



**UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE**

**FACOLTA' DI INGEGNERIA**

---

Corso di Laurea triennale in ingegneria meccanica

**Caratterizzazione di componenti realizzati in acciaio 316L tramite il  
processo di fusione a letto di polvere con laser**

**Characterization of components made of 316L steel using the laser  
powder bed casting process**

Relatore: Chiar.ma  
Prof. Eleonora Santecchia

Tesi di Laurea di:  
Matteo Biancamano

**A.A.2019/ 2020**



Alla mia famiglia,  
a Sara,  
ai miei compagni di corso  
e a tutte i miei amici  
che mi hanno sostenuto  
per raggiungere questo traguardo.

# ***INDICE***

## **-INTRODUZIONE**

## **-CAPITOLO 1. STAMPA 3D E ADDITIVE MANUFACTURING**

1.1 Storia dell'additive manufacturing

1.2 Cos'è e tecniche

## **-CAPITOLO 2. LE POLVERI METALLICHE 316L**

2.1. Le polveri metalliche e le tecniche di produzione

2.2. 316L

## **-CAPITOLO 3. LE TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE**

3.1 Microscopia ottica

3.2 Sem

3.3 Preparazione campioni Sem

3.4 Spettroscopia a dispersione di energia (EDS)

## **-CAPITOLO 4. RISULTATI**

## **-CONCLUSIONI**

## **-SITOGRAFIA**

## **-BIBLIOGRAFIA**

## **-RINGRAZIAMENTI**

## INTRODUZIONE

L'obiettivo di questa tesi è analizzare e capire se vi sono differenze a livello granulometrico e composizionale tra campioni di una stessa lega di acciaio inossidabile 316L, nelle condizioni "come prodotta" e a valle di processi di fusione a letto di polvere laser. I campioni di polvere sono stati presi da diversi fornitori sul mercato e di conseguenza i campioni sono stati etichettati come: fornitore A, vergine e con 3 job, e fornitore B, vergine. Per arrivare a definire se vi sono o meno differenze sostanziali fra i tre campioni, sono state necessarie due fasi.

La prima è la fase di acquisizione delle immagini, dove attraverso l'utilizzo del microscopio elettronico a scansione (SEM), una volta preparati i 3 stub corrispondenti ai 3 diversi campioni, si è potuta osservare la morfologia del campione; successivamente, attraverso la tecnologia di spettroscopia a dispersione di energia (EDS), acquisendo 5 immagini per ciascun campione, sono state acquisite informazioni riguardo la composizione chimica dei diversi campioni, in termini di elementi presenti e relative percentuali.

La seconda fase è stata una fase di analisi statistica delle immagini e dei dati composizionali, durante la quale una volta acquisite tutte le micrografie, con il software Imagej, si sono calcolate per ciascuna immagine le dimensioni e i diametri di ciascuna particella. Fatto questo lavoro per ciascuna immagine si sono poi uniti i valori di ciascuna micrografia e attraverso degli indicatori, quali percentili, deviazioni standard e diametri medi si è arrivati a un quadro ampio ed esaustivo della situazione.

La tesi si sviluppa in quattro capitoli, necessari per definire l'intero contesto su cui ci si è lavorato.

Nel primo capitolo si parla della stampa 3D dei metalli, partendo da una piccola parentesi sulla storia di questa tecnologia così rivoluzionaria e importante per la tecnologia ed il futuro della manifattura. Si passa poi a definire una panoramica generale su questa tecnologia, discutendone i punti di forza ed anche i principali

difetti che ne limitano la più ampia adozione. Infine si verrà trattata in dettaglio la tecnologia con cui è stato processato il campione analizzato, la Power Bed Fusion, un processo particolare che sfrutta l'energia termica per fondere e solidificare una regione di un letto di polvere, posizionata su un piano mobile in direzione verticale.

Il secondo capitolo tratta il tema delle polveri metalliche, le tecniche di produzione ed in particolare l'atomizzazione, per poi passare a descrivere da un punto di vista della metallurgia l'acciaio 316l oggetto delle analisi.

Nel terzo capitolo si tratta il tema delle tecniche di caratterizzazione. Nella prima parte il microscopio ottico, il suo principio di funzionamento e in particolare l'equazione delle lenti, concetto fondamentale su cui si basa la microscopia in generale. Successivamente il capitolo entra nella trattazione del microscopio elettronico a scansione (SEM), con cui sono state acquisite le micrografie. Viene descritto il principio di funzionamento, le motivazioni che gli conferiscono il nome di microscopio a scansione ed il processo con cui vengono preparati i campioni. Per ultimo si entra nel discorso della tecnologia di spettroscopia a dispersione di energia (EDS), del principio su cui si basa e dell'analisi dei risultati ottenuti.

Nel quarto e ultimo capitolo, vengono presentati i risultati ottenuti durante l'analisi dei campioni, discutendo e argomentando gli stessi.

# **CAPITOLO 1**

## **1.1 STORIA DELL'ADDITIVE MANUFACTURING**

Al giorno d'oggi chiunque ascoltando la parola stampa 3D sa indicativamente di cosa si sta parlando. Seppure qualcuno possa pensare che sia una tecnologia di recente invenzione, il suo primo effettivo utilizzo risale ufficialmente al 1982, quando Chuck Hull inventò la stereolitografia e, nel 1986, ottenuto il brevetto per questa tecnologia fondò l'azienda 3D Systems, che è ancora oggi all'apice di questo settore.

La sua idea, che gettò le basi fondamentali della stampa 3D e delle tecnologie additive in generale, si basava su un concetto estremamente semplice ma che ad oggi trova diversi utilizzi, ovvero la creazione di oggetti fisici stratificando oggetti in 2D lungo l'asse z, in un sistema di riferimento cartesiano.

Col passare degli anni altri inventori svilupparono questo meccanismo, implementando ad esempio l'uso di materiale fuso, inizialmente plastica, fino ad arrivare a ridosso del XX secolo quando una compagnia tedesca presentò un nuovo metodo di costruzione, dal nome Selective Laser Melting. Durante tale processo si è stati in grado per la prima volta di fabbricare oggetti ad elevata densità utilizzando polveri metalliche come materiale di partenza.

Negli anni a venire tale tecnologia è stata perfezionata sempre di più anche se è possibile definire il 2005 come l'anno di svolta per questo settore. In quell'anno una compagnia inglese costruì una stampante che riuscì a fabbricare nuovamente sé stessa. Questo mise in luce come, per la prima volta nella storia, ci fosse l'opportunità tangibile di dare a centinaia e centinaia di progettisti e studiosi uno strumento che da lì a poco avrebbe radicalmente cambiato il settore industriale, conferendo totale libertà di progettazione.

Da lì in poi la stampa 3D si è imposta in vari mercati e nel settore dello sviluppo. Vennero introdotti network di aggiornamento e di istruzione dove chiunque

disponesse di una stampante 3D poté partecipare, garantendo un servizio di stampa e di distribuzione a livello mondiale.

Un aspetto sicuramente interessante che contraddistingue il mondo della stampa 3D è l'opensource. In quel periodo infatti, moltissimi sviluppatori e produttori misero in rete, a disposizione di tutti, progetti e software, dando così la possibilità a chiunque volesse arricchire il proprio sapere, o anche solo poter cominciare a studiare e capire ciò di cui questa tecnologia trattava.

Nel 2010 la Nasa iniziò un progetto con il mondo delle stampanti 3D, andando a sviluppare una tecnologia che utilizzava il cemento come materiale di stampa. Il risultato fu incredibile e aprì a idee, ad oggi ancora non realizzate, di poter costruire un domani abitazioni in qualche altro pianeta.

Nel 2019 venne costruito il ponte più lungo al mondo creato interamente da una stampante 3D e aveva una lunghezza di quasi 10 metri.

Col passare degli anni la tecnologia ha fatto passi da gigante. Il termine stampaggio 3D si è sempre più evoluto e continuerà a farlo negli anni a venire.

## ***1.2 L'ADDITIVE E LE SUE TECNICHE***

L'additive manufacturing viene definito come un processo di giunzione di materiale con il fine di costruire un oggetto 3D partendo dal modello CAD, in contrapposizione alle tradizionali tecnologie che riguardano la manifattura sottrattiva. (Figura 1.1)

Per manifattura sottrattiva si intende un processo di lavorazione controllata e di asportazione di materiale partendo da semplici blocchi solidi di plastica o metallo che vengono lavorati per asportazione di truciolo e attraverso tecniche di taglio, foratura, piegatura, rettifica e molto altro.

Tutte queste lavorazioni vengono eseguite manualmente o attraverso macchine a controllo numerico.



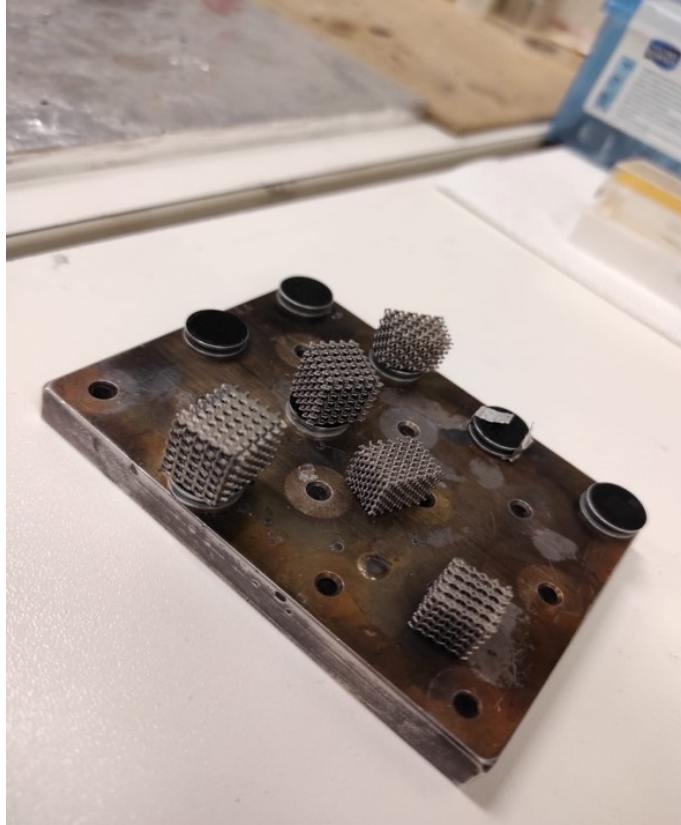


Figura 1.1 Campioni realizzati con tecnologia LPBF

L'additive racchiude tre concetti che identificano e contraddistinguono questa tecnologia e che prendono il nome di: rapid prototyping, rapid tooling e rapid manufacturing.

Il rapid prototyping è l'insieme delle tecniche industriali volte alla realizzazione fisica di un prototipo, con tempi relativamente brevi, partendo da una definizione matematica tridimensionale dell'oggetto (progetto CAD).

Il rapid tooling è una tecnica che consente di realizzare attrezzature per la creazione di prototipi come alternativa alla fabbricazione di uno stampo metallico.

Il rapid manufacturing è il termine con il quale indichiamo la produzione rapida di prodotti personalizzati con il cliente. Se nel rapid prototyping vi è il supporto di un progetto CAD, qui non viene realizzato alcun modello, bensì prodotti finali per l'utilizzo in condizioni reali.

Gli step che portano alla realizzazione di un prodotto finito non sono molti e si avvalgono di diversi software.

Il primo step è quello di realizzare il modello 3D dell'oggetto al CAD.

Successivamente il software converte il formato del file in formato STL che viene elaborato dalla macchina per definire l'orientamento del pezzo, la direzione di accrescimento e i suoi supporti.

A questo punto il modello virtuale viene sottoposto allo slicing, ovvero viene diviso in tante sezioni con lo spessore degli strati che andranno poi stampati durante il processo; in questo step vengono determinati anche quali sono i parametri di processo, quali sono i costi e i tempi di produzione.

Una volta validate tutte queste considerazioni, avviene il processo di stampa 3D o manifattura additiva e la macchina inizia la fabbricazione del pezzo in esame.

Una volta ultimata la fabbricazione del prodotto, i passi successivi sono quelli di rimuovere i supporti, ripulire il componente ed eventualmente sottoporlo ad un post trattamento, con il fine di migliorare le caratteristiche meccaniche ed estetiche dell'oggetto in esame, in funzione dell'applicazione finale per cui è stato progettato. Terminata la fase di post-processing il prodotto è completo e pronto per essere messo in opera.

Le principali tecnologie additive vengono divise in tre macro aree, basate sulle caratteristiche di fisiche della materia prima:

- POLVERI: le tecniche usate si basano sulla sinterizzazione o sulla fusione delle polveri attraverso l'azione di un laser o un fascio di elettroni, oppure sulla deposizione di un legante chimico su un letto di polvere omogeneo.
- SOLIDI: le tecniche prevedono l'incollaggio stratificato lungo l'asse z (di crescita) di fogli o l'estrusione di un materiale solido o semi solido
- LIQUIDI: le tecniche usate sono tipicamente fotopolimerizzate tramite lampade UV o stampaggio a getto. Il materiale in forma liquida subisce una

reazione chimica creando legami tra molecole separate e portando alla solidificazione selettiva.

Le tecniche ad oggi più utilizzate nel caso dei materiali metallici fanno parte di tre famiglie principali di tecnologia, quali Binder Jetting, Powder Bed Fusion e Direct Energy Deposition.

La tecnologia Binder Jetting (schema in Figura 1.2) può essere utilizzata per processare non solo metalli, ma anche plastica e sabbia. Nella prima fase di questo processo viene realizzato uno strato abbastanza sottile di polvere adagiato sulla piattaforma di costruzione. Una volta completata questa operazione lo strato di polvere viene inumidito localmente nei punti necessari alla realizzazione del componente, mediante l'applicazione di un legante che incolla le particelle di polvere. Fatto ciò, la piattaforma di costruzione si abbassa di una misura pari allo spessore dello strato di polvere e il processo viene ripetuto in maniera ciclica fino a che il prodotto non è ultimato. La polvere non trattata dal legante rimane nello strato e poi rimossa per poter essere riutilizzata. Questa tecnica non garantisce la fabbricazione di manufatti molto resistenti, infatti il prodotto rimane piuttosto fragile. Fra tutte le tecnologie è quella più economica.

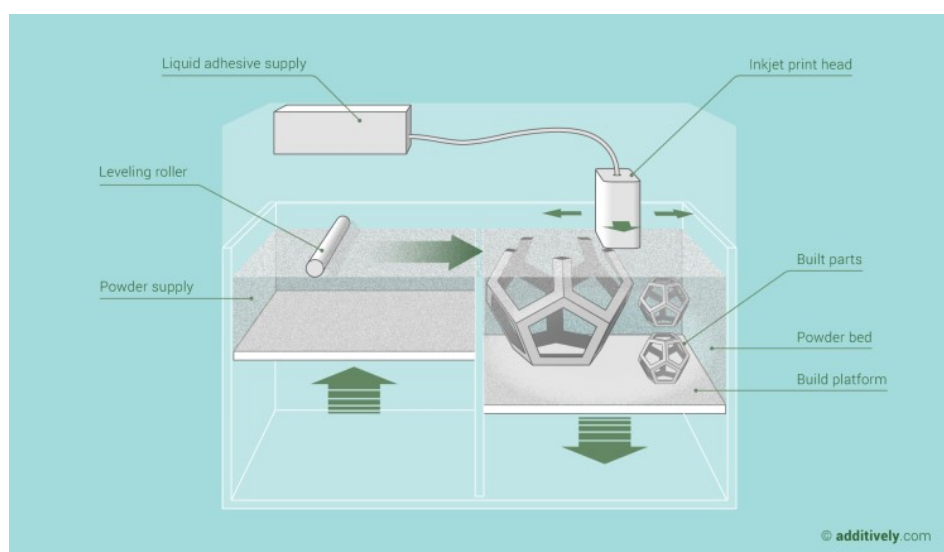


FIGURA 1.2. Schema tecnologia binder jetting

La Direct Energy Deposition, (Figura 1.3) letteralmente deposizione diretta di energia, crea delle strutture fondendo il materiale metallico, polveri o fili, attraverso una fonte di calore (laser, fascio di elettroni), attraverso un ugello. La polvere, trasportata da un gas inerte, che permette al materiale di essere "soffiato" lungo la traiettoria del fascio laser in maniera selettiva, venendo così depositato in un punto preciso in forma di metallo fuso.

L'energia del laser fonde parzialmente le particelle di metallo, che a contatto con il bagno di fusione creano un legame metallico tra polvere e substrato rapidamente solidificato.

La quantità di polvere viene controllata dagli ugelli, e la geometria è assai complessa in quanto richiede o un materiale di supporto o una testa di deposizione multi-asse.

A differenza della tecnologia precedente, questa è assai più complessa e permette di realizzare oggetti molto più resistenti.

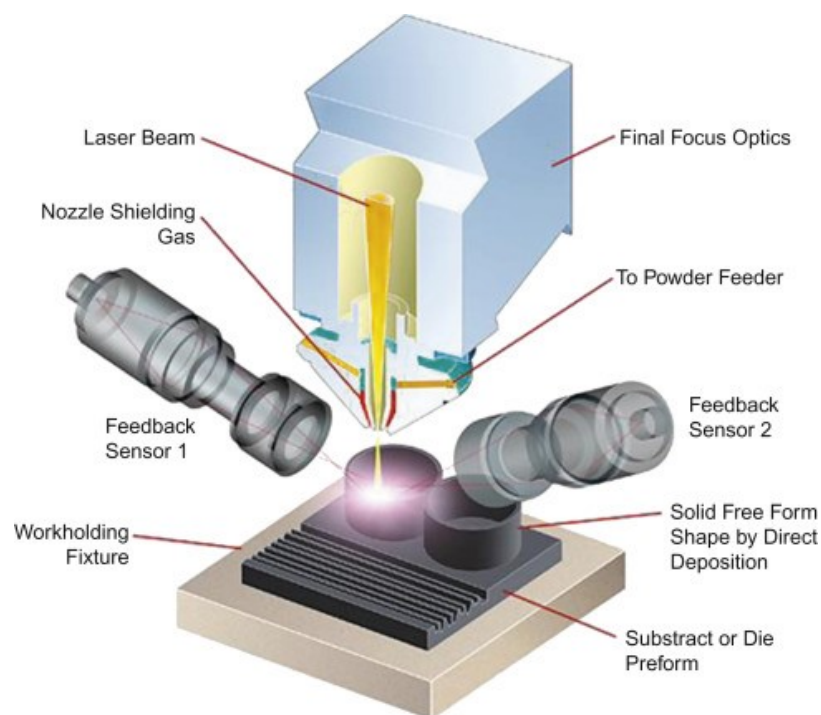


Figura 1.3. Schema tecnologia DED

La tecnologia Powder Bed Fusion (PBF) sfrutta l'energia termica di una sorgente per fondere e far solidificare una regione di un letto di polvere, posizionato su un piano in grado di muoversi in direzione verticale. A seconda del tipo di energia termica utilizzata, il PBF può essere suddiviso in fusione o sinterizzazione tramite laser ed electron beammelting (EBM).

Nel processo di fusione a letto di polvere laser,(Figura 1.4) quest'ultimo passa attraverso un sistema di lenti e viene riflesso da specchi sulla superficie della piattaforma di costruzione. Dopo che uno strato di polvere è stato fuso selettivamente nelle zone indicate dalla slice corrispondente, la piattaforma si sposta verso il basso ed una lama sparge un altro strato di polvere dalla zona in cui è caricata, sulla superficie precedentemente costruita e il processo viene successivamente ripetuto. La polvere che non viene fusa durante il processo viene recuperata, setacciata (per eliminare particella aventi dimensioni più grandi di una dimensione massima prestabilita) e successivamente riutilizzata. La camera di costruzione della macchina laser viene riempita di gas inerte, solitamente argon, onde evitare che durante il processo abbia luogo ossidazione del metallo mentre questo fonde e solidifica velocemente.

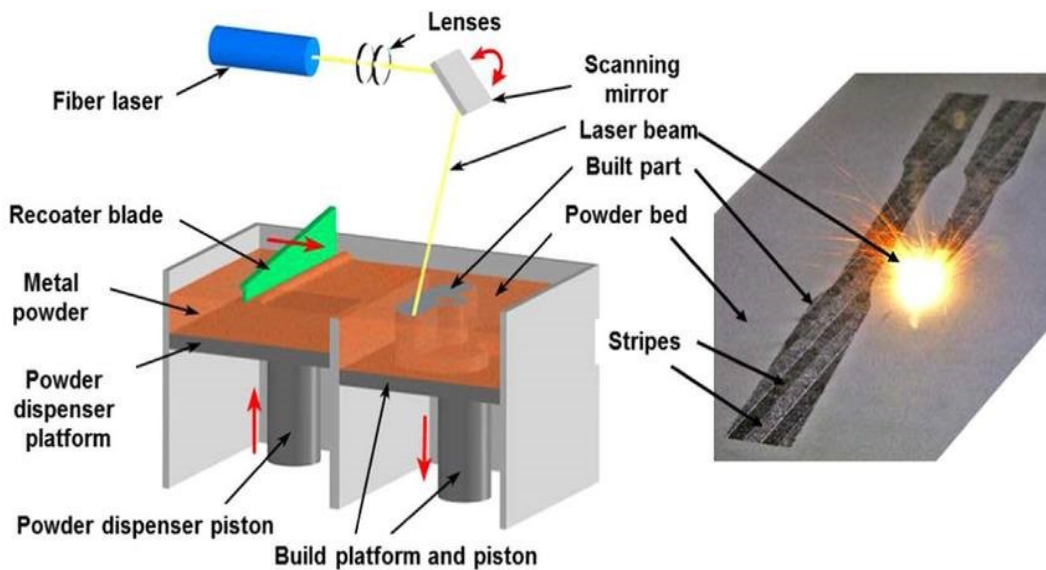
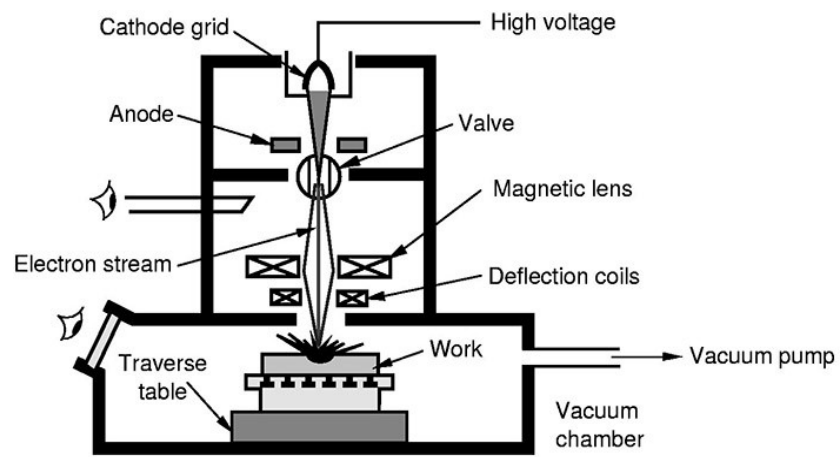


Figura 1.4. Schema tecnologia PBF

Il processo EBM (Figura 1.5) utilizza un fascio di elettroni estremamente più potente di quello utilizzato comunemente nei microscopi elettronici a scansione (SEM) per fondere in maniera selettiva la polvere metallica. Affinché questo processo abbia luogo, la condizione ideale è quella di avere un alto vuoto nella camera di costruzione; qualora questo non fosse possibile, è comunque necessario avere almeno condizioni di bassa pressione.



**Schematic of Electron Beam Machining (EBM)**

Figura 1.5 Schema tecnologia EBM

La potenza del laser e la velocità di scansione hanno una fondamentale influenza sulla stabilità delle tracce di scansione.

Possiamo a tal proposito definire un parametro importante per questo processo, ovvero la densità di energia volumetrica **ED** come

$$ED = \frac{P}{v}$$

Dove per P intendiamo la potenza del laser (W) e v la velocità di scansione (mm/s).

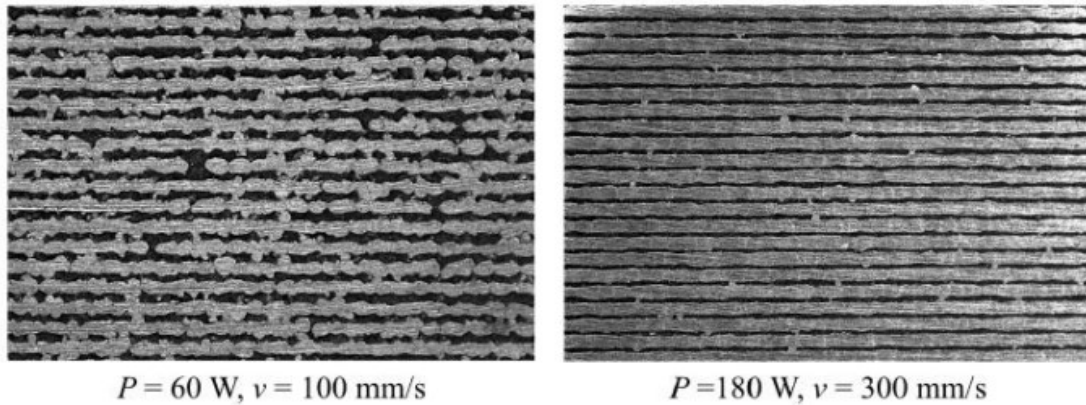


Figura 1.6 Micrografie di linee di scansione prodotte con stessa ED

Nella foto (Figura 1.6) sono state confrontate due tipologie di tracce stampate che pur avendo stessa densità energia, presentano valori di potenza laser e velocità di scansione estremamente diversi. Ad occhio nudo è ben visibile come il risultato sia decisamente migliore nel caso di destra.

Una volta realizzato il campione, quando si va a selezionare o a tagliare un pezzo, una volta lucidato ed opportunamente sottoposto ad attacco chimico, a livello di microstruttura è possibile visualizzare le pozze di fusione che permettono di vedere i segni delle tracce di scansione lasciate dal laser. Quando il laser va a fondere la polvere, crea una zona in cui questa raggiunge lo stato liquido creando appunto le pozze di metallo fuso. Ciò permette inoltre di fare considerazione su eventuali sovrapposizioni di pozze di fusione e capire l'effetto che ha la ripetuta azione del laser sulla microstruttura del pezzo e sulle sue proprietà meccaniche.

Questo processo gode inoltre di velocità di raffreddamento elevatissime, dell'ordine di  $10^6 \text{ K/s}$ , che permettono la formazione di complesse fasi metalliche e in alcuni casi in combinazioni di queste mai osservate prima. Tipicamente la microstruttura è molto fine e porta inevitabilmente a una modificazione delle proprietà meccaniche rispetto a quelle ottenibili con le tecniche tradizionali.

Nella Tabella 1.1 sottostante si evince come la differenza sia assai marcata in una lega utilizzata per protesi dentarie. Infatti, proprietà come durezza e carico di rottura sono quasi raddoppiate nel caso della produzione con fusione a letto di polvere laser.

<b>Lega Co-Cr-Mo-W</b>	<b>Tecniche tradizionali</b>	<b>AM</b>
Carico di rottura (MPa)	700 - 800	1340
Allungamento a rottura ( $\epsilon_b$ %)	8 - 11	13
Durezza (HRA)	25 - 35	73

Tabella 1.1 Confronto proprietà lega Co-Cr-Mo-W prodotta con AM e con tecnologie tradizionali

Entrambi i processi sono compatibili con qualsiasi materiale fusibile. Solitamente per produrre impianti vengono utilizzati acciai inossidabili come il 316L e il cromo cobalto.



## **CAPITOLO 2**

### **2.1 LE POLVERI METALLICHE**

Con l'espressione metallurgia delle polveri si indica la sequenza che porta alla compattazione e trasformazione di un materiale pulverulento metallico in un materiale indivisibile.

Principalmente le polveri vengono utilizzate in maniera attiva per realizzare prodotti di elevata qualità, che richiedono lavorazioni di estrema precisione. Sono utilizzate non solo per creare spray o strutture complesse, ma anche per depositare rivestimenti su componenti massivi.

Le polveri possono essere ricavate da processi chimici, fisico-chimici e meccanici.

A seconda delle caratteristiche della polvere, delle sue proprietà e di altri fattori legati alla produzione richiesta, si sceglie il metodo di produzione più indicato.

Il metodo sicuramente più diffuso e efficace è l'atomizzazione in acqua e a gas.

L'atomizzazione è un processo che può essere utilizzato per fabbricare polvere metallica partendo da qualsiasi materiale che possa essere fuso, andando a rompere la continuità di un liquido per formare delle goccioline che, solidificando in brevissimo tempo, vanno a formare le particelle di polvere.

L'atomizzazione ad acqua è il metodo più utilizzato per la produzione di polveri metalliche e si applica a tutti quei materiali che, a contatto con l'acqua, non reagiscono in maniera violenta.

È un processo decisamente più economico rispetto a quello a gas, grazie al basso costo dell'acqua e alla bassa richiesta di energia per pressurizzarla, principale vantaggio nell'adozione di tale tecnologia di produzione. I principali svantaggi sono legati alle impurità che si creano, soprattutto a causa della generazione di ossidi ed alle forme tipicamente irregolari delle particelle di polvere che si ottengono.

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

Il metallo fuso viene versato in modo da fornire un flusso costante di materiale all'ugello posto alla base del crogiolo. Il flusso viene poi diretto nella camera di atomizzazione e disgregato per mezzo di getti d'acqua ad elevata velocità.

L'acqua viene poi successivamente rimossa e la polvere essiccata.

Il processo di atomizzazione a gas è molto simile a quello ad acqua. Il metallo fuso entra all'interno della camera di atomizzazione viene investito da un getto di gas inerte (tipicamente argon o azoto) ad alta velocità. La differenza sostanziale fra il processo ad acqua e quello a gas è il mezzo utilizzato per raffreddare la polvere. Si potrebbe utilizzare anche l'aria come mezzo di atomizzazione, quest'ultima però è tipicamente sconsigliata per via degli effetti di ossidazione che potrebbero subire le particelle di polvere. Si possono atomizzare diversi tipi di materiale come leghe di rame, alluminio, titanio ecc.

A seguito della regolazione della velocità del gas o della sua densità è possibile modificare le dimensioni delle particelle. La polvere ottenuta ha forma tipicamente sferica, tuttavia, specie in polveri particolarmente fini, si assiste alla presenza di satelliti, ovvero particelle molto piccole attaccate a altre più grandi. Il motivo per cui si creano questi satelliti sembra essere legato direttamente al processo di atomizzazione all'interno della camera, durante la sollevazione di particelle più fini, che vengono intrappolate meccanicamente nel processo.

Attualmente si è riusciti a ottimizzare il sistema in modo da limitare la quantità di ossidi che si creano durante il processo.

Tipiche dell'atomizzazione a gas sono anche le contaminazioni legate agli ugelli atomizzatori. E' possibile, infatti, che del materiale refrattario proveniente dagli ugelli si intrappoli nella polvere e ne vada ad alterare la composizione chimica.

Una soluzione a questo problema è il processo EIGA ( ElectrodeInduction-melting Gas Atomization). In questo sistema il metallo viene immesso nell'atomizzatore sotto forma di bacchette che vengono fuse da una bobina ad induzione poco prima di entrare nella camera di atomizzazione.

Ciò è particolarmente utile nel caso di leghe reattive, per minimizzare l'esposizione del materiale fuso ai crogioli e all'atmosfera circostante.

La forma e la dimensione dei grani è diversa in funzione della tipologia del procedimento usato. E' possibile individuare forme dei grani sferiche lamellari o poliedriche.

In generale a seconda delle loro dimensioni medie le polveri metalliche possono essere classificate in:

- Polveri ultradisperse: 0,001-0,1  $\mu\text{m}$
- Polveri finemente disperse : 0,1-10  $\mu\text{m}$
- Polveri mediamente disperse: 10-200  $\mu\text{m}$
- Polveri grossolane: 200-1000  $\mu\text{m}$

## **2.2 L'ACCIAIO INOSSIDABILE 316L**

Il 316L è un acciaio che fa parte della famiglia degli austenitici, composto da 17% di Cr, 8% di Ni e una percentuale del 2-3% di molibdeno. La formazione di carburi di molibdeno, migliori rispetto a quelli del cromo assicura alla lega una migliore resistenza alla corrosione. E' un acciaio inossidabile standard, infatti l'indice di inossidabilità è compreso generalmente fra 25 e 28.

Un elemento che ha condizionato l'evoluzione di questa tipologia di acciai è sicuramente il carbonio.

I primi acciai contenevano percentuali di carbonio che oscillavano sullo 0,25%. Questo valore così elevato rendeva l'acciaio fragile da un punto di vista

intergranulare. Per risolvere questo problema si iniziarono ad adottare accorgimenti riguardo la composizione chimica. In primis si diminuì il contenuto di carbonio, e successivamente si pensò di aggiungere un 2/3% di molibdeno per incrementare la sua resistenza. In seguito a queste migliorie si arrivò al 316 L, dove la "L" indica il basso tenore di carbonio ("Low carbon"), determinando una buona saldabilità e lavorabilità per asportazione di truciolo. Alcune proprietà meccaniche della lega 316L sono riportate in tabella 2.1

Modulo Elastico (E)	200 GPa
Tensione a rottura ( $\sigma_r$ )	570-590 MPa
Tensione a snervamento( $\sigma_s$ )	280-290 MPa
Allungamento % a rottura	40%
Durezza	215 HB

Tabella 2.1. Proprietà meccaniche acciaio AISI 316L

Rispetto alla lega base, inoltre, garantisce una maggiore resistenza alla trazione, alla rottura da sollecitazione e allo scorrimento viscoso a temperature elevate.

Può essere utilizzato in ambito edilizio, ma anche per periodi limitati in ambienti interessati da acqua marina, per la presenza del molibdeno, e persino in alcune applicazioni navali.

La loro resistenza a gran parte degli aggressivi chimici lo rende molto apprezzato anche nell'industria chimica.

Si caratterizza per formatura e lavorazione meccanica rapide, sebbene la sua tenacità relativa indichi che generalmente si ottiene una lavorazione meccanica migliore a velocità più basse con avanzamenti più importanti.

Considerando le notevoli percentuali di acciai pregiati, gli acciai austenitici sono fra i più costosi tra gli acciai di uso comune.

## CAPITOLO 3

### 3.1 MICROSCOPIO OTTICO

Se con l'occhio umano si arriva a vedere poco sotto la grandezza di un capello, con il microscopio ottico è possibile arrivare fino a 1 micron. L'equazione matematica su cui si basa l'ottica geometrica e che permette di costruire l'immagine di qualsiasi microscopio è l'equazione delle lenti (Equazione 1)

$$\frac{1}{o} + \frac{1}{i} = \frac{1}{f} \quad (1)$$

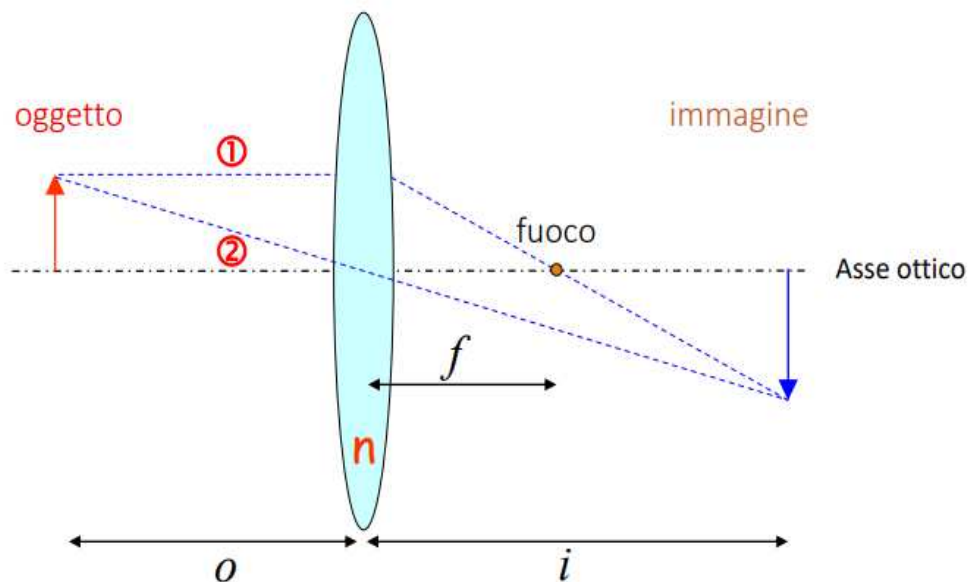


Figura 3.1. Equazione delle lenti

Con riferimento alla Figura 3.1 se si fissa il fuoco, e si allontana l'oggetto dalla lente, il rapporto  $\frac{1}{o}$  diminuisce chiaramente, e in contrapposizione, il rapporto  $\frac{1}{i}$  aumenta: ciò significa che l'immagine si avvicina. Se uso una lente più forte, ovvero con un fuoco minore, mantenendo l'oggetto nella medesima posizione, il rapporto  $\frac{1}{f}$  aumenta, e in contrapposizione deve aumentare il rapporto fra  $\frac{1}{i}$ : ciò fa sì che l'immagine reale sia più piccola.

Un concetto importante da definire è l'ingrandimento angolare ( $I$ ), ovvero il rapporto fra dimensione dell'immagine e dimensione dell'oggetto.

Il microscopio ottico utilizza una composizione di lenti inserite in un tubo ottico. La prima lente è chiamata lente obiettivo e viene posta davanti l'oggetto in prossimità del fuoco. La seconda lente viene chiamata lente oculare, e viene posta a una distanza tale per cui il fuoco coincida con l'immagine dell'oggetto. Lo schema è riportato in Figura 3.2

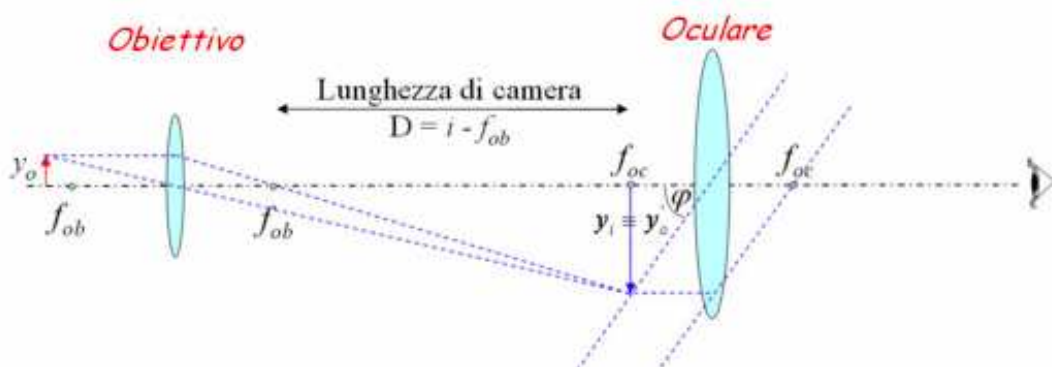


Figura 3.2 Schema delle 2 lenti

L'immagine creata dalla prima lente, diventa così l'oggetto della seconda lente.

L'ingrandimento del microscopio è il prodotto dell'ingrandimento fra le 2 lenti.

Un importante parametro utilizzato per classificare gli obiettivi dei microscopi è l'apertura numerica. Essa è la misura della capacità di un microscopio di risolvere i dettagli del campione mentre si lavora a una distanza fissa di un oggetto. Viene indicata con **NA** e è direttamente proporzionale all'indice di rifrazione " $n$ " del mezzo utilizzato tra l'obiettivo e il vetrino protettivo e al " $\sin\alpha$ ", dove  $\alpha$  è uguale alla metà dell'angolo di apertura dell'obiettivo. Il fattore che ha maggiore influenza è sicuramente l'indice di rifrazione del mezzo in cui è immersa la lente, utile per poter raggiungere valori di aperture numeriche superiori a 1.

Con l'obiettivo di aumentare questo parametro e il potere di risoluzione, viene aggiunto un condensatore (un'altra lente) che permette di raccogliere raggi di luce che sono il risultato di angoli di diffrazione maggiori.

La somma degli angoli di apertura della lente obiettivo e della lente condensatrice viene definita apertura di lavoro.

Un aspetto di fondamentale importanza nel caso della microscopia è cercare di aumentare il potere risolutivo dell'occhio umano, ovvero la possibilità di vedere in un'immagine alcuni dettagli che corrispondono a determinate strutture dell'oggetto.

Entrando in un discorso ideale, la lente perfetta è quella avente tutti raggi parassiali e a cui i fasci che provengono da un punto dell'oggetto convergono tutti su un punto dell'immagine. Di conseguenza aumentando l'apertura si dovrebbe avere sempre maggior risoluzione.

Nella realtà non è così.

Aumentando l'apertura si entra nel problema dell'astigmatismo che genera delle aberrazioni che intaccano la risoluzione dell'immagine. Queste aberrazioni possono essere di diverso tipo, ma sono principalmente influenzate dal fatto che la sfera non è una superficie ideale per una lente. I raggi che passano lontani dall'asse vengono infatti focalizzati a una distanza diversa rispetto quelli centrali.

Ciò influenza la nitidezza della nostra immagine.

Per riuscire a visualizzare bene un'immagine è necessario avere un sufficiente contrasto fra le aree.

Qui di seguito è possibile vedere lo schema completo di un microscopio ottico. (Figura 3.3)



Figura 3.3 Schema microscopio ottico

### 3.2 MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE(SEM)

Il microscopio SEM è dotato di un sistema di generazione di elettroni che interagisce con il campione chiamato cannone elettronico. Il fascio di elettroni generato dal cannone, passa attraverso lenti elettroniche e diaframmi con il fine di controllare gli elettroni e le bobine di scansione. Successivamente vi è una serie di rilevatori di elettroni secondari e retrodiffusi (SED e BSED) che raccolgono il segnale e sono responsabili della formazione dell'immagine. In fondo a tutto il sistema, all'interno di una camera in vuoto, viene posto il campione da osservare il quale non deve subire deformazioni e deve essere appositamente preparato per essere osservato al SEM. L'intero sistema non può funzionare in aria perché gli elettroni verrebbero diffusi dalle particelle che costituiscono l'aria e non si riuscirebbe a poter lavorare con gli elettroni lavorati dalla sorgente.

Si dovrà quindi lavorare in un sistema in vuoto.

Tipicamente non si usa una sola pompa ma una serie di pompe per poter ottenere zone con pressioni diverse.

In commercio sono presenti pompe rotative (a basso vuoto) e pompe turbomolecolari (ad alto vuoto). Alcuni modelli di microscopio necessitano di diverse pompe per ottenere l'ultra-vuoto e ottenere risoluzioni maggiori.



Come è possibile focalizzare il fascio di elettroni?

Si deve lavorare sul fatto che gli elettroni sono dotati di carica negativa, in particolare utilizzando lenti elettromagnetiche, preferite a quelle elettrostatiche in quanto generano minori aberrazioni. La lente elettromagnetica è caratterizzata da avvolgimenti di rame attorno a un altro metallo, tipicamente un acciaio dolce e facendo passare corrente attraverso questi avvolgimenti si genera il fascio magnetico.

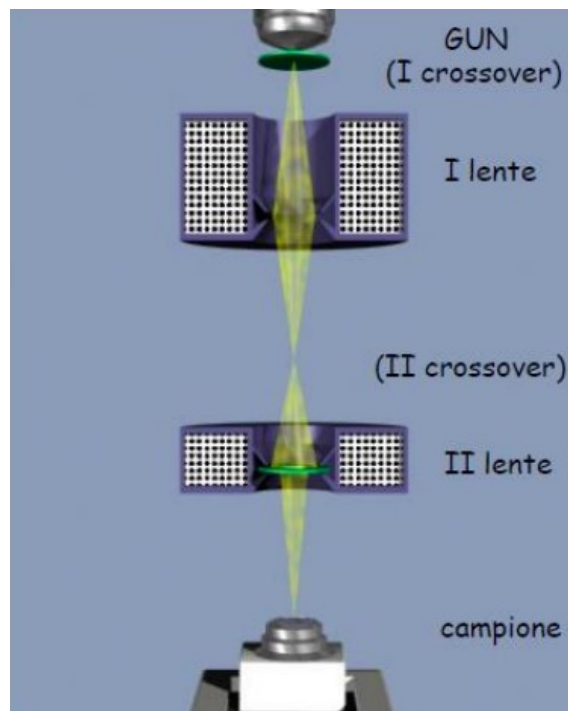


Figura 3.4 Configurazione schema sorgente campione

Nella Figura 3.4 si vede una configurazione di un sistema che passa da sorgente a campione. Il fascio generato passa attraverso una prima lente condensatrice che effettua un primo rimpicciolimento delle dimensioni del fascio e una lente obiettivo che focalizza il fascio sul campione.

All'interno di una lente elettromagnetica l'elettrone muovendosi subisce una certa forza, chiamata forza di Lorentz. (Equazione 2)

$$\mathbf{F} = -ev\mathbf{x}\mathbf{B} \quad (2)$$

Questa forza è data dal prodotto vettoriale fra carica dell'elettrone e sua velocità per il campo magnetico. La direzione della forza è perpendicolare alla direzione del moto e del campo magnetico. Inizialmente l'elettrone non è affetto dalla componente assiale del campo magnetico, poiché la direzione della velocità dell'elettrone è parallela alla direzione del campo magnetico. La forza agente sull'elettrone ne modifica la traiettoria rendendola elicoidale. Una volta che l'elettrone inizia a muoversi con questo moto elicoidale, la sua velocità assume una componente perpendicolare al piano della figura e subisce una ulteriore componente in direzione assiale.

Quest'ultima componente, in particolare, fa sì che l'elettrone segua raggi sempre più piccoli. Il fascio parallelo di elettroni è costretto a convergere in un punto .

Variando il valore della corrente che scorre negli avvolgimenti variano di conseguenza campo magnetico e distanza focale della lente.

Per definizione una lente è un qualsiasi dispositivo capace di emettere una radiazione. Interessante è fare un paragone fra lenti ottiche e lenti magnetiche. Nel primo caso a un oggetto corrisponde un'immagine che è invertita. Nel secondo caso a causa dei moti elicoidali degli elettroni, l'immagine non sarà solo invertita ma anche ruotata. (Figura 3.5)

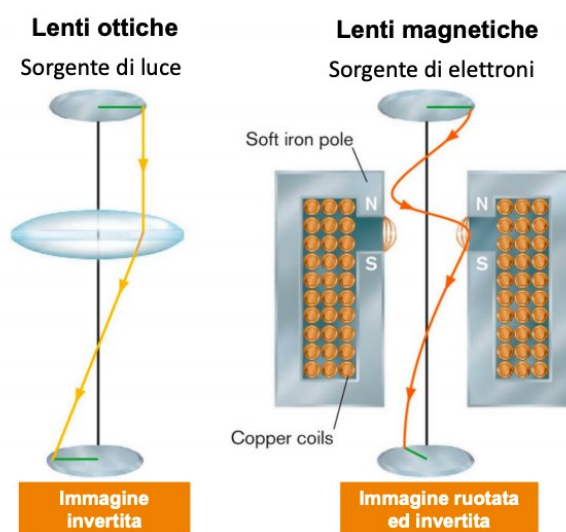


Figura 3.5 Schema 2 lenti

Interessante inoltre vedere come la distanza focale  $f$  è proporzionale alla tensione di accelerazione e inversamente proporzionale al numero di bobine della lente e alla corrente sulle bobine (Equazione 3)

$$f \propto \frac{V}{N \cdot I} \quad (3)$$

Nel caso di lenti magnetiche come distanza focale si intende la distanza fra il punto in cui l'elettrone inizia a spiraleggiare e quello in cui interseca l'asse ottico.

Una volta ridotto il fascio per effettuare la scansione si utilizzano delle bobine di scansione che sono poste sopra la lente obiettivo.

Sono caratterizzate da avvolgimenti di rame posti intorno al fascio che variando la corrente permettono di muovere il fascio da un punto a un altro. Di fondamentale importanza è che il fascio del campione è sincrono con la formazione dell'immagine sul monitor.

Nella figura è possibile notare lo spettro di energia degli elettroni emessi. Si osserva come gli elettroni secondari hanno energia relativamente bassa mentre i retrodiffusi hanno energie molto più elevate. (Figura 3.6)

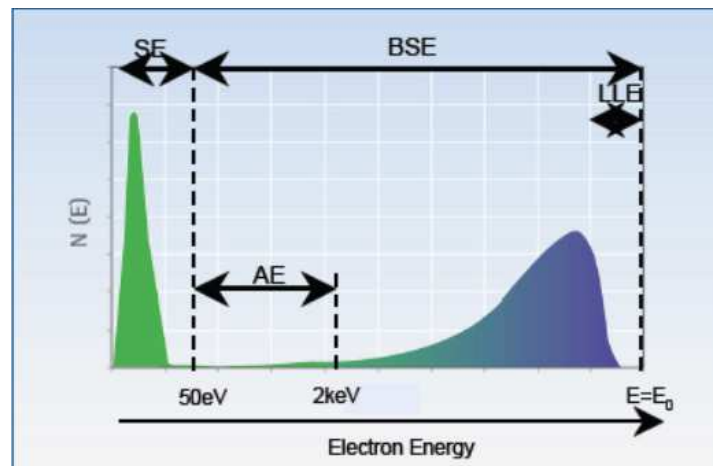


Figura 3.6 Livelli energetici dei segnali generati dall'interazione elettrone-materia

Gli elettroni retrodiffusi sono il risultato di collisioni elastiche del fascio con atomi del materiale. Questa interazione si traduce in un cambiamento nella traiettoria

degli elettroni del fascio; infatti, particelle piccole, gli elettroni del fascio, si scontrano con particelle più grandi, gli atomi del campione, e questi ultimi in particolare sono dispersori di elettroni molto più forti degli atomi leggeri producendo un segnale più alto il numero di elettroni retrodiffusi che raggiungono il rivelatore è proporzionale al numero atomico Z degli atomi con cui interagiscono.

E' possibile definire un coefficiente di retrodiffusione ( $\eta$ ) dato dal rapporto tra numero di elettroni retrodiffusi emessi e numero di elettroni incidenti sul campione. (Equazione 4)

$$\eta = \frac{n_{BSE}}{n_B} \quad (4)$$

I principali rivelatori di elettroni retrodiffusi sono i solid state detector (SSD), gli energyselective (ESB) e gli angleselective (ASB).

Gli elettroni secondari, a differenza dei retrodiffusi che danno principalmente indicazioni riguardo la composizione chimica degli elementi, sono elettroni debolmente legati che durante l'urto anelastico ricevono sufficiente energia cinetica tali da essere espulsi dall'atomo e messi in movimento. Così facendo si propagano all'interno del campione stesso e alcuni verranno riemessi.

Una volta selezionato il detector che si vuole utilizzare si procede alla generazione dell'immagine e quindi alla scansione della superficie. La scansione effettuata è di tipo reticolare e copre zone rettangolari diverse fino a coprire completamente la zona del campione fino a realizzare un singolo frame.

Nelle figure 3.7 e 3.8 sono riportate le immagini del SEM e dei suoi equipaggiamenti ancillari utilizzati durante il lavoro di tirocinio.



Figura 3.7 Bombola di Argon



Figura 3.8 Microscopio SEM

### 3.3 PREPARAZIONE CAMPIONI SEM

Ogni volta che si vuole osservare un campione al microscopio a scansione, è necessario incollare il nostro campione a un supporto chiamato stub (Figura 3.9). L'unico modo per evitare che il campione scivoli dallo stub è quello di incollarlo. La colla utilizzata, però, deve garantire un collegamento elettrico continuo fra lo stub e il campione in modo tale che la carica non si accumuli. Ciò è permesso da adesivi o colle conduttive.



Figura 3.9 . Stub

Gli elettroni del fascio interagendo con il campione vengono assorbiti da quest'ultimo. Alcuni interagiscono con gli atomi del campione e vengono riemessi (elettroni retrodiffusi) altri vengono assorbiti e perdono la loro energia.

Se un campione è conduttivo, ad esempio un metallo, allora gli elettroni si disperdono in esso e poi nel portacampioni.

Se invece il campione non è conduttivo, gli elettroni si fermano nella zona di interazione e si accumulano sulla sua superficie, che funge da trappola per elettroni e questo accumulo viene definito "charging" con conseguente creazione di aree bianche sul campione che si sta osservando.

Inoltre, la sonda elettronica che sta scansionando il campione subisce una deflessione a causa della forza repulsiva dell'accumulo di carica.

Questo fenomeno causa uno shift posizionale della sonda elettronica e una distorsione nell'immagine.

Nel caso ci si trovi in una situazione di accumulo di carica ci sono delle soluzioni che permettono di risolvere questo problema.

Una di queste soluzioni è la metallizzazione, un processo con il quale il campione non conduttivo viene inserito in un metallizzatore, una macchina che ricopre il campione tramite deposizione di un sottile strato di materiale conduttivo come ad esempio carbonio cromo oro ecc. In una camera in basso vuoto viene immesso dell'argon. Gli ioni positivi di un metallo vengono prodotti tramite scarica e si depositano sul campione. (Figura 3.10)



Figura 3.10. Metallizzatore

Un'altra soluzione per evitare fenomeni di accumulo di carica, è lavorare sui parametri di funzionamento del microscopio, abbassando la tensione di

accelerazione; in questo modo si riduce la quantità di elettroni che interagiscono con il campione, rendendo possibile l'acquisizione dell'immagine.

Un'ulteriore cosa che si può fare a monte, oltre la metallizzazione, è effettuare un montaggio appropriato del campione. E' possibile utilizzare resine conduttive nel caso di campioni da inglobare. Al posto di utilizzare adesivi si usano colle conduttive, formando delle tracce che vanno dalla superficie del campione allo stub.

In alternativa si può aumentare la velocità di scansione, unica strada disponibile in alcuni casi, per riuscire a ottenere un'immagine più o meno nitida o in alternativa utilizzare gli elettroni retrodiffusi.

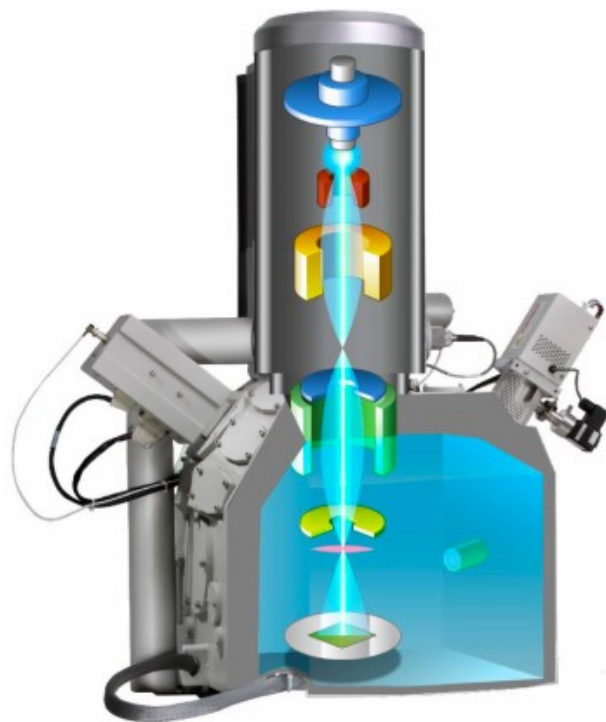


Figura3.11. Schema microscopio SEM

In Figura 3.11 è riportato lo schema di un SEM con il fascio di elettroni generato e i vari detector.



Fondamentale è selezionare il campione e chiedersi cosa si vuole osservare, se la sua superficie o la sua microstruttura interna.

In tutti i casi i campioni devono essere tagliati per riuscire a farli entrare nella camera del SEM (tipicamente  $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}^3$ ). Il campione deve essere inoltre pulito perché potrebbero esserci residui di olio o taglio relativi a precedenti lavorazioni.

Può essere pulito immergendolo in una vaschetta ad ultrasuoni, o banalmente utilizzando dell'alcool.

Per mettere in risalto la microstruttura dei metalli è necessario utilizzare procedure quali inglobatura assottigliamento meccanico ed attacco chimico.

### **3.4 SPETTROSCOPIA A DISPERSIONE DI ENERGIA (EDS)**

La spettroscopia a dispersione di energia è una tecnica analitica utilizzata nel microscopio SEM. Prima di entrare nell'argomento è necessario fare una piccola parentesi sulla struttura atomica. I nuclei degli atomi sono composti da protoni che portano una carica positiva concentrata e neutroni che non portano carica.

Gli elettroni portano carica negativa e sono posizionati attorno al nucleo in orbite situate a una distanza specifica. Queste orbite sono raggruppate in "shell" ciascuna avente specifica energia definita dal numero quantico principale  $n$ . Man mano che ci si allontana dal nucleo il livello di energia aumenta. In condizioni normali il numero di elettroni è uguale al numero di protoni, di fatto non ha nessuna carica.

Questa parentesi è importante perché la radiazione X è emessa dal campione quando interagisce con un fascio di elettroni e lo spettro della radiazione si divide in discreta e continua. La radiazione continua è generata da una perdita di energia. Il fascio di elettroni subisce una decelerazione a causa dell'interazione con il campo di Coulomb. La perdita di energia viene emessa sotto forma di fotone secondo la relazione (Equazione 5)

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad (5)$$

Dove:

$h$  =costante di Plank

$\nu$ = frequenza della radiazione elettromagnetica.

Questa radiazione può assumere qualsiasi valore di energia, da 0 fino a quella originale, formando uno spettro elettromagnetico continuo.

Graficamente abbiamo sulle ordinate l'intensità e sulle ascisse l'energia espressa in keV, e si notano dei picchi ben definiti e successivamente una gobba. (Figura 3.12)

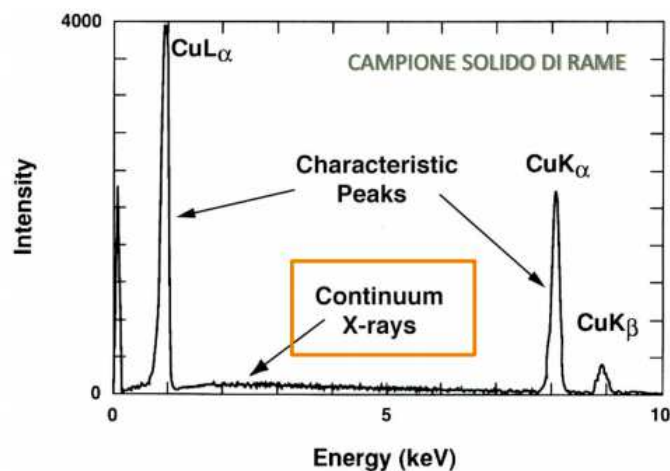


Figura 3.12 Spettro di emissione radiazione discreta e continua ( campione di rame)

Questa gobba è la radiazione continua, o di frenamento, che va a interessare diversi livelli energetici e è esattamente il fondo nello spettro EDS. E' importante perché dallo spettro di fondo emergono i picchi caratteristici degli elementi.

Questi, sono legati alla radiazione discreta. Ciò porta con sé informazioni composizionali. Le energie delle radiazioni elettromagnetiche emesse per ciascuna specie atomica sono caratteristiche dell'elemento nel campione analizzato. I livelli

energetici di ciascun elemento sono tabellati e vi sono dei software che a seconda dei picchi identificano quali elementi sono presenti nel nostro campione.

Ciò che lega questi raggi caratteristici a ciascun elemento è la legge di Moseley che permette di definire quale è la relazione fra delle costanti che variano a seconda dei raggi X, il numero atomico e l'energia delle transizioni elettroniche. (Equazione 6)

$$E = A(Z - C)^2 \quad (6)$$

Dove:

**Z** = numero atomico

**A,C** = costanti che variano con le serie di raggi X

Si nota come fra numero atomico e energia vi è diretta proporzionalità, di conseguenza vi è possibilità di distinguere i singoli elementi. Questa legge rappresenta la base dell'analisi qualitativa tramite microanalisi.

Va detto però che le condizioni sperimentali influenzano le intensità dei picchi, ma non quelle relative della serie K,L,M..

Importante per l'analisi quantitativa è definire il volume di campionamento. Esso dipende da 3 fattori:

- Dall'energia del fascio primario: infatti maggiore sarà la tensione di accelerazione maggiore sarà il volume di penetrazione dei raggi x
- Dalla densità del materiale campionato: più il materiale è ad alta densità e minore è il volume di campionamento
- Dall'energia delle radiazioni emessa: man mano che l'elettrone penetra nel campione perde la sua energia sino ad arrivare a valori inferiori a quelli della radiazione da emettere

E' possibile puntare il fascio elettronico in un punto specifico del campione o in una piccola regione. In particolare, il BSE aiuta a individuare aree aventi diversa composizione chimica.

La composizione chimica può essere mappata, e ogni spot dell'analisi puntuale diventa un pixel nella mappa composizionale. In questa modalità il detector è usato come gli altri detector, in particolare traduce il numero di conteggi che giungono all'interno del canale selezionato. Quello che si chiede al sistema è vedere se un determinato elemento è presente nel campione, analizzando lo spettro di energia, selezionando una finestra di energia attorno a quell'elemento e mi dice quanta energia arriva in ciascun punto del campione. Ciò significa che nell'ipotesi in cui si commetta un errore, il sistema dirà che l'elemento considerato è presente ovunque nel campione. . In figura 3.13 e 3.14 sono mostrate immagini del sistema software EDS utilizzato e di una area tipica da cui è stato acquisito il segnale durante il presente lavoro di tirocinio e tesi.

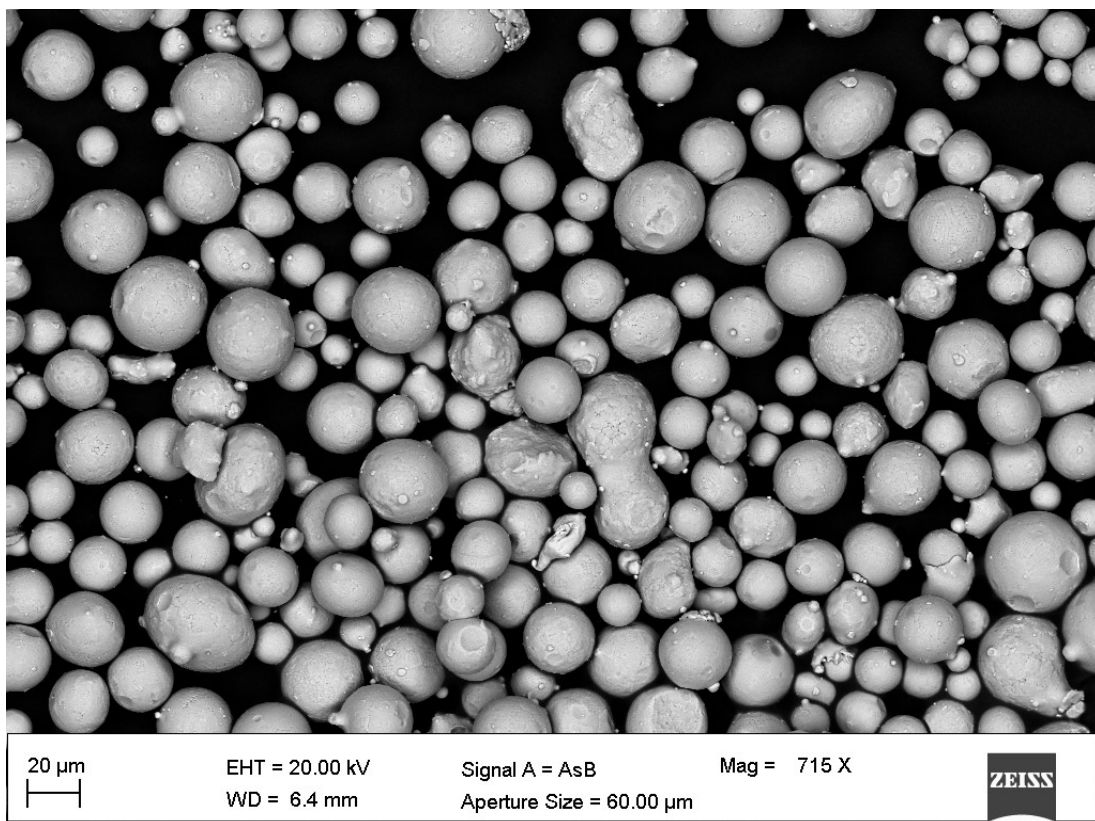


Figura 3.13. Micrografia che mostra un'area del campione su cui è stata fatta l'analisi EDS.

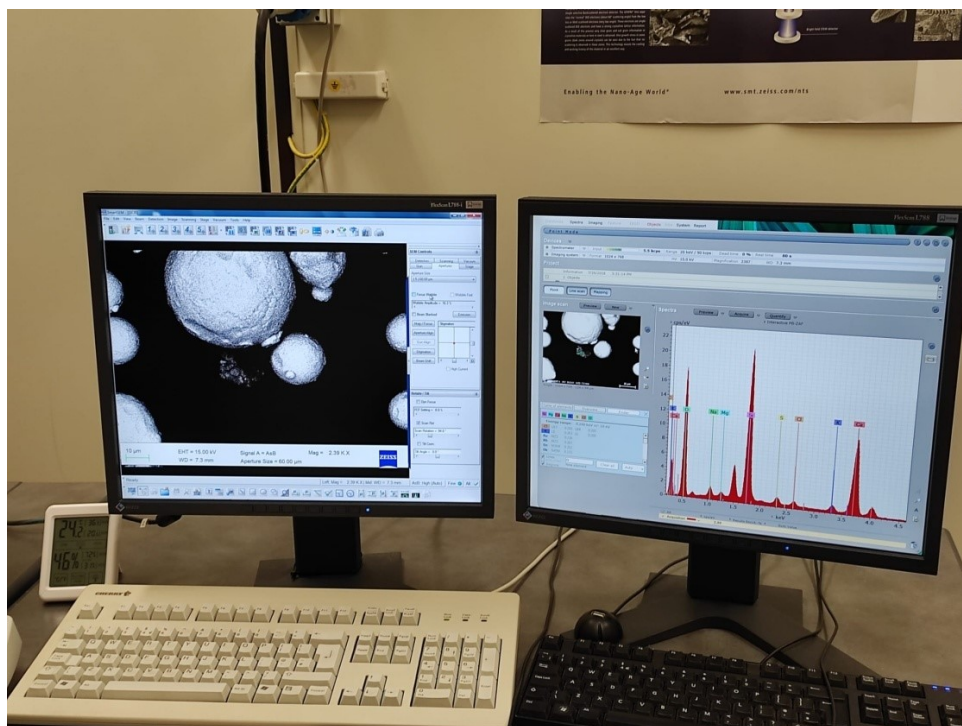


Figura 19. Il sistema software di analisi EDS utilizzato

## CAPITOLO 4

### RISULTATI

L'obiettivo di questa tesi è definire se vi sono differenze sostanziali fra i campioni analizzati e capire quale fra i due fornitori è il migliore, , e quale sia l'effetto del riuso di un lotto di polvere, a fronte dell'interazione con il laser durante il processo additivo di LPBF.

I campioni analizzati sono i seguenti:

- Fornitore A vergine**: polvere campionata dal lotto spedito dal fornitore A;
- Fornitore A 3 Job**: polvere campionata dalla macchina di stampa 3D LPBF, dopo 3 processi di stampa.
- Fornitore B vergine**: polvere vergine campionata direttamente dal lotto spedito dal fornitore B.

Prima di tutto attraverso l'analisi di immagine tramite il software Imagej si sono calcolati i diametri delle singole particelle assumendo tutte di forma circolare per convenzione.

Il software, dopo alcuni semplici passaggi ha permesso di calcolare l'area di ciascuna particella all'interno della micrografia, dopo un opportuno ridimensionamento della scala.

A quel punto attraverso l'ausilio del software Excel si sono calcolati per ciascuna particella, il suo diametro minimo, il diametro massimo, il raggio, la media dei diametri, e la sua deviazione standard.

Si sono poi calcolati 3 percentili, in particolare D10, D50 e D90, fondamentali per riuscire a calcolare e capire il minimo valore sotto al quale ricade una data percentuale degli elementi che si sta osservando.

Chiaramente il processo è stato ripetuto per tutti e 3 i campioni, per un totale di 15 micrografie.

Dai primi risultati ottenuti, si notano dei diametri decisamente grandi per il fornitore A 3 job, indice dei processi di lavorazione già effettuati su questa polvere, arrivando a diametri massimi di quasi 100 µm.

Una volta effettuato lo stesso processo su tutte le micrografie si sono raggruppati in un unico file Excel i valori chiave per definire la soluzione al quesito.

Si sono inserite per ciascuna micrografia i relativi valori di diametro medio deviazione standard, i 3 percentili e i diametri massimi e minimi. (Tabelle 4.1.)

**Tabelle 4.1. Confronto valori statistici ottenuti dal primo round di analisi dati**

FORNITORE A 3 JOB		PERCENTILE				DIAMETRO	
MICROGRAFIA	DIAMETRO MEDIO	DEV STANDARD	D10	D50	D90	MIN	MAX
1	20,08	10,69	3,35	21,03	31,97	0,61	65
2	18,35	10,38	3,04	19,34	30,14	0,61	80,97
3	21,42	11,17	4,88	21,18	35,57	1,14	57,95
4	16,91	10,38	3,38	12,89	28,04	0,87	99,81
5	14,93	9,89	2,14	15,55	26,99	0,61	74,43

FORNITORE A VERGINE		PERCENTILE				DIAMETRO	
MICROGRAFIA	DIAMETRO MEDIO	DEV STANDARD	D10	D50	D90	MIN	MAX
1	22,45	11,30	5,30	23,43	35,02	0,68	56,40
2	22,52	9,89	10,61	22,18	34,20	0,70	50,47
3	18,92	7,04	11,60	18,70	26,67	0,64	39,84

4	17,76	6,76	10,25	17,66	25,56	0,62	38,96
5	15,51	5,78	7,02	16,06	22,14	0,64	33,17

FORNITORE B			PERCENTILE			DIAMETRO	
MICROGRAFIA	DIAMETRO MEDIO	DEV STANDARD	D10	D50	D90	MIN	MAX
1	19,93	10,31	5,81	20,53	33,18	0,64	66,62
2	15,98	6,91	8,11	15,40	24,83	0,66	37,25
3	13,54	6,50	5,10	13,17	22,05	0,62	35,16
4	16,67	4,57	4,20	16,82	27,03	0,64	32,82
5	16,75	7,28	6,14	17,23	24,92	0,64	43,91

È interessante notare dai risultati nelle Tabelle 4.1 come i valori delle deviazioni standard associati ai diametri medi, siano estremamente elevate. Questo testimonia una forte dispersione delle dimensioni delle particelle, in virtù del fatto che il range granulometrico ottimale per le operazioni di fusine a letto di polvere con laser, sia molto ampio (tra i 10 e i 45 micron circa). Questo ha portato, nella seconda parte di analisi dei dati, ad escludere i valori medi dal round id calcolo.

Già da una prima impressione si notano dei valori di deviazioni standard e percentili estremamente diversi fra i 3 campioni, gli indici su cui si è arrivati alle conclusioni.

Il fornitore B presenta dei valori di deviazione standard relativamente più bassi rispetto agli altri due campioni.

Il fornitore A 3 job ha dei valori del primo percentile decisamente più bassi rispetto agli altri due, indice di una presenza assai ridotta di particelle di piccole dimensioni e una elevata di particelle di grandi dimensioni.



A questo punto, per avere un quadro più semplice e raggruppato, si sono calcolati media e deviazione standard di ogni singolo percentile per ciascun campione. (Tabelle 4.2)

**Tabelle 4.2. Confronto valori statistici ottenuti dal secondo round di analisi dati, con attenzione ai valori dei percentili.**

**FORNITORE A 3 JOB**

MEDIA			DEVIAZIONE STANDARD		
D10	D50	D90	D10	D50	D90
3,36	18,08	30,54	0,99	2,50	3,40

**FORNITORE A VERGINE**

MEDIA			DEVIAZIONE STANDARD		
D10	D50	D90	D10	D50	D90
8,96	19,61	28,72	2,33	3,09	5,64

**FORNITORE B VERGINE**

MEDIA			DEVIAZIONE STANDARD		
D10	D50	D90	D10	D50	D90
5,87	16,63	26,04	1,45	2,69	4,17

Fatto ciò, l'ultimo step su cui si è lavorato è stato quello di calcolare percentili, deviazioni standard e medie, considerando tutti i diametri di ciascuna micrografia per ogni campione.

Ciò è servito per confrontare i dati ottenuti dai precedenti calcoli, analizzando singolarmente le micrografie, rispetto a un'unica grande micrografia. (Tabelle 4.3.)

**Tabelle 4.3. Risultati ottenuti considerando tutte le particelle di tutte le micrografie per ciascuna condizione sperimentale.**

**FORNITORE A 3 JOB**

PERCENTILE			DEV ST	MEDIA
D10	D50	D90		
2,88	18,17	30,03	10,62	17,86

**FORNITORE A VERGINE**

PERCENTILE			DEV ST	MEDIA
D10	D50	D90		
8,65	18,46	30,99	8,68	19,15

**FORNITORE B VERGINE**

PERCENTILE			DEV ST	MEDIA
D10	D50	D90		
5,43	16,31	27,03	8,16	16,54

Qui sotto nelle Tabelle 4.4 si sono analizzate le composizioni chimiche attraverso la tecnologia EDS, utile per definire i campioni che si sono analizzati. I dati riportati sono stati ottenuti da analisi quantitative effettuate in cinque zone per ciascun campione analizzato (corrispondenti alle zone in cui sono state catturate le

micrografie per l'analisi granulometrica). Nelle Tabelle 4.4 sono riportati tutti i dati acquisiti ed i relativi valori medi e deviazioni standard.

**Tabelle 4.4 Analisi chimica EDS**

PESO %	FORNITORE A 3 JOB					DEV STANDARD	MEDIA
ELEMENTO	1	2	3	4	5		
Ferro	66,23	65,64	66,33	66,11	66	0,26	66,02
Nickel	11,89	11,86	11,92	12,02	11,78	0,08	11,89
Cromo	18,04	18,58	12,02	18,04	18,42	0,26	18,22
Alluminio	0	0	0	0	0	0	0
Silicio	0,56	0,57	0,4	0,62	0,56	0,08	0,54
Titanio	0,04	0	0	0	0	0,01	0,008
Molibdeno	1,42	1,17	0,66	1,18	1,28	0,28	1,14
Rame	0	0,13	0,32	0,1	0	0,13	0,11
Manganese	1,44	1,61	1,52	1,45	1,56	0,07	1,51
Fosforo	0	0	0	0	0	0	0
Zolfo	0,39	0,44	0,84	0,48	0,4	0,18	0,51

PESO %	FORNITORE A VERGINE					DEV STANDARD	MEDIA
ELEMENTO	1	2	3	4	5		
Ferro	65,93	65,78	65,99	65,92	65,84	0,08	65,89
Nickel	11,77	12,18	11,78	11,83	12,02	0,17	11,91
Cromo	18,13	17,79	18,18	17,87	17,92	0,16	17,97
Alluminio	0	0	0	0	0	0	0
Silicio	0,48	0,43	0,38	0,35	0,4	0,04	0,40
Titanio	0	0	0	0	0	0	0
Molibdeno	1,15	0,94	0,48	0,68	0,81	0,25	0,81

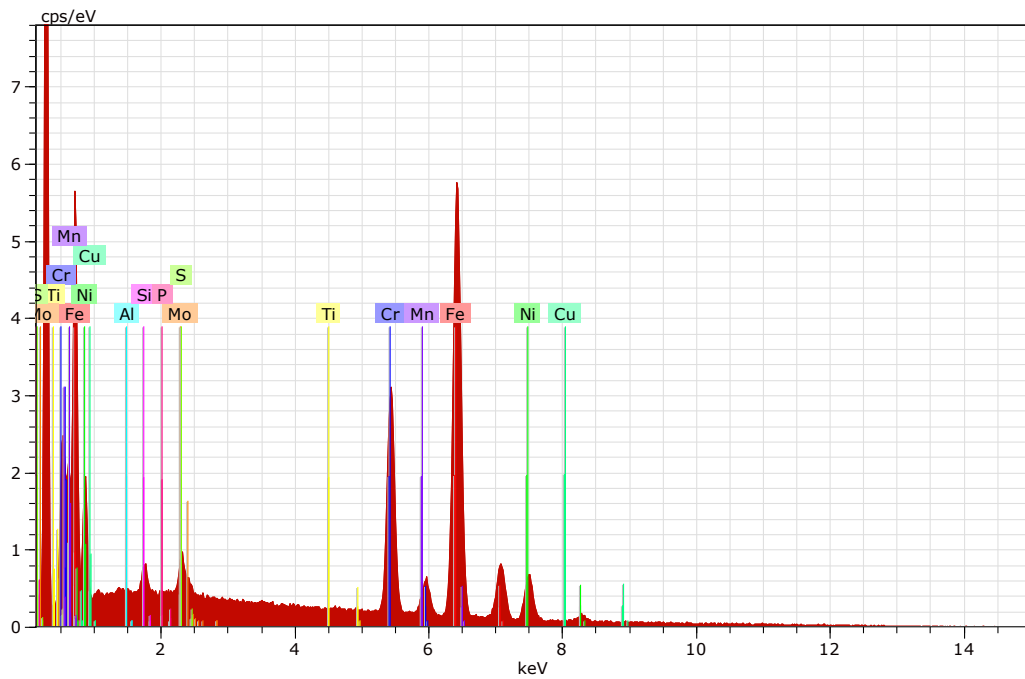
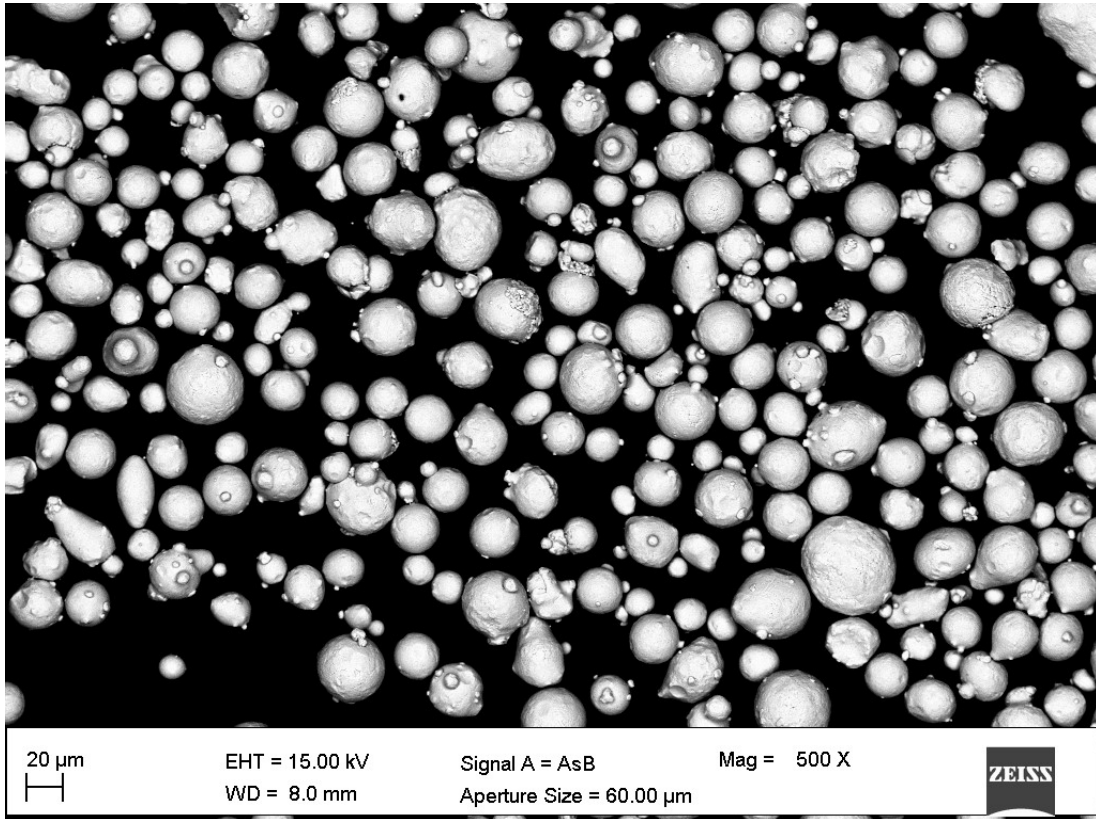
Rame	0,2	0,42	0,41	0,57	0,41	0,13	0,40
Manganese	1,63	1,47	1,56	1,63	1,53	0,06	1,56
Fosforo	0	0	0	0	0	0	0
Zolfo	0,7	0,98	1,21	1,15	1,07	0,19	1,02

PESO %	FORNITORE B VERGINE					DEV STANDARD	MEDIA
ELEMENTO	1	2	3	4	5		
Ferro	67,06	68,18	67,72	67,65	67,15	0,45	67,55
Nickel	10,12	10,47	10,38	10,23	10,48	0,15	10,33
Cromo	17,77	16,91	17,11	17,6	17,51	0,35	17,38
Alluminio	0	0	0	0	0	0	0
Silicio	0,65	0,35	0,35	0,46	0,49	0,12	0,46
Titanio	0	0	0	0	0	0	0
Molibdeno	1,68	0,35	0,82	0,99	1,36	0,50	1,04
Rame	0	0,28	0,32	0,19	0,1	0,13	0,178
Manganese	2,44	2,47	2,5	2,24	2,46	0,10	2,42
Fosforo	0	0	0	0	0	0	0
Zolfo	0,28	0,98	0,8	0,64	0,45	0,27	0,63

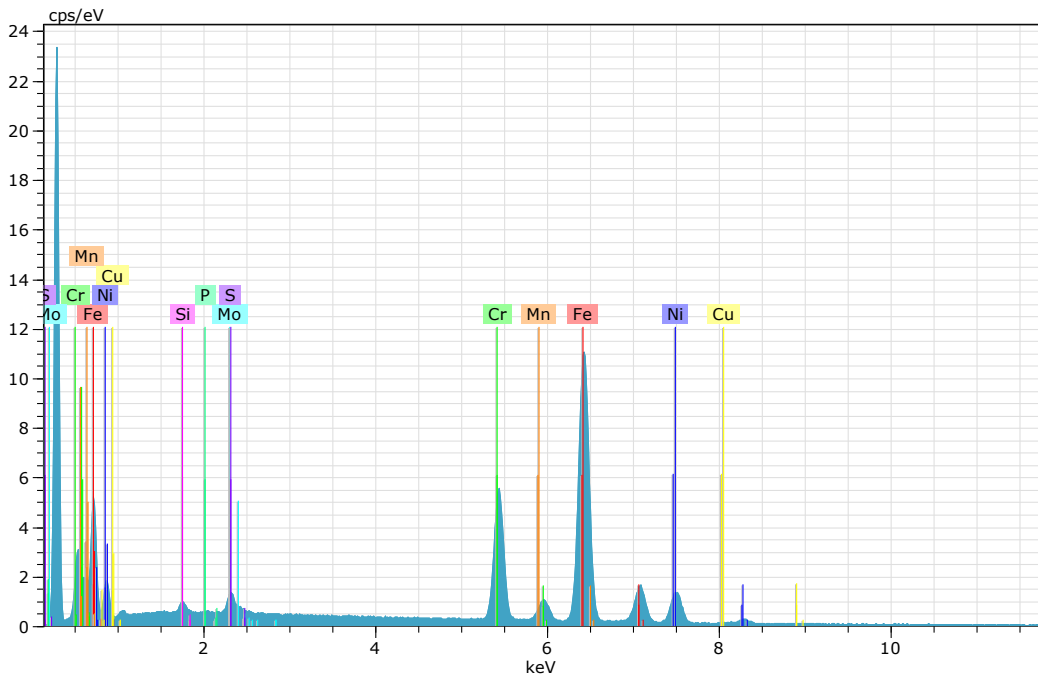
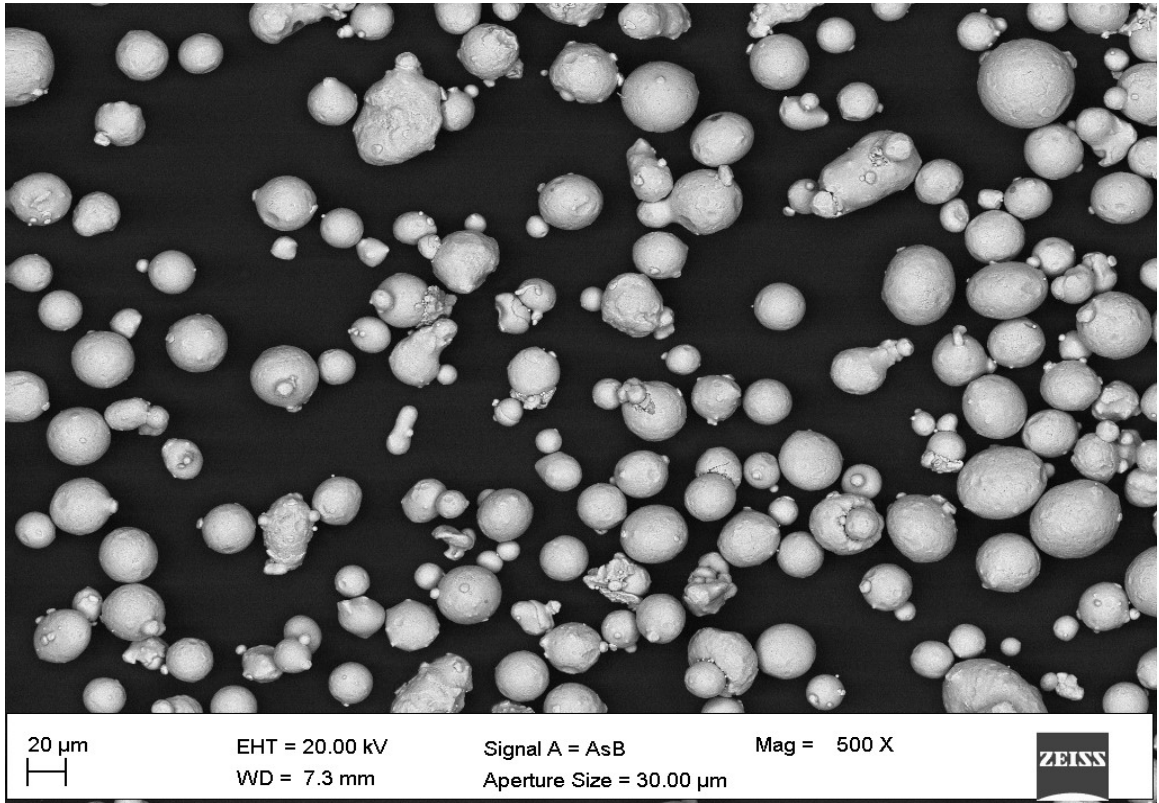
Qui di seguito è possibile vedere 3 micrografie, una per ciascun campione, catturate nella fase iniziale del nostro lavoro attraverso il software Imagej, che successivamente sono state lavorate per trovare i relativi diametri.

Subito sotto, dopo ciascuna micrografia, attraverso l'uso del segnale BSE, si è potuto puntare il fascio elettronico in un punto specifico di una piccola regione, per trovare all'interno del campione aree aventi diversa composizione chimica, utile soprattutto in fase di ricerca di eventuali contaminazioni.

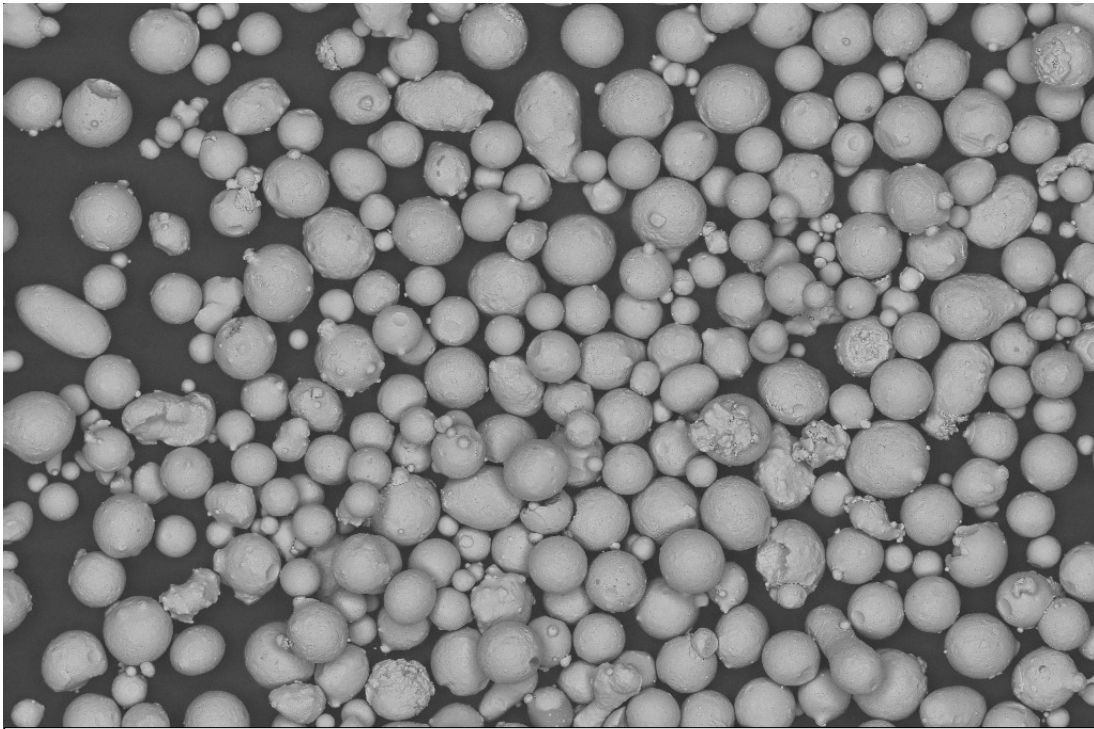
FORNITORE A 3 JOB



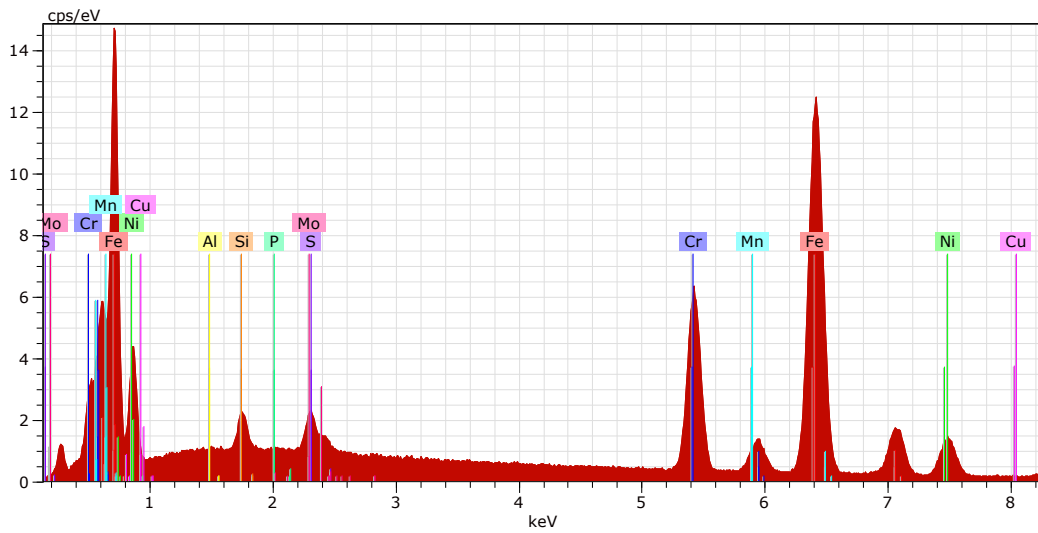

# FORNITORE A VERGINE



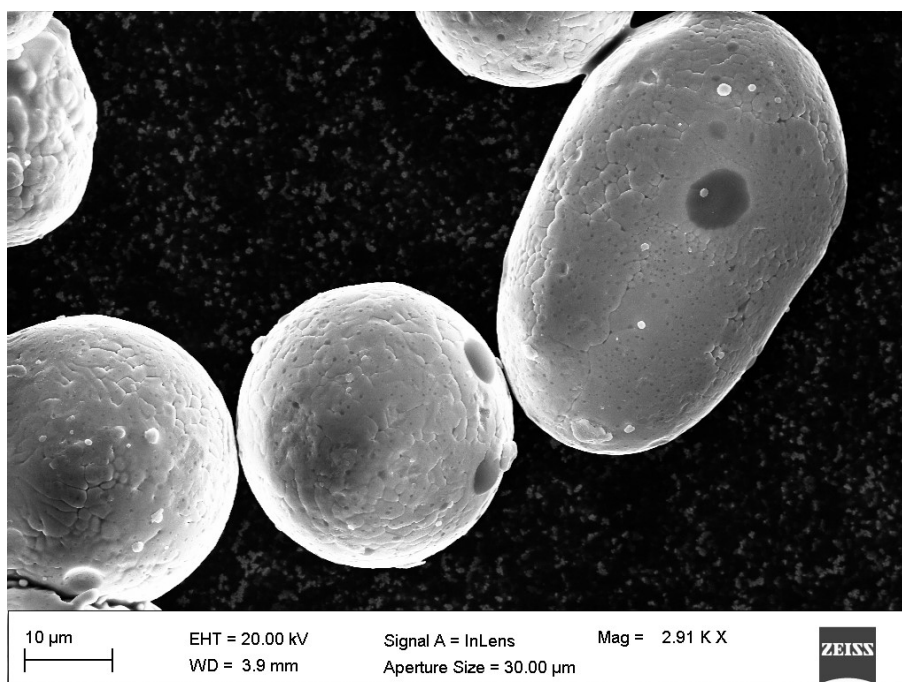
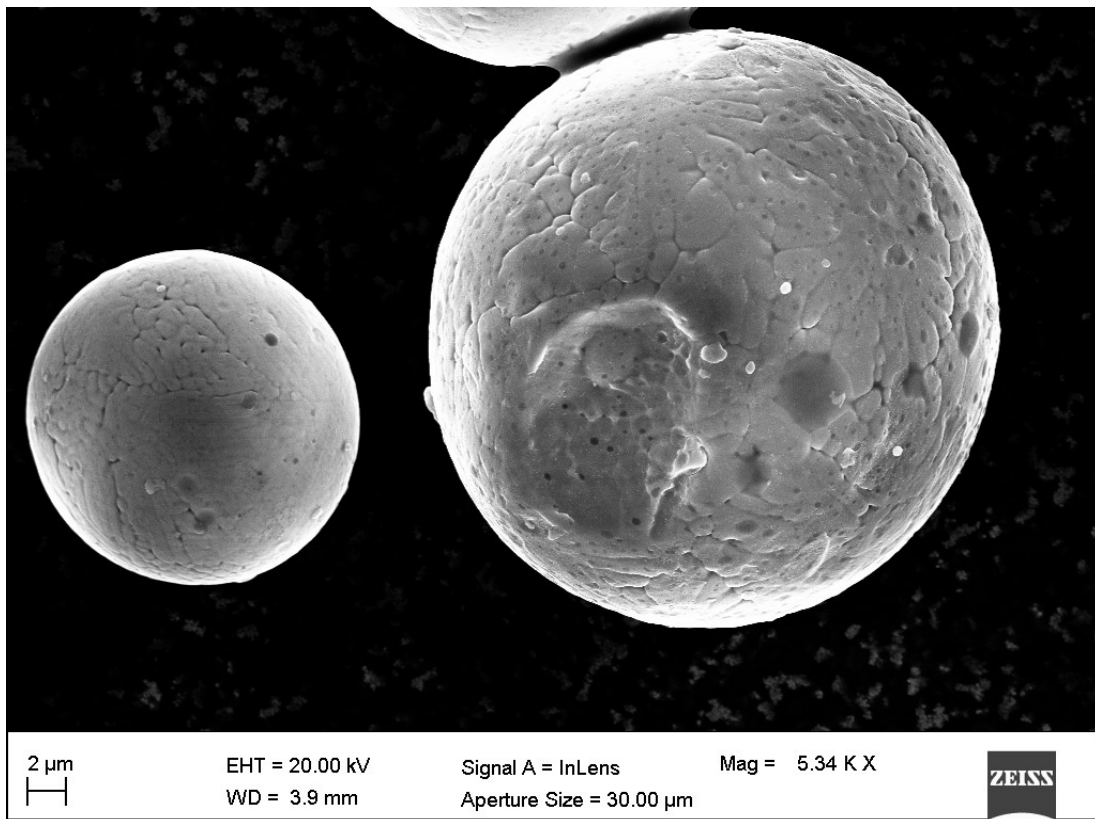
# FORNITORE B VERGINE



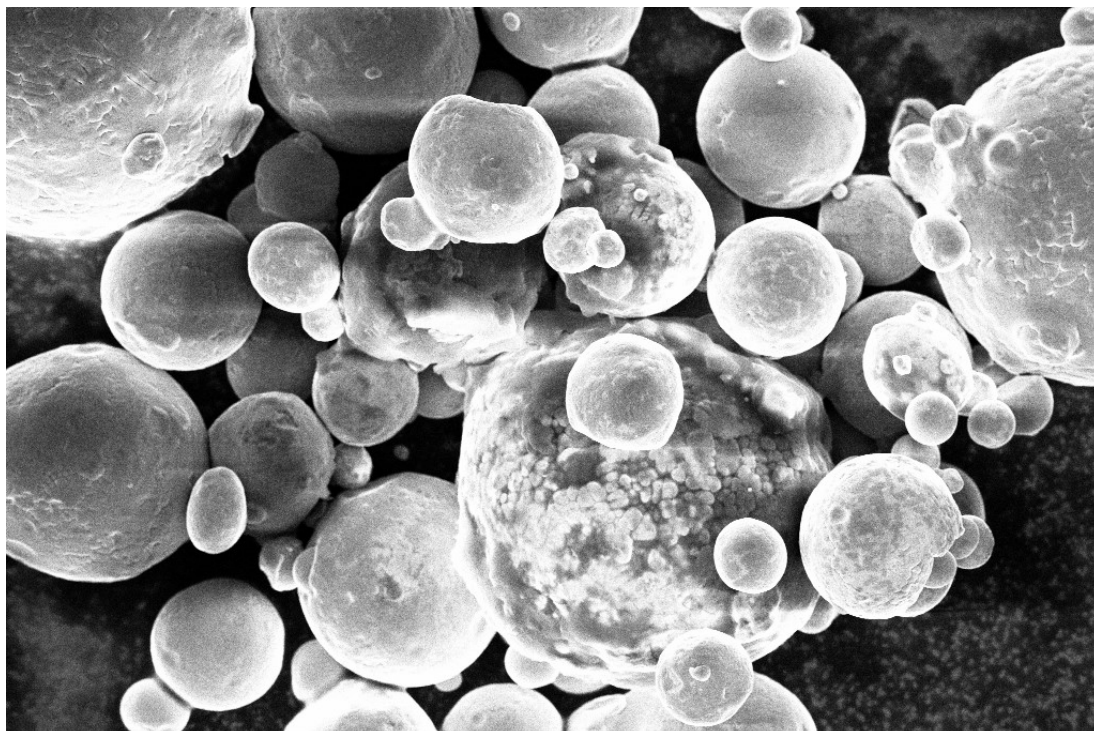
20  $\mu$ m      EHT = 15.00 kV      Signal A = AsB      Mag = 500 X  
WD = 8.0 mm      Aperture Size = 60.00  $\mu$ m



Di seguito alcune suggestive immagini del campione Fornitore A 3 job catturate durante le osservazioni al microscopio elettronico a scansione





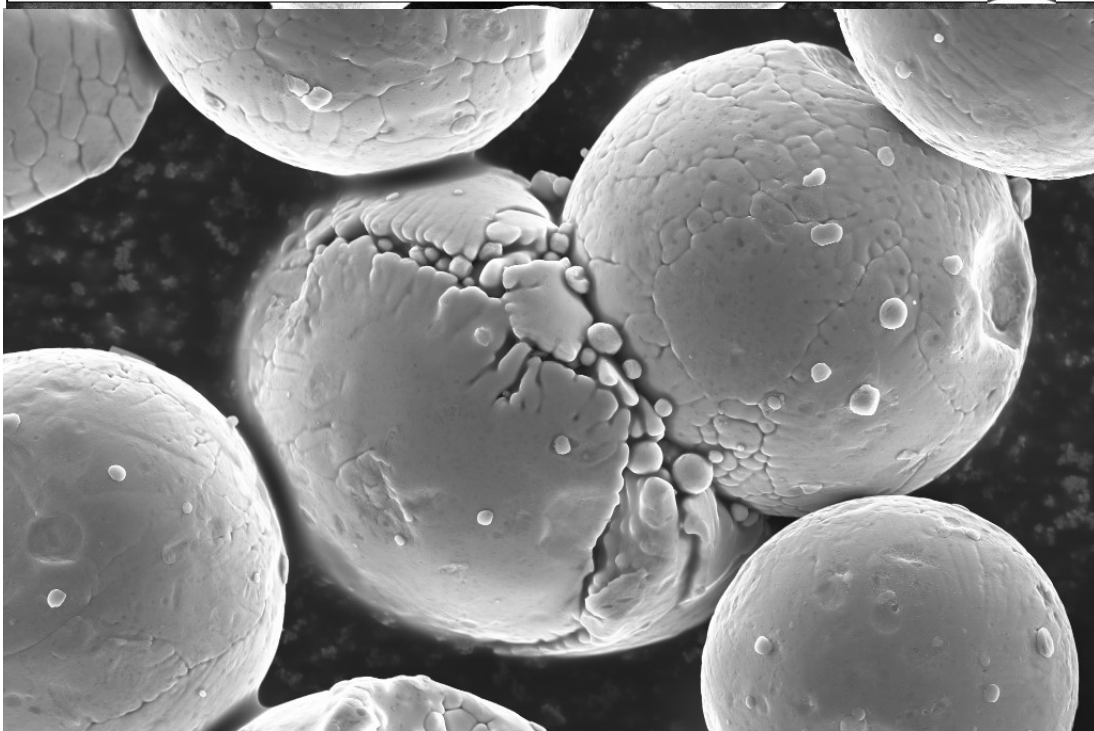


10  $\mu$ m  
|-----|

EHT = 15.00 kV  
WD = 3.0 mm

Signal A = InLens  
Aperture Size = 20.00  $\mu$ m

Mag = 2.19 K X



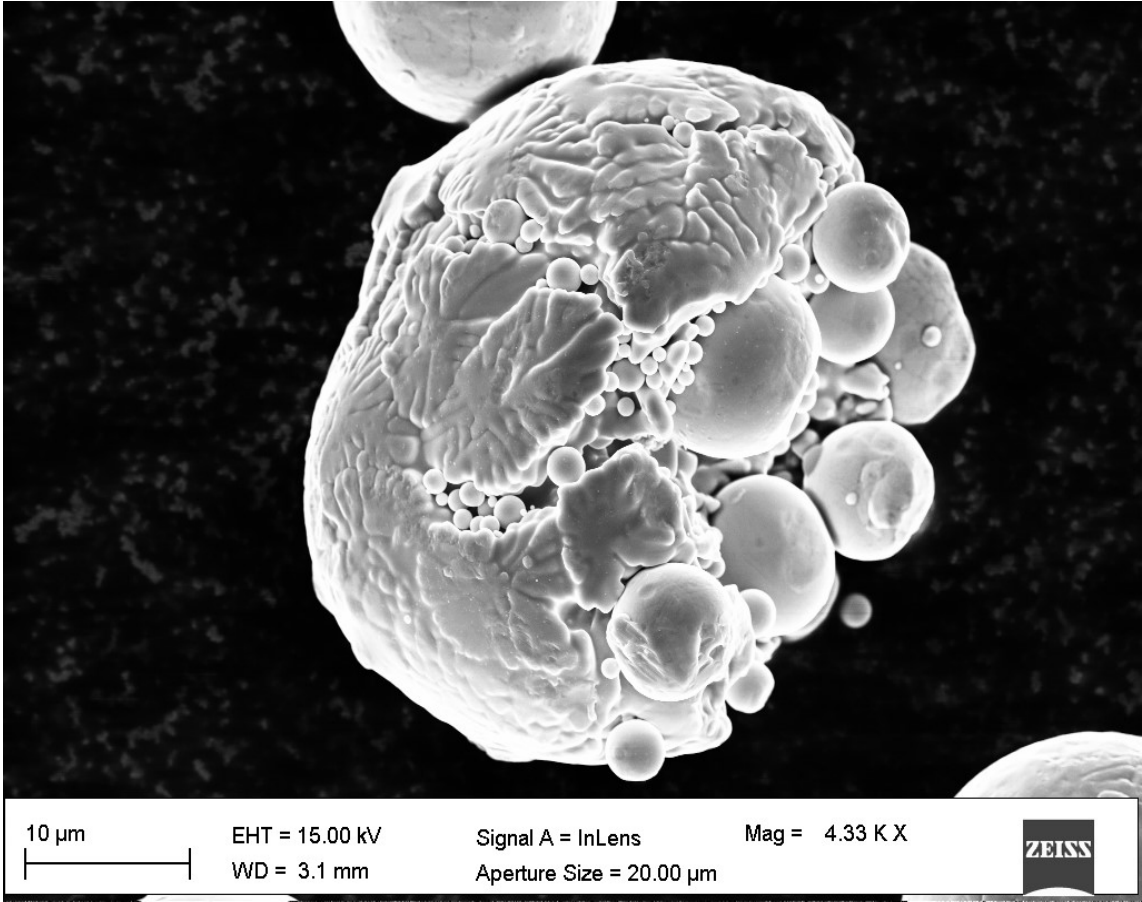
2  $\mu$ m  
|-----|

EHT = 15.00 kV  
WD = 3.1 mm

Signal A = InLens  
Aperture Size = 30.00  $\mu$ m

Mag = 5.76 K X





## CONCLUSIONI

L'obiettivo di questo lavoro di tesi e tirocinio è stato analizzare e capire se vi sono differenze a livello granulometrico e composizionale tra campioni di una stessa lega di acciaio inossidabile 316L, nelle condizioni "come prodotta" e a valle di processi di fusione a letto di polvere laser. I campioni di polvere sono stati presi da diversi fornitori sul mercato e di conseguenza i campioni sono stati etichettati come: fornitore A, vergine e con 3 job (ovvero riutilizzato in tre processi consecutivi di fusione a letto di polvere con laser), e fornitore B, vergine.

Una volta calcolati si è arrivati a un quadro generale e abbastanza completo del nostro lavoro.

Analizzando i dati delle ultime tabelle si arriva a dire che il Fornitore B sembra avere aspetti più interessanti rispetto al fornitore A.

Affermazione a cui si arriva in parte già nella tabella 1, poi confermate dai risultati della tabella 3 riassuntiva.

Il fornitore B, infatti, è quello che ha una media dei diametri inferiori, pur avendo il primo percentile in particolare, di un valore più basso rispetto al fornitore A, indice di una prevalenza di particelle di piccole dimensioni.

La deviazione standard ottenuta è più bassa (come anche nella tabella 2), il che implica una bassa variabilità dei diametri calcolati, e per tanto una maggiore uniformità delle dimensioni delle particelle del nostro campione.

In termini di effetti granulometrici legati al riutilizzo del lotto di polvere, dalla Tabella 4.3 è possibile vedere come il valori D10 del campione Fornitore A 3 job sia più basso rispetto agli altri, a dimostrazione del fatto che, durante il processo additivo, sia stato generato un elevato numero di particelle molto piccole (spatter, o schizzi), aventi dimensioni ben al di sotto di quelle minime classiche dei lotti di polvere utilizzati in processi LPBF.

Confrontando l'analisi chimica dei campioni, il fornitore B sembra aver minor presenza di contaminazioni, con valori di molibdeno e manganese più alti rispetto al fornitore A, e una percentuale di zolfo e rame minore.

Inoltre il riutilizzo della polvere nel caso del fornitore A, non comporta variazioni nella composizione chimica. Ciò significa che dopo 3 job le caratteristiche chimiche dell'acciaio 316L del fornitore A sono ancora nelle specifiche e quindi questo lotto di polvere può ulteriormente essere utilizzato in processi LPBF.

## SITOGRAFIA

<https://www.objectsmag.it/storia-completa-della-stampa-3d/>

[https://it.wikipedia.org/wiki/Prototipazione\\_rapida#:~:text=Per%20quanto%20premesse%20sono%20stati,in%20RP\)%20o%20prototipazione%20rapida.](https://it.wikipedia.org/wiki/Prototipazione_rapida#:~:text=Per%20quanto%20premesse%20sono%20stati,in%20RP)%20o%20prototipazione%20rapida.)

<https://www.3dz.it/produzione-additiva-o-sottrattiva/>

<https://www.protiq.com/it/stampa-3d/processi/binder-jetting/#:~:text=Il%20Binder%20Jetting%20%C3%A8%20un,polvere%20sulla%20piattaforma%20di%20costruzione.&text=Il%20processo%20si%20ripete%20fino,ultimo%20strato%20del%20modello%203D.>

<https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/powder-bed-fusion>

<https://www.replicatore.it/technologies/inkjet-polvere-e-binder/>

<https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/directed-energy-deposition>

<https://www.mechanicatech.com/NTMachining/ebm.html>

[https://www.researchgate.net/figure/The-laser-powder-bed-fusion-system-Direct-Metal-Laser-Sintering-by-EOS-GmbH\\_fig1\\_315441121](https://www.researchgate.net/figure/The-laser-powder-bed-fusion-system-Direct-Metal-Laser-Sintering-by-EOS-GmbH_fig1_315441121)

<https://www.microbiologiaitalia.it/microscopia/il-microscopio-elettronico/>

[https://www.google.com/search?q=microscopio+ottico+struttura&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwiliuepnpnuAhWEzqQKHXpxAjcQ\\_AUoAXoECA4QAw&biw=765&bih=687#imgrc=WaMQgSf24N-PCM](https://www.google.com/search?q=microscopio+ottico+struttura&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwiliuepnpnuAhWEzqQKHXpxAjcQ_AUoAXoECA4QAw&biw=765&bih=687#imgrc=WaMQgSf24N-PCM)

<https://www.alfatest.it/approfondimenti/soluzioni-la-caratterizzazione-delle-polveri-metalliche#:~:text=La%20metallurgia%20delle%20polveri%20metalliche,e%20la%20sua%20successiva%20sinterizzazione.&text=Pressatura%20e%20sinterizzazione,Pressatura%20isostatica%20a%20caldo%2Ffreddo>

<https://www.ilprogettistaindustriale.it/come-vengono-prodotte-e-da-chi-le-polveri-metalliche-per-la-stampa-3d/>

<https://www.siad.com/it/industrie/additive-manufacturing/atomizzazione-a-gas-dei-materiali>

[https://www.topcast.it/it/prodotti/atomizzatori/tma-g-atomizzazione-a-gas/tma-g-impianti-atomizzazione-polveri-a-gas\\_19.html](https://www.topcast.it/it/prodotti/atomizzatori/tma-g-atomizzazione-a-gas/tma-g-impianti-atomizzazione-polveri-a-gas_19.html)

[https://www.topcast.it/it/prodotti/atomizzatori/tma-w-atomizzazione-ad-acqua/tma-w-impianti-atomizzazione-polveri-ad-acqua\\_22.html](https://www.topcast.it/it/prodotti/atomizzatori/tma-w-atomizzazione-ad-acqua/tma-w-impianti-atomizzazione-polveri-ad-acqua_22.html)

<https://www.microscopiaelettronicaadabanco.it/come-funziona-il-sem#:~:text=In%20questo%20tipo%20di%20microscopio,colonna%20dalla%20sorgente%20di%20elettroni.&text=Gli%20elettroni%20vengono%20quindi%20accelerati,un%20anodo%20a%20carica%20positiva.>

<https://www.alfatest.it/approfondimenti/soluzioni-la-caratterizzazione-delle-polveri-metalliche>

<https://www.microscopiaelettronicaadabanco.it/additive-manufacturing-lutilizzo-dellanalisi-sem-migliorarne-i-processi>

[http://www.ravaniacciai.it/aisi\\_316l/listtables\\_it\\_101.aspx#:~:text=Acciaio%20austenitico%3A%20AISI%20316L&text=Con%20una%20percentuale%20del%202,%2F3%20\(Aisi%20316L\).](http://www.ravaniacciai.it/aisi_316l/listtables_it_101.aspx#:~:text=Acciaio%20austenitico%3A%20AISI%20316L&text=Con%20una%20percentuale%20del%202,%2F3%20(Aisi%20316L).)

<https://www.langleyalloys.com/it/products/lineari-316o/>

## **BIBLIOGRAFIA**

- Dispense del corso di Metallurgia A-L a.a. 2019/2020
- Dispense del corso di Tecnologia Meccanica a.a. 2019/2020
- Dispense del corso di Metodologie Metallografiche a.a. 2019/2020
- <https://webthesis.biblio.polito.it/8655/1/tesi.pdf>
- <https://webthesis.biblio.polito.it/12222/1/tesi.pdf>
- <https://webthesis.biblio.polito.it/8693/1/tesi.pdf>

## RINGRAZIAMENTI

Per concludere, vorrei poter dedicare un momento a ringraziare tutte le persone che in questi 3 anni e mezzo mi sono state vicine e mi hanno accompagnato verso questo grande traguardo.

In primis vorrei ringraziare la professoressa Eleonora Santecchia, nonché mia relatrice di tesi, per la pazienza e il tempo che mi ha dedicato, ma soprattutto per la grande passione che mi ha trasmesso riguardo questa branca dell'ingegneria e che con ogni probabilità riguarderà il mio proseguo degli studi.

Vorrei poi ringraziare la mia famiglia, perché in questo percorso mi avete sempre sostenuto, appoggiando sempre ogni mia scelta, seppur in alcuni casi sbagliata, ma dandomi sempre la possibilità di scegliere ciò che ritenevo corretto. Siete e sarete sempre le mie basi e i miei punti di riferimento. Devo a voi ciò che oggi sono.

Vorrei poi ringraziare te Sara, perché sin dal mio primo esame dato hai ascoltato e affrontato con me tutte le mie paranoie e le mie paure. E in ogni mio singolo momento di difficoltà c'eri, guardandomi e sorridendomi, dandomi quel qualcosa ogni volta, che mi ha permesso sempre di andare avanti e arrivare qui oggi.

Vorrei poi ringraziare i miei compagni di corso , in particolare Samu, Cioxe, Gallo, Gabri, Forco, Bisu, Checco e Alberto; non dimenticherò mai i nostri pomeriggi a "studiare" o le nostre lezioni. Senza voi, miei marinai, non sarei mai riuscito ad attraccare qui, oggi.

Ringrazio anche tutti gli altri compagni di corso. Ognuno di voi ha lasciato dentro di me qualcosa che porterò sempre.

Ringrazio i miei amici di una vita Leo Menga, Giuseppe, Nicola, Spado, Fra Menga, Notti, perché siete dei punti cardine della mia vita.

Ringrazio i miei amici di porto, Marlene, Mercu, Alessandra, Silvia, Andrea e Alice, la mia seconda famiglia, siete per me indispensabili e spero di avervi a fianco per sempre.



Infine ringrazio tutti i miei amici che non ho citato, di Camerano e di Ancona, ciascuno di voi ha contribuito a completare questo pezzetto della mia vita.

Per ultimo ringrazio me stesso, perché ho affrontato le sfide che questa facoltà mi ha presentato, perché nonostante i tanti momenti giù mi sono rimboccato le maniche e mi sono dato da fare; per aver deciso di affrontare l'erasmus che mi ha regalato persone stupende come i miei compañeros de piso che ho nel cuore; perché nonostante tutto posso ritenermi soddisfatto del cammino che ho percorso.