



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE
FACOLTÀ DI INGEGNERIA

**Valutazione della stampabilità di rivestimenti a base di leghe non
ferrose tramite laser deposition: caratterizzazione metallografica e
microstrutturale**

**Evaluation of the printability of coatings based on non-ferrous alloys
by laser deposition: metallographic and microstructural
characterization**

Relatore: Prof.

Eleonora Santeccchia

Tesi di Laurea di:

Edoardo De Angelis

Correlatore:

Alberto Santoni

A.A. 2022/2023

*Ai miei genitori,
a mia sorella Elena,
al mio grande amico Giorgio,
a Veronica, compagna, amica, ispirazione.*

Indice

<i>Introduzione</i>	3
Capitolo 1 : Additive Manufacturing dei metalli	4
1.1 Generalità	4
1.2 Fabbricazione Additiva del metallo	5
Capitolo 2 : Leghe non ferrose ad alta durezza	12
2.1 Rivestimenti Superficiali.....	12
2.2 Polveri di stampa.....	15
2.3 NiCrBSi.....	17
2.4 Caratterizzazione basata su singola traccia: Single Track Scan ...	19
2.5 Deposizione di leghe con composizione graduata: FGM.....	21
Capitolo 3 : Procedure sperimentali	23
3.1 Materiali	24
3.2 Analisi dei campioni.....	26
Capitolo 4 : Risultati sperimentali	45
4.1 Caratterizzazione dei vuoti.....	45
4.2 Granulometria.....	46
<i>Conclusioni</i>	49
<i>Bibliografia</i>	50
<i>Ringraziamenti</i>	53

Introduzione

L'industria tessile rappresenta uno dei settori industriali con il più elevato tasso di utilizzo dei macchinari. Di conseguenza, gli utensili impiegati in questo contesto sono sottoposti a livelli di usura estremamente elevati. Ogni tagliente giunto al termine della sua vita utile viene sottoposto a un processo di riaffilatura, operazione che può essere effettuata solo un numero limitato di volte. Quando l'utensile non può più essere sottoposto a riaffilatura, diventa necessario sostituirlo, il che comporta dei fermi nella produzione e conseguenti tempi morti.

Un metodo finalizzato a ridurre i tempi di inattività nella produzione consiste nell'utilizzare tecnologie di manifattura additiva. Attraverso determinate tecniche, è infatti possibile riparare gli oggetti mediante la stampa di specifiche leghe metalliche direttamente sugli utensili da riparare. Il processo di manifattura additiva più adatto per questo scopo è il processo di deposizione ad energia diretta mediante laser, il quale consente la stampa di leghe metalliche direttamente sugli oggetti da riparare.

Pertanto, l'obiettivo di questo studio è stato quello di sviluppare una lega stampabile combinando una lega di Colmonoy con l'aggiunta di carburi di tungsteno-cobalto, in modo da ottenere un materiale utilizzabile per la riparazione degli utensili. A tal fine, sono stati realizzati diversi campioni di forma cubica così da poter determinare un insieme di parametri di stampa che potessero produrre una lega con ottimali proprietà di resistenza all'usura, adatta alle applicazioni sopra descritte.

Nel contesto di questo studio, è stata condotta un'analisi dei processi di manifattura additiva, e sono state esaminate le ragioni che hanno portato alla scelta di un particolare processo rispetto ad altri. Successivamente, sono state esaminate le caratteristiche delle polveri selezionate e delle varie tecniche utilizzate per migliorare le proprietà meccaniche dei campioni risultanti. Inoltre, è stata fornita una dettagliata descrizione della procedura utilizzata per l'analisi metallografica e dell'immagine. Infine, sono stati riassunti i risultati ottenuti nell'ambito dello studio.

Capitolo 1 : Additive Manufacturing dei metalli

1.1 Generalità

L'Additive Manufacturing sta progressivamente guadagnando crescente rilevanza come tecnologia produttiva, entrando in competizione con le tecniche manifatturiere convenzionali. Denominata comunemente “stampa 3D”, questa tecnologia nasce in epoca moderna con il deposito del brevetto della stereolitografia nel 1986. Se inizialmente le applicazioni erano notevolmente limitate, considerando che solo particolari tipi di resine potevano essere utilizzate come materiali di deposito, al giorno d’oggi la Additive Manufacturing abbraccia diverse tecniche di stampa che consentono l’utilizzo di molti tipi di materiali caratterizzati da peculiari caratteristiche meccaniche.

Il tratto distintivo predominante delle tecnologie additive risiede nella capacità di generare gli oggetti partendo da una base tridimensionale rappresentata da un modello CAD il quale subisce il cosiddetto “slicing”, ovvero la suddivisione in strati: questa procedura permette di decidere a priori lo spessore di ogni singolo strato, dei parametri di processo e, di conseguenza, di decidere la precisione dimensionale e la velocità di stampa. Grazie a questo approccio stratificato, la Fabbricazione Additiva offre una notevole libertà di progettazione rispetto ai metodi tradizionali, permettendo la realizzazione di parti con geometrie estremamente complesse e riducendo i tempi necessari per la prototipazione.

1.2 Fabbricazione Additiva del metallo

Come detto in precedenza, la fabbricazione additiva contemporanea permette l'utilizzo di molteplici materiali, tra i quali rivestono particolare interesse i metalli.

Le tecniche di Additive Manufacturing del metallo sono molteplici, ma tutte garantiscono la produzione di oggetti tridimensionali, strato per strato, tramite l'utilizzo di polvere metallica o di filamenti metallici come materie prime. Il processo è reso possibile tramite l'impiego di una sorgente termica focalizzata che fonde il materiale metallico, consentendone una successiva solidificazione. Le tecniche di stampa 3D relative alla lavorazione dei metalli presentano una diversificazione in svariate modalità operative, classificabili in tre macrocategorie principali come mostrato in **Tabella 1**.

Tabella 1 Classificazione tecniche di AM del metallo

Macrocategorie	Tecnologia utilizzata
Binder Jetting	Binder Jetting
Powder Bed Fusion	Direct Laser Metal Sintering
	Selective Laser Melting
	Electron Beam Melting
Direct Energy Deposition	Laser Metal Deposition
	Laser Engineering Net Shape
	Electron Beam Additive Manufacturing

Di seguito verranno analizzate le macrocategorie e le loro varianti operative.

1.2.1 Binder Jetting (BJ)

Il procedimento noto come Binder Jetting (mostrato in **Figura 1.1**) impiega polveri metalliche quale materiale primario e introduce un agente legante liquido che viene applicato in modo selettivo, strato dopo strato, sulla superficie della polvere stessa. In tal modo, il fluido agisce da elemento “collante” tra le particelle di polvere. Successivamente, attraverso l’impiego di una fonte di calore, come un laser, un fascio di elettroni o una radiazione ultravioletta, si procede all’indurimento del composto costituito dal legante e dalla polvere. Una volta realizzato, l’oggetto riceve trattamenti di finitura e di rimozione dell’eccesso di polvere attraverso spazzolatura o altri metodi [1].

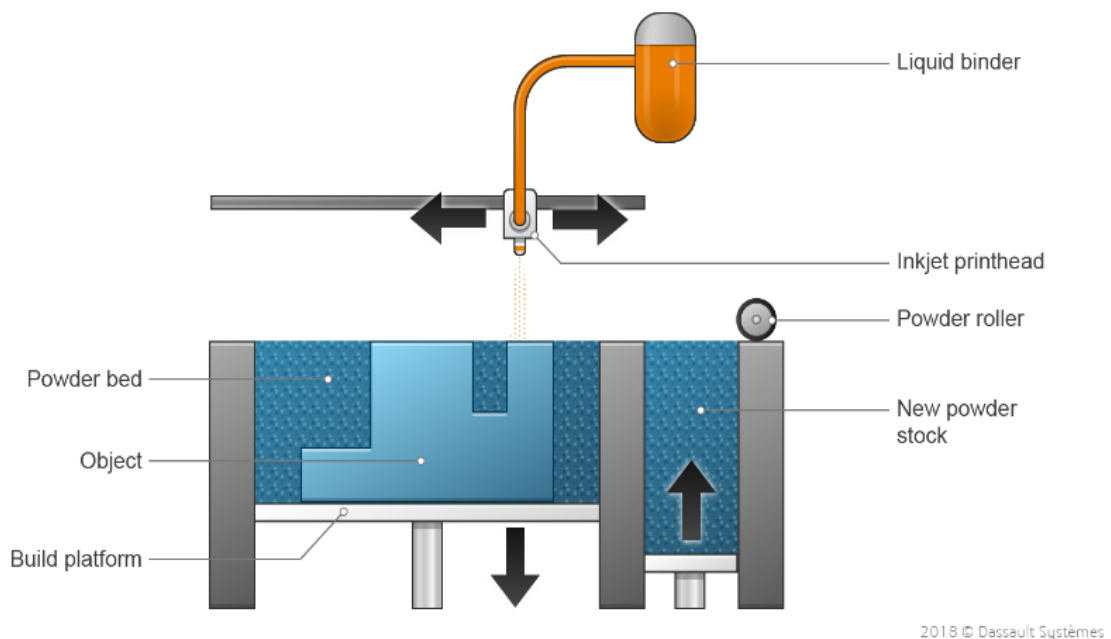


Figura 1.1 Rappresentazione schematica del BJ [2]

1.2.2 Powder Bed Fusion (PBF)

La tecnologia di Powder Bed Fusion (**Figura 1.2**), o semplicemente fusione a letto di polvere, si suddivide in tre sottocategorie in base alla sorgente utilizzata per la fusione della polvere metallica: Selective Laser Melting (SLM), Direct Metal Laser Sintering (DMLS) ed Electron Beam Melting (EBM). Mentre le prime due tecnologie sfruttano un laser come sorgente termica per fondere la polvere (ed è quindi opportuno parlare di Laser Powder Bed Fusion o LPBF), la tecnologia EBM sfrutta come sorgente un fascio di elettroni che viene proiettato su un letto di metallo sottovuoto. In entrambi i casi la procedura operativa rimane la medesima: l'energia termica fornita dalla sorgente viene utilizzata per fondere in maniera selettiva la sezione di interesse di un oggetto, strato per strato, utilizzando uno strato di polvere metallica come base. Il materiale fuso

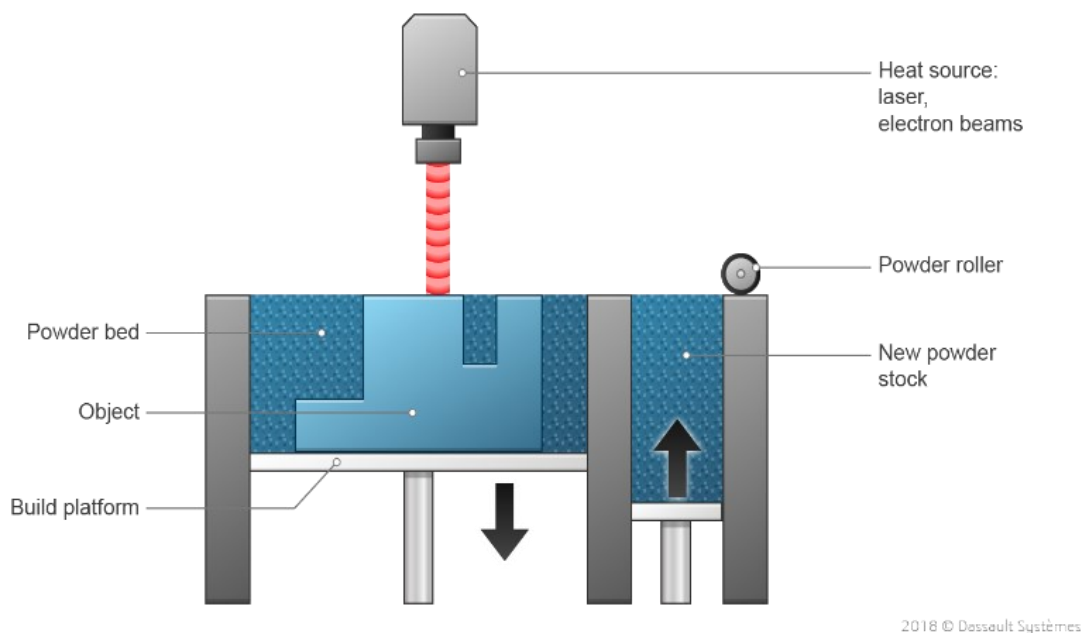


Figura 1.2 Rappresentazione schematica del PBF [2]

si solidifica rapidamente, costituendo uno strato solido. Successivamente, uno strato aggiuntivo di polvere viene depositato e il processo si ripete, consentendo la progressiva formazione dell'oggetto desiderato.

Dopo la realizzazione l'oggetto viene pulito dall'eccesso di polvere e può subire successive lavorazioni di finitura superficiale e lavorazione post stampa. Tuttavia, va notato che la PBF ha una velocità di produzione relativamente più lenta a causa dello spessore limitato che ogni strato può raggiungere. Per sopperire a questo problema, alcune aziende adottano tecniche di stampa multi-layer, dove diversi strati di polvere vengono depositati contemporaneamente, consentendo al laser di lavorare su diverse aree in parallelo. La PBF offre la flessibilità nell'utilizzo di vari materiali per la stampa, tra cui leghe di titanio, alluminio e magnesio. È importante sottolineare l'importanza di un rigoroso controllo dei parametri di processo, poiché questo può influire significativamente sulla qualità dei risultati ottenuti [3].

1.2.3 Direct Energy Deposition (DED)

Il processo di Deposizione di Energia Diretta, comunemente noto come Direct Energy Deposition (DED) o anche come Direct Laser Metal Deposition (DLMD), rappresenta una tecnologia che sfrutta l'energia termica concentrata, generata tramite una sorgente laser a fibra ottica o un arco elettrico, per fondere polvere metallica dispersa o un filamento metallico esattamente nel punto in cui è richiesto il deposito del materiale. Questo processo termico consente la fusione dei materiali depositati, garantendo la saldatura degli strati successivi tra loro. Nello specifico le tecnologie Laser Engineering Net Shape (LENS) e Laser Metal Deposition (LMD) sfruttano, come suggerisce il nome, un raggio laser focalizzato come sorgente termica e polvere metallica come materia prima e per questo vi si riferisce comunemente come processi di "laser cladding". Nel caso di Electron Beam Additive Manufacturing (EBAM), invece, la sorgente elettrica è rappresentata da un fascio di elettroni o da un arco elettrico ed il materiale di apporto viene fornito sotto forma di filamenti metallici (**Figura 1.3**).

Le prime due tipologie di tecnica caratterizzano la sottocategoria della Direct Energy Deposition conosciuta anche come LAM-DED, la quale suscita interesse in quanto consente la realizzazione, la riparazione e la sovra strutturazione di oggetti e componenti, anche di elevata complessità. Il processo, come accennato in precedenza, si basa sulla suddivisione di un modello CAD tridimensionale in layers bidimensionali sovrapposti.

Partendo dal piatto di stampa, sul quale viene posizionato il cosiddetto substrato, si deposita la polvere per formare il primo layer. La polvere, una volta depositata sulla superficie di stampa, viene fusa dal laser creando una “pozza” fusa che si solidifica rapidamente e si lega al substrato. È importante notare che la polvere viene alimentata attraverso un condotto tramite un gas inerte, che la guida all’interno della macchina tramite un ugello montato su un braccio a più assi. Il substrato sul quale viene depositato il primo strato di polvere deve essere scelto con attenzione per le sue alte capacità di dissipazione del calore poiché, sia la pozza fusa che le proprietà del materiale sono influenzate dal calore del substrato.

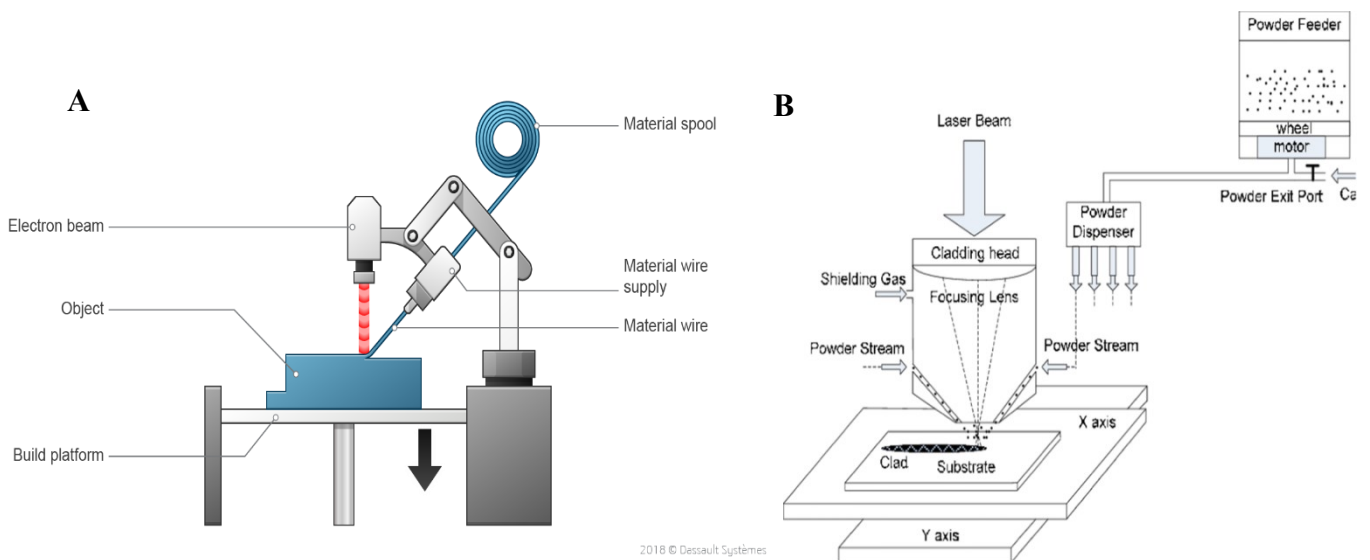


Figura 1.3 Rappresentazione schematica EBAM (A) e LAM-DED (B) [2]

Successivamente la testa del laser, contenente anche gli ugelli che irrorano la polvere, si sposta lungo l'asse Z in maniera incrementale [4,5]. Questo processo, caratterizzato da un rapido riscaldamento seguito da un altrettanto rapido raffreddamento, contribuisce al raffinamento della struttura dei grani degli elementi depositati, migliorando le caratteristiche superficiali come durezza e resistenza all'usura [6]: grazie a una minore esposizione al calore, un controllo termico più accurato e ad una maggiore precisione geometrica la DED supera notevolmente le tecniche di saldatura tradizionali [7].

Confrontando la tecnologia DED con la sua controparte LPBF, emerge chiaramente come la DED consenta un notevole risparmio di materiale, poiché la quantità di polvere depositata è molto vicina a quella utilizzata direttamente per formare i componenti desiderati.

Uno degli obiettivi principali della stampa mediante Deposizione di Energia Diretta consiste nell'ottenere campioni con minima porosità e un forte legame con il substrato [4]: una selezione accurata dei parametri di processo riveste un ruolo fondamentale nel contesto della fabbricazione di componenti e rivestimenti mediante il processo di DED, poiché le variazioni di parametri come la velocità di flusso della polvere (PFR), la velocità di scansione del laser e la potenza di quest'ultimo influenzeranno le caratteristiche del materiale stampato.

La letteratura scientifica ospita una vasta gamma di studi che si concentrano sull'ottimizzazione dei parametri di processo al fine di potenziare la qualità delle stampanti.

Un modello matematico finalizzato all'ottimizzazione dei parametri di processo è stato sviluppato e raffinato da Angelastro et al. [4,8,9]. Questo modello si basa su tre ipotesi principali:

1. Il processo di deposizione è stazionario e comporta la stessa quantità di polvere depositata per ciascuna traccia.

2. La sezione trasversale della traccia può essere approssimata come una circonferenza con altezza H e larghezza W .
3. La larghezza W e l'efficienza di deposizione della polvere (calcolata come rapporto tra il materiale depositato e la quantità di polvere utilizzata) sono linearmente dipendenti dalla velocità di scansione del laser.

Una schematizzazione del modello di Angelastro è rappresentata in **Figura 1.4**.

Attraverso questo modello, è possibile determinare la corretta velocità di scansione del laser, la distanza tra le tracce e l'altezza ottimale di ciascun singolo strato. L'impiego di questo modello matematico consente di ottenere campioni con durezze elevate e un solido legame con il substrato.

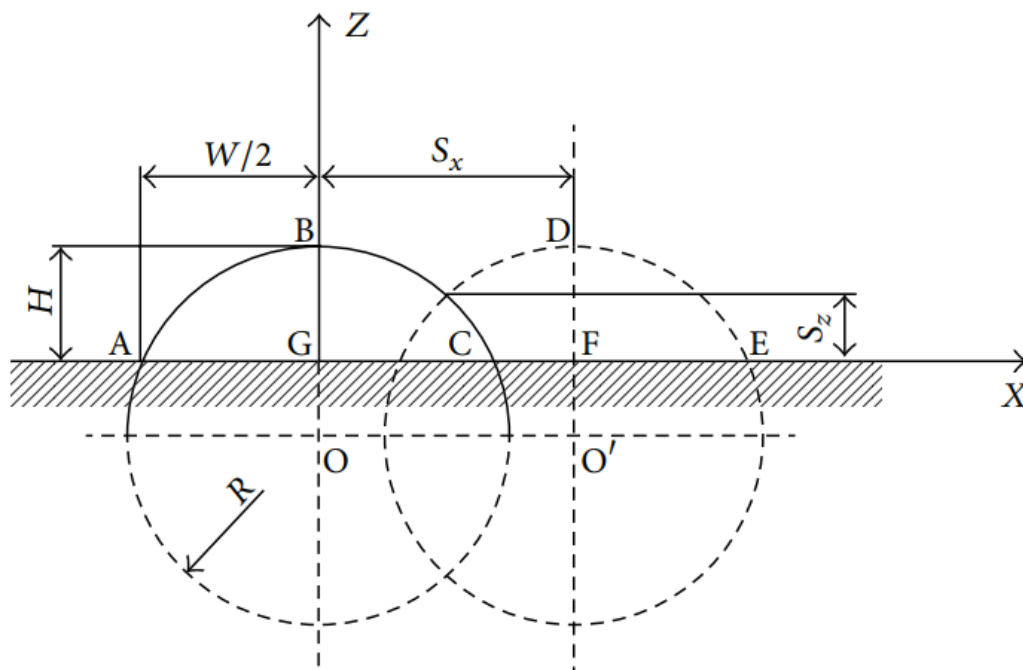


Figura 1.4 Rappresentazione del modello matematico di Angelastro [8]

Capitolo 2 : Leghe non ferrose ad alta durezza

2.1 Rivestimenti Superficiali

La tecnologia di Deposizione di Energia Diretta è ampiamente impiegata per la creazione di rivestimenti superficiali noti come "coatings". Questi rivestimenti sono di particolare utilità poiché, spesso includendo carburi di tungsteno (WC) nelle polveri stampabili, possono fornire notevoli incrementi di durezza e resistenza all'erosione. Queste proprietà risultano particolarmente idonee per rivestire componenti sottoposti a prolungato utilizzo e per quelli che richiedono prestazioni meccaniche elevate.

È dimostrato, secondo gli studi di Angelastro et al. [8], che l'aggiunta di particelle dure, come carburi di tungsteno, silicio o titanio, alle polveri a base di nichel o cobalto, riesce a rinforzare la matrice metallica, formando una lega metalloceramica che conferisce resistenza all'usura molto elevata e microdurezze nell'ordine dei 700-720 HV.

La letteratura dispone, inoltre, di numerosi studi che esplorano le proprietà delle polveri al variare delle quantità di carburi presenti.

Ad esempio, Hu et al. [6] analizzano l'evoluzione delle proprietà macroscopiche e microstrutturali di una polvere Ni60 con l'aggiunta di carburi di tungsteno. Dallo studio emerge che all'aumentare dei carburi aumenta anche la rugosità superficiale del campione. Per quanto riguarda l'integrità del campione, si nota che un aumento iniziale di WC genera cricche diffuse e profonde a causa delle tensioni indotte dal cambiamento di fase nella lega. Tuttavia, un ulteriore incremento dei carburi fino al 10% promuove una migliore coesione della polvere, riducendo il fenomeno (**Figura 2.1**). Si osserva anche una tendenza alla formazione di pori nelle zone di adesione tra il substrato e il campione, con una diminuzione dei pori all'aumentare della quantità di carburi. Infine,

si rileva come l'aumento dei carburi conduca a un significativo incremento della microdurezza e della resistenza all'usura.

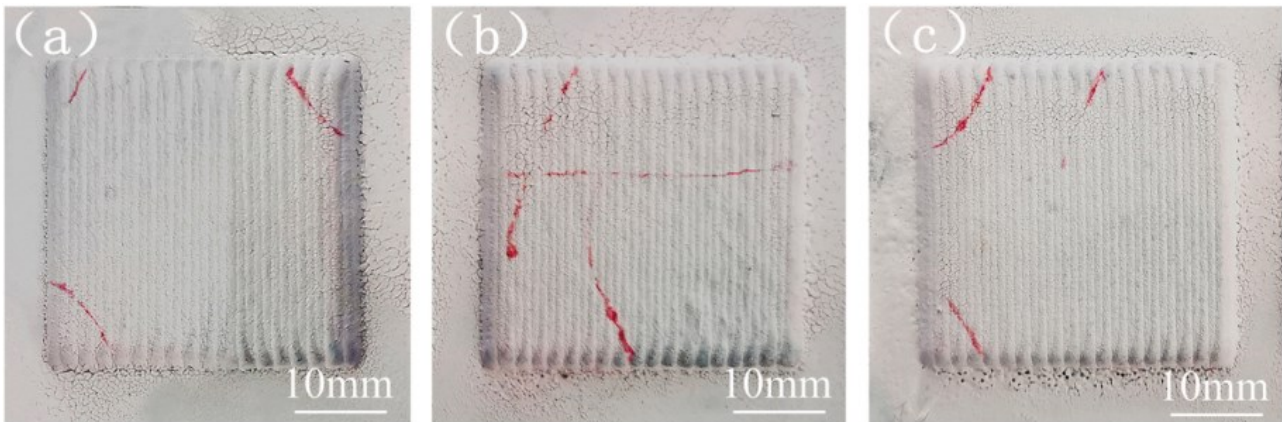


Figura 2.1: evoluzione nella formazione di cricche nei campioni all'aumentare del contenuto dei carburi. (a) 5% di WC; (b) 7.5% di WC; (c) 10% di WC [6]

La ricerca svolta da Shen et al. [10] esamina le proprietà di campioni ottenuti combinando una lega a base di nichel con percentuali elevate di carburi di tungsteno (dal 30% al 60%). Lo studio descrive come fino al 30% di WC, non si evidenzino cricche significative, mentre dall'incremento di WC dal 40% al 50%, si iniziano a formare carburi allungati che causano tensioni interne intense e creano cricche evidenti sulla superficie dei campioni. Il campione con il 60% di WC presenta il maggior numero di cricche. È altresì dimostrato che l'aumento dei carburi comporta una riduzione delle dimensioni dei grani e quindi un miglioramento delle proprietà meccaniche, con una notevole affinazione dei grani dal campione con il 40% di WC a quello con il 50%.

Un altro fattore da considerare nell'analisi dei carburi è la forma delle particelle stesse. Lee et al. [11] hanno osservato come variano le proprietà meccaniche di campioni costituiti da una miscela di polvere contenente il 40% di matrice metallica a base di nichel e il restante 60% di carburi di tungsteno. In particolare, sono state esaminate polveri contenenti carburi di forma irregolare e carburi di forma sferica come mostrato in **Figura 2.2**. Dalla prima analisi visiva dei campioni emerge che quelli con carburi di

forma irregolare presentano cricche nella direzione di deposizione della polvere, a differenza di quelli con carburi sferici. Inoltre, i campioni con carburi irregolari sono meno uniformi rispetto a quelli con carburi sferici. Attraverso l'analisi delle immagini SEM, è stato osservato che nei campioni con carburi irregolari sono presenti particelle di nichel all'interno delle particelle di carburi, vicino alla regione dendritica. Questo è attribuito all'esposizione diretta delle particelle al laser durante il processo di Additive Manufacturing (AM). Dal momento che l'esposizione diretta al laser può influenzare negativamente le proprietà finali, si consiglia di evitare tale fenomeno. Una simulazione FPM ha dimostrato che le particelle irregolari, a causa della loro geometria, sono più suscettibili a essere colpite direttamente dal laser.

Infine, attraverso gli studi condotti da Karimi et al. [12] sui rivestimenti di NiCrBSi, è stato possibile osservare l'evoluzione della porosità di tali rivestimenti dopo un secondo ciclo di fusione. Le porosità in questi rivestimenti sono principalmente attribuibili

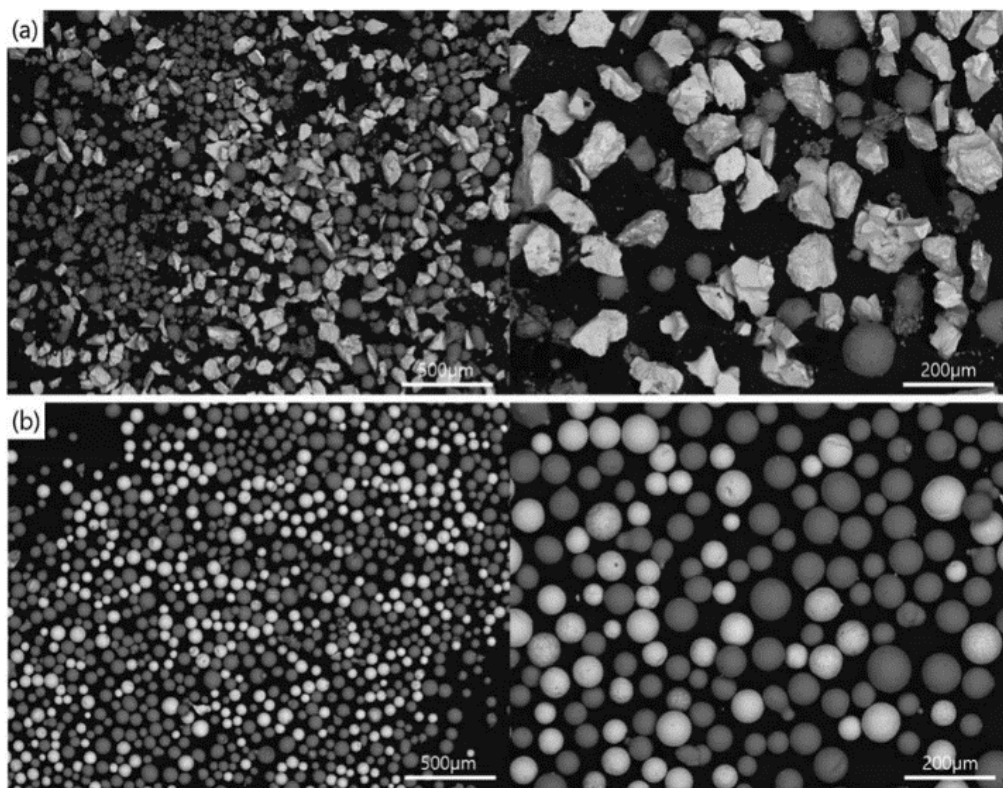


Figura 2.2: immagini SEM di carburi irregolari (a) e carburi sferici (b) [11]

all'incapacità delle particelle non fuse di colmare le cavità risultanti dalle irregolarità del processo di stampa. L'ulteriore ciclo di fusione consente di ridurre complessivamente la porosità del campione, con una diminuzione percentuale di pori di circa l'83% dopo il processo di "ri-fusione". Questo secondo ciclo di fusione contribuisce anche a migliorare il legame metallurgico tra il substrato e la polvere depositata. Tuttavia, è necessario esercitare cautela poiché un'eccessiva temperatura di fusione potrebbe portare alla generazione e all'emissione di gas dal campione, causando la formazione di macro-pori e la conseguente riduzione delle proprietà meccaniche.

Di recente, la tecnologia di Deposizione di Energia Diretta mediante Laser (LAM-DED) è stata adottata anche per la creazione di rivestimenti porosi, impiegati nel campo medico per la fabbricazione di protesi. Come evidenziato da Dass e Moridi [13], l'utilizzo di rivestimenti ad alta porosità contribuisce a incrementare la biocompatibilità tra la protesi stessa e l'organismo in cui viene impiantata: studi di biocompatibilità eseguiti sulla lega Ti6Al4V prodotta tramite DED hanno dimostrato come la porosità accelerasse il processo di guarigione. Questa tipologia di campioni ha acquisito sempre più rilevanza, soprattutto in campo dentale, ortopedico e cardiovascolare.

2.2 Polveri di stampa

Nonostante il vasto numero di leghe metalliche esistenti è possibile usarne solo poche per le tecniche di produzione additiva. Ciò avviene a causa delle diverse dinamiche di fusione e solidificazione che, avvenendo a velocità molto elevate (dell'ordine di 10^5 K/s), impediscono la formazione di microstrutture tollerabili: avviene la formazione di strutture caratterizzate da grani grossi e cricche periodiche. La scelta si riduce perciò alle leghe a base di cobalto, leghe di alluminio, leghe a base di nichel, leghe di titanio, leghe a base di ferro e leghe particolari come l'Invar o il Nitinol.

Essendo il processo di Deposizione ad Energia Diretta incentrato sulla realizzazione di componenti destinati ad applicazioni particolarmente impegnative dal punto di vista dell'usura si fa ricorso a polveri caratterizzate da una composizione chimica con un alto contenuto di materiali noti per le loro eccezionali proprietà di resistenza, ovvero alle leghe a base di Nichel e di Cobalto. Tra le scelte predominanti emergono principalmente due tipologie di leghe: le leghe Colmonoy e quelle Stellite.

Le leghe Stellite rappresentano una gamma di materiali commercializzati dalla compagnia Deloro, e sono caratterizzate da una base di Cobalto con l'aggiunta di elementi quali Cromo, Carbonio, Tungsteno e Molibdeno. Questa specifica composizione chimica conferisce alle leghe Stellite notevoli proprietà di durezza e resistenza all'usura. Tuttavia, come analizzato da J.T.M. de Hosson e L de Mol van Otterloo [14], queste caratteristiche, ovvero durezza e resistenza all'usura, sono direttamente correlate alla quantità e alla dimensione dei carburi presenti, e tendono a crescere parallelamente ad essi. È importante notare che l'aumento di durezza e resistenza all'usura avviene al prezzo di una riduzione della duttilità del materiale.

Le leghe Colmonoy, al contrario, rappresentano leghe a base di Nichel e sono commercializzate dall'azienda Wallcolmonoy. Queste leghe chimicamente comprendono l'aggiunta di carburi e boruri di Cromo, conferendo loro caratteristiche eccezionali di resistenza all'usura, oltre a una notevole capacità di resistere all'ossidazione. Un ulteriore vantaggio delle leghe Colmonoy è la loro capacità di mantenere la durezza inalterata fino a temperature di 600°C. La letteratura scientifica comprende una vasta gamma di studi sulle leghe appartenenti alla famiglia delle Colmonoy, consentendo quindi la possibilità di ottimizzare il processo di stampa attraverso diversi punti di riferimento.

2.3 NiCrBSi

Poiché uno degli obiettivi fondamentali nell'ambito dell'Additive Manufacturing è la ricerca di elementi con resistenza all'usura considerevole, nonostante un costo contenuto, la letteratura scientifica include una serie di studi dedicati alla creazione di spessi rivestimenti compositi a matrice metallica (Metal Matrix Composites, MMC). Questi rivestimenti si formano attraverso l'aggiunta di elementi ceramici a una matrice metallica, noti per le loro elevate proprietà di resistenza all'usura. Come menzionato nel paragrafo precedente, la scelta spesso ricade su leghe a base di Cobalto (Co) o Nichel (Ni), a cui vengono aggiunti comunemente carburi, principalmente carburo di Tungsteno (W) o carburo di Silicio (Si). È pertanto di interesse analizzare le proprietà di uno dei rivestimenti più comuni nella letteratura, il NiCrBSi.

La microstruttura della matrice di questo rivestimento è caratterizzata da una presenza significativa di Cromo (Cr), con la comparsa di aggregati di dimensioni ridotte all'interno della matrice di Nichel (Ni). Silicio (Si) e Ferro (Fe) sono distribuiti in modo omogeneo all'interno del Nichel. L'analisi tramite diffrazione a raggi X (XRD) consente di identificare diverse fasi, tra cui γ -Ni, Ni₃B, CrB e Ni₃Si₁₂. L'analisi tramite diffrazione degli elettroni retro diffusi (Backscattered Electron Diffraction, EBSD) evidenzia invece la presenza di aggregati scuri, che potrebbero essere attribuiti alla formazione di boruri [15]. Come dimostrato da D. Deschuyteneer et al. [15], le immagini ottenute tramite microscopia elettronica a scansione (SEM) (**Figura 2.3**) indicano che, generalmente, la microstruttura dei rivestimenti, una volta aggiunti i carburi di Tungsteno, subisce modifiche poco significative rispetto alla matrice di partenza. Tuttavia, è possibile notare un'assenza di aggregati boruri nelle zone prossime ai carburi di tungsteno.

Le proprietà meccaniche dei rivestimenti costituiti da NiCrBSi costituiscono un indicatore significativo della qualità intrinseca di tali rivestimenti. La loro manifestazione è risultante da svariati fattori, quali le caratteristiche geometriche e

dimensionali delle particelle impiegate nella deposizione, la temperatura alla quale avviene tale deposizione, e, ovviamente, dalla metodologia di deposizione stessa [16]. Per questa ragione la letteratura presenta molti studi finalizzati all'indagine dettagliata delle proprietà meccaniche dei rivestimenti a base di nichel confrontando tra loro le varie tecniche di deposizione.

Un esempio di ciò è emerso dal lavoro condotto da Gomez-del Rio et al. [16], in cui sono stati analizzati campioni rivestiti con strati di NiCrBSi ottenuti mediante tre

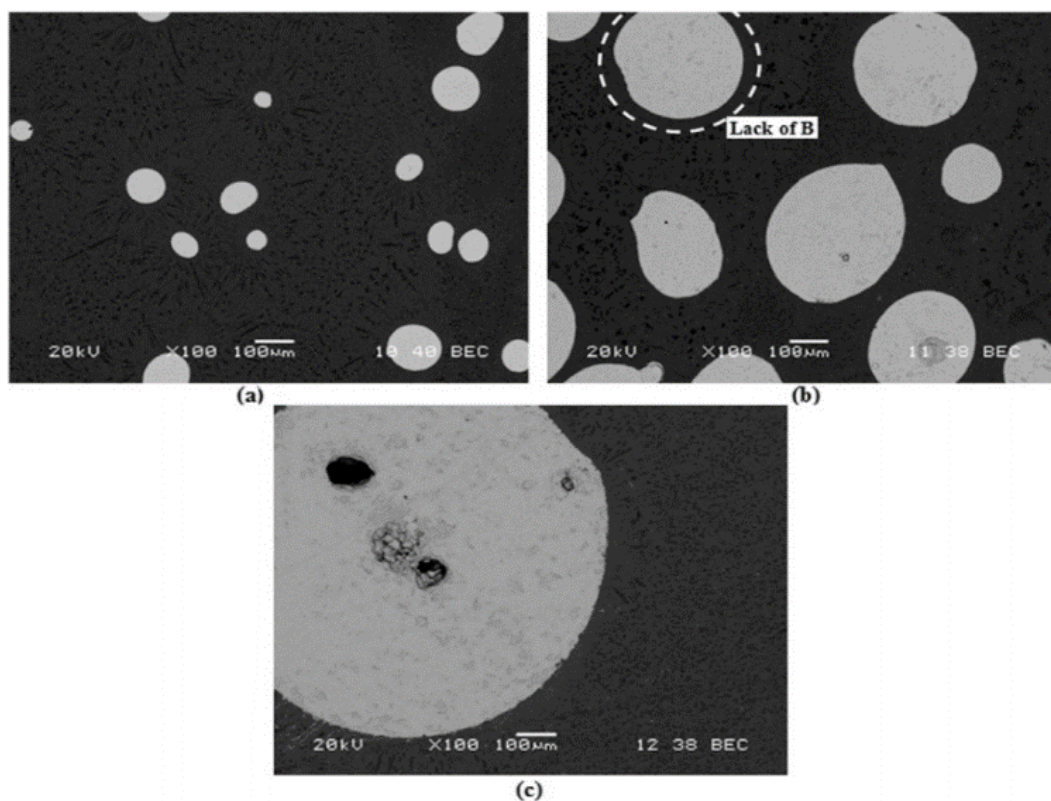


Figura 2.3: Micrografie BSE dei compositi con particelle WC con una dimensione delle particelle di (a) 40-160 μm ; (b) 250-400 μm e (c) 750-1200 μm ($\times 100$) [15]

diverse tecniche: laser cladding (DED), flame spraying combinato ad un trattamento termico mediante fiamma e flame spraying combinata a trattamento laser. Tali campioni sono stati sottoposti ad un'approfondita analisi a livello microstrutturale, impiegando tecniche di microscopia e microanalisi SEM e EDX. Successivamente, sono state eseguite prove di usura e indentazione.

Dall'esame dei risultati ottenuti nello studio, è evidente che la tecnologia di laser cladding si è dimostrata la più efficace: i campioni prodotti mediante questa metodologia presentano un notevole incremento di durezza. Tale risultato è attribuibile all'abbondante presenza di precipitati distribuiti in modo uniforme nel materiale, a differenza dei campioni ottenuti tramite metallizzazione a spruzzo. In aggiunta, tali campioni hanno mostrato un'eccezionale resistenza all'usura, in accordo con la letteratura. Questa conclusione è avvalorata anche dai risultati ottenuti da Navas et al. [17], i quali hanno riportato valori di usura comparabili a quelli evidenziati da Gomez-del Rio ($k = 10^5 \text{ mm}^3/\text{Nm}$).

2.4 Caratterizzazione basata su singola traccia: Single Track Scan

Una metodologia spesso impiegata per condurre uno studio approfondito dei parametri di processo è la caratterizzazione basata su singole tracce, nota come Single Track Scan. Questa procedura prevede la creazione di campioni costituiti da tracce singole, quadrati o piccoli cubi, utilizzati come prototipi per testare le variazioni sia dei singoli parametri di processo sia delle diverse polveri da utilizzare.

Un esempio di questo approccio è evidenziato da uno studio condotto da Manjunath et al. [18], che ha esaminato singole tracce di Colmonoy 52 SA depositate su un substrato di acciaio inossidabile 316 (**Figura 2.4**). Attraverso l'impiego del metodo Taguchi e la deposizione di vari campioni con differenti valori di parametri come la PFR, la potenza del laser e la velocità di scansione, è stato possibile identificare combinazioni precise di tali parametri al fine di ottenere caratteristiche ottimali di durezza e resistenza all'usura. È stato inoltre riconosciuto l'importante ruolo dello spessore dello strato depositato: strati eccessivamente spessi tendevano a produrre campioni con forme sferiche e quindi non accettabili. L'utilizzo di test di microdurezza ha ulteriormente

affinato la selezione dei parametri, permettendo l'individuazione di una combinazione ottimale per raggiungere elevati livelli di durezza e qualità.



Figura 2.4: Esempio di single track scan realizzato nello studio di Manjutah [18]

2.5 Deposizione di leghe con composizione graduata: FGM

Un vantaggio intrinseco della tecnologia di Direct Energy Deposition risiede nella sua capacità di depositare polveri con composizioni diverse tramite l'utilizzo di specifici adduttori che permettono di immagazzinarle in ambienti distinti e successivamente introdurle simultaneamente nell'ugello di deposizione. Tale procedura non solo consente di determinare la quantità di ciascuna polvere depositata, ma permette anche di comporre una combinazione con le caratteristiche desiderate. Di conseguenza, la polvere depositata acquisisce una composizione chimica gradiente. Questa particolare tecnica è nota come "deposizione graduata" o "Functionally Graded Material" (FGM).

La tecnologia FGM si articola ulteriormente in tre sottotipi, identificati in base alle diverse strategie di deposizione della polvere: Direct Joining (DJM), Gradient Path (GPM) e Intermediate Section (ISM). La strategia DJM prevede il deposito di uno strato eterogeneo direttamente sopra il substrato, senza strati intermedi, ma questo approccio può portare alla formazione di fessure. Le tecniche GPM e ISM, al contrario, sono state sviluppate per superare tale problema. Nell'approccio GPM, si creano strati intermedi con gradienti compositivi tra i vari materiali. La tecnica ISM, invece, prevede l'inserimento di uno strato di legame tra i differenti strati di materiale tramite l'aggiunta di elementi esterni [19].

Un esempio pratico di utilizzo della tecnica GPM tramite il processo DLMD è presentato nello studio di Li et al. [20]. In questo lavoro, è stata impiegata la deposizione graduata per variare la quantità di lega Inconel 718 depositata su un substrato di acciaio inossidabile 316L. L'incremento della quantità di nichel presente nella lega ha generato uno spostamento graduale dalla composizione di puro SS316 (substrato) alla composizione di puro Inconel 718, come illustrato nella **Figura 2.5**. Lo studio ha dimostrato che il controllo geometrico offerto dalla tecnica GPM ha consentito un'alta densità di stampa (98,5%), evidenziata dalla scarsa presenza di pori nei campioni. Ulteriori analisi hanno dimostrato che la nuova lega ottenuta presenta

proprietà di stampabilità molto simili a quelle del puro Inconel 718. È degno di nota il fatto che l'aumento della quantità di Inconel 718 si sia tradotto in un aumento delle fasi γ' e γ'' , corrispondente a un aumento della durezza dei campioni.



Figura 2.5:
Schematizzazione GPM
[20]

Capitolo 3 : Procedure sperimentali

Lo scopo principale del presente studio è stato quello di sviluppare una lega metallica idonea per il rivestimento e la riparazione degli utensili impiegati nell'industria tessile, notoriamente soggetti a considerevole usura a causa delle prolungate e ripetute ore di utilizzo. L'obiettivo era la creazione di una lega con caratteristiche meccaniche superiori e una notevole resistenza all'usura.

La realizzazione dei campioni è stata effettuata mediante l'utilizzo di tecnologie additive basate sulla deposizione diretta data la possibilità, offerta da tale tecnica, di stampare direttamente sulla superficie dell'utensile da rivestire. Nello specifico, è stata impiegata la macchina Laserdyne 430BD, fornita dalla società Prima Additive. Quest'azienda, facente parte del gruppo Prima Industrie, rappresenta una delle poche realtà italiane specializzate nella distribuzione di sistemi industriali per la fabbricazione additiva del metallo. La macchina menzionata dispone di una sorgente laser a fibra di itterbio (Yb) ed è dotata di un sistema di movimentazione a sei assi. Inoltre, il dispositivo è equipaggiato con un sistema di apporto delle materie prime composto da quattro tramogge, il che consente la creazione di composizioni costituite da altrettante polveri. Alcune delle caratteristiche della macchina sono riportate in **Tabella 2**.

Travel	<i>X axis</i>	585 mm (23.0 in)
	<i>Y axis</i>	408 mm (16.0 in)
	<i>Z axis</i>	508 mm (20.0 in)
	<i>BeamDirector</i>	900 degrees continuous motion in C axis 300 degrees continuous motion in D axis
Position speed	<i>X and Y axes</i>	15 m/min (600 in/min)
	<i>Z axis</i>	15 m/min (600 in/min)
	<i>BeamDirector</i>	0 - 90 rpm
Accuracy	<i>X,Y,Z axes</i>	12.5 μ m (0.0005 inch) bi-directional
	<i>BeamDirector</i>	± 6 or ± 15 arcseconds
Resolution	<i>BeamDirector</i>	0.0005 degree
Linear axis resolution		2.5 μ m (0.0001 inch)
Repeatability	<i>X,Y,Z axes</i>	12.5 μ m (0.0005 inch) bi-directional
	<i>BeamDirector</i>	± 6 or ± 15 arcseconds
Minimum programmable increment for BeamDirector		0.001°
Minimum programmable increment		2.5 μ m (0.0001 inch)
Table Load Capacity		250 kg (550 lb)

Tabella 2 Caratteristiche di base della Laserdyne 430BD [21]

Successivamente alla realizzazione, i campioni sono stati lucidati ed analizzati tramite microscopia ottica. La caratterizzazione dei vuoti e lo studio della granulometria sono stati intrapresi mediante l'utilizzo del software ImageJ.

3.1 Materiali

I campioni sono stati generati mediante il processo di deposizione di una lega costituita da Wall Colmonoy con la variazione dei parametri operativi, scelta giustificata dalle notevoli caratteristiche meccaniche ottenibili partendo da tale lega. Inizialmente, al fine di determinare i set ottimali di parametri da impiegare per un'analisi dettagliata delle caratteristiche e della struttura dei campioni, sono state create singole tracce sperimentali, totalizzandone dieci. Successivamente, si è deciso di procedere con la produzione di campioni dalla forma cubica, i quali sono stati depositati con differenti configurazioni dei parametri di stampa. In particolare, sono state apportate variazioni ai valori di RPM, pass overlap e boundary side overlap.

L'approccio sperimentale è stato articolato in tre fasi distintive, in cui sono stati realizzati tre campioni differenti. Nella prima fase sperimentale, è stata adottata la percentuale più bassa tra le tre prove per quanto concerne il parametro del pass overlap. Procedendo alla seconda fase, il valore del pass overlap è stato incrementato dal 30% al 40%, consentendo l'ottenimento di un secondo campione. Infine, nella terza fase sperimentale, si è proceduto alla produzione di un terzo campione. Qui, è stata ridotta la percentuale del boundary side overlap dal 40% al 20%, e contemporaneamente si è effettuato un aumento degli RPM da 5 a 6.

I parametri di processo relativi ad ogni prova sono riportati in **Tabella 3** mentre i tre campioni prodotti sono illustrati in **Figura 3.1**.

Tabella 3 Variazione dei parametri di processo nelle 3 prove

Prova 1		Prova 2		Prova 3	
Velocità	600	Velocità	600	Velocità	600
Potenza	900	Potenza	900	Potenza	900
RPM	5	RPM	5	RPM	6
Gas pressure	0.3	Gas pressure	0.3	Gas pressure	0.3
LPM	6	LPM	6	LPM	6
Pass overlap	30%	Pass overlap	40%	Pass overlap	40%
Boundary side overlap	40%	Boundary side overlap	40%	Boundary side overlap	20%
Boundary overlap	50%	Boundary overlap	50%	Boundary overlap	50%
Angle	0-90	Angle	0-90	Angle	0-90
Axis control	3%	Axis control	3%	Axis control	3%
Fill	NO	Fill	NO	Fill	NO

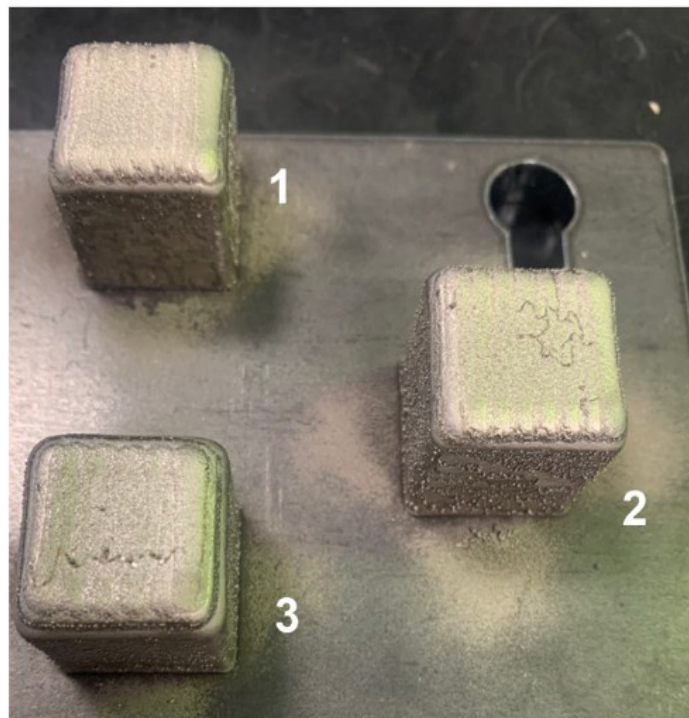


Figura 3.1: Campioni realizzati tramite prima (1), seconda (2) e terza prova (3)

3.2 Analisi dei campioni

Una volta completata la fase di deposizione, i tre campioni caratterizzati dalla forma cubica sono stati preparati per il successivo processo di analisi microscopica. In tale contesto, è stata implementata una procedura di preparazione standard conforme alle pratiche metallografiche. La suddetta procedura di preparazione ha visto l'attuazione di operazioni di lucidatura sui campioni al fine di renderli adeguati all'osservazione e all'analisi microscopica. Inizialmente, i campioni sono stati sottoposti a una serie di passaggi mediante l'uso di una lappatrice. Questo processo ha coinvolto l'applicazione graduale di carte abrasive con differenti grane, partendo da quelle più aggressive, nello specifico la 800, per procedere verso grane sempre più sottili fino alla 4000. Questo gradiente di abrasività ha consentito di ottenere una superficie campionaria sempre più raffinata e priva di imperfezioni. Successivamente alla fase di lucidatura con la lappatrice, è stata eseguita una fase di ulteriore perfezionamento tramite l'uso di un panno abrasivo e di una pasta diamantata. All'amalgama sono stati aggiunti olio lubrificante e alcol per facilitare la lucidatura. Questa fase ha contribuito a conferire ai campioni una finitura superficiale di elevata qualità, consentendo una preparazione ottimale per l'analisi microscopica. È rilevante notare che, contrariamente alla pratica standard, i campioni oggetto di studio non sono stati incorporati in una matrice di supporto tramite inglobatura. Questa decisione è stata presa con l'intento di evitare qualsiasi alterazione nella struttura o nelle caratteristiche dei campioni stessi, assicurando così un'analisi microscopica accurata e rappresentativa. Una volta completata la fase di preparazione, i campioni sono stati sottoposti a un'analisi mediante microscopia. Questo metodo di indagine ha permesso di esplorare e documentare le caratteristiche morfologiche e strutturali dei campioni con un livello di dettaglio significativo, fornendo informazioni di fondamentale importanza per l'ulteriore comprensione delle proprietà e delle caratteristiche dei materiali in esame.

3.2.1 Microscopia ottica

Un primo processo di analisi microscopica è stato condotto utilizzando un microscopio ottico. Per tale ragione risulta di interesse analizzare la teoria alla base della microscopia ottica.

Un microscopio ottico basa il proprio funzionamento su un sistema di lenti, diaframmi e rivelatori per la formazione di immagini. Il principio di funzionamento di un microscopio ottico presenta notevoli analogie con il sistema visivo umano, da cui deriva l'appellativo "microscopia ottica". L'elemento fondamentale di questo strumento è l'obiettivo, la prima lente che la luce proveniente dalla sorgente incontra. L'obiettivo di un microscopio ottico è una complessa combinazione di lenti ottiche progettate per focalizzare la luce proveniente dalla sorgente su un campione in esame. Questo componente riveste un ruolo cruciale nella formazione dell'immagine, in quanto determina il potere risolutivo del microscopio, cioè la capacità di distinguere dettagli fini nella struttura del campione. Il potere risolutivo è direttamente legato alla lunghezza d'onda della luce utilizzata per l'osservazione.

È importante notare che la lunghezza d'onda della luce visibile, utilizzata come sorgente in un microscopio ottico, è limitata a un intervallo compreso tra 380 nm e 780 nm. Questo limite spettrale pone una restrizione significativa sulla minima distanza risolvibile dal microscopio ottico e, di conseguenza, sul suo massimo ingrandimento. Infatti, la minima distanza risolvibile, che rappresenta la capacità di distinguere due punti molto vicini nel campione, è inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda della luce utilizzata.

Inoltre, si introduce il concetto di apertura numerica definita come la capacità di un microscopio di raccogliere la luce e di risolvere i dettagli.

Definita l'apertura numerica è possibile trovare una relazione tra la minima distanza risolvibile e la lunghezza d'onda. La relazione è la seguente:

$$r = 0.61 \frac{\lambda}{NA} = 0.61 \frac{\lambda}{n \sin \alpha} \quad (1)$$

Dove NA è l'apertura numerica, n è l'indice di rifrazione e α è la metà dell'angolo di apertura dell'obiettivo.

Per diminuire la minima distanza risolvibile è possibile aumentare l'apertura numerica tramite la composizione di più lenti. Aggiungendo infatti una lente supplementare, detta condensatore, viene generato un cono sul lato di illuminazione del campione: l'obiettivo è capace di raccogliere raggi di luce risultanti da maggiori angoli di diffrazione. La disposizione del condensatore è mostrata in **Figura 3.2**.

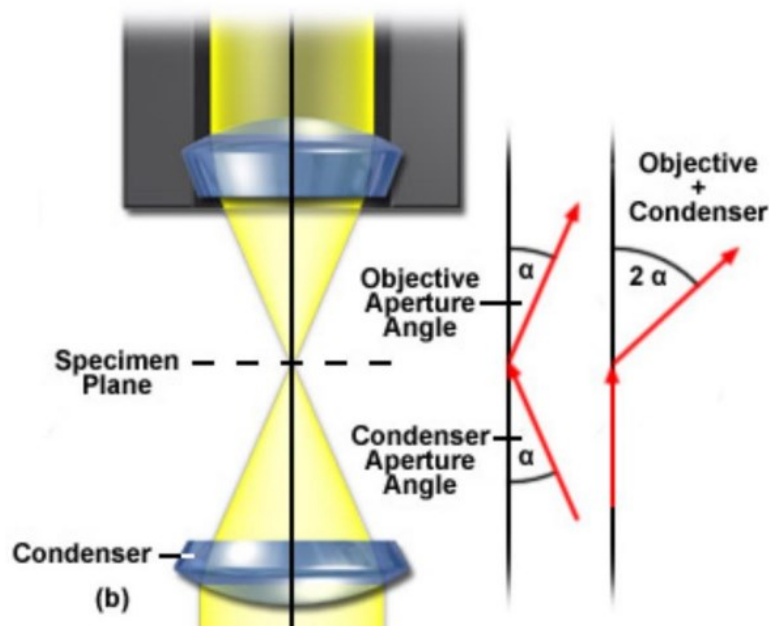


Figura 3.2: Rappresentazione schematica della configurazione dell'obiettivo e del condensatore

Oltre all'obiettivo e al condensatore, un altro elemento essenziale in un microscopio ottico è l'oculare, che consiste anch'esso in una combinazione di lenti ottiche. L'oculare serve a ulteriormente ingrandire l'immagine precedentemente ampliata dall'obiettivo.

La possibilità di selezionare e sostituire gli oculari offre la flessibilità di variare il grado di ingrandimento desiderato per l'osservazione.

La relazione (1) potrebbe erroneamente suggerire che aumentando l'apertura numerica si ottenga sempre una maggiore risoluzione nel microscopio ottico. Tuttavia, nella pratica, ciò non si verifica a causa delle aberrazioni dovute all'astigmatismo delle lenti utilizzate in questo strumento. Le lenti sono infatti soggette ad aberrazioni sferiche e cromatiche. Le aberrazioni sferiche rappresentano una delle principali problematiche, in quanto causano il fenomeno per cui il punto focale di una lente non è effettivamente un punto, ma piuttosto una zona focale. Questo avviene perché i raggi luminosi che si trovano lontano dall'asse centrale della lente vengono focalizzati a distanze diverse rispetto a quelli più prossimi all'asse. Le aberrazioni cromatiche, invece, sono legate alle proprietà del materiale delle lenti, generalmente vetro, che presenta indici di rifrazione differenti a diverse lunghezze d'onda della luce. Ciò significa che i raggi di luce di diverse lunghezze d'onda vengono focalizzati in punti leggermente diversi, causando una distorsione dei colori e una riduzione della nitidezza dell'immagine.

Le aberrazioni sono attenuate tramite l'utilizzo di opportuni obiettivi (acromatici, semiapocromatici e apocromatici) e l'introduzione di un diaframma, il quale permette di bloccare i raggi di luce non parassiali più esterni e di aumentare profondità di campo e apertura numerica. Da notare è che l'introduzione del diaframma comporta un effetto negativo in quanto induce il fenomeno della diffrazione della luce.

Nel contesto dello studio in questione, è stato adoperato un microscopio ottico metallografico invertito. Tale strumento presenta una disposizione delle componenti ottiche in modo inverso rispetto a un microscopio tradizionale. In particolare, l'obiettivo è posizionato nella parte inferiore dello strumento, mentre l'oggetto oggetto di osservazione è collocato al di sopra di esso. Inoltre, per instradare la luce proveniente lateralmente rispetto al campione attraverso l'obiettivo, posizionato al di sotto del campione, viene impiegato un sistema di specchi o prismi che consente di deviare la luce dal basso verso l'alto, attraverso il campione e, quindi, nell'obiettivo. Questa

modalità di illuminazione è nota come "illuminazione a riflessione" o "illuminazione episcopica".



Figura 3.3: Esempio di microscopio ottico metallografico invertito [22]

3.2.2 Analisi metallografica

Alla luce della particolare orientazione di crescita dei campioni, in cui la direzione di crescita è ortogonale al piano di deposizione, identificata come direzione Z, è stato deliberato di eseguire l'analisi mediante l'impiego di due piani distinti: uno parallelo al piano di deposizione (piano XY) e un altro perpendicolare ad esso (piano YZ).

L'analisi effettuata su entrambi i piani ha offerto una prospettiva multidimensionale, permettendo di rilevare eventuali variazioni nelle proprietà microstrutturali e morfologiche dei campioni al variare delle direzioni di osservazione.

Dalla prima analisi microscopica, è stato osservato che la microstruttura dei campioni è stata rivelata dopo il processo di lucidatura, nonostante non sia stata sottoposta alle procedure di attacco chimico o elettrochimico. Tale fenomeno può essere attribuito

all'alta reattività della lega impiegata e all'uso di alcol ed olio lubrificante durante la procedura di lucidatura mediante panno abrasivo.

Durante l'osservazione della superficie dei campioni, è emersa una variazione nella distribuzione delle porosità tra le tre prove di stampa eseguite:

1. Nel primo campione esaminato, si è notata la presenza di porosità di dimensioni più ridotte rispetto agli altri due campioni. Ciononostante, queste porosità si presentano in maggior numero e distribuite in modo piuttosto omogeneo sulla superficie, sia nel piano XY che nel piano YZ;
2. Per quanto riguarda il secondo campione, è emersa la presenza di molteplici porosità distribuite in entrambi i piani di analisi. È stato possibile osservare una tendenza alla formazione di pori di diametro maggiore nel piano XY, e in generale, le dimensioni delle porosità erano superiori rispetto al campione precedente;
3. Infine, la terza prova ha prodotto un campione caratterizzato da una ridotta presenza di porosità nel piano XY. Tuttavia, questa tendenza non si è verificata nel secondo piano di analisi, il piano YZ, dove le porosità erano più consistenti e di dimensioni maggiori rispetto al piano precedentemente analizzato.

Nel paragrafo successivo, verrà delineata una procedura di analisi e quantificazione delle porosità tramite l'utilizzo del software ImageJ. Tale procedura consentirà di calcolare la percentuale media delle cavità presenti in ciascun campione. L'andamento nelle distribuzioni delle porosità è osservabile nelle **Figure 3.4, 3.5 e 3.6.**

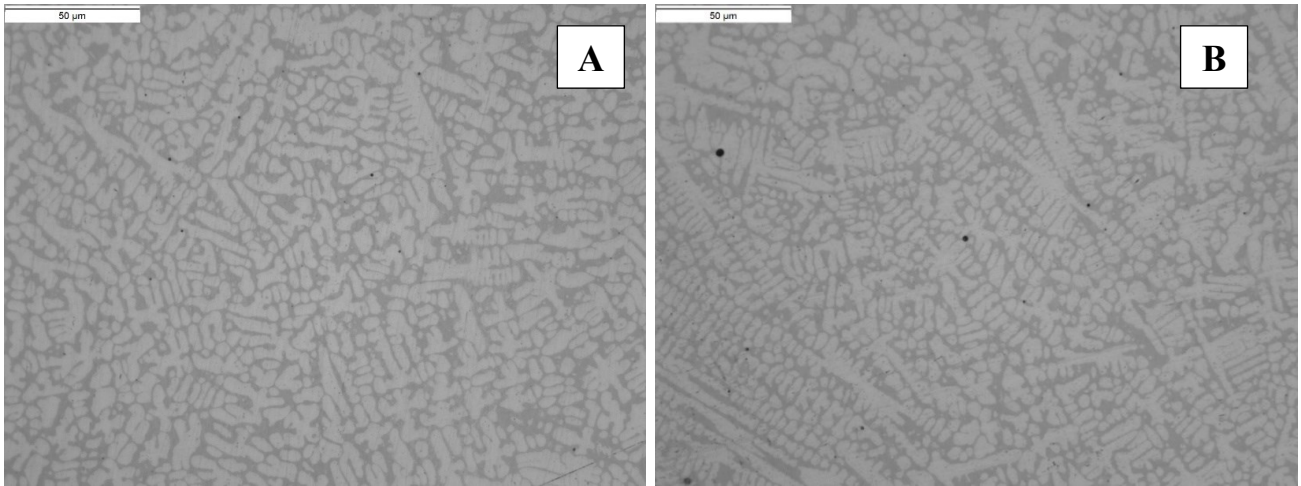


Figura 3.4: Immagini del campione 1 acquisite tramite microscopio ottico sui piani XY (A) e YZ (B)

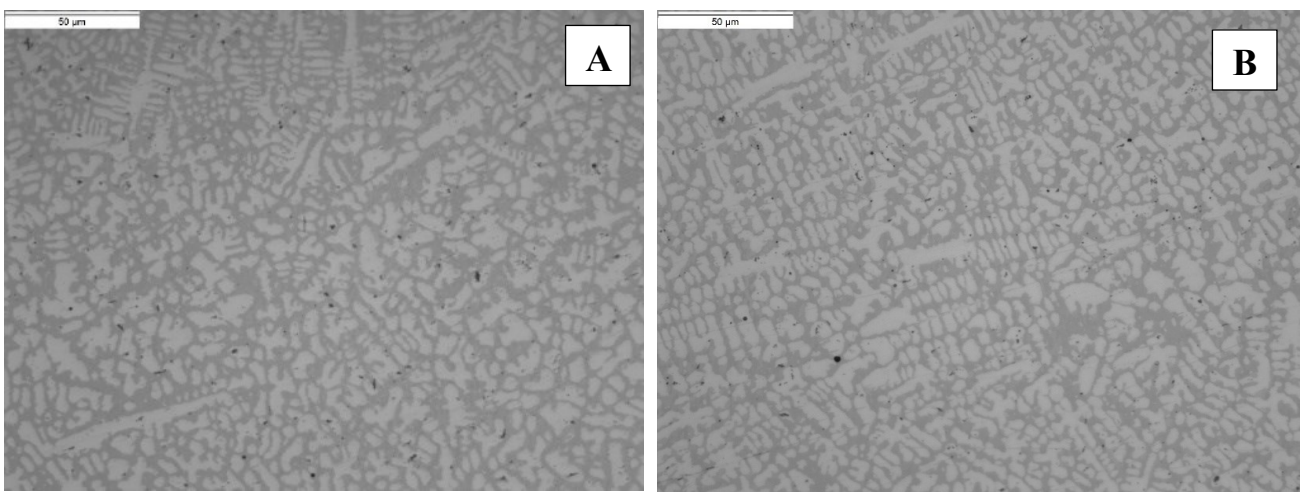


Figura 3.5: Immagini del campione 2 acquisite tramite microscopio ottico sui piani XY (A) e YZ (B)

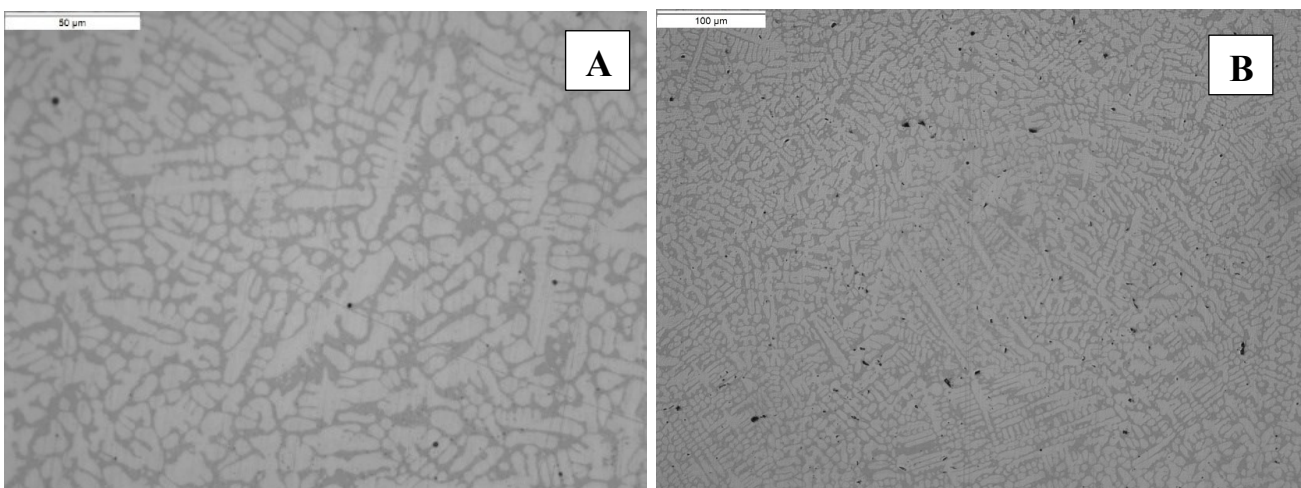


Figura 3.6: Immagini del campione 3 acquisite tramite microscopio ottico sui piani XY (A) e YZ (B)

3.2.3 Analisi di immagine: caratterizzazione dei vuoti

Dopo aver ottenuto le immagini attraverso un'analisi microscopica, si è reso necessario condurre un ulteriore studio per quantificare le cavità presenti nei tre campioni. A questo scopo, è stato utilizzato il software ImageJ. Tuttavia, non è stato possibile eseguire una caratterizzazione delle cavità seguendo le procedure convenzionali, poiché le immagini acquisite, a causa della microstruttura emersa dopo la lucidatura mediante panno abrasivo, venivano elaborate in modo non corretto dal software, come illustrato nella **Figura 3.7**.

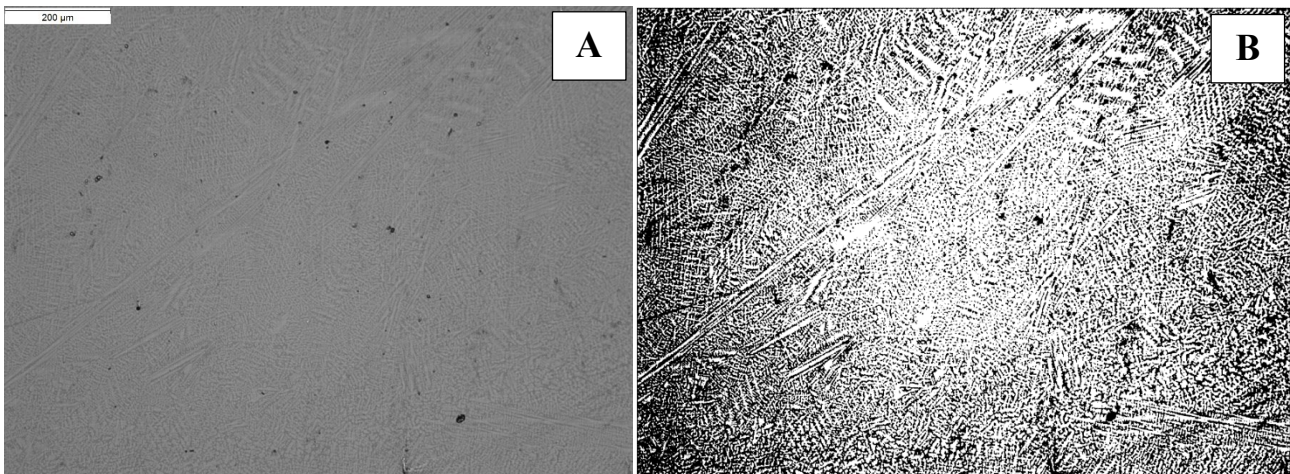


Figura 3.7: Immagine originale del campione 1 (A) e immagine processata mediante procedura classica (B)

Di conseguenza, si è reso necessario adottare un approccio alternativo: è stata presa la decisione di utilizzare un plugin di segmentazione all'interno del software ImageJ, noto come "Trainable Weka Segmentation". Attraverso l'importazione delle singole immagini nel plugin e l'utilizzo di un file di riferimento per assistere la classificazione delle immagini, è stato possibile "addestrare" il plugin. Per ciascuna immagine, è stata condotta una procedura con l'obiettivo di indicare al software le aree corrispondenti alle porosità e quelle che invece costituivano la struttura dei campioni. Identificando e classificando specifiche porosità e non, il software ha generato una mappa di

probabilità dell'immagine, isolando così le cavità evidenziandole in bianco e creando regioni più scure per rappresentare la struttura del campione, come mostrato in **Figura 3.8**.

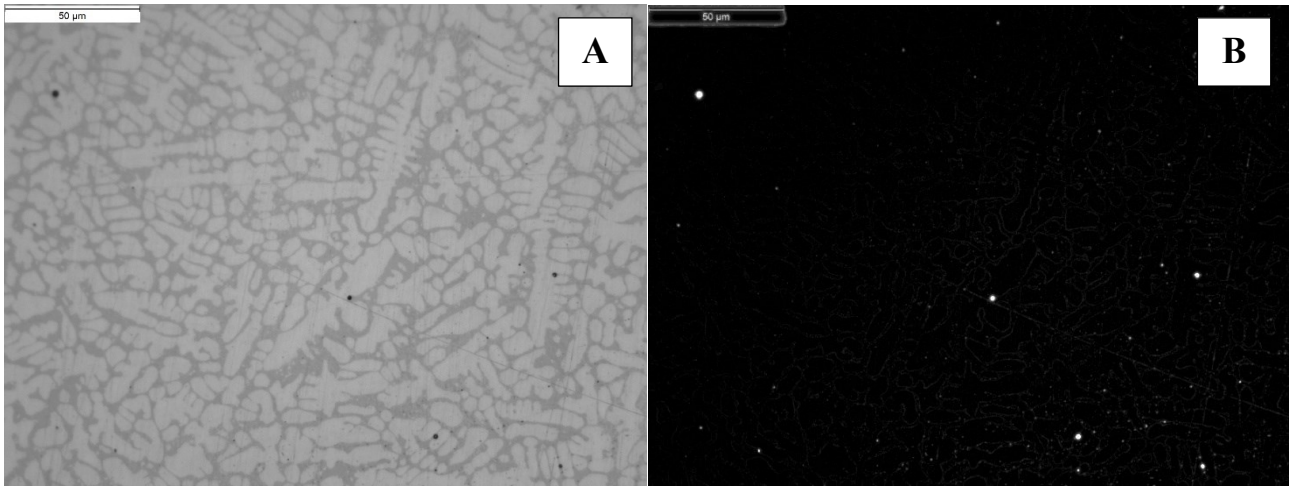


Figura 3.8: Immagine fornita al programma (A) e mappa di probabilità generata dal software (B) messe a confronto

Una volta ottenuta la mappa di probabilità, questa è stata salvata e importata nell'ambiente standard di ImageJ. Successivamente, è stato inserito il valore della scala dell'immagine e poi è stata effettuata una selezione della zona in cui si desiderava concentrare l'analisi in maniera tale da tagliare l'immagine.

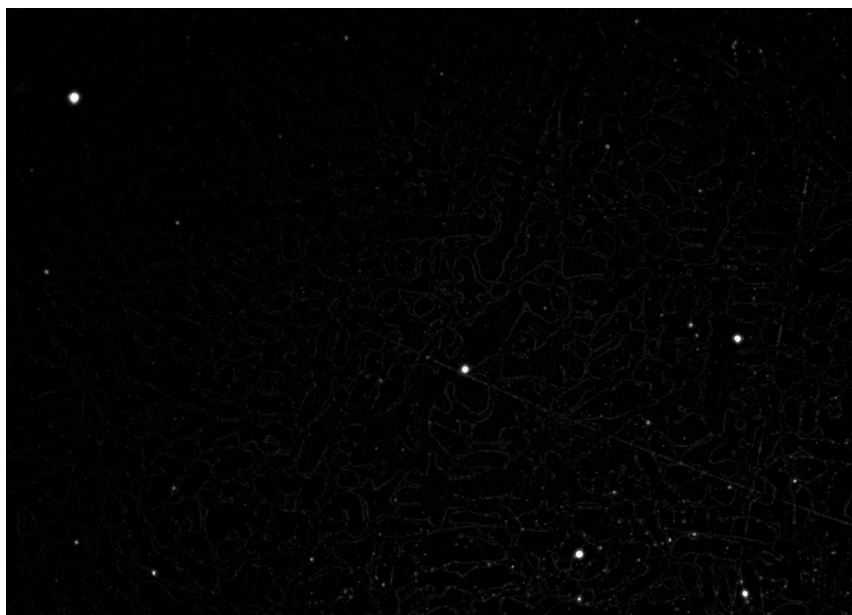


Figura 3.9: Immagine scalata e tagliata nella zona interessata

In seguito, è stato necessario applicare un comando specifico del programma denominato "Threshold," il quale consente di suddividere l'immagine in numerosi piani e stabilire una soglia. Questo passaggio riveste grande importanza poiché, grazie alla soglia, è possibile escludere il fondo dell'immagine dall'analisi, evitando così di considerare la microstruttura del campione durante le fasi successive dell'analisi delle cavità e permettendo di isolare quest'ultime in maniera opportuna.

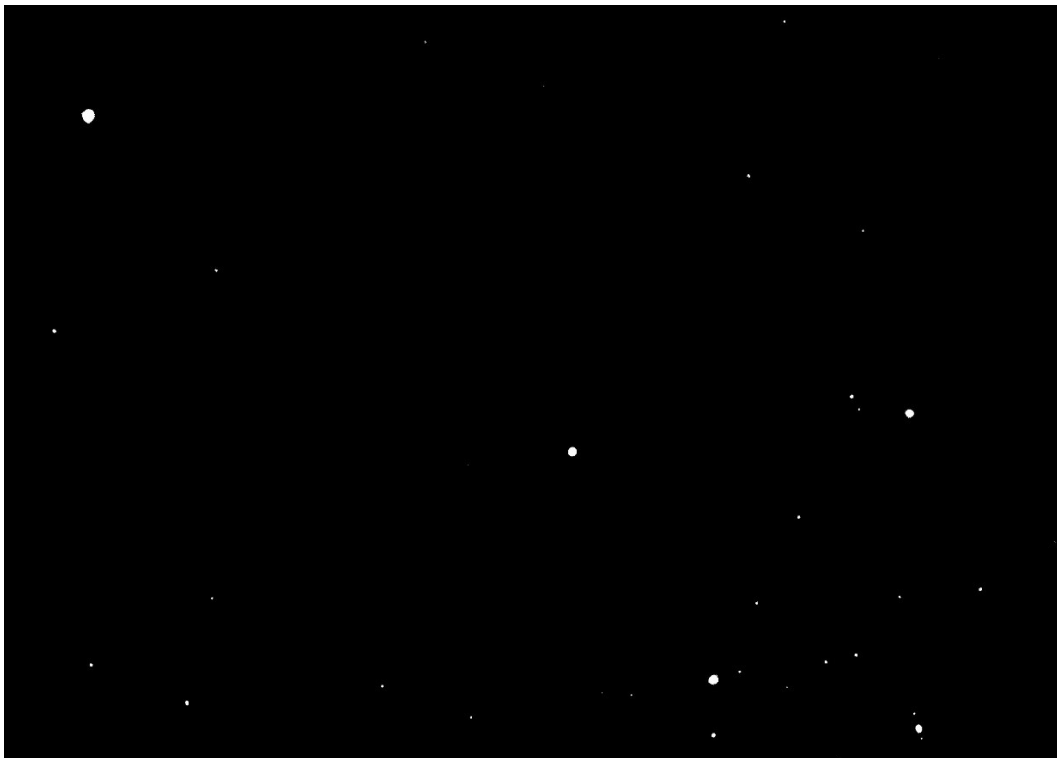


Figura 3.10: Immagine dopo l'applicazione del Threshold

In conclusione, l'immagine è stata quindi sottoposta al comando "Analyze particles," il quale ha consentito di delineare i contorni di ciascuna porosità e di effettuare la quantificazione dell'area di ciascuna di esse. Successivamente, il programma ha generato una tabella riassuntiva dei dati raccolti, la quale è stata in seguito impiegata per condurre ulteriori calcoli e analisi dettagliate. Questa procedura ha reso possibile un approfondimento della nostra comprensione delle caratteristiche e delle dimensioni

delle cavità presenti nei campioni e di capire quindi quali di questi fossero stati realizzati tramite parametri di stampa ottimali.



Figura 3.11: Immagine dopo il comando Analyze particles

3.2.4 Microscopia a scansione elettronica

In seguito, si è proceduto a condurre un'indagine più approfondita sulle polveri di stampa mediante l'impiego di un microscopio a scansione elettronica. Pertanto, risulta di notevole interesse fornire un'introduzione riguardante la teoria alla base di questo strumento.

La microscopia a scansione elettronica permette di correggere e superare le limitazioni di un microscopio ottico in quanto riesce a risolvere il problema principale di tale strumento: la sorgente. Il microscopio ottico, come spiegato nelle sezioni precedenti, basa il proprio funzionamento sulla luce, quindi su una radiazione elettromagnetica

caratterizzata da una lunghezza d'onda rientrante nel campo del visibile. A causa di questa caratteristica, il microscopio ottico presenta restrizioni significative in termini di ingrandimento massimo ottenibile. Il microscopio a scansione elettronica (SEM) utilizza una sorgente di tipo elettronico. Gli elettroni sono caratterizzati da una lunghezza d'onda λ variabile, che dipende dalla quantità denominata "tensione di accelerazione." Quest'ultima rappresenta la tensione con cui gli elettroni vengono accelerati verso il campione.

In modo specifico, queste due grandezze sono inversamente proporzionali, come evidenziato nella seguente relazione:

$$\lambda = \frac{1.23}{\sqrt{V}} \quad (2)$$

Dove V è la tensione di accelerazione misurata in kiloelettronvolt [kV]

Questa relazione offre un metodo oggettivo per quantificare la significativa differenza di prestazioni tra le due tipologie di microscopia. È importante notare che la lunghezza d'onda minima della luce visibile è di circa 400 nanometri, mentre una sorgente elettronica consente di ottenere lunghezze d'onda nell'intervallo compreso tra 0.001 nm e 0.01 nm.

Inoltre, è essenziale sottolineare un'altra differenza significativa tra le due tipologie di microscopia: gli elettroni sono soggetti a importanti fenomeni di diffusione rispetto alla luce. Di conseguenza, le apparecchiature utilizzate per condurre analisi microscopiche tramite una sorgente elettronica devono essere dotate di un sistema di creazione del vuoto. Questo aspetto costituisce una differenza fondamentale tra le due tipologie di microscopia, specialmente dal punto di vista della progettazione e costruzione delle apparecchiature.

È fondamentale inoltre distinguere tra diverse tipologie di elettroni che contribuiscono ai segnali rilevati da un microscopio a scansione elettronica (SEM). Nonostante la

sorgente elettronica venga focalizzata e direzionata verso il campione, le informazioni raccolte dai sensori del SEM derivano da elettroni di diverse nature. È importante, perciò, distinguere tra due tipi di interazione tra la sorgente elettronica e il campione in un microscopio a scansione elettronica: una di natura anelastica ed una di natura elastica. Dalla prima di queste interazioni viene prodotta la maggior parte dei segnali utilizzati dal SEM ed è descritta da un comportamento anelastico degli elettroni. Una volta che gli elettroni entrano in contatto con il cosiddetto "volume di interazione" del campione, essi penetrano in esso ed eccitano elettricamente un atomo del campione stesso. Questa interazione tra gli elettroni e il campo di Coulomb degli atomi del campione comporta una decelerazione degli elettroni della sorgente, producendo una radiazione continua chiamata "Bremsstrahlung". Per quanto riguarda gli atomi del campione, questa interazione provoca l'emissione degli elettroni eccitati, noti come Elettroni Secondari (SE). Questa categoria di elettroni proviene quindi direttamente dal campione e fornisce informazioni morfologiche sulla superficie del campione analizzato. Dopo l'emissione degli elettroni secondari, gli atomi del campione rimangono ionizzati e, a causa della tendenza degli atomi a raggiungere una stabilità elettronica, viene emessa una radiazione sotto forma di fotoni X. Questa radiazione è di particolare importanza poiché, essendo caratteristica per ciascun tipo di atomo, la sua rilevazione consente di determinare la composizione atomica del campione analizzato. La seconda tipologia di interazione, di natura elastica, consente anch'essa di acquisire informazioni sulla composizione del campione. In questa interazione, gli elettroni della sorgente che entrano in contatto con il volume di interazione subiscono una collisione elastica che li fa rimbalzare all'indietro. È importante notare che gli atomi più grandi, ovvero quelli con un numero atomico maggiore, tendono a respingere un numero maggiore di elettroni rispetto agli atomi di dimensioni minori, generando così un segnale più chiaro. Ciò consente di distinguere diversi materiali in base alla

chiarezza delle zone rispetto ad altre. Gli elettroni respinti prendono il nome di Elettroni Retrodiffusi (BSE).

Infine, risulta di interesse parlare della colonna del SEM, e quindi della disposizione e del funzionamento delle varie componenti di tale strumento.

Innanzitutto, è opportuno distinguere due tipi di sorgenti elettroniche: sorgente termoionica e sorgente ad emissione di campo. La sorgente termoionica è una sorgente a catodo caldo, in cui gli elettroni vengono emessi a causa dell'effetto termoionico, con la tensione di accelerazione fornita termicamente attraverso l'effetto Joule. D'altra parte, la sorgente ad emissione di campo sfrutta componenti specifiche capaci di abbassare il potenziale del campo elettrico, consentendo così l'estrazione degli elettroni tramite effetto tunneling.

Le sorgenti elettroniche si trovano nella parte superiore della colonna del microscopio a scansione elettronica e operano in un ambiente sottovuoto, come accennato in precedenza. Successivamente, il fascio di elettroni subisce una focalizzazione grazie all'uso di lenti nel microscopio. Poiché gli elettroni sono portatori di carica, si utilizzano lenti elettromagnetiche per questo scopo. Questo tipo di lenti è generalmente costituito da avvolgimenti conduttori racchiusi in un involucro metallico, configurazione che consente di generare un campo magnetico uniforme. La particella, in questo caso l'elettrone, che entra in contatto con il campo magnetico uniforme subisce l'effetto della forza di Lorentz, che è espressa dalla seguente relazione:

$$\vec{F} = -e\vec{v} \times \vec{B} \quad (3)$$

Dove B è il vettore del campo magnetico e v è la velocità della particella.

La forza di Lorentz induce una deviazione nel moto dell'elettrone poiché interagisce radialmente, causando una variazione nel percorso dell'elettrone in un movimento elicoidale che lo fa attraversare raggi via via più stretti. Questo processo costringe il fascio elettronico a convergere verso il campione sotto osservazione. È importante notare che, modificando la corrente che scorre negli avvolgimenti della lente, è

possibile variare l'intensità del campo magnetico e, conseguentemente, la focale della lente stessa. Questa regolazione consente un controllo preciso sulla focalizzazione del fascio elettronico, contribuendo così alla capacità di imaging dettagliato del microscopio a scansione elettronica.

Nella colonna del microscopio a scansione elettronica, sono presenti anche le bobine elettromagnetiche note come bobine di deflessione. Queste bobine svolgono un ruolo fondamentale nel processo di scansione del fascio elettronico sulla superficie del campione. La loro funzione è di indirizzare con precisione il fascio elettronico in modo che possa esplorare sistematicamente e scansire l'intera superficie del campione.

Infine, sono presenti i vari rilevatori dei segnali che si distinguono in base alla tipologia di elettroni da rilevare. Per i BSE si utilizzano i seguenti rilevatori:

1. Solid state detector (SSD);
2. Energy selective detector (EsB)
3. Angle selective detector (AsB)

Per gli elettroni secondari, invece, si ricorre al Trough the lens detector (TTL) o all'Everhart - Thornley detector (ETD).

La composizione schematica della colonna del SEM è raffigurata in **Figura 3.13**

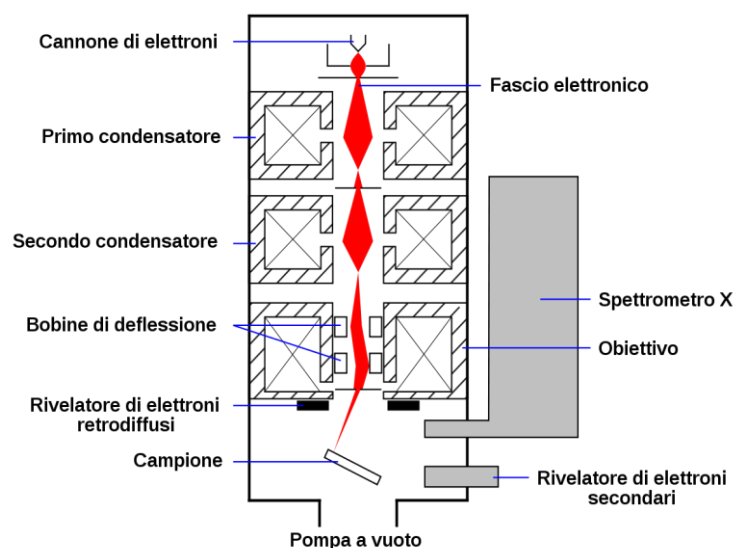


Figura 3.12: Rappresentazione schematica del microscopio a scansione elettronica

3.2.5 Granulometria

Infine, è stata condotta un'analisi granulometrica sulle particelle che compongono la polvere di Colmonoy e sui carburi aggiunti al rivestimento, nello specifico i carburi di tungsteno-cobalto (WC-Co). Inizialmente, sono state acquisite immagini sia delle particelle di polvere che dei carburi utilizzando la microscopia a scansione elettronica. Per ottenere la migliore distinzione tra le diverse particelle costituenti il materiale, è stato impiegato il segnale degli elettroni retrodiffusi (BSE).

Questo approccio ha permesso di analizzare in dettaglio la distribuzione delle dimensioni delle particelle nella polvere di Colmonoy e nei carburi di WC-Co, fornendo informazioni preziose per la caratterizzazione granulometrica di questi materiali. Da un'analisi visiva preliminare delle immagini, è possibile osservare che le particelle presenti nella polvere di Colmonoy tendono a mostrare una forma sferica o, almeno, una morfologia più arrotondata rispetto alle particelle dei carburi di tungsteno-cobalto. Quest'ultimi, invece, mostrano una conformazione particellare molto più irregolare come mostrato in **Figura 3.13**.

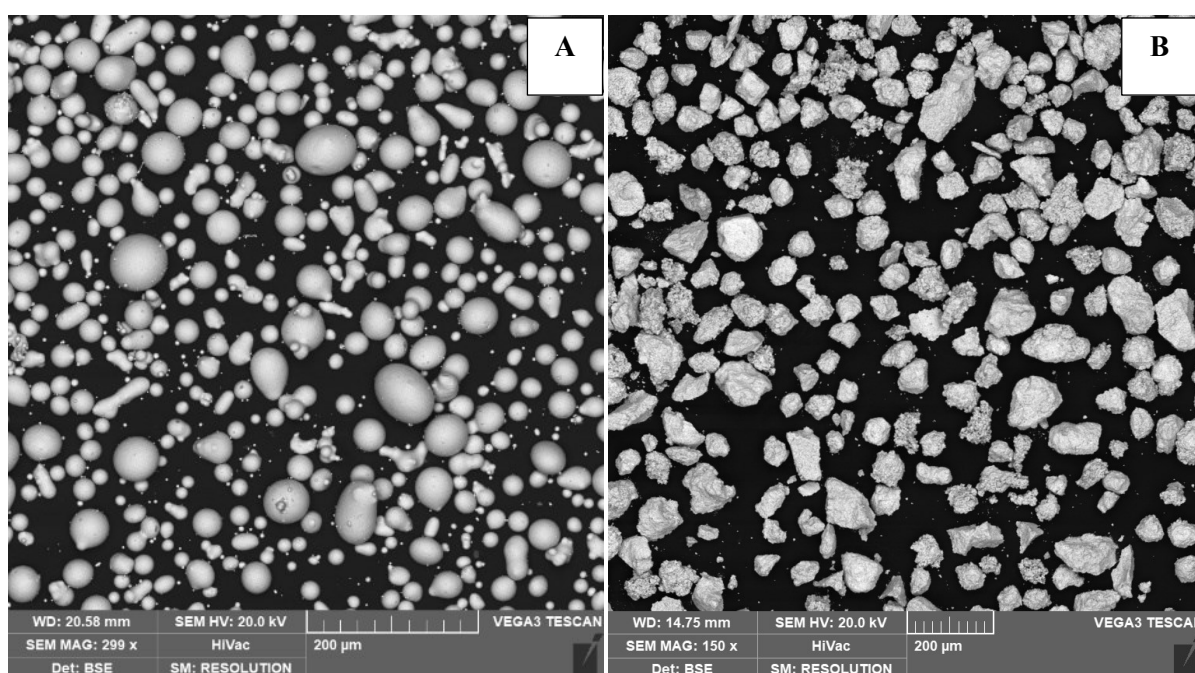


Figura 3.13: Immagini di partenza della polvere Colmonoy (A) e dei carburi WC-Co (B)

Dopo un'iniziale raccolta delle immagini, queste sono state inserite all'interno del software ImageJ in maniera tale da quantificare le dimensioni delle particelle. In primo luogo, le immagini sono state inserite all'interno dell'ambiente standard di ImageJ per poi essere sottoposte alla definizione della scala.

Dopo aver inserito il valore di scala, le immagini sono state tagliate in corrispondenza della zona relativa alle particelle, escludendo quindi le informazioni relative all'acquisizione dell'immagine tramite SEM. Il risultato è mostrato in **Figura 3.14**.

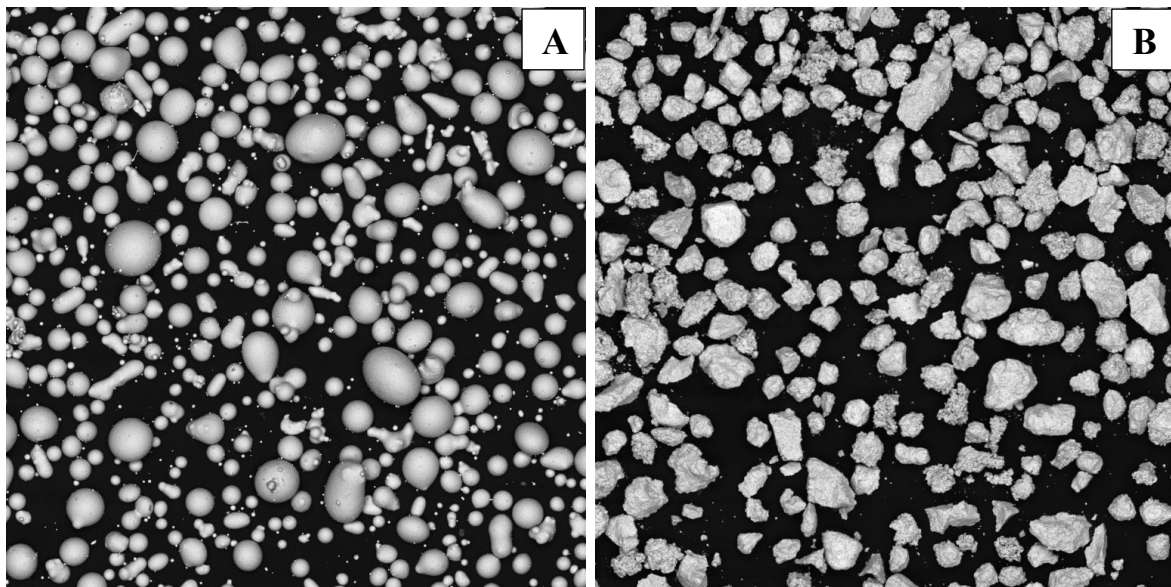


Figura 3.14: Immagini tagliate della lega di Colmonoy (A) e dei carburi WC-Co (B)

Successivamente sulle immagini è stato applicato il filtro “Bandpass”. Questa operazione ha permesso di scegliere la grandezza in pixel delle componenti da mettere a fuoco.

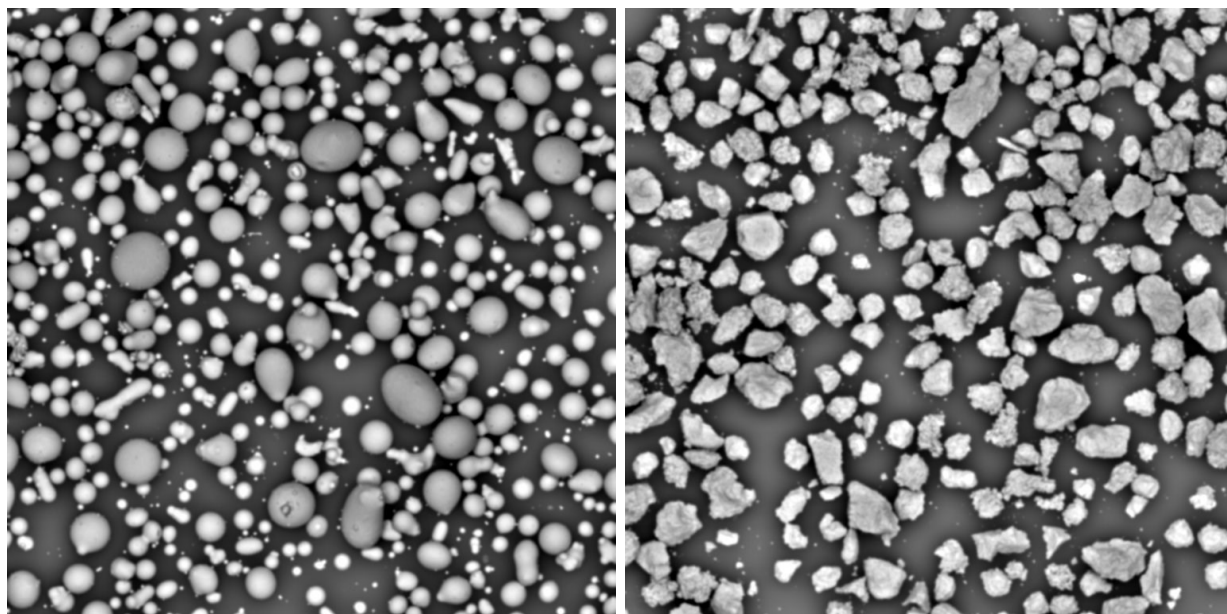


Figura 3.15: Immagini successivamente all'applicazione del filtro Bandpass

Dopo l'applicazione del Bandpass le immagini sono state sottoposte al comando Threshold che, come è stato approfondito nelle precedenti sezioni, ha permesso di definire un piano di soglia con cui dividere le immagini. Questa operazione di divisione dell'immagine in piani ha permesso di non considerare particelle sovrapposte come un'unica particella. È da notare, tuttavia, che agendo in questa maniera si rischia di escludere le particelle più piccole e frammentarne alcune, le quali verranno considerate come particelle distinte.

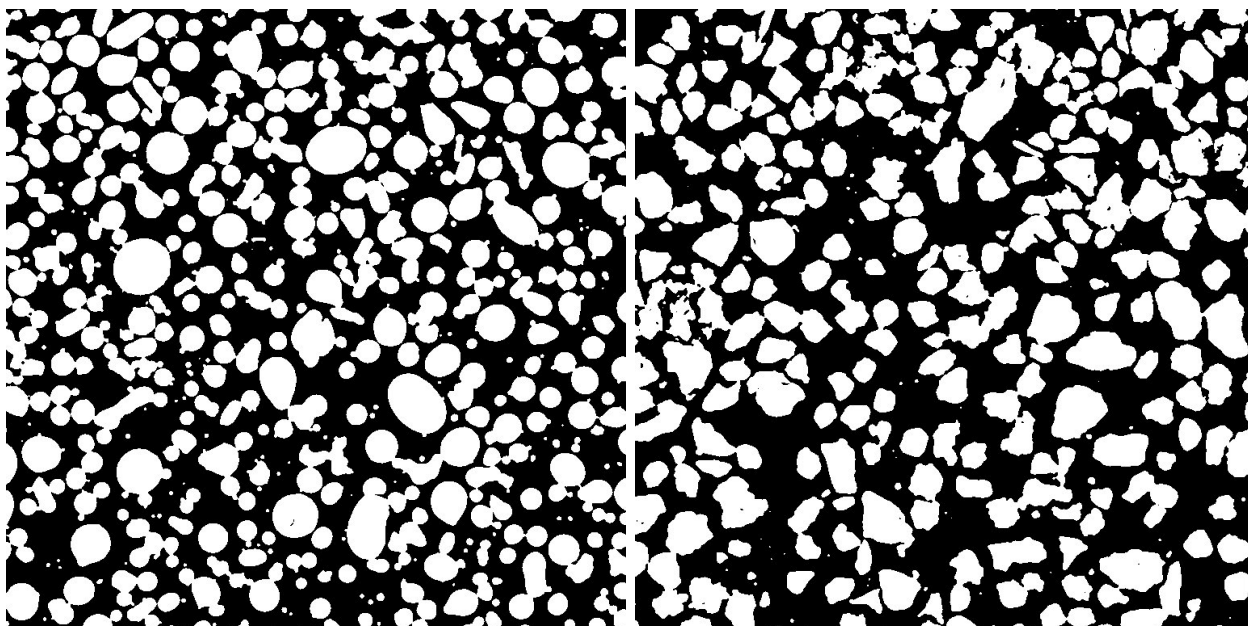


Figura 3.16: Immagini dopo l'applicazione del Threshold

Infine, dalle immagini sono state estrapolate le informazioni quantitative relative alle particelle tramite il comando “Analyze particles” che ha evidenziato i contorni delle singole particelle e ne ha poi registrato le informazioni in una tabella che è stata successivamente salvata per una successiva analisi.

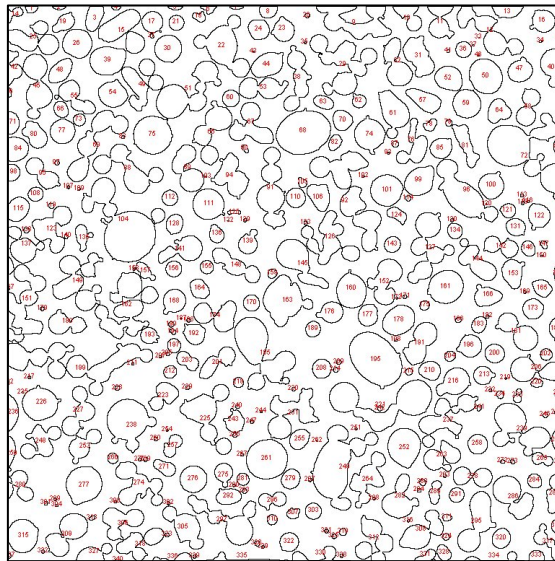


Figura 3.17: Immagine relativa al Colmonoy dopo “Analyze particles”

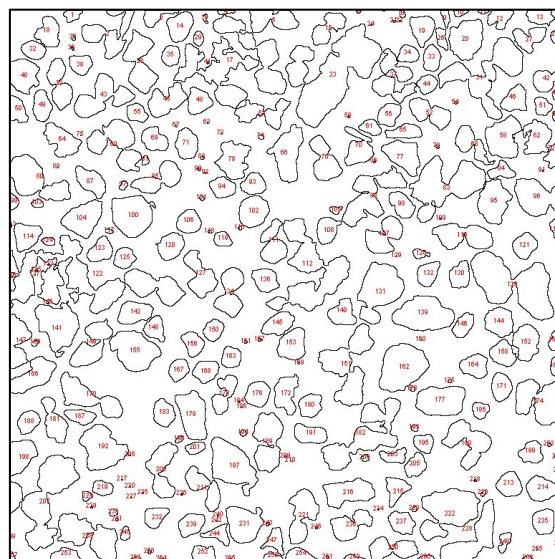


Figura 3.18: Immagine relativa ai carburi dopo “Analyze particles”

Capitolo 4 : Risultati sperimentali

4.1 Caratterizzazione dei vuoti

I dati ottenuti attraverso l'analisi delle immagini riguardanti la caratterizzazione delle porosità consistono nelle aree delle varie cavità associate a ciascuna immagine corrispondente ai campioni in ciascun piano di analisi, sia quello XY che quello YZ. Dopo aver trascritto i dati raccolti tramite ImageJ su un foglio di calcolo Excel, è stata eseguita un'ulteriore analisi quantitativa volta al calcolo della distribuzione percentuale delle cavità rispetto all'area del campione oggetto dell'analisi. Per fare ciò, è stata implementata una procedura analitica che inizia con il calcolo della somma delle singole aree delle cavità. Questa somma è stata quindi rapportata all'area totale della regione presa in esame, e infine, il rapporto risultante è stato espresso in forma percentuale. Questo processo è stato eseguito per ciascuna immagine, consentendo così di calcolare una percentuale media delle cavità in relazione ai diversi piani di analisi per ogni campione.

In particolare, sono state selezionate tre immagini rappresentative per ciascun piano di analisi, per un totale di sei immagini per ciascun campione. Questo approccio ha permesso di ottenere un'analisi completa e una buona stima della porosità media di ciascun campione. Le medie percentuali risultanti confermano le distribuzioni descritte in precedenza e indicano una corretta selezione dei parametri di processo utilizzati nella produzione del campione 3, che presenta una bassa presenza di cavità nel piano XY. Tuttavia, è importante sottolineare che il campione mostra una percentuale significativa di cavità nel piano YZ. Pertanto, potrebbe essere opportuno condurre un'ulteriore analisi mediante la suddivisione del campione e l'analisi degli strati inferiori rispetto alla superficie per confermare o smentire la tendenza alla formazione di porosità lungo la direzione di crescita.

I risultati ottenuti sono sintetizzati nella **Tabella 4**.

	Campione 1	Campione 2	Campione 3
Piano XY	0.12	0.29	0.06
Piano YZ	0.16	0.26	0.29

Tabella 4 Distribuzioni delle cavità relative a ciascun campione espresse in media percentuale e messe a confronto

4.2 Granulometria

Il software ImageJ, come precedentemente indicato nei capitoli precedenti, ha agevolato la raccolta dei dati ottenuti dall'analisi delle immagini all'interno di una tabella. Questa tabella è stata successivamente archiviata e importata in un foglio di calcolo Excel. All'interno di tale tabella, sono state registrate sia la quantità di particelle analizzate in ciascuna immagine, sia le rispettive aree, espresse in micrometri quadrati. È importante sottolineare che questa procedura è stata eseguita per un totale di sei immagini, di cui tre relative ai carburi di tungsteno-cobalto e tre relative alla polvere di Colmonoy. A partire da questi dati, è stato possibile applicare la seguente relazione matematica per determinare il diametro di ciascuna particella.

$$d = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} \quad (4)$$

Dove d è il diametro espresso in micrometri e A è l'area della singola particella

È fondamentale tenere presente che l'equazione (4) fa riferimento a un'area circolare, implicando quindi una particella di forma sferica. Tuttavia, come evidenziato da un'analisi preliminare visiva, le particelle di carburi presentano una forma irregolare. Pertanto, è necessario precisare che questa relazione rappresenta un'approssimazione delle dimensioni dei diametri delle particelle sottoposte all'analisi.

Una volta calcolati i singoli diametri, sono stati determinati il diametro massimo e il diametro minimo tra quelli analizzati in ciascuna immagine, consentendo così di

ottenere informazioni sulla variazione dei diametri all'interno delle polveri esaminate. Inoltre, è stato calcolato il diametro medio mediante una semplice media aritmetica. Successivamente, si è scelto di calcolare una deviazione standard da associare al valore medio del diametro, al fine di quantificare la dispersione dei singoli valori rispetto al valore medio. La deviazione standard è stata calcolata utilizzando la seguente relazione:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (5)$$

Dove x_i è il diametro i -esimo, \bar{x} è il diametro medio e N è il numero di diametri e quindi di particelle analizzate.

Infine, è stata impiegata la funzione percentile per quantificare a quale valore corrispondesse la dimensione dei diametri delle singole particelle. In particolare, sono stati considerati il decimo percentile (D10), il cinquantesimo percentile (D50) e il novantesimo percentile (D90).

I risultati ottenuti evidenziano che le particelle di carburi di WC-Co sono significativamente più grandi in dimensioni rispetto a quelle presenti nella polvere di Colmonoy. Tuttavia, è importante notare che le particelle di Colmonoy mostrino una distribuzione dimensionale notevolmente più uniforme, come indicato dalla variazione più contenuta nella deviazione standard.

Tutti i risultati discussi sono riassunti nella **Tabella 5** e nella **Tabella 6**.

Tabella 5 Dati risultanti dall'analisi granulometrica della polvere di Colmonoy (valori espressi in μm)

Immagine 1		Immagine 2		Immagine 3	
Max	77.878	Max	62.817	Max	90.757
Min	1.011	Min	1.012	Min	1.007
D medio	22.988	D medio	17.244	D medio	19.725
Dev. Standard	17.349	Dev. Standard	11.694	Dev. Standard	15.611
D10	3.635	D10	2.678	D10	2.468
D50	20.023	D50	17.484	D50	19.287
D90	46.966	D90	32.436	D90	40.543

Tabella 6 Dati risultanti dall'analisi granulometrica dei carburi WC-Co (valori espressi in μm)

Immagine 1		Immagine 2		Immagine 3	
Max	192.953	Max	168.946	Max	158.436
Min	2.011	Min	2.006	Min	2.006
D medio	50.391	D medio	51.082	D medio	43.931
Dev. Standard	38.588	Dev. Standard	37.331	Dev. Standard	32.379
D10	4.667	D10	5.601	D10	4.486
D50	51.728	D50	52.464	D50	47.513
D90	98.443	D90	103.909	D90	86.712

Conclusioni

Alla luce dei risultati ottenuti, emerge chiaramente che il terzo campione si presenta come la scelta più promettente per affrontare le problematiche presentate nell'introduzione. L'industria tessile, con i suoi elevati livelli di usura degli utensili e le conseguenti interruzioni nella produzione, richiede soluzioni innovative per mitigare tali sfide. Proprio per tale ragione il presente lavoro di tesi è stato finalizzato alla raccolta di dati allo scopo di trovare una combinazione adatta di parametri di stampa che potesse fornire una lega applicabile in tale campo industriale.

Il terzo campione, nonostante la presenza di una porosità significativa sul piano YZ, spicca per la sua notevole mancanza di microcavità sul piano XY. È importante notare che, considerando il fatto che i riporti depositati devono comunque essere sottoposti a operazioni di affilatura, le porosità che si manifestano lungo la direzione Z e ai bordi non costituiscono un ostacolo significativo. Questo aspetto è di fondamentale importanza, in quanto rappresenta una soluzione efficace per la riparazione degli utensili che possono subire un'usura considerevole nel corso del loro ciclo di utilizzo.

In particolare, la tendenza ad una coesione maggiore da parte del campione prodotto nella terza prova suggerisce come l'utilizzo di RPM maggiori e di un boundary side overlap minimo in percentuale rendano la stampa più omogenea ed uniforme.

Inoltre, i risultati dell'analisi granulometrica suggeriscono che le polveri impiegate nella preparazione di questo campione favoriscono una coesione soddisfacente dei materiali stampati. Ciò è cruciale per garantire che il materiale riparato mantenga la sua integrità strutturale e le proprietà meccaniche necessarie nel contesto industriale.

Nonostante ciò, è essenziale sottolineare che ulteriori ottimizzazioni e ricerche potrebbero essere necessarie per perfezionare il processo di stampa e raggiungere risultati ancora più soddisfacenti.

Bibliografia

- [1] T. DebRoy, H.L. Wei, J.S. Zuback, T. Mukherjee, J.W. Elmer, J.O. Milewski, A.M. Beese, A. Wilson-Heid, A. De, W. Zhang (2017) “Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties”
- [2] Dassault Systemes (2018) - <https://make.3dexperience.3ds.com/processes/3D-printing>
- [3] Sohini Chowdhury, N. Yadaiah, Chander Prakash, Seeram Ramakrishna, Saurav Dixit, Lovi Raj Gupta, Dharam Buddhi (2022) “Laser powder bed fusion: a state-of-the-art review of the technology, materials, properties & defects, and numerical modelling”
- [4] Andrea Angelastro, Sabina L. Campanelli, Antonio D. Ludovico, Simone Ferrara (2011) “Direct laser metal deposition of tungsten carbide–cobalt-chrome (WC/Co/Cr) powder”
- [5] A. Angelastro, S.L. Campanelli, G. Casalino (2017) “Statistical analysis and optimization of direct metal laser deposition of 227-F Colmonoy nickel alloy”
- [6] Yanjiao Hu, Zixuan Wang, Ming Pang (2022) “Effect of WC content on laser cladding Ni-based coating on the surface of stainless steel”
- [7] Saboori, A., Aversa, A., Marchese, G., Biamion, S., Lombardi, M., & Fino, P. (2019) “Application of directed energy deposition-based additive manufacturing in repair”
- [8] Andrea Angelastro, Sabina L. Campanelli, Giuseppe Casalino, and Antonio D. Ludovico (2013) “Optimization of Ni-Based WC/Co/Cr Composite Coatings Produced by Multilayer Laser Cladding”
- [9] Andrea Angelastro, Sabina L. Campanelli (2017) “Direct laser metal deposition of WC/Co/Cr powder by means of the functionally graded materials strategy”

- [10] Xuehui Shen, Hao Peng, Yunna Xue, Baolin Wang, Guosheng Su, Jian Zhu, Anhai Li (2022) “Microstructure and Properties of WC/Ni-Based Laser-Clad Coatings with Different WC Content Values”
- [11] Woo-Jin Lee, Eun-Ah Kim, Yeong-Jin Woo, Ihho Park, Ji-Hun Yu, Taeho Ha, Yoon Suk Choi & Hak-Sung Lee (2021) “Effect of different WC particle shapes on laser exposed microstructures during the directed energy deposition
- [12] M. R. Karimi, H. R. Salimijazi & M. A. Golozar (2016) “Effects of remelting processes on porosity of NiCrBSi flame sprayed coatings”
- [13] Dass, A., & Moridi (2019) “State of the art in directed energy deposition: From additive manufacturing to materials design”
- [14] J.T.M de Hosson, and L. de Mol van Otterloo, Surface Engineering with Lasers of Co-base Materials, Surface Treatment, Computer Methods and Experimental Measurements. Comput. Mech. Publications, Southampton, UK, (1997)
- [15] Deschuyteneer D, Petit F, Gonon M and Cambier F (2017) “Influence of large particle size – up to 1.2 mm – and morphology on wear resistance in NiCrBSi/WC laser clad composite coatings”
- [16] T. Gomez-del Rio, M.A. Garrido, J.E. Fernandez, M. Cadenas, J. Rodriguez (2007) “Influence of the deposition techniques on the mechanical properties and microstructure of NiCrBSi coatings”
- [17] Navas, C., Colaco, R., de Damborenea, J., Vilar, R. (2006) “Abrasive wear behaviour of laser clad and flame sprayed-melted NiCrBSi coatings”.
- [18] B.N. Manjunath, A.R. Vinod, K. Abhinav, S.K. Verma, M. Ravi Sankar (2020) “Optimisation of process parameters for deposition of colmonoy using directed energy deposition process”
- [19] Dong-Gyu Ahn (2021) “Directed Energy Deposition (DED) Process: State of the Art”

[20] Kun Li, Jianbin Zhan, Ming Zhang, Ruijin Ma, Qian Tang, David Z. Zhang, Lawrence E. Murr, Huajun Cao (2022) “A functionally graded material design from stainless steel to Ni-based superalloy by laser metal deposition coupled with thermodynamic prediction”

[21] Catalogo PrimaAdditive: Laserdyne 430 Beam Director (2019)
<https://www.findlight.net/uploads/products/datasheet/LASERDYNE-430-BeamDirector.pdf>

[22] Radicalindia: RMM88 - <https://www.radicalindia.com/RMM-88.php>

Ringraziamenti

Desidero esprimere la mia profonda gratitudine nei confronti di Santoni Alberto e della Professoressa Santecchia Eleonora, che hanno rispettivamente svolto il ruolo di correlatore e relatore per questo lavoro di tesi. Vorrei ringraziarli per la loro preziosa disponibilità e il sostegno fornito durante la stesura di questo documento. In particolare, desidero esprimere la mia riconoscenza alla Professoressa Santecchia per la sua gentilezza e pazienza, dimostrate nonostante le difficoltà e gli ostacoli incontrati lungo il percorso.

Vorrei rivolgere un sentito ringraziamento ai miei genitori, che mi hanno sostenuto durante tutto il mio percorso di studi e mi hanno permesso di affrontarlo con serenità.

Non posso dimenticare di ringraziare il mio gruppo di studio: Alessia, Damiano, Federico e Luca, con i quali ho condiviso le gioie e le sfide dell'università.

Un ringraziamento speciale va a due persone che mi hanno sempre incoraggiato ad ogni esame sostenuto: Elena e Giorgio, i miei angeli custodi.

Infine, il ringraziamento più profondo e significativo va alla mia metà, senza la quale non avrei potuto prendere nemmeno le decisioni più semplici: Veronica.