

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

Caratterizzazione meccanica avanzata di lega AlSi10Mg realizzata mediante additive manufacturing: studio del comportamento a trazione e a fatica



Relatori

Prof. Claudio Francesco Badini

Dott.ssa Elisa Padovano

Candidato

Vincenzo Paolo Leone

Ottobre 2018

Sommario

Introduzione	3
Capitolo 1 L'additive Manufacturing	7
1.1 L'ADDITIVE MANUFACTURING.....	7
1.2 STORIA DELL'ADDITIVE MANUFACTURING.....	9
1.3 TECNICHE DI PRODUZIONE PER ADDITIVE MANUFACTURING.....	11
1.3.1 SELECTIVE LASER SINTERING (SLS).....	13
1.3.2 SELECTIVE LASER MELTING (SLM).....	18
1.4 PARAMETRI DI FUNZIONAMENTO.....	21
1.5 TIPOLOGIE DI DIFETTI E LORO ORIGINE.....	26
1.6 MATERIALI PER SLM.....	28
1.7 LE POLVERI.....	32
1.8 METODI DI PRODUZIONE DELLE POLVERI.....	36
1.8.1 LA PRODUZIONE DI POLVERI TRAMITE ATOMIZZAZIONE.....	37
1.8.2 ATOMIZZAZIONE IN ACQUA.....	38
1.8.3 ATOMIZZAZIONE IN GAS.....	39
1.8.4 ATOMIZZAZIONE CENTRIFUGA.....	42
1.8.5 ATOMIZZAZIONE AL PLASMA.....	44
Capitolo 2 Procedure sperimentali	47
2.1 PROCESSO SLM: MATERIALI E PARAMETRI.....	47
2.2 CARATTERIZZAZIONE DELLE POLVERI.....	52
2.2.1 ANALISI TERMOGRAVIMETRICHE.....	52
2.2.2 TOMOGRAFIA COMPUTERIZZATA.....	54
2.2.3 DIFFRATTOMETRIA LASER.....	58
2.2.4 SEM-EDS.....	59
2.2.5 MISURA DELLA POROSITÀ MEDIANTE ANALISI D'IMMAGINE.....	61
2.2.6 XRD POLVERI.....	61
2.2.7 FLOWABILITY.....	63

2.2.8 TAP DENSITY	64
2.3 CARATTERIZZAZIONE DEI PROVINI REALIZZATI MEDIANTE SLM.....	66
2.3.1 PROVE MECCANICHE	67
2.3.2 RUGOSITÀ SUPERFICIALE	73
2.3.3 VALUTAZIONE POROSITÀ E ANALISI DELLA MICROSTRUTTURA	74
2.3.4 PROVE DI DUREZZA	76
2.3.5 DENSITÀ.....	78
Capitolo 3 Risultati e conclusioni	81
3.1 CARATTERIZZAZIONE DELLE POLVERI DI AlSi10Mg	81
3.1.1 ANALISI TERMOGRAVIMETRICHE	82
3.1.2 ANALISI GRANULOMETRICA.....	83
3.1.3 ANALISI MICROSTRUTTURALE.....	86
3.1.4 VALUTAZIONE DELLA SCORREVOLEZZA E DENSITÀ DI IMPACCHETTAMENTO	89
3.1.5 POROSITÀ	91
3.1.6 DIFFRAZIONE DI RAGGI X	94
3.2 CARATTERIZZAZIONE DEI PROVINI AlSi10Mg	94
3.2.1 RESISTENZA A TRAZIONE DI CAMPIONI AlSi10Mg	95
3.2.2 RESISTENZA A FATICA.....	108
3.3 CONCLUSIONI.....	111
Bibliografia	115

INTRODUZIONE

Negli ultimi decenni l'interesse per la tecnologia dell'additive manufacturing è cresciuto in modo esponenziale; il costante miglioramento tecnologico sta portando all'affermazione di tale tecnologia in numerosi campi, soprattutto in quei settori industriali dove si producono componenti ad alto valore aggiunto. Sebbene inizialmente sia stata sfruttata prevalentemente nell'ambito aerospaziale o biomedicale, recentemente anche il mondo dell'automotive ha iniziato ad interessarsi alla tecnica di produzione additiva.

I vantaggi offerti da questa nuova tecnologia sono numerosi:

- permette di realizzare componenti dalle geometrie estremamente complesse progettate per ridurre il peso del pezzo mantenendone la resistenza meccanica;
- consente di ottenere prodotti con una densità estremamente vicina a quella teorica;
- elimina il problema dell'assemblaggio di componenti composti da più pezzi perché questi possono essere realizzati già nella loro forma finale, riducendo così i costi energetici e di manodopera;
- il rapporto tra il peso della materia prima utilizzata nel processo e il peso del prodotto finito è praticamente unitario e questo si traduce in una riduzione degli sprechi di materiale.

La tecnologia additive può essere applicata ad una vasta gamma di materiali ma al momento i più utilizzati (e quindi più studiati) sono gli acciai, le leghe di titanio e le superleghe. Questo perché tali materiali sono di grande interesse nell'ambito aerospaziale, un settore che già da molto tempo sfrutta in maniera intensiva le potenzialità dell'additive manufacturing. In ambito automobilistico si impiegano principalmente altri materiali come le leghe di alluminio, ma dal momento che questo settore si è avvicinato solo di recente all'additive, la produzione di tali componenti non è ancora così massiccia. Di conseguenza le informazioni disponibili in letteratura sui materiali per automotive sottoposti a processi additive sono limitate. Da qui la necessità di svolgere studi volti a determinare il comportamento meccanico delle leghe per uso automobilistico prodotte mediante tecnologie additive.

In questo lavoro di tesi si è scelto di studiare il comportamento a trazione e a fatica dell'AlSi10Mg, una lega da colata comunemente usata nel settore automotive. La caratterizzazione delle polveri e i test effettuati sui provini prodotti mediante SLM sono state svolte al Politecnico di Torino e presso i laboratori del Gruppo Ricerche

Fiat, dipartimento Metals Materials Lab, con sede a Mirafiori. Tutti i provini sono stati prodotti tramite Selective Laser Melting (SLM) presso il dipartimento di Prototypes di FCA, all'interno del complesso di Mirafiori.

Il Selective Laser Melting è una tecnologia che costruisce il prodotto finito fondendo uno strato di polveri alla volta. In questo lavoro è stato valutato l'effetto che ha la variazione dello spessore dello strato di polveri sulla resistenza a trazione. Sono stati prodotti provini usando uno spessore di layer di 30 μm e 60 μm . Un altro fattore che è stato tenuto in considerazione è la finitura superficiale, dunque metà dei provini di trazione e di fatica sono stati torniti dopo il processo SLM mentre nell'altra metà la rugosità è stata mantenuta tal quale. Nell'analisi del comportamento a fatica, particolarmente importante a causa della scarsità delle informazioni presenti in letteratura, è stato valutato solo l'effetto della finitura superficiale mentre lo spessore del layer è stato mantenuto costante a 30 μm .

È stata effettuata anche una caratterizzazione delle polveri utilizzate per la produzione dei provini, perché EOS, l'azienda produttrice, ha sostituito il vecchio lotto di polveri con uno nuovo dalle proprietà dichiarate migliorate. I due lotti sono stati quindi confrontati valutando quali caratteristiche risultano modificate.

Un'ulteriore analisi è stata fatta su polveri "vergini", cioè mai usate e polveri "riciclate": alla fine di ogni ciclo produttivo le polveri in eccesso possono essere reimpiagate nel ciclo successivo, quindi la caratterizzazione delle polveri ha permesso di investigare l'effetto che ha questo riutilizzo sulle loro caratteristiche.

Nel primo capitolo della tesi viene presentata una panoramica sulla tecnologia dell'additive manufacturing, concentrando poi l'attenzione sul processo SLM. Attraverso la raccolta delle informazioni presenti in letteratura, viene chiarito il ruolo che hanno i parametri di processo della macchina e le caratteristiche di partenza delle polveri (soprattutto morfologia e distribuzione granulometrica) nel determinare le proprietà meccaniche dei componenti prodotti.

Nel capitolo successivo vengono descritte le procedure sperimentali utilizzate per la caratterizzazione delle polveri e dei provini. Nel caso delle polveri sono state fatte prove per determinare flowability, tap density, distribuzione granulometrica, morfologia, porosità interne ed eventuale presenza di ossidi. Per quanto riguarda i provini sono state condotte prove di trazione, fatica e durezza; valutando poi anche la rugosità superficiale, la densità e la microstruttura.

L'ultimo capitolo riporta i risultati sperimentali ottenuti e le conclusioni. I componenti realizzati tramite processo SLM hanno dimostrato di avere una buona resistenza sia a

trazione che a fatica. È stato comunque osservato che sia lo spessore del layer che la finitura superficiale possono influenzare in maniera importante il comportamento a trazione, mentre dal punto di vista del comportamento a fatica è stato confermato che anche con il processo SLM la rugosità superficiale ha un notevole impatto nel determinare la resistenza a fatica.

Capitolo 1

L'additive Manufacturing

1.1 L'ADDITIVE MANUFACTURING

Con il termine Additive Manufacturing (abbreviato come AM) si intende un insieme di processi produttivi che permettono la realizzazione di oggetti tridimensionali per deposizione di strati successivi di materiale a partire dalle informazioni digitali contenute all'interno di un file 3D CAD (Computer Aided Design).

L'idea di produrre un manufatto mediante l'aggiunta di materiale è diametralmente opposto rispetto a quello delle tecnologie più tradizionali come ad esempio i processi di colata, di forgiatura e le lavorazioni all'utensile: queste ultime infatti utilizzano un approccio che consiste nella rimozione di gran parte del materiale di partenza per arrivare al prodotto finito. Questo comporta che per la realizzazione di un pezzo è richiesta una grande quantità di materiale, spesso molto maggiore della quantità di cui è costituito il pezzo stesso in aggiunta al dispendio di grandi quantità di energia. Ad esempio, un'elica in titanio realizzata con tecniche tradizionali prevede l'impiego di una quantità di metallo 15 volte maggiore rispetto a quella costituente il pezzo finito, mentre con l'additive il rapporto è quasi di uno a uno. [1]

Tutto ciò permette di avere molti meno scarti e quindi un risparmio economico non indifferente. Un altro grande vantaggio della tecnologia additive è la possibilità di progettare e realizzare forme geometriche estremamente complesse, come quella mostrata in Fig. 1.1, spesso ispirate alla natura, in modo da realizzare prodotti più efficienti e resistenti con un peso complessivo inferiore. Nel caso dei processi tradizionali oggetti molto complessi dovevano essere separati in componenti più piccoli, prodotti separatamente e poi assemblati insieme, con un conseguente aumento dei tempi di lavoro, del numero di scarti e con l'aggiunta di ulteriore materiale per le saldature. La tecnologia di additive manufacturing, invece, sfruttando la modellizzazione computerizzata, "vede" il pezzo complessivo come costituito da tante unità base da aggiungere una sopra l'altra e questo garantisce la flessibilità nella realizzazione delle forme geometriche che rappresenta uno dei punti di forza di questo processo industriale.

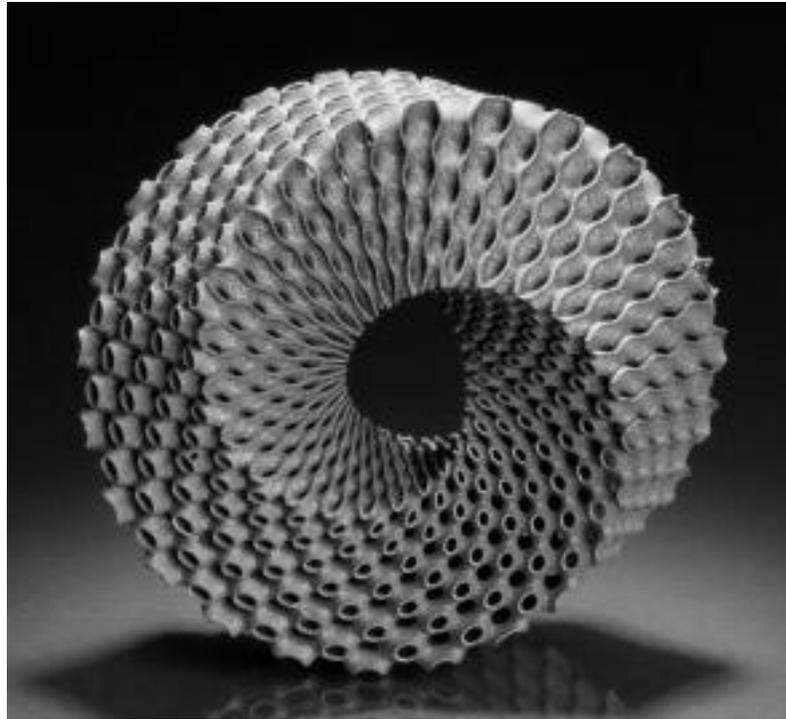


Fig. 1.1: esempio di prodotto realizzato tramite additive manufacturing

A causa della limitata scelta dei materiali a disposizione, dei costi molto elevati dei macchinari (in particolare laser e computer) e i lunghi tempi necessari per la realizzazione del pezzo l'AM era inizialmente una tecnologia limitata alla realizzazione di modelli e prototipi e quindi poco adatta alla produzione di massa. Lo sviluppo tecnologico però, ha permesso di incrementare la capacità produttiva di queste macchine rendendole competitive anche per la produzioni di serie da migliaia di pezzi. In questo modo numerose aziende hanno potuto trarre beneficio dall'utilizzo della tecnologia AM, in special modo quelle appartenenti al settore aerospaziale, automobilistico e biomedicale.[2]

1.2 STORIA DELL'ADDITIVE MANUFACTURING

L'idea di produrre componenti in metallo a partire da polveri fuse tramite l'utilizzo di un fascio laser risale al 1971 quando il francese Pierre Ciraud depositò il brevetto di un metodo di produzione che prevedeva la deposizione di uno strato di materiale sotto forma di polvere, su un substrato e la successiva solidificazione del materiale stesso per mezzo di un fascio di energia; l'immagine in Fig. 1.2 è tratta dal brevetto di Ciraud e ne mostra lo schema di funzionamento.

Nonostante questo tipo di processo abbia una scarsa relazione con le attuali tecnologie di stampa additiva, l'obiettivo dichiarato da Ciraud si avvicina molto ad essa: "rendere possibile la produzione di parti estremamente complesse, senza la necessità di stampi per colata". Tuttavia l'idea non fu commercializzata a causa del fatto che sia la tecnologia laser che quella dei computer si trovavano ancora agli albori.

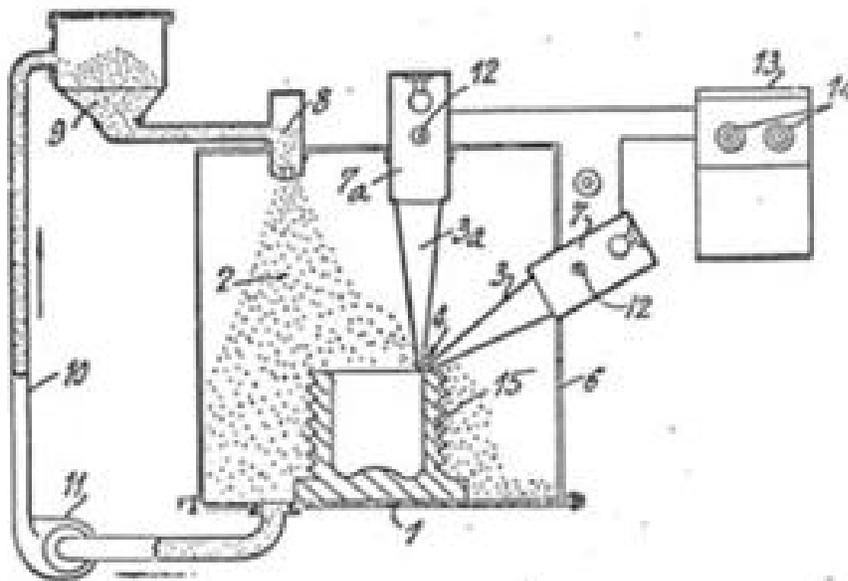


Fig. 1.2: immagine dell'invenzione di Ciraud, tratta dal suo brevetto

Nel 1977 Ross Housholder brevettò una tecnologia che per la prima volta si basava su una logica "a strati", in cui l'oggetto veniva creato fondendo un primo strato di materiale, a cui venivano successivamente sovrapposti altri strati di materiale fino all'ottenimento del prodotto finito. Come si vede dalla Fig. 1.3, tratta dal brevetto di Housholder, questa invenzione si avvicina molto al processo di additive

manufacturing oggi in uso; tuttavia, anche in questo caso, non si arrivò alla commercializzazione a causa dei costi proibitivi dei laser dell'epoca.

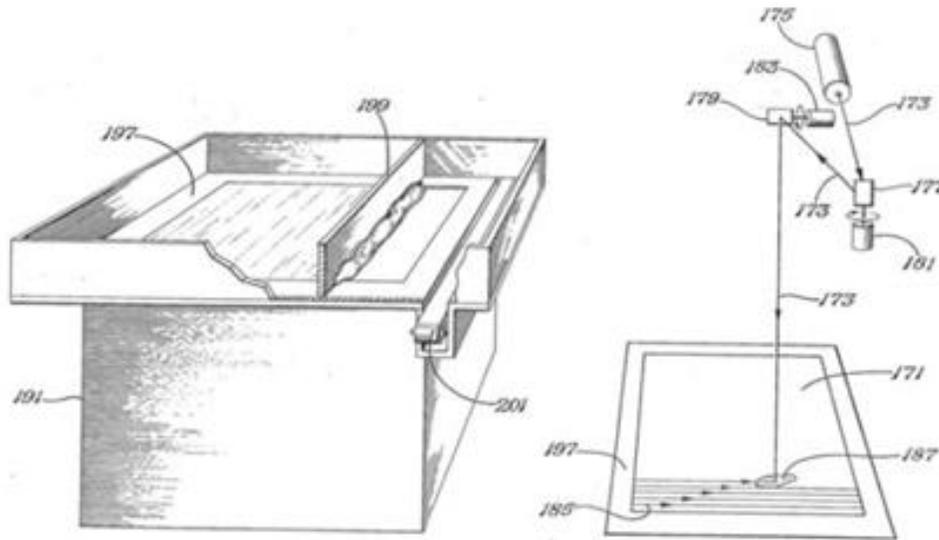


Fig. 1.3: immagine dell'invenzione di Housholder, tratta dal suo brevetto

A metà degli anni '80 Chuck Hull fondò la 3D Systems con lo scopo di commercializzare la tecnologia descritta nel suo brevetto, depositato nel 1984, nel quale veniva descritto in dettaglio il metodo di lavoro e l'apparato necessario alla realizzazione di oggetti tridimensionali realizzati strato per strato. Anche se le prime applicazioni si basavano sull'uso di una resina liquida Hull, intuì fin da subito che tale processo potesse non essere limitato all'utilizzo di soli liquidi e riportò nel brevetto il concetto più generico di "stereolitografia", cioè tecnica di stampa tridimensionale, estendendola a tutti i "materiali capaci di alterare il proprio stato fisico e solidificare". Solo successivamente si iniziò ad utilizzare la polvere come materiale di partenza. A tal proposito, nel 1997, la 3D Systems scriveva: "...una specifica tecnologia di stereolitografia è conosciuta semplicemente come 'stereolitografia' ed utilizza un mezzo liquido... un'altra tecnologia di stereolitografia è conosciuta come Selective Laser Sintering (SLS) e si basa sulla solidificazione di strati di un mezzo in polvere".

Sempre nel 1997, la EOS decise di acquistare dalla 3D Systems tutti i brevetti relativi alla tecnologia SLS, compresi quelli riguardanti i "file STL" che utilizzano modelli triangolari per la prototipazione degli oggetti da stampare. Tali file dividono il disegno CAD in sezioni orizzontali che vengono poi trasmesse alla stampante per in fase di produzione dell'oggetto. Attualmente la EOS detiene i principali brevetti relativi alla

tecnologia di laser sintering ed è riuscita ad imporsi sul mercato grazie alla realizzazione del sistema di laser sintering denominato EOSINT M 250, risalente al 1994, e alla sua versione aggiornata, l'EOSINT M 270 del 2004. [3]

1.3 TECNICHE DI PRODUZIONE PER ADDITIVE MANUFACTURING

La tecnica precedentemente citata, relativa al Selective Laser Sintering, è solo una delle tecnologie di additive manufacturing attualmente disponibili, ma in questo lavoro di tesi l'attenzione sarà posta prevalentemente sui metodi utilizzati per la realizzazione di prodotti metallici. Esistono molti processi produttivi differenti e una prima distinzione può essere fatta in funzione del materiale di partenza utilizzato, che può essere introdotto nel sistema sotto forma di:

- polvere (Powder Additive Manufacturing)
- filo (Wire Additive Manufacturing)
- lamine metalliche

All'interno della categoria della Powder AM si può fare un'ulteriore distinzione tra processi tecnologici di tipo Powder Bed Fusion (PBF) e processi di tipo Direct Energy Deposition (DED). [4]

Nelle tecnologie PBF, si stende un primo strato di polvere, cercando di mantenerlo compatto e uniforme, tramite il passaggio di rulli o di una lama metallica, dopodiché il laser interagisce con la superficie delle polveri secondo il progetto impostato. L'interazione causa la fusione o la sinterizzazione del materiale andando a formare un primo strato solido, su cui viene passato un nuovo strato di polveri in modo da reiterare il processo.

Nel caso dei processi Direct Energy Deposition la polvere viene inviata sul substrato attraverso un ugello e fusa o sinterizzata dall'azione di un fascio laser o di elettroni direttamente sulla superficie che si sta stampando; dal momento che la polvere viene "soffiata" sul substrato, questo metodo è anche definito "blown powder" [4]. Lo spessore dello strato depositato può variare dal decimo di millimetro fino a qualche millimetro e inoltre, a differenza di altri processi di saldatura, la quantità di calore in ingresso è limitata e quindi interessa una zona molto ristretta del substrato.

Qualora si usasse un filo al posto delle polveri, il processo utilizzato sarebbe concettualmente simile a quello descritto nel caso di blown powder: il filo fuoriesce da un ugello e viene fuso sul substrato da un fascio laser che incorpora un gas inerte protettivo, nel caso in cui il processo non venisse svolto in atmosfera controllata. Mentre i processi che utilizzano polveri metalliche sono da preferire per la produzione di piccoli pezzi con geometria complessa, la deposizione di fili metallici risulta più conveniente quando è necessario produrre delle strutture di dimensioni maggiori come ad esempio componenti di motori dei jet.

Nel caso di fabbricazione di oggetti laminati (LOM, Laminated Object Manufacturing) le informazioni derivanti dal disegno CAD vengono elaborate e utilizzate per costruire, strato dopo strato, il pezzo mediante laminazione di un nastro di materiale e successivo taglio laser. Lamiere metalliche possono anche essere unite mediante consolidazione tramite ultrasuoni (UC, Ultrasonic Consolidation): si sfrutta l'energia derivante da una sorgente di ultrasuoni ad alta intensità per saldare due lamine metalliche. Il processo di saldatura avviene interamente allo stato solido.

Infine, un'ultima distinzione tra le varie tecnologie di additive riguarda la fonte di energia utilizzata per ottenere la fusione o la sinterizzazione, in quanto è possibile sfruttare l'azione di un fascio di elettroni (Electron Beam, abbreviato come EB) oppure l'azione di un fascio laser.[4]

Ovviamente l'utilizzo di una diversa fonte energetica determina delle differenze sia nella gestione del processo che nelle caratteristiche del prodotto finito, ad esempio [5,6,7]:

- l'uso dell'EB richiede un vuoto dell'ordine di 10^{-3} Pa, mentre usando un fascio laser è sufficiente avere un'atmosfera inerte. Tuttavia la presenza del vuoto presenta degli effetti positivi come il degasaggio delle impurità contenute nelle polveri, un migliore isolamento termico e una migliore processabilità di elementi reattivi, come il titanio
- le macchine con EB sono in grado di preriscaldare il letto di polveri a temperature molto maggiori (fino a 1100°C) rispetto a alle macchine che montano un fascio laser e questo permette di ridurre le tensioni interne al pezzo prodotto, rendendo non necessario il successivo trattamento termico di stress relieving. Un'altra conseguenza dell'uso di un letto di polveri ad alta temperatura è la formazione di microstruttura meno fine rispetto a quella ottenuta con tecnologie laser

- la tecnologia EB può essere applicata solo a materiali conduttivi e questo riduce il numero di materiali attualmente disponibili per la produzione. Al contrario, questa limitazione non si applica nel caso in cui venga usato un fascio laser come fonte di energia, permettendo l'uso di una gamma maggiore di materiali
- il macchinario per EB Manufacturing richiede lunghi tempi morti tra una produzione e l'altra sia a causa del raffreddamento del macchinario stesso (circa 8 ore) sia per il ripristino del vuoto, mentre un macchinario che impiega un laser necessita soltanto di un paio d'ore per il raffreddamento, tra una produzione e la successiva

Una volta descritte, in linea generale, le principali distinzioni tra le varie categorie di tecnologie di additive manufacturing, è possibile raggruppare nel modo seguente le tecniche produttive più diffuse, relative a questo tipo di processo industriale:

1. Tecnologia a letto di polveri, che include SLS, SLM e EBM
2. Tecnologia a deposizione diretta di polveri, di cui fanno parte il LENS e l'LMpD
3. Tecnologia a deposizione diretta di filo, che comprende l'LMwD e l'EBAM

Nel seguente lavoro di tesi verrà descritto più in dettaglio il funzionamento della tecnologia SLS con particolare attenzione per la sua variante SLM, in quanto si tratta del metodo di produzione utilizzato per la realizzazione dei provini su cui è stato svolto il lavoro di caratterizzazione.

1.3.1 SELECTIVE LASER SINTERING (SLS)

La tecnologia Selective Laser Sintering viene utilizzata per la realizzazione di componenti 3D in matrice polimerica, ceramica o metallica partendo dalle loro polveri commercialmente disponibili. A differenza dei metodi di sinterizzazione convenzionali, non sono necessarie ulteriori strumentazioni specificatamente dedicate al processo, come ad esempio gli stampi, e in questo modo è possibile ridurre i costi delle apparecchiature.

Un'ulteriore vantaggio deriva dalla grande libertà nella scelta delle forme geometriche con cui realizzare il pezzo, permettendo l'applicazione di materiali speciali, come ad esempio i metalli duri, in ambiti in cui finora non era stato possibile utilizzarli. La

tecnologia SLS produce i componenti strato per strato, secondo le istruzioni fornite dal software del macchinario in cui vengono inseriti i progetti del pezzo finito sottoforma di file CAD o STL.

L'uso dell'SLS è ampiamente diffuso, al livello industriale, relativamente alla lavorazione di polveri polimeriche e metalliche, Inizialmente si è fatto ricorso a polimeri o metalli basso fondenti all'interno delle miscele di polveri, in modo che fungessero da legante durante la sinterizzazione, ma questo influisce negativamente sulle proprietà meccaniche e termiche. La ricerca si è quindi spostata verso lo sviluppo di una tecnologia SLS in grado di realizzare componenti meccaniche direttamente dalle miscele di polveri commercialmente disponibili senza ricorrere all'aggiunta di leganti nella miscela.

Alcuni risultati incoraggianti si sono ottenuti per quanto riguarda la realizzazione di leghe Fe-Cu, WC-Co, TiC-Ni/Co/Mo, TiCN-Ni, e altre, in quanto la fusione di uno dei componenti della lega permette di ottenere la fase liquida che agisce da legante e permette l'avanzamento del processo di sinterizzazione.

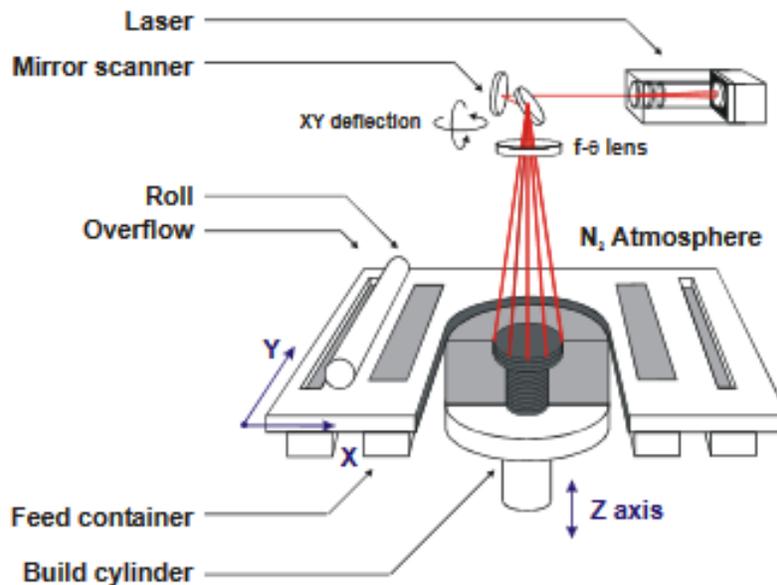


Fig. 1.4: rappresentazione schematica della macchina SLS

In Fig. 1.4 è rappresentata schematicamente una macchina SLS: questa si trova all'interno di una camera in cui è presente un'atmosfera controllata ed il processo di sinterizzazione è attivato dall'energia termica fornita dal fascio laser focalizzato per mezzo di apposite lenti le quali, ruotando, scannerizzano il letto di polveri secondo il modello del file CAD e permettono così di realizzare i vari strati di cui è costituito il

pezzo finito. Il laser può essere CO₂ o Nd:YAG ed è possibile sostituire il sistema di deflessione del raggio laser tramite lenti con una guida a fibra ottica. In quest'ultimo caso sarà la fibra ottica a spostarsi sulla superficie delle polveri per mezzo di una "tavola X-Y", in modo da seguire un percorso 2D predefinito. La velocità di lavoro è quindi influenzata dalla velocità con cui la tavola X-Y riesce a spostare la fibra ottica.

Per quanto riguarda il sistema di alimentazione delle polveri, ne viene depositato uno strato sulla superficie di lavoro che viene poi livellato tramite un rullo o una lama, che spinge il materiale in eccesso in un secondo contenitore per essere riutilizzato nelle lavorazioni successive. Ogni volta che viene realizzato un layer, il piano di lavoro si abbassa lungo l'asse z e un nuovo strato di polveri viene steso tramite il sistema di alimentazione, in modo da aggiungere uno strato sopra l'altro fino all'ottenimento del prodotto finito [8].

Le tecnologie che consentono la produzione di oggetti metallici a partire da polveri mediante l'utilizzo di laser possono essere distinti in [9]:

- **Processi che prevedono la sinterizzazione allo stato solido**

Si verifica ad una temperatura compresa tra $T_m/2$ e T_m (dove con T_m viene indicata la temperatura di fusione del materiale) ed è controllata da meccanismi diffusivi. Il processo è termodinamicamente dipendente dalla riduzione dell'energia libera di Gibbs che si verifica quando due particelle crescono insieme. Inizialmente si viene a formare un collo tra due particelle (Fig. 4) e l'elevata curvatura di questo collo è associata ad un'elevata concentrazione di vacanze rispetto a quella presente sulla superficie delle particelle (superficie che può essere considerata "piatta").

Questo causa un flusso di atomi dalle particelle al collo e finché la temperatura è sufficientemente alta per fornire l'energia cinetica necessaria si avrà un consolidamento tra particelle dovuto a fenomeni di diffusione in volume. In ogni caso, questo processo di sinterizzazione è piuttosto lento e richiede un elevato preriscaldamento delle polveri affinché sia garantita una velocità di laseraggio accettabile (in caso contrario è necessario lasciare il laser qualche secondo in ciascun punto, rendendo i tempi di lavorazione troppo lunghi).



Fig. 1.5: immagine della formazione di un collo tra due particelle

- **Densificazione chimicamente indotta**

È stata osservata in alcuni materiali ceramici sottoposti ad SLS, in cui il tempo di interazione tra laser e polvere era troppo breve per permettere fenomeni diffusivi. Ad esempio, particelle di SiC subivano una parziale disgregazione in Si e C a causa dell'alta temperatura prodotta dall'azione del laser e successivamente il Si libero andava a formare SiO₂ che agiva da legante tra le particelle di SiC permettendone la sinterizzazione

- **Sinterizzazione con fusione parziale**

Questa tecnologia combina la presenza di un elemento strutturale che rimane allo stato solido durante tutto il processo e un elemento con temperatura di fusione inferiore che agisce da legante (anche se è possibile che la fase solida e quella liquida risultino essere costituiti dallo stesso materiale). È possibile ottenere questo risultato in diversi modi:

- *Miscela di polveri separate.* Si utilizza una miscela di polvere costituita da grani di materiale legante, prevalentemente un metallo, e da grani di materiale strutturale, che può essere sia un metallo che un ceramico. Le particelle di legante hanno dimensioni inferiori per garantire un maggiore rapporto superficie/volume e questo, unito al loro punto di fusione più basso, conduce ad una fusione preferenziale del legante stesso. Si consideri inoltre che la combinazione tra particelle di dimensioni differenti permette un migliore impacchettamento della miscela di polveri. Questa tecnica produce un "green" fragile e poroso che necessita

di un trattamento di post-sinterizzazione da effettuare in forno, tramite HIP (Hot Isostatic Pressing) oppure, più comunemente, si effettua un'infiltrazione del pezzo con un materiale bassofondente. Alcuni esempi di materiali utilizzati con questo sistema sono Fe-Cu, WC-Cu, WC-Co, WC-CuFeCo.

- *Polveri composite.* Si utilizzano polveri in cui il legante e l'elemento strutturale sono già miscelati insieme all'interno della singola particella di polvere. Questa intima miscelazione si ottiene meccanicamente a partire da una miscela di polveri diverse, che subisce ripetutamente un processo di frantumazione e macinazione finché le polveri non risultano saldate insieme. Utilizzare polveri composite ottenute in questo modo permette di avere un green più denso e una migliore rugosità superficiale rispetto a quanto si otterrebbe utilizzando una miscela di polveri separate.
- *Polveri rivestite.* In questo caso la componente strutturale viene rivestita dal componente legante e questo garantisce che la radiazione laser incidente sulle polveri sia assorbita preferenzialmente dal legante. Infatti, nel caso di polveri separate può accadere facilmente che il componente strutturale (ad esempio il Fe) assorba molta più energia rispetto al legante (ad esempio Cu), a causa delle dimensioni differenti oppure delle caratteristiche intrinseche del materiale stesso, e questo porta ad una fusione, anche parziale o indesiderata, dell'elemento strutturale. Utilizzando polveri rivestite non solo si evita questo problema ma si garantisce anche un miglior legame tra le particelle strutturali poiché queste sono già circondate dal legante. Polveri rivestite sono disponibili sia con leganti metallici che polimerici.
- *Polveri con singola fase e fusione parziale.* In questo caso non c'è una chiara distinzione tra la fase legante e quella strutturale per cui si preferisce distinguere tra area del materiale fusa e non fusa. In questo caso, quando l'energia incidente del fascio laser non è sufficiente a fondere completamente le particelle di polveri, si verifica una fusione preferenziale del bordo di grano mentre il core del grano rimane solido. In questo modo il guscio di materiale fuso che circonda la particella funge da legante tra i core non fusi delle altre particelle di polvere. Questo meccanismo si presenta sia con polveri metalliche che con polveri polimeriche, nelle quali possono verificarsi anche altri fenomeni a temperature inferiori a quella di fusione, come transizione vetrosa, riarrangiamenti di catena o cross-linking.

1.3.2 SELECTIVE LASER MELTING (SLM)

Il processo definito come Selective Laser Melting o SLM è una variante del processo SLS precedentemente descritto e trova la sua applicazione prevalentemente nel campo della realizzazione di pezzi metallici, sebbene possa essere impiegata utilizzando anche polveri polimeriche. In particolare, questa tecnologia prevede la completa fusione delle polveri per mezzo di un fascio laser ad alta energia in modo da ottenere in un unico passaggio una percentuale di densificazione superiore al 99%, quindi molto vicina al valore teorico.

Questa distinzione è molto rilevante perché la tecnica SLS, soprattutto nella sua variante con fusione parziale, prevede l'infiltrazione del "green" con un metallo a temperatura di fusione inferiore rispetto a quella delle polveri di partenza, in modo da ottenere una maggiore densificazione, stabilità dimensionale e migliori proprietà meccaniche. Questo passaggio in più si rende necessario perché i pezzi in leghe binarie ottenuti tramite SLS presentano porosità importanti dovute al fatto che la quantità di liquido formato della componente basso fondente della lega non risulta sufficiente a riempire tutti i pori interparticellari.

Nel caso del SLM questo non si verifica perché si raggiunge completamente la fase liquida per ciascuna delle componenti della lega seguita da una rapidissima solidificazione. In questo modo tutti gli spazi tra una particella di polvere e l'altra possono essere riempiti, permettendo il raggiungimento di un grado di densificazione estremamente elevato. Tuttavia, proprio a causa della presenza della fase liquida è necessario prestare la massima attenzione ai parametri di processo e alle caratteristiche delle polveri, in modo da evitare fenomeni di distorsione del pezzo, balling e formazione di scorie sul melting pool che possono causare la formazione di porosità e peggiorare la qualità superficiale del prodotto. [10]

Dal punto di vista costruttivo il macchinario SLM è praticamente lo stesso del SLS, così come si evince da un confronto tra la Fig. 1.4 e la seguente Fig. 1.6; anche il funzionamento delle varie parti è uguale.

L'intero processo avviene all'interno di una camera chiusa, solitamente riempita con un gas inerte come N_2 o Ar, a seconda della reattività della polvere metallica da utilizzare, e posta in condizioni di sovrappressione in modo da ridurre al minimo la contaminazione da ossigeno durante il processo. Esiste la possibilità di utilizzare di riscaldare la piattaforma su cui viene costruito l'oggetto, così da ridurre il gradiente di temperatura e quindi la velocità di raffreddamento. Il riscaldamento della piastra di

substrato su cui poggia il letto di polveri viene generalmente impiegato durante la lavorazione di materiali fragili e ad alta temperatura, al fine di prevenire possibili fessurazioni durante la solidificazione dovute agli stress termici. [7]

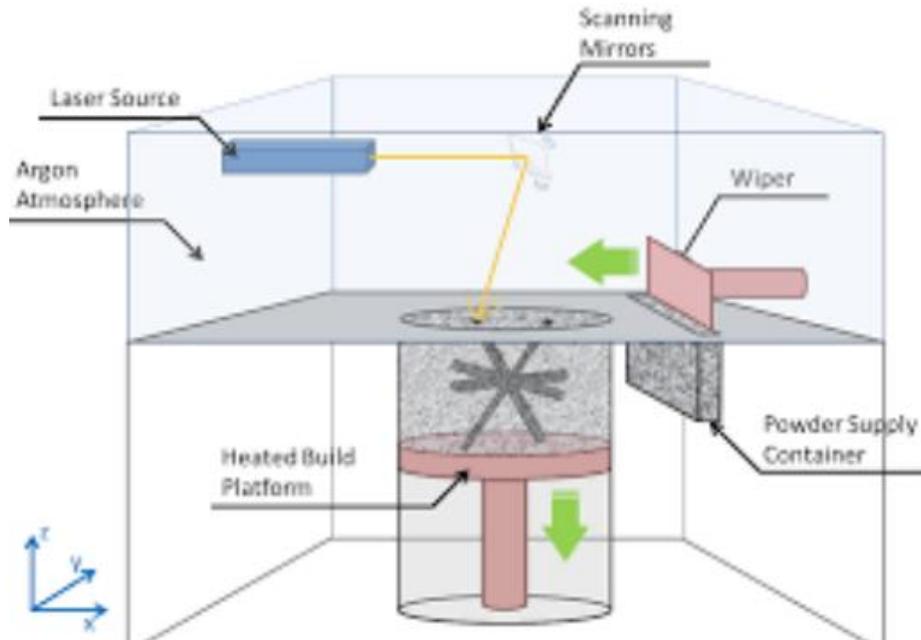


Fig. 1.6: schema di funzionamento del SLM

Anche in questo caso il processo produttivo parte da una modellizzazione 3D CAD, ma ci sono una serie di parametri della macchina che devono essere accuratamente impostati in modo da ottenere un pezzo privo di difetti. Due dei parametri fondamentali da tenere in considerazione sono sicuramente la potenza del laser e la velocità di scansione, dal momento che questi determinano la durata e l'intensità dell'interazione tra radiazione e materiale e di conseguenza permettono alla macchina di funzionare in regime SLS o SLM [10]: in linea generale applicare potenze elevate e una bassa velocità di scansione determina il verificarsi di un processo SLM. Viceversa, applicare un'alta velocità di scansione conduce più facilmente ad un processo di tipo SLS sia per basse che per alte energie del fascio laser.

In particolare alcuni esperimenti [10] effettuati scannerizzando singoli layer di polveri di Al, Al-Mg e Al-Si con un laser CO₂ con diametro del fascio di 0,6 mm, ricorrendo a diverse combinazioni tra potenza del laser e velocità di scannerizzazione hanno mostrato come una densità di energia di circa 12-16 J/mm² possa essere considerata come la densità critica sotto la quale prevale il processo di SLS, mentre fornendo una

densità di energia maggiore ci si troverebbe in condizioni SLM. Altri studi [10] hanno mostrato che è possibile avere SLM sulle polveri di leghe d'alluminio anche riducendo la potenza del laser e aumentando la velocità di scansione.

La tecnologia SLM può essere utilizzata anche per ottenere reazioni chimiche in-situ, necessarie per l'ottenimento di compositi a matrice metallica. In questo tipo di reazioni, l'energia fornita dal laser è sufficiente non solo a fondere il materiale ma permette il superamento della barriera energetica di attivazione della reazione chimica che porta alla formazione di composti metallici. Questo meccanismo è preferito rispetto all'uso di miscele di polveri a due componenti perché origina composti metallici più fini e omogeneamente dispersi nella matrice. L'uso dell'SLM per la realizzazione di reazioni in-situ apre nuove possibilità riguardo la processabilità di materiali intermetallici e ceramici ad elevata temperatura di fusione. [10]

L'SLM è considerato il processo AM più versatile, dal momento che può essere lavorata un'ampia gamma di materiali tra cui leghe a base di Al, Ti, Fe, Ni, Co, Cu e i loro compositi. È possibile produrre materiali amorfi tramite SLM, sfruttando proprio le alte velocità di raffreddamento osservate durante il processo. Altri studi [7] mostrano che le proprietà meccaniche della lega possono essere modulate sulla base delle performance richieste variando i parametri di processo poiché questi ultimi influenzano la microstruttura finale dei pezzi. Il processo è relativamente lento; è tuttavia possibile introdurre più sorgenti laser per migliorare la velocità di costruzione del processo stesso. E' inoltre possibile riutilizzare più volte le polveri che non sono state impiegate durante la lavorazione; in questo modo si riducono gli scarti ottenendo anche un vantaggio dal punto di vista economico e ambientale.

Alcuni dei maggiori punti di forza dell'SLM sono, in aggiunta alla possibilità di impiegare un gran numero di materiali diversi e alla capacità di modulare le proprietà del componente precedentemente citati: una maggiore funzionalità, un costo relativamente basso del pezzo prodotto, una forte riduzione dello spreco di materiale e una produzione near-net shape (se il grado di rugosità superficiale è accettabile) con elevata libertà nella customizzazione e nel design.

D'altra parte l'SLM presenta i seguenti inconvenienti: il processo è relativamente lento, vi sono importanti restrizioni riguardo le dimensioni dei pezzi realizzabili, un elevato consumo energetico, alti costi iniziali (una macchina può costare da 115.000\$ nella sua versione base, fino a quasi 1,9 milioni di dollari per macchine in grado di realizzare blocchi motore V6 [11]), l'ottimizzazione dei parametri di processo richiede tempo, la manipolazione della polvere può essere complicata e le parti prodotte possono avere superfici rugose (a seconda delle dimensioni della polvere e dei

parametri di processo a causa del fatto che particelle di polvere non processata rimangono adese alle pareti del pezzo prodotto). Inoltre i materiali fragili e quelli con alta temperatura di fusione che non possono sopportare elevate sollecitazioni interne durante il processo di fabbricazione rischiano di essere particolarmente soggetti a rottura. Quest'ultimo punto può essere superato in una certa misura riducendo la velocità di raffreddamento (impiegando il riscaldamento della piastra di substrato), ma allo stesso tempo ciò può portare ad una microstruttura anisotropa nel materiale lungo la direzione di crescita del pezzo. [7]

1. 4 PARAMETRI DI FUNZIONAMENTO

I parametri di processo svolgono un ruolo fondamentale nel determinare le caratteristiche finali del pezzo, al punto che è possibile realizzare un componente con proprietà meccaniche o finitura superficiale molto diverse (venendo quindi incontro in modo più flessibile alle esigenze del cliente) semplicemente impostando la macchina con determinati parametri. È anche possibile sfruttare questa flessibilità di processo per prevenire la formazione di difetti dovuti alle caratteristiche non ottimali delle polveri. Ovviamente per poter sfruttare efficacemente questa peculiarità è necessario conoscere con precisione i numerosi parametri coinvolti e il loro effetto nel processo produttivo. In tabella 1 sono sinteticamente elencati i principali parametri da considerare.

Tabella 1.1: parametri di processo SLM

Parametri di processo
Potenza laser
Velocità di scansione
Atmosfera controllata
Flusso di gas
Temperatura del letto di polveri
Tipologia di laser
Raggio di scansione
Lunghezza del vettore di scansione
Spaziatura di scansione
Spessore del layer
Tipologia di macchina

Un prima impostazione riguarda i parametri necessari a definire il contorno del layer che si sta realizzando (processo di contouring); si seleziona quindi una determinata potenza del laser e una velocità di contouring. Poiché il diametro della zona fusa è solitamente più grande del diametro del laser, risulta necessario compensare l'errore dimensionale; il raggio laser deve essere spostato di metà del proprio diametro verso l'interno, in modo da rispettare le dimensioni di progetto. Questa correzione iniziale prende il nome di "Beam Offset" e se il valore della correzione risulta inferiore o superiore al valore corretto, le particelle della regione irradiata potrebbero non essere fuse o subire una fusione eccessiva.

Una volta definito il contorno, il raggio laser si muove avanti e indietro riga dopo riga diverse volte in modo da garantire la corretta fusione; il parametro che regola questo processo è la distanza di scansione, impostata a circa un quarto del diametro del fascio laser per garantire un certo grado di sovrapposizione tra le righe.

Un altro parametro molto importante è lo spessore del layer: se il valore è troppo alto, non può esserci un'adesione ottimale tra i singoli strati mentre se il valore è troppo basso può verificarsi una rottura durante il passaggio della lama che stende lo strato successivo di polveri perché le particelle fuse possono rimanere incastrate sotto di essa. La Fig. 1.7 mostra uno schema del processo di scannerizzazione di un layer in cui vengono evidenziati gli accorgimenti di cui si è appena discusso. [12]

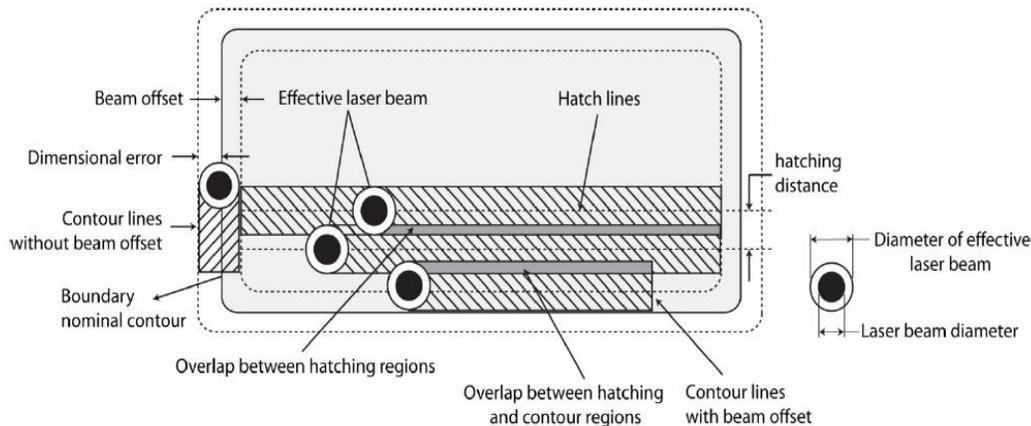


Fig. 1.7: schema di scannerizzazione di un layer in cui si evidenzia come agiscono i parametri di Beam Offset e la distanza di scansione

È stato osservato [10] che l'azione combinata della potenza laser, della velocità e della distanza di scansione influenzano in modo significativo la presenza di porosità all'interno del pezzo prodotto: per distanze di scansione costanti la densità del pezzo

diminuisce quando aumenta la velocità di scansione o quando diminuisce la potenza del laser, in particolare una velocità di scansione superiore a 120 mm/s può essere considerata come il limite sopra il quale non si può ottenere un prodotto solido. Questo è dovuto al fatto che velocità elevate o potenze troppo basse impediscono di raggiungere una densità di energia sufficiente a generare la fase liquida indispensabile per legare insieme le particelle.

Altri studi [13] mostrano invece che aumentando la distanza di scansione si assiste ad un aumento della porosità, come mostrato in Fig. 1.8, in quanto aumenta la quantità di "gap" tra una riga e l'altra. Questi gap si formano a causa della mancanza di sovrapposizione tra le tracce di scansione e quando la spaziatura aumenta, la sovrapposizione all'interno dello strato diminuisce e le parti vengono mantenute insieme principalmente attraverso un interstrato, che costituisce un legame poco solido. Sebbene la costruzione con spaziature larghe sia un mezzo per una fabbricazione più veloce, bisogna considerare che spaziature più grandi richiederanno l'uso di layer di spessore più piccolo, per garantire una sovrapposizione ottimale sia inter-layer che intra-layer e questo si può ottenere dando una forma cilindrica o segmentata ai singoli "melting pool", che sono le piccole pozze di metallo fuso che si formano quando le polveri vengono colpite dal laser. L'uso di uno spessore del layer minore determina la suddivisione del pezzo in più strati e questo si traduce comunque in un aumento dei tempi di processo. Un buon compromesso tra la densità di energia a cui le polveri sono sottoposte e i tempi di lavorazione può essere raggiunto applicando una spaziatura tra le tracce compresa tra 50 e 100 μm .

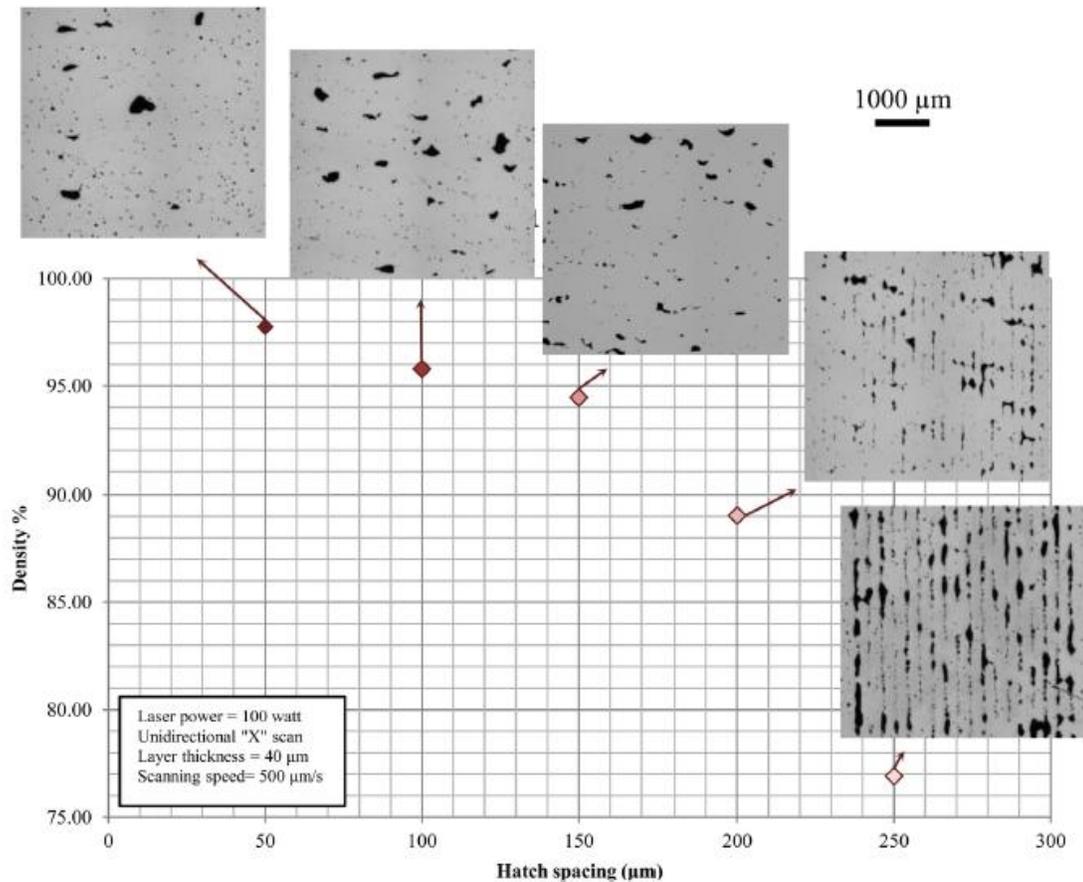


Fig. 1.8: la figura mostra l'andamento della porosità in funzione della distanza di scansione

È possibile regolare i parametri precedentemente descritti per adattarli alle strategie di tessitura desiderate, ossia variando il numero di volte e il modo in cui il laser traccia le righe sul letto di polveri. Un esempio di differenti strategie di tessitura è mostrato nella Fig. 1.9: la direzione di scansione può essere impostata lungo x , lungo y , lungo x e y all'interno dello stesso layer oppure alternando x e y nei vari layer. La macchina DMLS EOS, invece, ruota la scansione di 67° tra un layer e l'altro. [12]

È stato anche rilevato che è possibile raggiungere una densità del 99,8% ricorrendo ad una doppia scansione unidirezionale utilizzando una diversa potenza del laser e mantenendo uguale la velocità delle due scansioni. Questa strategia di scansione viene definita "Pre-sinter". [10]

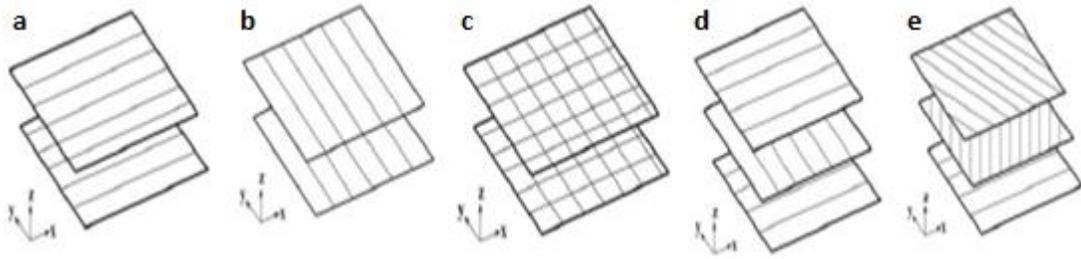


Fig. 1.9: vengono mostrati diversi tipi di tessitura: a) lungo x , b) lungo y , c) lungo x e y nello stesso layer, d) lungo x e y a layer alternati, e) metodo EOS con scansione ruotata di 67° tra un layer e l'altro

Un altro dei parametri principali da considerare è l'atmosfera all'interno della camera: solitamente vengono usati azoto e argon o il vuoto. L'uso di un'atmosfera controllata è molto importante perché previene reazioni indesiderate, come ad esempio quelle di ossidazione, allontana prodotti di reazione deleteri e favorisce processi chimici maggiormente favorevoli come la formazione di AlN che, nel caso della produzione di pezzi in alluminio, sembrano migliorare la stabilità dimensionale del componente prodotto e ridurre la formazione di ossidi in superficie. [10]

Infine, per quanto riguarda gli stress termici, il processo SLM ne risulta particolarmente soggetto a causa del complesso comportamento degli strati fusi. La rifusione e solidificazione dovuta ai parametri di tessitura della scansione e dei layer che avevano già subito questo processo, può far insorgere degli stress termici nel layer che superano il modulo elastico; questo conduce alla formazione di cricche o alla distorsione del pezzo. Per limitare gli stress termici è possibile scaldare la piattaforma di costruzione su cui poggiano le polveri in modo da ridurre il gradiente termico, e questo consente una riduzione degli stress di circa il 40%. Successivamente, una volta realizzato il pezzo, è possibile scaldare ulteriormente la piattaforma mantenendo i pezzi su di essa, per effettuare trattamenti termici e ottenere una diminuzione degli stress fino al 70%. [12]

1.5 TIPOLOGIE DI DIFETTI E LORO ORIGINE

L'SLM dei metalli è considerato uno dei processi più complicati da gestire a causa dell'elevato numero di parametri di processo e di proprietà intrinseche del materiale da considerare. Ciascuno di essi, infatti, può dare origine a determinate tipologie di difetti che possono causare delaminazione dei vari layer, porosità, scarsa resistenza o irregolarità superficiali.

Le polveri metalliche presentano molto spesso contaminazioni dovute all'umidità, alla presenza di composti organici, di gas adsorbiti o alla formazione di film di ossidi e nitruri sulla superficie. Questa predisposizione è dovuta fondamentalmente all'elevato rapporto tra area e volume, molto maggiore rispetto ai componenti realizzati tramite colata o forgiatura. I contaminanti non solo incidono negativamente sulle proprietà meccaniche e sulla geometria del componente consolidato ma riducono notevolmente anche la bagnabilità tra lo strato di metallo fuso e il sottostante strato solidificato, caratteristica fondamentale per ottenere un buon legame tra i vari layer e quindi una densificazione ottimale delle polveri fuse. [10]

In generale i difetti che si riscontrano maggiormente sono:

- **Porosità:** dovute prevalentemente ad una insufficiente o incompleta fusione, possono anche essere conseguenza della presenza di gas intrappolati a causa di moti turbolenti sulla superficie del melting pool oppure dovuti a un ritiro volumetrico causato da un'alimentazione inadeguata del flusso di metallo. [10]
Porosità dovute a incompleta fusione sono state rilevate prevalentemente lungo i bordi dei layer e sono caratterizzate da una forma allungata e irregolare. Le dimensioni e il numero di porosità sono fortemente influenzate dai parametri di processo, in particolare dalla potenza del laser, dallo spessore del layer, dalla velocità e spaziatura di scansione.

Le porosità causate da gas intrappolati possono essere originate da vapori metallici che si sviluppano durante l'irraggiamento del materiale, derivare dal gas protettivo oppure ancora dal gas intrappolato nelle porosità chiuse già presente nelle polveri. In particolare, la formazione di bolle può essere determinata da un'instabilità della traccia di scansione che determina moti turbolenti sulla superficie del liquido metallico che forma il melting pool. [10, 13]

Un altro fattore che influenza la presenza di porosità può essere individuato nella irregolarità della forma (o comunque nella non sfericità) dei singoli grani

di polvere che determina un basso grado di impacchettamento e una scarsa scorrevolezza delle polveri. Quindi, quando la lama passa per stendere lo strato successivo di polvere, questa non si distribuisce in modo uniforme e può determinare la formazione di porosità. [13]

- **Cricche:** fenomeno che colpisce particolarmente i componenti realizzati in leghe d'alluminio a causa dell'ampio intervallo di temperature di solidificazione, dell'alto coefficiente di espansione termica e dell'elevato ritiro conseguente alla solidificazione. Durante la solidificazione infatti, gli elementi di lega e le impurità segregano ai bordi di grano causando la persistenza di un film liquido anche a temperature più basse. La presenza di questo film liquido ha un ruolo positivo perché tende a riempire le cricche che si stanno formando in seguito ai fenomeni di deformazione. Un raffreddamento troppo rapido non solo accelera lo sviluppo di elevati stress termici (dovuti alle rilevanti deformazioni derivanti dal ritiro volumetrico in fase di solidificazione), ma riduce anche il tempo a disposizione del film liquido per riempire e sanare le cricche. [10] Per questo motivo si preferisce diminuire la velocità di raffreddamento aumentando la temperatura del letto di polveri, perché così si riduce il gradiente termico e la possibilità di formare cricche viene limitata.
- **Inclusioni di ossidi:** la presenza di film di ossidi in superficie inibisce i meccanismi di densificazione promuovendo fenomeni di balling e limitando la bagnabilità delle particelle fuse e quindi la possibilità di farle coalescere in uno strato denso. Gli ossidi possono essere presenti già nelle polveri di partenza oppure formarsi in seguito all'interazione del liquido con l'atmosfera, nel caso essa non fosse adeguatamente controllata. Quando due film di ossidi vengono in contatto si forma una porosità [10], tuttavia non è possibile eliminare completamente la presenza di ossidi, quindi è necessario settare il processo SLM in modo che possa distruggere i film ossidi che si formano. Il parametro che fa la differenza, in questo caso, è la potenza del laser, dal momento che potenze elevate riescono a far evaporare lo strato di ossido sulla superficie del melting pool e fornisce l'energia termica necessaria affinché le forze di Marangoni, che rimescolano il liquido, rompano gli strati di ossido più in profondità.
- Le forze di Marangoni, o flusso di Marangoni, può essere descritto come l'origine delle forze termocapillari all'interno del fluido e sono determinate dal gradiente termico presente nel melting pool: questo gradiente modifica la tensione superficiale del liquido al centro rispetto a quello all'esterno (dal

momento che la tensione superficiale è dipendente dalla temperatura) e come conseguenza si avrà uno scorrimento reciproco del liquido più caldo su quello più freddo che determina la formazione di un flusso (a volte anche turbolento). In ogni caso non è possibile rimuovere lo strato di ossido che si forma sulle pareti del melting pool, per cui si viene a formare una sorta di "muro" di ossido. [10]

- **Perdita di elementi di lega:** l'elevata densità di energia impiegata nei processi laser possono causare un'evaporazione selettiva di alcuni elementi in lega, in particolare quelli con una bassa temperatura di fusione perché tendono ad avere una tensione di vapore di equilibrio maggiore rispetto al componente principale della lega. L'evaporazione selettiva causa una degradazione delle proprietà funzionali del pezzo prodotto, una riduzione del modulo elastico, della durezza, della resistenza a corrosione, dell'allungamento o della formabilità e può favorire la formazione di cricche da solidificazione o porosità. [10]
- **Balling:** è un fenomeno caratteristico del processo SLM in cui si formano goccioline sferiche a causa dell'insufficiente bagnabilità del metallo fuso con lo strato sottostante. Queste sferette impediscono la formazione di uno strato continuo e omogeneo, formando una superficie rugosa. Nei casi peggiori, il fenomeno si amplifica con l'aggiunta degli strati successivi e può essere così marcato da bloccare il meccanismo di distribuzione delle polveri, in quanto la superficie ricoperta dalle sfere si estende anche sopra il letto di polveri. Il balling è favorito dalla presenza di ossidi perché questi non sono bagnati efficacemente dal metallo fuso e, in combinazione con stress termici e una scarsa adesione tra i layer, può portare alla delaminazione del pezzo. [14]

1.6 MATERIALI PER SLM

Come precedentemente descritto il processo SLM utilizza l'energia di un fascio laser per portare a fusione il materiale con cui si intende costruire un determinato componente. Risulta allora importante conoscere le caratteristiche intrinseche del materiale che si intende utilizzare, così da ottimizzare i parametri di processo e renderne più efficiente la produzione dei componenti. La Tabella 1.2 riassume alcune delle proprietà del materiale di cui è necessario tenere conto. [10]

Tabella 1.2: elenco delle proprietà del materiale che influenzano i processi additive

Proprietà del materiale
Viscosità
Tensione superficiale
Dimensione delle polveri e distribuzione granulometrica
Forma delle polveri
Assorbanza/Riflettività
Conducibilità termica
Calore specifico
Emissività
Temperatura di fusione
Composizione chimica

L'assorbanza, definita come il rapporto tra la radiazione assorbita dal materiale e la radiazione incidente, è una delle proprietà principali da considerare perché serve ad impostare i valori ottimali di potenza laser, velocità e distanza di scansione e spessore del layer necessari per ottenere una fusione adeguata della polvere. Una volta ottenuta la formazione della fase liquida entrano in gioco anche la capacità termica e il calore latente del materiale, entrambi proporzionali alla massa da fondere.

La conoscenza di questi fattori permette di regolare la densità di energia incidente sul materiale: una densità di energia insufficiente si traduce in una fusione incompleta e quindi in una scarsa adesione tra i layer, mentre un eccesso di energia può causare l'evaporazione del materiale. Le caratteristiche di assorbanza possono influenzare anche la scelta del tipo di laser da impiegare: è stato osservato [14], infatti, che utilizzando un laser a CO₂ che emette radiazioni nell'infrarosso, l'assorbanza delle polveri risulta più elevata rispetto a quella che avrebbe un materiale nella sua forma massiva, relativamente a quella lunghezza d'onda. Questa maggiore assorbanza rispetto ad una superficie liscia è dovuta al fatto che il fascio subisce una riflessione multipla nello strato di polvere e questo si traduce in una maggiore profondità di penetrazione.

La temperatura di fusione e la conducibilità termica, invece, risultano particolarmente importanti nel caso si utilizzino materiali ceramici: questi infatti fondono a temperature molto alte e sono caratterizzati da una bassa conducibilità termica, che si

traduce nella presenza di un elevato gradiente termico. A sua volta, questa condizione, unita alla bassa resistenza a frattura dei ceramici, determina la formazione di cricche. Un'efficace metodo per limitare il gradiente termico consiste nell'utilizzare un laser secondario, a potenza minore, per riscaldare le polveri a temperature abbastanza vicine a quelle di fusione in modo che, una volta fuse dal laser primario, subiscano uno stress termico inferiore.

La conoscenza delle proprietà dei materiali permette quindi di adattare il processo alle varie esigenze e attualmente è possibile utilizzare il processo di Selective Laser Melting con molti materiali diversi. Tra questi i più utilizzati sono:

- **Acciaio e leghe ferrose**

Sono state impiegate molte varianti di acciaio in combinazione con l'SLM tra le quali l'acciaio inox 316L e il 904L, l'AISI Maraging 300, acciai da utensile H20 e X110CrMoVA1 8-2 e leghe Fe-Ni, Fe-Ni-Cu-P, Fe-Ni-Cr, Fe-Al e Fe-Cr-Al. Grazie alla combinazione di resistenza, duttilità e biocompatibilità questi materiali trovano applicazione in molte industrie che producono componenti ad alto valore aggiunto, come ad esempio protesi per il settore medico e ortodontico, scambiatori termici nel settore energetico e componenti per il settore automotive e aerospace. [14]

- **Leghe di titanio**

Recentemente sono state effettuate molte ricerche su questo tipo di leghe: dal momento che il titanio allo stato fuso è molto sensibile all'ossidazione e reagisce facilmente con azoto, idrogeno e carbonio risulta molto difficile da produrre con processi tradizionali, come la colata in stampi. L'uso dell'SLM, invece, permette di usare facilmente un gas inerte, ad esempio l'argon, per eliminare l'aria nella camera di processo e produrre così i pezzi in atmosfera controllata.

Oltre al titanio commercialmente puro, vengono utilizzate anche leghe come Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb, Ti-24Nb-4Zr-8Sn, Ti-13Zr-Sn, Ti-13Nb-13Zr; le applicazioni più interessanti riguardano la realizzazione di protesi per il settore medico e la produzione di pellette di turbina per motori aeronautici. [14]

- **Leghe a base di nichel**

Dopo acciaio e titanio, quella delle leghe di nichel è la famiglia di materiali più studiata tra quelle prodotte mediante SLM. Tra queste leghe le più usate sono quelle per applicazioni ad elevate temperature come Inconel 625, Inconel 718, Chromel, Hastelloy X, Nimonic 263, IN738LC e MAR-M 247; SLM è stato inoltre utilizzato per realizzare componenti in NiTi, una lega a memoria di

forma termosensibile. Queste superleghe sono caratterizzate da un'eccellente resistenza alla corrosione e resistenza meccanica alle alte temperature, ottima resistenza a fatica e all'usura e buona saldabilità per questo sono impiegate soprattutto per la realizzazione di palette di turbina per motori aeronautici o turbine a gas per la produzione di energia. [14]

- **Leghe d'alluminio**

Rispetto alle famiglie di leghe metalliche sopra descritte le pubblicazioni riguardanti l'uso dell'SLM per produrre oggetti in leghe d'alluminio risultano molto meno numerose. Come materiali sono stati utilizzati alluminio puro, Al6061, AlSi12, AlMg e soprattutto l'AlSi10Mg, una lega da fonderia caratterizzata da buona resistenza meccanica e durezza e ampiamente utilizzata nel settore automotive. [14]

- **Materiali ceramici**

La produzione di pezzi in materiali ceramici risulta molto più ardua rispetto ai metalli. I prodotti ceramici realizzati spesso risultano meno densi, le polveri sono meno scorrevoli ed è necessario ricorrere al laser a CO₂ perché genera maggiore potenza in aggiunta al fatto che i ceramici assorbono più facilmente la lunghezza d'onda che tale laser irradia.

I materiali studiati per i processi SLM includono allumina, silice, zirconia stabilizzata con ittria, miscele allumina-zirconia, carburo di silicio e vetri Li₂O-Al₂O₃-SiO₂. Le applicazioni includono prevalentemente il settore biomedico o la realizzazione di isolanti termici ed elettrici. [14]

- **Materiali compositi**

Le ricerche inerenti questa tipologia di materiali sono molto recenti e in molti casi la produzione di compositi tramite SLM prevede la fusione di una miscela di polveri di cui una svolge il ruolo di matrice e le altre fungono da rinforzante: un esempio è rappresentato dal TiC usato come rinforzante in una matrice di titanio o acciaio inossidabile.

Le applicazioni principali dei materiali compositi prodotti per SLM riguardano il settore biomedico, l'automotive e l'aerospazio. [14]

1.7 LE POLVERI

Nel processo SLM il materiale di partenza da sottoporre all'irraggiamento laser è introdotto nel macchinario sotto forma di polveri e di conseguenza le caratteristiche delle polveri stesse hanno una certa influenza sulle proprietà del prodotto finito.

La qualità delle polveri è fortemente influenzata dalla loro sfericità, assenza di satelliti, rugosità superficiale, densità apparente (porosità interne), dimensioni e distribuzione granulometrica. Sebbene l'influenza delle proprietà delle polveri sia stata osservata essere secondaria nell'efficacia del processo SLM rispetto ad altri fattori quali la presenza di ossidi o la corretta impostazione dei parametri di processo, è stato comunque riscontrato che alcune caratteristiche delle polveri portavano a un miglioramento della densità dei pezzi ottenuti tramite additive. [10]

Molte materie prime usate in AM sono costituiti da polveri fini con particelle di dimensioni medie comprese tra i 20 μm e i 60 μm ; tale range dimensionale permettere di stendere, durante il processo, uno strato di polvere con uno spessore di qualche decina di micrometri. Nel caso in cui ci sia un'ampia distribuzione granulometrica le particelle più piccole andranno ad occupare gli spazi vuoti lasciati liberi dalle particelle più grandi, quindi si avrà un grado migliore di impacchettamento. Tuttavia, a causa del fatto che la forza di attrazione tra le particelle cresce in modo inversamente proporzionale alle loro dimensioni, le particelle più fini tenderanno ad avere una scarsa scorrevolezza e quindi sarà più difficile stendere uno strato di polveri omogeneo. La Fig. 1.10 mostra quanto appena detto riguardo il rapporto tra la dimensione delle particelle e la densità di impacchettamento: questo risulta massimo quando è presente una percentuale ridotta di particelle di piccole dimensione, ma comunque sufficiente ad occupare gli interstizi tra le particelle più grandi. [15]

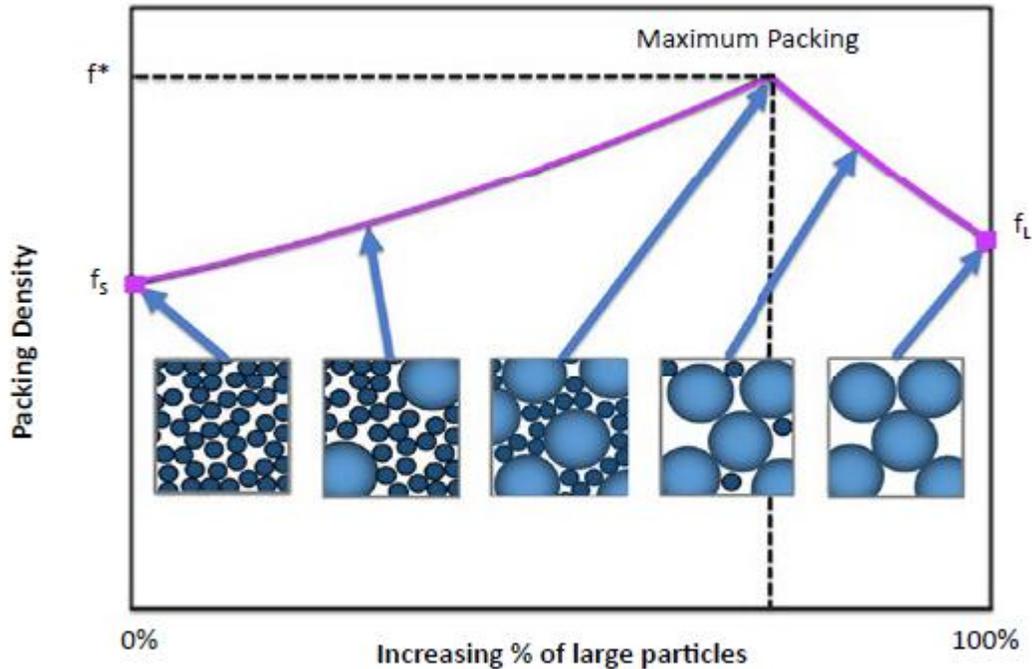


Fig. 1.10: rapporto tra impacchettamento e dimensione delle particelle di polvere

La granulometria, oltre al grado di impacchettamento, influenza i processi di microfusione perché particelle più piccole fondono prima e fungono da legante per le particelle più grandi ma possono avere una riflettività maggiore o una minore assorbanza del fascio laser rispetto alle particelle più grandi. [9, 10]

È stato notato [10] come la forma delle particelle sia la caratteristica che contribuisce in modo più significativo alla densificazione nei processi AM. Polveri sferiche e con la superficie liscia hanno un impacchettamento migliore e permettono di ottenere layer densi e omogenei, mentre polveri di forma irregolare tendono a causare la presenza di agglomerati e porosità. [10, 15]

Si usano tre parametri principali per descrivere la forma delle polveri: l'allungamento, la circolarità e la convessità. In Tabella 1.3 [15] è possibile osservare come cambia la forma delle particelle al variare dei valori assunti dai parametri sopra citati.

Allungamento e circolarità descrivono entrambi la forma generale delle particelle: il primo indica il rapporto tra larghezza e lunghezza delle particelle e serve per distinguere particelle aghiformi (allungamento vicino a 1) da quelle con simmetria più regolare e quindi più simili a cubi o a sfere (allungamento vicino a 0). La circolarità indica quanto la particella si avvicina ad avere una forma sferica (circolarità uguale a 1). La convessità, infine, è associata al contorno della forma ed è definita come il

rapporto tra il perimetro di un guscio convesso (la forma che si otterrebbe passando una fascia elastica attorno alla particella) e il perimetro della particella stessa. Ciò implica che particelle lisce avranno convessità vicina a 1, mentre quelle con forma irregolare, come gli agglomerati, o quelle con la superficie rugosa avranno valori di convessità inferiori.

Tabella 1.3: definizioni dei tre parametri più diffusi e forme caratteristiche delle particelle in base valori assunti da questi parametri

						
Circularity is a measure of the closeness to a perfect circle. Circularity is sensitive to both changes in overall form and edge roughness.	Circularity = 1	Circularity = 0.64	Circularity = 0.89	Circularity = 0.67	Circularity = 0.50	Circularity = 0.35
Convexity is a measure of the edge roughness of a particle. Convexity is sensitive to changes in edge roughness but not overall form.	Convexity = 1	Convexity = 0.96	Convexity = 1	Convexity = 1	Convexity = 0.59	Convexity = 0.69
Elongation is a measure of the length-width relationship. Elongation is unaffected by edge roughness – a smooth ellipse has a similar elongation to a spiky ellipse of similar aspect ratio.	Elongation = 0	Elongation = 0.82	Elongation = 0	Elongation = 0.79	Elongation = 0.24	Elongation = 0.83

Nella Fig. 1.11 sono mostrate le immagini ottenute con microscopio elettronico a scansione SEM di alcune particelle di polvere, distinte in funzione della forma e delle caratteristiche superficiali. Ad esempio, la Fig. 1.10h mostra una particella con satelliti: questo tipo di difetto è molto comune e può verificarsi durante le prime fasi della produzione delle polveri per atomizzazione quando la concentrazione di particelle nel flusso di gas è alto, oppure quando la polvere ha subito molti di cicli di SLM, perché il materiale che evapora tende a condensare come particelle ultrafini sulla superficie delle particelle più grosse. Superfici di questo tipo influenzano il rapporto di Hausner, come mostrato in Fig.1.12, ossia il rapporto tra la tap density e la densità apparente. Questo rapporto indica quanto facilmente le polveri scorrono tra di loro e quindi la loro capacità di compattarsi, formando uno strato omogeneo da irraggiare con il laser e permettendo il trasferimento di calore ottimale per ottenere una buona densificazione del pezzo. [10, 16]

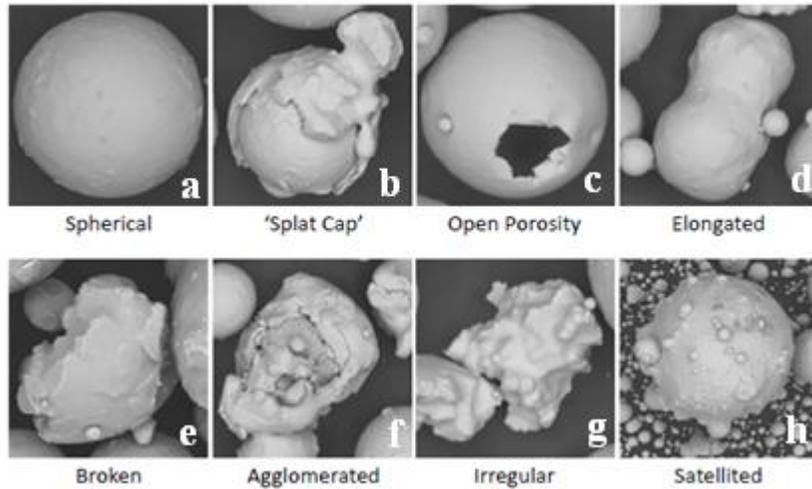


Fig. 1.11: dettagli di singole particelle metalliche caratterizzate da differenti forme e caratteristiche superficiali

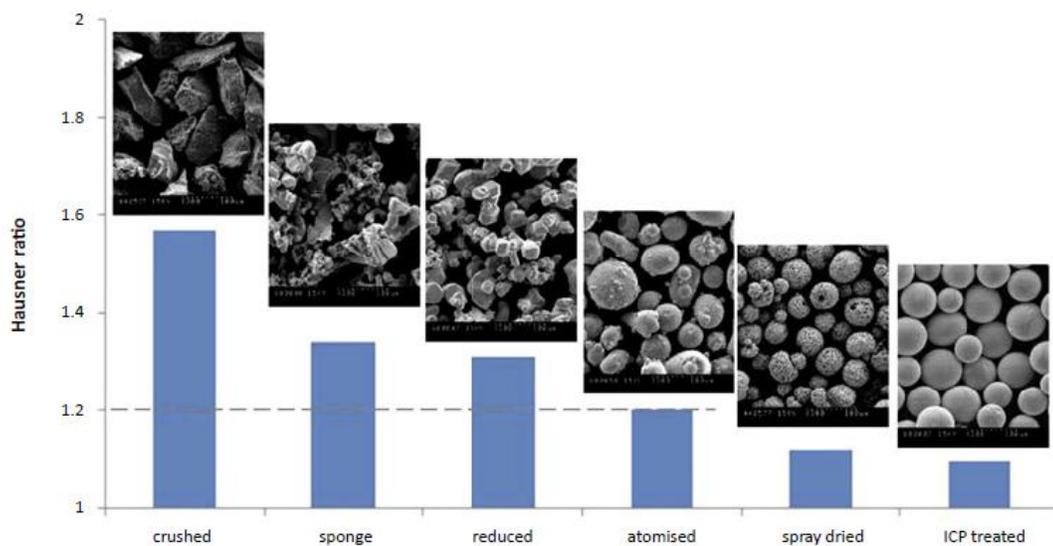


Fig. 1.12: rapporto di Hausner in funzione delle caratteristiche morfologiche delle polveri e relativi processi con cui sono state ottenute

Un'ultima caratteristica delle polveri che è necessario considerare è la presenza di porosità interne, di cui possiamo vedere un esempio in Fig.1.13 [16]. Queste possono formarsi durante il processo di produzione per atomizzazione, a causa del gas che rimane intrappolato nella goccia di materiale fuso in fase di solidificazione. Sono difetti tendenzialmente indesiderati che vengono tenuti in considerazione da chi utilizza tecnologie additive quando si tratta di valutare la qualità delle polveri perché,

al pari delle caratteristiche morfologiche e della presenza di ossidi superficiali, possono contribuire alla formazione di porosità all'interno dei pezzi prodotti. [16]

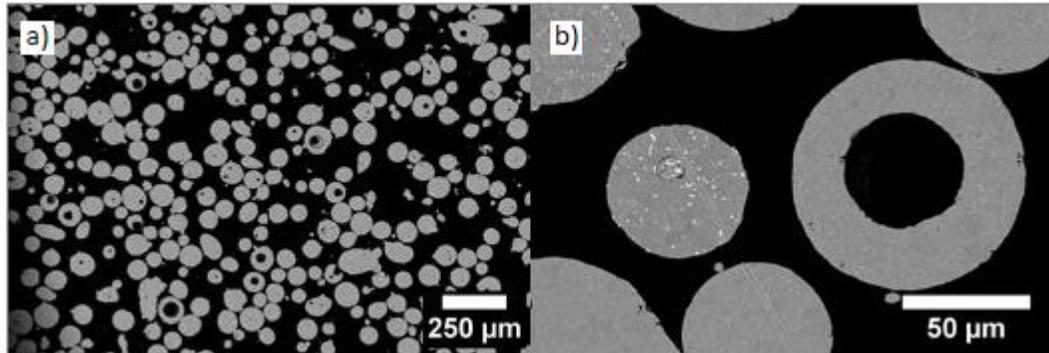


Fig. 1.13: a) immagine di particelle di polvere caratterizzate dalla presenza di porosità interne. b) dettaglio di una particella porosa

1.8 METODI DI PRODUZIONE DELLE POLVERI

Le tecnologie di produzione attualmente disponibili rendono possibile la realizzazione di una grande varietà di polveri in grado di soddisfare i requisiti necessari per un vasto numero di applicazioni. Attualmente è possibile realizzare polveri di molti metalli differenti, come ad esempio ferro, acciaio inox, superleghe, leghe di titanio, leghe di alluminio, rame, tungsteno, magnesio, cromo-cobalto e metalli preziosi.

Circa l'80% in peso delle polveri prodotte annualmente è costituito da ferro e acciaio, il 9% della produzione riguarda polveri di alluminio e delle sue leghe, il 4,9% riguarda il rame e le sue leghe, mentre le polveri di nichel costituiscono solo il 2%. Tutti gli altri metalli considerati nel loro insieme rappresentano circa il 4% della produzione complessiva. [17]

Le polveri metalliche sono realizzate tramite metodi meccanici o chimici; i più utilizzati sono l'atomizzazione in acqua e in gas, la macinazione, la miscelazione meccanica, l'elettrolisi e la riduzione degli ossidi.

La scelta del metodo di produzione più indicato dipende da vari fattori quali il tasso di produzione richiesto, le caratteristiche della polvere e le proprietà fisiche e chimiche del componente finale.

La comminuzione meccanica, ad esempio, è il metodo di produzione più diffuso per quanto riguarda metalli duri e ossidi, ma nel caso fosse necessario raggiungere un elevato grado di purezza sarebbe più indicato l'uso di metodi chimici ed elettrolitici.

Anche la macinazione secondaria di polveri prodotte tramite ossido-riduzione, atomizzazione o elettrolisi è una pratica molto comune ed economica; tuttavia la comminuzione meccanica può rivelarsi inadatta nel caso della produzione di polvere metallica a causa della duttilità della maggior parte dei metalli. [18]

Sono quindi molti i processi produttivi disponibili per la realizzazione di polveri metalliche; tuttavia, dal momento che le polveri caratterizzate e utilizzate in questo lavoro di tesi sono state prodotte per atomizzazione in gas, si è deciso di concentrare l'attenzione solo su questa tecnologia produttiva e sulle sue varianti principali.

1.8.1 LA PRODUZIONE DI POLVERI TRAMITE ATOMIZZAZIONE

L'atomizzazione è forse il metodo più versatile per produrre polveri metalliche e può essere utilizzato per ogni materiale che può essere fuso: consiste nel rompere la continuità di un liquido in modo da formare delle goccioline. Tali goccioline solidificano immediatamente e vanno a formare le polveri, che normalmente presentano un diametro inferiore a 150 μm (anche se è possibile ottenere polveri con dimensione maggiori, se necessario). Mediante atomizzazione vengono prodotte da 10 a 10⁵ tonnellate all'anno, con un range dimensionale che può variare da 10 a 1000 μm .

Circa il 70% in peso di tutte le polveri prodotte in Nord America viene realizzato tramite atomizzazione, dal momento che garantisce un'elevata produttività ed è l'unica tecnologia che permette di ottenere polveri pre-legate [17]. Il processo di atomizzazione comprende un'ampia serie di tecnologie utilizzate sia a livello industriale che sperimentale, ma quelle sicuramente più importanti sono l'atomizzazione in gas o in acqua (che da sole rappresentano il 95% degli impianti di atomizzazione a livello mondiale), l'atomizzazione centrifuga e l'atomizzazione con plasma. [18]

1.8.2 ATOMIZZAZIONE IN ACQUA

Questo è il metodo di atomizzazione più usato in assoluto e si può applicare a tutti i materiali che non reagiscono violentemente con l'acqua, purché possano essere fusi e versati agevolmente. Si è visto che metalli con temperature di fusione inferiori ai 500 °C tendono a formare polveri molto irregolari a causa del raffreddamento troppo rapido e questo è spesso un fenomeno indesiderato.

In generale l'atomizzazione in acqua è molto più economica degli altri metodi di atomizzazione grazie al basso costo del mezzo (l'acqua) e alla bassa quantità di energia necessaria a pressurizzarla. I principali svantaggi, invece, sono da ricercarsi nella presenza di impurità, soprattutto ossidi, e nella forma troppo irregolare delle polveri ottenute, come mostrato in Fig. 1.14.

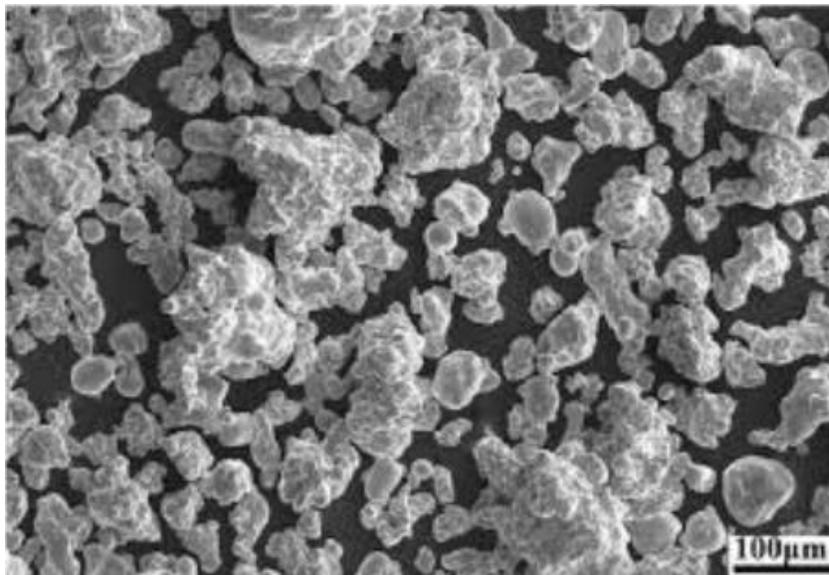


Fig. 1.14: polveri di ferro ottenute tramite atomizzazione in acqua

Il sistema di atomizzazione in acqua è composto da: apparati contenenti il metallo liquido, camera di atomizzazione, sistema di pompaggio e riciclaggio dell'acqua e attrezzatura per la disidratazione e l'asciugatura delle polveri, come schematizzato in Fig.1.15.

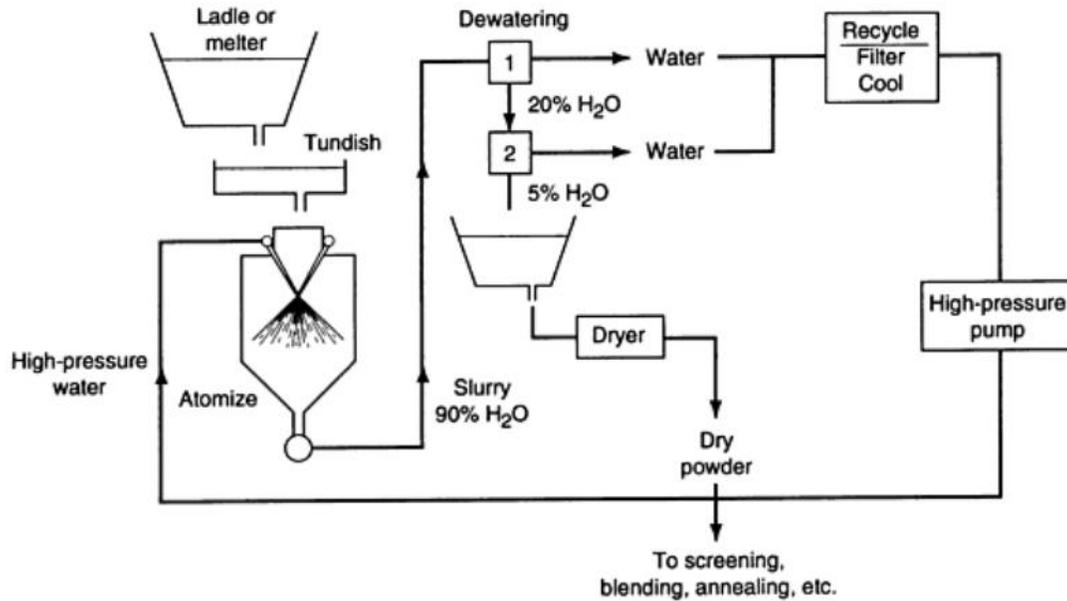


Fig. 1.15: schema di un impianto di atomizzazione in acqua

Il metallo fuso viene versato in una paniera in modo da fornire un flusso costante di materiale all'ugello posto alla base della paniera stessa. Tramite l'ugello è possibile regolare la forma e la dimensione del flusso di metallo e dirigerlo attraverso un sistema di ugelli di atomizzazione che disgregano il flusso stesso in tante goccioline per mezzo di getti d'acqua ad alta velocità. Successivamente viene rimossa l'acqua dalle polveri in sospensione, che vengono poi inviate all'unità di essiccazione per rimuovere l'umidità ed essere raccolte. [18]

1.8.3 ATOMIZZAZIONE IN GAS

L'atomizzazione in gas è il processo con cui la continuità del flusso di metallo liquido viene interrotto da un gas ad alta velocità come aria, azoto, argon o elio; generalmente si preferisce ricorrere ai gas inerti piuttosto che all'aria per evitare fenomeni di ossidazione e/o contaminazione del metallo. L'atomizzazione avviene per trasferimento di energia cinetica dal mezzo di atomizzazione al metallo. L'atomizzazione in gas funziona in modo molto simile a quella in acqua e quindi anche l'impianto è strutturato allo stesso modo (Fig. 1.16) [19]: il metallo fuso viene

colato dall'alto direttamente dentro la camera di atomizzazione, dove viene atomizzato da getti di gas ad alta pressione.

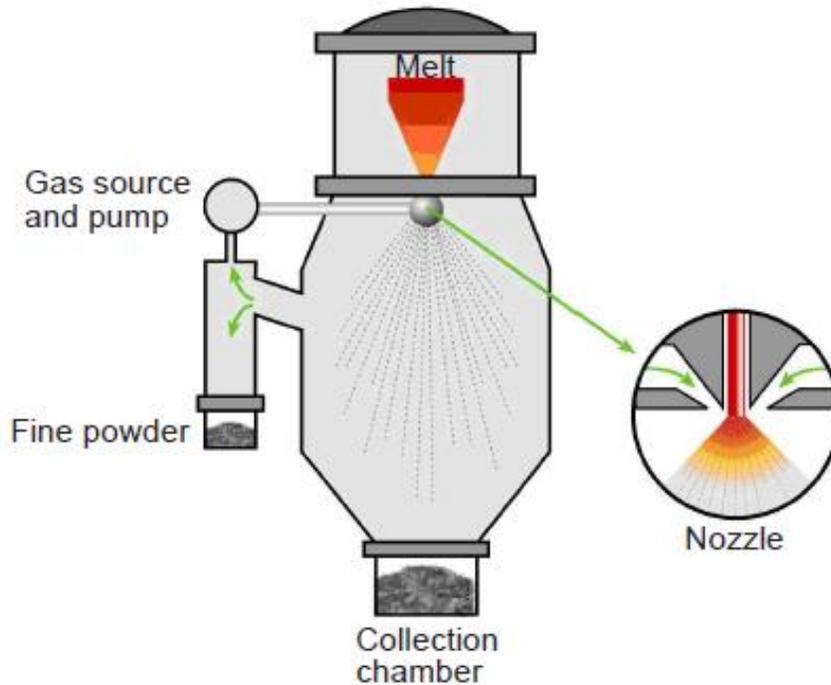


Fig. 1.16: schema di funzionamento di un impianto di atomizzazione a gas

A causa della minore capacità termica del gas rispetto all'acqua, le goccioline di metallo hanno un tempo di solidificazione maggiore che si traduce in particelle di polvere più sferiche di quelle che si ottengono con l'atomizzazione in acqua. Idealmente queste polveri dovrebbero essere lisce e sferiche, ma in pratica, specialmente quando si producono polveri molto fini, si assiste alla presenza di "satelliti", cioè particelle molto piccole attaccate alla superficie di quelle più grandi, come mostra la Fig. 1.17. Si ritiene che ciò sia causato dalla circolazione di gas all'interno della camera di atomizzazione e che questo sollevi le particelle più fini fino a farle scontrare con quelle più grandi, ancora parzialmente fuse.

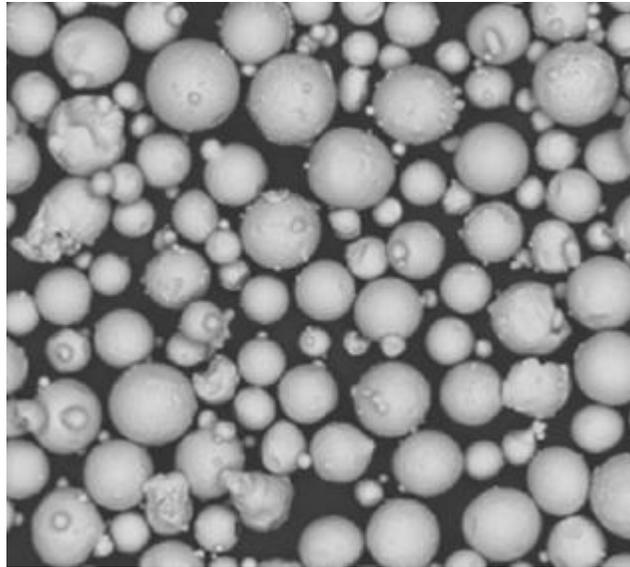


Fig. 1.17: particelle di polvere ottenute tramite atomizzazione in gas: è possibile notare la forma sferica e la superficie liscia con presenza di satelliti

Gli attuali processi di atomizzazione in gas sono ottimizzati in modo tale da limitare fenomeni di ossidazione durante la produzione delle polveri, per cui la quantità di ossigeno al loro interno solitamente non supera i valori già presenti nel metallo liquido prima dell'atomizzazione.

Tuttavia, specialmente nel caso dell'argon, le polveri possono contenere piccole quantità del gas di nebulizzazione all'interno di singole particelle e questo determina la formazione di microporosità. Probabilmente questo fenomeno è dovuto ad un intrappolamento meccanico che si verifica quando le particelle si scontrano durante l'atomizzazione. Nel caso degli acciai rapidi è stato possibile eliminare la porosità utilizzando, al posto dell'atmosfera di argon, inerte e insolubile, un'atmosfera di azoto, reattivo e solubile, che semplicemente rimane incorporato sotto forma di carburi. [18]

Nelle polveri prodotte tramite atomizzazione in gas si possono trovare spesso delle contaminazioni costituite da materiale refrattario proveniente dai crogioli ceramici e dagli ugelli atomizzatori. Una soluzione a questo problema consiste nel ricorrere al processo EIGA (Electrode Induction-melting Gas Atomisation), una variante dell'atomizzazione in gas in cui il metallo viene immesso nell'atomizzatore sotto forma di bacchette che vengono fuse da una bobina ad induzione poco prima di entrare nella camera di atomizzazione. Questa applicazione è usata soprattutto per produrre polveri di leghe reattive, come Ti-6Al-4V, minimizzando il rischio di contaminazioni dovute all'esposizione del titanio fuso ai crogioli e all'atmosfera. [18, 19]

1.8.4 ATOMIZZAZIONE CENTRIFUGA

Nell'atomizzazione centrifuga, la forza centrifuga rompe il liquido e getta via il metallo fuso come uno spruzzo di goccioline che poi solidificano sotto forma di particelle di polvere. In generale, i metodi di atomizzazione centrifuga sono molto più efficienti dal punto di vista energetico rispetto all'atomizzazione in gas e acqua, dove solo circa l'1% dell'energia del getto viene utilizzato nella disintegrazione del flusso di metallo, mentre il resto viene impiegato per accelerare il mezzo di atomizzazione. Al contrario, l'energia utilizzata con i metodi centrifughi è più bassa poiché tutto il lavoro rotazionale viene utilizzato solo per accelerare direttamente le goccioline di metallo. Inoltre, l'atomizzazione centrifuga generalmente porta ad una distribuzione molto più ristretta nelle dimensioni delle particelle rispetto all'atomizzazione in gas.

Le principali tipologie di tecniche per l'atomizzazione centrifuga sono rappresentate in Fig. 1.18 e sono, partendo da sinistra nella Fig. 1.18:

- "Spinning Disk", in cui un disco di diametro da 40 a 100 mm ruota a velocità comprese tra 30.000 a 60.000 rpm ed è in grado di produrre da 50 a 100 kg/h. L'impianto viene riempito con gas inerte e può raggiungere un diametro di circa 2-3 m. Le polveri prodotte contengono una certa quantità di polveri ultrafini indesiderate in quanto tendono a formare satelliti attorno alle polveri più grandi.
- "Spinning Cup", molto simile al precedente, presenta un recipiente rotante di diametro da 100 a 200 mm, funziona a velocità moderatamente elevate, da 3.000 a 10.000 rpm e permette una produttività molto elevata. Richiede un impianto di grandi dimensioni, quindi per ammortizzare i costi è necessaria una produzione di migliaia di tonnellate.
- "Rotating Electrode Process", in questo caso il metallo da fondere si trova allo stato solido ed è posto in rotazione a circa 15.000 rpm, quindi viene colpito da un arco elettrico o da una torcia al plasma e questo lo porta a fusione. Il materiale fuso viene proiettato verso l'esterno in forma di goccioline che solidificano prima di toccare le pareti della camera di atomizzazione. Le polveri così ottenute sono molto pure e con dimensioni massime fino a 100 μm , con un elevato grado di sfericità (Fig. 1.19). Questa tecnologia è molto costosa ed è adatta a produzioni di piccoli volumi. [18, 19]

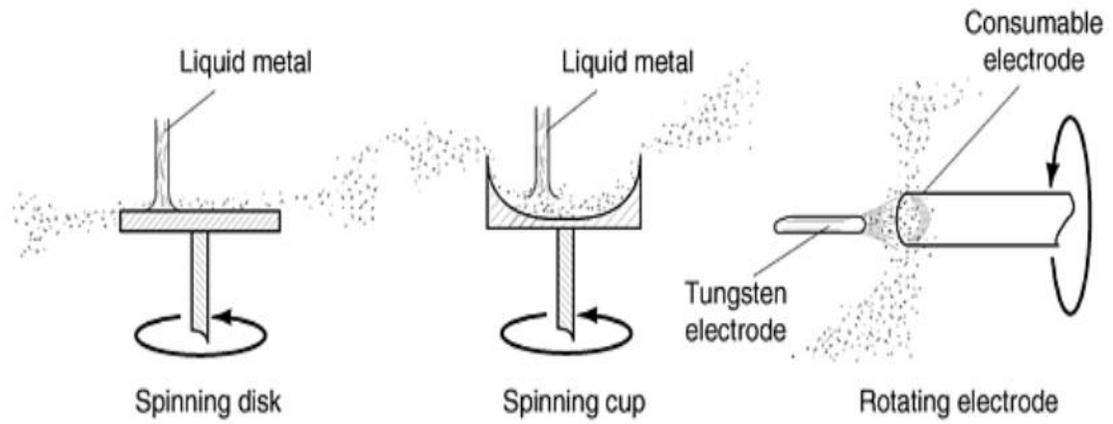


Fig.1.18: rappresentazione schematica dei tre principali processi di atomizzazione centrifuga

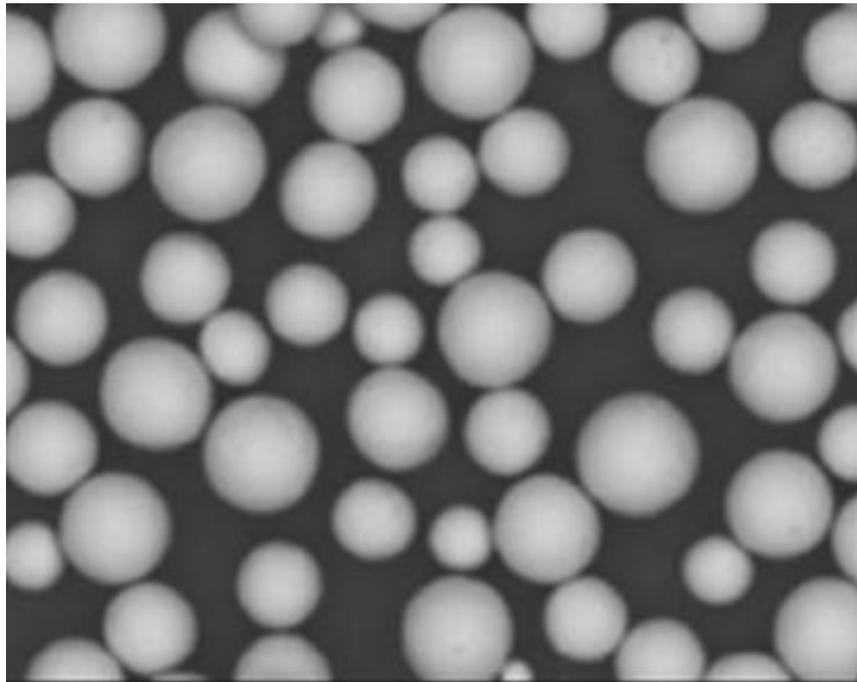


Fig. 1.19: polveri ottenute tramite plasma rotating electrode process

1.8.5 ATOMIZZAZIONE AL PLASMA

Questo è un processo relativamente nuovo, sviluppato per la produzione di polveri ad elevata purezza di metalli reattivi e leghe con alto punto di fusione come ad esempio titanio, zirconio, tantalio. L'atomizzazione al plasma consente di produrre particelle fini con forma altamente sferica e basso contenuto di ossigeno.

Il materiale che deve essere atomizzato può essere introdotto sotto forma di filo o di bacchetta, nel caso si utilizzi un processo RF-PA (Radio Frequency Plasma Atomisation), oppure può essere introdotto sotto forma di polveri nel caso si ricorra al processo RF-PS (Radio Frequency Plasma spheroidisation). Entrambi i processi sono molto simili e sono rappresentati schematicamente in Fig. 1.20, nella quale si mostra anche un'immagine delle polveri che è possibile ottenere [16].

L'RF-PA viene alimentato coassialmente all'interno della torcia di plasma ad induzione dove l'estremità del materiale viene esposta al plasma fino ad arrivare a fusione; i gas caldi del plasma atomizzano il filo non appena questo arriva all'ugello supersonico installato all'estremità dell'uscita della torcia. L'RF-PS sfrutta invece il calore del plasma per portare le polveri (solitamente di bassa qualità, riciclate o prodotte con qualche altro processo meno raffinato) fino al punto di fusione in modo che la tensione superficiale della fase liquida consenta ad ogni particella di assumere una forma perfettamente sferica.

L' RF-PS permette di ottenere la maggiore resa tra tutti i processi di produzione delle polveri (superiore al 90%). Il cuore della tecnologia al plasma è la torcia, in grado di raggiungere temperature superiori ai 10.000 °C [16]. Essendo un processo che non utilizza elettrodi, non ci sono parti soggette ad erosione e questo previene l'insorgere di problemi associati alla contaminazione delle polveri. Questa tecnologia permette di produrre in continuo ed è possibile operare con una vasta gamma di gas e a varie pressioni operative, creando così un'atmosfera inerte, riducente o ossidante a seconda delle necessità. La dimensione delle particelle ottenute con questo processo varia fino ad un massimo di 200 µm ed è possibile utilizzare materiali molto diversi come leghe di acciaio inossidabile, leghe di titanio, leghe di alluminio e superleghe di nichel. [16, 20]

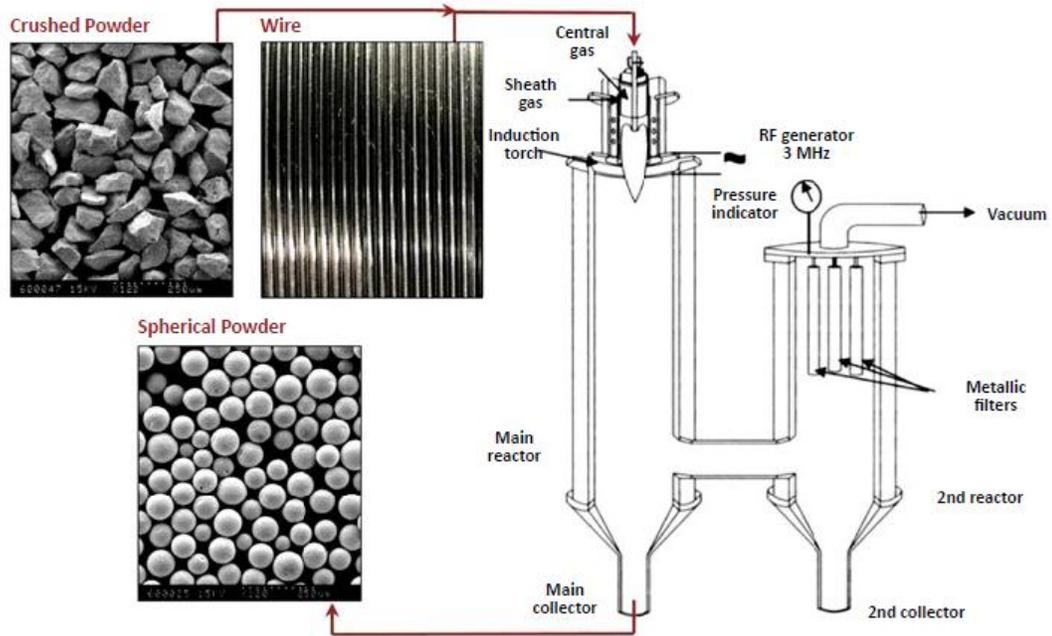


Fig. 1.20: rappresentazione schematica dei processi RF-PA, alimentato a filo, ed RF-PS, alimentato a polveri. Viene mostrata anche un immagine delle polveri che è possibile ottenere con questa tecnologia

Capitolo 2

Procedure sperimentali

2.1 PROCESSO SLM: MATERIALI E PARAMETRI

Le analisi sperimentali realizzate in questo lavoro di tesi sono state effettuate prima su due differenti batch di polveri di AlSi10Mg (identificate come “batch vecchio” e “batch nuovo”) e successivamente su provini della stessa lega ottenuti mediante processo SLM condotto a partire dalle polveri del nuovo batch. Sia le polveri di partenza che il macchinario per SLM sono prodotti e forniti da EOS.

L’AlSi10Mg è una lega da colata con designazione europea EN AC 43000 e ciò significa che appartiene alla famiglia di leghe composte prevalentemente da Al e Si. Il sistema binario Al-Si presenta un eutettico (a 577 °C in corrispondenza dell’11,7% di silicio, come indicato nel diagramma di stato in Fig. 2.1. Le leghe Al-Si sono definite eutettiche quando presentano un contenuto di silicio tra l’11 e il 13% [21]. Dal momento che l’AlSi10Mg contiene meno Si rispetto all’eutettico può essere definita “ipoeutettica”.

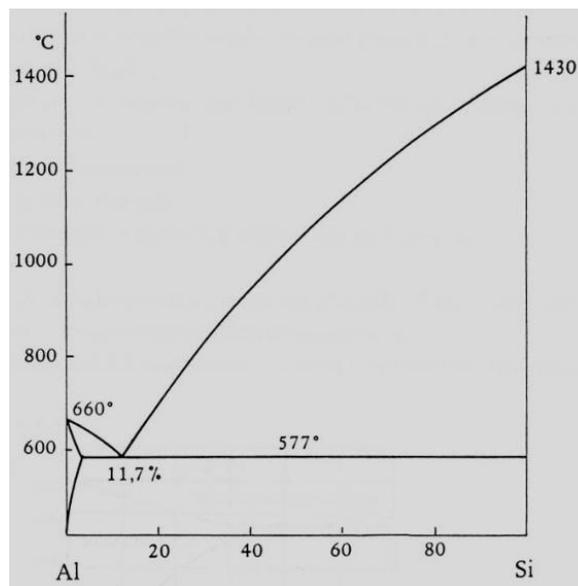


Fig. 2.1: diagramma di stato Al-Si

Dal punto di vista applicativo la EOS dichiara che la lega AlSi10Mg offre una buona resistenza, elevate durezza e buone proprietà dinamiche ed è quindi utilizzata anche per le parti soggette a carichi elevati. Componenti in alluminio AlSi10Mg sono ideali per applicazioni che richiedono una combinazione di buone proprietà termiche e basso peso e possono essere lavorate, saldate, micro-pallinate, lucidate e rivestite, se necessario. [22]

La polvere della lega oggetto di studio è stata ottenuta per atomizzazione in gas e presenta la composizione chimica indicata in Tabella 2.1, così come riportato dalla scheda tecnica fornita da EOS [22].

Tabella 2.1: composizione chimica delle polveri usate

Elemento	Percentuale in peso
Al	Balance
Si	9,7
Fe	0,2
Cu	< 0,01
Mn	< 0,01
Mg	0,38
Ni	0,01
Zn	< 0,01
Pb	< 0,05
Sn	< 0,05
Ti	0,01
Altri elementi	< 0,15

I provini sottoposti alle prove meccaniche sia statiche che dinamiche sono stati realizzati presso il dipartimento di prototipazione di FCA, utilizzando il modello di macchina per SLM EOS M290, di cui la Fig. 2.2 e la Fig. 2.3 riportano rispettivamente l'immagine e i dati descritti nella scheda tecnica pubblicata dal fornitore. [23]



Fig. 2.2: immagine della macchina per SLM utilizzata

Technical Data EOS M 290

Building volume	250 mm x 250 mm x 325 mm (9.85 x 9.85 x 12.8 in)
Laser type	Yb-fibre laser; 400 W
Precision optics	F-theta-lens; high-speed scanner
Scan speed	up to 7.0 m/s (23 ft./sec)
Focus diameter	100 μ m (0.004 in)
Power supply	32 A
Power consumption	max. 8.5 kW / typical 3.2 kW
Nitrogen generator	integrated
Compressed air supply	7,000 hPa; 20 m ³ /h (102 psi; 706 ft ³ /h)
Dimensions (W x D x H)	
System	2,500 mm x 1,300 mm x 2,190 mm (98.4 x 51.2 x 86.2 in)
Recommended installation space	min. 4,800 mm x 3,600 mm x 2,900 mm (189 x 142 x 114 in)
Weight	approx. 1,250 kg (2,756 lb)
Data preparation	
Software	EOS RP Tools; EOSTATE; EOSPRINT; Materialise Magics RP with SG+ and further modules
CAD interface	STL. Optional: converter for all standard formats
Network	Ethernet

Fig. 2.3: dati tecnici della macchina per SLM utilizzata

Al fine di poter analizzare l'effetto dello spessore dello strato di polvere e della rugosità superficiale sulle proprietà meccaniche dei pezzi prodotti si è deciso di realizzare diversi set di provini:

- **Job 1**
 - Provini cilindrici per prove di trazione
 - spessore di layer: 30 μ m
 - direzione di crescita: asse z
 - temperatura letto di polveri: 165 °C
 - trattamento termico: stress relieving a 300 °C per 2 ore
 - numero provini prodotti: 20
- **Job 2**
 - provini cilindrici per prove di trazione
 - spessore di layer: 60 μ m
 - direzione di crescita: asse z

- temperatura letto di polveri: 165 °C
- trattamento termico: stress relieving a 300 °C per 2 ore
- numero provini prodotti: 20

Per ogni job metà dei campioni sono stati testati senza intervenire sulle rugosità superficiale (campioni grezzi), mentre i rimanenti sono stati sottoposti a tornitura per avere una migliore finitura superficiale.

Per le prove di fatica sono stati realizzati altri tre job, tutti con le seguenti caratteristiche:

- **Job per prove di fatica**

- provini a clessidra
- spessore di layer: 30 µm
- direzione di crescita: asse z
- temperatura letto di polveri: 165 °C
- trattamento termico: stress relieving a 300 °C per 2 ore
- numero di provini prodotti 20

Per le prove di fatica sono stati prodotti 60 provini in totale, metà dei quali sottoposti a tornitura per migliorarne la finitura superficiale, mentre i restanti sono stati lasciati allo stato grezzo. Nel caso dei provini per le prove di fatica è stato valutato solo l'effetto della rugosità superficiale e quindi lo spessore del layer è stato mantenuto costante. Tutti gli altri parametri di processo sono stati mantenuti invariati e sono riassunti nella Tabella 2.2

Tabella 2.2: riepilogo dei parametri di processo usati

Parametri	Valori impostati
Distanza	0,19 mm
Velocità	1300 mm/s
Potenza	370 W
Beam offset	0,02 mm
Scansionamento	Lungo asse X con rotazione di 67°
Larghezza riga	7 mm
Sovrapposizione riga	0,02 mm

2.2 CARATTERIZZAZIONE DELLE POLVERI

E' stata inizialmente effettuata una caratterizzazione delle polveri utilizzate per la produzione dei provini distinguendo due lotti di polveri indicate come "batch vecchio" e "batch nuovo": questa suddivisione tra "vecchio" e "nuovo" deriva dal fatto che la EOS ha sostituito la precedente fornitura di polveri con una nuova con caratteristiche dichiarate migliorate. Si è quindi reso necessario verificare e confrontare le caratteristiche dei due lotti di polvere. Per ciascun batch è stato possibile discriminare le polveri "vergini" e da quelle "riciclate": la polvere che non subisce fusione viene raccolta e reintrodotta nella camera di produzione nel ciclo successivo di produzione; la polvere "vergine" è invece presa direttamente dalla confezione sigillata.

È stato valutato l'effetto che può avere il riutilizzo delle polveri in job successivi sulle caratteristiche delle polveri stesse. La caratterizzazione delle polveri prevede misure termogravimetriche, tomografiche, di diffrazione xrd, analisi della microstruttura mediante microscopia elettronica a scansione, determinazione della scorrevolezza e della tap density. Di seguito si riporta una breve descrizione di ciascuna tecnica utilizzata.

2.2.1 ANALISI TERMOGRAVIMETRICHE

L'analisi termogravimetrica è stata effettuata presso i laboratori del Centro Ricerche Fiat su quattro campioni di polveri così suddivisi:

1. vecchio batch
 - a) polvere vergine
 - b) polvere riciclata
2. nuovo batch
 - c) polvere vergine
 - d) polvere riciclata

Lo scopo di questa analisi è quello di valutare la presenza di eventuali contaminanti e soprattutto determinare la sensibilità delle polveri all'umidità, dal momento che questa

può causare la formazione di ossidi indesiderati. Questo tipo di informazioni è utile a definire il modo migliore per stoccare le polveri.

L'analisi TGA, di cui la Fig. 2.4 mostra uno schema di funzionamento, misura la variazione di peso di un materiale in funzione dell'aumento della temperatura oppure, isotermicamente, in funzione del tempo; le misure sono effettuate in atmosfera controllata di azoto, elio, aria, altri gas o in vuoto.

Le curve termogravimetriche sono state ricavate utilizzando una TGA-DSC/FTIR Mettler Toledo che consente di operare in un intervallo di temperatura compreso tra i 25 °C e i 900 °C. Le misure sono state condotte nel range di temperature riportato utilizzando una velocità di riscaldamenti di 20°C/min sia in aria (atmosfera ossidante) che in atmosfera d'azoto, con flusso di 50 ml/min. La strumentazione utilizza per la TGA può analizzare campioni con peso variabile da 1 mg fino a 900 mg (nel caso delle macchine con i forni più grandi) misurando una differenza di peso dell'ordine del centesimo di milligrammo [24].

Per questo lavoro di tesi le misure sulle diverse polveri di AlSi10Mg sono state effettuate utilizzando:

- 90 mg di polvere vergine del vecchio batch
- 128 mg di polvere riciclata del vecchio batch
- 149 mg di polvere vergine del nuovo batch
- 160 mg di polvere riciclata del nuovo batch

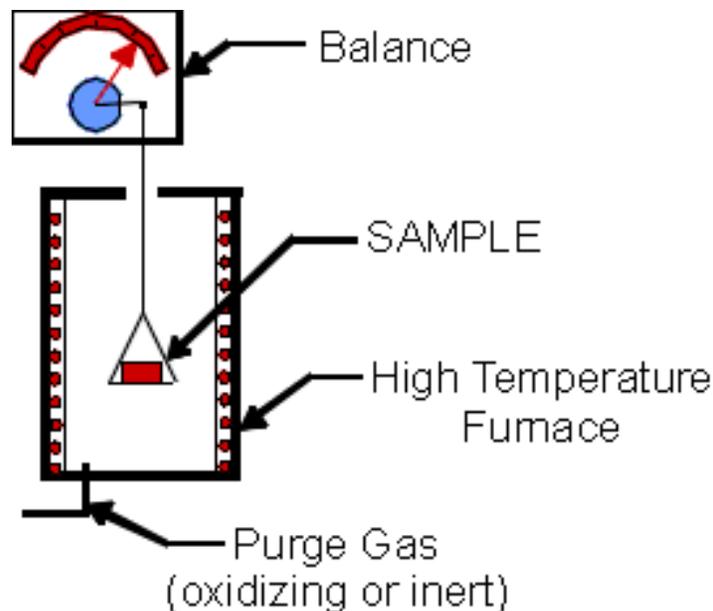


Fig. 2.4: schema di funzionamento della TGA

Con questa analisi è possibile determinare la presenza di reazioni di decomposizione al variare della temperatura, misurare il contenuto di acqua o solventi residui nel materiale e permette di monitorare le reazioni che avvengono in presenza di aria, ossigeno o altri gas reattivi.

2.2.2 TOMOGRAFIA COMPUTERIZZATA

Per determinare la presenza di porosità chiuse all'interno delle singole particelle di polvere e valutarne le dimensioni e la distribuzione si è fatto ricorso alla tomografia computerizzata a raggi X, una tecnica di imaging non distruttiva che consente la produzione di immagini tridimensionali ad alta risoluzione composte da proiezioni bidimensionali (o "sezioni") di un campione bersagliato con un fascio di raggi X.

L'apparecchiatura è costituita da diversi componenti: tubo a raggi X, filtro radiante, collimatore, supporto del campione e fotocamera con rivelatore al fosforo, come rappresentato in Fig. 2.5. La ricostruzione di un'immagine 3D viene eseguita ruotando il campione o l'emettitore e il rivelatore in modo da generare una serie di proiezioni 2D che verranno poi trasformate in un'immagine tridimensionale tramite un processo digitale chiamato back-projection.

Il principio della tomografia computerizzata si basa sull'attenuazione dei raggi X che passano attraverso il campione analizzato. Quando il fascio attraversa l'oggetto, la sua intensità diminuisce secondo l'equazione 2.1:

$$I_x = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.1)$$

dove I_0 è l'intensità del raggio incidente, x è la distanza dalla sorgente, I_x è l'intensità del raggio a distanza x dalla sorgente e μ è il coefficiente di attenuazione lineare. L'attenuazione dipende quindi sia dalla natura del materiale costituente che dall'energia della fonte utilizzata; è possibile determinare la densità del materiale analizzando l'intensità dei fasci uscenti (che sarà inferiore rispetto al fascio incidente) raccolti dal rivelatore. [25]

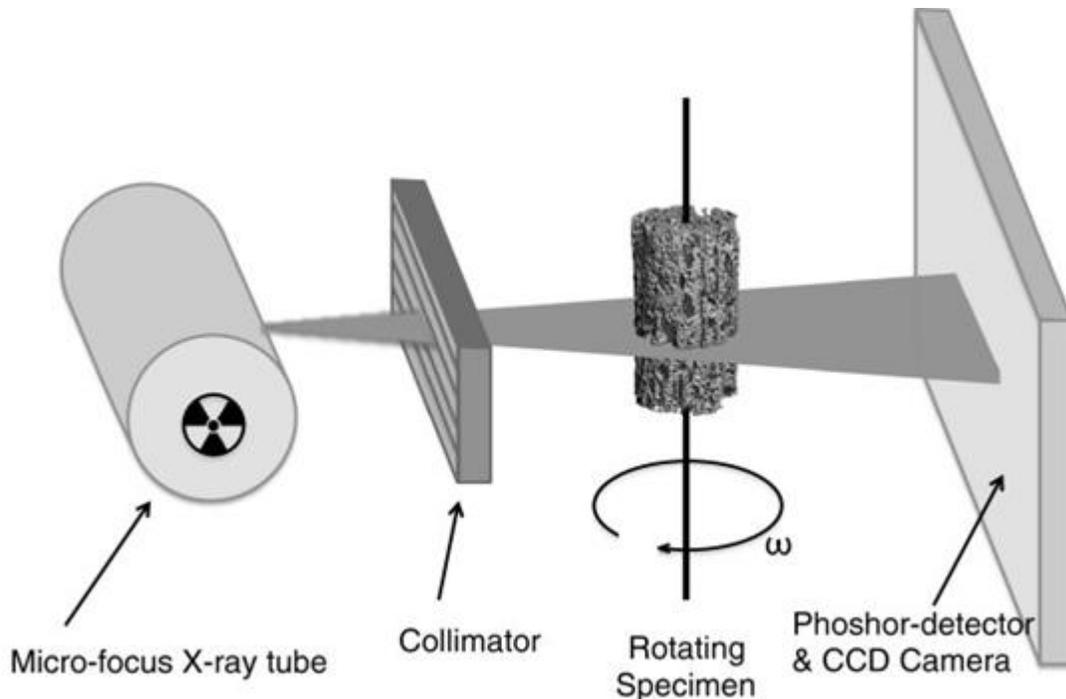


Fig. 2.5: componenti principali di un tomografo computerizzato

Alcuni studi [26] hanno evidenziato l'utilità di questa tecnica per lo studio delle polveri perché permette di quantificare con successo la porosità contenuta nelle polveri metalliche con un'efficacia confrontabile a quella delle tecniche più tradizionali, come il picnometro o l'analisi metallografica in 2D.

Inoltre è possibile utilizzare un software di analisi di immagine per ottenere informazioni riguardo la distribuzione o il numero complessivo di pori in rapporto al numero di particelle, con il grosso vantaggio di avere la possibilità di svolgere un'analisi tridimensionale del campione osservato. Questa tecnica si è rivelata utile per l'analisi di polveri di vari materiali (ad esempio acciaio, Ti6Al4V e CoCrMo), caratterizzate da densità, dimensioni, forme e distribuzioni di porosità piuttosto diverse tra loro.

La tomografia di per sé è abbastanza rapida come tecnica di analisi, ma man mano che le dimensioni delle particelle diminuiscono aumenta il tempo necessario affinché si abbia una buona risoluzione grafica e si possano distinguere chiaramente le singole particelle. Un aumento nei tempi di processazione si traduce inevitabilmente in un aumento dei costi e bisogna considerare che aumentare ulteriormente l'ingrandimento comporta una perdita di risoluzione.

Nonostante queste limitazioni, però, la tomografia si è rivelata un metodo veloce e preciso per determinare la presenza di porosità e la loro quantità e distribuzione (quando accoppiata ad un software di analisi d'immagine) con il vantaggio che permette di osservare molte particelle su più piani.

Per svolgere le analisi sulla porosità interna, le polveri sono state inserite all'interno di quattro siringhe trasparenti e numerate (Fig. 2.6). Ciascuna siringa contiene un campione di polvere diverso:

- 1) polvere batch vecchio - mai usata
- 2) polvere batch vecchio - riciclata
- 3) polvere batch nuovo - mai usata
- 4) polvere batch nuovo - riciclata

La Fig. 2.7a mostra una siringa posizionata sul portacampioni della macchina a raggi X poco prima di iniziare la tomografia, effettuata presso il "Labormet Due" di Torino.

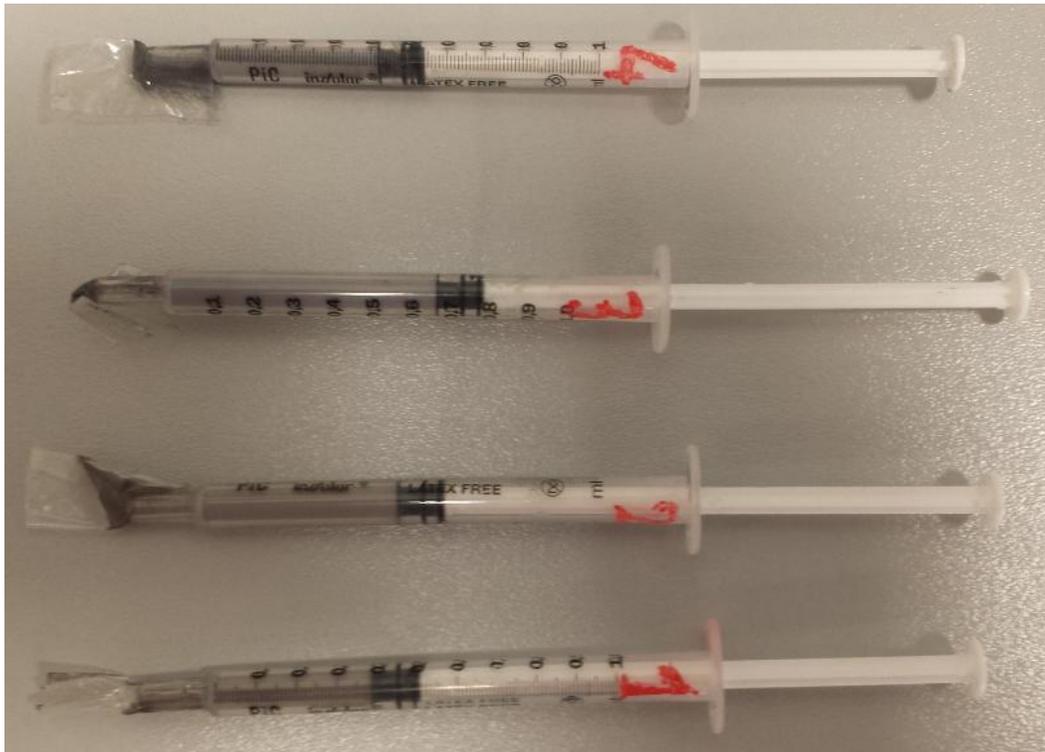


Fig. 2.6: siringhe contenenti i campioni di polvere da analizzare



Fig. 2.7: immagine della campione pronto per l'analisi

2.2.3 DIFFRATTOMETRIA LASER

Questa tecnica viene utilizzata per misurare la distribuzione delle dimensioni delle particelle delle polveri metalliche e prevede il rilevamento e l'analisi della distribuzione angolare della luce diffusa prodotta da un raggio laser che passa attraverso una dispersione diluita di particelle, così come illustrato in Fig. 2.8.

La diffrazione laser richiede che le particelle siano disperse e il mezzo di dispersione può essere sia un liquido (sospensione) che l'aria (aerosol). Il primo è comunemente chiamato metodo "wet", mentre il secondo è chiamato "dry". il metodo wet viene utilizzato per assicurare la dispersione completa e ridurre al minimo il pericolo di accensione della polvere. La dispersione nel liquido può essere favorita tramite l'utilizzo di ultrasuoni, che permettono di disgregare gli eventuali agglomerati di polvere che si vanno a formare nel corso dell'analisi.

Questa procedura è essenzialmente esatta per le particelle sferiche, ma è solo un'approssimazione per le particelle non sferiche, che sono riportate in termini di sfere equivalenti che hanno lo stesso modello di dispersione medio. Il vantaggio della diffrazione laser è che si tratta di processo di analisi veloce e, se si ottiene una dispersione adeguata, ripetibile, mentre lo svantaggio principale è che la matematica su cui si basa questa tecnica assume che le particelle siano tutte perfettamente sferiche. [27]

Per valutare l'eventuale variazione della distribuzione granulometrica dovuta al riutilizzo della polvere metallica in più cicli produttivi, la diffrattometria laser è stata effettuata su campioni di polvere vergine e riciclata appartenenti al nuovo batch di polvere. L'analisi è stata condotta sia con l'ausilio degli ultrasuoni che senza, così da verificare o meno la formazione di agglomerati.

Questa analisi è stata effettuata usando il diffrattometro laser Analysette 22 Nanotec.

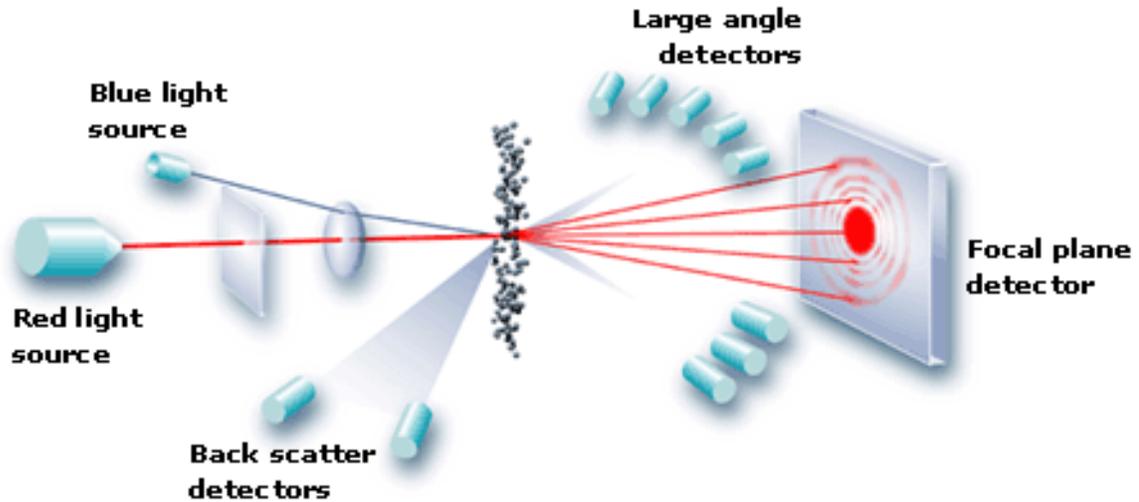


Fig. 2.8: funzionamento del diffrattometro laser

2.2.4 SEM-EDS

Il SEM (Scanning Electron Microscopy, Fig. 2.9) è un tipo di microscopio sviluppato per superare i limiti di risoluzione ad alti ingrandimenti dei tradizionali microscopi ottici grazie all'uso di elettroni ad alta energia come fonte di illuminazione. Gli elettroni ad alta energia hanno infatti una lunghezza d'onda compresa tra 0,001 e 0,01 nm, la risoluzione teorica raggiungibile è dell'ordine di 0,02 nm per elettroni a 100 keV. [28]

In seguito all'interazione tra il fascio elettronico e il campione si verificano diversi effetti: la maggior parte degli elettroni presenti nel fascio interagiscono con gli elettroni del provino e subiscono un urto che può essere elastico o anelastico. Nel primo caso la direzione dell'elettrone cambia ma la sua energia cinetica rimane costante, mentre nel secondo caso perderà anche parte della propria energia cinetica, generando un elettrone secondario. Ciascun elettrone incidente può generare numerosi elettroni secondari, quindi risultano molto numerosi e vengono sfruttati come segnale d'immagine nel SEM.

Un altro fenomeno che si verifica in seguito all'interazione elettroni incidenti/campione è la generazione di raggi X, dovuta al fatto che un elettrone di core di un atomo del provino viene scalzato da un elettrone incidente e il suo posto viene occupato da un elettrone dello stesso atomo appartenente ad un livello energetico più

alto. Questo salto energetico determina l'emissione di un raggio X con lunghezza d'onda caratteristica per ogni elemento chimico e questa "firma" viene sfruttata nel sistema EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) per identificare lo spettro di emissione del campione. In questo modo è possibile avere informazioni sia qualitative che quantitative riguardo gli elementi presenti e le rispettiva quantità. [28]

In questo lavoro di tesi, il SEM è stato utilizzato per analizzare le polveri del nuovo batch e la sezione lucidata dei provini di AlSi10Mg sottoposti a prove di trazione e di fatica. Nel caso delle polveri l'osservazione al microscopio ha permesso l'ottenimento di informazioni più precise riguardo le caratteristiche morfologiche delle singole particelle di polvere, mentre nel caso dei provini è stata osservata la superficie di frattura e la microstruttura. Infine, è stato utilizzato anche l'EDS sulla superficie delle particelle di polvere per valutare la presenza di ossidi superficiali.

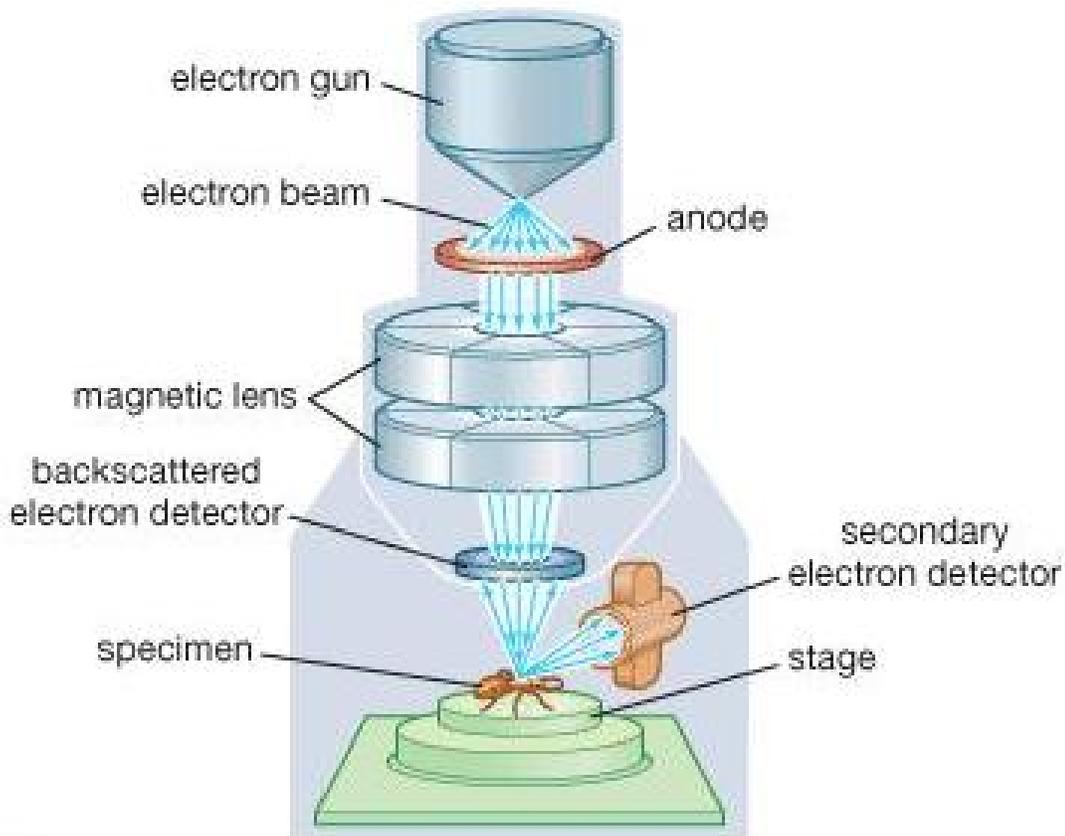


Fig. 2.9: schema di funzionamento del SEM

2.2.5 MISURA DELLA POROSITÀ MEDIANTE ANALISI D'IMMAGINE

La presenza di porosità all'interno delle particelle di polveri è stata indagata mediante analisi della sezione delle polveri stesse in aggiunta all'uso della tecnica di tomografia computerizzata prima presentata. Le misure sono state effettuate sulle stesse tipologie di polveri in modo da poter confrontare i dati ottenuti con le due tecniche e valutare la riproducibilità dei risultati.

La procedura seguita è la seguente [29]: i campioni di polvere sono stati messi ciascuno dentro una pipetta sottile in modo da riempire solo la punta della pipetta stessa ed è stata versata qualche goccia di resina epossidica per formare un campione solido. Una volta ottenuto il campione solido, questo è stato inglobato, insieme alla punta della pipetta che lo conteneva, nella resina epossidica per creare un provino standard da lucidare e osservare al microscopio metallografico.

La lucidatura è stata effettuata usando prima carte di carburo di silicio a grana crescente da 320, 500, 1000, 1200, 2400 e 4000 (l'aumento del numero di grana corrisponde a una diminuzione della dimensione dell'abrasivo), lucidando con ciascuna carta per 20-30 secondi e infine è stato usato un panno con pasta diamantata da 1 μm per altri 20-30 secondi. Dopo la lucidatura i campioni sono stati puliti in alcool per rimuovere lo sporco, i residui di lucidatura e altri contaminanti poi sono stati esaminati al microscopio.

In alternativa è anche possibile ricorrere ad un fascio ionico focalizzato per ottenere una cross section molto ben definita. [30]

2.2.6 XRD POLVERI

E' stata effettuata l'analisi di diffrazione a raggi X su campioni di polveri appartenenti al batch nuovo, divisi tra "vergine" e "riciclata" con lo scopo di verificare la formazione di fasi ossidate o eventuali differenze nelle fasi cristalline esistenti prima e dopo il riutilizzo delle polveri.

La diffrazione di raggi X viene utilizzata per la determinazione qualitativa e semiquantitativa delle fasi cristalline presenti esaminando i rispettivi pattern di diffrazione che sono unici e caratteristici di ogni composto. L'identificazione delle fasi

viene in genere realizzata facendo riferimento a un database che cataloga gli spettri di diffrazione di migliaia di sostanze. [27]

La diffrazione dei raggi X si basa sull'interferenza costruttiva tra raggi X monocromatici e un campione cristallino. Il fascio di raggi X è generato da un tubo a raggi catodici, filtrato per produrre radiazioni monocromatiche e collimato per concentrarsi sul campione. L'interazione dei raggi incidenti con il campione produce interferenze costruttive quando le condizioni soddisfano l'equazione 2.2, nota come legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.2)$$

dove n è un numero intero, λ è la lunghezza d'onda dei raggi X, d è la spaziatura interplanare che genera la diffrazione, e θ è l'angolo di diffrazione.

Scansionando il campione in un intervallo di angoli pari a 2θ , è possibile rilevare tutte le direzioni di diffrazione del reticolo, dovute all'orientamento casuale del materiale in polvere: i raggi X diffratti vengono quindi conteggiati, elaborati e convertiti nei picchi di diffrazione che permettono l'identificazione del composto.

I diffrattometri a raggi X sono costituiti da tre elementi di base, così come mostrato dalla Fig. 2.10: il tubo per raggi X, un porta campioni e il rivelatore di raggi X. [31]

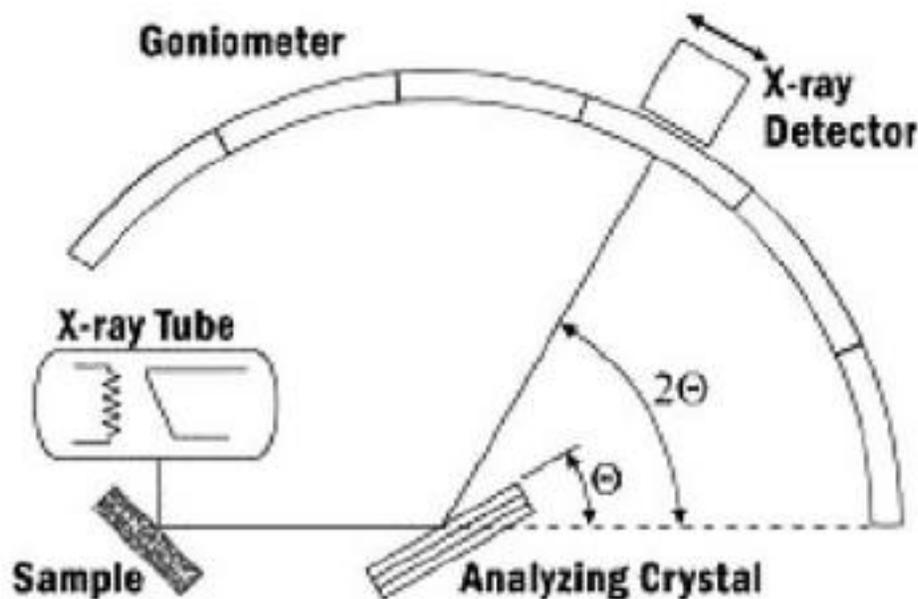


Fig. 2.10: diffrattometro a raggi X

I raggi X vengono generati in un tubo catodico tramite il riscaldamento di un filamento, così da produrre elettroni e accelerarli verso il bersaglio applicando una differenza di potenziale. Quando gli elettroni sono sufficientemente energetici riescono a scalzare gli elettroni più interni degli atomi di cui è composto il materiale bersaglio e questo determina la produzione di altri raggi X caratteristici di quel determinato materiale.

L'analisi ai raggi X è stata effettuata utilizzando un diffrattometro Panalytical X'PERT PRO PW3040/60 con radiazione Cu K α a 40 kV e 40 mA. Il programma utilizzato prevede la scansione di campioni in forma di polvere in un range di 2θ da 20° a 90°, con intervalli di 0,013°.

2.2.7 FLOWABILITY

Le prove di scorrevolezza delle polveri sono state effettuate presso i laboratori del Politecnico di Torino sui seguenti campioni:

1. batch vecchio - polvere mai usata
2. batch vecchio - polvere riciclata
3. batch nuovo - polvere mai usata
4. batch nuovo - polvere riciclata

Lo scopo di questo test è valutare la facilità con cui le particelle di polvere scorrono le une sulle altre e quindi la fluidità complessiva della polvere, che influenza la velocità di produzione e l'uniformità e compattezza del prodotto realizzato.

Il procedimento è molto semplice, così come anche la strumentazione mostrata in Fig. 2.11, e consiste nel cronometrare il tempo necessario affinché 50 g di polvere scorrano completamente attraverso un orifizio di dimensioni standard. La capacità di una polvere di scorrere dipende dall'attrito interparticellare; quando questo aumenta il flusso viene rallentato, per cui particelle molto fini possono anche non scorrere così come anche quelle di forma irregolare.

Il test si esegue inizialmente usando il flussometro di Hall (norma di riferimento ASTM B213), un recipiente conico con un foro di 2.54 mm sul fondo [32], che va riempito con la polvere da analizzare avendo cura di tappare il fondo con un dito asciutto (l'umidità riduce la scorrevolezza). Se la polvere non scorre è consentito battere sul flussometro una sola volta con il dito per facilitare lo scorrimento e se

anche così non c'è flusso, il test si considera non superato. Quando il test di Hall fallisce si può ricorrere al flussometro Carney (norma di riferimento ASTM B964), che presenta un foro di 5,08 mm [33], e procedere come descritto in precedenza.



Fig. 2.11: strumentazione usata nel test di scorrevolezza

2.2.8 TAP DENSITY

Con il termine “tap density” si intende il valore di densità raggiunto da un campione di polvere in seguito a compattazione, ottenuta per mezzo di vibrazioni meccaniche. Questa densità è sempre maggiore della cosiddetta “densità apparente” densità misurata dopo aver riempito un contenitore di volume noto, senza aver agevolato la compattazione in alcun modo. Questa differenza è dovuta alla capacità delle particelle di polvere di scorrere reciprocamente riempiendo tutti gli spazi disponibili, per cui in uno stesso volume sarà contenuta una massa di polvere maggiore.

La procedura utilizzata per determinare la densità apparente delle polveri è la seguente: un contenitore cilindrico di acciaio inossidabile, con volume pari a 100 mL, è stato completamente riempito con la polvere da testare, livellando la parte superiore

con una spatola in modo da renderla perfettamente piana e in linea con l'orlo del contenitore. Dopodiché si pesa il tutto e si ottiene la massa di polvere contenuta nel cilindro d'acciaio (il peso del cilindro vuoto è stato determinato all'inizio come tara).

La densità apparente si ricava dall'equazione 2.3:

$$\rho_0 = M_0/V \quad (2.3)$$

Dove ρ_0 è la densità apparente, M_0 è la massa della polvere non compattata che è stata misurata e V è il volume del contenitore cilindrico.

Una volta determinata la densità apparente si determina la tap density nel modo seguente: il cilindro pieno di polvere è sottoposto a vibrazioni meccaniche in modo che la polvere si compatti e livello nel cilindretto diminuisce sotto l'azione del proprio peso. Si aggiunge quindi altra polvere per compensare la diminuzione di volume causata dalla compattazione; si riempie nuovamente il cilindro e lo si pesa. Si ripete la procedura finché la polvere non scende più perché ha raggiunto la massima compattazione. In questo caso il peso finale della polvere indicherà il valore M della massa da inserire nell'equazione 2.4, per trovare la tap density:

$$\rho = M/V \quad (2.4)$$

Dove ρ è la tap density, M è la massa di polvere compattata e V è il volume del cilindro.

La densità apparente e la tap density permettono di determinare il rapporto di Hausner e il Compressibility Index (CI), due valori che descrivono la capacità della polvere di compattarsi e forniscono indirettamente una valutazione qualitativa sull'intensità delle interazioni interparticellari e sulla qualità delle polveri stesse.

Il rapporto di Hausner e il Compressibility Index in percentuale si trovano a partire dalle equazioni 2.5 e 2.6:

$$\text{Rapporto di Husner} = V_0/V \quad (2.5)$$

$$CI(\%) = 100(V_0 - V)/V_0 \quad (2.6)$$

Con V_0 volume relativo alla densità apparente e V volume relativo alla tap density.

Nella Tabella 2.3 la scorrevolezza della polvere viene messa in relazione con il rapporto di Hausner e il Compressibility Index.

Tabella 2.3: relazione tra scorrevolezza, rapporto di Hausner e il Compressibility Index

Rapporto di Hausner	CI (%)	Scorrevolezza
1,00 – 1,11	≤10	Eccellente
1,12 – 1,18	11-15	Buona
1,19 – 1,25	16-20	Discreta
1,26 – 1,34	21-25	Passabile
1,35 – 1,45	26-31	Scarsa
1,46 – 1,59	32-37	Molto scarsa
> 1,60	>38	Molto, molto scarsa

Le analisi relative alla tap density, alla densità apparente, al rapporto di Hausner e al Compressibility Index sono state effettuate presso i laboratori del Politecnico di Torino, sui seguenti campioni di polveri:

1. batch vecchio - polvere mai usata
2. batch vecchio - polvere riciclata
3. batch nuovo - polvere mai usata
4. batch nuovo - polvere riciclata

2.3 CARATTERIZZAZIONE DEI PROVINI REALIZZATI MEDIANTE SLM

La caratterizzazione dei provini, realizzati presso il dipartimento Prototypes di FCA utilizzando il processo SLM, è stata effettuata tramite prove meccaniche, analisi della rugosità superficiale, valutazione della porosità e della microstruttura, prove di durezza e analisi della densità

Di seguito viene riportata una breve descrizione delle tecniche utilizzate.

2.3.1 PROVE MECCANICHE

Le principali proprietà meccaniche su cui si è indagato sono la resistenza a trazione e il comportamento a fatica. In particolare sono stati realizzati provini variando lo spessore dello strato di polvere (30 μm e 60 μm). Inoltre è stato valutato l'effetto della rugosità superficiale: alcuni sono stati testati mantenendo la rugosità determinata dal processo SLM, altri sono stati torniti ottenendo una finitura superficiale migliore.

La variazione dello spessore del layer ha come scopo principale la valutazione dei parametri di processo ottimali per l'ottenimento di pezzi con ottime proprietà meccaniche. Lo studio dell'effetto della rugosità superficiale ha invece lo scopo determinare la necessità di effettuare lavorazioni meccaniche sui pezzi prodotti tramite SLM. La forza di questa tecnologia è infatti la possibilità di ottenere componenti "near net shape", che non richiederebbero ulteriori lavorazioni, dunque è molto importante conoscere caratteristiche meccaniche che possono essere raggiunte utilizzando il solo processo SLM e quali sono invece i valori ottenibili con lavorazioni successive.

Infine, a partire dai provini utilizzati per le prove di trazione, sono stati ricavati altri campioni (in seguito a taglio dei provini a osso di cane) e sottoposti a lucidatura per valutarne la porosità, osservarne la microstruttura, effettuare prove di durezza e di densità tramite bilancia di Archimede.

2.3.1.1 TEST DI TRAZIONE

I test sono stati effettuati presso i laboratori del CRF all'interno del comprensorio di Magneti Marelli Sospensioni a Torino su provini divisi nel seguente modo:

- provini con finitura superficiale as built e spessore del layer a 30 μm
- provini torniti e spessore del layer a 30 μm
- provini con finitura superficiale as built e spessore del layer a 60 μm
- provini torniti e spessore del layer a 60 μm

L'immagine 2.12 mostra uno dei provini testati a trazione mentre nella Fig. 2.13 viene messo a confronto un dettaglio della finitura superficiale dei provini as built (Fig. 2.13a) e di quelli torniti (Fig. 2.13b).



Fig. 2.12: provino di trazione

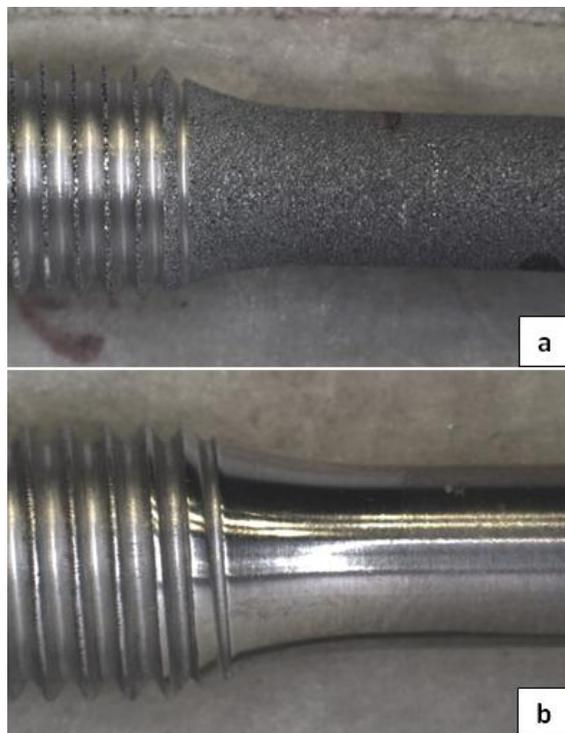


Fig. 2.13: dettaglio della finitura superficiale di un provino a) as built e b) tornito

I test di trazione sono prove di tipo distruttivo che permettono di ottenere informazioni riguardo il modulo elastico, il carico di rottura, il carico di snervamento e l'allungamento a rottura.

Esistono molti tipi diversi di forme standardizzate per i provini di trazione e nel corso di questo studio si è optato per il tipo cilindrico con le teste filettate, che vengono avvitate direttamente agli ancoraggi della macchina, mentre un estensimetro misura la deformazione durante la prova.

La prova di trazione, partendo dal diametro nominale del provino e dalla forza applicata, espressa in Newton, permette di ricavare il valore del carico di trazione sulla base dell'equazione 2.6:

$$\sigma = F/A_0 \quad (2.6)$$

dove σ è il carico espresso in MPa, N è la forza applicata espressa in Newton e A_0 è la sezione nominale del provino.

La prova avviene in controllo di deformazione, cioè ne viene monitorato elettronicamente l'avanzamento in modo che la velocità di deformazione sia costante. La deformazione viene misurata secondo l'equazione 2.7:

$$\varepsilon = \Delta L/L_0 \quad (2.7)$$

dove ε è la deformazione e ΔL è la differenza tra la lunghezza finale L e quella iniziale L_0

Una volta che il provino arriva a rottura la prova è completata e si ottiene la curva nel grafico σ - ε , detto sforzo-deformazione.

2.3.1.2 TEST DI FATICA

La fatica è un fenomeno di danneggiamento dei componenti meccanici che si verifica quando questi sono sollecitati da carichi ciclici, ossia ripetuti nel tempo. Questi stress hanno un valore inferiore al carico di rottura normalmente necessario per avere un cedimento di schianto del materiale, ma il fatto di sottoporre un componente ad un numero elevato di cicli di carico e scarico, per quanto gli stress possano essere modesti, è sufficiente a causare la formazione di microcricche localizzate soprattutto nei punti dove esiste già un difetto.

Queste microcricche poi, possono propagarsi fino a raggiungere una dimensione critica tale per cui la sezione resistente del materiale viene ridotta tanto da non riuscire più a resistere agli sforzi applicati, per cui si arriva al cosiddetto cedimento per fatica.

In base all'entità dello sforzo applicato, il materiale può arrivare a rottura dopo un diverso numero di cicli: si assume che nei test di fatica ad alto numero di cicli, indicato come HCF (High Cycle Fatigue), il materiale cede dopo aver effettuato più di 10^4 cicli di carico e scarico; al di sotto di questa soglia ci si trova in condizioni di fatica a basso numero di cicli, o LCF (Low Cycle Fatigue).

La differenza principale tra HCF e LCF, oltre al numero di cicli per cui si verifica la rottura, è che nel primo caso la tensione applicata è tale da non superare mai il carico di snervamento e di conseguenza tutte le deformazioni avvengono in campo elastico; al contrario nel caso LCF gli stress applicati sono superiori alla soglia di snervamento e quindi le deformazioni riguardano il campo plastico.

I test di fatica ad alto numero di cicli sono molto dispendiosi sia per quanto riguarda il tempo necessario a portare a termine le prove sia per quanto riguarda il numero di provini che devono essere impiegati: per questo lavoro di tesi, infatti, sono stati prodotti 30 provini as built e 30 torniti (il cui disegno è mostrato nell'immagine in Fig. 2.14) e le prove sono durate un mese per ciascuno dei due tipi di provino.

Di solito, nei processi additive, pezzi identici, prodotti in job diversi (un job è l'insieme dei pezzi prodotti in un singolo ciclo produttivo) possono mostrare piccole variazioni nelle caratteristiche meccaniche, perciò si è deciso di realizzare i provini in tre job separati (10 provini per tipo in ciascun job) così da avere risultati statistici più attendibili.

Relativamente ai provini torniti, è stato necessario ridurre il diametro della sezione resistente da 7 mm a 6 mm perché tendevano a criccarsi fuori dal tratto utile, invalidando il test.

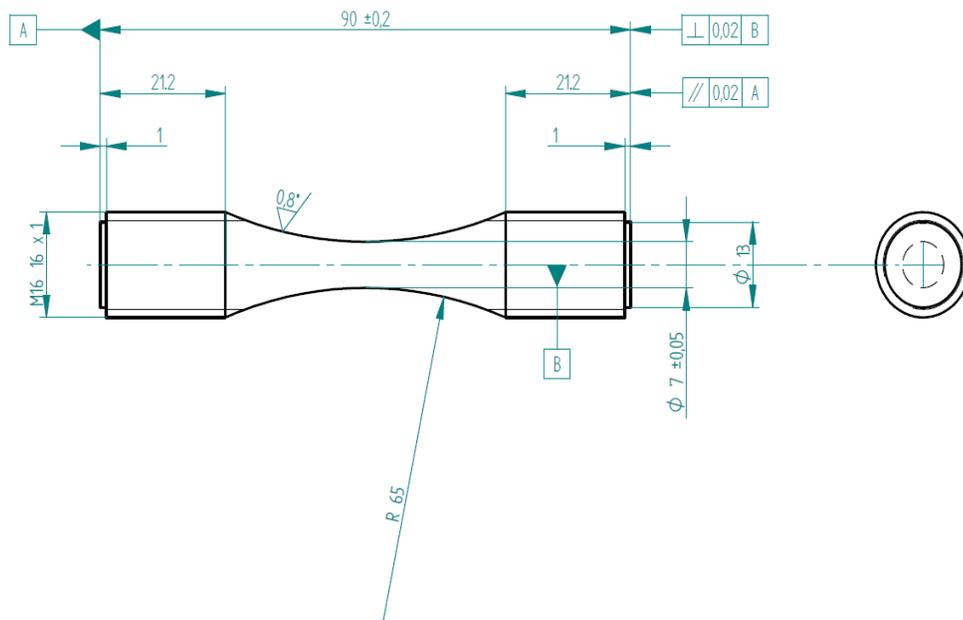


Fig. 2.14: disegno dei provini per i test di fatica

L'apparecchiatura utilizzata per i test è un AMSLER 10 HFP 1478 da 100 kN con sistema risonante (Fig. 2. 15) ed il carico è stato applicato lungo l'asse del provino con cicli simmetrici di trazione e compressione, con rapporto di ciclo nominale pari a $R = \sigma_{\min}/\sigma_{\max} = -1$, il cui andamento sinusoidale è mostrato nel grafico in figura Fig. 2.16.

L'obiettivo di queste prove meccaniche è identificare una curva di Wöhler del materiale: questa curva mette in relazione lo sforzo applicato e il numero di cicli che il materiale può sopportare, in corrispondenza di quel carico, prima di cedere. La determinazione di questa curva necessita di un approccio statistico perché i provini, anche sotto l'azione dello stesso carico σ , non si rompono esattamente allo stesso numero di cicli (indicato con N), ma ci sarà una certa dispersione dei risultati che tende ad avere una distribuzione gaussiana. Da qui la necessità di avere un numero elevato di provini e la lunghezza del tempo impiegato per portare a termine la prova.

Il tratto finale della curva di Wöhler indica l'esistenza o meno del limite di fatica, cioè il valore di σ sotto il quale il materiale non subisce rottura a fatica neanche per un numero illimitato di cicli.

In questo studio, l'esistenza del limite di fatica e il valore di carico per il quale si verifica sono stati valutati statisticamente mediante il metodo dello "stair case" per 10^6 cicli. Questo metodo prevede di prendere un provino e caricarlo con un valore di σ che

si stima possa essere vicino al limite di fatica, per verificare che si abbia rottura o meno. Se la rottura avviene, il provino seguente sarà sottoposto ad una tensione inferiore rispetto al primo, mentre se la rottura non c'è stata la tensione applicata sarà maggiore. Il valore di σ aggiunto o sottratto varia di una quantità stabilita, definita come d e relativamente al test effettuato in questo studio, pari a 5 MPa. Il processo viene reiterato per tutti i provini, che devono essere almeno 15 e si riportano in una tabella i risultati ottenuti, per poi determinare il valore del limite di fatica tramite l'equazione 2.9:

$$m = x + d\left(\frac{A}{N} \pm 0,5\right) \quad (2.9)$$

dove m è il valore medio dello sforzo, pari in questo caso a 121,8 MPa, a cui corrisponde una percentuale di sopravvivenza del provino del 50%, x è il livello di ampiezza della sollecitazione più basso, d è la differenza di carico applicata tra un provino e l'altro, A è la sommatoria dei prodotti tra il numero di eventi meno frequenti (tra rotture o non rotture) per ciascun livello di carico applicato e il numero del livello stesso e infine N rappresenta il numero complessivo di eventi meno frequenti.



Fig. 2.15: apparecchiatura usata per i test di fatica

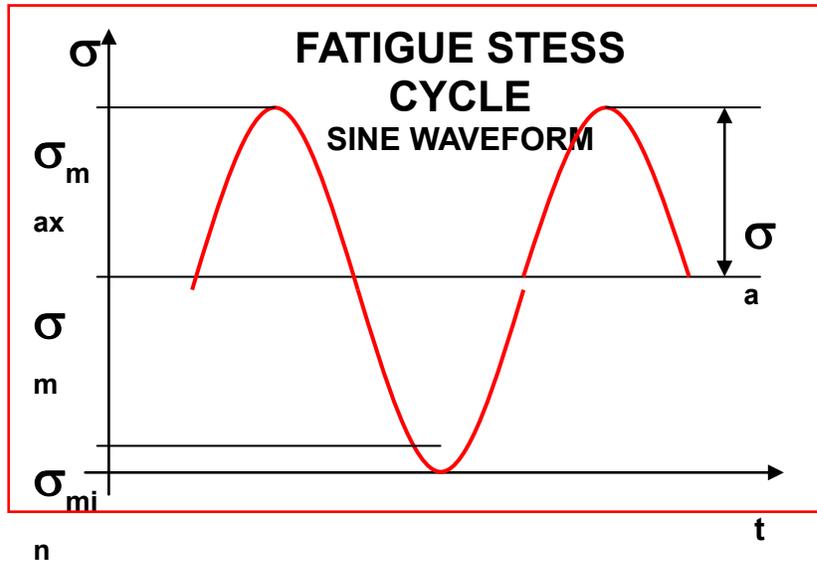


Fig. 2.16: andamento del rapporto di stress

I provini sono stati realizzati presso il Dipartimento Prototypes di FCA e sottoposti alle prove di fatica ad alto numero di cicli nei laboratori del CRF. Il parametro che è stato tenuto in considerazione durante questi test è stato la rugosità superficiale, dato che le valli presenti sulla superficie costituiscono un punto di intensificazione degli sforzi e quindi una zona di innesco delle cricche di fatica. L'analisi dell'effetto della finitura superficiale permette di valutare la necessità di lavorazioni successive per ottenere una resistenza a fatica accettabile.

2.3.2 RUGOSITÀ SUPERFICIALE

E' stata valutato l'effetto della finitura superficiale sulle proprietà meccaniche: provini con rugosità superficiale diversa sono quindi stati sottoposti a prove di trazione e di fatica. Le misure di rugosità quantificano l'altezza dei picchi e delle valli presenti sulla superficie dei campioni e i valori ottenuti possono variare in base al riferimento che viene considerato. In particolare sono stati determinati i seguenti parametri :

- R_a - è la media aritmetica delle distanze dei punti del profilo dalla linea media di riferimento.

- R_z - è la massima distanza tra il picco più alto e la valle più profonda data una lunghezza di base L.
- R_t - è la distanza tra due rette parallele alla linea tracciate ad una distanza pari alla media dei cinque picchi più alti e alla media delle cinque valli più profonde nell'intervallo di lunghezza di base L.

I test sulla rugosità superficiale per questo lavoro di tesi sono stati effettuati presso i laboratori del Centro Ricerche Fiat utilizzando un profilometro confocale LEICA DCM8.

Il microscopio confocale è uno strumento molto versatile utilizzato per ottenere informazioni sulla finitura superficiale e la topografia di un componente. Questo metodo di analisi permette un'elevata risoluzione e contrasto perché elimina la luce riflessa e dispersa dai piani fuori fuoco.

A differenza dei microscopi convenzionali, le aperture sono usate per rimuovere tutta la luce a parte quella proveniente dal piano focalizzato del campione; nel profilometro confocale viene proiettata solo la luce proveniente dal piano focale della lente, mentre quella proveniente dai piani fuori fuoco viene rimossa. Con questo strumento è possibile sezionare campioni spessi mettendo insieme le immagini generate da una successione di piani focali. In questo modo è possibile ottenere una ricostruzione 3D della superficie osservata.

Muovendo il tavolino portacampione oppure il fascio di luce tramite gli specchi di scansione è possibile avere un'immagine tridimensionale dell'intera area del provino [34]. Secondo la scheda tecnica [35], questo profilometro in particolare permette di analizzare provini di altezza superiore a 150 mm e un'area di oltre 300x300 mm; la risoluzione ottenibile può raggiungere 0,25 μm con una velocità di scansione verticale fino a 17 $\mu\text{m/s}$.

2.3.3 VALUTAZIONE POROSITÀ E ANALISI DELLA MICROSTRUTTURA

L'analisi della microstruttura e la valutazione della presenza di porosità hanno una grande influenza sulle proprietà meccaniche del prodotto finito; per questo motivo sia i campioni ottenuti con spessore del layer di 30 μm e 60 μm che i provini con diversa rugosità superficiale sono stati caratterizzati dal punto di vista microstrutturale.

L'analisi della porosità è stata effettuata presso i laboratori del Politecnico di Torino a partire dai provini sottoposti a trazione: sono stati effettuati dei tagli perpendicolarmente al tratto utile ottenendo dei campioni cilindrici. Questi sono stati inglobati nella resina epossidica bicomponente Technovit 4006, e successivamente lucidati a specchio. La Fig. 2. 17 mostra i campioni del Job1 con le sezioni di provino grezze e tornite inglobate, mentre la Fig. 2.18 mostra quelli del Job 2.



Fig. 2.17: campioni del Job 1 inglobati



Fig. 2.18: campioni del Job 2 inglobati

La lucidatura è stata eseguita manualmente utilizzando carte abrasive di SiC con numero di grana crescente nell'ordine 800, 1200, 2400 e 4000, per poi passare ai panni con pasta diamantata da 3 μm e 1 μm .

Una volta lucidati, i campioni sono stati osservati con un microscopio ottico Leica DMI 5000 M, ad ingrandimenti da 50X fino a 500X, per poter individuare la presenza di difetti e la struttura dei melting pool.

L'analisi della porosità è stata effettuata a partire da diverse immagini con ingrandimento 100X prese in diversi punti della superficie osservata, sia nella zona centrale che nella zona più vicina al bordo del campione. Queste immagini sono poi state elaborate con il programma d'analisi "ImageJ" per riuscire a determinare la percentuale di pori rispetto alla superficie totale coinvolta.

L'analisi della microstruttura è stata svolta presso il CRF di Torino, utilizzando un microscopio SEM Zeiss Sigma. I campioni sono stati sottoposti ad un attacco acido con il reagente di Keller contenente 1% di HF, 1,5% di HCl, 2,5% di HNO₃ e 95% H₂O, così mettere in risalto la microstruttura. Dal momento che la resina usata per inglobare i campioni non è conduttiva è stato necessario rivestirla con nastro adesivo conduttivo al carbonio (lasciando scoperti solo i campioni) per evitare accumuli di cariche sulla superficie che potessero schermare i campioni rendendone impossibile un'osservazione accurata.

2.3.4 PROVE DI DUREZZA

La durezza è la capacità degli strati superficiali di un materiale a resistere all'indentazione che corrisponde alla creazione di un'impronta sulla superficie del materiale stesso, alla scalfittura, all'abrasione, all'usura e alla compressione.

Il test di durezza è una prova non distruttiva e si effettua misurando la dimensione dell'impronta lasciata da un indentatore sul materiale. L'indentatore viene pressato perpendicolarmente alla superficie applicando un carico prefissato e poi, in base alla forma del penetratore, si può misurare il diametro dell'impronta, le diagonali oppure la profondità di penetrazione. Esistono diversi metodi per determinare la durezza, come ad esempio le prove Vickers, Brinell, Rockwell o Knopp che si differenziano tra loro per la forma dell'indentatore e per il modo in cui viene misurata l'impronta.

Il metodo scelto in questo studio è la prova di durezza Brinell ed è stata effettuata al CRF sulle teste filettate tagliate da tre provini di trazione, sia lisci che rugosi del Job 1 e del Job 2, in modo da ricavarne dei piccoli cilindri (Fig. 2.19) su cui premere l'indentatore.



Fig. 2.19: campioni usati per le prove di durezza

La macchina utilizzata per il test è equipaggiata con un penetratore sferico in carburo di tungsteno di 2.5 mm di diametro, con carico utilizzato pari a 10 N e tempo di applicazione di 10 s. Sono state effettuate 5 misure di durezza in punti diversi della superficie di ogni campione. Per determinare la durezza bisogna osservare l'impronta lasciata dal penetratore e misurarne il diametro lungo due diagonali, d_1 e d_2 , approssimativamente ruotate di 90° una rispetto all'altra. Una volta misurate le diagonali si ricava il valore medio secondo l'equazione 2.10:

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (2.10)$$

e si ottiene il valore di durezza Brinell corrispondente al valore del diametro medio dell'impronta ricorrendo a tabelle specifiche.

In alternativa è possibile ricorrere all'equazione 2.11 per calcolare il valore di durezza Brinell:

$$HB = \frac{2F}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (2.11)$$

dove HB è la sigla di Hardness Brinell, D è il diametro della sfera del penetratore, d è il diametro medio dell'impronta e F è la forza applicata.

2.3.5 DENSITÀ

La misura di densità tramite bilancia di Archimede è stata condotta su alcuni campioni cilindrici ricavati tagliando le teste dei provini di trazione torniti del Job 1 e del Job 2 (Fig. 2.20). Questa prova, effettuata al Politecnico di Torino, si basa sul principio di Archimede, secondo il quale un corpo immerso in un liquido riceve una spinta verso l'alto uguale al peso del volume di liquido spostato.



Fig. 2.20: campioni usati per la bilancia di Archimede

Il procedimento è molto semplice e prevede l'uso di una bilancia di precisione al di sopra della quale viene poggiato un contenitore pieno d'acqua con due piatti, uno

libero per la pesata in aria e uno immerso per la pesata nel liquido (Fig. 2.21). Una volta tarata la bilancia si poggia il campione, ben asciutto e privo di umidità, sul piatto libero e si annota il peso (P_{dry}), poi si prende il campione e lo si poggia nel piatto immerso avendo cura di non formare bolle d'aria sulla superficie, per poi annotare il nuovo peso (P_{wet}). Infine si toglie il provino dall'acqua e con un panno si eliminano le gocce in eccesso rimaste sulla superficie del campione, dopodiché si pesa nuovamente sul piatto libero e si annota il peso finale ($P_{saturated}$). Per avere dei valori più attendibili è stata fatta una media basta su tre pesate per ogni campione.



Fig. 2.21: bilancia con il piatto libero e il piatto da immergere

Una volta effettuate le diverse pesate si può applicare:

- l'equazione 2.12 per il volume esterno V :

$$V = P_{saturated}/P_{wet} \quad (2.12)$$

- le equazioni 2.13 e 2.14 per la densità di bulk d_B e la densità apparente d_A :

$$d_B = P_{dry}/V \quad (2.13)$$

$$d_A = P_{dry}/(P_{dry}-P_{wet}) \quad (2.14)$$

Con la bilancia di Archimede è possibile valutare anche la presenza porosità aperte tramite l'equazione 2.15:

$$P = (P_{saturated} - P_{dry})/V \quad (2.15)$$

Dove P indica la porosità relativa, cioè quella costituita da pori aperti (i pori chiusi non sono accessibili al liquido e quindi la loro presenza non può essere valutata con questa tecnica).

Capitolo 3

Risultati e conclusioni

3.1 CARATTERIZZAZIONE DELLE POLVERI DI AlSi10Mg

E' stata effettuata la caratterizzazione delle polveri AlSi10Mg di partenza poiché le proprietà di tali polveri hanno un'influenza significativa sulle caratteristiche microstrutturali e sulle proprietà meccaniche del prodotto finale. Ad esempio, la scorrevolezza delle polveri influisce sul modo in cui queste si impacchettano quando viene formato il letto di polvere da irraggiare e questo a sua volta influisce sulla presenza di difetti nel pezzo prodotto.

Lo studio è stato condotto su due lotti di polvere diversi, indicati come "batch vecchio" e "batch nuovo". Questo perché EOS, l'azienda che produce e fornisce sia le polveri che il macchinario per SLM, ha deciso di sostituire definitivamente il lotto vecchio con uno nuovo, più adatto al processo SLM. Il confronto dei risultati derivanti dalle analisi sperimentali effettuate sui due diversi batch ha permesso di discriminare quali caratteristiche delle polveri erano state modificate, così da avere un'indicazione su quali proprietà delle polveri permettono di migliorare la processabilità.

I test sono stati usati anche per valutare l'effetto che ha il riutilizzo delle polveri sulle loro caratteristiche: questa indagine è stata svolta usando sempre le polveri del batch nuovo. In questo contesto la polvere riciclata del vecchio lotto è stata analizzata solo quando si riteneva più significativo avere anche un confronto tra le polveri riciclate dei due batch.

Inoltre, dal momento che le polveri del vecchio lotto non erano più disponibili, tutti i provini usati nelle successive prove meccaniche sono stati prodotti con la polvere del nuovo lotto.

3.1.1 ANALISI TERMOGRAVIMETRICHE

In Figura 3.1 sono riportate e confrontate le curve termogravimetriche dei due batch di polvere AlSi10Mg ottenute in un intervallo di temperatura tra 30°C e 850°C in ambiente ossidante; per ogni tipologia di polvere è stato inoltre studiato il comportamento delle polveri nuove e riciclate (cioè utilizzate in diversi job). Nell'intero intervallo di temperature considerato non si osservano perdite di peso, si può quindi supporre che le polveri analizzate non presentavano umidità adsorbita né contaminazioni da composti organici, o entrambe in quantità trascurabili. Questo è molto interessante se si considera che le polveri di entrambi i batch sono state conservate per molto tempo in barattoli non sigillati. Tali polveri non risultano quindi particolarmente sensibili all'umidità. È emersa invece una leggera differenza nel comportamento all'ossidazione tra vecchio e nuovo batch: in ambiente ossidate, oltre i 550 °C, il nuovo lotto di polveri presenta un aumento di peso minore rispetto al batch vecchio risultando quindi termicamente più stabile. L'aumento del peso è generalmente dovuto alla formazione di uno strato superficiale di ossido; la maggiore tendenza all'ossidazione del batch vecchio rispetto al nuovo può essere legata alla diversa distribuzione granulometrica dei due lotti di polveri.

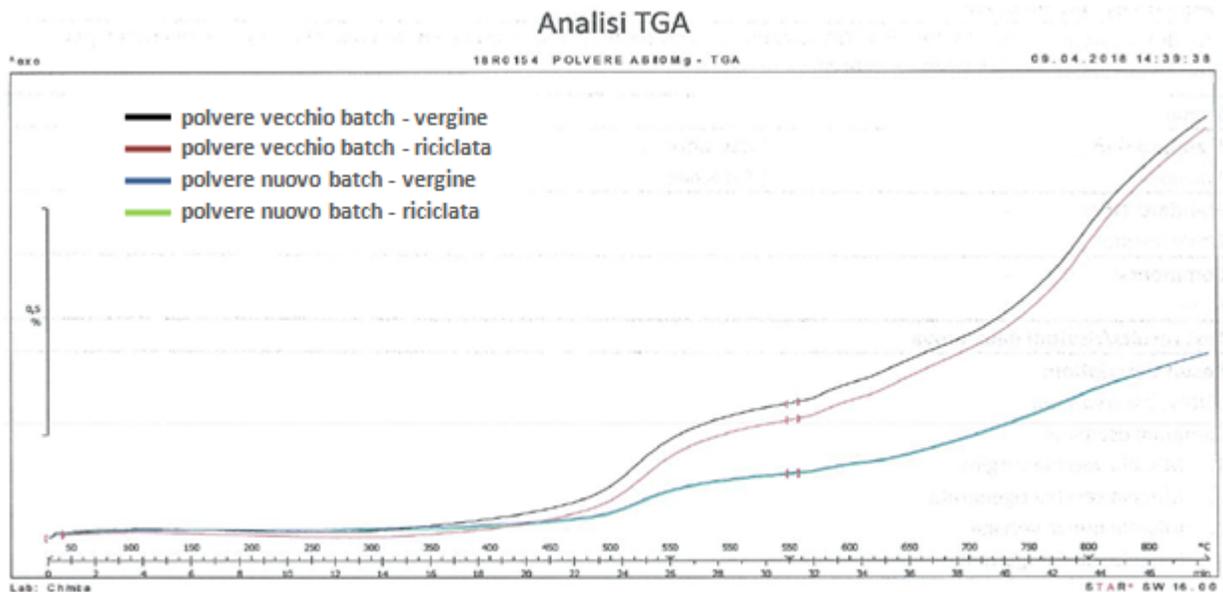


Fig. 3.1: grafico della TGA effettuata sui due lotti di polvere

3.1.2 ANALISI GRANULOMETRICA

E' stata determinata la distribuzione granulometrica delle polveri vergini del lotto vecchio e nuovo: i rispettivi grafici sono riportati in Fig. 3.2; successivamente l'analisi è stata ripetuta anche sulle polveri riciclate del batch nuovo per evidenziare le differenze con quelle vergini dello stesso lotto e i grafici ottenuti sono mostrati in Fig. 3.3.

La Tabella 3.1 invece elenca i valori di D10, D50 e D90 (percentuale di particelle con diametro inferiore al valore indicato) di tutte le polveri analizzate.

La Fig. 3.2 evidenzia una curva più stretta e leggermente asimmetrica per le polveri vergini del batch nuovo rispetto al vecchio, con un picco spostato verso particelle di dimensioni maggiori (36,7 μm per le nuove e 29,4 μm per le vecchie). La Tabella 3.1 mostra che il nuovo lotto di polveri ha un range dimensionale più stretto rispetto al vecchio, con la maggior parte delle particelle con dimensioni comprese tra 20,4 e 57,5 μm . La maggior parte delle particelle del vecchio batch, invece, hanno dimensioni comprese tra 19,3 e 74,8 μm . Confrontando i valori di D10, D90 e i grafici delle polveri si può osservare che il lotto di polveri nuove presenta molte meno particelle con diametro inferiore a 15 μm oppure superiore ai 50 μm rispetto alle polveri vecchie: ciò significa che la EOS ha migliorato il processo di setacciatura delle polveri in fase di produzione, permettendo una distribuzione granulometrica più omogenea.

Osservando la Fig. 3.3 e la Tabella 3.1 non si evidenziano differenze sostanziali tra polveri riciclate e vergini all'interno dello stesso lotto e questo significa che sottoporre la polvere a più cicli produttivi non modifica la distribuzione granulometrica.

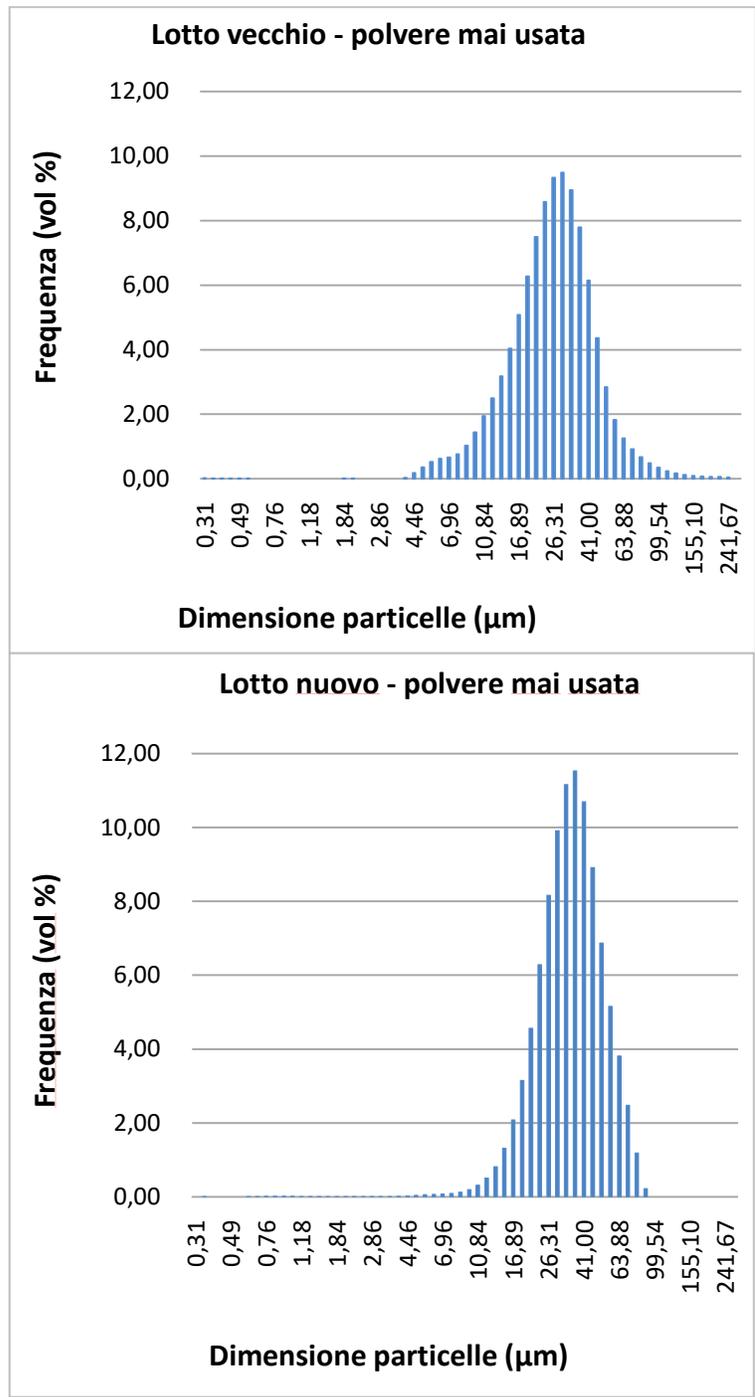


Fig. 3.2: granulometria delle polveri vergini del lotto vecchio e del nuovo

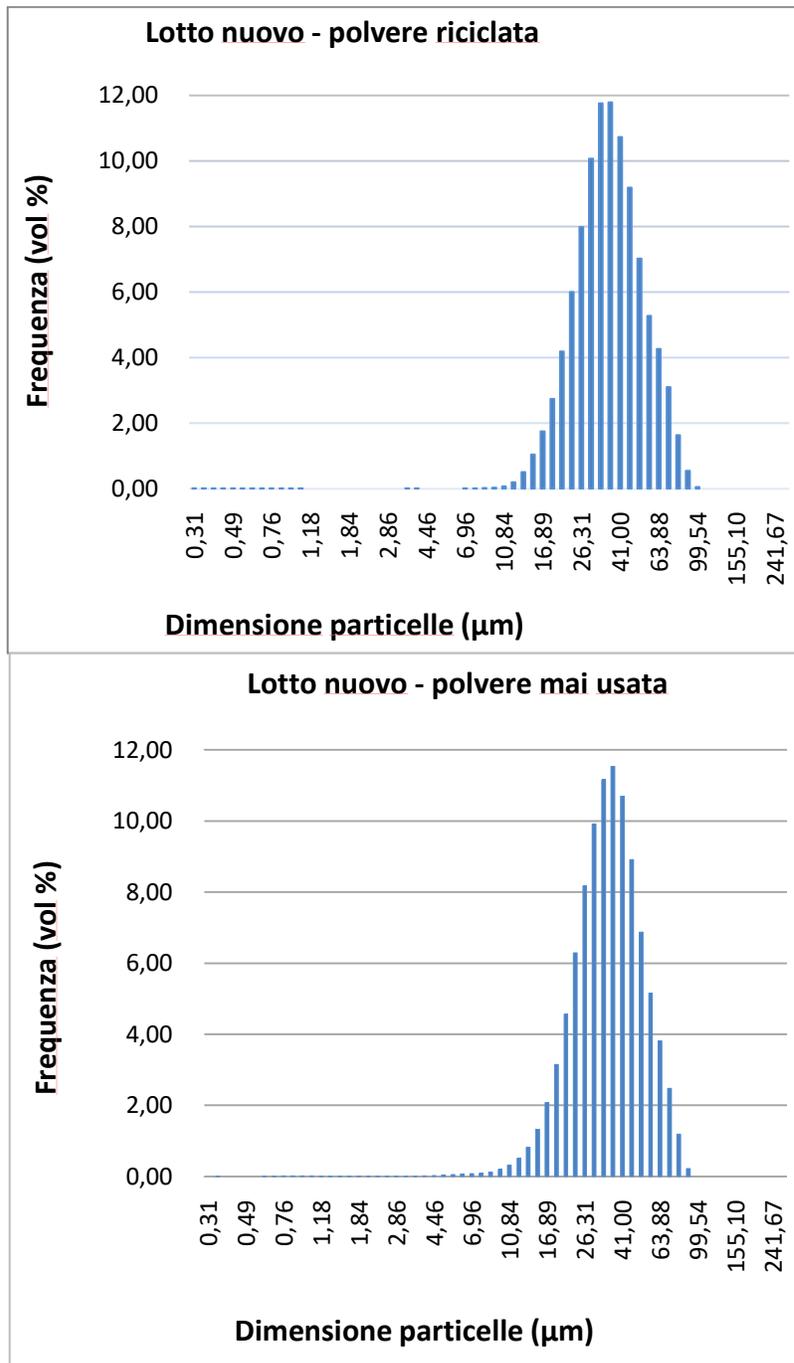


Fig. 3.3: confronto tra polveri riciclate e vergini del nuovo batch

Tabella 3.1: distribuzione dimensionale delle particelle delle polveri analizzate

Polvere	D10	D50	D90
Batch vecchio - vergine	19,3 μm	40,7 μm	74,8 μm
Batch nuovo - vergine	20,4 μm	35 μm	57,5 μm
Batch nuovo - riciclato	21,9 μm	35,9 μm	59,9 μm

3.1.3 ANALISI MICROSTRUTTURALE

La figura 3.4 mostra le immagini FESEM dei due lotti di polveri di AlSi10Mg: si possono osservare molte più particelle di piccole dimensioni nel vecchio batch (Fig. 3.4a) rispetto al nuovo (Fig. 3.4b); questo conferma i risultati precedentemente ottenuti dalle analisi granulometriche.

In entrambi i lotti si evidenziano particelle con una forma prevalentemente sferoidale tipica delle polveri prodotte mediante gas atomizzazione. Tale geometria favorisce una buona processabilità e garantisce la deposizione di strati di polvere omogenei durante il processo SLM. Sono tuttavia presenti delle particelle che si discostano da tale geometria sferica sia nel lotto nuovo che in quello vecchio: si possono infatti osservare particelle con satelliti (Fig 3.5a), particelle allungate (Fig 3.5b) o agglomerati di particelle (Fig. 3.5c).

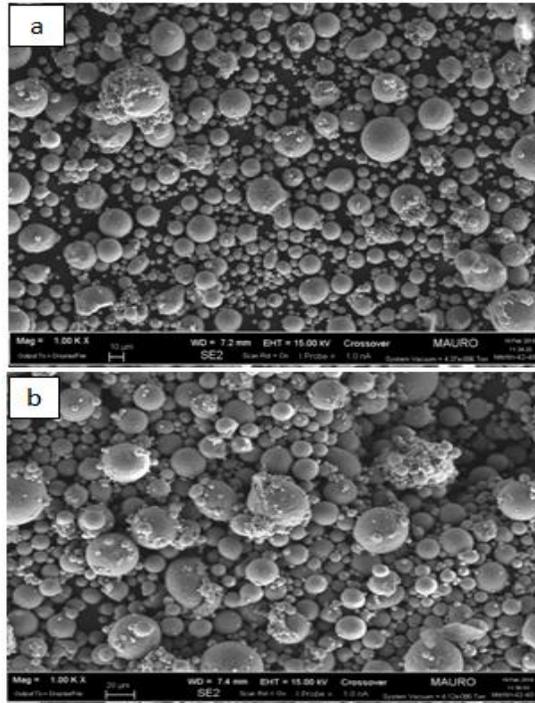


Fig. 3.4: immagine al SEM delle polveri del a) vecchio batch e b) nuovo batch

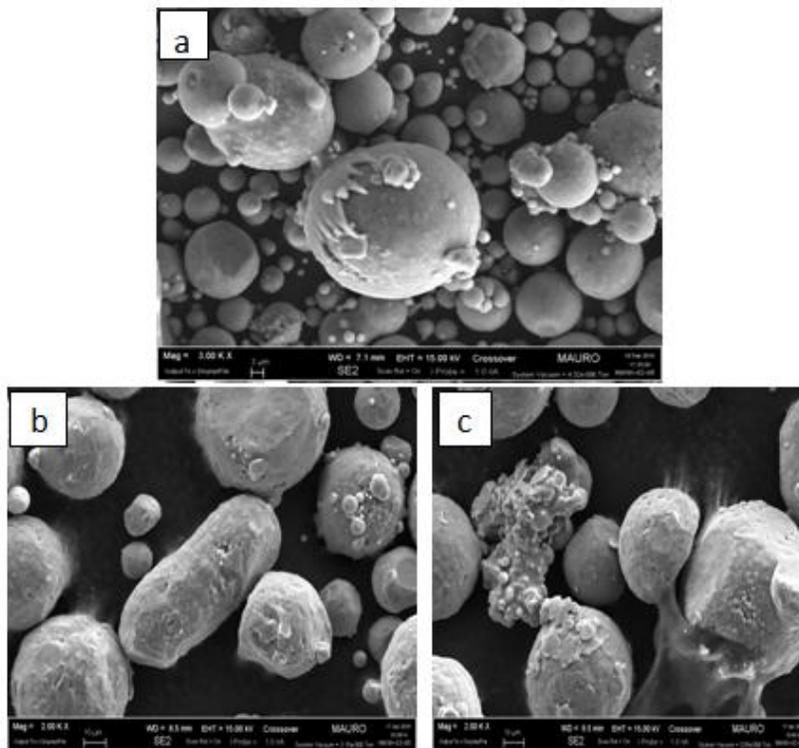


Fig. 3.5: immagini SEM di particelle di AlSi10Mg a) presenza di satelliti, b) particelle di forma allungata e c) agglomerati di particelle.

La Fig 3.6 riporta un'immagine SEM di particelle di polvere riciclata appartenente al lotto nuovo, dove si può notare che due di queste particelle risultano “tagliate” presentando una sezione mancante. Molto probabilmente questo effetto è provocato dalla lama che stende lo strato di polveri durante il processo SLM e che danneggia alcune particelle asportandone una sezione.

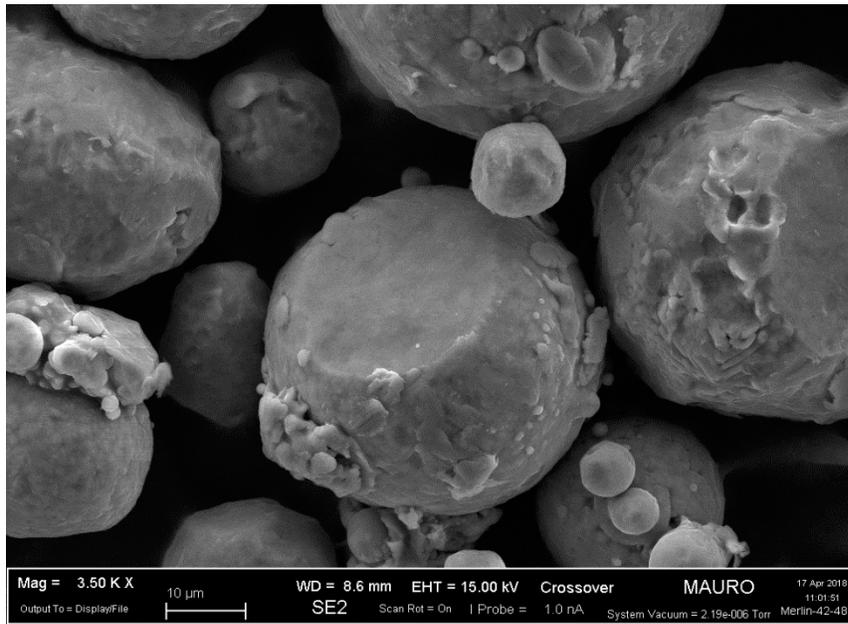


Fig. 3.6: immagine al SEM di polvere riciclata del batch nuovo

Sono state effettuate analisi EDS al fine di valutare la composizione chimica delle polveri e rilevare la presenza di eventuali contaminanti. Si riporta in Fig. 3.7 e Fig3.8 l'immagine SEM e lo spettro EDS ottenuti analizzando la superficie di una particella di polvere vergine (Fig. 3.7) e una riciclata (Fig. 3.8) del lotto nuovo di polveri.

Si evidenzia la presenza di tracce di ossigeno sia sulla superficie delle polveri mai usate (circa 1,3%) sia su quelle riciclate(intorno al 2%). La presenza di una percentuale di ossigeno più alta sulla superficie delle polveri riciclate può essere dovuta ai numerosi cicli termici a cui queste sono sottoposte che favoriscono l'interazione con l'ossigeno. Le analisi EDS sono state ripetute su più particelle ottenendo risultati riproducibili circa la composizione chimica e la quantità relativa di elementi riconosciuti.

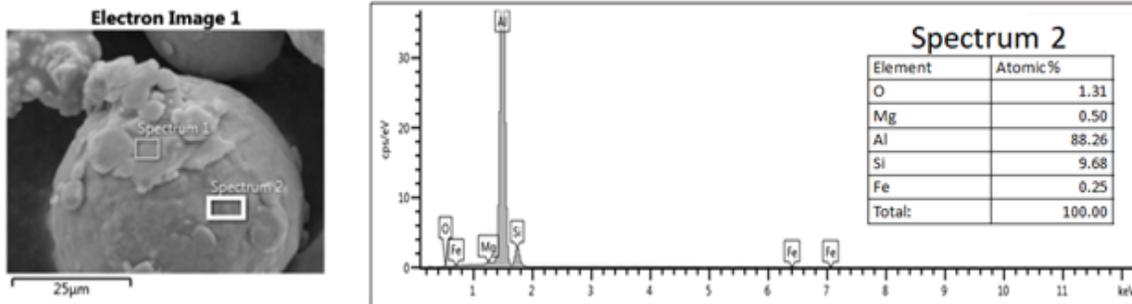


Fig. 3.7: risultati EDS per la polvere vergine del nuovo batch

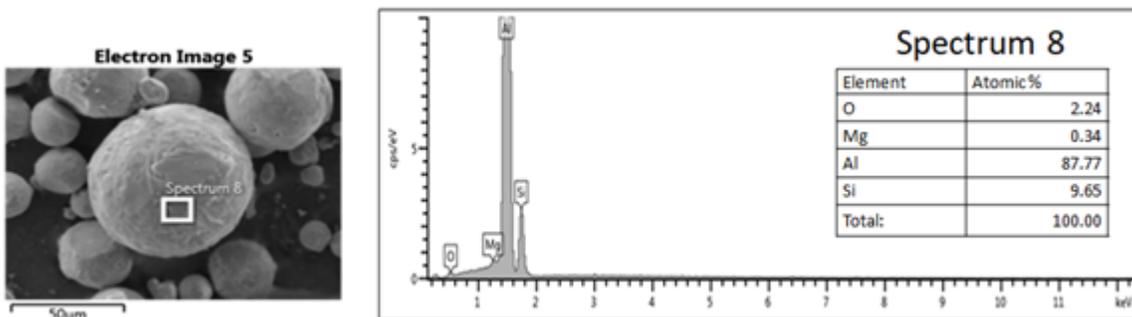


Fig. 3.8: risultati EDS per la polvere vergine del vecchio batch

3.1.4 VALUTAZIONE DELLA SCORREVOLEZZA E DENSITÀ DI IMPACCHETTAMENTO

In aggiunta allo studio delle caratteristiche morfologiche e della distribuzione granulometrica delle polveri risulta utile valutarne il grado di scorrevolezza e la densità di impacchettamento. Le polveri ideali dovrebbero avere piccole dimensioni e forme perfettamente sferiche, ma nella realtà, così come emerge dalle analisi precedenti, molte particelle si discostano da tale geometria e presentano difetti morfologici. Questo fa sì che le particelle si ostacolino reciprocamente nel movimento; in aggiunta, se le particelle sono molto fini è favorita una loro maggiore interazione che ne limita la scorrevolezza.

In tabella 3.2 sono riportati i risultati del test di flowability eseguito sulle polveri del vecchio e del nuovo batch. Dal punto di vista morfologico e granulometrico le polveri del nuovo batch sono migliori e infatti l'unico campione che ha superato il test di

flowability è quello di polvere vergine del nuovo batch. In tutti gli altri casi non è stato possibile valutare la scorrevolezza perché le polveri non fluivano attraverso il cono di Hall e di Carney.

Tabella 3.2: risultati delle prove di flowability

Polvere testata	Risultato prova Hall	Risultato prova Carney
Polvere batch vecchio - mai usata	Fallito	Fallito
Polvere batch vecchio - riciclata	Fallito	Fallito
Polvere batch nuovo - mai usata	Fallito	10,73 s (dopo un picchiettamento)
Polvere batch vecchio - riciclata	Fallito	Fallito

I risultati derivanti dalle misure di tap density e il calcolo del rapporto di Hausner e dell'indice di comprimibilità sono riportati in Tabella 3.3 e questi confermano la migliore qualità delle polveri del nuovo batch, mostrando valori più elevati in termini di densità apparente e tap density. Le particelle appartenenti al lotto nuovo mostrano una migliore densità di impacchettamento rispetto a quelle del lotto vecchio.

Questo è possibile perché la scorrevolezza è maggiore, così come confermato dal valore del rapporto di Hausner e del CI: valori del rapporto compresi tra 1,12 e 1,18, riscontrati per le polveri del batch nuovo, sono associate ad una buona scorrevolezza, così come anche un valore di CI compreso tra 11% e 15%. Le polveri del vecchio lotto mostrano invece una scorrevolezza solo accettabile nel caso delle polveri vergini (rapporto di Hausner compreso tra 1,26 e 1,34 e CI tra 21% e 25%) o addirittura scarsa nel caso delle polveri riciclate, (il valore del rapporto di Hausner è compreso tra 1,35 e 1,45 mentre il CI tra 26% e 31%).

Un'ultima considerazione va fatta riguardo il riutilizzo delle polveri per più cicli: infatti risulta evidente dall'analisi morfologica, dalla flowability e dalla tap density, che la qualità della polvere stessa peggiora via via che viene riutilizzata e questo deve essere tenuto in considerazione se si vogliono produrre pezzi privi di difetti.

Tabella 3.3: valori di tap density, rapporto di Hausner e indice di comprimibilità delle polveri analizzate

Polvere testata	Densità apparente	Tap density	Rapporto di Hausner	CI (%)
Polvere batch vecchio - mai usata	0,2542 g/cm ³	0,3276 g/cm ³	1,29	22
Polvere batch vecchio – riciclata	0,2660 g/cm ³	0,3682 g/cm ³	1,38	28
Polvere batch nuovo - mai usata	0,3454 g/cm ³	0,4016 g/cm ³	1,16	14
Polvere batch vecchio – riciclata	0,3444 g/cm ³	0,4042 g/cm ³	1,17	15

3.1.5 POROSITÀ

Un secondo elemento che può rivelarsi utile per determinare la qualità delle polveri è la presenza di porosità interne alle singole particelle di polvere, che possono causare la formazione di difetti nel pezzo prodotto e peggiorarne quindi le proprietà. In questo lavoro di tesi sono state utilizzate due diverse metodologie per l'individuazione delle porosità chiuse: la tomografia computerizzata e l'analisi al microscopio ottico della cross section delle particelle.

La tomografia permette di ottenere una scansione tridimensionale delle polveri: ogni scansione è costituita da migliaia di immagini 2D sovrapposte le une sulle altre a formare un'immagine tridimensionale (Fig. 3.9) La Fig. 3.10 rappresenta un esempio di immagine bidimensionale relativa al campione di polveri riciclate del batch nuovo: essa mostra chiaramente i pori all'interno delle singole particelle, difetto presente soprattutto nelle particelle di dimensioni maggiori. Il vantaggio principale di questa tecnica è che è possibile effettuare molte scansioni del campione lungo l'asse z e rilevare le porosità che potrebbero non essere mostrate da una singola immagine bidimensionale (ad esempio perché il piano dell'immagine 2D sta tagliando la particella appena sopra un poro).

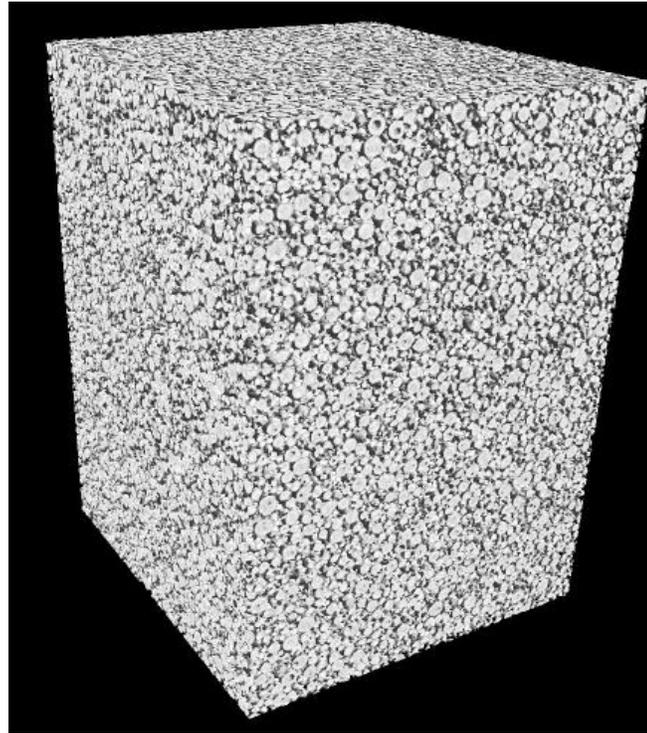


Fig. 3.9: immagine 3D del campione di polveri sottoposto a TAC

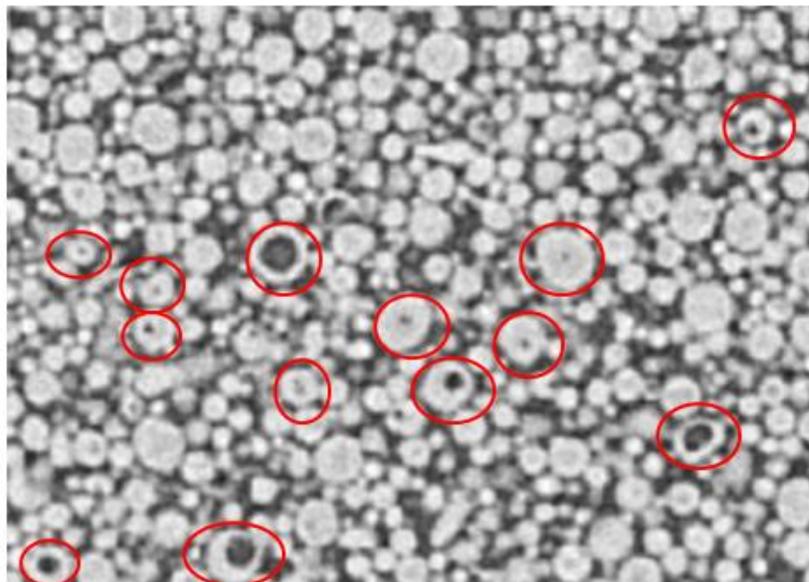


Fig. 3.10: porosità interne alle singole particelle di polvere

L'analisi della cross section delle polveri mediante microscopio ottico ha presentato alcune difficoltà legate al fatto che le polveri mostravano la tendenza ad essere trascinate via dal supporto epossidico durante la fase di lucidatura. Tale tecnica permette l'analisi di un solo piano del campione, ma la risoluzione delle immagini ottenute è molto migliore rispetto a quella ottenibile mediante tomografia. La Fig. 3.11 mostra alcune immagini della cross section di particelle derivanti dal lotto vecchio (Fig. 3.11a vergine e Fig. 3.11b riciclata) e nuovo (Fig. 3.11c vergine e Fig. 3.11d riciclata) nelle quali è possibile riscontrare la presenza di pori chiusi talvolta di dimensioni paragonabili alla particella stessa.

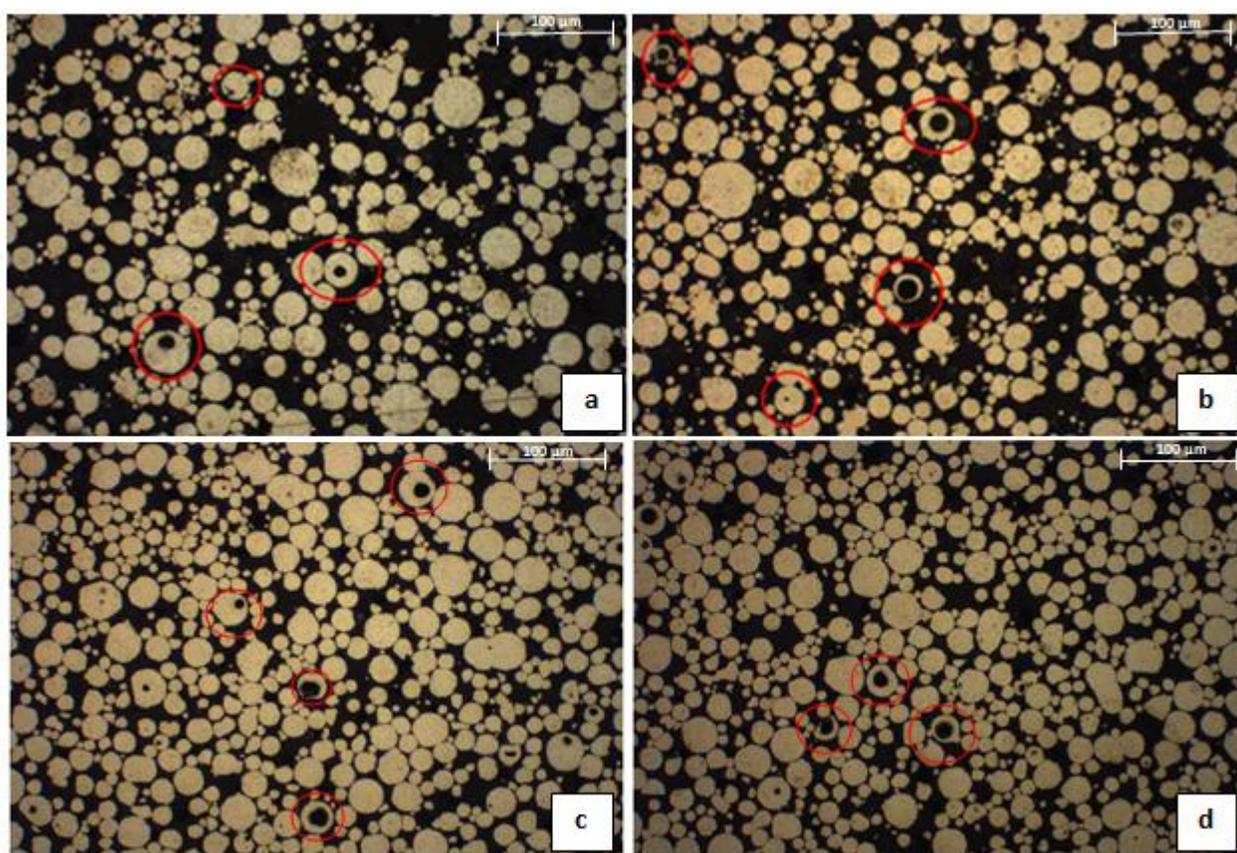


Fig. 3.11: cross section delle polveri a) vergine e b) riciclata del vecchio lotto e c) vergine e d) riciclata del nuovo lotto

In generale si può affermare che l'osservazione al microscopio ottico della cross section è un metodo utile per effettuare una valutazione qualitativa della porosità interna delle polveri, ma se si vuole condurre un'analisi più precisa sulla quantità e distribuzione dei pori è meglio ricorrere alla tomografia computerizzata.

3.1.6 DIFFRAZIONE DI RAGGI X

La Fig. 3.11 mostra gli spettri XRD delle polveri vergini e riciclate del lotto nuovo, che evidenziano la presenza di Al e Si come uniche fasi cristalline; l'assenza di altre fasi può essere dovuta al fatto che esse sono presenti in quantità molto basse, e quindi non rilevabili mediante questa tecnica.

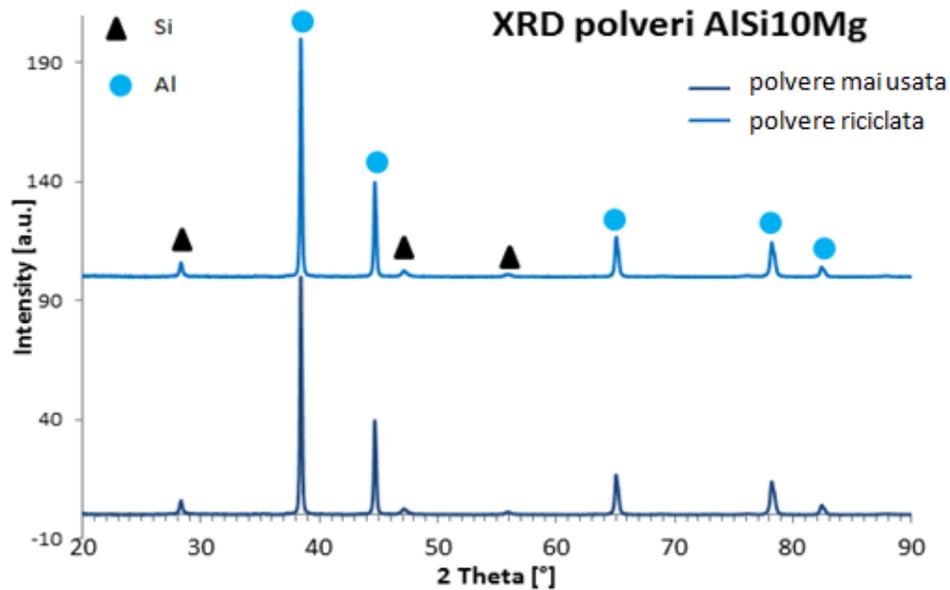


Fig. 3.12: spettri XRD delle polveri del nuovo lotto

3.2 CARATTERIZZAZIONE DEI PROVINI AlSi10Mg

La caratterizzazione dei campioni prodotti mediante SLM è stata condotta valutando l'effetto della rugosità superficiale e dello spessore dello strato di polvere (30 μm e 60 μm) su cui agisce il fascio laser durante la singola passata. Per fare questo tutti i gli altri parametri di processo, elencati nella Tabella 2.2 del capitolo precedente, sono stati mantenuti costanti. Tutti i provini sono stati fatti crescere lungo l'asse z e sottoposti a trattamento di stress relieving (2 ore in forno a 300 °C) subito dopo essere stati prodotti, secondo la procedura suggerita da EOS.

L'interesse principale era verificare che i parametri di processo fossero ottimizzati per ottenere le massime prestazioni con spessore del layer sia di 30 μm che di 60 μm . In aggiunta si è deciso di indagare l'effetto della rugosità superficiale sulle proprietà meccaniche, per capire fino a che punto fosse necessario ricorrere a lavorazioni di finitura superficiale successivi al processo SLM. I provini ottenuti con layer di 30 μm sono stati denominati "Job 1" e sono stati testati sia con finitura superficiale as built sia torniti, così come è stato fatto anche per i provini con layer di 60 μm , denominati "Job 2".

3.2.1 RESISTENZA A TRAZIONE DI CAMPIONI AlSi10Mg

I campioni di AlSi10Mg derivanti dal Job 1 e 2 sono stati sottoposti a prove di trazione e successiva analisi delle superfici di frattura e a prove di fatica. In Fig 3.13 e Fig 3.14 vengono mostrate rispettivamente le curve sforzo-deformazione reali dei provini as built (Fig 3.13a) e torniti (Fig 3.13b) ottenute dal Job 1 e as built (Fig 3.14a) e torniti (Fig 3.14b) del Job 2. In Tabella 3.4 sono riportati i valori medi e la deviazione standard relativi a carico di rottura, snervamento, allungamento percentuale a rottura e modulo elastico delle quattro serie di campioni. La Tabella 3.5 invece mostra il confronto tra i valori delle proprietà meccaniche dei provini del Job 1 e del Job 2, i valori dichiarati da EOS [22] e i valori relativi a componenti in AlSi10Mg prodotti per colata [36]. Come si vede i provini prodotti tramite SLM hanno un comportamento a trazione migliore rispetto a quello mostrato dai componenti realizzati con tecniche tradizionali. I provini lisci del Job 1 presentano un carico a rottura maggiore rispetto a quanto riportato dalla scheda tecnica della EOS, mentre l'allungamento percentuale e il carico di snervamento dei provini sia del Job 1 che del Job 2 risultano inferiori ai valori riportati nella scheda tecnica.

Le curve sforzo-deformazione di ciascuno dei 4 set di provini risultano sovrapponibili tra di loro dimostrando la buona riproducibilità delle misure effettuate: questa è ulteriormente confermata dai bassi valori di deviazione standard relativi alle proprietà meccaniche misurate. Dal confronto dei risultati ottenuti si può concludere che i provini del Job 1, sia grezzi che torniti, mostrano un carico di rottura di quasi 20 MPa più elevato rispetto ai corrispettivi del Job 2.

Questo fa supporre che uno strato di polvere di 60 μm non sia ottimale dal punto di vista della resistenza a trazione del materiale. Il vantaggio di utilizzare uno spessore di

layer maggiore consiste nel fatto che si dimezzerebbe quasi la durata del processo produttivo; se si volesse utilizzare tale impostazione sarebbe necessario fare ulteriori prove per ottimizzare gli altri parametri di processo.

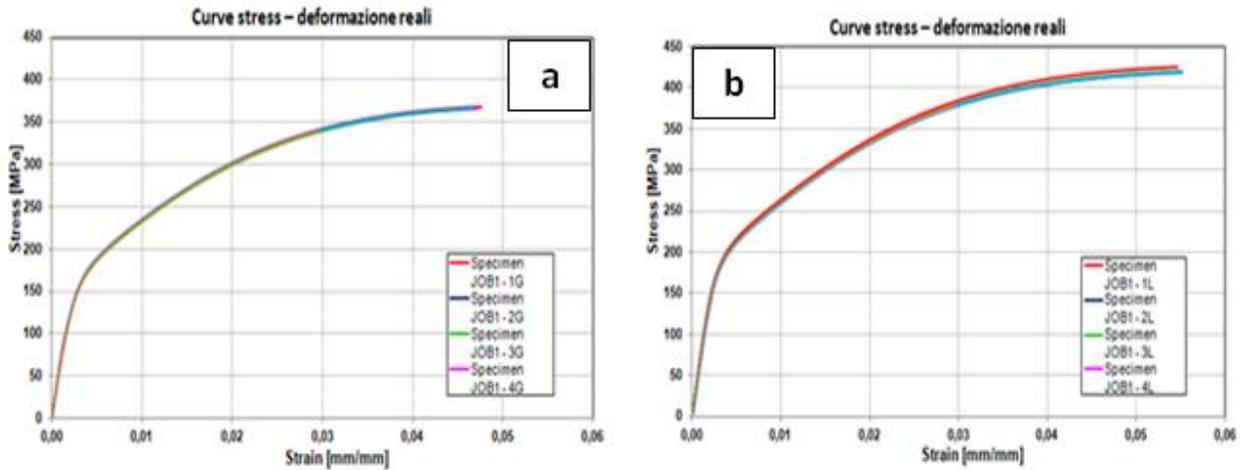


Fig. 3.13: curve sforzo-deformazione dei provini a) as built e b) torniti del Job 1

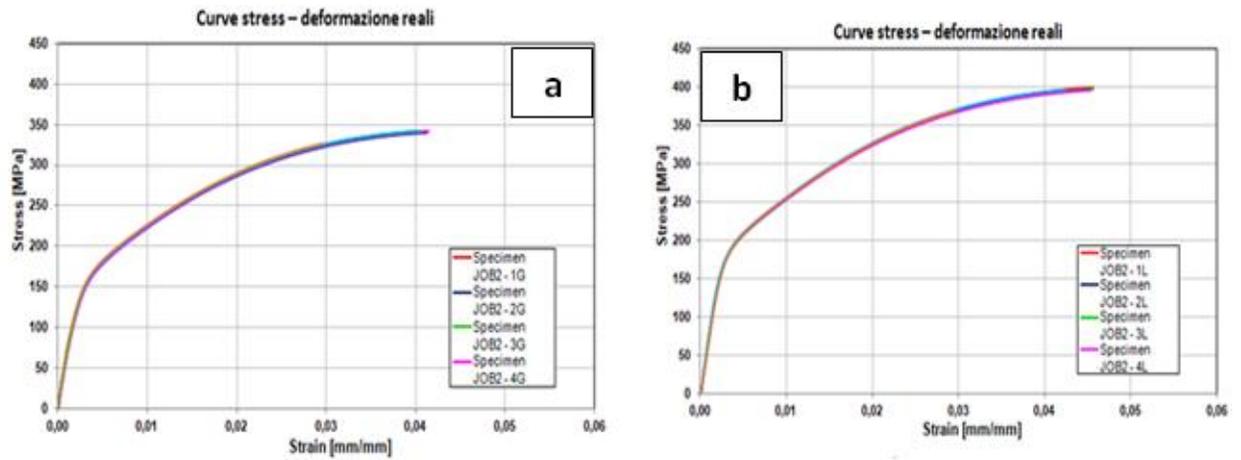


Fig. 3.14: curve sforzo-deformazione dei provini a) as built e b) torniti del Job 2

Tabella 3.4: valori medi e relativa deviazione standard delle proprietà meccaniche dei provini

Provino	R_m (MPa)		$R_{p0,2}$ (MPa)		A_r (%)		E (Gpa)	
	Media	Deviazione standard	Media	Deviazione standard	Media	Deviazione standard	Media	Deviazione standard
Job 1 - grezzo	349,6	1,016	184,1	1,74	4,4	0,09	65,5	1,89
Job 1 - tornito	397,7	2,59	210,1	1,77	5,64	0,58	72,9	1,77
Job 2 - grezzo	327,8	0,92	174,6	1,46	3,67	0,19	67,4	1,72
Job 2 - tornito	378,1	2,54	205,3	1,18	3,9	0,39	72,75	1,38

Tabella 3.5: confronto tra i valori delle proprietà meccaniche dei provini del Job 1, Job2, i valori dichiarati da EOS e i valori relativi a componenti prodotti per colata

	R_m (MPa)	$R_{p0,2}$ (MPa)	A_r (%)
Job 1 - grezzo	349,6	184,1	4,4
Job 1 - tornito	397,7	210,1	5,64
Job 2 - grezzo	327,8	174,6	3,67
Job 2 - tornito	378,1	205,3	3,9
Scheda tecnica EOS	350	230	11
AlSi10Mg colato in sabbia	220	180	1

È interessante notare che, sia nel Job 1 che nel Job 2, si osserva una significativa differenza in termini di carico di rottura tra campioni grezzi e torniti. Si può ipotizzare che ciò sia legato alla diversa rugosità superficiale; nello specifico i campioni grezzi, più rugosi, presentano valli sufficientemente profonde da ridurre il diametro della sezione resistente effettiva riducendo lo sforzo massimo (calcolato in base alla sezione nominale) e probabilmente innescando la frattura proprio in corrispondenza di difetti superficiali.

La prova di trazione è controllata tramite un software che richiede di immettere alcuni parametri quali lunghezza del provino, sezione utile iniziale ecc: è stato notato che sostituendo al valore nominale del diametro del tratto utile del provino (8mm secondo specifiche tecniche) un diametro inferiore, stimato eliminando l'effetto della rugosità superficiale, la curva sforzo-deformazione dei provini grezzi diventava molto simile a quella dei provini torniti. In questo caso anche la resistenza a rottura e snervamento risultano comparabili con quelle ottenute usando provini lavorati.

Per verificare tale ipotesi si è reso necessario determinare e comparare per mezzo di un profilometro, la rugosità dei campioni grezzi rispetto a quelli torniti e quindi valutare la presenza di valli con profondità di almeno 0,15 mm che potrebbero portare alla diminuzione dei valori di resistenza. I risultati delle misure di rugosità superficiale sono riportati in Tabella 3.6: come si vede, sia l' R_z che l' R_t (due parametri che descrivono in modo più attendibile la rugosità, per la cui definizione si rimanda al Paragrafo 2.3.2) rilevano una differenza tra creste e valli superiore a 0,15 mm.

Tabella 3.6: risultati dell'analisi sulla rugosità

	Job 1 - grezzo	Job 1 - tornito	Job 2 - grezzo	Job 2 - tornito
R_a	27,16 μm	0.053 \div 0.047 μm	21,9 μm	0.048 \div 0.049 μm
R_z	173,48 μm	0.559 \div 0.404 μm	161,94 μm	0.424 \div 0.455 μm
R_t	224,13 μm	0.707 \div 0.539 μm	237,14 μm	0.548 \div 0.566 μm

Questi risultati dimostrano che l'effetto della finitura superficiale sulla resistenza a trazione dei provini prodotti tramite SLM è significativa e comporta il peggioramento del comportamento a trazione nel caso dei campioni grezzi (as built). I provini torniti non risentono dell'effetto della finitura superficiale poiché la differenza tra picchi e valli è dell'ordine di qualche decimo di micron, quindi sostanzialmente il diametro nominale del provino è uguale a quello effettivo.

Appare quindi evidente che bisogna effettuare delle lavorazioni di finitura superficiale dopo la produzione dei campioni se si vogliono massimizzare i valori di resistenza meccanica; il che comporta, volendo rispettare geometrie predefinite, che si debba aggiungere qualche decimo di millimetro come sovrametallo al pezzo in fase di progettazione.

La Fig. 3.15 mostra le immagini al SEM della superficie di frattura di un provino grezzo (Fig. 3.15a) e uno lavorato (Fig. 3.15b) del Job 1 e di uno grezzo (Fig. 3.15c) e uno lavorato (Fig. 3.15d) del Job 2. Come si vede la frattura è di tipo duttile, quindi il comportamento a rottura è coerente con la curva descritta nel grafico sforzo-deformazione.

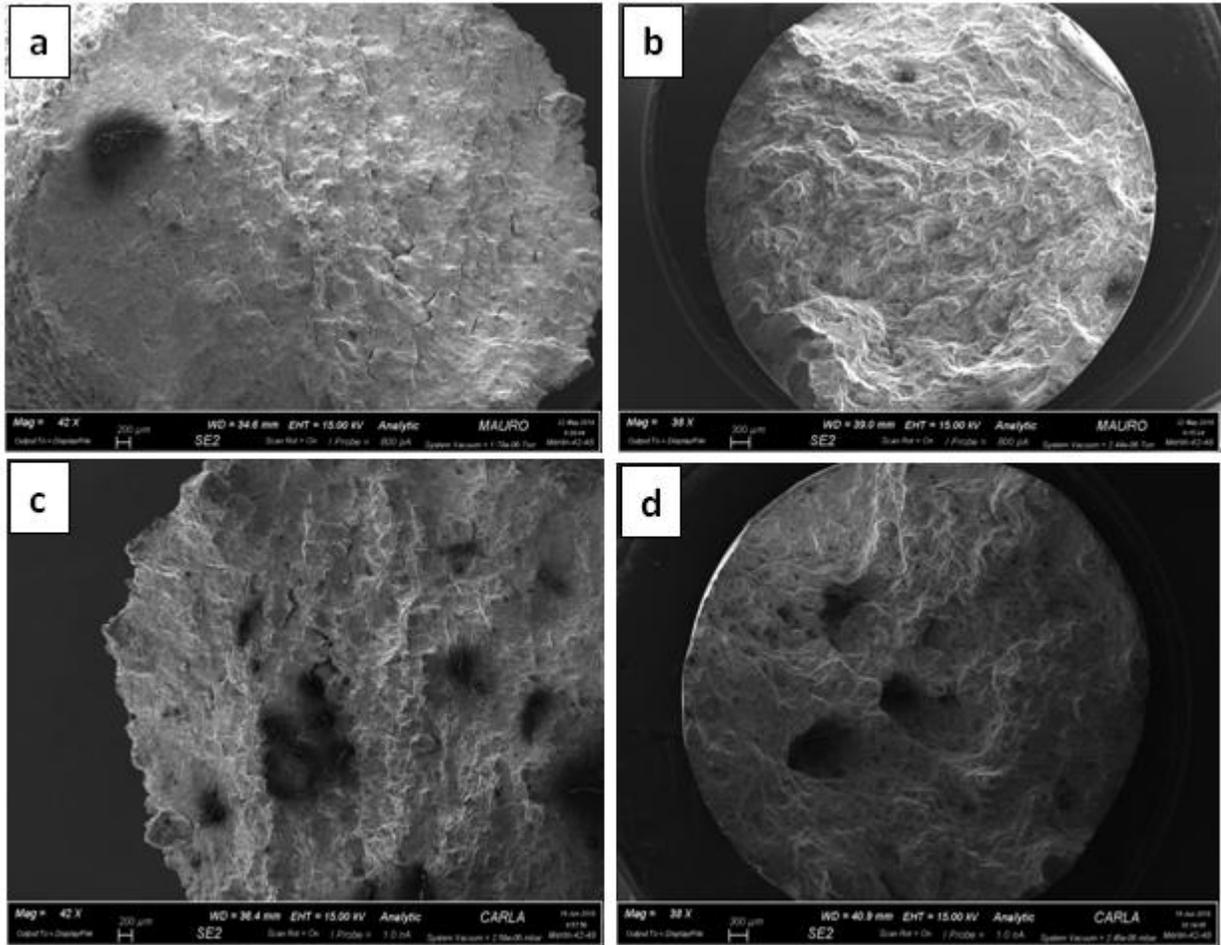


Fig. 3. 15: superfici di frattura di provini a) grezzo e b) lavorato del Job 1 e c) grezzo e d) lavorato del Job 2

Il comportamento a trazione dei campioni può essere influenzato da difetti nel materiale quali la presenza di porosità. Al fine di valutare la presenza di pori ed effettuare una quantificazione i provini grezzi e lavorati sia del Job 1 che del Job 2 sono stati tagliati nel tratto utile e lucidati per osservarne la sezione al microscopio ottico. Nelle Fig. 3.16 e Fig. 3.17, sono mostrate le microstrutture rispettivamente di provini lisci (Fig. 3.16a) e grezzi (Fig. 3.16b) del Job1 e provini lisci (Fig. 3.17a) e grezzi (Fig. 3.17b) del Job 2.

Mediante l'uso di un software di analisi d'immagine è stato possibile valutare la percentuale dell'area dei pori rispetto alla superficie totale in ogni singola immagine. Le zone da analizzare sono state prese in modo casuale sia al centro che vicino al bordo di ogni provino, per avere una statistica più attendibile ed eventualmente osservare se esistono zone specifiche in cui la porosità è più accentuata. In totale sono

state analizzate undici immagini in ogni zona (cuore o bordo) dei diversi provini e per ciascuna zona è stata calcolata la media della percentuale di porosità. I risultati dell'analisi d'immagine, insieme alla deviazione standard, sono riportati nella Tabella 3.7.

L'elemento più evidente è che i provini del Job 2 hanno una porosità circa doppia rispetto a quelli del Job 1: questi pori sono più presenti nella zona periferica piuttosto che al centro del provino, mentre per i provini del Job 1 la differenza tra zona centrale e periferica non è così marcata.

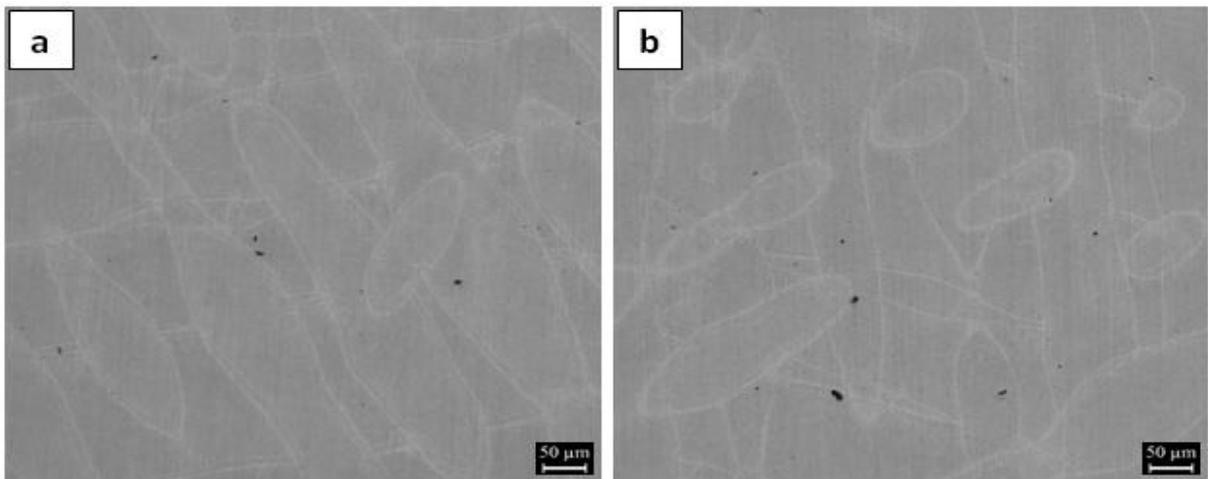


Fig. 3.16: immagine al microscopio ottico di a) provino liscio e b) provino grezzo del Job 1

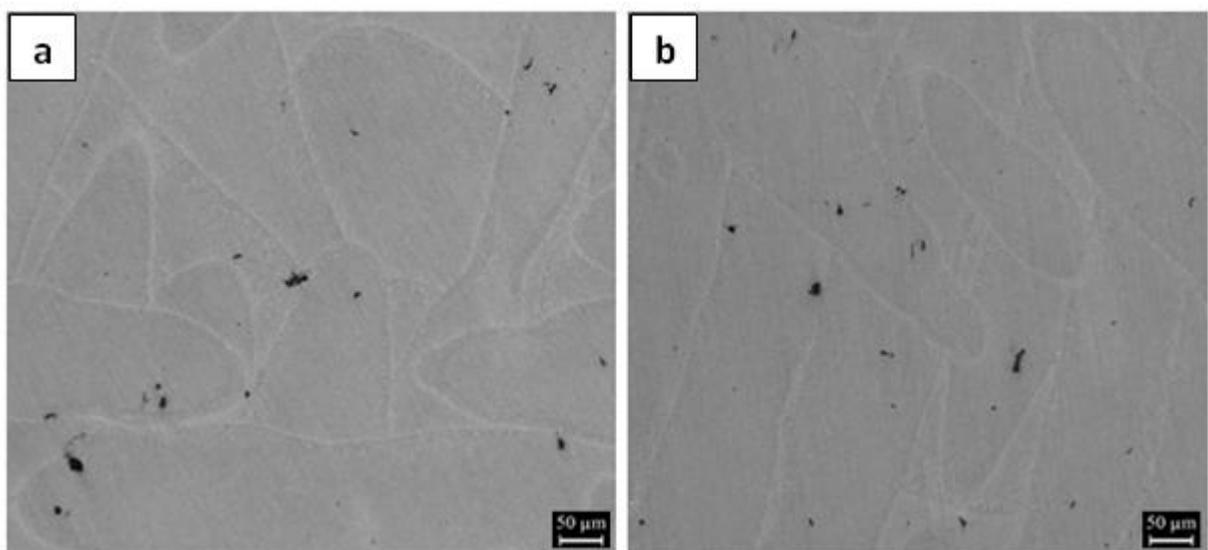


Fig. 3.17: immagine al microscopio ottico di a) provino liscio e b) provino grezzo del Job 2

Tabella 3.7: risultati dell'analisi d'immagine sulla porosità

Provino	Media % area porosa	Deviazione standard
Job 1 liscio - zona esterna	0,081	0,03
Job 1 liscio - zona interna	0,088	0,03
Job 1 grezzo - zona esterna	0,127	0,05
Job 1 grezzo - zona interna	0,118	0,04
Job 2 liscio - zona esterna	0,29	0,12
Job 2 liscio - zona interna	0,185	0,08
Job 2 grezzo - zona esterna	0,39	0,26
Job 2 grezzo - zona interna	0,21	0,07

Infine per valutare se lo spessore del layer influisce sulla formazione di porosità aperte, i provini del Job 1 e del Job 2 sono stati pesati con la bilancia di Archimede. Usando l'equazione 2.15 è stata riscontrata una quantità di porosità aperte molto bassa per entrambe le tipologie di provini, così come si vede dalla Tabella 3.8. In generale, dunque, la maggior parte dei difetti dovuti alle porosità si riscontrano sotto forma di pori chiusi.

Tabella 3.8: risultati della bilancia di Archimede

	Job 1			Job 2		
	Provino 1	Provino 2	Provino 3	Provino 1	Provino 2	Provino 3
Porosità relativa %	0,12	0,04	0,17	0,07	0,07	0,05
Densità di bulk (g/cm³)	2,66	2,66	2,66	2,66	2,66	2,66

Dopo le prove di trazione le sezioni lucidate dei provini sono state attaccate chimicamente al fine di evidenziarne la microstruttura; nello specifico l'utilizzo del reagente di Keller per 7-8 secondi si è rivelato efficace nel mettere in risalto la strategia di tessitura con cui sono stati realizzati i provini (ovvero la variazione della direzione di movimento del laser che consolida strati successivi). In Fig. 3.18a e Fig. 3.18b è possibile osservare il risultato dell'attacco acido rispettivamente sulla sezione di un provino del Job 1 e del Job 2.

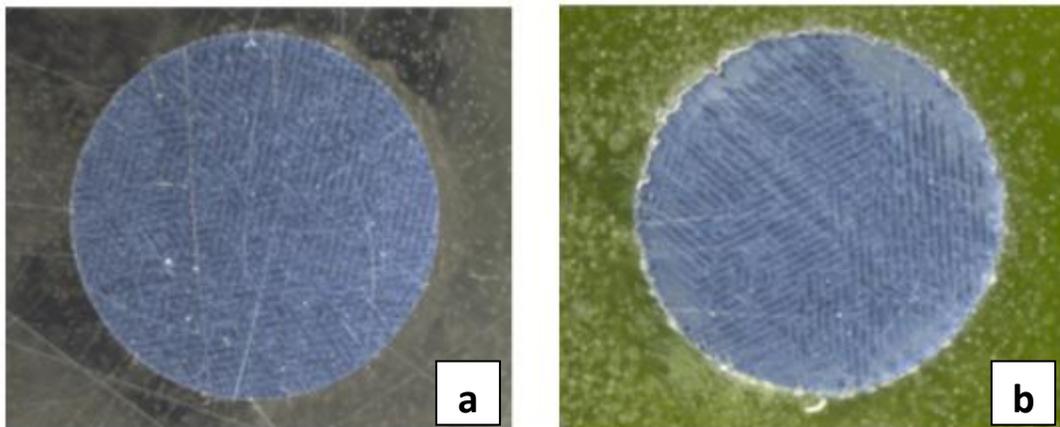


Fig. 3.18: sezione dei provini a) del Job 1 e b) del job 2 dopo attacco acido

L'attacco rende anche visibile la microstruttura, mostrando la differenza tra le zone interne al melting pool (indicate con "A" in Fig. 3.19) e quella di confine tra un melting pool e l'altro (indicata con "B" nella Fig. 3.19). La Fig. 3.18a mostra la microstruttura del provino realizzato impostando lo strato di polvere a 60 μm (Job 2); le Fig 3.18 b) e c) corrispondono a ingrandimenti crescenti ottenuti partendo dallo stesso campione. Si osserva che le zone di confine tra due melting pool presentano grani più grandi rispetto alle zone interne al melting pool; la stessa osservazione è valida anche per i provini realizzati impostando uno strato di polvere da 30 μm .

La diversa dimensione dei grani può essere dovuta all'overlap, un parametro di processo che imposta il laser in modo tale che le aree irraggiate si sovrappongano di qualche decina di micron. Ciò significa che le zone di confine tra due melting pool sono sottoposte a irraggiamento due volte e permangono a temperature elevate per un periodo di tempo maggiore. La maggiore quantità di calore fornito comporta la crescita del grano.

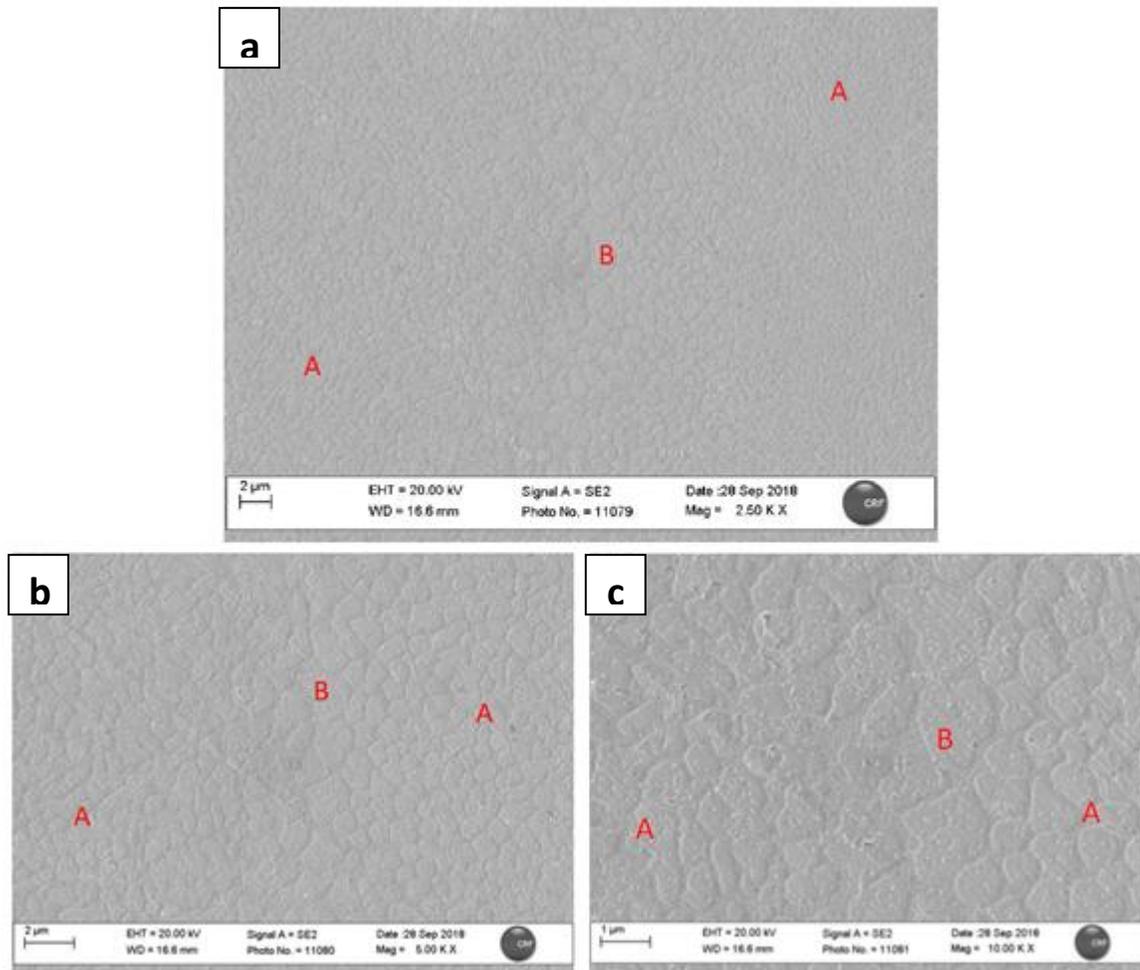


Fig. 3.19: a) immagine di due melting pool, indicati con A, e la zona di confine tra i due, indicata con B. b) e c) inquadrano la stessa area ad ingrandimenti crescenti

Sono state effettuate analisi EDS in punti diversi all'interno dei melting pool (indicati dalle frecce verdi e rosse in Fig. 3.20) per verificare la composizione chimica e verificare eventuali differenze in termini di quantità relative degli elementi costituenti le diverse aree.

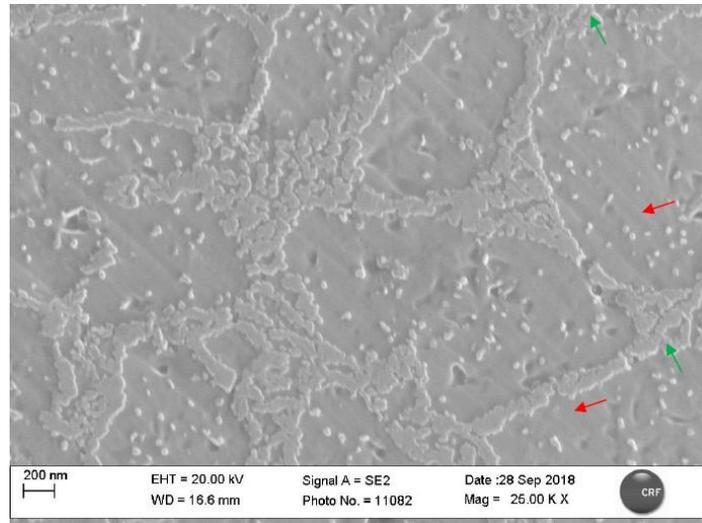


Fig. 3.20: l'immagine mostra le aree su cui è stato fatto l'EDS

I risultati dell'EDS sono presentati negli spettri della Fig. 3.21. La Fig. 3.21a mostra gli elementi trovati nelle aree indicate dalle frecce verdi (bordi di grano), mentre la Fig. 3.21b mostra gli elementi riscontrati nelle aree indicate dalle frecce rosse. Confrontando i due spettri emerge che nelle zone indicate con le frecce verdi il segnale del Si è più forte: quasi duemila conteggi, contro il migliaio riscontrato nelle aree indicate dalle frecce rosse.

Questo dimostra che il silicio tende a segregare ai bordi di grano e la stessa struttura è stata osservata sia nei provini del Job 1 che in quelli del Job2. Il silicio è completamente solubile nell'alluminio allo stato liquido mentre la sua solubilità nel reticolo cristallino dell'alluminio allo stato solido la solubilità è quasi nulla. Quando il materiale solidifica (dopo la fusione causata dal laser) in un primo momento il silicio è imprigionato nei grani di alluminio formando una soluzione solida soprassatura e solo durante il raffreddamento diffonde allo stato solido verso i bordi di grano per far evolvere il sistema verso condizioni di stabilità termodinamica.

Per tale motivo si osserva segregazione ai bordi di grano. Ovviamente negli spettri è presente soprattutto alluminio perché la sonda dell'EDS analizza un'area più grande dello spessore di una singola parete attorno al bordo di grano e in più raccoglie il segnale anche ad una certa profondità, per cui ci sarà sempre un certo disturbo dovuto alle zone limitrofe a quella sulla quale è puntata la sonda.

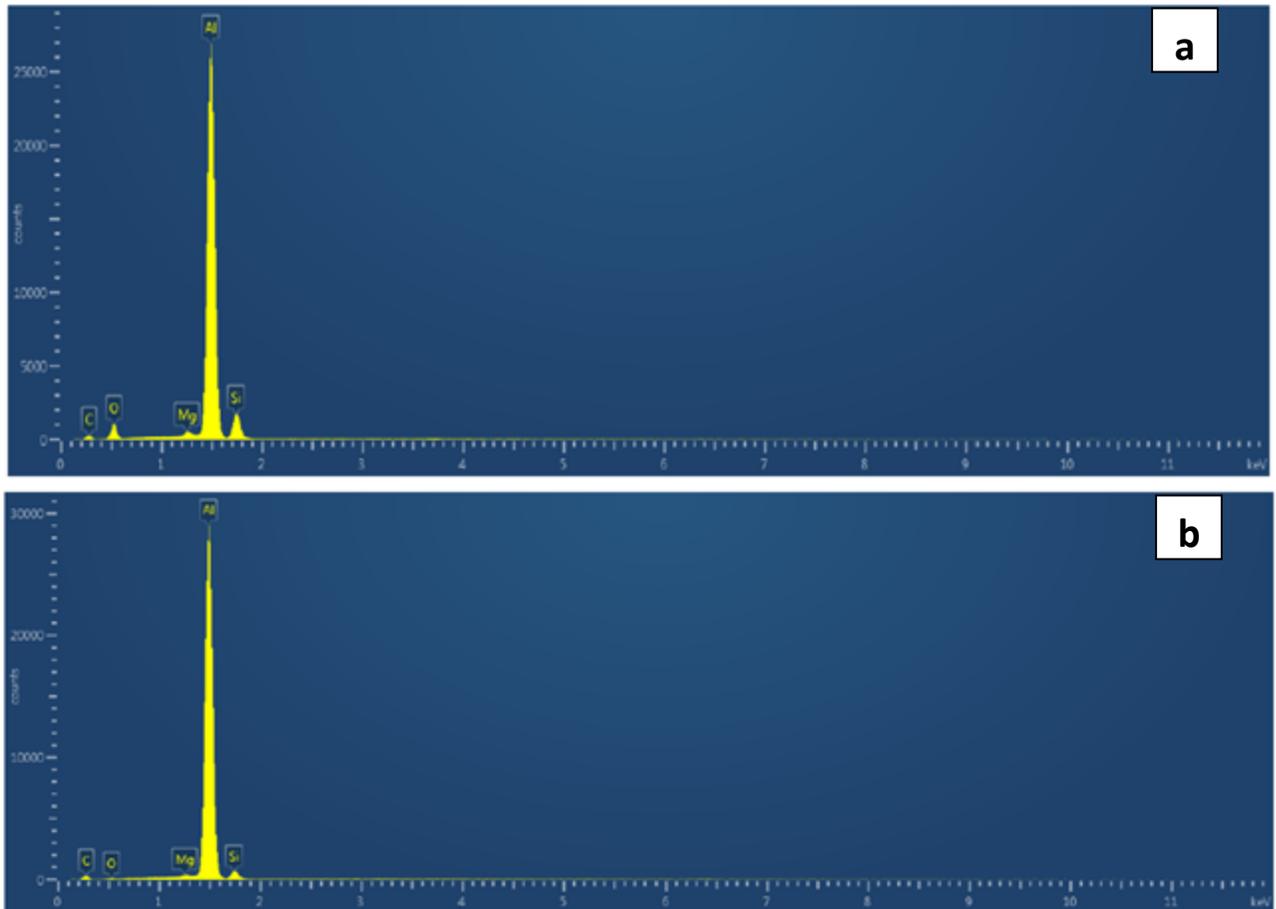


Fig. 3.21: spettri degli elementi rilevati nelle aree indicate
 a) dalle frecce verdi e b) dalle quelle rosse

Confrontando la microstruttura dei provini del Job 1 (Fig. 3.22a) e del Job 2 (fig. 3.22b) si può osservare che i grani cristallini sono più fini e di forma maggiormente irregolare nel caso del job1. Poiché la quantità di energia ceduta dal laser ad ogni strato è sempre la medesima, ci si dovrebbe aspettare che uno strato più sottile disperda più rapidamente tale energia verso l'ambiente circostante, ovvero si raffreddi più rapidamente dopo l'azione del laser. Una maggiore velocità di raffreddamento comporta una microstruttura più fine ed una maggiore estensione dei bordi di grano.

Anche il fenomeno di segregazione del silicio, che avviene durante il raffreddamento e dopo la solidificazione, dovrebbe essere influenzato dalla dimensione dei grani cristallini, poiché il silicio può raggiungere più facilmente i bordi di grano diffondendo dal cuore verso l'esterno quando i grani sono più fini (e quindi il percorso diffusivo è minore). D'altra parte un raffreddamento più lento, dovuto a strati di maggior spessore, consentirebbe ai fenomeni diffusivi di progredire per un periodo di

tempo maggiore. La presenza del silicio ai bordi di grano è posto in evidenza dall'attacco chimico, che agisce più rapidamente in corrispondenza dei bordi di grano.

I bordi di grano risultano ben distinguibili, e morfologicamente differenti nei provini del Job 2 e del Job 1. I bordi di grano appaiono di forma più regolare in presenza di grani cristallini di maggiore dimensione (Job 2), mentre descrivono un tracciato più irregolare in presenza di grani fini (Job 1).

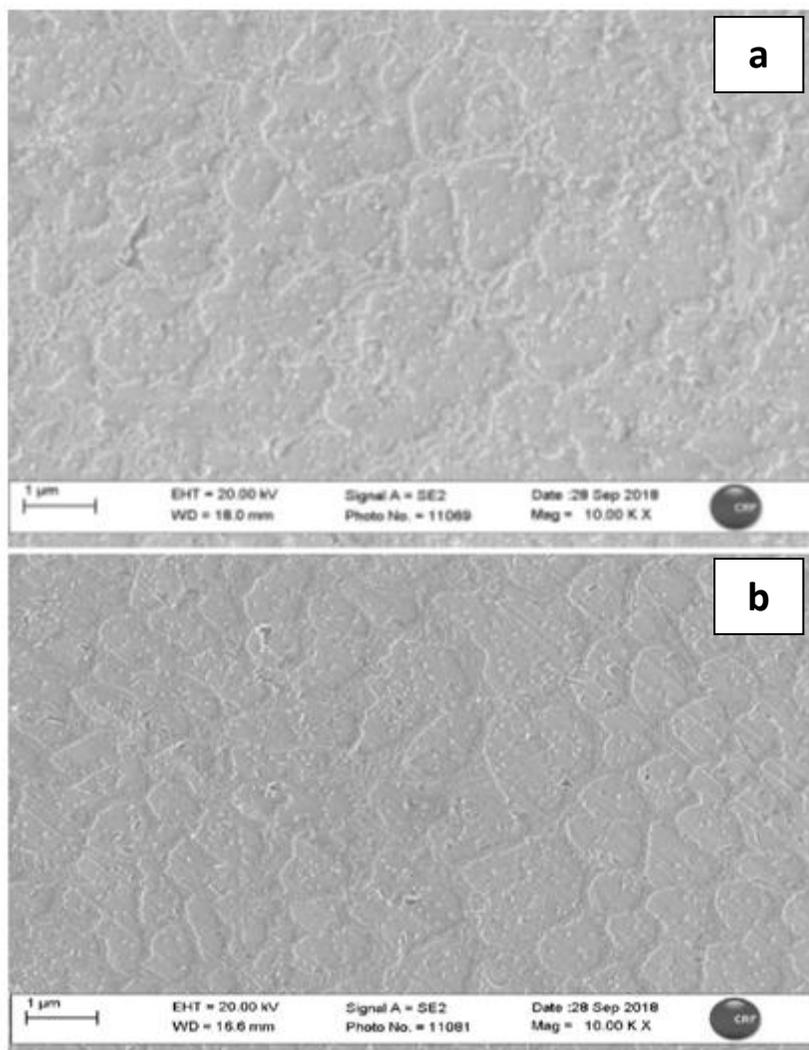


Fig. 3.22: confronto tra la microstruttura di un provino a) del Job 1 e b) del Job 2

La differente dimensioni dei grani cristallini e della morfologia dei bordi di grano si riflette sulla diversa morfologia delle superfici di frattura osservata per i provini con layer da 60 μm e da da 30 μm, differenza apprezzabile solo ad elevati ingrandimenti.

La Fig. 3.23a mostra la superficie di frattura di un provino grezzo ottenuto impostando come spessore dello strato di polvere 30 μm , sottoposto a prova di trazione, mentre la Fig. 3.23b mostra un provino grezzo del Job 2 allo stesso ingrandimento.

È anche possibile le differenti caratteristiche in termini di dimensione dei grani e morfologia dei bordi di grano, oltre alla porosità, abbiano una qualche influenza nel determinare la diversa resistenza a trazione tra Job 1 e Job 2.

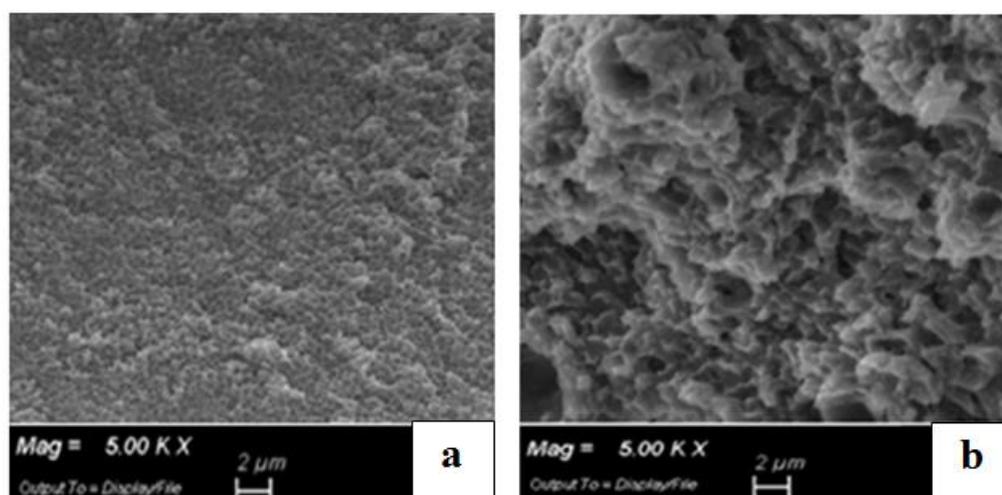


Fig. 3.23: dettaglio della superficie di frattura di un provino a) del Job 1 e b) del Job 2

Sono state effettuate prove di durezza su tre campioni ricavati tagliando le teste filettate dei provini di trazione; per ogni campione è stata misurata la durezza in 5 punti diversi della superficie della parte del provino più distante dalla superficie di frattura per verificare la riproducibilità dei valori ottenuti. La media dei valori ottenuti è riportata in Tabella 3.9

Tabella 3.9 risultati delle prove di durezza

	Job 1 - liscio	Job 1 - grezzo	Job 2 - liscio	Job 2 – grezzo
Provino 1	113 HB	110 HB	112 HB	110 HB
Provino 2	105 HB	106 HB	112 HB	110 HB
Provino 3	107 HB	106 HB	111 HB	112 HB
Media	108 HB	107 HB	112 HB	111 HB

I valori di durezza ottenuti per il Job 1 e il Job 2 risultano piuttosto simili e, se confrontati con le durezze di prodotti in AlSi10Mg realizzati con tecniche produttive convenzionali si osserva che il processo SLM permette di ottenere durezze superiori: infatti i prodotti realizzati tramite pressocolata, ad esempio, hanno durezze comprese tra 70 e 100 HB [37, 38]. In generale questi valori sono in linea con quelli dichiarati nei dati tecnici della EOS relativi ai pezzi realizzati in AlSi10Mg.

3.2.2 RESISTENZA A FATICA

Un altro test particolarmente importante a causa della scarsità di informazioni reperibili in letteratura è quello relativo alla resistenza a fatica. In particolare è stato studiato il comportamento di provini AlSi10Mg ottenuti mediante SLM sottoposti ad alto numero di cicli sotto sollecitazione assiale simmetrica, ponendo come limite di fatica 10^6 cicli. Lo studio è stato condotto su campioni ottenuti con spessore dello strato di polvere pari a 30 μm (non è stato possibile per motivi tecnici terminare/effettuare le prove su campioni realizzati con uno spessore dello strato di polvere pari a 60 μm , che per altro appaiono di minore interesse in base alle altre caratteristiche meccaniche). Su questi campioni è stato valutato l'influenza della rugosità superficiale sul comportamento a fatica.

I provini testati a fatica sono stati realizzati in tre job, dedicati in modo specifico alla realizzazione di questi campioni e quindi condotti successivamente ai Job 1 e 2 precedentemente descritti. Dal momento che ogni job presenta lievissime differenze rispetto agli altri in termini di difettosità presenti all'interno dei singoli pezzi, si è deciso di usare provini provenienti da più job per avere un risultato statistico più attendibile. Pertanto, ai fini di questo studio, sono stati mediati i risultati forniti da provini prodotti durante job differenti ed i risultati sono stati correlati esclusivamente con il grado di finitura superficiale.

I risultati della resistenza a fatica sono stati determinati tramite metodo dello stair case (Fig. 3.24 per i provini torniti e Fig. 3.25 per i provini grezzi). I valori ottenuti sono stati usati per costruire le curve di Wöhler e determinare l'esistenza di un limite di fatica. Sono state prodotte tre curve, corrispondenti ad un'affidabilità del 50% (R_{50}), un'affidabilità del 90% (R_{90}) e un'affidabilità e confidenza del 90% ($R_{90}C_{90}$) così come mostrano le Fig. 3.26 (per i provini lisci) e Fig. 3.27 (per i provini rugosi). La Fig. 3.28a mostra la superficie di frattura a fatica di un provino liscio e la Fig. 3.28b quella

di un provino grezzo. Per motivi di riservatezza industriale i valori numerici di ampiezza dello sforzo nei cicli di fatica sono stati normalizzati con riferimento al valore massimo di ampiezza utilizzato, che è posto pari a 100.

Level	Norm. stress [%]	SEQUENCE NUMBER OF SPECIMENS																				Numbers of tests		Ni	i	ixNi	i ²	i ² xNi
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	x	o					
																						0	0	0	0	0	0	
																							0	0	0	0	0	0
																							0	0	0	0	0	0
3	100				X																	1	0	0	3	0	9	0
2	96			O	X	X	X	X					X									4	1	1	2	2	4	4
1	92	X		O			O	O	X	O	X		O	X								3	4	4	1	4	1	4
0	88		O										O									0	2	2	0	0	0	0
																							0	0	0	0	0	0
																							0	0	0	0	0	0
																							0	0	0	0	0	0
N° of cycles x 10 ⁶	0,975	10,000	10,000	10,000	0,230	0,600	10,000	1,306	10,000	2,857	0,540	30,000	10,000	0,280	1,249							Σri = Σli =		N=	A=	B=	Ni=ri per Σri < Σli (caso1) Ni=li per Σri > Σli (caso2)	
																						8	7					
																							ri	li				

Fig. 3.24: stair case normalizzato dei provini lisci

Level	Norm. Stress [%]	SEQUENCE NUMBER OF SPECIMENS																				Numbers of tests		Ni	i	ixNi	i ²	i ² xNi	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	x	o						
																							0	0	0	0	0	0	
																								0	0	0	0	0	0
																								0	0	0	0	0	0
3	34,6	X	X												X							3	0	0	3	0	9	0	
2	32,7		O	X	X	X	X					X	O									4	2	2	2	4	4	8	
1	30,8				O	O	X		O	O		O										1	4	4	1	4	1	4	
0	28,8									O													0	1	1	0	0	0	0
																							0	0	0	0	0	0	0
																							0	0	0	0	0	0	0
N° of cycles x 10 ⁶	0,927	10,000	0,789	6,251	10,000	0,607	10,000	3,086	1,046	10,000	10,000	0,156	10,000	10,000	1,550							Σri = Σli =		N=	A=	B=	Ni=ri per Σri < Σli (caso1) Ni=li per Σri > Σli (caso2)		
																						8	7						
																							ri	li					

Fig. 3.25: stair case normalizzato dei provini grezzi

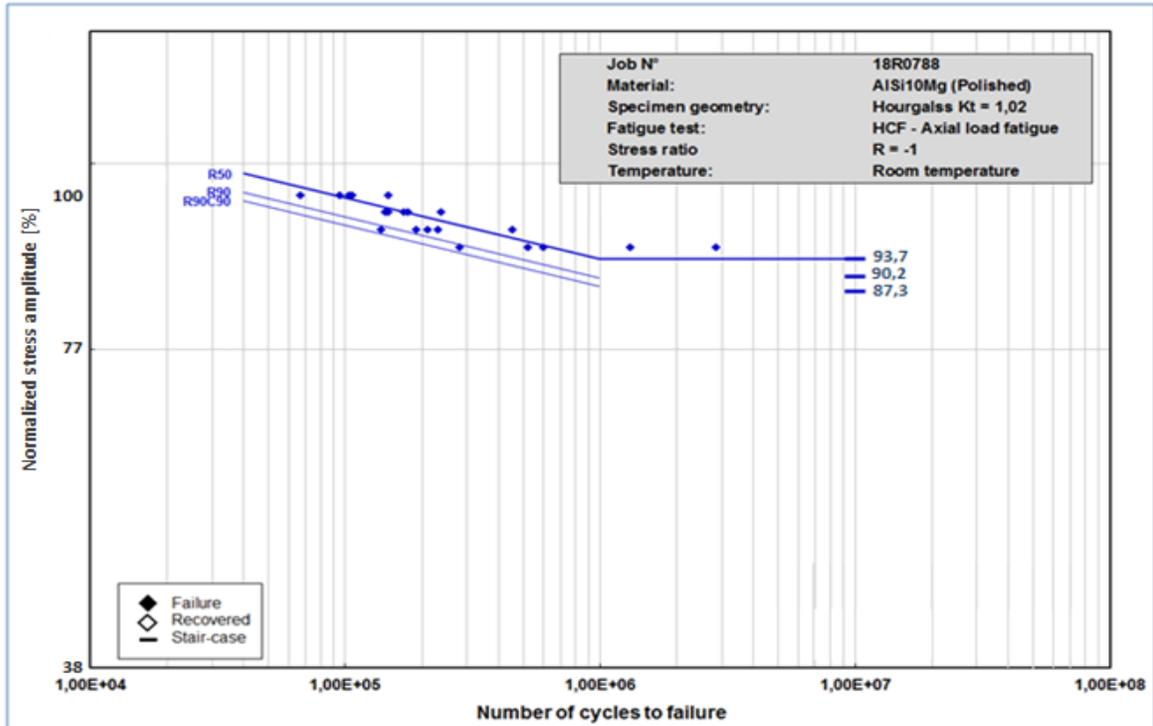


Fig. 3.26: curve di Wöhler normalizzate dei provini lisci

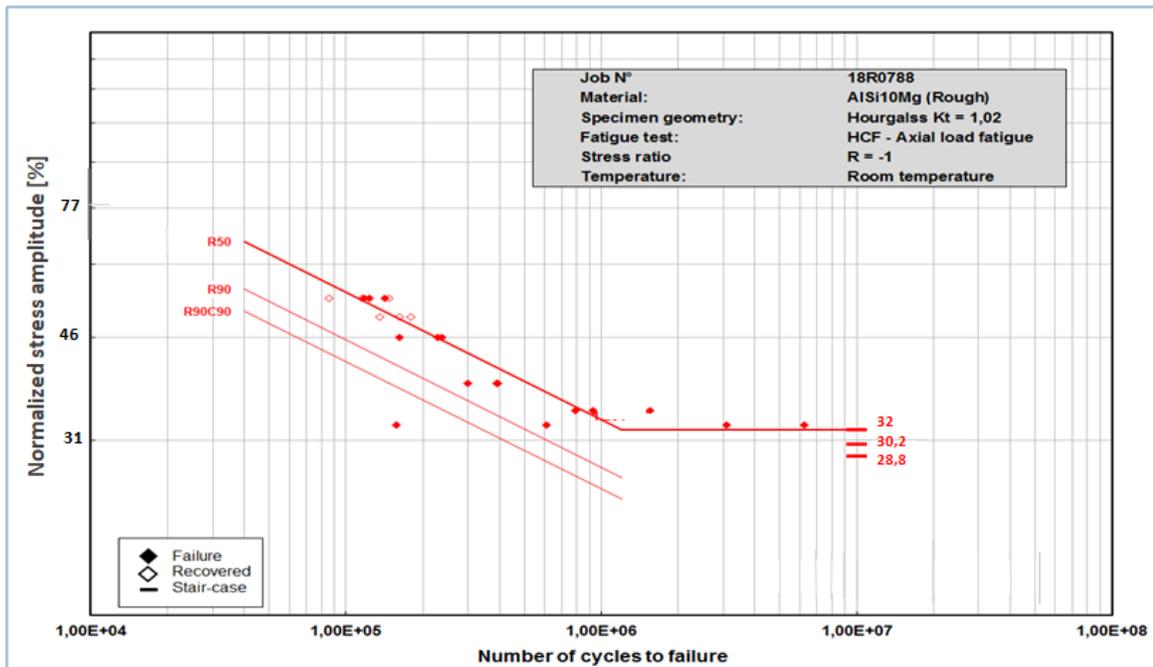


Fig. 3.27: curve di Wöhler normalizzate dei provini grezzi

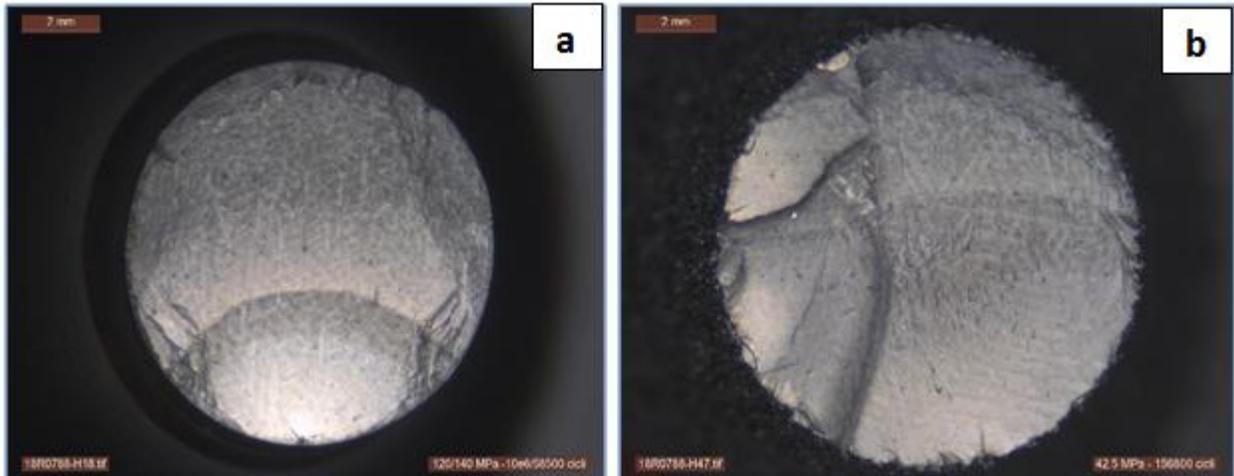


Fig. 3.28: superfici di frattura di a) un provino liscio e b) uno rugoso

Dalle curve di Wöhler si osserva che la rugosità superficiale, come previsto, facilita l'innescò delle cricche che portano alla rottura del provino: il limite di fatica dei provini grezzi è circa un terzo rispetto a quelli torniti.

3.3 CONCLUSIONI

In seguito alla caratterizzazione di due lotti di polvere della stessa lega forniti da EOS ed alle prove sperimentali condotte sui provini di AlSi10Mg realizzati tramite Selective Laser Melting è stato possibile giungere alle seguenti conclusioni:

- le caratteristiche delle polveri usate come materia prima sono estremamente importanti per ottenere un componente denso e privo di difetti. È emerso che le proprietà da tenere in maggiore considerazione sono la scorrevolezza, la densità di compattazione e la distribuzione granulometrica, perché incidono sulla capacità di stendere uno strato uniforme e compatto di polvere in fase di produzione. Il confronto tra i due lotti di polvere ha dimostrato che la EOS ha migliorato la distribuzione granulometrica e questo ha portato dei benefici in termini di scorrevolezza e capacità di compattazione della polvere. Scorrevolezza, densità di compattazione e distribuzione granulometrica possono essere valutate in modo rapido ed efficace tramite test di flowability, tap density e diffrazione laser. Quando si intende valutare la processabilità di lotti diversi di polvere (magari provenienti da più fornitori) queste analisi

dovrebbero essere eseguite per prime. Successivamente si dovrebbe valutare la presenza e la distribuzione di porosità interne ai singoli grani di polvere perché il gas intrappolato al loro interno può causare la formazione di porosità durante il processo SLM. La tecnica che permette l'analisi più esaustiva di queste porosità è la tomografia computerizzata. Un ulteriore elemento di cui bisogna tener conto è che il riutilizzo delle polveri per un numero eccessivo di volte può causare un deterioramento delle loro caratteristiche morfologiche, abbassandone la qualità. Infine, queste polveri risultano non aver bisogno di particolari accorgimenti per lo stoccaggio poiché non presentano sensibilità all'umidità.

- confrontando le curve sforzo-deformazione dei provini sottoposti a trazione è emerso che i campioni prodotti utilizzando uno spessore di layer di 30 μm invece che di 60 μm presentano migliori caratteristiche dal punto di vista della resistenza a rottura, resistenza allo snervamento e allungamento percentuale a rottura. Nel caso di campioni prodotti con layer di 30 μm la microstruttura è anche risultata più fine, con una maggiore estensione dei bordi di grano in corrispondenza dei quali si osserva segregazione di silicio, e minore porosità all'interno del provino. Questi risultati indicano che i parametri di processo sono impostati per ottenere i migliori risultati irraggiando un layer di polveri di 30 μm , mentre il processo dovrebbe essere ulteriormente ottimizzato per lavorare con layer di 60 μm . La gestione dei parametri di processo è senz'altro uno degli elementi a cui prestare maggior attenzione quando si producono componenti tramite additive manufacturing. In generale, però, è emerso che i provini prodotti tramite SLM hanno un comportamento a trazione migliore rispetto a quello mostrato dai componenti realizzati con processi di colata.

I valori del carico di rottura dei provini lisci con layer di 30 μm , sono superiori a quelli forniti dalla scheda tecnica della EOS per campioni analoghi. L'allungamento a rottura e il carico di snervamento invece si sono rivelati inferiori, in tutti i casi, a quelli dichiarati da EOS.

Lo spessore di layer non sembra influire particolarmente sulla durezza. In ogni caso i valori di durezza ottenuti sono maggiori di quelli dei prodotti realizzati con tecniche tradizionali.

- la rugosità superficiale esercita grande influenza sui provini di trazione, superiore a quella dello spessore di layer. Ciò è dovuto al fatto che una rugosità superficiale elevata comporta che la sezione resistente nominale sia superiore a quella effettiva. Inoltre la superficie esterna dei pezzi prodotti mediante SLM è

costituita da polvere non perfettamente fusa e scarsamente adesa al resto del provino, e che quindi fornisce un minor contributo alla resistenza a trazione. Pertanto la successiva lavorazione all'utensile migliora in modo significativo le proprietà meccaniche del provino. Anche per quanto riguarda il comportamento a fatica, come era prevedibile, la finitura superficiale gioca un ruolo fondamentale: i provini con superficie liscia presentano una resistenza a fatica circa tre volte maggiore di quelli rugosi.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Bausch; "Strumenti integrati per la produzione del futuro"; RMO - rivista di meccanica oggi; marzo 2018
- [2] Sheriff Adefemi Adekanye, Rasheedat Modupe Mahamood, Esther Titilayo Akinlabi, Moses Gbadebo Owolabi; "Additive Manufacturing: The Future Of Manufacturing"; MATERIALS AND TECHNOLOGY (2017)
- [3] M. Shellabear, O. Nyrhilä; "DMLS – development history and state of the art"
- [4] www.sciaky.com - additive-manufacturing - wire-am-vs-powder-am
- [5] L. Loeber, S. Biamino, U. Ackelid, S. Sabbadini, P. Epicoco, P. Fino, J. Eckert; "Comparison of selective laser and electron beam melted titanium aluminides"
- [6] O. Rigo, C. Engel; "État actuel des fabrications additives pour les applications métalliques" Atelier CNES – 18/19 Novembre 2013, Toulouse, France
- [7] Prashanth Konda Gokuldoss, Sri Kolla, Jürgen Eckert; "Additive Manufacturing Processes: Selective Laser Melting, Electron Beam Melting and Binder Jetting— Selection Guidelines"; Materials; 2017 Jun; 10(6): 672.
- [8] X. C. Wang, T. Laoui, J. Bonse, J. P. Kruth, B. Lauwers, L. Froyen; "Direct Selective Laser Sintering of Hard Metal Powders: Experimental Study and Simulation"; Advanced Manufacturing Technology; (2002) 19: 351–357
- [9] J.P. Kruth, P. Mercelis, L. Froyen, M. Rombouts; "Binding Mechanisms in Selective Laser Sintering and Selective Laser Melting "
- [10] E.O. Olakanmi, R.F. Cochrane, K.W. Dalgarno; "A review on selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of aluminium alloy powders: Processing, microstructure and properties"; Progress in Material Science 74 (2015) 401-477
- [11] Olaf Diegel, Terry Wohlers; "Costs and considerations when investing in a metal Additive Manufacturing system"; Metal AM - The Magazine For The Metal Additive Manufacturing Industry; vol. 3, n. 4; Winter 2017
- [12] D. Manfredi, F. Calignano, M. Krishnan, R. Canali, E. P. Ambrosio, S. Biamino, D. Ugues, M. Pavese, P. Fino; "Additive Manufacturing of Al Alloys and Aluminium Matrix Composites (AMCs)"
- [13] Nesma T. Aboulkhair, Nicola M. Everitt, Ian Ashcroft, Chris Tuck; "Reducing porosity in AlSi10Mg parts processed by selective laser melting"; Additive Manufacturing 1–4 (2014) 77–86

- [14] C. Y. Yap, C. K. Chua, Z. L. Dong, Z. H. Liu, D. Q. Zhang, L. E. Loh, S. L. Sing; "Review of selective laser melting: Materials and application"; APPLIED PHYSICS REVIEWS 2, 2015
- [15] Debbie Huck-Jones, Cathryn Langley; "Beyond particle size: Exploring the influence of particle shape on metal powder performance"; Metal AM - The Magazine For The Metal Additive Manufacturing Industry; vol. 3, n. 4; Winter 2017
- [16] David Whittaker; "POWDERMET2017: Developments in powder production methods for AM"; Metal AM - The Magazine For The Metal Additive Manufacturing Industry; vol. 3, n. 4; Winter 2017
- [17] "Metal powder production"; EPRI Center for Materials Production
- [18] "Powder Metal Technologies and Applications", Volume 7, ASM Handbook, 1998
- [19] J. Dawes, R. Bowerman, R. Trepleton; "Introduction to the Additive Manufacturing Powder Metallurgy Supply Chain"; Johnson Matthey Technol. Rev., 2015, 59, (3), 243
- [20] A. Popovich, V. Sufiiarov; "Metal Powder Additive Manufacturing"
- [21] Hegde Sathyapal, K. Narayan Prabhu; "Modification of eutectic silicon in Al-Si alloys"; Journal of materials science 43.; 9 (2008): 3009-3027
- [22] EOS GmbH; "EOS Aluminium AlSi10Mg - Material data sheet"
- [23] EOS GmbH Electro Optical Systems; "System Data Sheet EOS M 290"
- [24] www.andersonmaterials.com - Thermogravimetric Analysis
- [25] J. D. Boerckel, D. E. Mason, A. M. McDermott, E. Alsberg; "Microcomputed tomography: approaches and applications in bioengineering"; Stem Cell Res. Ther. 2014; 5(6): 144
- [26] K. Heim, F. Bernier, R. Pelletier, L. P. Lefebvre; "High resolution pore size analysis in metallic powders by X-ray tomography"; Case Studies in Nondestructive Testing and Evaluation; Volume 6, Part A, November 2016, Pages 45-52
- [27] J. A. Slotwinski, E. J. Garboczi, P. E. Stutzman, C. F. Ferraris, S. S. Watson, and M. A. Peltz; "Characterization of Metal Powders Used for Additive Manufacturing "; Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology; Volume 119; 2014

- [28] A. V. Girão, G. Caputo, M. C. Ferro; " Application of Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS)"; Comprehensive Analytical Chemistry, Chapter 6, June 2017
- [29] G. T. Dewing, F. R. Kellogg, B. R. Klotz, L. J. Kecskes; "A Preparation Technique for Microscopy Samples of Mechanically Alloyed Nickel-Coated Aluminum Powders "; U.S. Army Research Laboratory
- [30] N. Erdman, R. Campbell, S. Asahina; "Precise SEM Cross Section Polishing via Argon Beam Milling"
- [31] Andrei A. Bunaciu, Elena Gabriela Udri, Stioiu, Hassan Y. Aboul-Enein; "X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications"; Critical Reviews in Analytical Chemistry (2015) 45, 289–299
- [32] "Standard Test Methods for Flow Rate of Metal Powders Using the Hall Flowmeter Funnel"
- [33] "Standard Test Methods for Flow Rate of Metal Powders Using the Carney Funnel"
- [34] K. Miyoshi; "Surface characterization techniques: an overview"; NASA; 2002
- [35] "Brochure Leica DCM8"; Leica Microsystems
- [36] Normativa UNI-EN-1706-1
- [37] G. Timelli , S. Ferraro , F. Grosselle, F. Bonollo, F. Voltazza, L. Capra; "Caratterizzazione meccanica e microstrutturale di leghe di alluminio pressocolate"; La Metallurgia Italiana; n. 1; 2001
- [38] Raffmetal, Leghe di alluminio in colata continua