ms
- Telecamera basata su un sensore da 1.3 Megapixel

Inoltre vi è la possibilità di comandare l'oggetto verso l'alto, il basso e ruotarlo all'interno del tomografo per permettere la corretta acquisizione in tutte le angolazioni e quindi una buona ricostruzione tomografica.

La procedura di imaging per ottenere una quantificazione e un modello tridimensionale del campione consta di più fasi (figura 3.17):

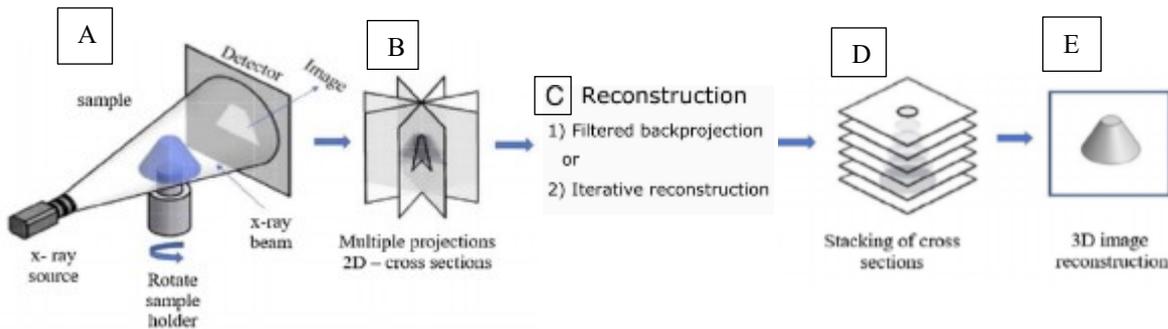


Figura 3.18 passaggi XμCT [37] [38]

- **Preparazione del campione all'interno del tomografo:**

Il campione viene fissato nel portacampioni attraverso dei materiali di fissaggio radiotrasparenti (come il polistirene espanso o cera) per evitare eventuali disallineamenti.

Si può porre un filtro metallico, come l'alluminio, tra la sorgente e la telecamera per modificare lo spettro e spostarsi verso picchi energetici più elevati.

Infine si posiziona in maniera adeguata il campione in modo da avere la regione di interesse (ROI) inquadrata dalla telecamera.

- **Acquisizione:**

Successivamente si eroga il fascio di raggi X che colpendo il campione genera una serie di informazioni raccolte dal rivelatore posto all'interno del tomografo.

Si ottengono alla fine del processo una serie di proiezioni bidimensionali che rappresentano il campione da tutte le angolazioni grazie al moto rotatorio di cui è dotato il supporto.

Questo processo è illustrato nelle immagini A e B della figura 3.17.

- **Ricostruzione:**

L'output della fase di acquisizione, cioè le varie proiezioni angolari del campione, diventano l'input della fase di ricostruzione.

Durante questa fase si raccolgono le proiezioni ottenute e attraverso un algoritmo vengono ricostruite delle "slices". Immaginando il campione con sezione trasversale nel piano x-y che si sviluppa in altezza lungo la direzione z, le slices non sono altro che un numero discreto di sezioni trasversali del campione, quindi sul piano x-y, eseguite ogni Δz prefissato.

Queste slices però non sono delle immagini ma delle matrici $N \times N$, dove N è il numero dei pixel nelle linee delle proiezioni angolari del campione acquisite, contenente i valori dei coefficienti di assorbimento della sezione trasversale ricostruita.

Una volta raccolti i dati di queste matrici le si ottengono una serie di immagini rappresentanti le sezioni trasversali grazie alla conversione lineare dei coefficienti di attenuazione in una scala di 256 tonalità di grigio.

- **Quantificazione e visualizzazione del modello tridimensionale:**

Conclusa la fase di ricostruzione e ottenuta la serie di slices del campione analizzato si procede all'analisi quantitativa e all'ottenimento del modello 3D del campione.

Dato che la struttura reticolare analizzata presenta una struttura graduata "dense out" cioè ha una densità maggiore agli estremi del campione mentre una densità minore nella parte interna, si è preferito suddividere le slices in tre sottogruppi. In questo modo i parametri dei sottogruppi rappresentati le parti esterne dello scaffold possono essere confrontati tra loro.

Dal processo di ricostruzione, quindi, sono state ricavate una serie di slices di cui ne sono state selezionate 810, cioè quelle comprendenti l'intero scaffold.

A questo punto le sezioni selezionate sono state divise in 3 sottoinsiemi uguali, cioè ciascuno composto da 270 slices.

Di seguito per ciascuno di questi sottoinsiemi è stata estrapolata una serie di parametri quali i più importanti e di interesse per questo tipo di analisi sono:

- Porosità totale del campione;
- Porosità aperta cioè la quantificazione dei pori che sono comunicanti con l'esterno e quindi dovuti alla geometria dello scaffold;
- Porosità chiusa che tiene conto delle cavità interne del materiale generate quindi da veri e propri difetti del campione;
- Densità del campione.

Una volta raccolta questa serie di dati sono stati ricostruiti dei modelli 3D di tutti e 3 i sottogruppi. Lo spessore di ciascun volume costruito tiene conto del numero di slices prese in considerazione per ogni sottoinsieme e della pixel size (ps). Considerando che la ps è pari a $11.2 \mu\text{m}$ e che ogni sottoinsieme è costituito da 270 slices, lo spessore di ogni volume sarà pari a:

$$s = 11.2 \times 270 = 3024 \mu\text{m} = 3\text{mm} \quad (3.3)$$

In conclusione sono stati ottenuti 3 sotto-volumi del campione di dimensioni circa uguali a $7 \times 7 \times 3 \text{ mm}^3$ (figura 3.19).

Infine è stata ottenuta anche una rappresentazione tridimensionale dello scaffold nella sua interezza (figura 3.18).

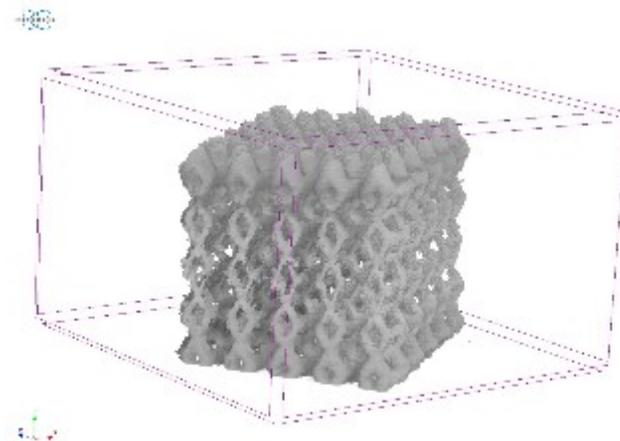


Figura 3.19 rappresentazione tridimensionale dello scaffold

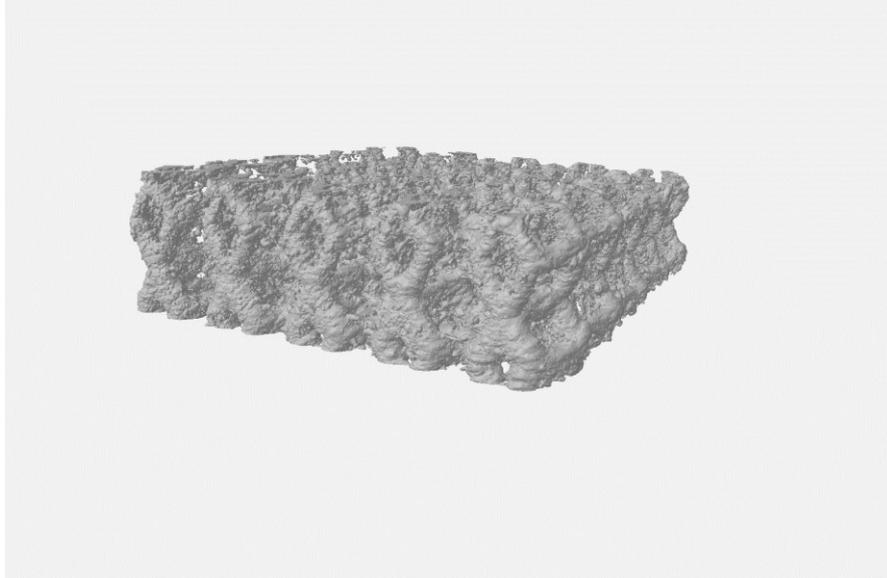


Figura 3.20 rappresentazione tridimensionale del sottoinsieme rappresentante la parte inferiore del campione reticolare

Capitolo 4: Risultati sperimentali

In questo capitolo vengono mostrati e discussi i risultati ottenuti dopo le procedure eseguite e elencate precedentemente.

4.1 Risultati ottenuti dall'osservazione dei campioni al MO

I tre campioni sono stati osservati al microscopio ottico sia prima di effettuare l'attacco chimico, per visualizzare gli eventuali difetti e cavità presenti, sia a seguito dell'attacco per osservare la microstruttura e le differenze sostanziali tra una struttura fabbricata tramite metodi tradizionali e una struttura fabbricata tramite LPBF. Seguono i risultati di tale analisi.

4.1.1 Campioni senza attacco chimico al microscopio ottico

Per quanto riguarda il bulk sono state acquisite diverse immagini con ingrandimenti:

- 10x1 (figura 4.1);
- 20x1 (figura 4.2);
- 50x1 (figura 4.3).

Dalle seguenti acquisizioni è possibile osservare che sono presenti cavità, dovute a difetti durante la realizzazione del campione, di grandezze variabili dall'ordine dei 100 μm fino a difetti più piccoli, distinguibili con ingrandimenti più elevati, nell'ordine dei 5 μm .



Figura 4.1 bulk al MO con ingrandimento 10x1

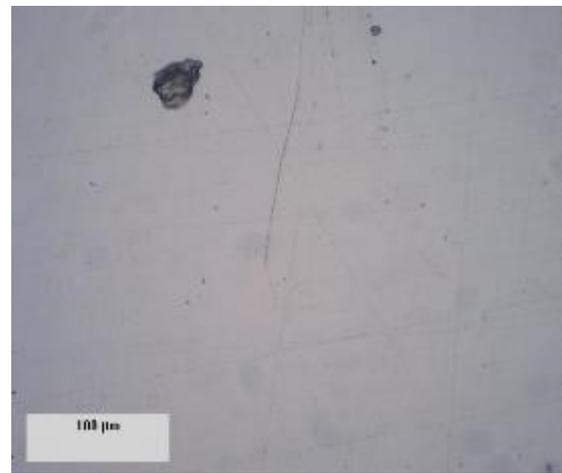


Figura 4.2 bulk al MO con ingrandimento 20x1

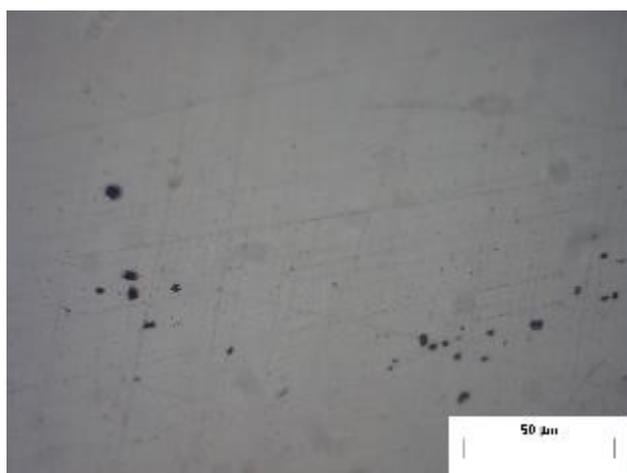


Figura 4.3 bulk al MO con ingrandimento 50x1

Analizzando, invece, i due campioni ricavati tagliando a metà la struttura reticolare graduata si può osservare che la presenza di difetti è molto più frequente.

Sia per la up-skin che per la parte interna dello scaffold sono state acquisite delle immagini con gli stessi ingrandimenti della barra.



Figura 4.4 parte esterna scaffold con ingrandimento 10x1

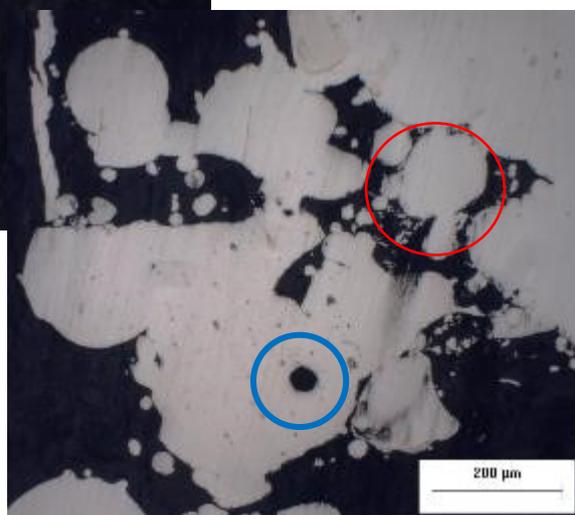


Figura 4.5 parte interna scaffold con ingrandimento 10x1

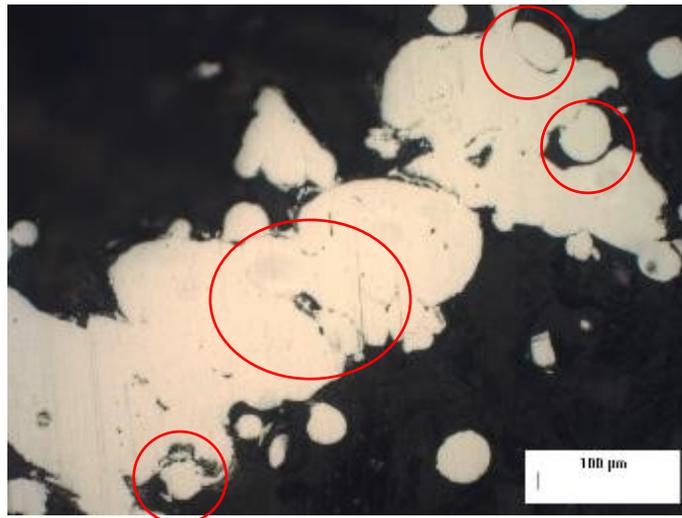


Figura 4.6 parte esterna scaffold con ingrandimento 20x1

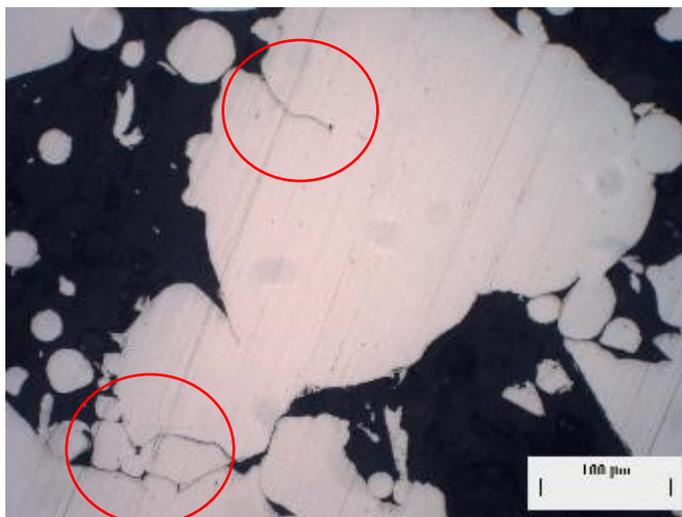


Figura 4.7 parte interna scaffold con ingrandimento 20x1

In tutte queste immagini è possibile scorgere zone, indicate con un cerchio rosso, di discontinuità causate da una non completa fusione del materiale metallico. Come qualsiasi tipo di discontinuità, queste presenti nei campioni andranno ad influire negativamente sulla resistenza meccanica e a fatica dello scaffold.

Oltre a questo tipo di discontinuità sono presenti anche cavità perfettamente circolari che derivano dal gas intrappolato durante il processo di LPBF, indicate con il cerchio blu (figura 4.5).

4.1.2 Osservazione della microstruttura dei campioni al MO

Una volta eseguito l'attacco chimico per ogni campione è stato possibile osservare e fare un confronto tra la microstruttura di una barra in acciaio 316L prodotta attraverso metodi tradizionali e quella della struttura reticolare prodotta per Additive Manufacturing.

Per quanto riguarda la microstruttura della barra in acciaio 316L, dalle immagini (figure 4.8 e 4.9) è possibile scorgere dei grani orientati in maniera non preferenziale e con dimensioni che raggiungono anche l'ordine di 100-150 μm .



Figura 4.8 bulk con attacco elettrochimico con ingrandimento 10x1

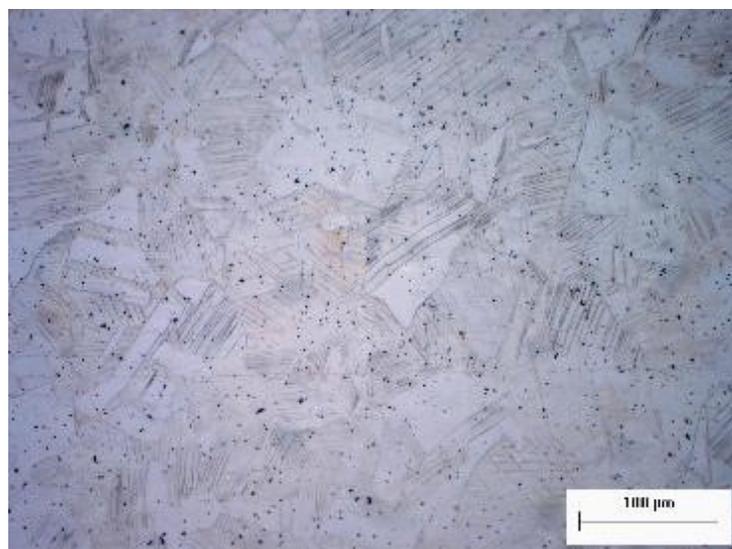


Figura 4.9 bulk con attacco elettrochimico con ingrandimento 20x1

La microstruttura dei due campioni ricavati dalla struttura reticolare prodotta per LPBF presenta una conformazione molto diversa dal bulk.

Infatti è possibile notare la presenza dei bordi delle pozze di fusione (frecche gialle nelle figure 4.10, 4.11, 4.12, 4.13) orientate tutte lungo la stessa direzione in quanto il campione è stato sezionato lungo il piano y-z, in cui z è la direzione di costruzione del laser.

Inoltre la microstruttura di questi scaffold è caratterizzata da zone dendritiche di diversa grandezza (cerchi verdi), che nelle immagini acquisite i dendriti appaiono sezionati dato che si sviluppano lungo la direzione x. Dalle immagini si nota che questi dendriti sono presenti in zone caratterizzate da un elevato rapporto superficie su volume. Ciò, infatti, implica che il materiale ha più superficie esposta all'aria e quindi il fronte di solidificazione si propaga più velocemente portando alla formazione di queste zone dendritiche.

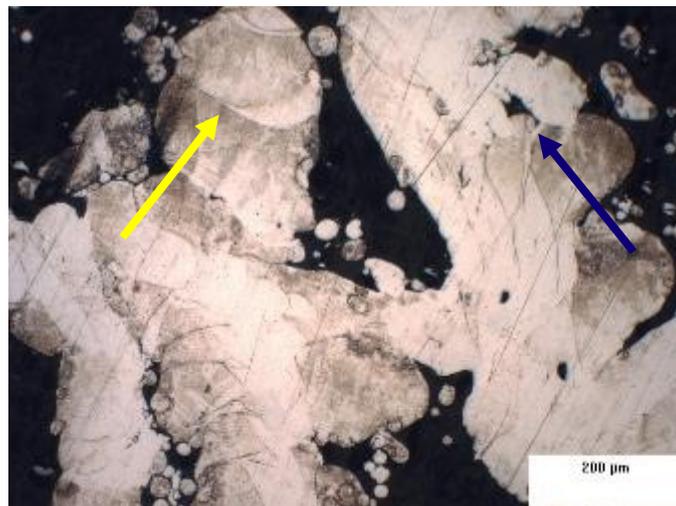


Figura 4.10 microstruttura scaffold parte esterna con ingrandimento 10x1

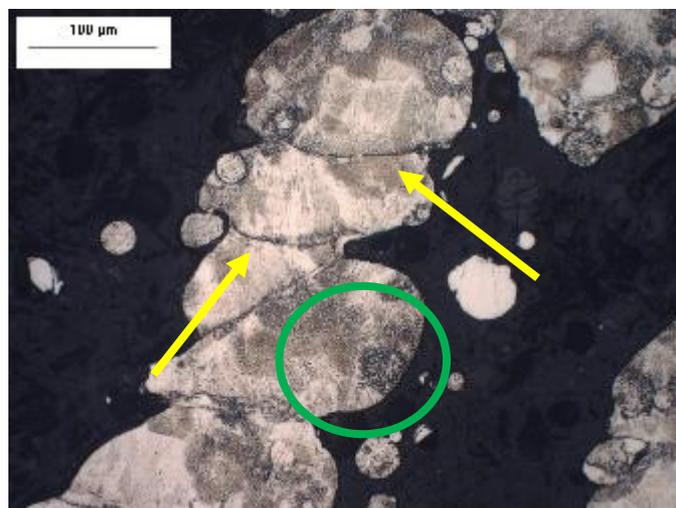


Figura 4.11 microstruttura scaffold parte esterna con ingrandimento 20x1

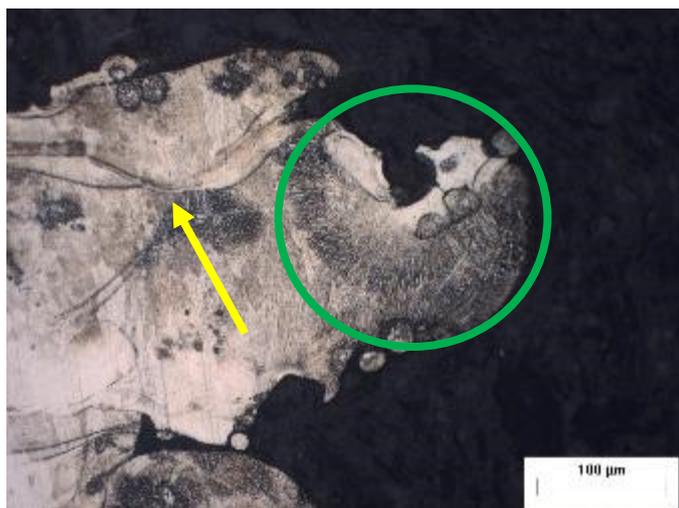


Figura 4.12 microstruttura scaffold parte interna con ingrandimento 20x1

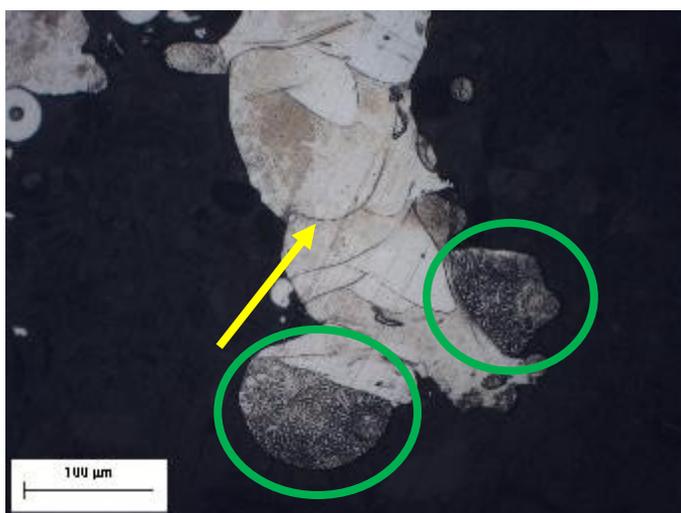


Figura 4.13 microstruttura scaffold parte interna con ingrandimento 20x1

Si può notare dalla figura 4.14 che le zone dendritiche A e B hanno dimensioni diverse:



Figura 4.14
scaffold esterno
20x1

Un ulteriore dettaglio che si può notare dalle immagini acquisite è che ci sono vari tipi di sovrapposizione tra i pool di fusione che dipendono dalla densità energetica, in particolare prendiamo in considerazione la VED.

Quindi a seconda della densità energetica i pool di fusione sono caratterizzati da conformazioni diverse come mostrato nella figura 4.15.

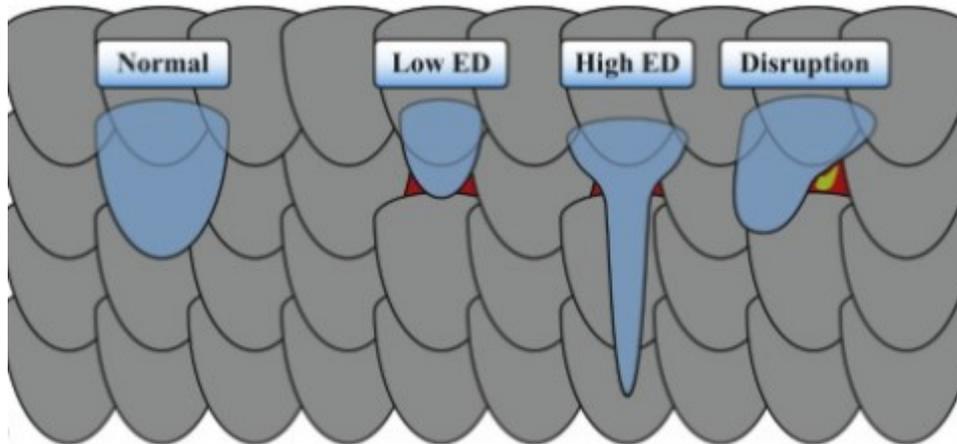


Figura 4.15 sovrapposizione dei pool di fusione al variare della densità energetica [39]

Come si vede in figura [39]:

- Una bassa densità energetica comporta che il pool di fusione è troppo piccolo da non permettere la perfetta sovrapposizione creando delle zone di mancanza di fusione (lack of fusion). Questo tipo di difetto si può in figura 4.10 indicato con la freccia azzurra.
- Una eccessiva densità energetica, invece, può causare l'evaporazione nel pool di fusione dando origine alla keyhole porosity.

4.2 Osservazione dello scaffold con il Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)

Una ulteriore osservazione della parte interna della struttura lattice è stata eseguita al microscopio elettronico a scansione sia tramite gli elettroni secondari che con gli elettroni retrodiffusi.

I risultati ottenuti sono i seguenti:

- Come anticipato precedentemente è possibile notare la presenza di più zone dendritiche di diversa dimensione come è possibile osservare nella figura 4.16.

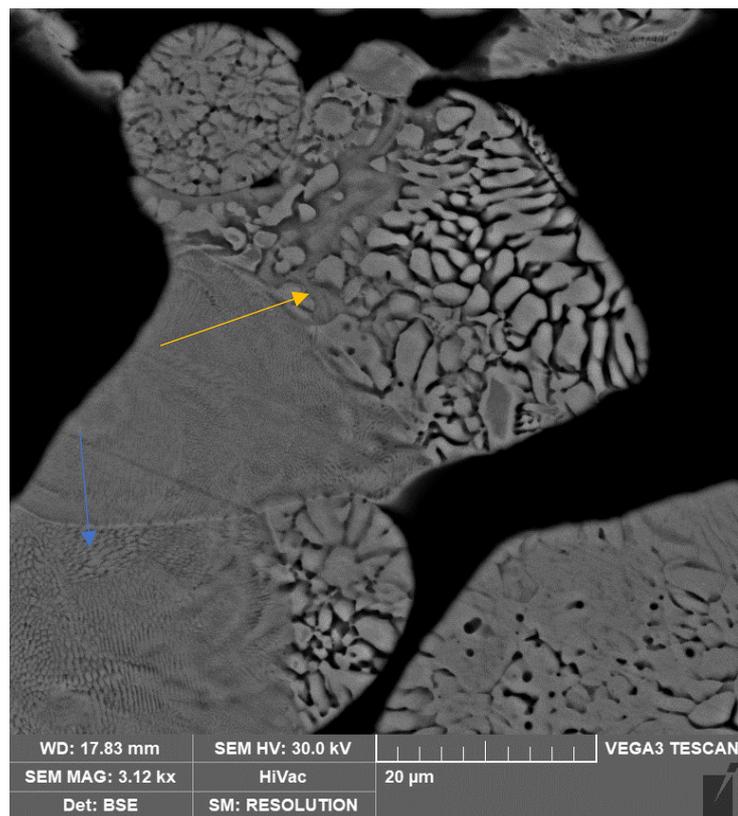


Figura 4.16 parte interna dello scaffold analizzata al SEM con gli elettroni retrodiffusi.

Le due zone indicate dalle frecce sulla figura 4.16, sono zone dendritiche di dimensioni molto differenti tra loro. Infatti la zona indicata dalla freccia gialla hanno dimensioni nell'ordine di qualche micrometro mentre la zona indicata dalla freccia blu hanno dimensioni nell'ordine dei nanometri.

Oltre alle zone dendritiche è possibile osservare nella zona centrale dell'immagine il profilo di una pozza di fusione, contribuendo ulteriormente a conferire una conformazione molto disuniforme della microstruttura dello scaffold.

- Con un ingrandimento più elevato è stato possibile rilevare all'interno della struttura la presenza dei bordi dei grani.

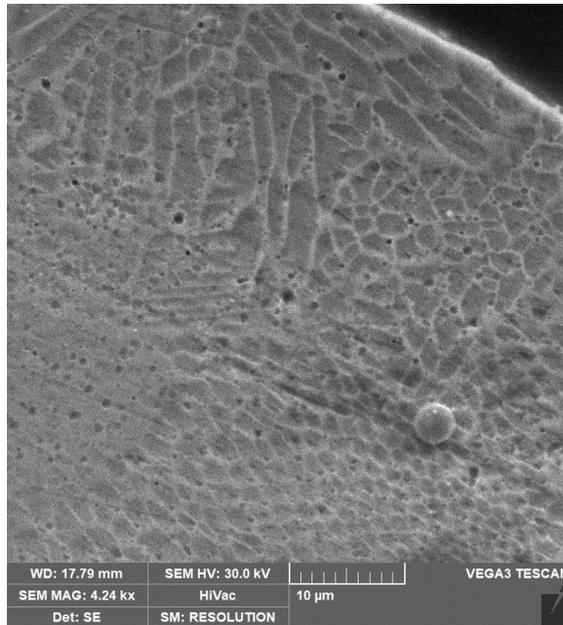


Figura 4.17 immagine acquisita al SEM tramite gli elettroni secondari della parte interna dello scaffold

Dalla figura si nota anche la presenza di una particella di forma sferica di cui, tramite la scansione con gli elettroni secondari, non si è in grado di distinguere la sua composizione chimica. Tramite una spettroscopia è stata rilevata la presenza di silicio dovuta alle carte abrasive utilizzate per l'assottigliamento meccanico che hanno rilasciato dei frammenti di silicio all'interno del campione.

4.3 Tomografia della struttura reticolare

L'ultima parte della procedura sperimentale ha previsto l'analisi morfometrica della struttura reticolare. Come descritto precedentemente sono stati studiati i parametri riguardanti la porosità del campione, suddividendolo in 3 sotto-volumi.

I risultati ottenuti da questo tipo di analisi sono i seguenti:

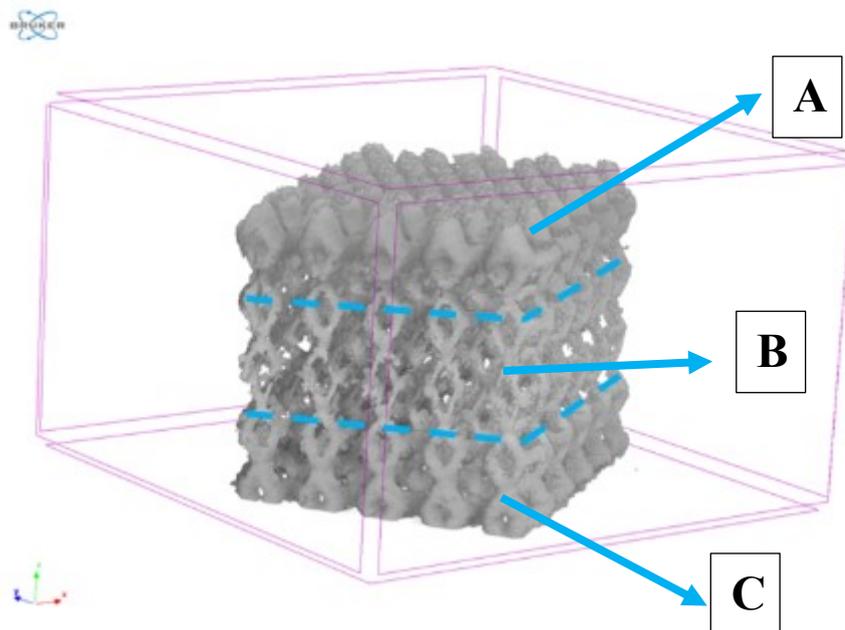


Figura 4.16 rappresentazione volumetrica dello scaffold con successiva analisi morfometrica diviso in tre sotto-volumi

Sotto-volume	Volume porosità totale	% porosità totale	Volume porosità chiusa	% porosità chiusa	Volume porosità aperta	% porosità aperta
A	104 mm ³	65	0,2 mm ³	0,3	104 mm ³	65
B	138 mm ³	86	0,9 mm ³	0,4	137 mm ³	86
C	110mm ³	69	0,1 mm ³	0,3	110 mm ³	69

Tabella 4.1 porosità presenti all'interno del campione analizzato diviso in tre sotto volumi

Dai dati ricavati è possibile notare che:

- La zona centrale B presenta una porosità totale maggiore rispetto a quella delle zone A e C, conformemente alla geometria dello scaffold. La struttura reticolare, infatti, è una struttura dense out quindi proprio per la sua geometria si prevede una densità minore nella zona centrale.
- La zona A e C, data la conformazione dense out del campione, hanno porosità confrontabili. In particolare la zona A presenta una porosità chiusa minore rispetto alla zona C dovuta alla presenza di maggiori difetti dovuti ai parametri di stampa (VED) e alla velocità di raffreddamento durante il processo di LPBF.
- Dalla percentuale di porosità chiusa è possibile ricavare la densità del campione, parametro molto importante per prevedere e comprendere le proprietà meccaniche e a fatica della struttura.

Facendo una media delle tre zone si può considerare una porosità chiusa media dello 0.3%. Ciò significa che la densità media del campione si aggira intorno al 99,7%, valore che fa sì che il campione si possa considerare denso. Ottimizzando ulteriormente i parametri di stampa si potrebbe ottenere un campione completamente denso ma difficilmente con queste tecnologie additive è possibile ottenere un 100% di densità.

Conclusioni

L'additive manufacturing è una tecnologia innovativa per la produzione di materiali metallici che possiede grandi potenzialità in quanto, grazie a questa tecnica, è possibile ottenere strutture geometriche molto complesse con tempi e costi molto minori rispetto alle tecniche tradizionali. Dal punto di vista delle proprietà meccaniche e delle caratteristiche microstrutturali però è molto difficile prevederne il comportamento e quindi è molto importante valutarle in maniera scrupolosa.

Questo lavoro di tesi si è soffermato, infatti, sullo studio e il confronto tra una barra prodotta tramite metodi convenzionali e una struttura reticolare dodecaedrica rombica prodotta tramite LPBF entrambi in acciaio inossidabile austenitico 316L.

In particolare, lo scopo del lavoro è stato quello di descrivere le differenze significative tra i due campioni dal punto di vista microstrutturale, dei difetti e quindi delle relative prestazioni meccaniche in modo da valutare una futura applicabilità dei campioni lattice prodotti per additive manufacturing in campo biomeccanico per la rigenerazione del tessuto osseo.

La parte sperimentale dell'elaborato ha previsto la preparazione dei campioni metallografica, una successiva caratterizzazione microstrutturale al Microscopio Ottico (MO) e al Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) e infine una analisi morfometrica attraverso la X-ray micro-computed tomography.

Infine nell'ultimo capitolo sono stati riportati i risultati sperimentali ottenuti da cui si possono ricavare le seguenti conclusioni:

- Dalla analisi dei campioni prima di essere sottoposti all'attacco elettrochimico è stato subito possibile riconoscere l'elevata presenza di vuoti nei campioni ricavati dallo scaffold tagliato a metà rispetto alla barra. Questi difetti sono correlati ai parametri di stampa adottati per fabbricare la struttura reticolare perciò perfezionando i valori caratteristici sarà possibile ottimizzarli per migliorare le prestazioni meccaniche di parti prodotte tramite LPBF.

- Osservando i campioni a seguito dell'attacco elettrochimico si è potuto evidenziare quanto affermato precedentemente. La barra presenta una microstruttura per lo più regolare caratterizzata da grani orientati in maniera casuale le cui dimensioni possono essere migliorate tramite successivi trattamenti termici a seconda delle proprietà meccaniche e dalle esigenze desiderate. Per quanto riguarda la struttura reticolare è stata osservata la presenza di pool di fusione di forma irregolare dovute alla densità energetica (VED) che hanno prodotto difetti quali lack of fusion e keyhole porosity che vanno ad inficiare sulle prestazioni meccaniche del campione. Oltre a questi difetti è stata notata anche una certa irregolarità microstrutturale in quanto sono presenti zone in cui sono presenti i profili delle pozze di fusione orientate lungo la direzione di costruzione (build direction BD) e altre zone caratterizzate dalla presenza di dendriti anche di dimensioni tra loro diverse, alcune sull'ordine dei micrometri μm e altre sull'ordine dei nanometri. Queste zone, che sono dovute alla elevata velocità di raffreddamento durante il processo di solidificazione, potranno essere ridotte cambiando in maniera opportuna i parametri di stampa o eseguendo adeguati trattamenti termici successivi.
- Infine i risultati ottenuti dall'analisi tramite X μ CT hanno evidenziato che sulla struttura reticolare è presente una elevata quantità di vuoti, quantificabile tramite la percentuale di porosità chiusa presente che è circa dello 0,3%.
Tale porosità implica che la densità del provino si aggira intorno al 99,7%, densità che potrebbe essere ulteriormente migliorata per una futura applicabilità in campo biomeccanico.

Bibliografia

- [1] J.P. Oliveira, A.D. LaLonde, J. Ma, «Processing parameters in laser powder bed fusion metal additive manufacturing».
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127520302963#s0010>
- [2] Frazier, W.E. «Metal Additive Manufacturing: A Review». J. of Materi Eng and Perform 23, 1917–1928 (2014).
<https://doi.org/10.1007/s11665-014-0958-z>
- [3] Sohini Chowdhury, N. Yadaiah, Chander Prakash, Seeram Ramakrishna, Saurav Dixit, Lovi Raj Gupta, Dharam Buddhi, «Laser powder bed fusion: a state-of-the-art review of the technology, materials, properties & defects, and numerical modelling», Journal of Materials Research and Technology, Volume 20, 2022.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785422011607#bib132>
- [4] Niloofar Sanaei, Ali Fatemi, Nam Phan, «Defect characteristics and analysis of their variability in metal L-PBF additive manufacturing», Materials & Design, Volume 182, 2019.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127519305295>
- [5] Dongdong Gu, Yifu Shen, «Balling phenomena in direct laser sintering of stainless steel powder: Metallurgical mechanisms and control methods», Materials & Design, Volume 30, Issue 8, 2009.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306909000181>
- [6] <https://webthesis.biblio.polito.it/secure/17049/1/tesi.pdf>
- [7] Jahr Holger, Li Yageng, Zhou Jie, Zadpoor Amir A., Schröder Kai-Uwe, «Additively Manufactured Absorbable Porous Metal Implants – Processing, Alloying and Corrosion Behavior», Frontiers in Materials, volume 8, 2021.
<https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmats.2021.628633/full>
- [8] https://learn.univpm.it/pluginfile.php/769257/mod_resource/content/1/Additive%20manufacturing%202022_23.pdf
- [9] Beom Seok Kim, Namkyu Lee, Subhash Thota, Thomas Gemming, Hyung Hee Cho, «Effects of radiative local heating on metal solidification during selective laser melting for additive manufacturing».

- [10] Pal, Snehashis & Igor, Drstvensek & Brajliah, Tomaz, «Physical Behaviors of Materials in Selective Laser Melting Process», DAAAM International Book 2018.
https://www.researchgate.net/publication/328943270_Physical_Behaviors_of_Materials_in_Selective_Laser_Melting_Process
- [11] JOUR, Gu, Dongdong, Yang, Ying, Xi, Lixia, Yang, Jiankai, Xia, Mujian, «Laser absorption behavior of randomly packed powder-bed during selective laser melting of SiC and TiB₂ reinforced Al matrix composites».
[https://www.researchgate.net/publication/336958161_Laser_absorption_behavior_of_randomly_packed_powder-bed_during_selective_laser_melting_of_SiC_and_TiB₂_reinforced_Al_matrix_composites](https://www.researchgate.net/publication/336958161_Laser_absorption_behavior_of_randomly_packed_powder-bed_during_selective_laser_melting_of_SiC_and_TiB2_reinforced_Al_matrix_composites)
- [12] Pan, Chen, Yafeng Han, and Jiping Lu. 2020. «Design and Optimization of Lattice Structures: A Review», Applied Sciences 10, no. 18.
<https://doi.org/10.3390/app10186374>
- [13] Tobias Maconachie, Martin Leary, Bill Lozanovski, Xuezhe Zhang, Ma Qian, Omar Faruque, Milan Brandt, «SLM lattice structures: Properties, performance, applications and challenges», Materials & Design, Volume 183, 2019.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127519305751#bb0690>
- [14] Jianxing Yang, Xiaohong Chen, Yuanxi Sun, Junfang Zhang, Chen Feng, Yanmiao Wang, Ke Wang, Long Bai, «Compressive properties of bidirectionally graded lattice structures», Materials & Design, Volume 218, 2022.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127522003045#b0030>
- [15] Erica Marcelino Freitas de Souza Silva, Gláucio Soares da Fonseca, Elivelton Alves Ferreira, «Microstructural and selective dissolution analysis of 316L austenitic stainless steel», Journal of Materials Research and Technology, Volume 15, 2021.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785421011455>
- [16] <https://webthesis.biblio.polito.it/12222/1/tesi.pdf>
- [17] Moritz Braun, Jan Schubnell, Ardeshir Sarmast, Harihara Subramanian, Lutz Reissig, Felix Althenöner, Shahram Sheikhi, Finn Renken, Sören Ehlers, «Mechanical behavior of additively and conventionally manufactured 316L stainless steel plates joined by gas metal arc welding», Journal of Materials Research and Technology, Volume 24, 2023.

- <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785423005434>
- [18] <https://www.sidermariotti.it/acciaio-inox/austenitici/>
- [19] https://www.daaam.info/Downloads/Pdfs/science_books_pdfs/2018/Sc_Book_2018-021.pdf
- [20] Ans Al Rashid, Waqas Ahmed, Muhammad Yasir Khalid, Muammer Koç, «Vat photopolymerization of polymers and polymer composites: Processes and applications», Additive Manufacturing, Volume 47, 2021.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214860421004395>
- [21] Md Tusher Mollah, Raphaël Comminal, Marcin P. Serdeczny, Berin Šeta, Jon Spangenberg, «Computational analysis of yield stress buildup and stability of deposited layers in material extrusion additive manufacturing», Additive Manufacturing, Volume 71, 2023.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221486042300218X>
- [22] <https://www.lboro.ac.uk/research/amrg/about/the7categoriesofadditivemanufacturing/materialextrusion/>
- [23] Ali Payami Golhin, Are Strandlie, «Appearance evaluation of digital materials in material jetting», Optics and Lasers in Engineering, Volume 168, 2023.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143816623001616>
- [24] <https://www.lboro.ac.uk/research/amrg/about/the7categoriesofadditivemanufacturing/materialjetting/>
- [25] Mose Kwon, Jong-Han Choi, Jin-Ho Kim, Jung-Hoon Choi, Ung-Soo Kim, Kwang-Taek Hwang, Yong-Mook Kang, Kyu-Sung Han, «Optimization of inorganic powder properties for manufacturing ceramic filter using binder jetting process», Additive Manufacturing, Volume 70, 2023.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221486042300177X>
- [26] Hyeon Jin Lee, P.L. Narayana, Jae Hyuk Kim, Chan Hee Park, Jae-Keun Hong, Jong-Taek Yeom, Taekyung Lee, Sang Won Lee, «Effect of interlayer cooling on the microstructure and mechanical properties of titanium alloys fabricated using directed energy deposition», Journal of Alloys and Compounds, Volume 953, 2023.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838823015050>

- [27] Harshith Agrawal, J.E. Thompson, «Additive manufacturing (3D printing) for analytical chemistry», *Talanta Open*, Volume 3, 2021.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666831921000060>
- [28] Nesma T. Aboulkhair, Marco Simonelli, Luke Parry, Ian Ashcroft, Christopher Tuck, Richard Hague, «3D printing of Aluminium alloys: Additive Manufacturing of Aluminium alloys using selective laser melting», *Progress in Materials Science*, Volume 106, 2019.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007964251930060X>
- [29] H. Niknam, A.H. Akbarzadeh, «Graded lattice structures: Simultaneous enhancement in stiffness and energy absorption», *Materials & Design*, Volume 196, 2020.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S026412752030664X>
- [30] <https://learn.univpm.it/course/view.php?id=11272>
- [31] https://learn.univpm.it/pluginfile.php/795661/mod_resource/content/1/Sett2_Lezione4_Metallografia_2022.pdf
- [32] https://learn.univpm.it/pluginfile.php/795665/mod_resource/content/0/Sett3_Lezione5_Elettrone-Materia_2022.pdf
- [33] https://learn.univpm.it/pluginfile.php/795666/mod_resource/content/0/Sett4_Lezione6_ColonnaSEM_2022.pdf
- [34] https://learn.univpm.it/pluginfile.php/795667/mod_resource/content/0/Sett4_Lezione7_SEM_SegnaliRivelatori_2022.pdf
- [35] https://learn.univpm.it/pluginfile.php/795668/mod_resource/content/0/Sett5_Lezione8_Preparazione-Frattografia_2022.pdf
- [36] https://myscope.training/index.html#/SEMlevel_3_1
- [37] Zhang, Hongzhi, Xu, Yading, Gan, Yidong, Chang, Ze, Schlangen, Erik, Šavija, Branko, 2020/08/01, «Microstructure informed micromechanical modelling of hydrated cement paste: Techniques and challenges», *Construction and Building Materials*.
https://www.researchgate.net/publication/340580655_Microstructure_informed_micromechanical_modelling_of_hydrated_cement_paste_Techniques_and_challenges

- [38] O'Sullivan, J., Behnsen, J., Starborg, T., MacDonald, A., Phythian-Adams, A., Else, K., . . . Withers, P, «X-ray micro-computed tomography (μ CT): An emerging opportunity in parasite imaging». *Parasitology*, 2018.
<https://www.cambridge.org/core/journals/parasitology/article/xray-microcomputed-tomography-ct-an-emerging-opportunity-in-parasite-imaging/DCCF076094EE48CFEC9855992435D31E>
- [39] Tobias Ronneberg, Catrin M. Davies, Paul A. Hooper, «Revealing relationships between porosity, microstructure and mechanical properties of laser powder bed fusion 316L stainless steel through heat treatment», *Materials & Design*, Volume 189, 2020.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127520300149>
- [40] Maria Laura Gatto, Giorgia Cerqueni, Riccardo Groppo, Eleonora Santecchia, Emanuele Tognoli, Silvio Defanti, Monica Mattioli-Belmonte, Paolo Mengucci, «Improved biomechanical behavior of 316L graded scaffolds for bone tissue regeneration produced by laser powder bed fusion», *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Volume 144, 2023.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1751616123003429>

Ringraziamenti

Desidero ringraziare la professoressa Santecchia e la dottoressa Gatto, rispettivamente relatrice e correlatrice della presente tesi, per la disponibilità e per tutto l'aiuto fornito durante il percorso.

Un sentito ringraziamento ai miei genitori per il costante sostegno morale e a mia sorella per essere sempre stata una mia grande fonte di ispirazione.