



UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE

FACOLTA' DI INGEGNERIA

Corso di Laurea triennale in ingegneria meccanica

**POLVERI METALLICHE PER ADDITIVE MANUFACTURING:
CARATTERIZZAZIONE E OTTIMIZZAZIONE DELLE STRATEGIE DI RIUSO
NEL CASO DELL'ACCIAIO MARAGING**

**METAL POWDER FOR ADDITIVE MANUFACTURING:
CHARACTERIZATION AND OPTIMIZATION OF THE REUSE STRATEGIES
IN THE CASE OF MARAGING STEEL**

Relatore: Chiar.ma

Prof. Santecchia Eleonora

Tesi di Laurea di:

Saldari Marco

A.A. 2019 / 2020

Sommario

INTRODUZIONE.....	4
1 ADDITIVE MANUFACTURING.....	5
1.1 Tecnologia.....	5
1.2 Applicazioni.....	5
1.3 Processo.....	6
1.4 Tipologie.....	7
1.4.1 Binder Jetting (BJ).....	7
1.4.2 Direct energy deposition (DED).....	7
1.4.3 Powder bed fusion (fusione a letto di polvere).....	8
1.4.4 Parametri di processo nella tecnologia Selective Laser Melting.....	9
1.5 Limiti.....	10
1.6 Polveri metalliche.....	11
1.7 Acciaio maraging.....	13
2 TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE.....	14
2.1 MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE (SEM).....	14
2.1.1 Principi fondamentali.....	14
2.1.2 Sorgente di elettroni.....	15
2.1.3 Lenti elettromagnetiche.....	16
2.1.4 Rivelatori.....	18
2.2 SPETTROSCOPIA A DISPERSIONE DI ENERGIA (EDS).....	20
2.2.1 Funzionamento.....	20
2.2.2 Rivelatori.....	21
2.3 ImageJ.....	23

3 RISULTATI E DISCUSSIONE.....	25
3.1 Granulometria.....	25
3.2 Composizione chimica	31
CONCLUSIONI.....	36
BIBLIOGRAFIA.....	37
RINGRAZIAMENTI	39

INTRODUZIONE

Questo elaborato è stato scritto in seguito ad uno studio riguardante il riuso delle polveri metalliche nell'additive manufacturing. Lo studio si è incentrato sull'analisi della polvere metallica dell'acciaio maraging 18Ni300 utilizzato nella tecnologia Selective Laser Melting che verrà dettagliatamente trattata nei capitoli successivi. In questa tecnologia infatti non tutta la polvere posta sulla macchina viene fusa e quella non utilizzata potrebbe essere recuperata ed usata in altre produzioni. Lo scopo di questo studio è proprio quello di capire se la polvere che non è stata fusa nella produzione di un pezzo può essere utilizzata in altre circostanze. Si vuole quindi capire quali siano le differenze che presenta la polvere residua rispetto alla polvere vergine e come si possano assottigliare queste differenze. A tale scopo si prendono in considerazione 3 situazioni diverse: la polvere vergine, la polvere dopo 5 utilizzi e la polvere mista, composta al 50% da quella vergine e al 50% da quella usata 5 volte. Su queste polveri è stata eseguita sia un'analisi inerente alle proprietà geometriche delle particelle sia un'analisi riguardante la loro composizione chimica. È importante infatti, con la prima valutare il diametro delle particelle perché dalla granulometria possono derivare importanti proprietà fisiche, ma anche determinare, con la seconda analisi gli elementi chimici presenti all'interno della polvere. Quindi partendo da alcune immagini acquisite con un microscopio elettronico a scansione e utilizzando il programma di elaborazione di immagini ImageJ è possibile eseguire l'analisi delle dimensioni delle particelle polvere e stabilire le differenze tra le varie situazioni. Per quanto riguarda l'analisi composizionale si parte, invece dai risultati della spettroscopia a raggi x eseguita sulle polveri che mette in evidenza gli elementi presenti e le loro percentuali.

Nei successivi capitoli verranno descritti prima i processi di additive manufacturing in generale, comprese le polveri metalliche utilizzate e anche le proprietà degli acciai maraging; si passerà successivamente a delineare nel dettaglio gli strumenti di analisi utilizzati, infatti verranno prima presentate le caratteristiche del microscopio elettronico a scansione, poi il processo di spettroscopia ai raggi x e brevemente anche il programma ImageJ impiegato nelle analisi. Questi saranno descritti combinando le nozioni apprese durante il corso di Metodologie Metallografiche con una serie di riferimenti, le cui fonti saranno segnalate sul testo ed elencate a fine trattazione. Infine, saranno presentati le varie fasi dei processi di analisi con i relativi risultati ottenuti.

1 ADDITIVE MANUFACTURING

1.1 Tecnologia

L'additive manufacturing è una tecnologia produttiva additiva che consiste nella giunzione di materiale al fine di costruire oggetti tridimensionali sulla base di un modello CAD.

Essendo una tecnologia additiva, permette di aggiungere il materiale solo dove è necessario, piuttosto che ottenere le forme desiderate sottraendo materiale da pezzi più grandi. Ciò comporta notevoli vantaggi per quanto riguarda sia la riduzione del peso degli oggetti sia la possibilità di avere geometrie più complesse. Infatti, le forme non sono limitate dalle modalità di modellazione tradizionali, come l'esportazione di truciolo o la piegatura, e il costo del pezzo non dipende dalla complessità della forma ma solo dalla quantità di materiale utilizzato [1].

Quindi attraverso un processo chiamato ottimizzazione topologica (Figura 1), dalla forma tipica di un oggetto si individua quale sia la forma che permette di avere la minima quantità di materiale senza ridurre le proprietà fisiche di tale oggetto, andando progressivamente a eliminare le parti non necessarie [2].

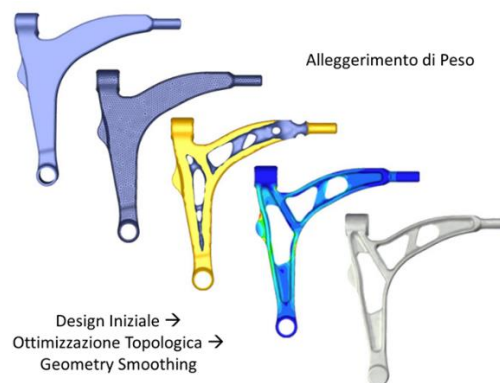


Figura 1. Esempio di ottimizzazione topologica.

1.2 Applicazioni

Grazie alla possibilità di ridurre notevolmente il peso degli oggetti senza diminuire le proprietà, i pezzi prodotti con additive manufacturing trovano grandissime applicazioni nel campo aerospaziale e automobilistico dove anche piccole diminuzioni di peso possono portare grandi benefici.

Inoltre, la facilità con cui si possono ottenere forme complesse permette a questa tecnologia di essere un ottimo strumento nei settori in cui occorre una elevata personalizzazione del prodotto, come nell'ingegneria biomedica. Infatti, alcune strutture ossee gravemente danneggiate possono essere sostituite con protesi in leghe di titanio realizzate tramite additive manufacturing in cui il disegno CAD viene realizzato sulla base del corpo del paziente (Figura 2).

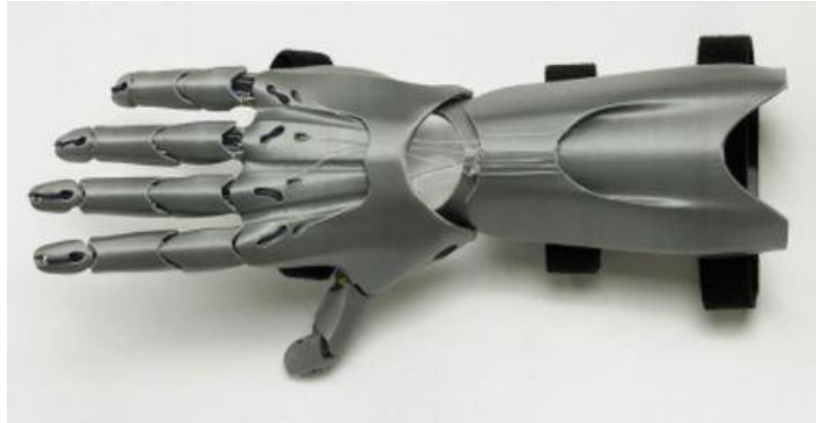


Figura 2. Protesi in titanio realizzata con additive manufacturing [3].

1.3 Processo

Inizialmente, dal file CAD si ottiene un altro file chiamato modello STL con il quale è possibile osservare l'orientamento del pezzo e la sua direzione di crescita in modo da poter stabilire la posizione di eventuali supporti. Per far ciò tutte le superfici nel file CAD vengono considerate come costituite da numerosi triangoli formando una struttura detta Mesh.

Successivamente, al modello STL si applica lo "Slicing", ovvero si divide orizzontalmente il disegno in molti strati paralleli che saranno costruiti uno alla volta durante la produzione del pezzo.

Infine, il file va inserito nella macchina con la polvere metallica e inizia così la produzione che può durare anche diverse ore. Una volta terminata la fase costruttiva il pezzo dovrà essere pulito o addirittura subire alcuni trattamenti termici in base al suo utilizzo ed alle diverse tipologie di Additive Manufacturing.

1.4 Tipologie

Esistono diverse tipologie di processi additive manufacturing che sono state sviluppate nel corso degli ultimi decenni poi classificate dalle normative ASTM [4]. Questa classificazione prevede la divisione delle tecnologie di Additive Manufacturing per i materiali metallici in tre macrogruppi principali:

- Binder jetting
- Direct energy deposition
- Powder bed fusion

1.4.1 Binder Jetting (BJ)

Il binder jetting è una tecnologia additiva nella quale si deposita uno strato di polvere metallica sul quale viene selettivamente applicato un fluido legante. In seguito, il piatto di costruzione si abbassa, un altro strato di polvere viene depositato e si procede allo stesso modo (Figura 3). Al termine il pezzo dovrà però subire alcuni trattamenti. Infatti, è necessario un bagno chimico che sciolga il legante e successivamente il pezzo dovrà essere messo in forno affinché le particelle interagiscano meglio tra loro e vadano ad occupare lo spazio lasciato libero dal legante sciolto.

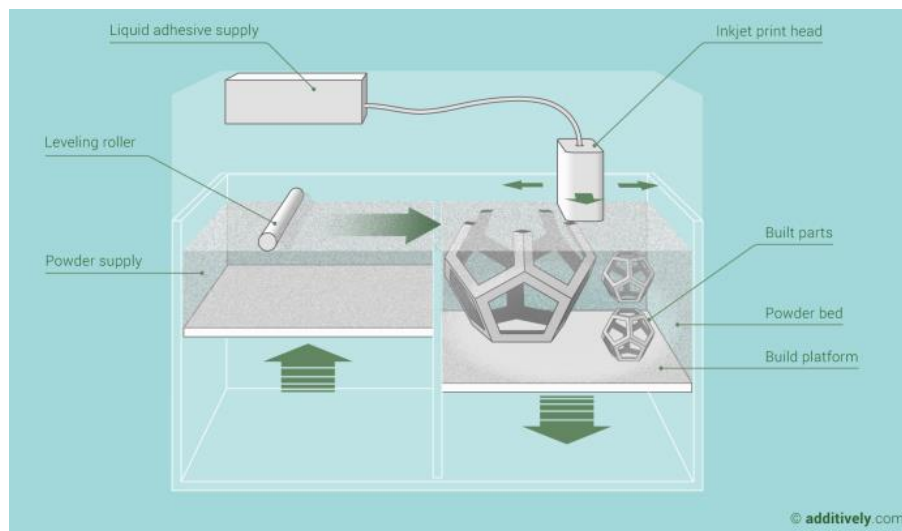


Figura 3. Struttura macchina binder jetting.

1.4.2 Direct energy deposition (DED)

Questa tecnologia consiste nell'applicazione di materiale fuso, spesso in strutture metalliche già esistenti. Essa è costituita da un unico elemento che comprende sia la

sorgente di calore concentrato, sia la materia prima che viene fusa (Figura 4). La fonte di calore può essere un fascio di elettroni o un laser mentre il materiale metallico può essere in polvere o a filo e verrà fuso prima di essere depositato. La Direct energy deposition è utilizzata sia per riparare alcuni oggetti sia per produrne dei nuovi. Inoltre, essendo la testa di stampa (laser e polvere) costituita da un unico elemento geometrico, questa può essere unita a macchinari tradizionali come le frese, in modo da ridurre i costi di trasporto da una macchina ad un'altra.

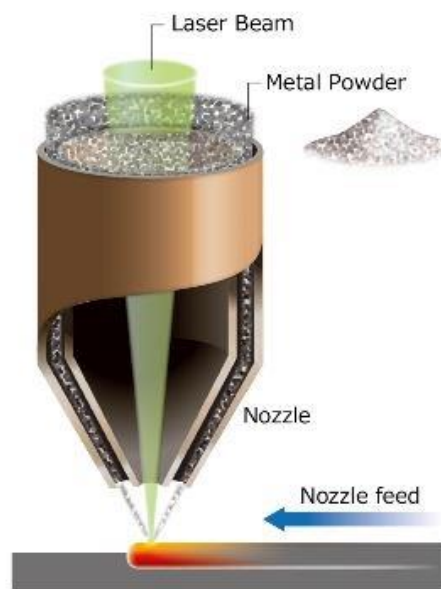


Figura. Schema direct energy deposition [5].

1.4.3 Powder bed fusion (fusione a letto di polvere)

La fusione a letto di polvere prevede la selettiva fusione totale o parziale della polvere attraverso un laser o un fascio di elettroni. La struttura di queste macchine è simile a quelle per il binder jetting in quanto, anche in questo caso, la polvere viene disposta uno strato alla volta su una piattaforma di formazione che si abbassa progressivamente dopo la fusione di ogni strato.

In base alla fonte di calore e al tipo di fusione che avviene si distinguono diverse tipologie:

- ELECTRON BEAM MELTING (EBM)

Utilizza come sorgente di calore un fascio di elettroni generato da un cannone elettronico e focalizzato con lenti elettromagnetiche. Ciò rende necessario che esso operi in condizione di vuoto affinché il fascio di elettroni non si disperda. Inoltre, con questa tecnologia è possibile avere solo una fusione totale e non

parziale e la polvere di partenza può avere granulometria maggiore rispetto a quella usata in sistemi con sorgente laser.

- **DIRECT METAL LASER SINTERING (DMLS/SLS)**

Utilizza come la sorgente di calore un laser che viene direzionato attraverso un sistema di lenti le quali si muovono per ottenere la fusione selettiva della polvere. In questo caso però si tratta di una fusione solo parziale. È usata soprattutto per materiali polimerici che potrebbero rimanere porosi dopo una fusione totale [6].

- **SELECTIVE LASER MELTING (SLM)**

Questa tecnologia è una delle tipologie di Additive Manufacturing più utilizzata (Figura 5). Essa utilizza come fonte di calore un laser come nel caso della “Direct metal laser sintering” ma a differenza di quest’ultimo, prevede la fusione totale della polvere che colpisce. Inoltre, poiché si utilizza il laser e non il fascio di elettroni, non è necessario il vuoto e il processo avviene in un’atmosfera protetta con gas inerti come Argon e Azoto.

Grazie all’accuratezza del laser è possibile usare polveri aventi granulometrie più piccole ed ottenere così pezzi con valori di rugosità minori. Alla fine del processo il pezzo sarà ricoperto dalla polvere non fusa e dovrà quindi essere pulito. Ma a differenza del binder jetting, non deve essere sottoposto a bagni chimici. Ciò nonostante, alcune volte si applicano dei trattamenti termici, ad esempio per ridurre lo stress residuo.

1.4.4 Parametri di processo nella tecnologia Selective Laser Melting

Vi sono anche altri aspetti da tenere in considerazione durante la fusione con il laser. Uno di questi è la strategia di scansione: cioè le direzioni da seguire durante la fusione con il laser.

Se si seguisse sempre la stessa direzione si rischierebbe di avere un pezzo anisotropo ovvero con caratteristiche meccaniche e microstrutturali diverse lungo direzioni diverse. Per evitare ciò, la zona da fondere viene idealmente divisa in piccoli quadrati all’interno dei quali il laser seguirà una diversa traiettoria, cercando di ottenere direzioni ortogonali per zone adiacenti in modo da vanificare l’influenza delle direzioni di crescita nelle proprietà finali del pezzo.

Un altro aspetto da tenere a mente è la densità di energia volumetrica (VED), definita come il rapporto tra la potenza del laser e la velocità di scansione. Essa indica quindi qual è la quantità di energia che il laser fornisce alla polvere. Nelle SLM più diffuse in commercio la potenza del laser si aggira tra 200 W e 400 W, ma può avvicinarsi a 1kW in macchine particolari. Generalmente si tratta di un laser a emissione continua nel tempo e di alta qualità che permette di avere le dimensioni del fascio molto piccole (50-200 nm). Questa proprietà è importante perché garantisce la realizzazione di particolari molto piccoli che non potrebbero essere prodotti utilizzando fasci laser maggiori. Il laser viene poi direzionato attraverso un sistema di lenti ottiche e viene spostato lungo il pezzo a velocità da 1 m/s a 10 m/s. Ciò permette di avere un ampio range di densità di energia volumetriche possibili [7].

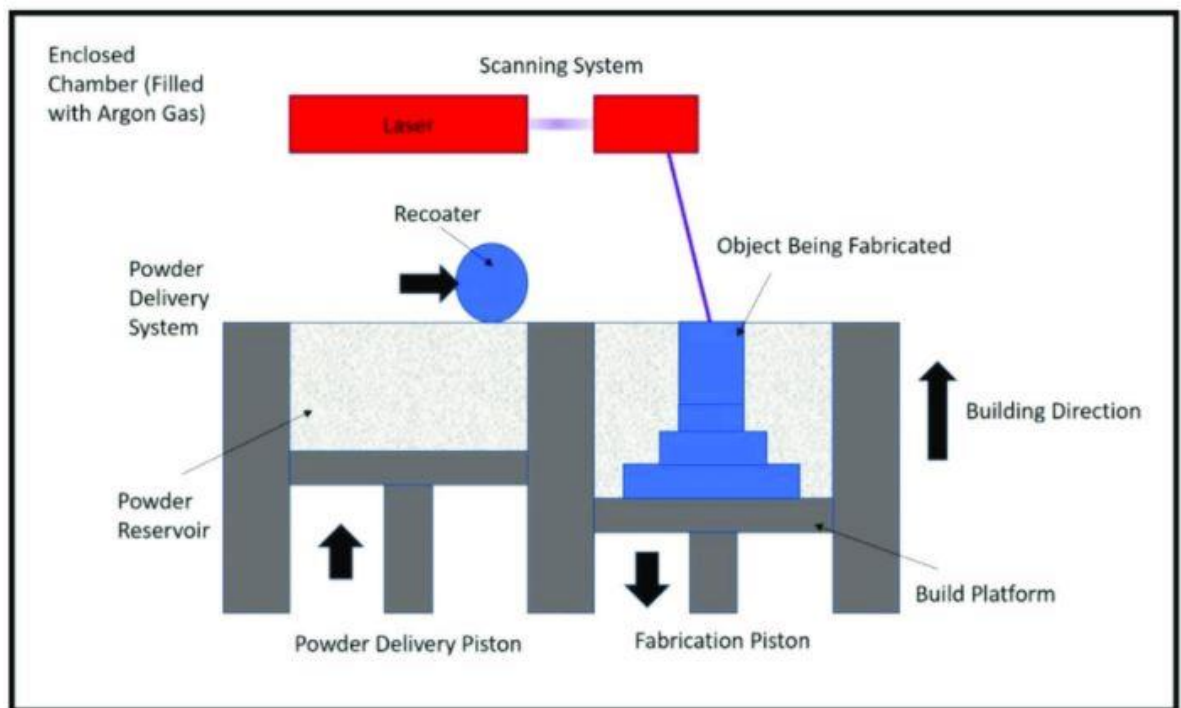


Figura 4. Schema Selective Laser Melting [8].

1.5 Limiti

L'additive manufacturing pur presentando molti aspetti utili ed innovativi ha anche qualche limitazione. Per esempio, i pezzi ottenuti con questa tecnologia hanno in genere valori di rugosità elevati, specialmente se devono essere applicati dei supporti che vanno rimossi una volta terminata la produzione. Perciò i pezzi prodotti possono subire alcuni trattamenti sia funzionali sia estetici. Uno di questi è la sabbiatura che consiste nel colpire la superficie del pezzo con piccole sfere di vetro e sabbia ad aria

compresa per eliminare le imperfezioni provenienti dalla rimozione dei supporti e rendere più omogenea la superficie che potrebbe presentare una sorta di gradini come conseguenza della produzione per strati.

Inoltre, i tempi di produzione in alcuni casi sono molto lunghi e il processo diventa meno efficiente rispetto all'utilizzo di tecnologie sottrattive tradizionali. In aggiunta, nel caso in cui non siano necessarie forme complesse e non sia richiesta una riduzione di peso significativa potrebbe essere poco vantaggioso utilizzare tecnologie di additive manufacturing le cui produzioni sono sempre limitate dalla grandezza della macchina che deve contenere il pezzo [9].

Infine, durante il processo di fusione, soprattutto con il laser, la polvere metallica viene fusa e poi raffreddata in tempi molto brevi. Ciò comporta importanti ricadute sulla microstruttura del metallo. Si creano infatti microstrutture molto fini in quanto gli elementi all'interno della lega non hanno il tempo di diffondere in modo omogeneo nella struttura. Queste strutture molto fini attribuiscono al materiale proprietà meccaniche che in alcuni casi sono anche molto maggiori rispetto a quelle che si ottengono con le altre tecnologie produttive. Ciò però implica anche che all'interno del materiale si creino molte tensioni residue che lo rendono fragile e quindi poco resistente agli urti. Per ovviare a questo inconveniente i pezzi subiscono alcuni trattamenti termici in forno che permettono di ridurre lo stress interno.

1.6 Polveri metalliche

Le polveri metalliche sono la principale materia prima utilizzata nell'additive manufacturing (solo nella tecnologia Direct energy deposition possono essere sostituite da fili metallici) quindi svolgono un ruolo fondamentale nella realizzazione del pezzo finale. Si tratta di polvere metallica prelegata, cioè che già possiede la composizione chimica che si vuole utilizzare per la produzione.

In generale possono essere ottenute attraverso processi di varia natura: fisici come l'atomizzazione, chimici come la riduzione elettrolitica, o meccanici come la mulinatura e la macinazione. Il processo più utilizzato per produrre polveri metalliche per additive manufacturing è l'atomizzazione. Durante questo processo la lega fusa viene fatta colare lentamente all'interno di una camera dove viene immediatamente impattata da getti di gas o acqua ad alta pressione che distruggono la colata di metallo generando una sorta di nube di polvere metallica che va a depositarsi sul fondo della

camera. Le granulometrie che si ottengono sono piuttosto ampie ma il diametro medio può essere controllato facendo variare alcuni parametri. Nell'atomizzazione a gas ad esempio (Figura 6), aumentando il rapporto gas/metallo si fa diminuire il diametro medio delle particelle. Essa inoltre permette un raffreddamento del materiale fuso più lento dell'atomizzazione ad acqua in modo tale da ottenere particelle sferiche piuttosto che di forme irregolari. I gas utilizzati in genere sono aria, Azoto o Argon [10].

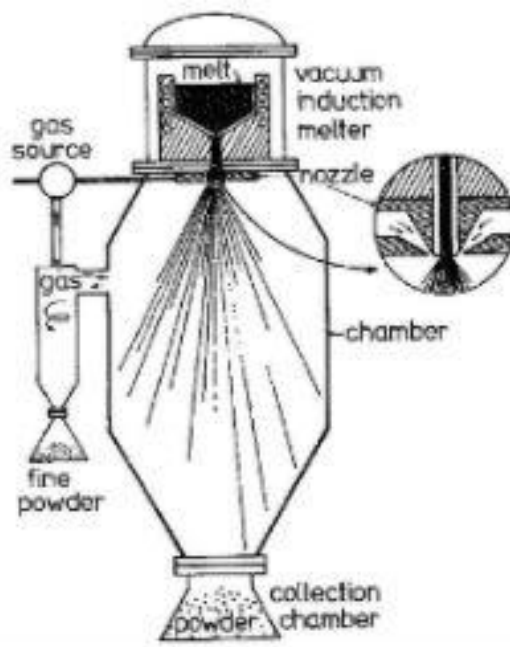


Figura 5- Schema atomizzazione a gas.

Tuttavia, non tutte le polveri metalliche sono adatte per essere utilizzate nell'additive manufacturing. Infatti, sebbene esistano oltre 5000 leghe metalliche, solo una trentina di esse sono utilizzabili in processi additivi. Ciò è dovuto al fatto che la fusione e soprattutto la solidificazione avvengono in tempi brevissimi, circa 10^5 °C/s. Quindi all'interno del metallo si creano delle microstrutture in genere molto fini anche con fasi non ottenibili con tecnologie tradizionali. In alcuni casi questa caratteristica può comportare miglioramenti delle proprietà meccaniche. Ma con molte leghe le nuove microstrutture non sono tollerabili in quanto producono numerose cricche e il pezzo risulterebbe essere troppo fragile per avere delle applicazioni tecnologiche.

In genere i metalli saldabili sono facilmente utilizzabili nell'Additive Manufacturing e i più impiegati sono le leghe di titanio e gli acciai legati come gli acciai maraging

1.7 Acciaio maraging

Gli acciai maraging sono acciai da costruzione con elevate caratteristiche. Hanno una composizione chimica molto particolare rispetto alla maggior parte degli acciai da costruzione. In quest'ultimi infatti, il carbonio è un elemento molto desiderato perché è l'elemento che, grazie alla tempra, permette di ottenere notevole durezza. Al contrario, negli acciai maraging la durezza non è data dal carbonio che è presente solo in percentuali molto piccole (<0,04%). Sono invece presenti in grandi percentuali altri elementi come il Nichel (dal 17 al 25%), il Molibdeno (dal 3 al 5%) e il cobalto (dal 7 al 9%) che solitamente, negli acciai tradizionali, costituiscono insieme al più il 7% della composizione chimica. Il molibdeno ed il cobalto infatti, interagiscono tra loro dando al materiale grande resistenza e tenacità. Sono presenti anche altri elementi come il Titanio (fino allo 0,8%) e l'alluminio (fino all'1,5%) che, seppur in percentuali molto più modeste, hanno anche essi un ruolo significativo nelle proprietà di questi acciai.

Il nome "maraging" deriva dal fatto che in queste leghe allo stato martensitico (mar-) è possibile provocare un invecchiamento (-aging) che produce una precipitazione di composti intermetallici mediante un riscaldamento a circa 480°C. Questo processo induce nel materiale eccezionali proprietà fisiche e meccaniche come la resistenza a snervamento, che può raggiungere valori intorno a 2000 MPa ed elevata durezza come nel caso dell'acciaio 18Ni300

Grazie a queste straordinarie proprietà gli acciai maraging sono utilizzati soprattutto in campo militare, aeronautico e meccanico nel caso in cui i materiali tradizionali non siano sufficienti [11].

2 TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE

2.1 MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE (SEM)

2.1.1 Principi fondamentali

Il microscopio elettronico nasce dalla necessità di dover osservare dettagli molto piccoli che il microscopio ottico non è in grado di distinguere. Infatti, il microscopio ottico utilizza come radiazione incidente sul campione il fascio di luce visibile che ha lunghezze d'onda tra 400 e 700 nm, troppo grande per risolvere i dettagli più piccoli. Nei microscopi elettronici invece, la radiazione incidente è un fascio di elettroni il quale possiede lunghezze d'onda molto minori (tra 0,001 e 0,01 nm). È indispensabile utilizzare lunghezze d'onda così piccole in quanto la risoluzione è limitata dal fenomeno della diffrazione che avviene ogni volta che una radiazione passa in un'apertura di grandezza simile alla propria lunghezza d'onda. Di conseguenza, la risoluzione di un microscopio sarà maggiore utilizzando radiazioni con lunghezze d'onda minori, come enunciato nel criterio di Rayleigh. Secondo il quale la minima distanza risolvibile (r) è (Eq. (1)):

$$r = \frac{0,61\lambda}{n\sin\alpha} \quad (1)$$

dove α è la metà dell'angolo di convergenza della radiazione, n è l'indice di rifrazione del mezzo in cui si opera e λ è la lunghezza d'onda della radiazione.

Inoltre, è possibile far variare la lunghezza d'onda variando la tensione di accelerazione degli elettroni. Maggiore è la tensione di accelerazione e minore è la lunghezza d'onda della radiazione.

Esistono due tipi di microscopi elettronici: microscopi elettronici a scansione (SEM) (Figura 7) nei quali il fascio di elettroni incidente rimbalza sul campione senza attraversarlo e microscopi elettronici a trasmissione (TEM) nei quali il campione è molto sottile e viene attraversato dal fascio. Successivamente si parlerà solo del microscopio a scansione (SEM).

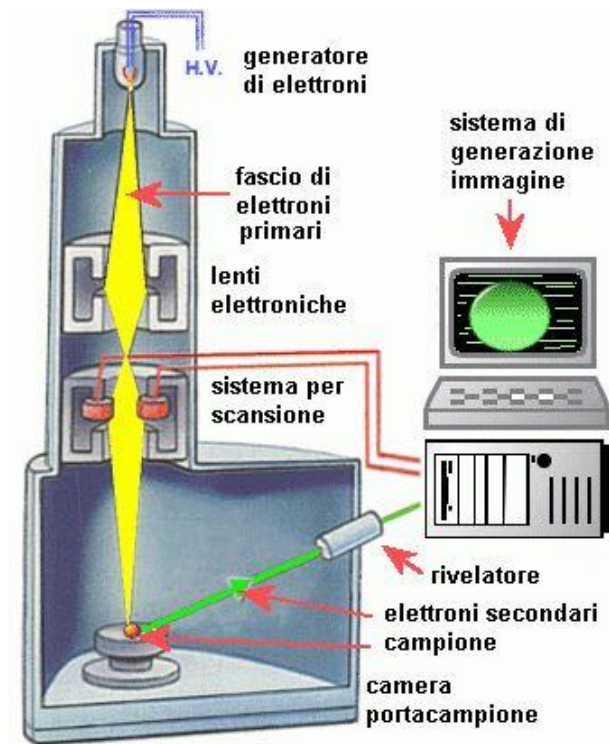


Figura 6. Schema semplificato di un microscopio elettronico a scansione.

2.1.2 Sorgente di elettroni

Il fascio di elettroni può essere generato da una sorgente ad emissione termoionica o ad emissione di campo. Nelle sorgenti ad emissione termoionica si sfrutta l'effetto Joule scaldando un filamento di Tungsteno o un cristallo di esaboruro di Lantanio LaB_6 (o di Cerio CeB_6) (Figura 8) per ottenere una generazione localizzata di elettroni che vengono emessi quando si fornisce una tensione di accelerazione. Il filamento di tungsteno è più utilizzato perché più economico, facilmente sostituibile, con alto punto di fusione e bassa espansione termica. Il cristallo di CeB_6 , anche se meno utilizzato, ha notevoli vantaggi, infatti, lavora a temperature più basse del filamento di tungsteno consumando meno energia ed avendo anche minor dispersione energetica. Inoltre, fornisce una brillantezza notevolmente maggiore, cioè è in grado di concentrare molti elettroni in piccoli spot in modo da garantire maggiore risoluzione [12].

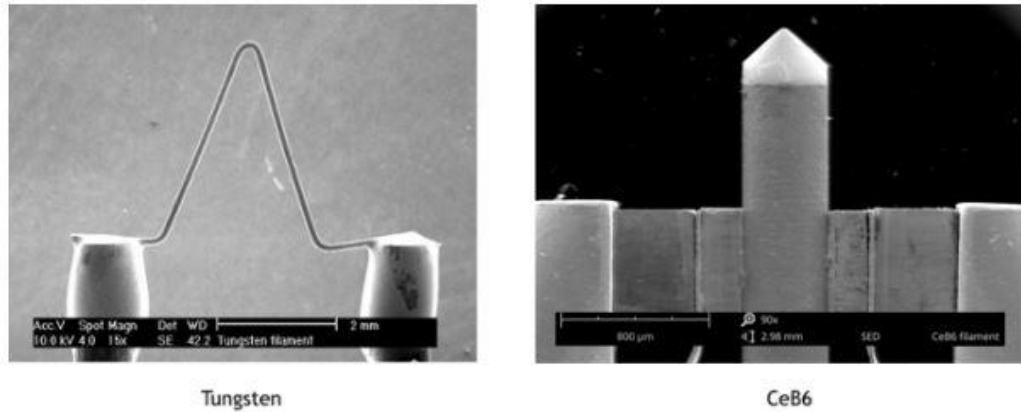


Figura 7. Sorgenti ad emissione termoionica.

Le sorgenti ad emissione di campo invece sono costituite da un cristallo di Tungsteno con un'estremità molto appuntita (Figura 9) nella quale per effetto tunneling si raggruppano elettroni. Si applica poi una differenza di potenziale che permette la loro emissione. Questo tipo di sorgente possiede proprietà molto migliori di quelle termoioniche ma ha costi estremamente maggiori, necessita di notevole attenzione perché molto fragile e può operare solo in condizioni di alto vuoto essendo particolarmente sensibile ai contaminanti.

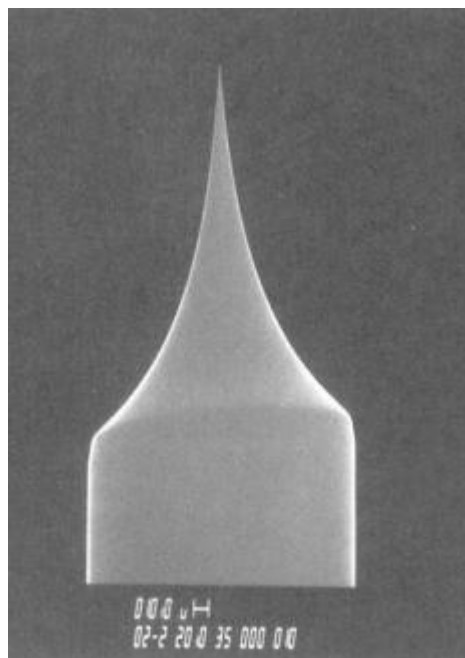


Figura 8. Cristallo per emissione di campo [13].

2.1.3 Lenti elettromagnetiche

Nella colonna del SEM il fascio di elettroni è focalizzato da lenti elettromagnetiche. Esse sono costituite da avvolgimenti di rame all'interno di un involucro metallico, in genere di acciaio dolce. Si fa passare corrente all'interno di questi fili generando un

campo magnetico. Gli elettroni, essendo una carica che si muove all'interno di un campo magnetico, subiranno la forza di Lorenz (Eq. (2)):

$$\vec{F} = -e\vec{v} \times \vec{B} \quad (2)$$

che ne modifica la traiettoria facendoli spiraleggiare. Gli elettroni inizialmente sono influenzati solo dalla componente radiale del campo magnetico perché quella assiale è parallela alla loro velocità ma quando assumono una traiettoria a spirale, entra in gioco anche la componente assiale che rende i raggi della traiettoria elicoidali sempre più piccoli. Grazie a ciò il fascio di elettroni che entra nella lente converge in unico punto.

Generalmente si ha una lente detta condensatrice che converge il fascio che poi entra nella lente obiettivo. Quest'ultima focalizza il fascio direttamente sul campione ed è quindi responsabile dello spot size, ovvero della grandezza del fascio nel punto in cui esso colpisce il campione. Lo spot size è quindi un elemento da tenere in considerazione per la risoluzione finale delle immagini.

In questo caso il SEM è caratterizzato da due crossover (Figura 10), cioè da due punti di fuoco ma ne esistono anche alcuni SEM senza crossover (Figura 11). In quest'ultimi il fascio non viene mai focalizzato prima di colpire il campione e necessitano di un minor campo magnetico producendo una bassa dispersione di energia.

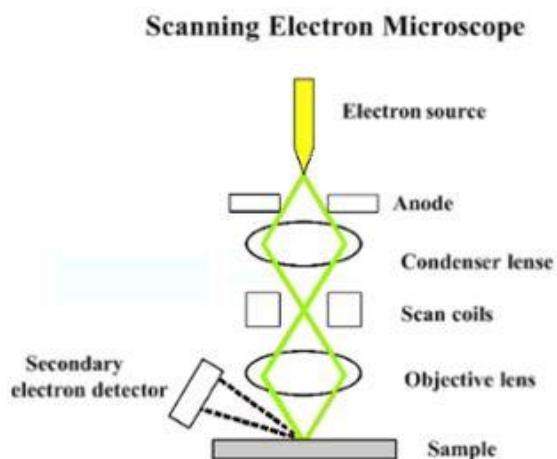


Figura 9. SEM con crossover.

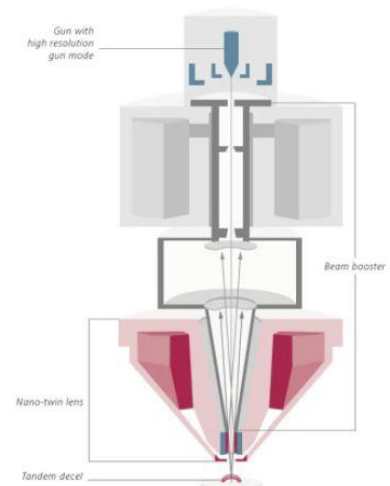


Figura 10. SEM senza crossover.

Tra le lenti condensatrici e quella obiettivo vanno poste delle bobine di scansione. Queste sono degli avvolgimenti di rame posti intorno al fascio e, quando sono attraversate da corrente, muovono il fascio in modo da scansionare tutta la superficie

del campione. Tuttavia, in tutta la colonna del SEM è necessario mantenere una condizione di vuoto affinché il cammino degli elettroni non sia influenzato dalle particelle presenti nell'aria.

2.1.4 Rivelatori

Durante l'interazione del fascio con il campione gli elettroni che vengono emessi possono essere principalmente di due tipi:

- ELETTRONI RETRODIFFUSI (BSE)
- ELETTRONI SECONDARI (SE)

Gli elettroni retrodiffusi sono elettroni del fascio incidente che entrano all'interno del campione e nel volume di interazione collidono con gli atomi del campione. A causa di questa interazione gli elettroni vengono deviati dalla loro direzione di propagazione senza però subire una perdita di energia, si tratta quindi di un'interazione elastica. Se il campione è costituito da atomi grandi, è più probabile che gli elettroni del fascio colpiscano tali atomi e siano deviati verso i rivelatori i quali produrranno quindi un segnale maggiore in base al numero atomico degli atomi con cui gli elettroni interagiscono.

Gli elettroni secondari invece sono elettroni del campione che vengono emessi dopo essere stati colpiti dagli elettroni del fascio incidente. Infatti, in questo caso si tratta di un'interazione anelastica in cui l'energia sprigionata consente all'elettrone colpito di separarsi dal proprio atomo. Questi elettroni quindi provengono dalla zona più superficiale del campione e contengono informazioni sulla morfologia di esso piuttosto che sulla sua composizione chimica.

Occorre quindi utilizzare rivelatori diversi per i diversi tipi di elettroni.

I rivelatori per gli elettroni retrodiffusi sono:

- SOLID STATE DETECTOR (SSD). È un detector anulare posizionato sotto alla lente obiettivo. Il fascio incidente passa in mezzo a questo anello che poi viene colpito dagli elettroni retrodiffusi. Tuttavia, quando si cerca di avvicinare il campione alla lente obiettivo occorre prestare molta attenzione perché si rischia di colpire il detector e danneggiarlo essendo molto delicato e costoso.

- ENERGY SELECTIVE (EsB) e ANGLE SELECTIVE (AsB) BACKSCATTERED DETECTORS. Sono utilizzati in genere nelle colonne senza crossover. L'EsB viene posizionato all'interno della colonna e protetto da una griglia polarizzata negativamente in modo da respingere gli elettroni secondari. L'AsB invece è posto sotto alla lente obiettivo come il Solid State Detector ma a differenza di quest'ultimo, esso non è del tutto solido.

I rilevatori di elettroni secondari invece sono:

- EVERHART-THORNLEY DETECTOR (ETD). Prende il nome dai suoi inventori ed è posizionato all'interno della camera del campione. Inoltre, è circondato da una griglia spesso polarizzata positivamente che attrae gli elettroni, poi questi vengono trasmessi ad uno scintillatore che li accelera provocando l'emissione di luce dallo scintillatore. Infine, un fotomoltiplicatore amplifica e rileva queste emissioni luminose. Questo detector è anche inclinato rispetto al campione in modo tale da avere una maggiore selezione degli elettroni secondari rispetto ai retrodiffusi e per ottenere maggiori informazioni morfologiche senza la presenza di ombre.
- SISTEMA TTL (Trough the Lens). Si usa in aggiunta all' ETD che è sempre presente. Si trova sopra alla lente obiettivo ma sempre al di sotto dell'EsB. È utile perché se il campione è vicino alla lente elettromagnetica gli elettroni secondari possono essere attratti dal suo campo magnetico e risalire la colonna spiraleggiando. Il sistema TTL quindi permette di rilevare anche questi elettroni.

Le bobine permettono poi di muovere il fascio per scansionare tutta la superficie raccogliendo i dati provenienti da questi rivelatori e generando un'immagine. Questa, in base a ciò che si desidera osservare può essere prodotta utilizzando i segnali di elettroni secondari, di elettroni retrodiffusi o una combinazione di entrambi.

Come spiegato precedentemente infatti, gli elettroni secondari danno informazioni sulla morfologia del campione mentre quelli retrodiffusi anche informazioni riguardanti la sua composizione chimica. Tuttavia, neppure con quest'ultimi si è in

grado di stabilire effettivamente quali elementi siano presenti nel campione. Per far ciò è necessario un altro tipo di analisi: La spettroscopia a dispersione di energia.

2.2 SPETTROSCOPIA A DISPERSIONE DI ENERGIA (EDS)

2.2.1 Funzionamento

È una tecnica di analisi chiamata anche microanalisi a raggi X. Sfrutta il fatto che quando il fascio di elettroni colpisce il campione vengono emesse delle radiazioni continue dette Bremsstrahlung e delle radiazioni discrete. La radiazione continua deriva da una perdita di energia dovuta alla decelerazione che il fascio di elettroni subisce a causa dell'interazione con il campo elettrico degli atomi del campione. Si tratta di una radiazione continua perché le interazioni sono casuali, quindi può emettere valori di energia fino al valore che possiede l'elettrone incidente, formando uno spettro elettromagnetico continuo.

La radiazione discreta, invece, deriva dal fatto che alcuni elettroni degli atomi del campione possono essere emessi a causa dell'urto con gli elettroni incidenti. A quel punto si crea una vacanza dove si è perso l'elettrone e un altro elettrone più esterno e più energetico deve perdere energia per andare ad occupare la vacanza. L'energia è emessa sotto forma di raggi X caratteristici e rappresenta la radiazione discreta. Per ogni elemento i raggi X caratteristici hanno una diversa lunghezza d'onda, pertanto, grazie ad essi, è possibile conoscere precisamente la composizione chimica del campione.

Inoltre, le radiazioni emesse vengono identificate con due lettere. La prima indica l'orbitale dell'atomo che ha ceduto l'elettrone (k, m, l), l'altra invece lo stato di provenienza dell'elettrone (α , β , γ). Queste radiazioni presentano diversi valori di energia e di intensità per ogni elemento quindi si manifestano con picchi caratteristici nella spettroscopia (Figura 12). L'energia della radiazione infatti dipende dalla legge di Moseley secondo la quale (Eq. (3)):

$$E = A(Z - C)^2 \quad (3)$$

Dove Z è il numero atomico dell'elemento mentre A e C sono costanti che dipendono dalle lettere caratterizzanti la radiazione [14].

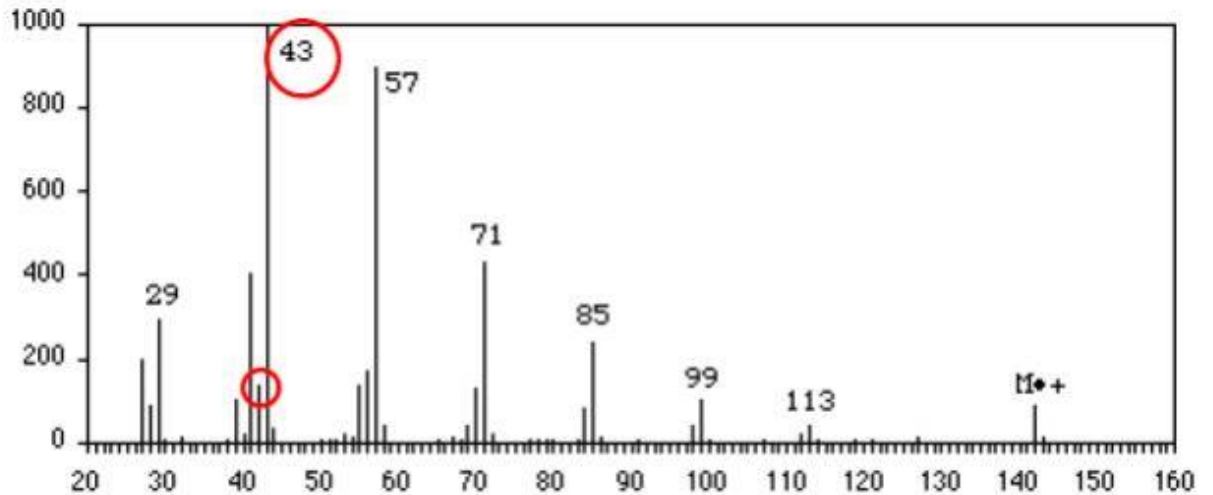


Figura 11. Esempio risultato spettroscopia.

I picchi in genere non partono dalla base, ma dal segnale di fondo dovuto alla radiazione continua. È importante quindi considerare il rapporto segnale/rumore, cioè tra radiazione discreta e continua.

2.2.2 Rivelatori

Anche per questa analisi sono necessari dei rivelatori specifici che possano acquisire le informazioni dei raggi X (Figura 13). Il detector viene orientato con un angolo specifico detto “angolo di take-off”, uguale all’angolo tra il piano perpendicolare al fascio elettronico e la retta che unisce il detector al punto di incidenza del fascio sul campione. All’estremità del detector inoltre si trova un collimatore, cioè una piccola apertura che permette l’ingresso di una limitata quantità di raggi X. Ciò garantisce che solo i raggi X provenienti direttamente dal campione vengano rivelati e non quelli casuali presenti nella camera. Dopo questa apertura si trova un sistema detto “electron trap” composto da due magneti che generano un forte campo magnetico impedendo così agli elettroni che arrivano sul detector di entrare ed interagire con il cristallo presente all’interno del rivelatore. In alcuni casi questo sistema non è utilizzato perché sono presenti delle finestre rinforzate con il Berillio che impediscono l’ingresso degli elettroni. Le finestre, seppur non rinforzate, sono comunque sempre presenti perché garantiscono il vuoto nella camera del cristallo. Quest’ultimo infatti è in genere di Silicio e converte i raggi X di una determinata energia in una carica elettrica proporzionale alla quantità di energia dei raggi X. Poi la carica elettrica passa al FET (Field Electric Transistor) per essere amplificata e trasformata in una tensione elettrica.

Questi elementi devono però essere raffreddati attraverso azoto liquido, perché il loro riscaldamento provocherebbe un aumento del rumore elettrico. È necessario quindi anche un contenitore esterno nel quale mantenere l'azoto a basse temperature [15].

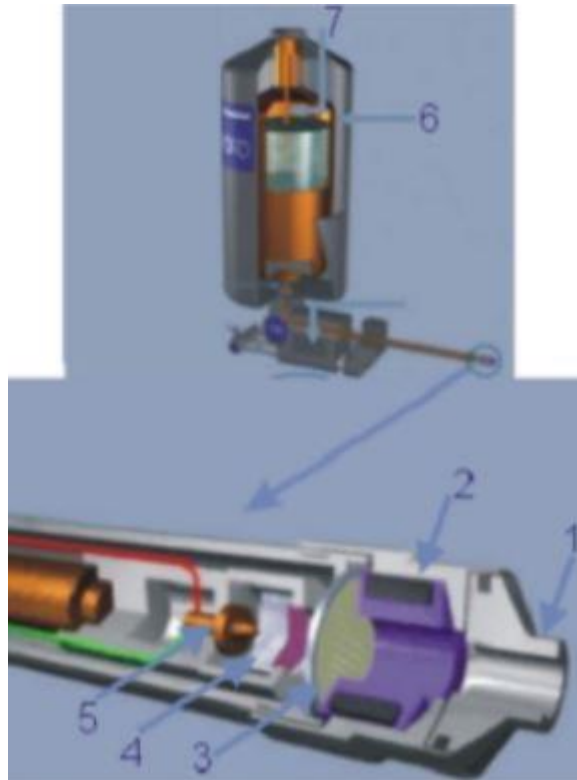


Figura 12. Detector raggi X.

Tuttavia, si trovano anche rivelatori più nuovi e complessi nei quali non è necessario l'azoto liquido. Questi per il raffreddamento sfruttano l'effetto Peltier grazie al quale è possibile avere una cessione o un assorbimento di calore su una giunzione tra due metalli diversi, quando su questa viene fatta passare una corrente [16].

Questo tipo di analisi qualitativa può essere eseguita sia per un singolo punto del campione sia su un'intera zona. Alcune volte infatti si utilizzano anche le immagini ricavate dagli elettroni retrodiffusi nel SEM, che evidenziano le aree con diversa composizione chimica, per individuare la zona su cui svolgere la spettroscopia. Successivamente si passa all'analisi puntuale per stabilire la composizione. Ogni spot dell'analisi puntuale è poi utilizzato come pixel per ottenere la mappa composizionale della zona. Per far ciò, deve essere selezionato un intervallo energetico di interesse e il detector rivelerà da quanti raggi x relativi a quell'energia è colpito. Maggiore è il numero di raggi che vengono rilevati e più chiaro appare il pixel riferito a quel punto.

In questo modo è possibile valutare la distribuzione di un certo elemento su tutta la zona presa in considerazione.

A questa analisi è anche associata un'analisi quantitativa per determinare effettivamente quale sia la quantità di un elemento. Essa viene svolta stimando il numero di raggi X contati per il campione e confrontandolo con il numero di raggi X contati per un campione standard. Quindi è necessario che i campioni standard siano scelti e preparati con estremo rigore, in quanto un errore in questi si rifletterebbe anche nell'analisi del campione da analizzare. Con una discreta approssimazione si considera che il rapporto tra le intensità sia uguale al rapporto tra le concentrazioni, quindi (Eq. (4)):

$$C_{campione} = \frac{N_{campione}}{N_{std}} C_{std} \quad (4)$$

Tuttavia, è necessario applicare un metodo di correzione definito ZAF che riguarda il numero atomico (Z), l'assorbimento (A) e la fluorescenza (F). Infatti, maggiore è il numero atomico e minore sarà la penetrazione del fascio di elettroni e quindi minore la probabilità di formazione dei raggi X. Dal coefficiente di assorbimento, invece, dipende l'intensità della radiazione emessa e nella maggior parte dei casi, questo coefficiente non è uguale tra il campione e il campione standard, perché varia per composizioni diverse. Infine, la fluorescenza secondaria può portare ad alcuni errori in quanto dei raggi X prodotti possono eccitare atomi vicini che generano delle radiazioni caratteristiche del loro elemento, ad energia inferiore, che possono confondersi con i raggi X da analizzare.

2.3 ImageJ

Le immagini ottenute per esempio dal microscopio a scansione devono essere studiate per ottenere informazioni dettagliate di vario genere, come la grandezza dei grani di un metallo o la quantità di seconde fasi. Questo studio può essere fatto utilizzando dei software come Imagej. Esso è un programma di elaborazione immagini, frutto di migliorie apportate ad un programma sviluppato alla fine degli anni '70 da Wayne Rasband chiamato poi NIH Image nel 1987 [17]. Tra le funzioni più importanti ci sono ad esempio la misurazione di linee, angoli ed aree ma anche la regolazione di luminosità e di contrasto. Dopo aver acquisito i dati è anche in grado di rappresentarli

con dei semplici grafici. Inoltre, molte di queste funzioni possono essere svolte contemporaneamente su più immagini. Tutte queste caratteristiche rendono questo software adatto ad essere utilizzato in molti settori diversi qualora sia necessario esaminare un'immagine.

3 RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Granulometria

Inizialmente sono state acquisite le immagini della polvere dell'acciaio maraging 18Ni300 tramite microscopio SEM. Si prendono in considerazione le tre situazioni già presentate nell'introduzione, quali: la polvere vergine (mai utilizzata) (Figura 14), la polvere dopo 5 utilizzi (Figura 15) e la polvere mista (50% usata 5 volte e 50% vergine) (Figura 16). Per ognuna di queste situazioni sono state prese 3 immagini di 3 zone differenti in modo da ottenere risultati più generici e attendibili.

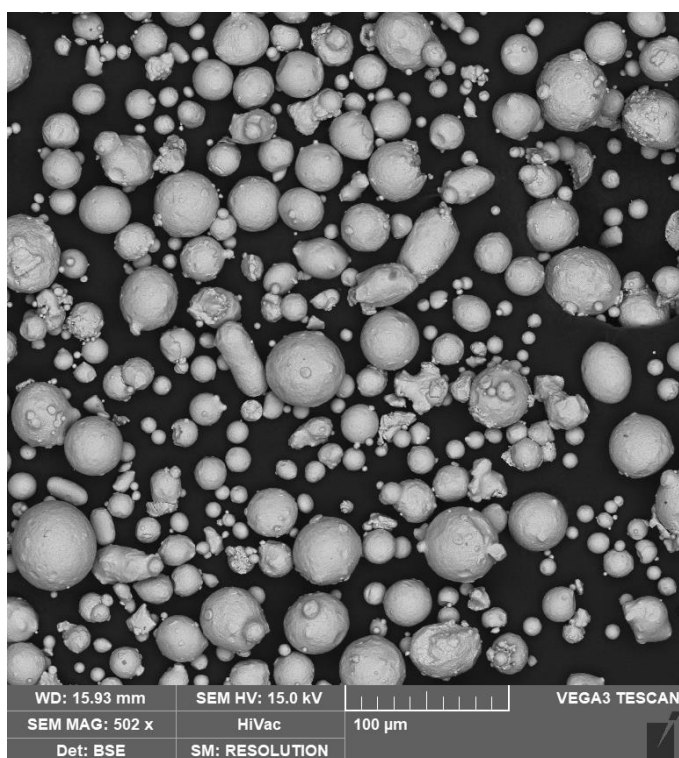


Figura 13. Immagine SEM di polvere vergine.

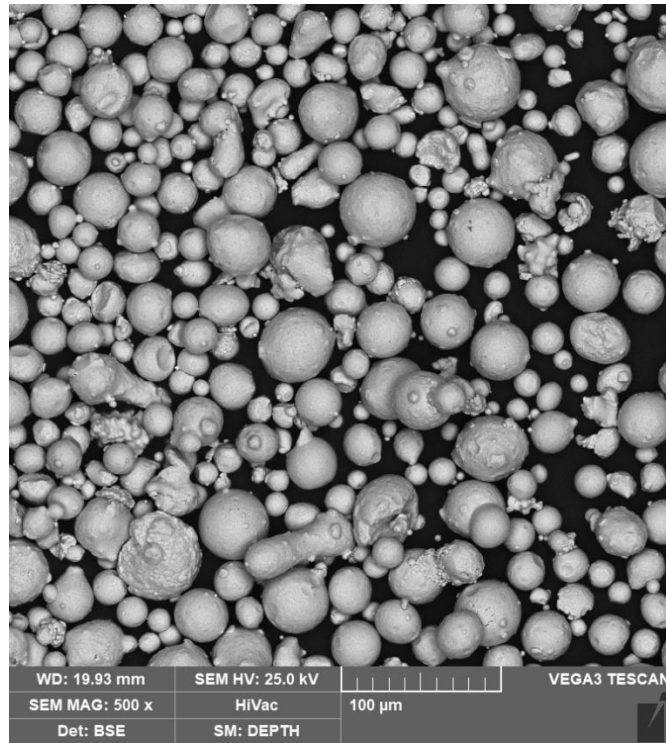


Figura 14. Immagine SEM di polvere usata 5 volte.

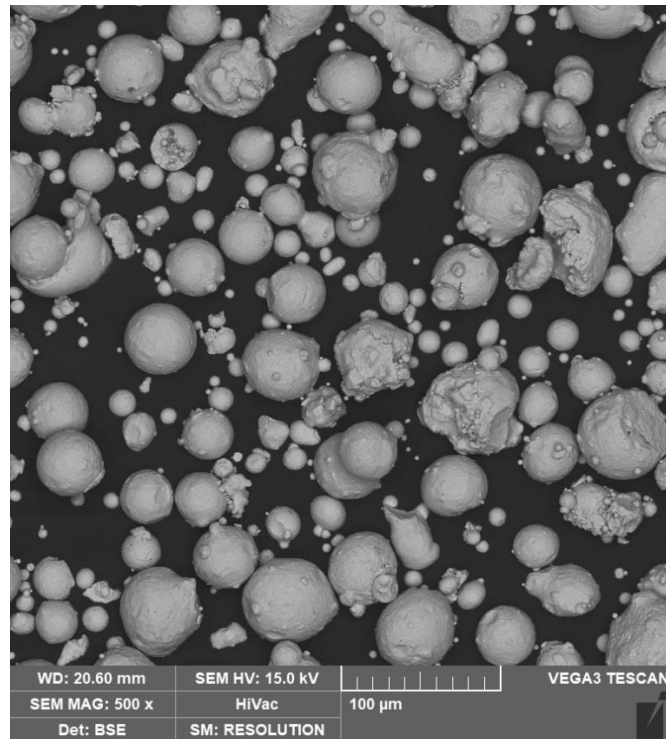


Figura 15. Immagine SEM di polvere mista.

Le immagini come quella in figura devono essere inserite nel programma ImageJ per iniziare lo studio sulla granulometria della polvere.

Innanzitutto, si sovrappone una linea alla linea di marker in modo da settare la scala ed ottenere un valore in micrometri (μm). Successivamente deve essere applicato un filtro detto Bandpass filter (Figura 17) che permette di scegliere la grandezza in pixel delle componenti da mettere a fuoco.

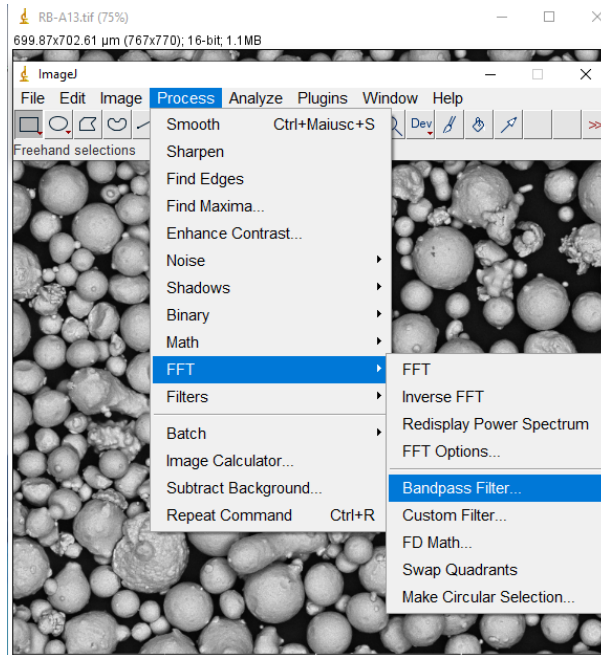


Figura 16. Come applicare bandpass filter.

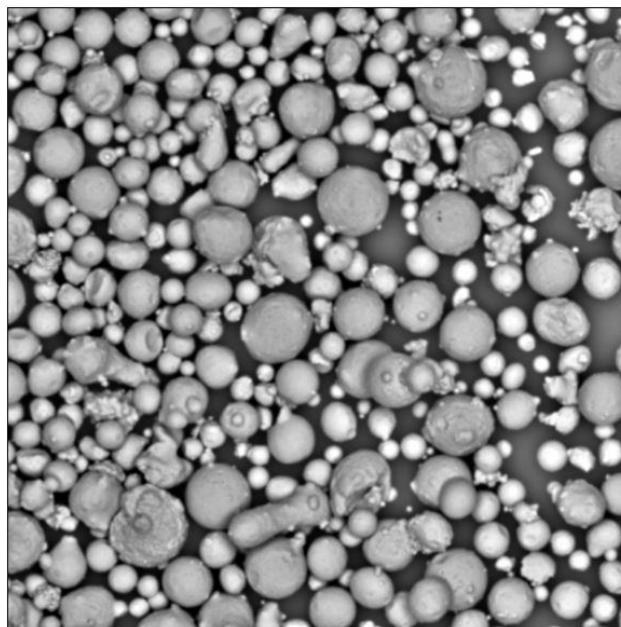


Figura 17. Immagine SEM dopo l'applicazione del bandpass filter.

Una volta applicato il filtro sopracitato (Figura 18), attraverso il comando “Threshold” (Figura 19) si considera l’immagine divisa in numerosi piani e si va a stabilire una soglia. Questo passaggio è molto importante perché grazie alla soglia è possibile escludere il fondo dell’immagine dall’analisi e non considerare particelle sovrapposte

come un'unica grande particella. Tuttavia, in questo modo si rischia di escludere le particelle più piccole e frammentarne alcune che appariranno erroneamente come più particelle distinte. Occorre quindi trovare una giusta soglia per limitare errori in entrambi i casi.

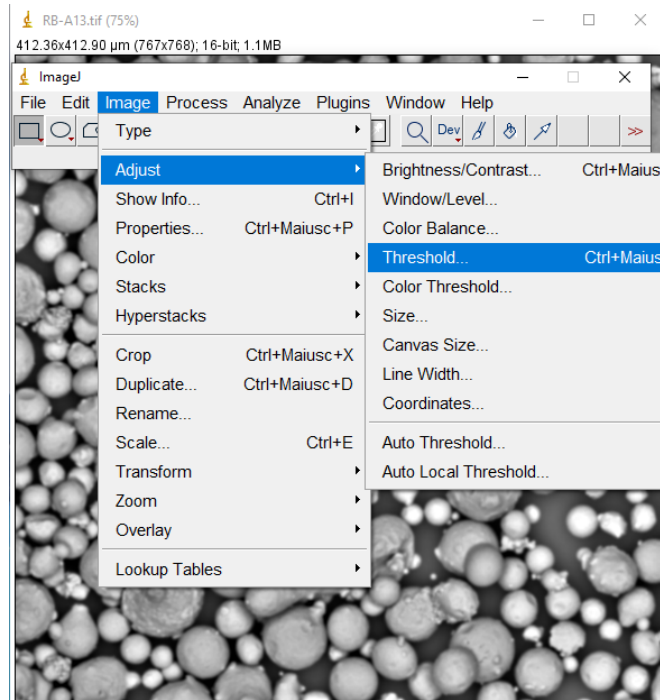


Figura 18. Come applicare il Threshold.

Dopo aver selezionato un livello di soglia l'immagine appare tagliata dal piano di soglia. Tutto ciò che si trova al di sotto di questo valore entra a far parte del fondo e appare completamente nero mentre le particelle sono colorate completamente di bianco. In questo modo il contrasto rende ben visibili i contorni delle particelle (Figura 20). Inoltre, è possibile mostrare la numerazione di ogni particella (Figura 21) mentre in una tabella vengono riportate le aree di ciascuna di esse.

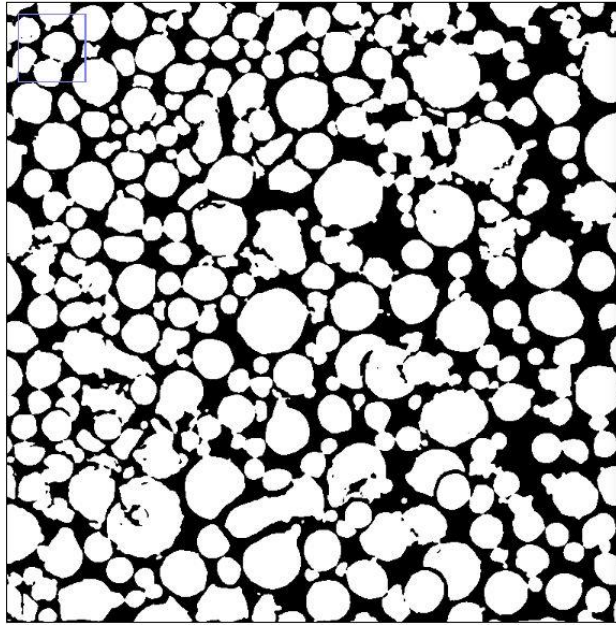


Figura 19. Immagine dopo Threshold.

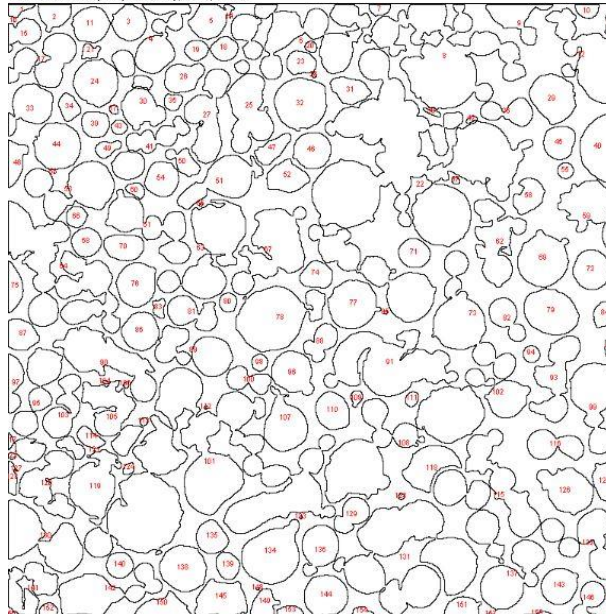


Figura 20. Immagine con numerazione delle particelle.

I dati forniti per ogni particella vengono trasferiti su un file excel dove si possono svolgere ulteriori calcoli.

Poiché le particelle, con buona approssimazione, vengono considerate delle sfere, le aree sono valutate come aree circolari. Quindi dal valore dell'area si ricava il diametro (Eq. (5)):

$$d = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} \quad (5)$$

È importante avere il valore dei diametri perché con il diametro medio si va ad indicare la granulometria della polvere analizzata. Quindi avendo i valori di tutti i diametri come prima cosa si trova il diametro medio calcolando semplicemente la media aritmetica. A questa ultima però va anche associata una deviazione standard (σ) che indica quanto i valori si distacchino dal valore medio (Eq. (6)).

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (6)$$

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

Inoltre, è possibile utilizzare la funzione percentile che mostra qual è il valore al di sotto del quale si trovano il 10, il 50 o il 90% dei diametri. Questi dati sono utili soprattutto per valutare quali siano le grandezze più comuni nello stesso campione. Per esempio, il valore massimo potrebbe derivare da un'unica particella particolarmente grande o peggio da due particelle che appaiono come una sola. Utilizzando il 90-esimo percentile (D90) invece, si capisce meglio quale siano i valori più grandi nella maggior parte del campione analizzato.

Prendendo i dati da tutte e tre le immagini per ogni situazione si ottengono risultati del tipo:

Funzione	Valore [μm]
Max	111,22
Min	0,60
D10	2,66
D50	19,56
D90	38,25

Tabella 1. Risultati polvere usata 5 volte.

I risultati presenti in Tabella 1 e le immagini precedenti (Figure da 17 a 21) sono riferite allo studio della polvere usata cinque volte. Reiterando la stessa procedura anche per la polvere vergine e la polvere mista si ottengono i rispettivi risultati in Tabella 2 e Tabella 3:

Funzione	Valore [μm]
Max	57,44
Min	0,60
D10	2,45
D50	12,41
D90	31,38

Tabella 2. Risultati polvere vergine.

Funzione	Valore [μm]
Max	51,21
Min	0,60
D10	1,82
D50	12,94
D90	33,68

Tabella 3. Risultati polvere mista.

Osservando i risultati ottenuti è possibile notare che la polvere vergine è la situazione in cui i diametri sono più piccoli mentre quella usata cinque volte è quella con diametri maggiori. Come prevedibile, la polvere mista ha proprietà intermedie tra le altre due situazioni. Tuttavia, i valori si avvicinano di più a quelli della polvere vergine rispetto ai valori di quella usata già cinque volte. Questo aspetto è molto rilevante in quanto lascia intendere che utilizzare polvere mista è una strategia efficiente perché è possibile continuare ad impiegare polvere già usata avendo soltanto una minima differenza nella qualità della polvere e quindi in quella del prodotto finale.

3.2 Composizione chimica

Oltre alla granulometria della polvere è importante osservare se e in che modo varia la sua composizione chimica dopo essere stata utilizzata. Per far ciò è necessario che per ognuna delle tre situazioni sia eseguita una spettroscopia ai raggi X, descritta nel capitolo precedente, con la quale si ottengono tutti gli elementi di cui le polveri sono costituite e la loro percentuale. Anche in questa analisi per ogni situazione vengono esaminate tre aree diverse per rendere i risultati più corretti e attendibili. Per ognuna di queste i risultati saranno visualizzabili nello spettro a raggi X (Figura 22) e in una tabella (Tabella 4) con le percentuali relative ad ogni elemento presente. La polvere

che si sta analizzando, come riportato nei capitoli precedenti, è quella dell'acciaio maraging 18Ni300

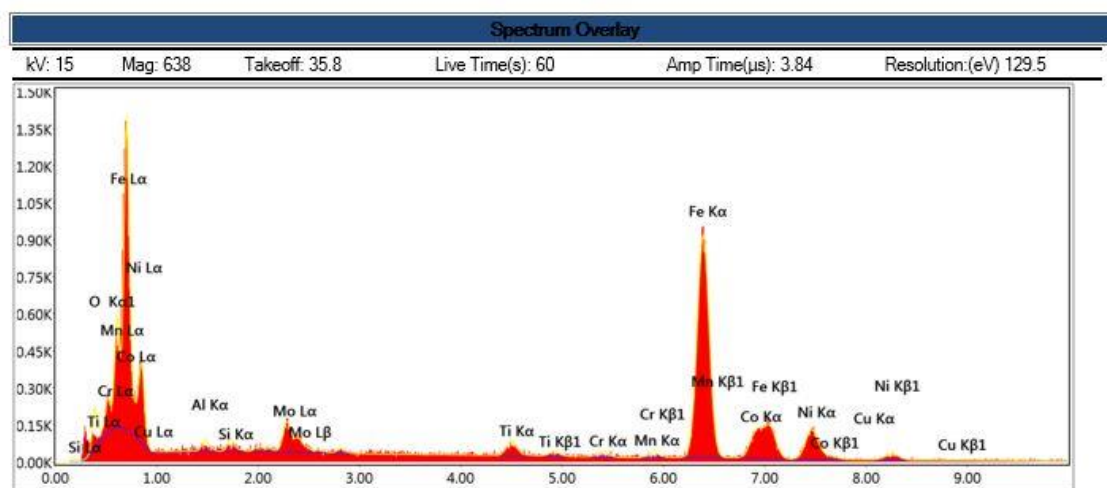


Figura 21. Spettro di una zona di polvere usata 5 volte.

Element	Weight %	Atomic %	Error %
RB-A New Sample Area 10 Full Area 1			
O K	1.22	4.18	15.96
AlK	0.62	1.26	25.77
SiK	0.52	1.02	25.15
MoL	3.25	1.85	16.5
TiK	1.83	2.09	16.81
CrK	0.98	1.03	31.45
MnK	0.82	0.82	44.57
FeK	65.8	64.51	3.51
CoK	10.35	9.61	9.81
NiK	14.63	13.64	8.28

Tabella 4. Percentuali degli elementi presenti.

Come fatto anche per la granulometria, i dati ottenuti da ogni zona vengono riportati in un file excel per rendere i calcoli più semplici. Infatti, in ogni situazione tutti gli elementi devono essere mediati con il loro corrispettivo di ogni zona. Viene calcolata poi la deviazione standard per valutare la dispersione dei dati intorno al valore medio. Così facendo, si ottengono tre tabelle che riassumono in modo chiaro la composizione chimica della polvere in ciascuna delle differenti situazioni prese in considerazione dall'inizio di questa analisi cioè la polvere vergine, la polvere dopo cinque utilizzi e la polvere mista. Di seguito sono riportate queste tabelle in cui sono indicate la media delle percentuali in peso per ogni elemento con la relativa deviazione standard.

Accanto ad ogni simbolo degli elementi inoltre, è riportato il tipo di radiazione che viene rilevata: in quasi tutti i casi si tratta di una radiazione K tranne per il Molibdeno per il quale è rilevata una radiazione L.

	Media Peso	Deviazione stand. Peso
OK	0,00	0,00
AlK	0,39	0,04
SiK	0,42	0,06
MoL	3,74	0,09
TiK	1,71	0,23
V K	0,41	0,14
CrK	0,87	0,11
MnK	0,65	0,05
FeK	66,09	0,49
CoK	9,77	0,59
NiK	14,79	0,21
CuK	1,17	0,25

Tabella 5. Composizione chimica polvere vergine.

	Media peso	Deviazione stand. Peso
OK	0,80	0,67
AlK	0,34	0,31
SiK	0,46	0,08
MoL	3,64	0,48
TiK	1,76	0,10
VK	0,00	0,00
CrK	0,94	0,03
MnK	0,63	0,18
FeK	65,71	1,59
CoK	9,93	0,70
NiK	14,95	0,58
CuK	0,82	0,72

Tabella 6. Composizione chimica polvere usata 5 volte.

	Media peso	Deviazione stand. Peso
OK	1,34	0,35
AlK	0,53	0,09
SiK	0,42	0,05
MoL	3,74	0,06
TiK	1,47	0,10
V K	0,00	0,00
CrK	1,01	0,21
MnK	0,68	0,15
FeK	65,85	0,98
CoK	9,30	0,22
NiK	14,49	0,60
CuK	1,14	0,19

Tabella 7. Composizione chimica polvere mista.

Essendo un acciaio, non sorprende il fatto che il ferro sia nettamente l'elemento più presente in tutte le situazioni con percentuali intorno al 66 % del peso totale. Tuttavia, poiché si tratta di un acciaio maraging la percentuale di carbonio è molto piccola e non compare nelle tabelle perché i supporti sui quali si incolla la polvere sono di grafite quindi i valori sarebbero altissimi provocando degli errori anche negli altri valori. Al contrario sono molto presenti gli elementi che tipicamente caratterizzano questa classe di acciai come il Nichel tra il 14 e il 15 wt.%, il Cobalto tra il 9 e il 10 wt.%, il Molibdeno intorno al 3,7 wt.% e il Titanio circa al 1,4 wt.%. Tra le tre situazioni questi valori subiscono delle piccole variazioni come nel caso del Nichel che passa da 14,79 wt.% nella polvere vergine a 14,95 wt.% in quella usata cinque volte e a 14,49 wt.% in quella mista. Queste piccole variazioni potrebbero essere causate da particolarità presenti nelle zone analizzate ed andare ad assottigliarsi qualora venga preso in considerazione un numero maggiore di zone. Nonostante queste piccole variazioni ci sono grandi differenze da notare. Infatti, alcuni elementi sono presenti in una o due situazioni e mentre nelle altre la loro percentuale è nulla. Per esempio, l'Ossigeno non è presente nella polvere vergine ma lo è in quella usata e in quella mista. Ciò fa capire che questo elemento deriva completamente dal processo di fusione che avviene in camera. L'esempio opposto invece è il Vanadio che è presente esclusivamente nella polvere vergine e non nelle altre. Esso infatti è caratterizzato da un'elevata volatilità in quanto ad alte temperature è molto reattivo e si combina con numerosi non-metalli [18]. È quindi comprensibile che durante la fusione anche le particelle vicine risentano del calore e il Vanadio sensibile ad esso venga disperso. Essendo presente nella polvere vergine sarà sicuramente presente anche in quella mista ma in percentuali troppo

piccole per essere rilevate. Vi sono anche alcuni elementi come il Rame che nella polvere vergine è l'1,17 wt.% e che nella polvere usata diminuisce significativamente. Ma in quella mista è intorno all'1,14 wt.% molto simile al valore nella polvere vergine. Ricapitolando, per quanto riguarda la composizione chimica si può affermare che tra le varie situazioni gli elementi più presenti non subiscono grandi variazioni, ma è importante tenere a mente che la polvere usata risente della vicinanza alle zone di fusione e ciò comporta la presenza dell'Ossigeno (ovvero fenomeni di ossidazione) che non era prima presente e la scomparsa del Vanadio, molto volatile ad alte temperature. Anche in questo caso la polvere mista è una situazione ibrida delle altre due. È quindi migliore di quella della polvere usata anche se non molto vicina alla polvere vergine come è stato notato per la granulometria.

CONCLUSIONI

Alla luce di tutti i risultati ottenuti è ora possibile trarre importanti conclusioni. I dati emersi dallo studio infatti evidenziano che sia nell'analisi della grandezza delle particelle, sia in quella riguardante la composizione chimica, la polvere mista presenta delle caratteristiche intermedie tra la polvere vergine e quella usata cinque volte. Ciò potrebbe essere facilmente prevedibile ma l'aspetto più interessante è che queste caratteristiche sono molto più simili a quelle della polvere vergine rispetto a quelle della polvere usata, specialmente per quanto concerne la granulometria della polvere. Questa particolarità è fondamentale per delineare una serie di possibili strategie di riuso. Infatti, se si continuasse a utilizzare polvere usata già cinque volte la qualità finale del pezzo potrebbe essere inferiore del previsto e così le sue proprietà, cosa che creerebbe molti problemi per le applicazioni future. Avendo notato invece le buone proprietà della polvere mista, è possibile considerarla come un'ottima soluzione in quanto consente di non avere sprechi di materia prima e al tempo stesso garantisce una qualità quasi pari a quella della polvere vergine.

Tuttavia, questa strategia può avere un ampio margine di miglioramento. Infatti, lo studio appena trattato potrebbe essere svolto per numeri di utilizzi sempre maggiori e la polvere mista può essere realizzata con molteplici combinazioni diverse nelle percentuali tra polvere vergine e polvere usata. Inoltre, la scelta di una combinazione dipende anche dalla qualità che si vuole raggiungere nel prodotto finito. Utilizzando più polvere vergine dove è richiesta elevata qualità e meno dove non c'è questa particolare richiesta, mantenendo comunque un buon livello qualitativo non raggiungibile con il riuso della sola polvere usata.

In ogni caso l'additive manufacturing è una tecnologia molto giovane che deve ancora raggiungere il suo massimo sviluppo. Nei prossimi anni, quindi, si avranno studi sempre più approfonditi riguardanti non solo strategie di riuso ma anche lo sviluppo di nuove tecnologie più innovative e di leghe metalliche da utilizzare in tali processi.

BIBLIOGRAFIA

1. **Nanakoudis, Antonis.** Cos'è la tecnologia dell'Additive Manufacturing? Come funziona? *Microscopiaelettronica.dabanco.it.* [Online] <http://www.microscopiaelettronica.dabanco.it/tecnologia-additive-manufacturing>.
2. **Bruni, Silvia.** Nuove opportunità produttive della simulazione CAE per l'Additive Manufacturing. *CAETECH.it.* [Online] 22 Aprile 2016. <https://www.caetech.it/nuove-opportunita-tecnologiche-dalla-simulazione-cae-per-ladditive-manufacturing/uncategorized/>.
3. **Mandurino, Kati.** Da Padova le protesi in 3D create su misura per i pazienti. *st.ilsole24ore.com.* [Online] 29 febbraio 2016. https://st.ilsole24ore.com/art/impresa-e-territori/2016-02-29/da-padova-protesi-3d-create-misura-i-pazienti-165018.shtml?uuid=&refresh_ce=1.
4. **international, ASTM.** Committee F42 on Additive Manufacturing Technologies. *astm.org.* [Online] <https://www.astm.org/COMMITTEE/F42.htm>.
5. **tools, Mitsubishi heavy industries machine.** Directed Energy Deposition AM System LAMDA series. *mhi-machinetools.com.* [Online] <https://www.mhi-machinetool.com/en/products/detail/lamda.html>.
6. **Kumar, Dr. Sanjay.** Selective laser melting/sintering. [aut. libro] Sanjay Kumar, e altri Saleem Hashmi. *Comprehensive materials Processing.* s.l. : Elsevier, 2014.
7. **Galimberti, Cinzia.** Additive manufacturing: fusione laser selettiva a letto di polvere per componenti complessi. *meccanicaneews.com.* [Online] 6 Giugno 2016. <https://www.meccanicaneews.com/2016/06/06/additive-manufacturing-fusione-laser-selettiva-a-letto-di-polvere-per-componenti-complessi/>.
8. **Femtosecond Laser Produced Hydrophobic Hierarchical Structures on Additive Manufacturing Parts.** *researchgate.net.* [Online] Agosto 2018. https://www.researchgate.net/publication/326891428_Femtosecond_Laser_Produced_Hydrophobic_Hierarchical_Structures_on_Additive_Manufacturing_Parts.
9. **news, meccanica.** Additive Manufacturing: principi di base. *meccanicaneews.com.* [Online] <https://www.meccanicaneews.com/additive-manufacturing/>.

10. Zannon, Ing. Matteo. Tecnologie di produzione di polveri metalliche. *researchgate.net*. [Online] 21 Novembre 2012. https://www.researchgate.net/publication/305399782_Tecnologie_di_produzion_e_di_polveri_metalliche.
11. Nicodemi, Walter. Acciai speciali da costruzione con elevatissime caratteristiche. *Acciai e leghe non ferrose*. s.l. : Zanichelli.
12. Kersten, Karl. Sorgente in Tungsteno o CeB6: scegliere SEM da banco più adatto. *microscopiaelettronicaadabanco.it*. [Online] 26 Settembre 2017. <http://www.microscopiaelettronicaadabanco.it/sorgente-tungsteno-o-ceb6-scegliere-sem-da-banco-piu-adatto#:~:text=La%20sorgente%20di%20elettroni%20%E2%80%93%20o,un%20fascio%20di%20elettroni%20stabile..>
13. Pavia, Università degli studi di. Microscopia elettronica (SEM). *www-2.unipv.it*. [Online] <http://www-2.unipv.it/dottorati/scienzeetecnologie/fisica/XXII%20ciclo/SEM.pdf>.
14. Trento, Università di. Spettro elettromagnetico. *scienze.unitn.it*. [Online] http://www.scienze.unitn.it/~fisica1/raggi_x/pdf_ppt/produz_raggix.pdf.
15. Lucia Miraglia, INGV. Caratteristiche del sistema analitico SEM-EDS: Valutazione dell' accuratezza e della precisione delle analisi eseguite su standards internazionali di minerali e vetri. *istituto.ingv.it*. [Online] 2012. <http://istituto.ingv.it/images/collane-editoriali/rapporti%20tecnici/rapporti-tecnici-2012/rapporto233.pdf>.
16. treccani, Enciclopedia. Effetto Peltier. *treccani.it*. [Online] https://www.treccani.it/enciclopedia/effetto-peltier_%28Enciclopedia-della-Scienza-e-della-Tecnica%29/.
17. ImageJ. Imagej. *imagej.net*. [Online] Ottobre 2019. <https://imagej.net/ImageJ>.
18. Chimicamo. Vanadio. *Chimicamo.org*. [Online] <https://www.chimicamo.org/chimica-generale/vanadio.html>.

RINGRAZIAMENTI

Al termine di questo elaborato vorrei fare un ringraziamento a tutti coloro che mi hanno aiutato e supportato in tutto il mio corso di studi.

Innanzitutto, vorrei ringraziare la prof.ssa Eleonora Santecchia che mi ha guidato e sostenuto soprattutto in questa fase conclusiva del mio percorso accademico

Poi vorrei ringraziare i miei genitori e i miei famigliari che mi sono stati sempre vicino, in particolare mio cugino Ludovico che mi ha fatto da guida nel corso dei miei studi

Un ringraziamento speciale va anche ai miei coinquilini Giorgio e Simone con i quali ho vissuto dei bellissimi anni in un clima sereno e motivante.