



UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE
FACOLTA' DI INGEGNERIA

Corso di Laurea triennale in Ingegneria Meccanica

Metodi per la valutazione della qualità del letto di polvere in processi di Additive Manufacturing applicati alla lega Ti-6Al-4V

Methods for powder bed quality evaluation in Additive Manufacturing processes applied to the Ti-6Al-4V alloy

Relatore: Chiar.ma

Prof. Eleonora Santecchia

Tesi di Laurea di:

Simone Gallozzi

A.A. 2019 / 2020

Alla mia famiglia,
ai miei amici
e a tutti coloro che mi sono stati vicini
e mi hanno aiutato a raggiungere
questo grande traguardo

INDICE

INTRODUZIONE	5
- CAPITOLO 1. ADDITIVE MANUFACTURING E STAMPA 3D	7
1.1 Nascita e Sviluppo dell'Additive Manufacturing	7
1.2 Additive Manufacturing: Tecniche e polveri usate	9
1.2.1 Binder Jetting	12
1.2.2 Direct Energy Deposition	13
1.2.3 Powder Bed Fusion	15
1.3 Vantaggi e svantaggi dell'Additive Manufacturing	19
- CAPITOLO 2. TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE	22
2.1 Il Microscopio Elettronico a Scansione	22
2.2 Preparazione dei campioni analizzati al SEM	28
2.3 La Spettroscopia a dispersione di energia	32
- CAPITOLO 3. RISULTATI	38
- CONCLUSIONE	51
- SITOGRAFIA	53
- BIBLIOGRAFIA	55
- RINGRAZIAMENTI	56

INTRODUZIONE

L'obiettivo di questa tesi è presentare diversi metodi di valutazione della qualità del letto di polvere in processi di Additive Manufacturing, applicati alla lega Ti-6Al-4V, e verificarne la validità e l'universalità, ovvero la possibilità di applicare questi metodi di analisi anche ad altre leghe metalliche.

Per farlo sono stati analizzati in laboratorio tre diversi campioni della lega Ti-6Al-4V, sotto forma di polvere metallica. I tre campioni analizzati sui quali è stata svolta l'analisi si differenziavano tra loro per la quantità di contaminazione presente in ciascuno di essi, in particolare:

- Polvere metallica di Ti-6Al-4V puro;
- Polvere metallica di Ti-6Al-4V alla quale è stato aggiunto, in polvere, lo 0,5% in peso di Acciaio Maraging;
- Polvere metallica di Ti-6Al-4V con aggiunta, in polvere, dell'1% in peso di Acciaio Maraging.

Partendo da campioni con una percentuale di contaminazione già nota si è in grado di definire la validità dei metodi di valutazione della qualità del letto di polvere e successivamente la loro applicabilità anche ad altre leghe metalliche.

L'analisi che ha portato al raggiungimento dell'obiettivo della tesi comporta una prima fase di preparazione dei tre campioni e di acquisizione delle immagini al Microscopio Elettronico a Scansione (SEM). In seguito si è proceduto con l'analisi della composizione chimica dei tre campioni tramite la tecnica di caratterizzazione EDS (Spettroscopia a Dispersione di Energia), che consente di rilevare i differenti elementi presenti nelle polveri e quantificare la loro presenza nella lega. Successivamente, per quel che concerne la valutazione della qualità del letto di polvere e i metodi per valutarla, si sono analizzati, ovviamente, solo i due campioni contaminati. Utilizzando il software ImageJ e l'analisi EDS, dopo aver acquisito un numero sufficiente di micrografie per ciascuno dei due campioni, si sono ricavati i dati necessari per ricavare gli indici di valutazione propri di ciascun metodo, che quantificano la contaminazione presente nei campioni e di conseguenza portano informazioni sulla qualità del letto di polvere, in questo caso dei campioni di Ti-6Al-4V contaminati.

La tesi si articola in tre capitoli, utili a capire sia il procedimento svolto in laboratorio per analizzare i campioni e ottenere i risultati che hanno consentito di valutare la validità e l'universalità dei metodi di valutazione della qualità del letto di polvere in processi di Additive Manufacturing, sia il contesto nel quale ci si trova e cosa realmente sia l'Additive Manufacturing.

Il primo capitolo tratta proprio dell'Additive Manufacturing, spiegando in primo luogo l'evoluzione di questa nuova tecnologia costruttiva, dalla nascita fino al giorno d'oggi, per poi proseguire con una

trattazione sui materiali utilizzati da questa tecnologia, sul processo di costruzione e sui diversi tipi di tecniche con le quali si arriva alla produzione dell'oggetto finale. Il capitolo si conclude con un'analisi dei vantaggi e degli svantaggi dell'Additive Manufacturing, con una nota importante sul concetto di contaminazione nelle polveri usate nei processi di Stampa 3D.

Il secondo capitolo riguarda le tecniche di caratterizzazione. Ad essere presentate in questo capitolo sono solo quelle tecniche di caratterizzazione che poi si sono rese utili per l'analisi in laboratorio dei campioni di Ti-6Al-4V a disposizione. È quindi presente una trattazione approfondita sul Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) nella quale si riportano le sue principali caratteristiche, la sua struttura e il suo funzionamento e anche i metodi per la preparazione dei campioni da analizzare al SEM. Oltre a questo si parla anche della tecnica di caratterizzazione EDS (Spettroscopia a Dispersione di Energia), spiegando i principi su cui si basa questa tecnica, cosa consente di analizzare e che risultati consente di avere.

Il terzo e ultimo capitolo riporta innanzitutto il procedimento seguito per analizzare i campioni e anche tutti i risultati ottenuti durante l'analisi dei campioni. Risultati che poi verranno utilizzati sia per ricavare gli indici dei metodi di valutazione della qualità del letto di polvere di Ti-6Al-4V contaminato dallo 0,5% e dall'1% di acciaio maraging, sia per definire la validità e l'universalità dei suddetti metodi presentati in questo capitolo.

Sarà infine presentata una sezione con le principali conclusioni, nella quale si verificherà il raggiungimento dell'obiettivo di questa tesi.

CAPITOLO 1

Per anni, per costruire un oggetto tridimensionale si sono usate solamente le tecniche classiche di costruzione, ossia quelle che vengono chiamate tecnologie sottrattive e formative. Tecniche di questo tipo sono, ad esempio, la fresatura, la tornitura e la foratura. Tutte queste hanno in comune un aspetto molto importante, ossia quello di partire da un semilavorato per poi rimuovere materiale al fine di ottenere il pezzo finito o quasi. Proprio per questo si definiscono tecnologie sottrattive.

Negli ultimi decenni però, accanto a queste lavorazioni tradizionali, si è sviluppato un nuovo modo di costruire un oggetto tridimensionale. Infatti, nel mondo dell'ingegneria, si sta sempre più facendo largo quella categoria di tecnologie manifatturiere che viene definita Additive Manufacturing, o Stampa 3D, anche se i due termini non sono proprio sinonimi in quanto il termine Stampa 3D indica per lo più la fase di prototipazione, mentre con Additive Manufacturing si intende il processo completo che porta al pezzo finito.. La differenza macroscopica con le tecnologie sottrattive è che l'Additive Manufacturing è una tecnologia additiva. Questo vuol dire che non si parte da un semilavorato e si asporta materiale, ma l'oggetto 3D desiderato si ottiene aggiungendo materiale tramite un processo di giunzione, realizzato secondo vari tipi di tecniche, che verranno trattate in seguito. Infatti prima di analizzare i vari tipi di tecniche di Additive Manufacturing, le materie prime utilizzate in questo processo e i vantaggi che portano a scegliere una tecnologia additiva piuttosto che sottrattiva e gli eventuali svantaggi, occorre capire come è nata e come si è affermata negli anni la tecnologia di Additive Manufacturing.

1.1 NASCITA E SVILUPPO DELL'ADDITIVE MANUFACTURING

Sebbene la "popolarità" dell'Additive Manufacturing sia un fatto abbastanza recente, in realtà questa tecnologia è nata molti anni fa e poi si è sviluppata fino ad affermarsi in era moderna. Le origini dell'Additive Manufacturing infatti risalgono addirittura al 1981 quando Hideo Kodama registrò il brevetto della prototipazione rapida. In seguito nel 1983, Charles "Chuck" Hull, considerato l'inventore della tecnologia additiva, creò la prima parte stampata in 3D in assoluto, inventando di fatto la stereolitografia (SLA). La stereolitografia si basa sull'uso di una sorgente di luce all'interno di una vasca di resina. L'azione della luce fa sì che la resina si indurisca e che si generi così, strato dopo strato, l'oggetto 3D desiderato. Nel 1984 Hull deposita il suo brevetto per il sistema di stereolitografia e due anni dopo, nel 1986 collabora a fondare la 3D Systems, di cui ancora oggi è vice presidente. 3D Systems che, nel 1987, commercializza la prima stampante 3D, ovvero la stampante per stereolitografia (SLA) SLA-1 (Figura 1.1.1).



Figura 1.1.1 La stampante SLA-1

Un altro passaggio decisivo nello sviluppo dell'Additive Manufacturing è il brevetto da parte di Carl Deckard, nel 1989, del Selective Laser Sintering (SLS). Quest'ultimo è un processo nel quale si fa uso di un laser per sinterizzare o, fondere polveri di diversi materiali. In seguito la macchina stende strato dopo strato le polveri su una tavola, con il laser che ha la funzione di saldare tra loro le piccole particelle solide. Naturale evoluzione di questa tecnica sono la Direct Metal Laser Sintering (DMLS) che rappresenta una delle migliori tecniche di additive manufacturing e la Selective Laser Melting (SLM), una delle tecniche più precise e accurate; queste due tecniche sono applicate principalmente ai materiali metallici e, allo stato attuale dello sviluppo tecnologico, i due termini sono sostanzialmente sovrapponibili. Negli anni a seguire vennero sviluppate altre tecniche, come la rivoluzionaria Fused Deposition Modeling (FDM) che si basa sull'utilizzo di un filamento di polimero che viene riscaldato da una resistenza e fatto passare attraverso un ugello, affinché avvenga la solidificazione strato dopo strato. Un'altra tappa decisiva per lo sviluppo dell'Additive Manufacturing è stata nel 2005, anno in cui Adrian Bowyer inventò la prima stampante 3D autoreplicante. Inoltre, nella prima metà degli anni 2000 si è discusso sulla terminologia corretta da impiegare per identificare sotto un unico termine tutte queste nuove tecniche che si erano brevettate. I termini precedentemente usati per descrivere queste tecniche (Rapid Prototyping, Rapid Manufacturing e Rapid Tooling) sottolineavano tutti la caratteristica additiva del processo, che prevede infatti la realizzazione strato dopo strato dell'oggetto finale, a differenza delle classiche tecnologie sottrattive nelle quali il prodotto finale era ottenuto tramite asportazione di materiale. Inoltre le tecnologie additive permettono la realizzazione di un componente senza ricorrere all'uso di utensili e stampi, ma partendo direttamente da un modello 3D del componente stesso, rendendo possibile realizzare forme complesse e predisponendo la digitalizzazione dei processi di produzione, che è alla base dell'Industria 4.0. Queste discussioni hanno quindi portato alla definizione di Additive Manufacturing, come definito nella norma ASTM F2792-12a (Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies). Questo termine è quindi di valenza universale e ufficiale e indica tutte quelle applicazioni costruttive che prevedono l'uso di una

tecnologia il cui processo fondamentale è unire uno o più materiali, partendo da un modello 3D, per realizzare tramite sovrapposizione di uno strato sopra l'altro, l'oggetto finale.

1.2 ADDITIVE MANUFACTURING: TECNICHE E POLVERI USATE

In precedenza si è detto che il termine Additive Manufacturing è stato coniato per racchiudere in un unico termine i concetti di Rapid Prototyping, Rapid Tooling e Rapid Manufacturing. Con il termine Rapid Prototyping si indica l'insieme delle tecniche industriali necessarie alla realizzazione fisica del prodotto in tempi relativamente brevi e a partire da un progetto CAD. Con Rapid Tooling, invece, si intende la tecnica che consente, in tempi molto più veloci, di realizzare attrezzature per la creazione di prototipi in alternativa del classico stampo metallico. Infine, il termine Rapid Manufacturing, indica la produzione rapida di prodotti personalizzati per il cliente e in questo caso non viene realizzato alcun modello, come invece accade con il Rapid Prototyping, ma prodotti finali per l'utilizzo in condizioni reali.

Il processo di Additive Manufacturing si divide in più passaggi, riportati in Figura 1.2.1.



Figura 1.2.1 I passaggi del processo di Additive Manufacturing

Il primo riguarda la realizzazione al CAD del prototipo dell'oggetto 3D da produrre. In seguito avviene un processo semi-automatico, svolto al giorno d'oggi da tutti i più diffusi software di

progettazione, di conversione del file in formato STL. Il modello STL viene quindi elaborato dalla macchina per definire sia l'orientamento del pezzo che la direzione di accrescimento e i supporti. La fase successiva è lo slicing. Qui il modello virtuale viene scomposto in strati stampabili dalle stampanti 3D. In questa fase avviene la determinazione della precisione dimensionale, ossia lo spessore degli strati, i parametri di processo e i tempi e costi di produzione. Terminata questa fase la macchina può partire con la generazione del pezzo, cioè inizia il processo di stampa 3D. Terminata la stampa, prima di arrivare all'oggetto finito, a seconda delle finalità d'uso sono necessarie diverse attività di post-produzione e finitura, come la rimozione dei supporti e eventuali trattamenti termici o superficiali (sabbiatura), per migliorare le caratteristiche meccaniche e estetiche dell'oggetto fisico.

Per quanto riguarda le diverse tecnologie di Additive Manufacturing esse si dividono in tre macro aree basate sulle caratteristiche e la consistenza della materia prima, come mostrato dallo schema in Figura 1.2.2.

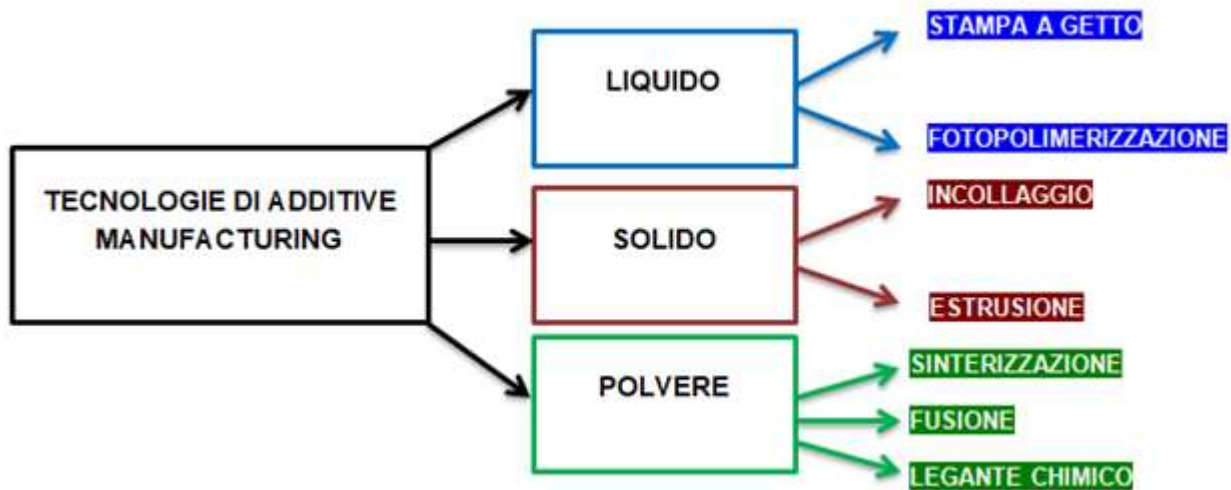


Figura 1.2.2 Schema delle tre macro aree di divisione delle tecnologie di Additive Manufacturing

Come mostrato dalla Figura 1.2.2 la materia prima che può essere solida, liquida o sotto forma di polveri. Nel caso dei solidi le tecniche di Additive Manufacturing sono volte all'incollaggio stratificato di fogli o all'estrusione di un materiale solido o semi solido. Per i liquidi si usano tecniche di fotopolimerizzazione tramite lampade UV o stampaggio a getto, che fanno in modo che il materiale subisca una reazione chimica e si creino legami tra molecole separate. Quando invece la materia prima è una polvere le tecniche sono basate sulla sinterizzazione o fusione di queste polveri tramite laser o fascio di elettroni, oppure sulla deposizione di un legante chimico su un letto di polvere omogeneo. Ai fini di questa trattazione verranno approfondite le polveri metalliche e verranno descritte le principali tecniche di Additive Manufacturing usate partendo da una polvere metallica come materia prima.

Le polveri metalliche utilizzate sono anche dette polveri pre-legate perché hanno già la composizione chimica della lega da ottenere. Il processo più utilizzato per ottenere le polveri metalliche è l'atomizzazione. La lega, infatti, si trova in un crogiolo in fase fusa e viene fatta scorrere come un filo all'interno di una camera in modo da avere un flusso con una sezione molto piccola. Questo flusso viene impattato da fluidi di varia natura, solitamente da gas inerti ad alta pressione, oppure aria o acqua. L'impatto causa sul liquido che cola la formazione di una nuvola di goccioline che muovendosi vanno a raffreddarsi e a cadere sul fondo della camera di atomizzazione, dalla quale vengono estratte sotto forma di polvere solida. Sistemi alternativi usano il plasma al posto dei gas, ma il principio rimane il medesimo. In Figura 1.2.3 viene mostrato lo schema di un atomizzatore.

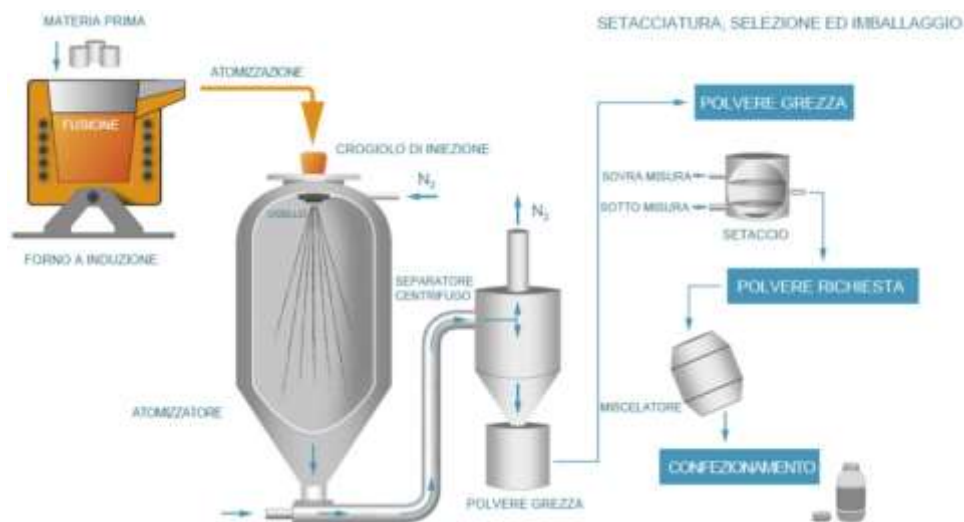


Figura 1.2.3 Atomizzatore

Dal processo di atomizzazione si ottengono particelle sferiche, una composizione chimica omogenea e granulometrie tipiche a seconda del processo, in particolare granulometrie maggiori nel caso del fascio di elettroni e minori per sorgenti laser. Purtroppo però su circa 5500 leghe metalliche esistenti, solo poche sono possibili da stampare in 3D perché durante il processo additivo le dinamiche di fusione e solidificazione, a causa di velocità troppo elevate di circa 10^5 K/s, portano a microstrutture non tollerabili con grani grossi e colonnari e cricche periodiche; per questi motivi molte leghe stampate in 3D risulterebbero di bassa qualità e affidabilità. Tra le leghe più utilizzate per la Stampa 3D ci sono senza dubbio le leghe di alluminio e quelle di titanio. Un esempio è senza dubbio la lega Ti6Al4V, della quale si discuterà nel seguito della trattazione perché i campioni oggetto dell'analisi saranno proprio di questa lega.

Le tecniche di Additive Manufacturing che sfruttano le polveri metalliche come materia prima si dividono in tre principali categorie: Binder Jetting, Powder Bed Fusion e Direct Energy Deposition.

1.2.1 BINDER JETTING

La tecnologia Binder Jetting nasce per la Stampa 3D di polveri metalliche, ma può essere sfruttata anche nel caso di polimeri, come la plastica, o polveri ceramiche. Nella prima fase del processo di realizzazione viene distribuito un sottile strato di polvere sulla piattaforma di costruzione. Gli spessori degli strati sono compresi, a seconda della risoluzione e dell'impianto, tra 0,08 e 0,15 mm. Una volta completata l'applicazione uniforme dello strato di polvere, quest'ultimo viene inumidito localmente nei punti necessari per la realizzazione del componente mediante un fluido legante, rilasciato da una testina di stampa simile a quelle usate nelle stampanti 2D. Il legante solidifica la polvere nelle aree di contatto e definisce così il primo strato di stampa. Infine la piattaforma di costruzione si abbassa di una misura pari allo spessore di uno strato e il processo inizia nuovamente e si ripete fino al completamento della stampa dell'ultimo strato del modello 3D. Nella Figura 1.2.1.1 si riporta lo schema di questo procedimento.

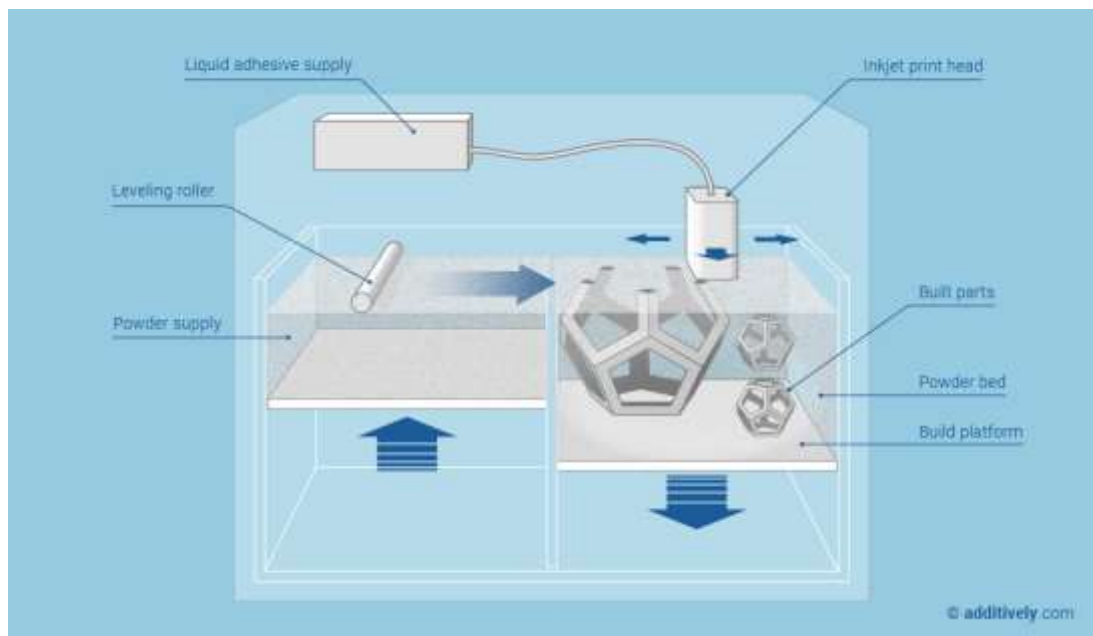


Figura 1.2.1.1 Schema Binder Jetting

Il pezzo ricavato in seguito a questo processo si definisce “verde” perché ancora non è finito. È, infatti, necessario un trattamento di post-produzione per conferire al pezzo finale miglior qualità. Il “verde” quindi viene inizialmente inserito in un bagno che permette di sciogliere parzialmente il legante e in seguito viene messo in una camera riscaldata dove avviene la sinterizzazione tra le particelle metalliche che fa acquisire al pezzo la necessaria resistenza. Infine, nell'ultima fase della produzione, viene rimossa la polvere in eccesso dal componente e la superficie viene trattata con sfere di vetro per una maggiore compattezza. Nella Figura 1.2.1.2 si può vedere un esempio di un pezzo ricavato con la tecnologia Binder Jetting.



Figura 1.2.1.2 Esempio di un pezzo ottenuto con la tecnologia Binder Jetting

1.2.2 DIRECT ENERGY DEPOSITION

La tecnologia Direct Energy Deposition (deposizione diretta di energia), il cui schema è mostrato in Figura 1.2.2.1, crea strutture fondendo il materiale metallico, polvere o filo, tramite una fonte di calore concentrata (laser, fascio di elettroni o arco), mentre viene depositato in un punto preciso. A ciascun passaggio della testa di deposizione, tramite un ugello montato su un braccio a più assi, si crea una traccia di materiale rapidamente solidificata. Linee adiacenti di materiale compongono gli strati e ulteriore materiale è aggiunto strato per strato. Gli elementi che costituiscono una tipica stazione di lavorazione laser per processi di deposizione diretta sono:

- Testa di deposizione: utilizzata per rilasciare il materiale sul substrato, integra un ugello per polvere o filo montato su un braccio a più assi, un sistema ottico, tubi per il gas inerte e in alcuni casi dei sensori.
- Sistema di focalizzazione: la focalizzazione del fascio laser in vicinanza del pezzo da lavorare avviene per trasmissione tramite una lente.
- Sorgente laser in fibra attiva: è il dispositivo che genera il fascio con le caratteristiche desiderate. Sono molti i fattori riguardanti il fascio che influenzano la lavorazione e che dipendono direttamente dalla sorgente come la potenza del fascio, la lunghezza d'onda della radiazione e l'emissione continua o impulsata.

Una volta generato, il fascio raggiunge la zona di lavorazione del pezzo attraverso un sistema di trasporto in fibra ottica. Il fascio laser viene immesso da un lato della fibra e fuoriesce dall'altra estremità. Il trasporto in fibra è la modalità più comoda e semplice per far arrivare il fascio nella zona di lavorazione perché, grazie alla sua flessibilità, la fibra ottica, consente di fornire tutti i gradi di libertà necessari alla lavorazione senza le difficoltà legate al perfetto allineamento richiesto dal sistema di trasporto mediante specchi.

La polvere viene trasportata verso e attraverso l'ugello usando un gas inerte che permette al materiale di essere soffiato nel percorso del fascio laser. Il materiale viene depositato selettivamente, solo dove è necessario. L'energia del laser fonde parzialmente le particelle di metallo, che si fondono completamente a contatto con il bagno di fusione creando così un legame metallurgico tra la polvere e il substrato. Il processo prevede lo spostamento del substrato o del laser per permettere al bagno di fusione di solidificarsi e di produrre così una piccola zona rialzata di metallo solido (traccia). Le tracce risultanti, depositate strato dopo strato, generano prodotti in metallo per diverse applicazioni completamente personalizzabili.

A seconda della tipologia di materiale utilizzato le attrezzature in supporto alla lavorazione variano. Il processo per polvere necessita di un adduttore che permette di trasportare, con l'ausilio di un gas inerte, polveri di metallo all'interno della macchina. La lavorazione per filo richiede un trainafile che ha il compito di rettificare il filo d'apporto, disposto su una bobina, spingerlo in maniera regolare e costante verso l'ugello per poi essere posizionato nel punto desiderato della zona di lavoro. Inoltre, è sempre presente una unità di raffreddamento chiamata "chiller", in grado di smaltire il calore sviluppato dalla sorgente durante la generazione del fascio. Nella maggior parte delle applicazioni laser è anche presente un sistema di movimentazione, in grado di generare un moto relativo tra fascio e pezzo. In alcuni casi si preferisce movimentare il pezzo rispetto al fascio, in altri viceversa, in altri ancora si adotta una soluzione mista.

Questa tecnica è comunemente usata per riparare, per aggiungere materiale a componenti esistenti creando un rivestimento o per crearne di nuovi stampando anche materiali diversi in sequenza, cosa non consentita dalle tecnologie a letto di polvere. La tecnologia DED può essere utilizzata come processo di fabbricazione additiva per creare parti 3D con elevata flessibilità progettuale, dove i singoli strati sono depositati uno sopra l'altro, per creare un nuovo prodotto a forma libera. Una geometria complessa tridimensionale richiede o un materiale di supporto o una testa di deposizione multi-asse.

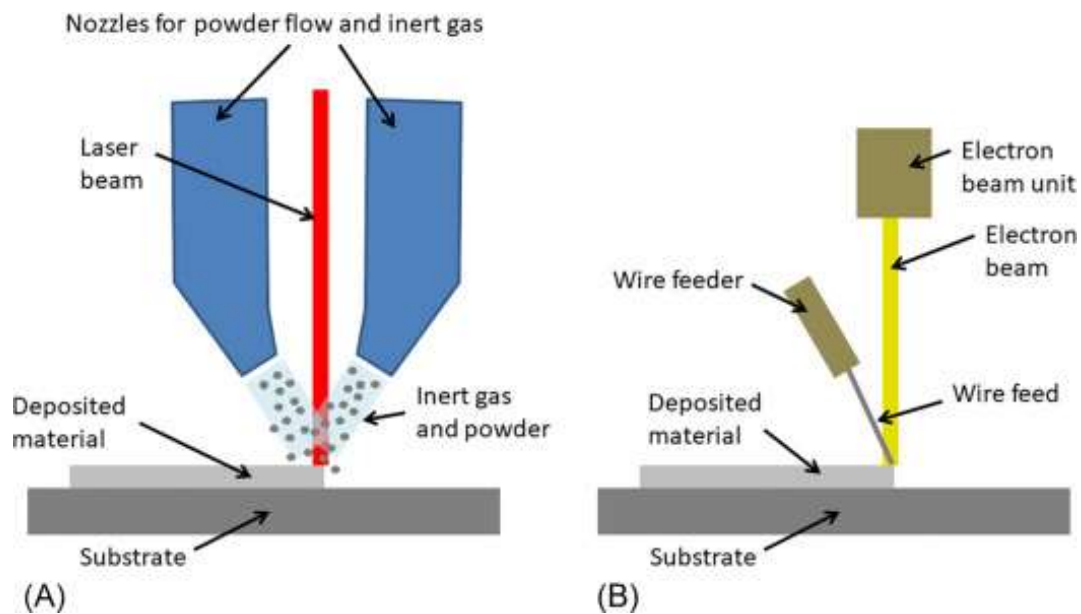


Figura 1.2.2.1 Schema Direct Energy Deposition

1.2.3 POWDER BED FUSION

Il Powder Bed Fusion (fusione a letto di polvere) utilizza l'energia termica per fondere punti specifici su uno strato di polvere metallica. L'energia termica fonde la polvere, che raffreddandosi si solidifica e in questo modo viene realizzata ogni parte del prodotto. Il pezzo viene realizzato partendo da un design a strati, con un processo che viene ripetuto strato dopo strato per andare a comporre la forma finale. All'interno della categoria Powder Bed Fusion si differenziano due principali tecnologie: EBM e LPBF. La differenza sta nel tipo di energia termica utilizzata. L'Electron Beam Melting (EBM) utilizza un fascio elettronico proiettato su un letto di metallo sotto vuoto, mentre il Laser Powder Bed Fusion sfrutta un laser come sorgente termica per fondere il materiale.

La tecnologia EBM, il cui schema è mostrato in Figura 1.2.3.1, è un processo di fusione a fascio di elettroni che permette di produrre degli oggetti in metallo complessi ed estremamente resistenti. Le parti metalliche stampate in 3D con questa tecnologia infatti sono robuste tanto quanto quelle prodotte con le tecniche tradizionali e per questo l'industria aeronautica, biomedica e dello sport automobilistico, ne fanno uso. Le stampe EBM sono quindi realizzate con dei metalli e questo processo di stampa utilizza solamente materiali conduttori e non è compatibile con i materiali magnetici. La polvere di metallo è distribuita su un piatto e un fascio di elettroni disegna il pezzo, facendola fondere e legando le particelle di polvere tra loro. Questa tecnica è possibile scaldando

un materiale che reagendo irradia elettroni. Quest'ultimi sono poi indirizzati ad una velocità che viene aumentata grazie a degli elettromagneti. La proiezione di elettroni sulla polvere scalda le particelle che si legano tra loro e solidificano. Tuttavia, affinché gli elettroni interagiscano con la polvere, è necessario che quest'ultima conduca la corrente ed è per questo motivo che la stampa EBM non può produrre la plastica. Successivamente, l'operazione viene ripetuta strato su strato, fino all'ottenimento dell'oggetto finale. Una volta stampato, la polvere restante viene rimossa e potrà essere riutilizzata per un produzione successiva. Questo riutilizzo è possibile in quanto la polvere non viene rovinata durante il processo. Infatti l'altra particolarità della stampa EBM è che viene realizzata sotto vuoto. La polvere, inoltre, non si ossida, l'oggetto è intatto e tutto il materiale che non è stato utilizzato potrà esserlo durante altri processi additivi EBM. La fusione a fascio di elettroni è rapida, permette di realizzare oggetti molto tecnici e di qualità superiore rispetto alle tecniche attualmente conosciute.

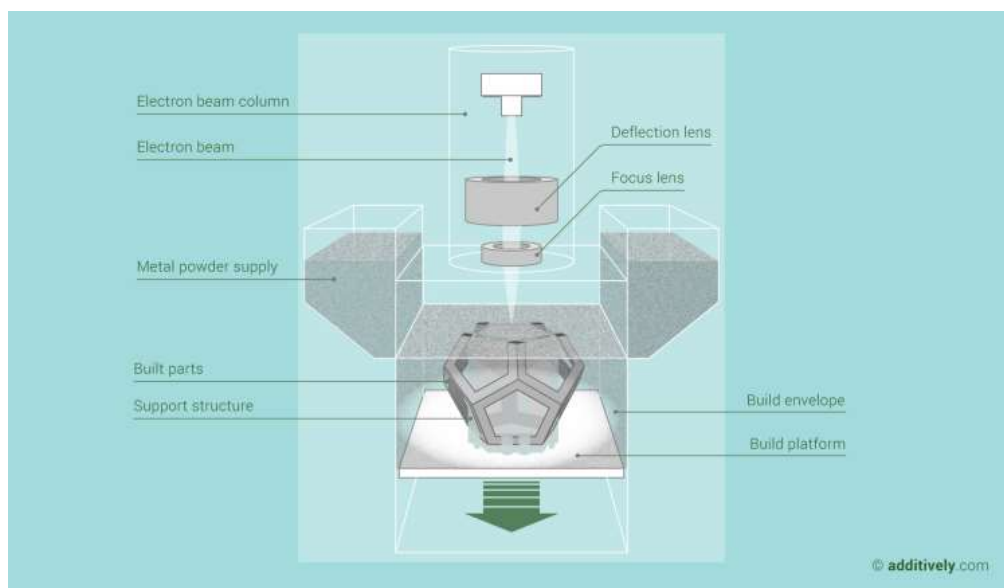


Figura 1.2.3.1 Schema Electron Beam Melting

La tecnologia LPBF, il cui schema è mostrato in seguito in Figura 1.2.3.3, utilizza come sorgente termica il laser e non un fascio di elettroni. Il principio di funzionamento di questo sistema prevede che un fascio laser, una volta generato dalla sorgente laser, venga messo in movimento mediante una testa a scansione, che consente velocità di movimentazione nell'ordine di qualche metro al secondo. La focalizzazione del fascio laser sul letto di polvere avviene grazie a un sistema di lenti e ad uno specchio e porta a dimensioni che variano tra circa $50\ \mu\text{m}$ e $200\ \mu\text{m}$, a seconda delle condizioni di processo. Lo spessore del singolo strato di polvere dipende da come il disegno 3D del componente è stato suddiviso in una serie di "fette", dette slices. Il fascio laser porta a fusione la polvere esclusivamente dove il materiale deve essere costruito, come indicato dal disegno CAD, mentre dove il fascio laser non incide, la polvere rimane nello stato iniziale e tale zona rappresenta una parte del componente finale dove sarà presente una cavità. Una volta conclusa la

scansione del fascio laser sullo strato di polvere, la piastra di costruzione viene fatta scendere di una distanza pari a quella dello strato di polvere. A questo punto, la sequenza si ripete con la deposizione di un successivo strato di polvere e con la sua fusione localizzata, dove deve essere costruito il materiale. Tutto il processo laser avviene sotto l'atmosfera di un gas inerte, come l'Azoto o l'Argon, per contenere la possibile ossidazione oppure altre contaminazioni del materiale, soprattutto quando questo viene fuso. Al termine del processo produttivo, la piastra di costruzione salirà nella sua posizione iniziale. A questo punto, è stato prodotto un blocco di polvere, una parte di questa fusa e un'altra no, come mostrato dalla Figura 1.2.3.2.



Figura 1.2.3.2 I pezzi prodotti con tecnologia LPBF sono immersi in una grande quantità di polvere non fusa

La polvere non fusa viene allontanata dal componente ed il pezzo finale può essere estratto dalla camera di lavoro. La maggior parte della polvere non fusa può essere riutilizzata in lavori successivi, a patto che non sia stata contaminata dall'aria e che venga filtrata prima di essere rimessa nella camera di lavoro per un nuovo ciclo di produzione.

Il componente ottenuto dal processo di LPBF deve essere sottoposto a trattamenti termici per la distensione delle tensioni residue, che potrebbero portare alla rottura delle pareti più sottili, anche prima della sua messa in esercizio. Inoltre, se l'applicazione lo richiede, vengono effettuati processi di finitura superficiale, quali ad esempio la sabbiatura, con lo scopo di migliorare la rugosità superficiale. Un altro aspetto da considerare riguarda la rimozione di eventuali supporti, che vengono realizzati con lo scopo di sostenere le pareti del componente durante la sua realizzazione.

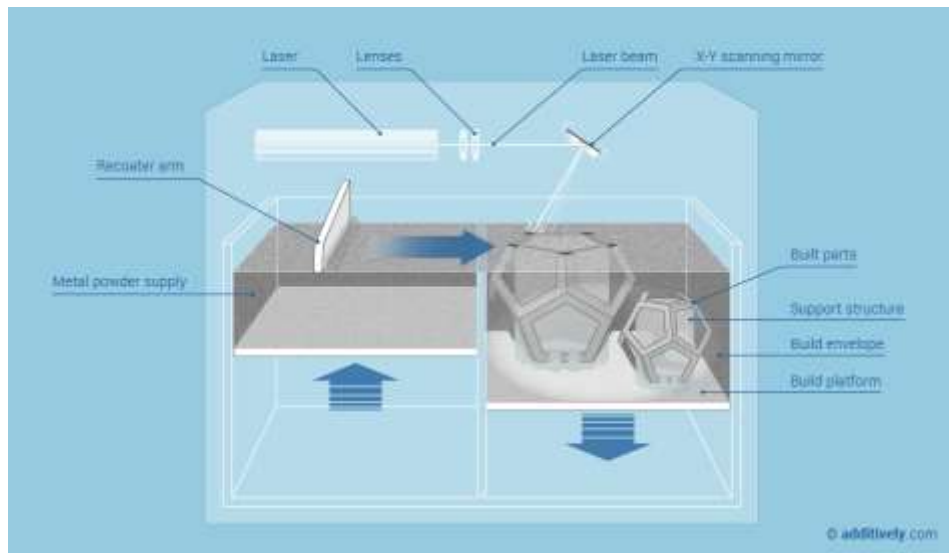


Figura 1.2.3.3 Schema Laser Powder Bed Fusion

Un'altra considerazione da fare nel merito della tecnologia LPBF riguarda la densità di energia volumetrica (VED), ossia il rapporto tra la potenza del laser (P) e la velocità di scansione (v).

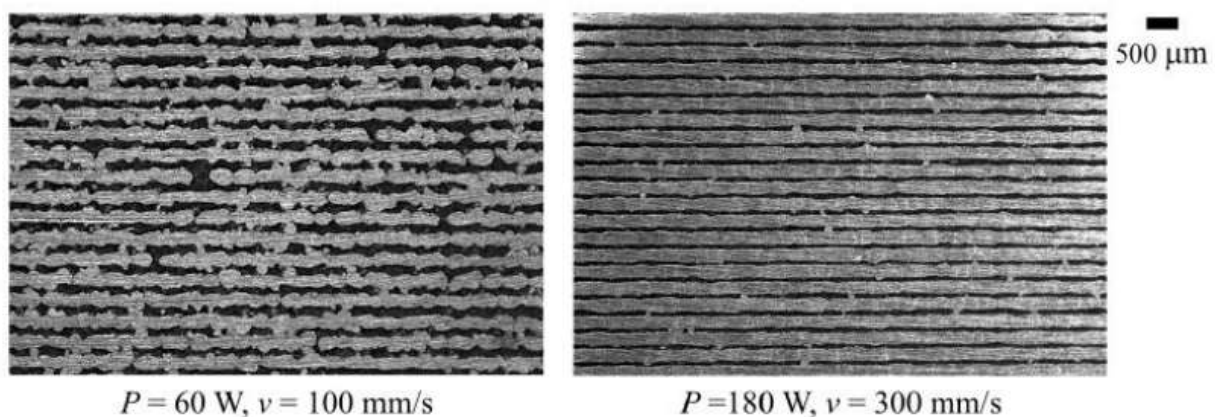


Figura 1.2.3.4 Micrografie ottenute con uguale VED e P e v diverse

Dalla Figura 1.2.3.4 si nota come la potenza del laser e la velocità di scansione abbiano una fondamentale influenza sulla stabilità delle tracce di scansione. Infatti confrontando due tipologie di tracce stampate, aventi stessa VED, ma potenza e velocità di scansione diverse, si nota come il risultato dell'immagine a destra, con P e v maggiori rispetto all'altra, sia migliore rispetto all'immagine di sinistra.

Con il processo di fusione tramite laser, inoltre, si assiste al fenomeno della nascita delle pozze di fusione, mostrate in Figura 1.2.3.5. Queste nascono perché il laser fondendo la polvere in un singolo punto genera una zona dove la polvere metallica raggiunge velocemente lo stato liquido, per poi andarsi a solidificare altrettanto velocemente, con una velocità di raffreddamento di circa $10^5 \frac{^\circ\text{C}}{\text{s}}$ grazie alla ridotta massa del liquido in un istante di tempo specifico.

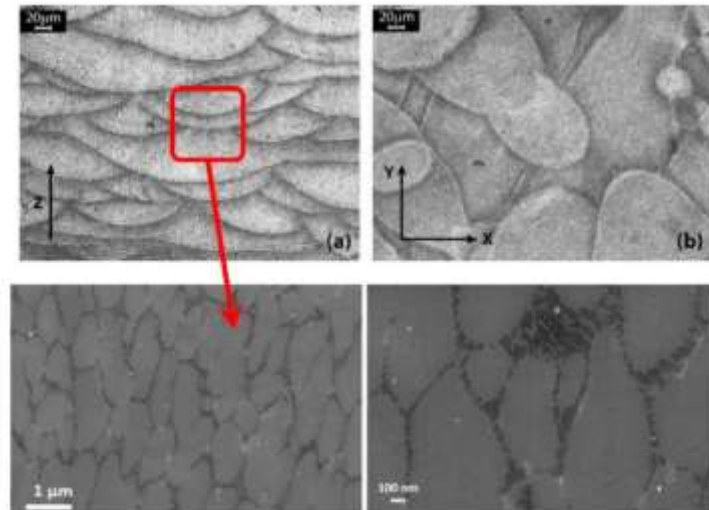


Figura 1.2.3.5 Pozze di fusione

Questa situazione dipende dalle dimensioni ridotte del fascio laser e provoca la generazione di una microstruttura molto fine, generalmente più fine rispetto a quello ottenibile attraverso processi convenzionali, e anche la formazione di complesse fasi metalliche nuove, in alcuni casi in combinazioni mai osservate prima. Inoltre, la solidificazione avviene in maniera direzionale, lungo l'asse di movimentazione del fascio energetico, su ciascun strato. Come risultato, la microstruttura non ha proprietà uniformemente distribuite in tutto il volume, ma è anisotropa, dato che dipende dalla modalità con cui il componente è stato prodotto in termini di posizionamento sulla piastra di costruzione. Come conseguenza di tale microstruttura, le altre proprietà del componente, come ad esempio quelle meccaniche, subiscono delle variazioni secondo le direzioni di stampa e ciò implica la scelta del corretto orientamento del prodotto in fase di definizione delle condizioni operative del processo. Dal punto di vista meccanico, infatti, il componente è generalmente meno duttile, ovvero caratterizzato da un livello di sollecitazioni ammissibili maggiori nella curva sforzo-deformazione e con deformazioni inferiori a rottura.

1.3 VANTAGGI E SVANTAGGI DELL'ADDITIVE MANUFACTURING

Dopo aver analizzato la nascita dell'Additive Manufacturing e le diverse tecnologie usate per la produzione di pezzi tramite AM è importante capire perché al giorno d'oggi l'Additive Manufacturing si sta facendo sempre più largo nel campo dell'ingegneria. Si devono quindi analizzare i vantaggi che essa porta, ma anche gli svantaggi che fanno sì che per certi tipi di lavorazioni vengano usate ancora le tecnologie tradizionali di costruzione.

I vantaggi più importanti legati all'Additive Manufacturing sono la libertà di progettazione e l'ottimizzazione topologica dovuta all'assenza di vincoli in merito alle forme che possono essere prodotte. Questo permette sia una riduzione dei costi in quanto si va a "mettere il materiale solo

dove serve” per costruire il pezzo, sia la creazione di forme anche non convenzionali. Inoltre, eventuali sbalzi della produzione possono essere superati utilizzando specifici supporti da rimuovere al termine della stampa.

L’Additive Manufacturing è anche una tecnologia ecosostenibile grazie all’elevata riciclabilità delle materie prime. Per esempio con la tecnologia LPBF la polvere metallica che non viene fusa, viene raccolta, filtrata e poi utilizzata per un altro ciclo di stampa. Questo, unito all’eliminazione del problema degli scarti produttivi comporta un ulteriore abbattimento dei costi di produzione.

La diminuzione dei costi di produzione è dovuta anche ad altri elementi. Stampando un prodotto già assemblato si riducono immediatamente i costi della manodopera che, in una filiera produttiva tradizionale, avrebbe dovuto procedere all’assemblaggio dei semilavorati. Altro elemento da non sottovalutare, è l’eliminazione dei costi di trasporto del prodotto perché quest’ultimo infatti verrà inviato in modalità telematica al cliente che procederà alla stampa 3D in totale autonomia.

Un altro vantaggio significativo è che le applicazioni di Additive Manufacturing permettono di diminuire il TTM (Time to Market), cioè il tempo che intercorre tra l’ideazione del prodotto e il momento in cui sarà posto in vendita sul mercato.

Grazie a questa tecnica si arriva ad una prototipazione rapida del prodotto che, in pochi esemplari, può essere immesso sul mercato, raccogliendo feedback dei clienti, apportando le modifiche necessarie per iniziare successivamente la produzione in piccoli lotti.

Altri vantaggi per le aziende manifatturiere per prodotti sono rappresentati dalla flessibilità e dalla competitività. È, infatti, possibile creare all’interno di una produzione dei prodotti con caratteristiche personalizzate in base alle richieste del cliente senza sostenere costi aggiuntivi. Questo comporta che un’azienda che basa la sua produzione sulla digitalizzazione per il manifatturiero si caratterizzerà per una maggiore efficienza e per essere molto più competitiva rispetto ai suoi competitor.

A fronte di tutti questi vantaggi ci sono, però, anche degli svantaggi, alcuni dei quali dipendenti dal tipo di tecnologia di AM utilizzata.

Una prima problematica riguarda le dimensioni delle parti che, in processi come quelli a letto di polvere, è limitata dalle dimensioni della camera. Nel caso di dimensioni rilevanti, invece, considerando il basso spessore del singolo layer (circa poche decine di micron), il processo di sovrapposizione strato su strato potrebbe risultare molto lungo e di conseguenza anche costoso. Questo fa capire come questi processi di AM siano inadatti a produzioni in grandi o medie serie, mentre risultano più appropriati per la produzione su richiesta di parti singole personalizzate o anche di piccoli lotti.

Un'altra problematica è dovuta al fatto che non tutte le leghe metalliche esistenti sono stampabili in 3D, perciò c'è meno scelta sul materiale da utilizzare per realizzare il pezzo.

Vanno anche analizzate le caratteristiche dei materiali utilizzati in questi processi. Queste sono anisotrope e in particolare mostrano una differenza tra le proprietà lungo l'asse verticale e sul piano di deposizione. A questo va aggiunto il fatto che, sebbene partendo da una stessa lega le parti ricavate da una Stampa 3D abbiano proprietà meccaniche superiori a quelle ottenute con lavorazioni tradizionali, le prime possono contenere rilevanti tensioni residue da rimuovere con opportuni trattamenti termici. Inoltre, molto spesso, i pezzi ricavati da tecnologia AM presentano elevata rugosità superficiale e porosità, perciò necessitano di altri trattamenti post produzione.

A tutte queste considerazioni fatte va aggiunta un'analisi sull'influenza della contaminazione delle polveri metalliche per processi di Additive Manufacturing a proposito della quale nel corso di questa trattazione verranno presentati alcuni dei metodi per quantificare la contaminazione e quindi la qualità di una lega metallica, nel caso specifico la lega Ti-6Al-4V.

Per contaminazione si intende la presenza nella polvere metallica di elementi che non ne fanno parte originariamente e che modificano dunque le proprietà della lega di partenza. Esistono vari modi in cui una lega può essere contaminata. Per esempio nell'atomizzatore il processo di formazione della polvere metallica avviene in una camera chiusa dove è presente un gas inerte e che viene posta in condizioni di alta pressione per evitare quanto più possibile la contaminazione da ossigeno. Inoltre potrebbe essere presente qualche elemento contaminante anche in una polvere metallica riciclata da un precedente ciclo di stampa, o semplicemente si potrebbe avere una lega contaminata a causa di un errore umano. È bene quindi, prima di iniziare un processo di AM, valutare la bontà della polvere metallica di partenza e capire quanto e se essa sia contaminata al fine di riuscire a prevedere le proprietà meccaniche del pezzo finale che si otterrà alla fine del processo di Stampa 3D.

CAPITOLO 2

Le tecniche sperimentali utilizzate per la caratterizzazione dei materiali d'impiego ingegneristico risultano in continua evoluzione, con l'obiettivo da un lato di rendere più agevoli ed ampie le caratterizzazioni chimiche-fisiche dei materiali e, dall'altro, di realizzare strumentazioni e software più versatili ed economici. In questo modo la caratterizzazione avanzata dei materiali, una volta propria dei soli laboratori di ricerca, è in grado di raggiungere anche le realtà industriali delle piccole e medie imprese. Esistono molte tecniche di caratterizzazione, per esempio tramite microscopio ottico (MO), microscopio elettronico a scansione (SEM) o microscopio elettronico a trasmissione (TEM). È inoltre possibile caratterizzare un materiale mediante l'uso di raggi X, in particolare grazie alla spettroscopia a dispersione di energia (EDS) o grazie alla diffrazione di raggi X (XRD). Ai fini di questa trattazione, visto il metodo di analisi attuato in laboratorio sui campioni della lega Ti-6Al-4V contaminati o puro, si analizzeranno in questo capitolo solo il microscopio elettronico a scansione (SEM) e la spettroscopia a dispersione di energia (EDS).

2.1 IL MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE

Il microscopio elettronico a scansione (Scanning Electron Microscope, SEM) è un tipo di microscopio elettronico utilizzato per l'osservazione della superficie dei campioni al fine di studiarne composizione e morfologia. Gli elettroni, generati da una sorgente e focalizzati sulla superficie da osservare, interagiscono con il campione originando una serie di segnali per ogni punto colpito. Questi vengono raccolti e rielaborati e la loro intensità viene utilizzata per produrre un'immagine ingrandita del campione, comodamente visibile su un monitor.

Il SEM è composto sostanzialmente da due parti: la colonna e la camera dei campioni. La colonna, alta circa 1 metro, costituisce la parte superiore dello strumento, ed è proprio al suo interno che avviene la generazione e la focalizzazione del fascio elettronico. Il fascio di elettroni, che interagirà con il campione, è generato dal cannone elettronico. Questi elettroni possono essere generati tramite emissione termoionica o tramite emissione di campo. L'emissione termoionica sfrutta l'effetto termoionico che è un fenomeno per il quale un metallo riscaldato a una temperatura sufficientemente alta inizia ad emettere elettroni presenti sulla sua superficie in quanto l'energia fornita tramite calore fa aumentare l'energia cinetica degli elettroni. Quando gli elettroni acquisiscono un'energia superiore al lavoro di estrazione essi possono fuoriuscire dal metallo. Questo fenomeno che sfrutta l'effetto Joule viene solitamente applicato riscaldando un filamento di Tungsteno in modo da emettere elettroni che verranno poi focalizzati sul campione.

Le sorgenti di elettroni che sfruttano invece l'emissione di campo sono più efficienti delle precedenti e per questo vengono usate nei SEM ad alta risoluzione. Esse sono sorgenti con design e componenti fatti in modo da abbassare il potenziale del campo elettrico e consentire l'emissione di elettroni grazie all'effetto tunneling, ottenendo elevate densità di corrente di circa $10^5 \frac{A}{cm^2}$ contro i circa $3 \frac{A}{cm^2}$ ottenibili con l'emissione termoionica. L'effetto tunneling alla base di queste emissioni si spiega in questo modo: se una particella, in questo caso l'elettrone, è confinato in uno spazio molto stretto e quindi l'incertezza sulla sua posizione è molto piccola, l'incertezza della sua quantità di moto, quindi in pratica la sua velocità, è molto grande ed è possibile che riesca a superare un ostacolo, che nel caso dell'emissione di campo è quello di fuoriuscire dal metallo per poi essere indirizzato verso il campione.

Una volta che il cannone elettronico ha generato il fascio di elettroni quest'ultimo viene accelerato e attratto da un anodo a carica positiva e in seguito passa attraverso un sistema di lenti elettromagnetiche e diaframmi. Le lenti consistono in una bobina di fili all'interno di poli magnetici metallici. Quando la corrente passa attraverso la spirale, si genera un campo magnetico. Considerato che gli elettroni sono molto sensibili ai campi magnetici, il loro percorso all'interno della colonna può essere controllato semplicemente modificando la corrente che viene applicata alle singole lenti. Generalmente, vengono usate due tipologie di lenti elettromagnetiche: le lenti condensatrici e le lenti obiettivo. Le lenti condensatrici sono le prime lenti che gli elettroni incontrano all'interno della colonna mentre viaggiano verso il campione. Queste fanno convergere il fascio di elettroni prima che il cono di elettroni si apra di nuovo e venga fatto convergere ancora una volta dalle lenti obiettivo, prima di colpire il campione. Le lenti condensatrici stabiliscono la dimensione del fascio di elettroni, che determina la risoluzione, mentre la principale funzione delle lenti obiettivo è di focalizzare il fascio sul campione. Il sistema di lenti del microscopio include inoltre l'unità di scansione, composta dalle bobine di scansione che si trovano sopra la lente obiettivo. Applicando corrente a ciascuna delle bobine si fa in modo che il campione venga scansionato con il fascio. Tipicamente si utilizzano anche le aperture in combinazione con le lenti per controllare la dimensione del fascio.

Nella colonna del SEM poi sono presenti i detector, che rilevano i differenti tipi di elettroni generati dall'interazione tra il fascio e il campione. Di tutti i segnali generati dall'interazione elettrone-materia, nel caso del SEM vengono sfruttati due tipi di elettroni per la formazione dell'immagine (imaging). Essi sono gli elettroni retrodiffusi (BSE) e gli elettroni secondari (SE). Gli elettroni retrodiffusi sono il risultato di collisioni elastiche di elettroni del fascio con gli atomi del materiale, che si traducono in un cambiamento della traiettoria degli elettroni, che infatti vengono fatti tornare indietro a seguito di questa collisione. In particolare, gli atomi più grandi sono dispersori di elettroni molto più forti degli atomi leggeri e quindi producono un segnale più alto che si traduce in una

maggior luminosità dell'immagine. Tanto più il numero atomico di un elemento presente nel campione è alto, tanto maggiore è la probabilità che gli elettroni si scontrino con gli atomi ed è per questo che il segnale è più alto, come si può notare nella Figura 2.1.1.

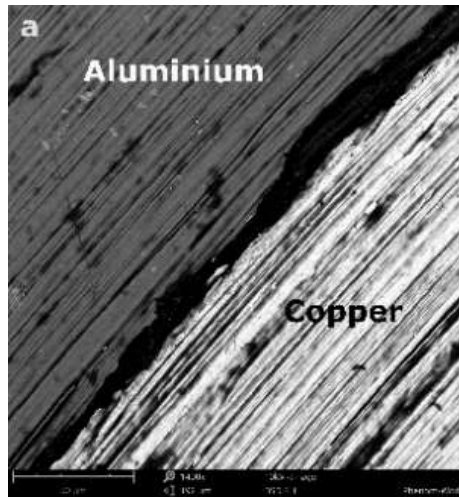


Figura 2.1.1 Immagine SEM di un campione di Al/Cu ricavata grazie all'uso dei BSE

Dato che il numero di elettroni retrodiffusi che raggiungono il detector è proporzionale al numero atomico Z degli atomi con cui interagiscono, osservando poi l'immagine ricavata si riescono a distinguere i vari elementi presenti nella lega basandosi sulla luminosità, che sarà maggiore per gli elementi con Z più alto. Infatti osservando la Figura 2.1.1 e sapendo che $Z_{Cu} = 29$ e $Z_{Al} = 13$ i due elementi si riconoscono subito in quanto il rame sarà caratterizzato da maggior luminosità e chiarezza rispetto all'alluminio. Questo fa capire come i BSE portino informazioni compositive, oltre che morfologiche. I più comuni rilevatori (detector) di BSE sono rilevatori allo stato solido (SSD) che tipicamente contengono giunzioni p-n. Il principio di funzionamento si basa sulla generazione di coppie di buchi elettronici da parte degli elettroni retrodiffusi che fuggono il campione e vengono assorbiti dal rilevatore. La quantità di coppie dipende dall'energia degli elettroni retrodiffusi. La giunzione p-n, inoltre, è collegata a due elettrodi, uno dei quali attrae gli elettroni, l'altro i buchi, così da generare una corrente elettrica che dipende dalla quantità di elettroni retrodiffusi assorbiti. I detector BSE sono posizionati sopra il campione concentricamente al fascio di elettroni, così da massimizzare la raccolta di elettroni retrodiffusi, in parti divise simmetricamente. Quando tutte le parti sono attivate il contrasto dell'immagine rappresenta il numero atomico Z . Inversamente, attivando solo quadranti specifici del rilevatore, si ottengono dall'immagine informazioni topografiche.

Gli elettroni secondari (SE) provengono da una zona più superficiale rispetto a quelli retrodiffusi, che provengono da una zona più profonda, e quindi forniscono informazioni differenti, in particolare

gli SE portano informazioni morfologiche e sono molto utili per l'analisi topografica della superficie del campione. Nella Figura 2.1.2 sono mostrate le zone di provenienza di questi segnali.

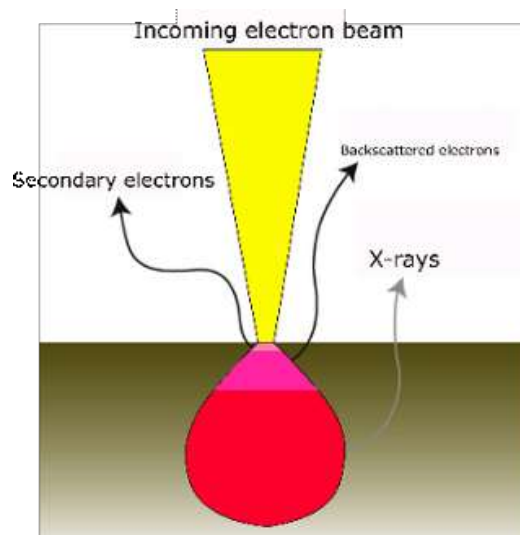


Figura 2.1.2 Differenti tipi di segnali utilizzati dal SEM e loro zona di provenienza

Gli elettroni secondari sono elettroni delle shell esterne degli atomi del campione debolmente legati, che durante l'urto anelastico con gli elettroni del fascio ricevono sufficiente energia cinetica per essere espulsi dall'atomo e messi in movimento. Gli elettroni secondari così generati si propagano all'interno del solido e alcuni di essi incontrano la superficie del campione dalla quale poi vengono emessi ed è proprio perché essi sono generati vicino alla superficie del campione che forniscono importanti informazioni riguardo la morfologia di questo, come visibile in Figura 2.1.3.

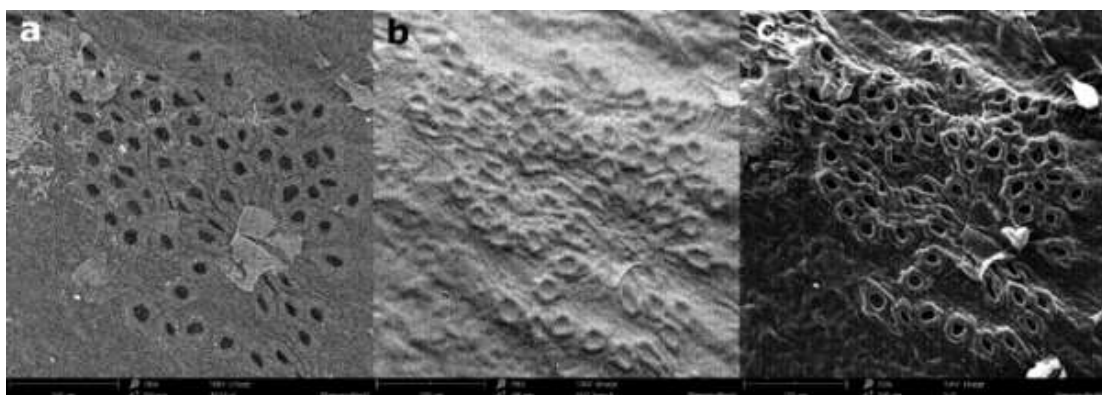


Figura 2.1.3 Immagini SEM ricavate grazie all'uso dei SE

Tra i vari tipi di rilevatori degli elettroni secondari il detector Everhart-Thornley è quello più frequentemente utilizzato. Consiste in uno scintillatore, all'interno di una gabbia di Faraday, con una carica positiva che attrae gli elettroni secondari. Lo scintillatore viene poi utilizzato per

accelerare gli elettroni e convertirli in luce prima di raggiungere un fotomoltiplicatore per l'amplificazione. Il detector di elettroni secondari è posto al lato della camera elettronica, con un angolazione tale da incrementarne l'efficienza di raccolta del segnale. Questi due tipi di elettroni (BSE e SE) sono i segnali più usati dagli utilizzatori del microscopio elettronico a scansione SEM. Ogni utilizzatore ricerca informazioni differenti e specifiche, la presenza di diversi detector rende quindi il SEM uno strumento estremamente versatile, in grado di fornire soluzioni adatte a numerose applicazioni.

Al di sotto dei rilevatori si trova il campione da analizzare che è contenuto all'interno della camera portacampione e che verrà ricavato tramite un processo di preparazione di cui si tratterà nel prossimo paragrafo.

È molto importante specificare che il corretto funzionamento del SEM, il cui schema che ne riassume la composizione è mostrato in Figura 2.1.4, si basa sulla necessità di trovarsi in condizioni di vuoto. Il vuoto è necessario per consentire la generazione ed il movimento degli elettroni del fascio incidente e la raccolta di quelli emessi dal campione. Il sistema per creare il vuoto nei SEM è costituito da più pompe in modo tale da creare zone con pressioni diverse per ottimizzare il sistema, in quanto per esempio nella zona dove sono presenti le lenti e i diaframmi serve un maggior livello di vuoto rispetto a quello che serve nella camera portacampione. Le pompe presenti sono pompe rotative (basso vuoto) e pompe turbomolecolari (alto vuoto). Per alcuni particolari modelli di microscopio servono ulteriori pompe per ottenere condizioni di ultra-alto vuoto.

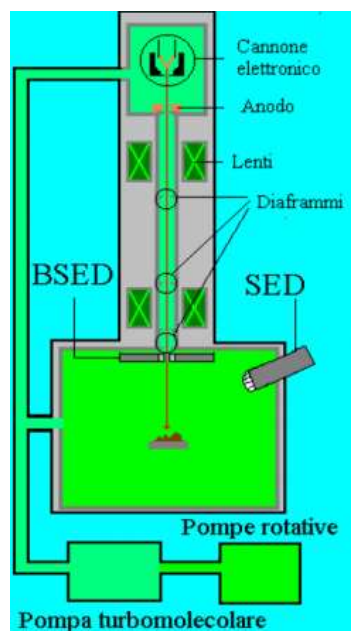


Figura 2.1.4 Schema di un Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)

Le immagini, ricavate grazie a tutto questo procedimento di focalizzazione del fascio elettronico su un'area del campione e di rilevazione dei segnali grazie ai detector, vengono poi mostrate su un monitor collegato al SEM. L'ingrandimento finale dell'immagine è dato dal rapporto fra la dimensione dello schermo sul quale si osserva l'immagine e la dimensione reale della porzione di campione su cui avviene la scansione dal fascio. Più piccola è l'area analizzata più alto sarà l'ingrandimento. Inoltre, più lenta è la scansione, ovvero più tempo il fascio si ferma su ogni punto della superficie, più nitida risulta l'immagine stessa del campione osservato, come mostrato in Figura 2.1.5.

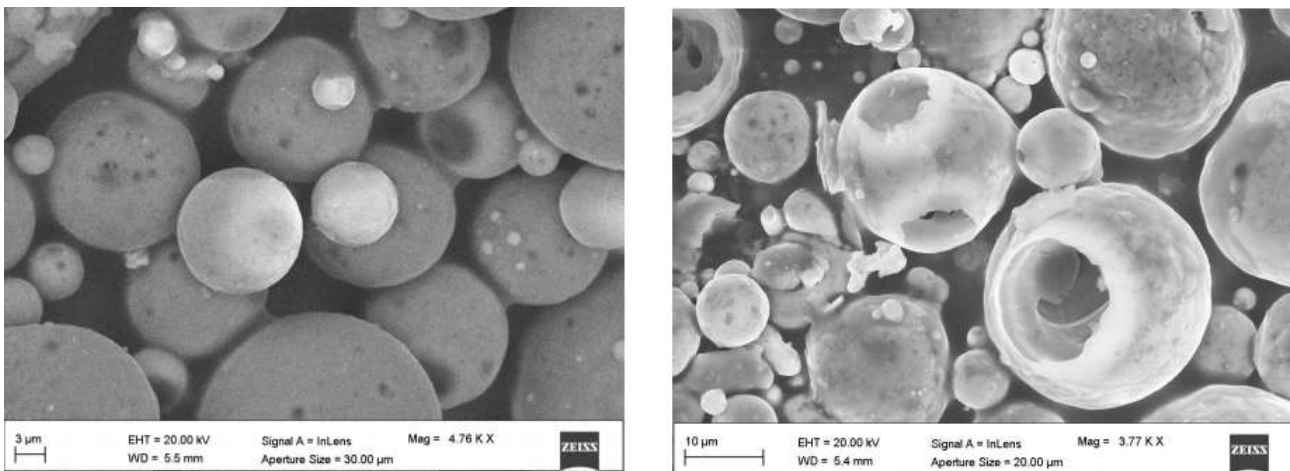


Figura 2.1.5 Immagini acquisite al SEM con diverse velocità di scansione

Come si può notare dalla Figura 2.1.5 l'immagine di sinistra, ottenuta con una velocità di scansione più alta rispetto a quella di destra, è meno nitida. Infatti, una velocità di scansione alta serve per visualizzare bene il campione muovendosi rapidamente sulla superficie di esso. Una bassa velocità di scansione serve, invece, una volta trovata una zona di interesse, ad acquisire immagini con elevata qualità per analizzare meglio tale zona.

Altri parametri importanti per l'acquisizione di immagini tramite il SEM sono la tensione di accelerazione, lo spot-size, la distanza di lavoro e il diaframma finale.

Un'alta tensione di accelerazione nasconde la morfologia superficiale perché il volume di interazione aumenta, mentre più è bassa e più la morfologia superficiale viene rilevate, oltre ad avere anche un ridotto accumulo di carica.

Lo spot-size, invece, è il diametro del fascio incidente sul campione. Se è piccolo si ha un'alta risoluzione e si hanno meno danni da irraggiamento, mentre se è grande si hanno gli effetti opposti.

La distanza di lavoro, o working distance (WD), è la distanza tra il pezzo polare della lente obiettivo e il piano nel quale gli elettroni sono focalizzati. Se la WD è grande la profondità di campo è maggiore, ma la risoluzione è bassa, mentre se la distanza di lavoro è piccola la profondità di campo è minore e la risoluzione è alta.

Il diaframma finale, invece, regola la corrente che si può avere sul campione. Un diaframma finale grande ha come effetti alta corrente sul campione, bassa risoluzione e minore profondità di campo, mentre con un diaframma finale piccolo si ha alta risoluzione, maggiore profondità di campo e bassa corrente sul campione.

2.2 PREPARAZIONE DEI CAMPIONI ANALIZZATI AL SEM

I campioni SEM, nella nostra analisi i tre campioni (due contaminati in quantità diverse dal Ferro e uno puro) della polvere metallica della lega Ti-6Al-4V, per essere analizzati con il Microscopio Elettronico a Scansione devono essere collegati a un supporto chiamato stub e poi inseriti nel portacampioni, come mostra la Figura 2.2.1.



Figura 2.2.1 A sinistra uno stub e a destra un portacampioni

Essendo il SEM una tecnica di microscopia di superficie è importante che la parte di interesse del campione sia collocata in cima allo stub in modo da poterla analizzare. È, inoltre, necessario un collegamento elettrico continuo tra lo stub e il campione in modo che la carica non si accumuli e per questo si è soliti realizzare questo collegamento incollando il campione allo stub tramite adesivi o colle conduttive.

Il possibile accumulo di carica è dovuto agli elettroni del fascio che interagendo con il campione perdono la loro energia e vengono assorbiti da questo. Se il campione è conduttivo gli elettroni si disperdono in esso e poi nel portacampioni, ma se il campione non è conduttivo gli elettroni si fermano nella zona di interazione provocando così un accumulo di carica sulla sua superficie che si comporta come una trappola per elettroni provocando così il “charging”, ossia l’accumulo di elettroni sulla superficie del campione che ha come conseguenza la creazione di aree bianche sul campione da osservare. Inoltre, al verificarsi di effetti di carica, la sonda elettronica che ha il compito di scansionare il campione subisce una deflessione, a causa della forza repulsiva dell’accumulo di carica, che potrebbe causare una distorsione nell’immagine se non venissero presi i giusti accorgimenti. Se la velocità di scansione è lenta potrebbero, inoltre, verificarsi fenomeni di scarica locale con i quali la sonda può tornare per un istante alla sua posizione iniziale, per poi essere nuovamente deflessa. La Figura 2.2.2 mostra proprio un esempio di distorsione di un’immagine osservata al SEM.

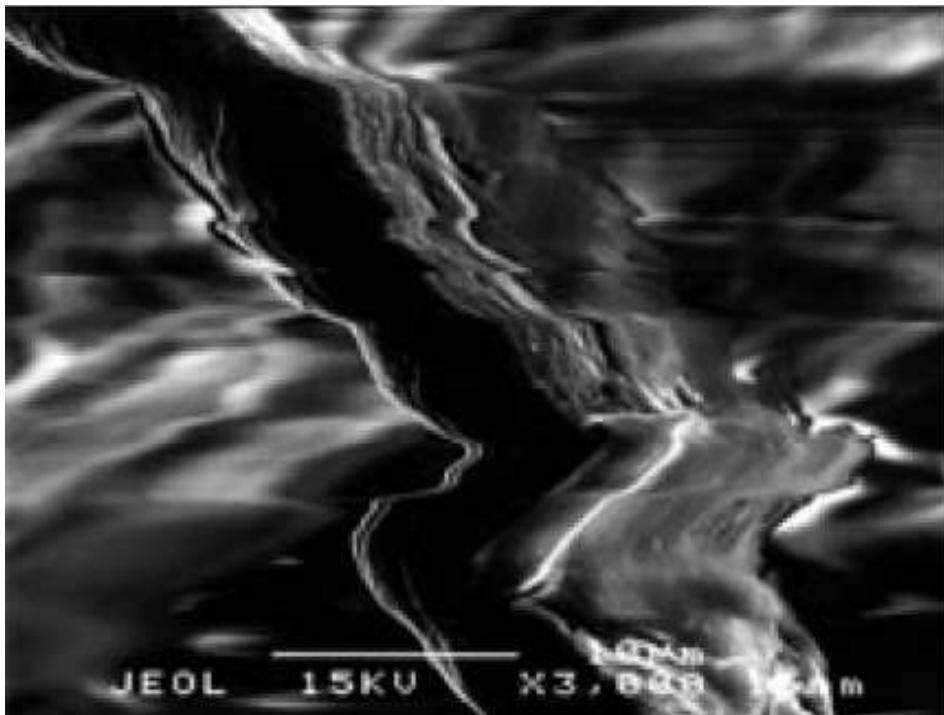


Figura 2.2.2 Esempio di distorsione di un’immagine osservata al SEM

Per evitare l’accumulo di carica su un campione non conduttivo da analizzare al Microscopio Elettronico a Scansione esistono varie soluzioni:

- Metallizzazione
- Bassa tensione di accelerazione

- Montaggio appropriato
- Aumento della velocità di scansione
- Utilizzo degli elettroni retrodiffusi

La metallizzazione consiste nel ricoprimento del campione non conduttivo tramite deposizione di un sottile strato, massimo 10 nm, di materiale conduttivo come oro, carbonio o cromo. Il funzionamento del metallizzatore è il seguente: si immette Argon in una camera con basso vuoto, dopodiché gli ioni positivi di un metallo target, ad esempio oro, carbonio o cromo, vengono prodotti tramite scarica e essendo diffusi dagli ioni Ar si depositano omogeneamente sul campione.

La seconda soluzione è quella di lavorare con una bassa tensione di accelerazione in modo da ridurre la quantità di elettroni che interagiscono con il campione. Questa soluzione potrebbe comportare una non ottimale acquisizione dell'immagine, ma comunque migliore dell'immagine che si sarebbe ottenuta senza applicare questo accorgimento.

Altra soluzione è il montaggio appropriato del campione sullo stub. Si possono usare resine conduttive, come la bakelite, nel caso di campioni da inglobare, oppure al posto dei dischetti adesivi di grafite è possibile incollare il campione allo stub con delle colle che consentono di avere un contatto migliore, soprattutto nel caso di campioni non omogenei. Un altro metodo è quello di realizzare con le colle e i nastri adesivi conduttivi delle tracce che vanno dalla superficie del campione allo stub e che hanno la funzione di ponti conduttivi. Un altro accorgimento, se si lavora con delle polveri, è quello di non spargere casualmente la polvere sulla superficie adesiva, ma cercare il più possibile di separare le varie particelle in modo che esse non si sovrappongano e che quindi ci sia un miglior collegamento elettrico.

Aumentare la velocità di scansione comporta l'acquisizione di immagine di minor qualità, ma nel caso di campioni non conduttivi è probabilmente la soluzione migliore per avere minor accumulo di carica in quanto il fascio elettronico sosta meno tempo sull'area da scansionare.

L'ultima soluzione prevede l'utilizzo degli elettroni retrodiffusi perché la loro emissione non è molto disturbata dall'accumulo di carica sulla superficie del campione, a causa della elevata energia.

Occorre ora fare un piccolo passo indietro e analizzare la fase precedente all'incollaggio del campione allo stub e alle soluzioni per evitare l'accumulo di carica, ossia la fase di preparazione del campione.

Per prima cosa avviene la selezione del campione nella quale si decide cosa voler osservare di esso, in particolare se analizzare l'area più superficiale con eventuali superfici di rottura, oppure la microstruttura interna.

In seguito si procede con il taglio del campione che deve essere delle dimensioni adatte, di solito $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}^3$, per entrare nella camera del SEM.

Si procede quindi alla pulizia del campione, dopo la quale potrebbero essere visibili altre superfici di fratture coperte da incrostazioni per esempio. Il campione per essere pulito viene immerso in una vaschetta ad ultrasuoni, oppure utilizzando dell'acetone. Si può anche attuare una pulizia finale in alcol per rimuovere i segni dei solventi utilizzati precedentemente.

Inoltre, per mettere in risalto la microstruttura dei metalli è necessario seguire procedure come l'inglobatura, l'assottigliamento meccanico grazie a una lappatrice, la lucidatura e l'attacco chimico. La Figura 2.2.3 mostra come al SEM si ottengano immagini diverse se campioni di una stessa lega vengono preparati in maniera diversa.

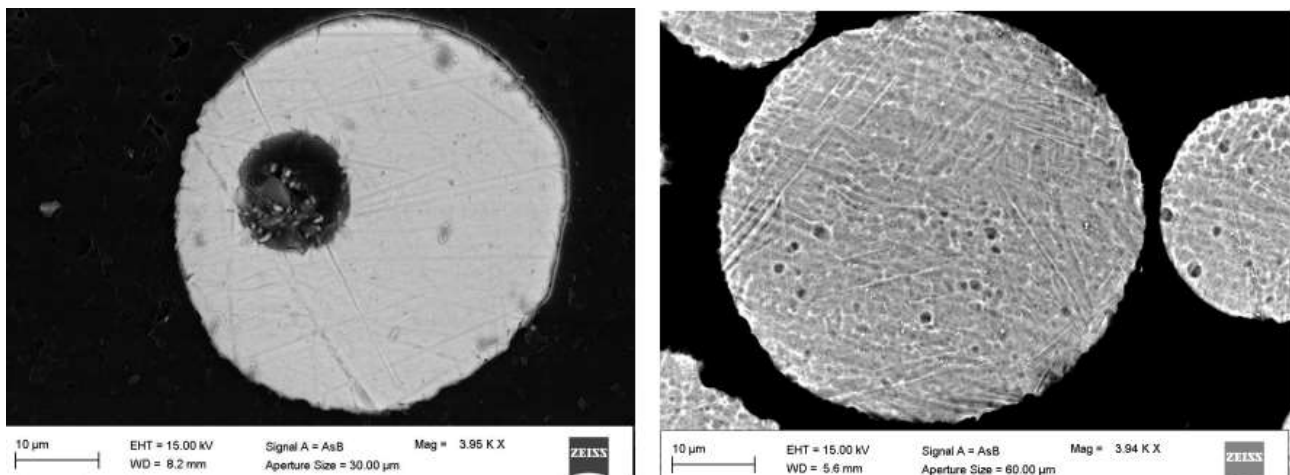


Figura 2.2.3 Esempi di campioni di polvere di Ti-6Al-4V preparati diversamente e osservati al SEM

Come si nota dalla Figura 2.2.3 le due immagini, ottenute entrambe con il SEM e con campioni della stessa lega, presentano notevoli differenze. L'immagine di sinistra è stata ricavata analizzando un campione non lucidato, sono infatti visibili i graffi, e con uno scarso attacco chimico. L'immagine di destra, invece, è stata ottenuta anch'essa da un campione di polvere metallica di Ti-6Al-4V, ma a differenza dell'altra lucidata e attaccata chimicamente in maniera sufficiente a far notare la microstruttura della lega.

2.3 LA SPETTROSCOPIA A DISPERSIONE DI ENERGIA

Il microscopio elettronico a scansione utilizza un fascio di elettroni per analizzare un campione superficialmente. I principali tipi di segnali rilevati, come già trattato, sono gli elettroni retrodiffusi (BSE) e gli elettroni secondari (SE), che generano un'immagine in bianco e nero del campione con un elevato ingrandimento. Ci sono però numerosi altri segnali che possono essere generati dall'interazione tra gli elettroni e la materia per fornire ulteriori informazioni sul campione, come ad esempio i raggi X. Una tecnica di caratterizzazione di un materiale che si basa sull'utilizzo di questo segnale è la spettroscopia a dispersione di energia (EDS). Per capire come funziona questa tecnica occorre prima fare una digressione riguardante la struttura atomica.

I nuclei degli atomi dei materiali esaminati al SEM sono composti da neutroni, che non portano carica, e protoni che invece portano una carica positiva concentrata. La carica negativa è portata dagli elettroni, che si trovano attorno al nucleo in orbite situate a una distanza specifica da esso. Queste orbite si raggruppano in gusci (shell), denominati K,L,M e così via, e ad ogni shell è associata una specifica energia definita dal numero quantico principale (n). Il livello di energia aumenta più ci si allontana dal nucleo e quindi aumenterà passando dalla shell K a L e da L a M. In condizioni normali il numero di elettroni in un atomo è uguale a quello dei protoni, perciò non c'è carica e gli elettroni occupano i gusci in base alla minima energia, quindi prima quelli più vicini al nucleo con bassa energia.

La generazione di raggi X nel SEM è un processo che avviene in più fasi e che porta ad avere sia una radiazione continua che una radiazione discreta. Inizialmente il fascio di elettroni interagisce con il campione e a causa di questa interazione il fascio può anche subire una decelerazione dovuta all'interazione con il campo di Coulomb degli atomi del campione. Durante questa decelerazione si verifica una perdita di energia elettronica che viene emessa sotto forma di fotone. L'energia del fotone si calcola grazie a questa equazione: $\Delta E = h \times \nu$, nella quale h è la costante di Planck e ν è la frequenza della radiazione elettromagnetica. Considerato che le interazioni sono casuali l'elettrone può perdere una qualsiasi quantità di energia durante la decelerazione. La radiazione risultante da questa decelerazione si chiama radiazione di frenamento e può assumere qualsiasi valore di energia da 0 a quella propria dell'elettrone incidente (E_0), formando così uno spettro elettromagnetico continuo. La radiazione continua rappresenta, nello spettro di emissione dei raggi X, mostrato in Figura 2.3.1, il fondo (background) da cui poi emergeranno i picchi caratteristici degli elementi, dovuti invece alla radiazione discreta. Inoltre, l'intensità del fondo è anche la minima quantità di un elemento che è possibile rilevare.

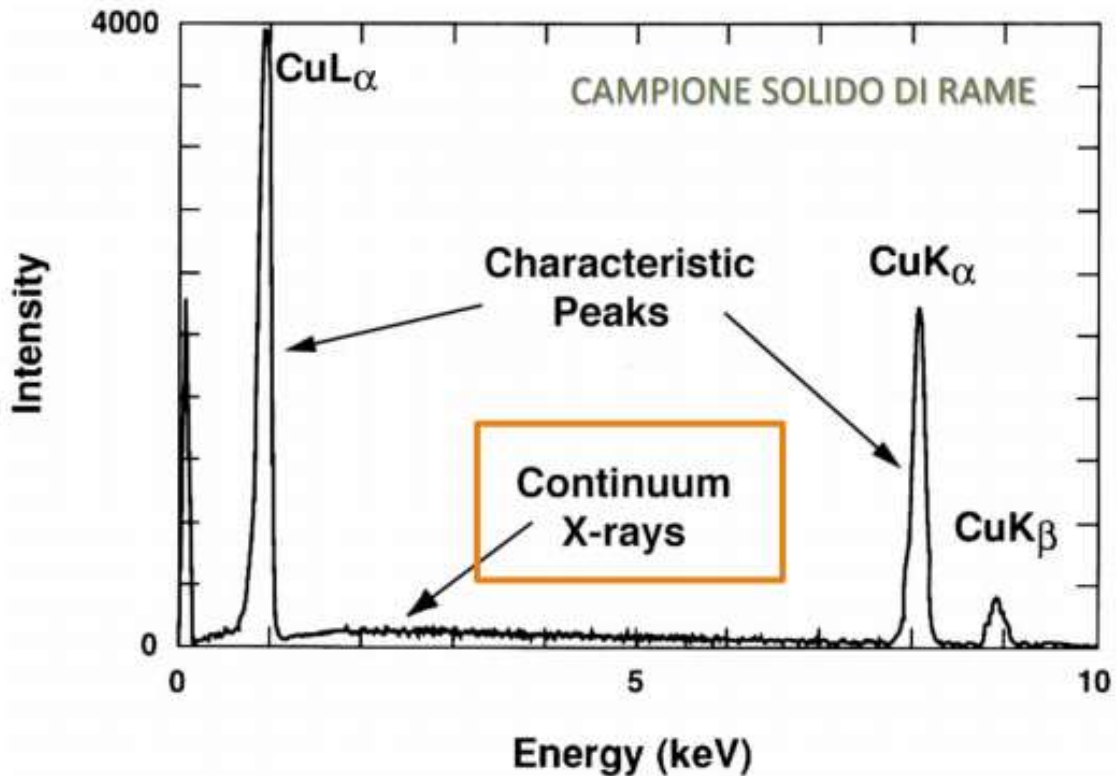


Figura 2.3.1 Spettro di raggi X di un campione di rame

Lo spettro, come visibile nella Figura 2.3.1, è composto oltre che dalla radiazione continua e quindi dal fondo, anche dai picchi caratteristici di ciascun elemento, i quali sono rilevati grazie alla radiazione discreta. La radiazione discreta deriva dalla ionizzazione dell'atomo negli orbitali più interni che avviene in seguito all'interazione con il fascio incidente e che porta ad avere informazioni composizionali, in quanto le energie delle radiazioni elettromagnetiche emesse per ciascuna specie atomica sono caratteristiche proprie dell'elemento presente nel campione analizzato e quindi tramite l'analisi dello spettro EDS si riesce ad associare ogni picco ad un elemento specifico. L'atomo ionizzato può scendere a livelli energetici minori tramite emissione di un fotone X o emissione di un elettrone Auger. Questa ionizzazione si verifica in seguito all'emissione di un elettrone da uno o più orbitali (shell) K,L,M,N che si trovano attorno all'atomo. Gli elettroni che occupano i gusci più esterni riempiono le vacanze create negli orbitali più interni per riportarsi in una configurazione più stabile e in questo passaggio dal guscio esterno a maggiore energia a quello interno con minor energia si ha l'emissione di un fotone X che ha lunghezza d'onda diversa per ciascun elemento e energia pari alla differenza di energia delle shell interessate. Questa energia è quella necessaria a far passare l'elettrone da shell esterne più energetiche a quelle interne meno energetiche. Ogni radiazione discreta si indica con due lettere, dove la prima (K,L,M,N) identifica l'orbitale che cede l'elettrone e la seconda (α,β,γ) segnala lo

stato di provenienza dell'elettrone, per esempio K_α indica la transizione dall'orbitale L a quello K, mentre K_β da M a K.

I raggi X emessi hanno energie caratteristiche legate al numero atomico e di conseguenza proprie del singolo elemento, perché le energie degli orbitali variano in modo discreto con il numero atomico secondo la legge di Moseley: $E = A(Z - C)^2$, dove A e C sono costanti che variano con le serie di raggi X e Z è il numero atomico. Questa legge è la base dell'analisi qualitativa tramite microanalisi per consentire l'identificazione dei diversi elementi costituenti di un campione. Le condizioni sperimentali influenzano le intensità dei picchi, ma non quelle relative della serie K,L,M... (K_α a livello di intensità sarà sempre maggiore di K_β).

A differenza degli elettroni retrodiffusi e secondari, i raggi-X sono radiazioni elettromagnetiche e sono composti da fotoni. Per rilevarli, i più recenti sistemi EDS utilizzano i cosiddetti silicon-drift detectors. Questi detector sono posizionati con una data angolazione molto vicina al campione e hanno la capacità di misurare l'energia dei fotoni in entrata, provenienti dai raggi-X. Più alto è l'angolo solido tra il detector e il campione, maggiore è la probabilità di rilevamento dei raggi X, e quindi di ottenere risultati migliori.

Con l'EDS, una volta ricavato lo spettro, si procede sia ad un'analisi qualitativa che ad una quantitativa. Nell'analisi qualitativa è molto importante stabilire il giusto volume di campionamento. Questo dipende innanzitutto dall'energia del fascio primario infatti, maggiore è la tensione di accelerazione e maggiore sarà il volume di penetrazione dei raggi X e quindi il volume di campionamento. Altro fattore importante è la densità del materiale campionato perché più il campione è caratterizzato da alta densità e minore sarà il volume di campionamento. Infine un altro parametro di cui tener conto è l'energia della radiazione X emessa, in particolare è importante la profondità di produzione dei raggi X, in quanto più l'elettrone penetra nel campione e più energia perde fino ad arrivare ad un valore di energia critica che è inferiore a quello della radiazione da emettere.

Per iniziare a fare un'analisi qualitativa si punta il fascio elettronico in un punto specifico del campione o in una piccola area di interesse. Nell'individuazione dell'area di interesse è fondamentale l'uso del segnale BSE che permette di individuare aree dove la composizione chimica del campione è differente, mostrando zone più chiare o più scure. In seguito si procede con la mappatura della composizione chimica nella quale ogni spot dell'analisi puntuale fatta precedentemente diventa un pixel nella mappa compositiva. In questa fase il detector viene usato come gli altri detector del SEM, in particolare il display traduce in toni di grigio il numero di conteggi che giungono al detector all'interno del canale selezionato. In questo modo il pixel sarà

tanto più chiaro più saranno gli elettroni conteggiati. Ovviamente è possibile acquisire una mappa per ogni elemento che si vuole in modo da avere dati sulla distribuzione dell'elemento di interesse nell'area analizzata. Operativamente si chiede al software di analisi se un dato elemento è presente nell'area del campione selezionata. Il software analizzando lo spettro di energia e verificando quanta energia arriva in ciascun punto dell'area di interesse è in grado di rivelare se l'elemento richiesto è presente, associandolo ai suoi picchi caratteristici, come visibile in Figura 2.3.2, oppure se non è presente. In quest'ultimo caso il software non dirà che esso non ci sia ma dirà che è ovunque e notato questo si capisce che si è commesso un errore nel considerare presente nel campione un elemento che invece non c'è.

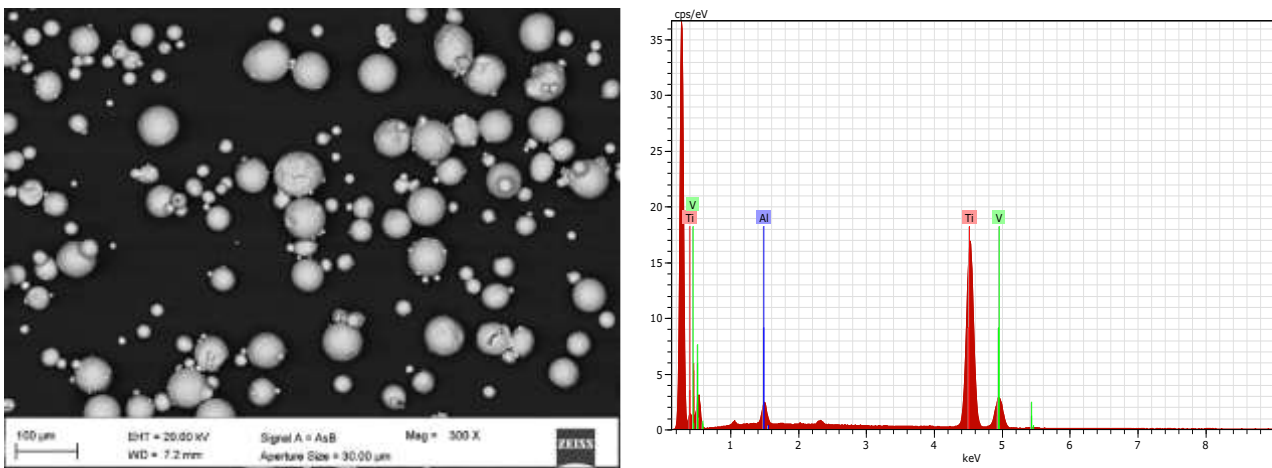


Figura 2.3.2 A sinistra l'immagine SEM di un'area del campione di Ti-6Al-4V puro, a destra lo spettro EDS ricavato dall'analisi di quest'area dove si notano i vari picchi propri di ogni elemento.

Entrambe le immagini sono state ricavate durante il tirocinio

L'analisi quantitativa serve, invece, a stimare la quantità di un elemento in un campione (C_{sample}). Per farlo si stima il numero di raggi X contati per il nostro campione (N_{sample}) e lo si confronta con il numero di raggi X contati in un campione standard (N_{std}). L'equazione su cui si basa il calcolo è: $C_{sample} = \frac{N_{sample}}{N_{std}} \times C_{std} = k \times C_{std}$, dove C_{std} è la concentrazione dell'elemento. Questa equazione indica come in prima approssimazione il rapporto tra le intensità dei segnali corrisponda al rapporto tra le concentrazioni. In realtà i sistemi attualmente in commercio applicano direttamente una correzione a questo calcolo che è la correzione ZAF che considera gli effetti legati al numero atomico (Z), all'assorbimento (A) e alla fluorescenza (F). In particolare con questa correzione si arriva all'equazione: $C_{sample} = k \times Z \times A \times F \times C_{std}$.

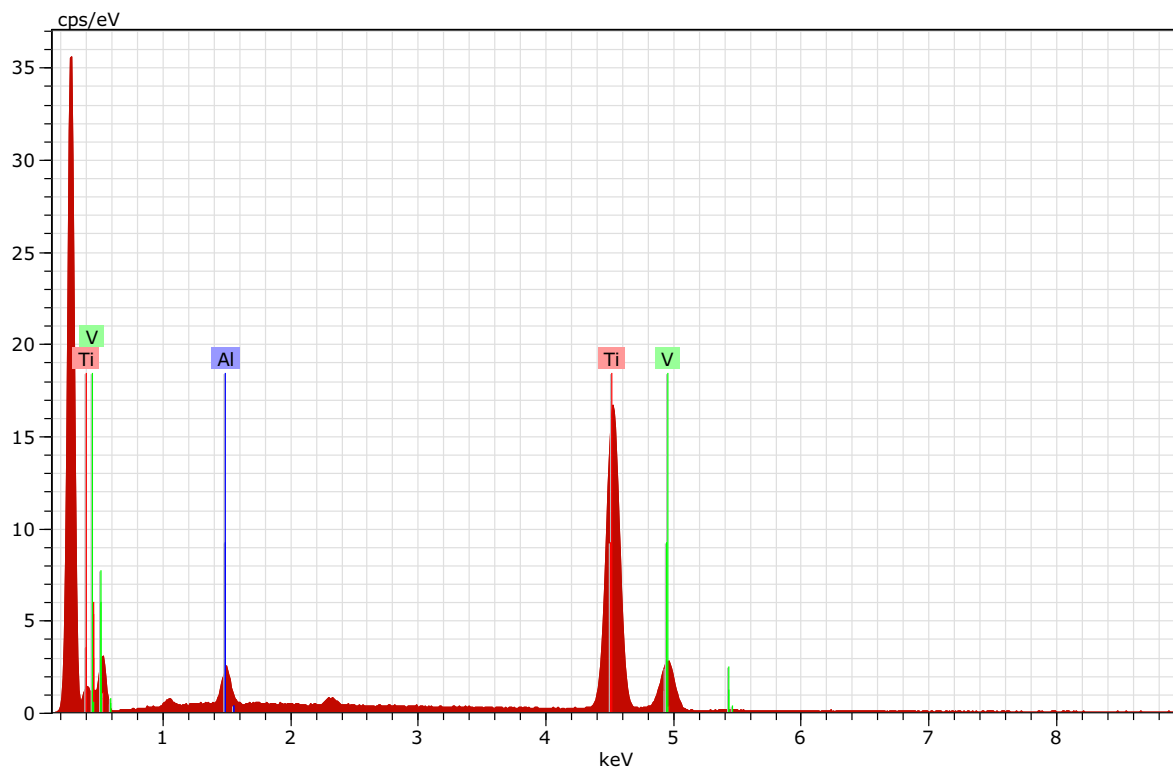
L'effetto legato al numero atomico è dovuto alla profondità di penetrazione dell'elettrone primario prima che esso perda l'energia necessaria per eccitare la radiazione interessata. In particolare una

traiettoria più breve significa minor probabilità di formazione di raggi X e quindi un maggior valore di Z medio significa maggiore potere d'arresto e traiettorie più corte. Quindi quando Z del campione analizzato è molto diverso da quello del campione standard si impone $Z < 1$ per l'analisi di elementi leggeri in matrici pesanti e $Z > 1$ per l'analisi di elementi pesanti in matrici leggere.

Gli effetti legati all'assorbimento dipendono soprattutto dal coefficiente di assorbimento di massa che dipende a sua volta dalla composizione chimica media del materiale analizzato. Se il coefficiente del campione e quello standard sono molto diversi, come molto spesso accade, va applicata una correzione, così come va applicata se l'inclinazione del detector rispetto al campione è critica perché in questo modo cambierebbe la lunghezza del percorso del fotone all'interno del campione.

Gli effetti legati alla fluorescenza invece sono dovuti alla scomparsa di un fotone relativo ad un elemento e alla comparsa di un fotone di un altro elemento, solitamente ad esso adiacente nella tavola periodica. Questo accade perché quando i raggi X passano attraverso il bulk del materiale essi possono eccitare a loro volta degli atomi che emetteranno una radiazione di energia inferiore a quella originaria. Per questo va applicata un'ulteriore correzione.

Il software quindi è in grado sia di fare un'analisi qualitativa e poi, una volta individuati gli elementi che fanno parte del campione nell'area analizzata, riesca a quantificare la presenza di questi elementi applicando già la correzione ZAF. Nella Figura 2.3.3 viene riportato un esempio di analisi quantitativa e qualitativa svolta su un'area del campione puro di Ti-6Al-4V.



Spectrum: Acquisition

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Titanium	K-series	57.11	92.92	90.66	1.61
Vanadium	K-series	2.20	3.58	3.28	0.10
Aluminium	K-series	2.15	3.50	6.06	0.13
Total:		61.46	100.00	100.00	

Figura 2.3.3 Esempio di analisi qualitativa e quantitativa fatta su un'altra area del campione puro di Ti-6Al-4V durante il periodo di tirocinio

CAPITOLO 3

Questa tesi si pone l'obiettivo di presentare dei metodi di valutazione della qualità del letto di polvere in processi di Additive Manufacturing, applicati alla lega Ti-6Al-4V. Il termine qualità viene identificato in relazione all'entità della contaminazione e da come le particelle contaminanti influenzino e modifichino le proprietà della lega. In particolare si tratterà di capire se i metodi di valutazione, utilizzati in questo caso per analizzare campioni di cui si è già a conoscenza dell'entità della contaminazione, possano essere sfruttati per lo studio della qualità di lotti di polvere nei quali si deve verificare se questi siano puri oppure se e quanto siano contaminati. Inoltre un altro obiettivo è quello di constatare la bontà di questi metodi, quindi capire se per campioni con contaminazioni di entità note, in questo caso specifico l'una il doppio dell'altra, i risultati forniti dallo stesso metodo applicato ai due campioni diversi siano più o meno proporzionali e se diano dei dati attendibili.

I campioni sui quali si è svolta l'analisi sono tre:

- Polvere metallica di Ti-6Al-4V puro;
- Polvere metallica di Ti-6Al-4V alla quale è stato aggiunto, in polvere, lo 0,5% in peso di Acciaio Maraging;
- Polvere metallica di Ti-6Al-4V con aggiunta, in polvere, dell'1% in peso di Acciaio Maraging.

La scelta di effettuare l'analisi su campioni, contaminati e non, della lega Ti-6Al-4V è dovuta al fatto che questa è una delle leghe metalliche più utilizzate nel campo dell'Additive Manufacturing, in quanto gode di eccellenti proprietà meccaniche così come di una eccellente resistenza alla corrosione ed elevata biocompatibilità.

I tre campioni sono stati analizzati al SEM, perciò in fase di preparazione, si sono incollate le tre diverse polveri ai tre stub tramite un adesivo in modo tale da consentire un collegamento elettrico continuo tra stub e campione. Inoltre, si è provveduto a non spargere casualmente le polveri sulle superfici adesive, cercando di separare il più possibile le particelle in modo da non farle sovrapporre. Una volta preparati e nominati i tre campioni (Ti-6Al-4V puro, Ti-6Al-4V + 0,5% Fe, Ti-6Al-4V + 1% Fe) essi sono stati inseriti nel SEM ed è iniziato il processo di analisi. Per l'acciaio si è considerato solo l'elemento presente in maggiore quantità per effettuare valutazioni quantitative, ovvero il ferro (Fe). Da qui in avanti, ci si riferirà alla contaminazione con acciaio maraging utilizzando solo la dicitura "Fe".

L'analisi si divide in due fasi, con due fini diversi. La prima riguarda l'analisi della composizione chimica delle tre diverse polveri metalliche, mentre la seconda si basa sulla valutazione della qualità del letto di polvere tramite due diversi metodi di valutazione, ognuno con indici propri

ricavati basandosi sui dati trovati in seguito all'acquisizione e all'analisi delle immagini SEM. Per entrambe le fasi dell'analisi è stato necessario l'uso di:

- Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) per acquisire le micrografie su diverse aree per ogni campione;
- Software di analisi EDS per identificare i diversi componenti della lega e quantificare la loro presenza;
- Software Excel per il calcolo dei dati raccolti.

A questi si aggiunge l'utilizzo del software ImageJ per quanto riguarda la presentazione e l'analisi della bontà dei metodi di valutazione della qualità del letto di polvere proposti in questa trattazione. Il software ImageJ, infatti, ha permesso di analizzare ciascuna micrografia ottenuta e di ricavare tutti i dati utili per calcolare gli indici presenti nei due metodi di valutazione.

Per ricavare la composizione chimica e la quantità dei vari elementi presenti nella polveri si è proceduto in primo luogo all'individuazione delle aree di interesse per ciascun campione. Si sono scelte cinque aree diverse per ciascuno dei tre campioni in modo tale da avere un'analisi più completa e veritiera. Si sono quindi ricavate le micrografie SEM delle aree selezionate e già da una prima osservazione di queste, si sono notati i diversi elementi presenti nelle tre polveri, distinguibili l'uno dall'altro per via della chiarezza delle particelle che è data dal segnale BSE. In seguito si è proceduto all'utilizzo della tecnica EDS per avere conferma che gli elementi presenti nella lega siano quelli effettivamente presenti in un campione puro di Ti-6Al-4V e che nei campioni contaminati oltre alla presenza di Titanio, Alluminio e Vanadio ci sia anche il Ferro, aggiunto per contaminare la lega e andare poi a valutare la bontà dei metodi di valutazione. Grazie al software di analisi EDS sono stati forniti diversi dati riguardanti la composizione chimica delle tre polveri, in particolare ci si è soffermati sulla percentuale in peso e su quella atomica dei vari elementi. In seguito, grazie al software Excel si sono calcolate la media e la deviazione standard per ciascun elemento di ciascuno dei tre campioni, al fine di avere un'analisi ancora più precisa e dettagliata della composizione chimica. Nelle tabelle 3.1 sono riportati i dati ricavati in seguito all'analisi EDS delle cinque micrografie acquisite per ciascun campione.

Tabelle 3.1 Analisi EDS di tutti i campioni analizzati

%PESO	Ti-6Al-4V puro						
ELEMENTO	MICRO 1	MICRO 2	MICRO 3	MICRO 4	MICRO 5	MEDIA	DEV. STD.
TITANIO	92,48	92,92	92,96	91,71	92,27	92,47	0,51
VANADIO	3,93	3,58	3,76	3,69	3,77	3,74	0,12
ALLUMINIO	3,59	3,5	3,27	4,6	3,97	3,79	0,52

%ATOMICA	Ti-6Al-4V puro						
ELEMENTO	MICRO 1	MICRO 2	MICRO 3	MICRO 4	MICRO 5	MEDIA	DEV. STD.
TITANIO	90,19	90,66	90,86	88,74	89,71	90,03	0,85
VANADIO	3,6	3,28	3,46	3,35	3,44	3,43	0,12
ALLUMINIO	6,21	6,06	5,68	7,9	6,84	6,54	0,87

%PESO	Ti-6Al-4V + 0,5% Fe						
ELEMENTO	MICRO 1	MICRO 2	MICRO 3	MICRO 4	MICRO 5	MEDIA	DEV. STD.
TITANIO	90,76	91,28	90,57	90,94	90,7	90,85	0,27
VANADIO	3,81	3,84	3,74	4	4,06	3,89	0,13
ALLUMINIO	5,26	4,72	5,41	4,94	5,04	5,07	0,27
FERRO	0,17	0,16	0,28	0,12	0,2	0,19	0,06

%ATOMICA	Ti-6Al-4V + 0,5% Fe						
ELEMENTO	MICRO 1	MICRO 2	MICRO 3	MICRO 4	MICRO 5	MEDIA	DEV. STD.
TITANIO	87,42	88,27	87,15	87,81	87,53	87,64	0,43
VANADIO	3,45	3,49	3,38	3,63	3,68	3,53	0,13
ALLUMINIO	8,99	8,11	9,24	8,46	8,62	8,68	0,44
FERRO	0,14	0,13	0,23	0,1	0,17	0,15	0,05

%PESO	Ti-6Al-4V + 1% Fe						
	MICRO 1	MICRO 2	MICRO 3	MICRO 4	MICRO 5	MEDIA	DEV. STD.
ELEMENTO							
TITANIO	89,83	90,04	91,25	90,71	91,22	90,61	0,66
VANADIO	3,77	3,44	3,77	3,45	3,72	3,63	0,17
ALLUMINIO	4,94	5,15	4,64	5,08	4,54	4,87	0,27
FERRO	1,45	1,38	0,34	0,76	0,52	0,89	0,5

%ATOMICA	Ti-6Al-4V + 1% Fe						
	MICRO 1	MICRO 2	MICRO 3	MICRO 4	MICRO 5	MEDIA	DEV. STD.
ELEMENTO							
TITANIO	86,89	86,92	88,31	87,53	88,37	87,6	0,72
VANADIO	3,43	3,12	3,43	3,13	3,39	3,3	0,16
ALLUMINIO	8,48	8,82	7,97	8,71	7,81	8,36	0,45
FERRO	1,21	1,14	0,29	0,62	0,43	0,74	0,42

Qui di seguito, nelle figure 3.2 e 3.3, un esempio del procedimento svolto per ricavare i dati, che richiede una prima fase di selezione dell'area di interesse, in seguito l'acquisizione dell'immagine SEM dell'area individuata e infine l'analisi EDS della micrografia. L'esempio si riferisce al procedimento svolto su un area di interesse del campione di Ti-6Al-4V puro.

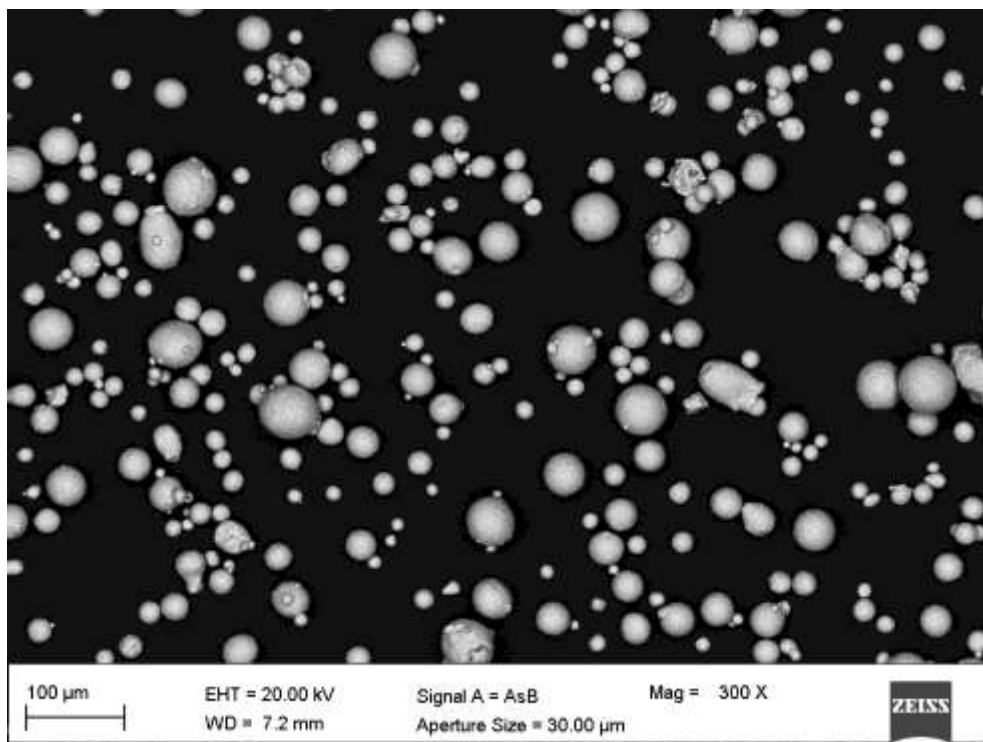


Figura 3.2 Micrografia numero 5, ricavata al SEM, del campione di Ti-6Al-4V puro

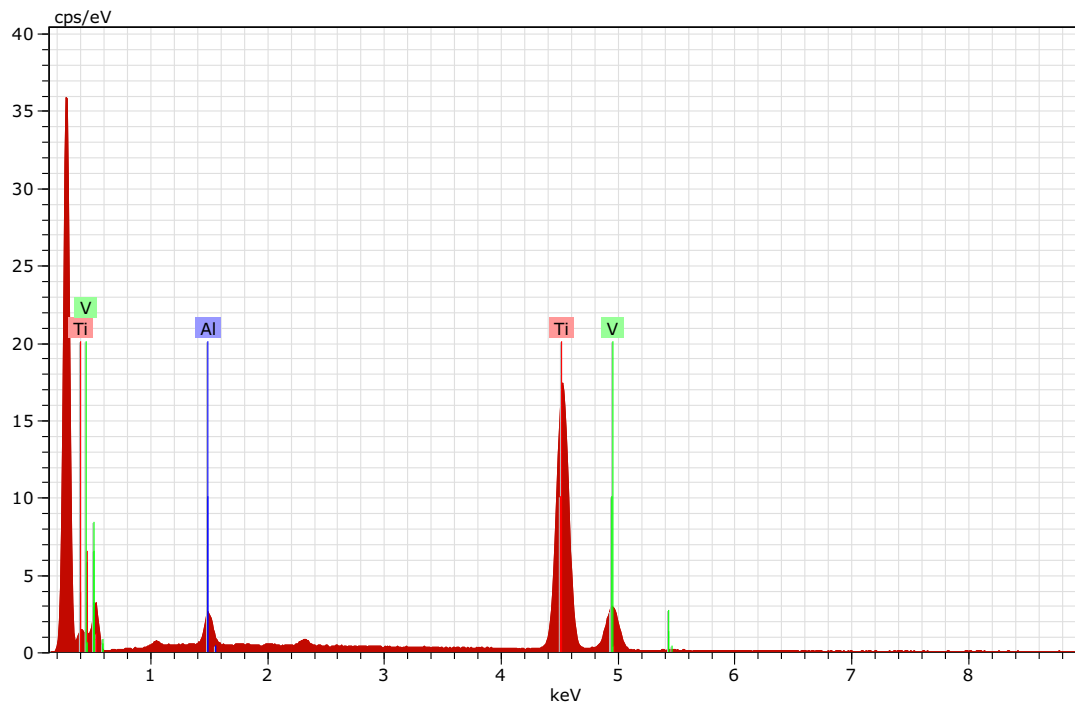


Figura 3.3 Analisi EDS della Micrografia SEM precedente

Il procedimento per l'analisi della validità e dell'applicabilità, anche ad altre leghe, dei metodi di valutazione della qualità del letto di polvere è più lungo e richiede in seguito un'analisi dei dati volta a trarre delle considerazioni su quanto ricavato sperimentalmente. La prima parte del processo è identica a quanto fatto per l'analisi della composizione chimica, ma questa volta ad essere analizzati sono solo i due campioni contaminati in quanto sarebbe inutile ai fini di questa trattazione ricercare contaminazioni e valutare la qualità del letto di polvere di Ti-6Al-4V puro. Si inizia quindi con l'individuazione delle aree di interesse da analizzare e se ne acquisisce l'immagine SEM. In questo caso sono state prese dieci micrografie per ciascun campione per avere più dati a disposizione ed effettuare un'analisi più precisa in quanto svolta su più zone dei campioni. Dopo la fase di acquisizione delle micrografie si passa all'analisi EDS, utile in questo caso non a quantificare i vari elementi della lega, ma bensì a individuare le particelle contaminanti e a renderle facilmente visibili evidenziandole nella micrografia. Si procede quindi all'utilizzo del software ImageJ per ricavare i dati fondamentali per poi ottenere gli indici propri di ciascun metodo di valutazione. In particolare grazie a ImageJ si è in grado di trovare l'area delle micrografie, il numero delle particelle totali presenti in una micrografia e l'area occupata da ciascuna particella. A questo punto semplicemente confrontando l'immagine ottenuta con l'analisi EDS, nella quale le particelle contaminanti sono evidenziate e riconoscibili, e quella ricavata su ImageJ nella quale a ogni particella è associato un numero, è possibile contare le particelle contaminanti presenti nella micrografia e associare a esse l'area che occupano. Si può quindi calcolare anche l'area occupata dalle particelle non contaminanti, operando una piccola semplificazione che non fa compiere un errore sostanziale. Possiamo, infatti, considerare che le particelle occupino tutta l'area della

micrografia e quindi sottrarre all'area della micrografia l'area occupata dalle particelle contaminanti per ricavare l'area occupata dalle particelle non contaminanti.

Qui di seguito, nelle figure 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8, 3.9 un piccolo riassunto grafico dei procedimenti principali svolti, in particolare l'acquisizione delle micrografie, l'analisi EDS e l'utilizzo di ImageJ per individuare numero e aree delle particelle. Le figure 3.4, 3.5, 3.6, sono un esempio del procedimento svolto su una delle dieci aree di interesse del campione di Ti-6Al-4V contaminato con lo 0,5% in peso di Fe, mentre le figure 3.7, 3.8, 3.9 riguardano il procedimento svolto su un'area del campione di Ti-6Al-4V contaminato con l'1% in peso di Fe.

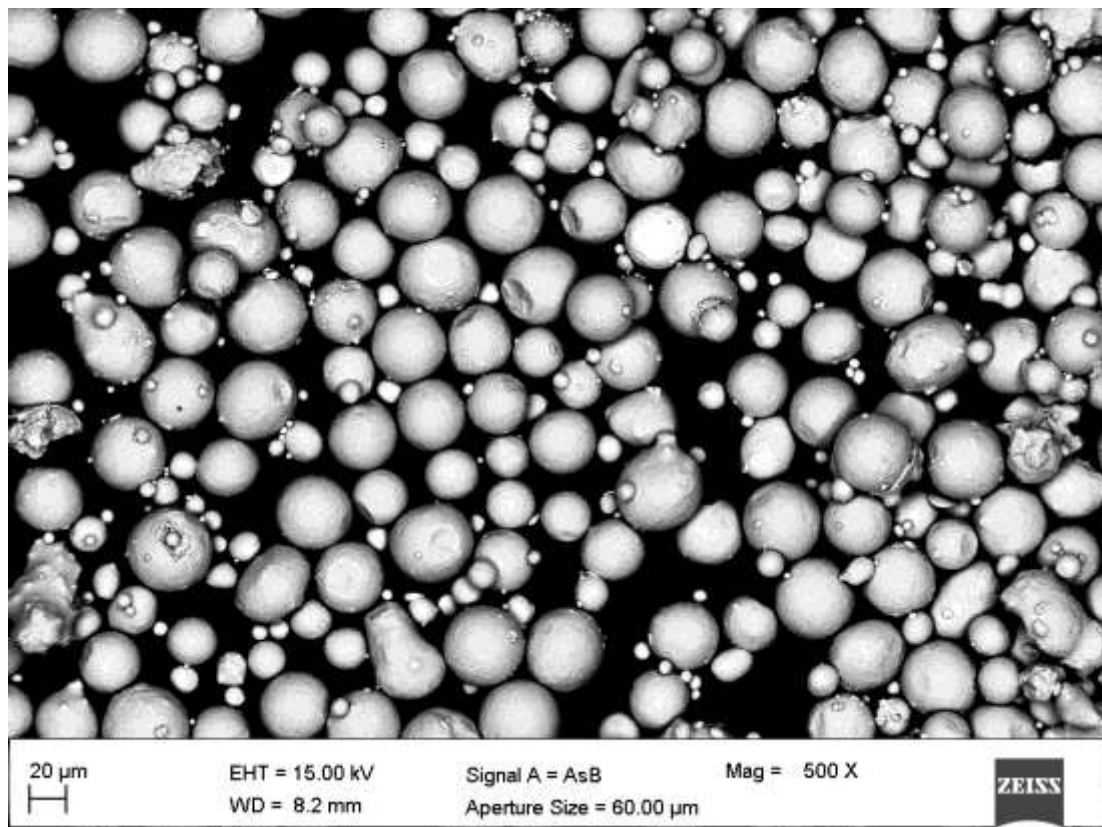


Figura 3.4 Micrografia numero 2, ricavata al SEM, del campione di Ti-6Al-4V + 0,5% Fe

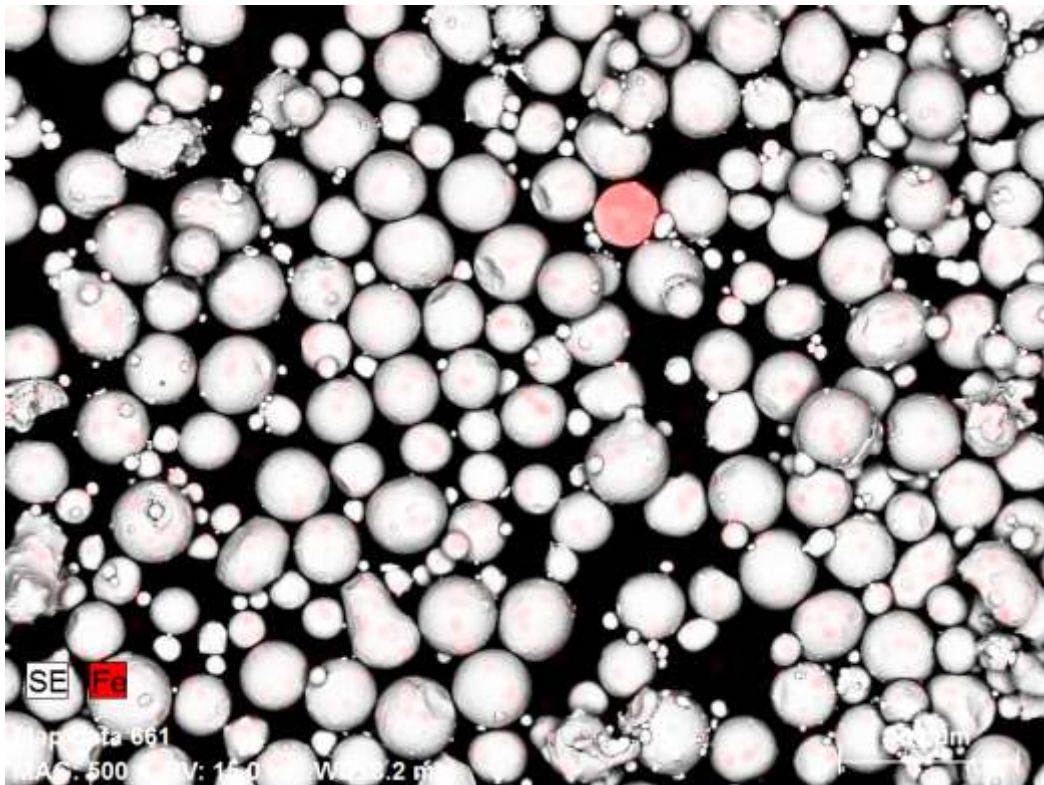


Figura 3.5 Analisi EDS della Micrografia 2 di Ti-6Al-4V + 0,5% Fe. In rosso viene evidenziata la particella contaminante.

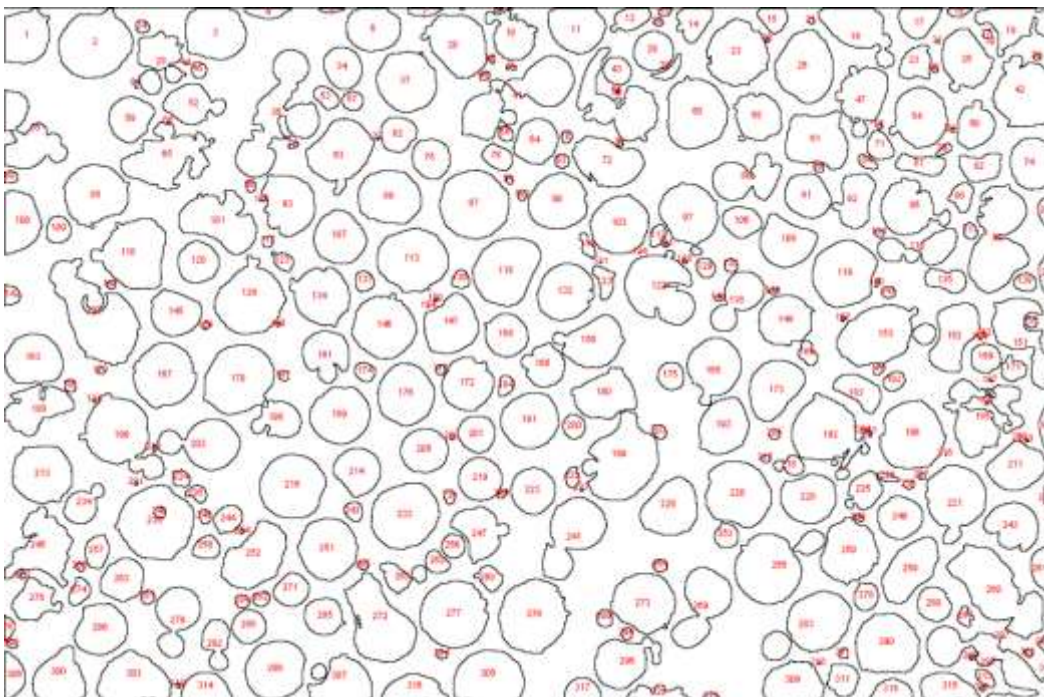


Figura 3.6 Grazie al software ImageJ viene numerata ciascuna particella della Micrografia 2 di Ti-6Al-4V + 0,5% Fe. Confrontandola con la Figura 3.5 si nota come la particella contaminante sia la numero 103. Il software poi fornisce una tabella con l'area occupata da ogni singola particella numerata.

Questo stesso procedimento è stato ripetuto per ciascuna delle dieci micrografie acquisite sul campione di Ti-6Al-4V + 0,5% Fe.

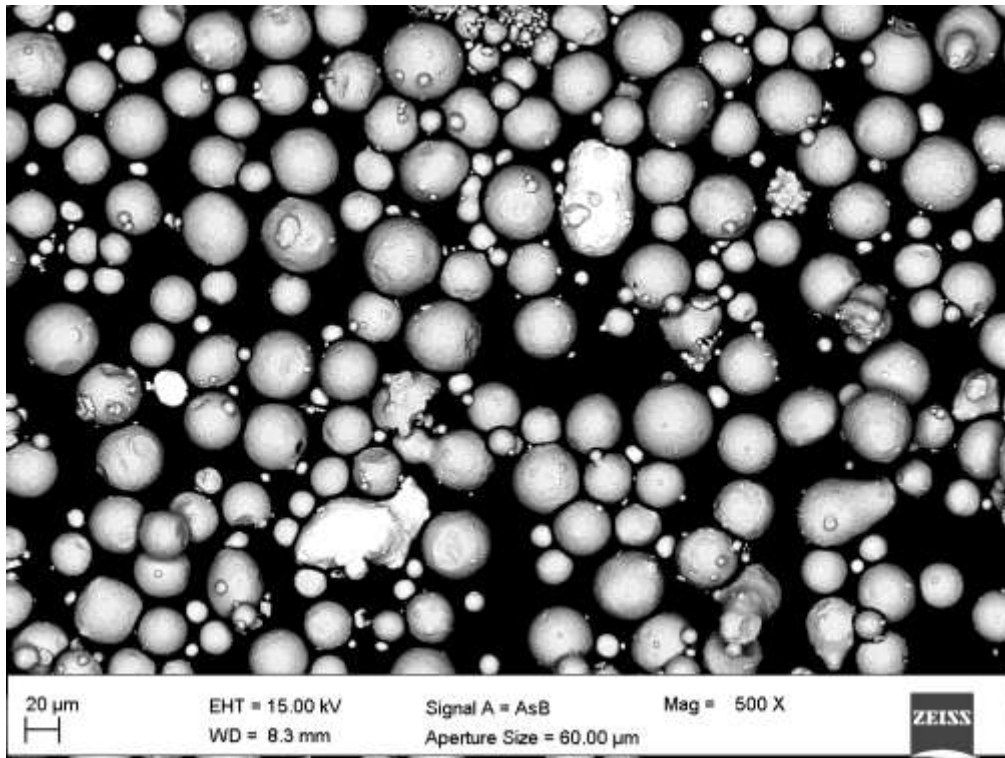


Figura 3.7 Micrografia numero 1, ricavata al SEM, del campione di Ti-6Al-4V + 1% Fe

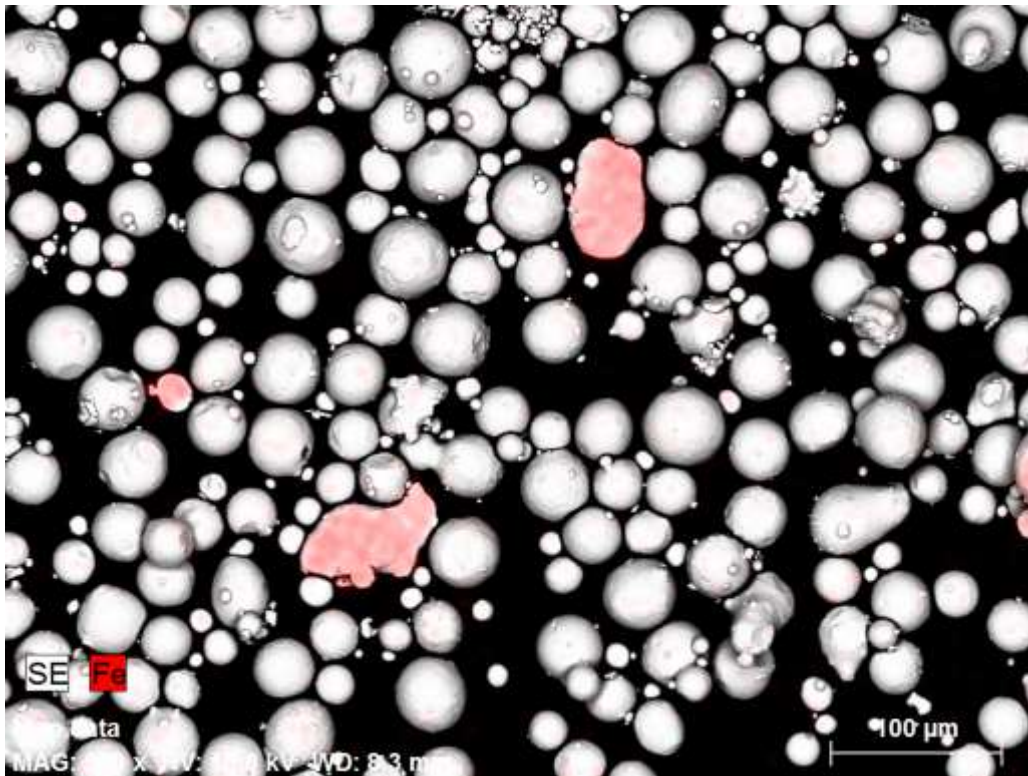


Figura 3.8 Analisi EDS della Micrografia 1 di Ti-6Al-4V + 1% Fe. In rosso vengono evidenziate le particelle contaminanti.

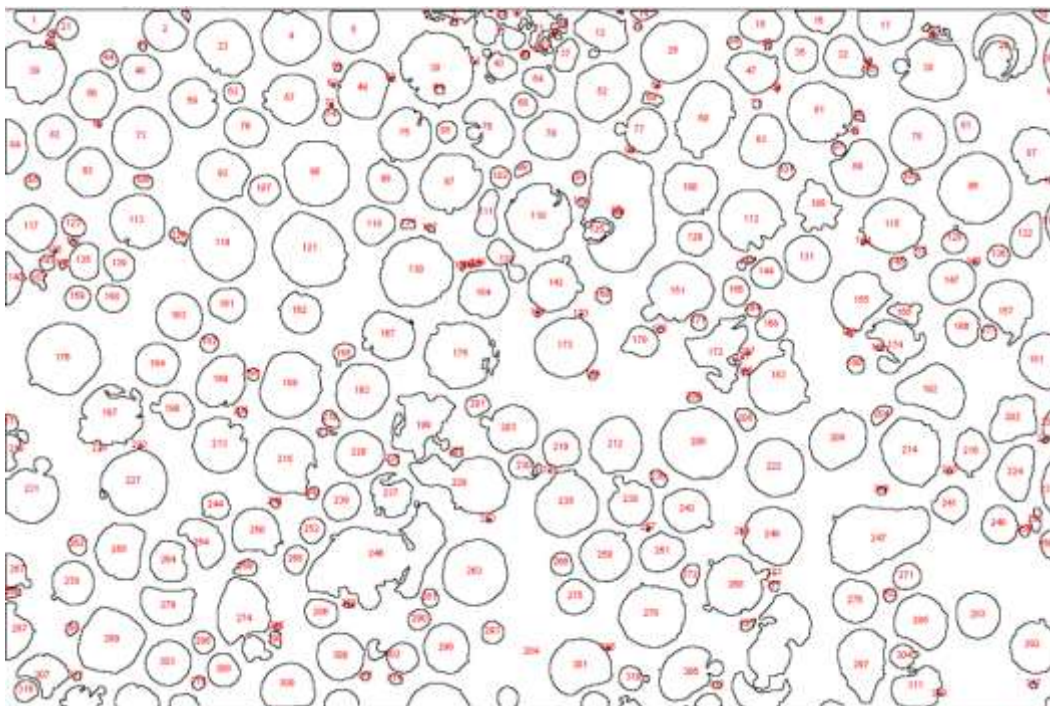


Figura 3.9 Grazie al software ImageJ viene numerata ciascuna particella della Micrografia 1 di Ti-6Al-4V + 1% Fe. Confrontandola con la Figura 3.8 si nota come le particelle contaminanti siano le numero 95, 198, 232, 246. Il software poi fornisce una tabella con l'area occupata da ogni singola particella numerata.

Anche questo procedimento, come nel caso dell'altro campione, è stato ripetuto su ciascuna delle 10 micrografie acquisite sul campione di Ti-6Al-4V +1% Fe.

Nelle tabelle 3.10 e 3.11 sono riportati tutti i dati ricavati in seguito all'analisi delle dieci micrografie dei due campioni di Ti-6Al-4V contaminati e i due metodi di valutazione della qualità del letto di polvere, con i relativi indici, che verranno poi analizzati e presentati nel dettaglio nel seguito della trattazione. Tutte le misure espresse sono in μm .

Tabelle 3.10 Dati ricavati dall'analisi del campione di Ti-6Al-4V contaminato dallo 0,5% in peso di Fe e metodi di valutazione della qualità del letto di polvere applicati a questo campione.

Ti-6Al-4V + 0,5% Fe					
MICROGRAFIA	NUMERO PARTICELLE TOTALI	NUMERO PARTICELLE CONTAMINANTI	AREA MICROGRAFIA	AREA PARTICELLE CONTAMINANTI	AREA PARTICELLE NON CONTAMINANTI
1	279	0	254453,4972	0	254453,4972
2	322	1	254453,4972	875,022	253578,4752
3	304	1	254453,4972	786,769	253666,7282
4	293	0	254453,4972	0	254453,4972
5	219	0	254453,4972	0	254453,4972
6	179	0	254453,4972	0	254453,4972
7	245	0	254453,4972	0	254453,4972
8	272	0	254453,4972	0	254453,4972
9	434	1	254453,4972	1180,615	253272,8822
10	413	1	254453,4972	161,846	254291,6512
	TOTALE 2960	TOTALE 4	TOTALE 2544534,972	TOTALE 3004,252	TOTALE 2541530,72

1° METODO DI VALUTAZIONE	
FREQUENZA	$1,572 \times 10^{-6}$
CONTAMINAZIONE CALCOLATA (CC)	$1,35 \times 10^{-3}$

2° METODO DI VALUTAZIONE				
MICROGRAFIA	RAPPORTO TRA LE AREE	MEDIA	DEVIAZIONE STANDARD	RAPPORTO TRA LE AREE (CALCOLATO SUL TOTALE)
1	0			
2	0,003450695			
3	0,003101585			
4	0			
5	0			
6	0			
7	0			
8	0			
9	0,004661435			
10	0,000636458			
		0,001185017	0,00181409	0,001182064

Tabelle 3.11 Dati ricavati dall'analisi del campione di Ti-6Al-4V contaminato dall'1% in peso di Fe e metodi di valutazione della qualità del letto di polvere applicati a questo campione.

Ti-6Al-4V + 1% Fe					
MICROGRAFIA	NUMERO PARTICELLE TOTALI	NUMERO PARTICELLE CONTAMINANTI	AREA MICROGRAFIA	AREA PARTICELLE CONTAMINANTI	AREA PARTICELLE NON CONTAMINANTI
1	319	4	254453,4972	5110,38	249343,1172
2	382	6	254453,4972	3128,793	251324,7042
3	310	1	254453,4972	284,04	254169,4572
4	299	3	254453,4972	749,131	253704,3662
5	285	2	254453,4972	683,989	253769,5082
6	202	4	254453,4972	2243,33	252210,1672
7	201	0	254453,4972	0	254453,4972
8	174	1	254453,4972	221,12	254232,3772
9	263	2	254453,4972	737,37	253716,1272
10	297	1	254453,4972	651,724	253801,7732
	TOTALE 2732	TOTALE 24	TOTALE 2544534,972	TOTALE 13809,877	TOTALE 2530725,095

1° METODO DI VALUTAZIONE	
FREQUENZA	$9,432 \times 10^{-6}$
CONTAMINAZIONE CALCOLATA (CC)	$8,78 \times 10^{-3}$

2° METODO DI VALUTAZIONE				
MICROGRAFIA	RAPPORTO TRA LE AREE	MEDIA	DEVIAZIONE STANDARD	RAPPORTO TRA LE AREE (CALCOLATO SUL TOTALE)
1	0,020495372			
2	0,012449206			
3	0,001117522			
4	0,002952771			
5	0,002695316			
6	0,008894685			
7	0			
8	0,000869755			
9	0,00290628			
10	0,002567847			
		0,005494875	0,006542605	0,005456885

Il primo metodo di valutazione consiste nell'individuazione della frequenza e della contaminazione calcolata. La frequenza è data dal rapporto tra il numero totale delle particelle contaminanti e l'area totale analizzata, mentre la contaminazione calcolata rappresenta il rapporto tra il numero di particelle contaminanti e il numero totale di particelle (contaminanti e non). Ovviamente, tanto maggiori saranno la frequenza e la contaminazione calcolata e tanto più la polvere della lega in esame risulterà contaminata e di conseguenza di minor qualità rispetto alla lega pura, quindi questi due parametri molto semplici da ricavare hanno una grande importanza perché offrono una misura immediata della contaminazione presente nella lega. In questa trattazione si era già a conoscenza della quantità di Ferro utilizzata per contaminare le polveri di Ti-6Al-4V proprio per verificare la bontà e la validità di questi metodi. Il primo metodo di valutazione presenta una certa proporzionalità tra i risultati dei suoi indici e questo certifica la sua validità e ammissibilità. Si nota, infatti, come nel campione di Ti-6Al-4V con l'1% di Fe aumentino sia la frequenza che la contaminazione calcolata rispetto al campione con lo 0,5% Fe, a testimonianza del fatto che la contaminazione è maggiore. In particolare risalta il fatto che, avendo lavorato con due campioni con contaminazione l'una il doppio dell'altra (0,5% e 1%), sia la frequenza che la contaminazione calcolata, nel caso del campione di Ti-6Al-4V + 1% Fe, siano circa sei volte maggiori rispetto a quelle ricavate dai dati del campione con lo 0,5% di Ferro. Questo fa capire innanzitutto che c'è una proporzionalità tra l'aumento di particelle contaminanti e l'aumento di questi due indici, ma che questo aumento non sia esattamente uguale alla quantità in più di contaminante nella lega, anche a causa del fatto che l'elemento contaminante è stato aggiunto, in questo caso, calcolandone il

peso (0,5% e 1% in peso di Ferro) e non la quantità di particelle contaminanti. Avendo quindi determinato la validità del primo metodo di valutazione della qualità del letto di polvere, in questo caso di Ti-6Al-4V contaminato da Ferro, si procede all'analisi del secondo metodo di valutazione.

Il secondo metodo di valutazione ha come indice il rapporto tra le aree, sia calcolato per ogni micrografia presa in esame e sia calcolato sul numero totale di micrografie. Per ricavare questo indice per ciascuna micrografia è necessario individuare il rapporto tra l'area occupata dalle particelle contaminanti in quella determinata micrografia e l'area occupata dalle particelle non contaminanti nella stessa micrografia. Questo procedimento va ripetuto per tutte le micrografie ottenute, in questo caso dieci, e in seguito vanno calcolate media e deviazione standard. Il rapporto tra le aree calcolato sul totale si fa sommando tutte le aree occupate dalle particelle contaminanti in ogni micrografia e dividendolo per la somma di tutte le aree occupate dalle particelle non contaminanti in ogni micrografia. Questi due indici danno una chiara indicazione sulla contaminazione presente nelle due delle polveri metalliche analizzate e anche in questo caso il risultato dei calcoli, fatti tramite il software Excel, mostra come nel campione con l'1% di Fe il rapporto tra le aree calcolato sul totale e calcolato singolarmente per ciascuna micrografia sia in entrambi i casi maggiore dei risultati ottenuti per il campione della lega con lo 0,5% a testimonianza dell'aumento della contaminazione. Come per il primo metodo, analizzando i risultati del secondo si evince una certa proporzionalità nell'aumento degli indici che quantificano la presenza della contaminazione sia nel caso del campione di Ti-6Al-4V con lo 0,5% di Fe e sia in quello con l'1%. Più precisamente per il campione di Ti-6Al-4V + 1% Fe la media e la deviazione standard calcolate basandosi sul rapporto tra le aree per ogni micrografia e il rapporto tra le aree calcolato sul totale sono circa quattro volte maggiori rispetto agli indici calcolati per il campione con lo 0,5% di Ferro. Si può quindi stabilire anche l'efficacia di questo metodo, la sua validità e la sua utilità nel fornire un'informazione sulla contaminazione diversa da quella fornita dal metodo precedente, ma utile allo stesso modo.

CONCLUSIONE

L'obiettivo di questa tesi è presentare diversi metodi di valutazione della qualità del letto di polvere in processi di Additive Manufacturing, applicati alla lega Ti-6Al-4V, e verificarne la validità e l'universalità, ovvero la possibilità di applicare questi metodi di analisi non solo a campioni di una lega in cui già si è a conoscenza della eventuale quantità di contaminazione presente, ma a qualsiasi campione di qualsiasi lega il cui letto di polvere sia poi utilizzabile in processi di Additive Manufacturing.

Dopo aver analizzato i tre campioni di Ti-6Al-4V, di cui uno puro e due contaminati rispettivamente dallo 0,5% e dall'1% in peso di acciaio maraging (identificato semplicemente come "ferro"), nelle modalità descritte nel capitolo precedente, e dopo aver ricavato tutti i dati riportati sia nelle Tabelle 3.1 per l'analisi EDS della composizione chimica, sia nelle Tabelle 3.10 e 3.11 per l'analisi dei metodi di valutazione della qualità del letto di polvere dei due campioni di Ti-6Al-4V contaminati, si possono trarre le seguenti conclusioni.

L'analisi della composizione chimica è fondamentale per individuare gli elementi presenti nella lega, che in questo caso specifico erano noti, ma lavorando con una polvere di una lega nota in cui però non si sa se questa possa contenere una contaminazione, né di quale tipologia o entità, è fondamentale svolgere un'analisi EDS per individuare l'elemento o gli elementi contaminanti e quantificarli. Quindi questo processo di analisi non solo è applicabile a diverse tipologie di leghe metalliche, ma è anche fondamentale per individuare la presenza o meno di una contaminazione. Una volta constatata la presenza della contaminazione si passa alla valutazione della qualità del letto di polvere tramite i metodi presentati.

I due metodi di valutazione della qualità del letto di polvere presentati in questa tesi sono applicati alla lega Ti-6Al-4V e forniscono, come già analizzato nel capitolo 3, un'importante misura della contaminazione presente nei due campioni a disposizione. Infatti, analizzando il valore dei diversi indici forniti dai due metodi, quindi frequenza, contaminazione calcolata, rapporto tra le aree totale e rapporto tra le aree per ogni micrografia, si è in grado di valutare la qualità del letto di polvere della lega analizzata e prevedere quanto le proprietà meccaniche potranno essere influenzate dalla presenza della contaminazione. Inoltre, dall'analisi dei dati riportati nelle tabelle 3.10 e 3.11 si intuisce non solo l'affidabilità di questi metodi, ma anche la loro validità in quanto tra gli indici degli stessi metodi di valutazione applicati sia alla lega con lo 0,5% di Fe sia a quella con l'1% di Fe, esiste una certa proporzionalità, come spiegato nel capitolo 3. Si arriva dunque a stabilire l'universalità di questi metodi di valutazione della qualità del letto di polvere che possono essere applicati non solo ad una lega, in questa trattazione Ti-6Al-4V, in cui si è già a conoscenza della quantità di contaminazione presente, ma anche a qualsiasi altro tipo di lega metallica con la quale si voglia iniziare un processo di Additive Manufacturing.

Valutare la bontà del letto di polvere prima di iniziare un processo di Additive Manufacturing è fondamentale per la buona riuscita del pezzo da produrre, in particolare per la previsione delle proprietà che esso avrà, che saranno diverse a seconda della quantità di contaminazione presente nella polvere. È sempre bene valutare, utilizzando i metodi proposti in questa trattazione, la qualità della polvere metallica con la quale si vuole lavorare per portare a termine un lavoro che sia il migliore ed il più accurato possibile.

SITOGRAFIA

<https://www.internet4things.it/iot-library/che-cose-il-3d-printing-e-come-si-colloca-nellambito-industry-4-0-e-iot/>

<https://it.3dsystems.com/our-story>

[http://www.tecnologiaedesign.it/web/tecnologie/additive-manufacturing/sinterizzazione-sls/#:~:text=La%20Sinterizzazione%20SLS%20\(Selective%20Laser,loro%20le%20piccole%20particelle%20solide.](http://www.tecnologiaedesign.it/web/tecnologie/additive-manufacturing/sinterizzazione-sls/#:~:text=La%20Sinterizzazione%20SLS%20(Selective%20Laser,loro%20le%20piccole%20particelle%20solide.)

<https://www.ilprogettistaindustriale.it/additive-manufacturing-una-storia-di-brevetti/>

<https://www.bonomiaccai.it/2020/10/27/bonomi-acciai-metallurgia-delle-polveri/>

<https://3d4growth.com/additive-manufacturing#Additive-manufacturing-Binder-Jetting>

<https://www.protiq.com/it/stampa-3d/processi/binder-jetting/#:~:text=Il%20processo,polvere%20sulla%20piattaforma%20di%20costruzione.>

<https://www.additively.com/en/learn-about/binder-jetting>

<http://www.addmelab.polimi.it/stampare-in-metallo/la-tecnologia-directed/#:~:text=La%20tecnologia%20Laser%20Metal%20Deposition,o%20per%20crearne%20di%20nuovi.>

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

<https://www.primaadditive.com/it/il-processo-powder-bed-fusion/#:~:text=Il%20processo%20Powder%20Bed%20Fusion%20utilizza%20l'energia%20termica%20per,realizzata%20ogni%20parte%20del%20prodotto.>

<https://www.freelabster.com/it/blog/stampa-3d-ebm-electron-beam-melting/>

<https://www.replicatore.it/technologies/sinterizzazionefusione-laser-metalli/ebm/>

http://www.aimnet.it/la_metallurgia_italiana/2017/gennaio/Biffi.pdf

<https://www.additively.com/en/learn-about/laser-melting>

<http://www.addmelab.polimi.it/approfondimenti/le-tecnologie-additive/>

<https://www.3d-ram.it/blog/?cos-e-l--additive-manufacturing>

https://www.sculpteo.com/blog/2017/05/10/a-new-material-available-3d-printing-with-binder-jetting-stainless-steel/metalbinderjetting_520x400/

<https://aec-analisi-calcolo.it/notizie/167-/>

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

<https://www.chimica-online.it/fisica/effetto-termoionico.htm>

https://www.scienzeoetiche.it/synthesis/fisica_quantistica/10_effetto_tunnel.php

<https://www.microscopiaelettronica.dabanco.it/come-funziona-il-sem>

https://www.microscopiaelettronica.dabanco.it/sem_vari_elettroni_rilevazione_informazioniottenute

<https://www.microscopiaelettronica.dabanco.it/analisi-edx-nel-microscopio-sem>

BIBLIOGRAFIA

- Dispense del corso di Metodologie Metallografiche a.a 2019-2020
- Dispense del corso di Tecnologia Meccanica a.a 2019-2020

RINGRAZIAMENTI

Scrivo queste ultime righe per ringraziare personalmente tutte le persone che nel corso di questi anni universitari mi sono state vicine e mi hanno aiutato a raggiungere questo grande obiettivo.

Innanzitutto vorrei ringraziare la Professoressa Eleonora Santecchia, mia relatrice di tesi, per la sua professionalità, per l'aiuto in fase di scrittura di questa tesi e soprattutto per l'avermi fatto appassionare alla sua materia, chiarendomi le idee su cosa mi piacerebbe fare in futuro.

Ringrazio poi la mia famiglia, mamma, papà e Peppe, e gli chiedo scusa se poche volte dimostro a ognuno di loro il bene che gli voglio. Li ringrazio perché sono stati sempre con me, nei momenti felici e in quelli tristi, nei momenti in cui c'era da festeggiare e in quelli in cui era necessario rimboccarsi le maniche. Li ringrazio perché quando volevo mollare loro mi hanno fatto cambiare idea, non mi hanno fatto gettare la spugna. Mi hanno detto di lottare e mi hanno dato la carica necessaria a ripartire alla grande e raggiungere questo meraviglioso traguardo. Grazie, senza di voi non ce l'avrei fatta.

La mia famiglia è grande e infatti ringrazio anche tutti i miei parenti, che anche se da lontano, mi sono stati sempre vicini e si sono sempre interessati al mio percorso, facendomi sempre sentire la loro vicinanza e il loro supporto, nei momenti belli e in quelli brutti. E ringrazio Zio Paolo e Zia Marisa, che mi hanno visto crescere e si sono sempre interessati a me, motivandomi a raggiungere questo obiettivo. Grazie perché mi avete insegnato che non serve avere lo stesso sangue per considerare qualcuno parte della propria famiglia.

Ringrazio te, Giuliana, perché sei riuscita a tirare fuori la parte più bella di me e perché mi hai dato serenità e spensieratezza in un momento in cui ne avevo bisogno. E grazie per avermi sopportato nei periodi di ansia prima degli ultimi esami. Senza di te questa parte finale sarebbe stata sicuramente più difficile da affrontare.

Ringrazio la mia seconda famiglia, la Dark. Grazie Gaspa, Jack, Pole, Dimo, Gabri, Leo, Paolino, Pie, Simo. Siamo cresciuti insieme e ogni giorno che passa capisco sempre di più quanto vi voglia bene e quanto ci tenga a voi. Siete stati molto importanti in questo cammino e spero tanto che lo sarete anche in futuro.

Ringrazio tutti i miei compagni universitari. Grazie Bianca, Albe, Dado, Die, Bisu, Cioxe, Checco, ancora Gabri, Forco, Leo, Samu, Dipla, Dino. Grazie perché avete reso più leggero il mio percorso universitario e sicuramente più divertente.

Ci tengo a ringraziare particolarmente tre persone tra tutti questi che ho nominato, ognuna per diversi motivi. Grazie Paolino perché tu più di chiunque altro mi hai insegnato il vero significato della parola amicizia e cosa voglia dire essere un vero amico. Grazie Bianca, capitano, perché

grazie a te ho imparato che anche in poco tempo ci si può legare così tanto a una persona. Grazie Gabri, perché senza di te non ce l'avrei mai fatta. Sei stato il mio supporto più grande in questo percorso, ti ringrazio per la pazienza e per l'avermi sopportato quando nemmeno io mi sarei sopportato. Sei una grande persona amico mio!

Ringrazio le mie amiche Ale e Runda, altre due persone che ci sono sempre state per me e spero che ci siano sempre, perché io per loro ci sarò. Grazie ragazze, siete molto importanti per me.

Desidero fare un altro ringraziamento, a me stesso. Per essermi impegnato in qualcosa come non avevo mai fatto prima d'ora. Per non aver mollato, nonostante tutte le difficoltà. Nonostante avessi già compilato il modulo per la rinuncia agli studi, nonostante la laurea mi sembrasse inarrivabile. E invece ce l'ho fatta.

Un ultimo ringraziamento vorrei farlo a una persona speciale. Una persona che ogni giorno che passa mi dimostra, purtroppo molto spesso da lontano, il suo amore e il suo affetto. Questa persona mi ha insegnato cosa vuol dire essere buoni e quanto importante sia mostrare l'affetto che si prova verso qualcuno, anche con gesti che prima mi sembravano insignificanti, ma che oggi per me hanno un valore inestimabile. Non so se sono riuscito ancora a fare quello che tu mi hai trasmesso, ma so che ci riuscirò e questo è merito tuo. Grazie Nonna, ti voglio un mondo di bene.