

POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica

Tesi di Laurea Magistrale

Selective laser melting
Ottimizzazione tecnologica dei parametri di
processo su materiali innovativi



Relatori

Prof. Luca Iuliano

Prof.ssa Flaviana Calignano

Prof. Diego Giovanni Manfredi

Candidato

Daniele Zizzari

A.A. 2019/2020

Ringraziamenti

I miei ringraziamenti vanno innanzitutto alla mia famiglia, che non manca mai di supportarmi in ogni momento. Ringrazio poi i miei amici di vecchia data e quelli nuovi conosciuti in questo percorso di studi, con i quali ho potuto avere occasioni di confronto e crescita personale. Ringrazio infine tutte le persone coinvolte nella stesura di questa tesi, che mi hanno guidato con professionalità e pazienza.

ABBREVIAZIONI

AM	Additive Manufacturing
AMF	Additive Manufacturing File format
CAD	Computer Aided Design
CDA	Copper Development Association
DoE	Design of Experiments
EBSD IPF	Electron Backscattered Diffraction Inverse Pole Figure
EBM	Electron Beam Melting
FA	Fabbricazione Additiva
FF	Freeform Fabrication
FGM	Functionally Graded Materials
FDM	Fused Deposition Modeling
GeRS-DeMo	Geologic Resources Supply-Demand Model
HIP	Hot Isostatic Pressing
IACS	International Annealed Copper Standard
LENS	Laser Engineered Net Shaping
LPBF	Laser Powder Bed Fusion
LM	Layer Manufacturing
MIT	Massachusetts Institute of Technology
MI	Material Ingress
RM	Rapid Manufacturing
RP	Rapid Prototyping
RT	Rapid Tooling
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy

SLM	Selective Laser Melting
SLS	Selective Laser Sintering
SFF	Solid Freeform Fabrication
	STereoLithography
STL	Standard Triangulation Language
	Standard Tessellation Language
TEM	Transmission Electron Microscopy
URR	Ultimately recoverable reserves
USGS	United States Geological Survey

INDICE

Ringraziamenti	3
ABBREVIAZIONI	5
INDICE	7
Indice delle figure	10
Indice delle tabelle	14
Introduzione	17
Struttura della tesi	18
1. Additive Manufacturing	19
1.1. Cenni storici sull'Additive Manufacturing.....	19
1.2. Recente diffusione sul mercato.....	21
1.3. Il generico ciclo produttivo per l'Additive Manufacturing	22
1.3.1. Concettualizzazione e realizzazione del file CAD	23
1.3.2. Conversione in STL/AMF.....	23
1.3.3. Trasferimento e manipolazione del file STL sulla macchina di AM.....	24
1.3.4. Settaggio della macchina.....	24
1.3.5. Realizzazione del job	25
1.3.6. Rimozione e pulizia delle parti.....	25
1.3.7. Finitura e post-processing	25
1.3.8. Utilizzo delle parti.....	25
1.4. Vantaggi e limitazioni dell'Additive Manufacturing	26
1.4.1. I vantaggi.....	26
<i>Riduzione delle tempistiche</i>	26
<i>Complessità "gratuita" e consolidamento delle parti</i>	26
<i>Personalizzazione di massa e riduzione dei costi per piccole produzioni</i>	28
<i>Semplificazione della logistica e produzione decentralizzata</i>	28
<i>Impatto ambientale ridotto</i>	29
<i>Ottimizzazione funzionale delle parti</i>	29
<i>Agilità della produzione</i>	30
<i>Possibile integrazione con altre tecnologie</i>	30
<i>Utilizzo di materiali avanzati, strutturati e funzionalmente graduati</i>	30
1.4.2. Le limitazioni	31
<i>Ridotti volumi di lavoro</i>	31
<i>Elevato tempo di produzione</i>	31

<i>Costo</i>	32
<i>Selezione ridotta dei materiali</i>	32
<i>Regolamentazione, autenticità e certificazione dei materiali</i>	33
<i>Necessità di lavorazioni di finitura</i>	33
<i>Scarsa diffusione delle conoscenze specifiche</i>	34
1.5. Panoramica delle tecniche di AM per metalli	34
1.5.1. Laser Engineered Net Shaping (LENS)	36
1.5.2. Electron Beam Melting (EBM)	36
2. Selective Laser Melting	39
2.1. Parametri di processo di SLM	41
2.1.1. Parametri laser.....	41
2.1.2. Parametri relativi alla strategia di scansione	42
2.1.3. Parametri relativi alla polvere	43
2.1.4. Parametri relativi alla temperatura	44
2.1.5. Interazione fra parametri	44
2.2. Interazione laser-polvere	45
2.3. Dinamica della pozza fusa.....	47
2.4. Difetti ulteriori in LPBF	48
2.5. Microstruttura e proprietà dei componenti prodotti in SLM	49
2.5.1. Cenni di metallurgia.....	49
2.5.2. Micro- e meso-struttura in SLM	52
2.5.3. Anisotropia e disomogeneità delle caratteristiche	55
2.6. Trattamento termico dei componenti realizzati in SLM.....	56
3. Bronzo	57
3.1. Il rame e le sue leghe	57
3.1.1. Cenni storici	57
3.1.2. Metallurgia del rame	57
3.1.3. Disponibilità e produzione globale di rame	58
3.1.4. Proprietà, classificazione ed utilizzi del rame e delle sue leghe	61
3.1.5. Effetto degli elementi in lega.....	64
<i>Zinco</i>	64
<i>Stagno</i>	66
<i>Alluminio</i>	66
<i>Silicio</i>	67
<i>Berillio</i>	67

<i>Nichel</i>	68
<i>Manganese</i>	69
3.2. Bronzi	70
3.2.1. Leghe Cu-Sn per SLM	73
3.2.2. Altre leghe e compositi a base di rame per SLM.....	81
3.3 Bronzo C90700.....	83
4. Metodologie e procedure sperimentali	85
4.1. Realizzazione dei campioni	85
4.2. Misurazione della rugosità superficiale dei campioni	86
4.3. Lucidatura dei campioni	89
4.4. Misurazione della densità tramite metodo di Archimede.....	89
4.5. Calcolo della densità relativa tramite metodo ottico	90
4.6. Formulazione del DoE tramite metodo di Taguchi	92
4.6.1. Piani fattoriali e metodo di Taguchi.....	92
4.6.2. Formulazione del DoE	93
5. Risultati	95
5.1. Analisi dell'effetto dei parametri sulla rugosità R_a	95
5.2. Analisi dell'effetto dei parametri sulla rugosità R_z	98
5.3. Analisi dell'effetto dei parametri sulla densità apparente	101
5.4. Misurazioni tramite microscopio ottico.....	103
Conclusioni.....	105
Bibliografia	107

Indice delle figure

Figura 1: Apparato per Stereolitografia ideato da Hull, fondatore di 3D Systems [3]	20
Figura 2: Proiezioni di mercato per il settore dell'Additive Manufacturing [4].....	21
Figura 3: Suddivisione del mercato dell'Additive manufacturing [4].....	22
Figura 4: Gli otto passaggi chiave del ciclo produttivo di AM.....	23
Figura 5: "Complexity for free" in Additive Manufacturing	27
Figura 6: Iniettore per turbofan GE Additive [15]	28
Figura 7: Componenti originali e realizzati in AM dopo ottimizzazione: a) alloggiamento per valvola di sicurezza aerospaziale, progettato per fabbricazione convenzionale; b) alloggiamento per valvola di sicurezza ottimizzato e realizzato in AM (riduzione del peso dell'80%); c) componente di fissaggio di un velivolo, prodotto in modo convenzionale; d) componente di fissaggio di un velivolo, prodotto in AM dopo ottimizzazione [10].....	29
Figura 8: Canali di raffreddamento tradizionale e conformale [16].....	30
Figura 9: Il sistema dell'Università del Maine per "stampa 3d" a base polimerica e barca realizzata con esso [17].	32
Figura 10: Classificazione delle tecnologie di AM secondo ASTM F42 [19].....	35
Figura 11: Schematizzazione del processo di Laser Engineered Net Shaping [3].....	36
Figura 12: Schema della tecnologia EBM [21].....	38
Figura 13: Schematizzazione dell'attrezzatura e del processo di SLM [22].....	40
Figura 14: Parametri del processo LPBF	41
Figura 15: Le diverse modalità di sovrapposizione tra le tracce di fusione: (a) sovrapposizione intra-layer, tra tracce adiacenti nello stesso layer; (b) sovrapposizione inter-layer, tra tracce di layer differenti; (c) sovrapposizione mista, data da una compresenza delle modalità precedenti [23].	42
Figura 16: Alcuni possibili differenti pattern di scansione in SLM [24].	43
Figura 17: (a) mappa di processo per LPBF su un acciaio; (b) tracce di fusione relative alla mappa in processo	45
Figura 18: Denudazione della polvere in LPBF [28].	46
Figura 19: Immagine composita del flusso di gas surriscaldato generato dall'interazione laser-polvere, per polveri di acciaio inossidabile 316L, con una potenza laser di 100W e velocità di scansione di 0,5 m/s in direzione dell'osservatore [29].	46
Figura 20: Immagini ottenute tramite microtomografia con luce di sincrotrone (SR μ T): (a) ricostruzione 3D della distribuzione dei vuoti; (b) una serie di sezioni trasversali ottenute lungo la direzione di scansione [30].....	47
Figura 21: Modello delle instabilità nella pozza fusa per livelli di complessità crescente: (a) effetto di una tensione superficiale costante; (b) effetto Marangoni; (c) effetto dell'azione	

congiunta della convezione Marangoni e del contraccolpo dovuto all'evaporazione del metallo	48
Figura 22: Schematizzazione del processo di nucleazione ed accrescimento [35]	49
Figura 23: Struttura dendritica [35].....	50
Figura 24: Influenza del gradiente termico G e della velocità di accrescimento R sulla microstruttura [34].....	51
Figura 25: Crescita cristallina competitiva in un campione realizzato tramite DED-L con lega Al-11.28Si depositata su un substrato di Al 7475	53
Figura 26: Morfologia e microstruttura in una sezione trasversale di una traccia singola di fusione realizzata tramite SLM. Il bordo della pozza fusa è delimitato dalla linea formata dai pallini di colore nero[37].....	53
Figura 27: Meccanismo di formazione di grani colonnari con crescita epitassiale, su una lega di bronzo Cu-15Sn in SLM: (a) crescita delle dendriti nella prima traccia ; (b) formazione di strutture cellulari nella zona di rifusione tra tracce adiacenti nello stesso layer; (c) crescita epitassiale delle dendriti tra pozze fuse di layer successivi.	54
Figura 28: Allineamento preferenziale dei grani in direzione di costruzione $\langle 0 0 1 \rangle$ per diverse classi di materiali: (a) acciai al silicio (6,9% Si), (b) Inconel 718, (c) Ti-6Al-4V [34].....	54
Figura 29: Direzione di crescita dei grani per velocità di scansione differenti: (a) e (b), crescita quasi verticale per pozze fuse appiattite e poco profonde; (b) orientamento inclinato dei grani per pozze profonde e ovoidali, in cui I, II e III indicano lo spostamento della pozza fusa in tre successivi istanti di tempo [34].	55
Figura 30: Andamento della produzione di rame a partire dal 1900 [43]	59
Figura 31: Andamento della produzione globale del rame suddivisa per stato (a sinistra della linea verticale, serie storica; a destra, produzione prevista dal modello GeRS-DeMo)[47]....	60
Figura 32: Diagramma di stato Cu-Zn [52].....	65
Figura 33: Influenza dello zinco sulle leghe Cu-Zn: a) proprietà meccaniche; b) proprietà fisiche [41]	65
Figura 34: Influenza del tenore di alluminio su: a) resistenza a trazione di leghe Cu-Al per diversi stati di fornitura; b) sulle caratteristiche meccaniche di tondi laminati [41].....	66
Figura 35: Regione del diagramma di stato Cu-Al adiacente alla verticale del rame [35]	66
Figura 36: Regione del diagramma di stato Cu-Be adiacente alla verticale del rame [35].....	67
Figura 37: Caratteristiche meccaniche delle leghe rame-berillio [41]	68
Figura 38: Diagramma di stato Cu-Ni [52].	69
Figura 39: Diagramma di stato Cu-Mn [52].....	69
Figura 40: Diagramma di stato Cu-Sn [52].....	70
Figura 41: Porzione del diagramma Cu-Sn con modifica proposta da Fürtauer et al. [53]	71
Figura 42: Influenza del tenore di stagno su: a) le caratteristiche meccaniche allo stato ricotto; b) il peso specifico; c) la conduttività elettrica e termica [41]	72

Figura 43: Immagini SEM riportanti la morfologia superficiale della lega Cu-4Sn con densità relativa del 93,68%: a) a basso ingrandimento; b) ad alto ingrandimento [55]	74
Figura 44: Prove di trazione per campioni realizzati in SLM con lega Cu-4,3Sn [56].....	74
Figura 45: Micrografia al microscopio ottico della lega in un piano parallelo alla direzione di costruzione per la lega Cu-4,3Sn su cui è stato effettuato un attacco chimico con reagente di Klemm I [56].....	75
Figura 46: Microstruttura per la lega Cu-10Sn ottenuta tramite SLM (a-c) e tramite colata (d); in bianco la fase eutettoide $\alpha+\delta$, in nero le dendriti di fase α [57].....	76
Figura 47: Curve per i test di trazione per i campioni di lega Cu-10Sn realizzati tramite SLM (nero) e tramite colata (rosso). L'immagine inclusa nel riquadro riporta un'elica realizzata tramite SLM in Cu-10Sn [57].	76
Figura 48: Immagine SEM della distribuzione degli elementi di lega per Cu-10Sn, corrispondente ad una densità di energia laser di 220 J/mm ³ [58]	78
Figura 49: Struttura lattice: (a) cella singola; (b) modello completo; (c) immagine SEM, ingrandimento 100x; (d) SEM 3x [59].....	78
Figura 50: Mappa EBSD IPF per aree differenti della struttura lattice ottenuta con lega Cu-10Sn [59]	79
Figura 51: Immagini SEM della microstruttura per i campioni SLM in lega Cu-15Sn: (a-d) as-built; (e,f) a seguito di ricottura a 600 °C per 4h [60].....	80
Figura 52: Print Sharp 250 [74].....	85
Figura 53: Campioni in bronzo realizzati su piattaforma in acciaio, dopo la rimozione della polvere non processata	86
Figura 54: Geometria dei campioni; le diverse facce sono indicate con le lettere da A ad E. La lettera N è stata sostituita in ogni campione da un numero che ne permetteva l'identificazione. Le linee rosse e blu indicano le diverse misurazioni di rugosità effettuate su ogni campione.	87
Figura 55: Modalità di interazione up/in/down skin [75]	87
Figura 56: Modalità di rilievo della rugosità: (a) determinazione del profilo reale tramite intersezione del piano di rilievo con la superficie reale; (b) profilo rilevato con riportate alcune grandezze caratteristiche [76].....	88
Figura 57: Rugosimetro portatile RTP80: (a) apparecchiatura di misurazione; (b) unità di controllo	88
Figura 58: Lucidatrice metallografica Presi Minitex 250 SP1	89
Figura 59: Bilancia digitale per la determinazione della densità tramite metodo di Archimede: (A) campione da pesare; (B) piatto sul quale viene effettuata la misura del peso in aria; (C) beaker contenente acqua demineralizzata; (D) cestello per la misura del peso in acqua.....	90
Figura 60: Microscopio ottico metallografico invertito	91
Figura 61: Immagini ottenute al microscopio ottico: (a) prima dell'operazione di soglia; (b) dopo l'operazione di soglia	91
Figura 62: Grafico degli effetti principali per il rapporto S/N di Ra.....	97

Figura 63: Grafico degli effetti principali per le medie di Ra.....	97
Figura 64: Grafico degli effetti principali per il rapporto S/N di Rz.....	100
Figura 65: Grafico degli effetti principali per le medie di Rz.....	100
Figura 66: Grafico degli effetti principali del rapporto S/N per la densità apparente.....	102
Figura 67: Grafico degli effetti principali per le medie della densità apparente.....	102
Figura 68: Micrografie ottenute con il microscopio ottico dai campioni realizzati tramite LPBF con bronzo C90700:(a) ingrandimento 50x; (b) ingrandimento 100x	104

Indice delle tabelle

Tabella 1: Tecnologie di AM per metalli [20]	35
Tabella 2: Alcune proprietà per due tipi di rame commercialmente puro [41].....	62
Tabella 3: Classificazione delle leghe di rame secondo la CDA [50].....	63
Tabella 4: Le sei famiglie principali di leghe di rame [50].....	64
Tabella 5: Proprietà meccaniche per campioni prodotti tramite SLM con Cu-4,3Sn per varie condizioni di trattamento termico	75
Tabella 6: Proprietà meccaniche della lega Cu-10Sn prodotta per SLM con differenti densità di energia laser [58].....	77
Tabella 7: Caratteristiche meccaniche per il provino in lega standard QSn15-1-1 e i provini realizzati in SLM con lega Cu-15Sn per differenti condizioni di trattamento termico [60] ...	80
Tabella 8: Proprietà del bronzo C90700 [50].....	84
Tabella 9: Caratteristiche di interesse della macchina Print Sharp 250 [74]	85
Tabella 10: Parametri di misurazione utilizzati per la determinazione della rugosità	89
Tabella 11: Valori utilizzati per i parametri di processo	93
Tabella 12: Piano sperimentale utilizzato per l'ottimizzazione dei parametri di processo di LPBF su bronzo C90700.....	94
Tabella 13: Valori delle risposte e dei rapporti segnale rumore in funzione dei parametri di processo.....	95
Tabella 14: Analisi della varianza per i rapporti S/N relativi a Ra	95
Tabella 15: Analisi della varianza per le i valori medi di Ra.....	96
Tabella 16: Valori medi del rapporto S/N per Ra e ampiezza della risposta per i differenti livelli dei parametri (smaller-is-better).....	96
Tabella 17: Valori medi di Ra e ampiezza della risposta per i differenti livelli dei parametri (smaller-is-better).....	96
Tabella 18: Valori dei parametri individuati tramite metodo di Taguchi e stima della rugosità Ra e del relativo valore di S/N	98
Tabella 19: Analisi della varianza per i rapporti S/N relativi a Rz	98
Tabella 20: Analisi della varianza per le medie relative a Rz.....	98
Tabella 21: Valori medi del rapporto S/N per Rz e ampiezza della risposta per i differenti livelli dei parametri (smaller-is-better).....	99
Tabella 22: Valori medi di Rz e ampiezza della risposta per i differenti livelli dei parametri (smaller-is-better).....	99
Tabella 23: Valori dei parametri individuati tramite metodo di Taguchi e stima della rugosità Rz e del relativo valore di S/N	99
Tabella 24: Condizioni di rugosità e rapporti Rz/Ra tipici di diverse lavorazioni [81].....	101

Tabella 25: Analisi della varianza per i rapporti S/N relativi alla densità apparente.....	101
Tabella 26: Analisi della varianza per le medie relative alla densità apparente.....	101
Tabella 27: Valori medi del rapporto S/N per la densità apparente e ampiezza della risposta per i differenti livelli dei parametri (larger-is-better).....	102
Tabella 28: Valori medi di densità apparente e ampiezza della risposta per i differenti livelli dei parametri (larger-is-better)	102
Tabella 29: Valori dei parametri individuati tramite metodo di Taguchi e stima della densità apparente e del relativo valore di S/N	103
Tabella 30: Valori della densità relativa misurati tramite metodo ottico	103

Introduzione

Nel mondo è in atto una rivoluzione: si tratta di fatto della quarta rivoluzione industriale, e sta modificando i paradigmi che hanno definito i metodi produttivi ed il pensiero economico tramite una successione di innovazioni tecnologiche. Le tecnologie abilitanti che permetteranno l'adempersi di tale rivoluzione (che in Italia chiamiamo Industria 4.0) sono diverse e diventano ogni giorno di più parte integrante della nostra vita, che ce ne accorgiamo o meno: Cloud Computing, analisi dei Big Data, Cybersecurity, Blockchain, Internet of Things, ed in ambito produttivo, Robotica avanzata e *Fabbricazione Additiva* o *Additive Manufacturing (AM)*. Sia gli stati che le aziende private stanno investendo ingenti somme nel finanziamento di queste tecnologie, consapevoli che chi rimarrà indietro sarà costretto a fare i conti con la perdita di posti di lavoro e di introiti futuri. Il settore dell' *Additive Manufacturing*, seppure non totalmente nuovo, è uno di quelli che sta vivendo attualmente un vero e proprio boom: il giro d'affari è attualmente stimato in un intervallo che va dai 9,9 ai 15 miliardi di dollari, con una crescita annua del 24% (Fonte: 3D Hubs). Il motivo di tale crescita è dovuto alle possibili applicazioni e ai vantaggi che possiede e che trovano uno sfogo naturale in particolare nei settori produttivi ad alto valore tecnologico, come quello *aerospace* ed *automotive*: riduzione delle tempistiche dall'ideazione alla commercializzazione, ottimizzazione delle funzioni, personalizzazione di massa, semplificazione della logistica e produzione distribuita, riduzione di peso e degli sprechi di materiale e possibilità di processare materiali avanzati.

Le tecnologie di AM sono ormai numerose, e prevedono l'utilizzo di materiali polimerici, ceramici e metallici. Le tecnologie additive per metallo principalmente utilizzate prevedono l'utilizzo di polveri, disposte a formare un letto oppure erogate da una testa di deposizione, e successivamente fuse da sorgenti di calore costituite da laser o fasci elettronici. La tecnologia *Selective Laser Melting (SLM)* o *Laser Powder Bed Fusion (LPBF)* utilizza un fascio laser per fondere selettivamente polveri metalliche depositate da un *recoater* (ossia una racla oppure un rullo) su una piattaforma che può muoversi in senso verticale, in una camera di processo in cui è contenuto un gas inerte, solitamente Argon o Azoto. Il movimento della piattaforma e la ciclica deposizione e fusione selettiva della polvere in strati o *layer* successivi permette la realizzazione di componenti di elevata complessità.

Le classi di materiali maggiormente utilizzate in SLM sono quelle ad elevato valore intrinseco: acciai inossidabili e Maraging, superleghe di nichel, leghe di titanio e recentemente anche leghe di alluminio. Una classe di materiali non sufficientemente studiata, ma che presenta un elevato interesse industriale grazie alle caratteristiche di elevate conduttività termiche ed elettriche, di buona resistenza alla corrosione, ed altre ancora, è quella delle leghe di rame. Il rame, date le proprietà, è un materiale "strategico" in quanto difficilmente sostituibile; alcuni ricercatori, basandosi sulle stime delle riserve globali di rame e sulla richiesta, hanno tuttavia ipotizzato che il picco di produzione di rame avverrà già entro il decennio 2030-2040. Per questo motivo è importante ridurre al minimo gli sprechi: l'*Additive Manufacturing* è una delle tecnologie che lo permette. Delle leghe di rame comunemente utilizzate, quelle di bronzo sono tra quelle più antiche, e tuttavia ancora molto utilizzate. L'aggiunta in lega con il rame di elementi come lo stagno o l'alluminio, pagando un prezzo ridotto sulle caratteristiche di conduttività e resistenza alla corrosione, permette infatti un aumento significativo delle caratteristiche meccaniche. Per questi motivi, ai fini di questa tesi, si è deciso di studiare una lega di bronzo, in particolare la lega C90700, con composizione 89Cu-11Sn.

Lo studio svolto è stato indirizzato in particolare all'ottimizzazione dei valori di rugosità superficiale e di densità apparente, grandezza che indica la corretta fusione del materiale senza la presenza di porosità interne dannose, variando alcuni parametri di processo (velocità di scansione, potenza laser, distanza di *hatching*) e mantenendone altri costanti.

Struttura della tesi

Il primo capitolo è stato dedicato alla presentazione delle tecnologie di AM, introducendole con una *breve storia dell'Additive Manufacturing*; si è parlato successivamente della loro diffusione sul mercato, del generico ciclo produttivo, dei suoi vantaggi e delle limitazioni. Infine, è stata fornita una panoramica delle tecnologie additive, con particolare attenzione a quelle per metallo.

Nel secondo capitolo, si è analizzato in dettaglio la tecnologia SLM, schematizzandone il funzionamento ed elencandone i numerosi parametri di processo. Basandosi sulla letteratura, sono quindi stati descritti alcuni fenomeni che si possono verificare durante il processo ed i difetti che provocano. Sono state infine indicate le caratteristiche micro- e meso-strutturali che caratterizzano i componenti realizzati tramite SLM.

Nel terzo capitolo, è stato analizzato lo stato dell'arte riguardante le leghe di rame, analizzandone i vari tipi e scendendo successivamente più nel dettaglio con i bronzi, fino al caso particolare dei bronzi applicati al SLM.

Nel quarto capitolo sono stati descritti gli strumenti ed i metodi utilizzati, come anche la procedura utilizzata per la stesura di un piano sperimentale fattoriale frazionario, basato sulle matrici ortogonali di Taguchi.

Nel quinto ed ultimo capitolo sono stati presentati i risultati sperimentali e sono stati analizzati tramite i metodi di "progettazione robusta" di Taguchi, ovvero con l'analisi delle medie, del rapporto segnale/rumore e con l'analisi della varianza. Questo ha permesso di individuare, nell'intervallo di valori dei parametri selezionati, il set di valori che ottimizzava i valori di rugosità superficiale e densità apparente. Quando possibile, è stata effettuata un'analisi della regressione lineare per individuare un modello con cui stimare i valori delle risposte a partire dai parametri studiati. Infine, è stata verificata l'effettiva densificazione dei campioni effettuando un'analisi al microscopio ottico delle sezioni dei campioni.

1. Additive Manufacturing

Le metodologie di fabbricazione di parti possono essere ricondotte a tre categorie principali:

- Fabbricazione tramite processi di formatura: tramite l'applicazione di pressioni ad un grezzo, viene raggiunta la forma finale. Esempi tipici sono: forgiatura, imbutitura, colata, stampaggio a iniezione, sinterizzazione termomeccanica.
- Fabbricazione sottrattiva: la forma finale viene realizzata tramite rimozione selettiva di materiale. In questa categoria rientrano le operazioni di: tornitura, fresatura, foratura.
- Fabbricazione additiva: la forma desiderata viene realizzata tramite la successiva aggiunta di materiale.

In particolare, lo standard ISO 52900 del 2015, riprendendo quello ASTM F2792, definisce la fabbricazione additiva (FA) o *Additive Manufacturing (AM)*:

“il processo di giunzione di materiale per realizzare parti dai dati di un modello tridimensionale, solitamente strato dopo strato, diversamente dai processi di fabbricazione sottrattiva e di formatura” [1].

Occorre tuttavia specificare che raramente la forma finale di un componente o parte viene raggiunta con una sola categoria di lavorazioni; solitamente per ottenere le caratteristiche meccaniche ed estetiche desiderate è necessario una combinazione di due tipologie di lavorazione. Quando due diverse tipologie di lavorazione vengono effettuate sulla stessa macchina, si parla di *fabbricazione ibrida*.

1.1. Cenni storici sull'Additive Manufacturing

I primi esperimenti con lo scopo di realizzare oggetti solidi tramite l'utilizzo di laser duali su fotopolimeri possono essere ricondotti agli anni 1960, presso il *Battelle Memorial Institute*, e nel 1967 alla registrazione di un brevetto intitolato *Method of Producing a 3D Figure by Holography* (Metodo per la produzione di figure tridimensionali tramite olografia) da parte del danese Wyn K. Swainson, utilizzando un approccio simile; a tale brevetto non è tuttavia seguita una commercializzazione. Importanti sviluppi successivi per l'Additive Manufacturing nel campo dei fotopolimeri non si sono avuti che dopo il 1980, con la pubblicazione da parte di Hideo Kodama del *Nagoya Municipal Industrial Research Institute* (Giappone) di un metodo per la realizzazione di modelli tridimensionali utilizzando luce ultravioletta con maschere in pellicola fotografica per l'esposizione selettiva delle sezioni trasversali del modello. Secondo alcune fonti lo stesso Kodama avrebbe iniziato la procedura di registrazione, poi interrotta per motivi economici, di un brevetto in Giappone per la fotopolimerizzazione tramite laser singolo [2]. Nel 1984, in Francia (da parte di Andre et al.) e Giappone (Marutani) vi è stata poi la contemporanea registrazione di brevetti riguardanti la fabbricazione di oggetti tridimensionali tramite l'aggiunta di materiale strato per strato. Quello che tuttavia è considerato un punto di svolta nella concettualizzazione del processo di Stereolitografia è avvenuto con l'approvazione nel Marzo 1986 negli Stati Uniti del brevetto intitolato *Apparatus for Production of Three-Dimensional Objects by Stereolithography* di Charles Hull. Questo brevetto ha portato alla successiva fondazione da parte di Hull e Raymond Freed di 3D Systems, la prima compagnia a commercializzare un apparato per Stereolitografia (vedi Figura 1) [2][3].

1.1. Cenni storici sull'Additive Manufacturing



Figura 1: Apparato per Stereolitografia ideato da Hull, fondatore di 3D Systems [3]

Nuovi brevetti seguirono nel 1986, con la fondazione di nuove compagnie, una delle quali, DTM con il processo commerciale di *Selective Laser Sintering* (SLS) è stata assorbita da 3D Systems nel 2001; altre due, Helisys e Cubital, rispettivamente con i processi di *Laminated Object Manufacture* (LOM) e *Solid Ground Curing* (SGC), non risultano più essere sul mercato da molti anni. Nel 1989, Scott Crump ha poi brevettato il processo di *Fused Deposition Modeling* (FDM), con la nascita della compagnia Stratasys. Nello stesso anno un gruppo facente parte del *Massachusetts Institute of Technology* (MIT) ha brevettato il processo di 3D Printing (3DP), concesso poi in licenza a diverse compagnie [3]. Nel primo periodo dello stesso anno Hans J. Langer ed alcuni associati ha fondato Electro Optical Systems (EOS), progettando e realizzando sistemi per Stereolitografia con BMW come cliente principale, ed allargando successivamente il suo mercato ad altri clienti europei ed in Giappone. In seguito ad alcune dispute con 3D Systems, EOS ha poi terminato la produzione di sistemi per Stereolitografia continuando a produrre sistemi a letto di polvere [2][3]. Gli anni tra il 1990 ed il 2000 hanno visto la nascita di ulteriori tecnologie additive, come quella *inkjet* della compagnia Objet in cui si ha la deposizione di goccioline di fotopolimero su un substrato di polveri, e la contestuale diffusione di numerosi termini indicanti differenti tecnologie additive, spesso legati a specifici brevetti, come *Automated Fabrication* (Autofab), *Material Ingress* (MI), *Freeform Fabrication* (FF) o *Solid Freeform Fabrication* (SFF), *Layer Manufacturing* (LM), *Rapid Tooling* (RT), *Rapid Manufacturing* (RM) e *Rapid Prototyping* (RP), con l'utilizzo più diffuso dell'ultimo, *prototipazione rapida*, dato l'utilizzo principale che veniva fatto di tali tecnologie, ovvero la produzione di prototipi delle parti finali [3]. Nel 1994 la compagnia EOS ha commercializzato le prime macchine basate su sinterizzazione laser denominate EOSINT, in particolare la P350 per polimeri e poco dopo il prototipo M160 per metalli [2]. Le prime applicazioni commerciali con i metalli si hanno nel 1997 con AeroMet (una sussidiaria di MTS Systems) ed il processo di *laser additive manufacturing* (LAM) chiamato anche *laser forming* (Lasform), che utilizzava laser e polveri di leghe di titanio per la produzione di componenti aerospaziali, fino alla chiusura dell'azienda nel 2005. Nel 1998 si ha invece la commercializzazione da parte di Optomec di sistemi per *laser-engineered net shaping* (LENS), tecnologia sviluppata presso i *Sandia National Labs* negli Stati Uniti[2].

Una spinta al settore nei primi anni 2010 è stata data, oltre che dall'avanzamento della tecnologia informatica, dalla scadenza di brevetti, come quello FDM, a cui è seguita un'esplosione di fornitori di materiali e sistemi, ed ulteriori brevetti sono correntemente in scadenza, per cui è prevedibile un'ulteriore espansione di tecnologie, materiali e processi nel settore [3].

1.2. Recente diffusione sul mercato

Il report di 3D Hubs pubblicato nel primo quarto 2020, ha indicato un valore del segmento di mercato relativo all'industria dell'AM stimato da diversi analisti in un intervallo compreso tra i 9,9 e 15 miliardi di dollari, con una crescita annuale approssimativa del 25% dal 2014. Queste stime comprendono i ricavi dalle vendite di sistemi di AM, software, materiali e servizi, escludendo gli investimenti aziendali interni [4].

Le stime più recenti valutano una crescita del 24% nei prossimi cinque anni, fino a raggiungere i 35 miliardi di dollari nel 2024 e raddoppiando il valore di tale mercato all'incirca ogni tre anni, con una variabilità stimata tra il 20% ed il 28% a seconda dei fattori esterni. Tali stime sono riassunte in Figura 2.

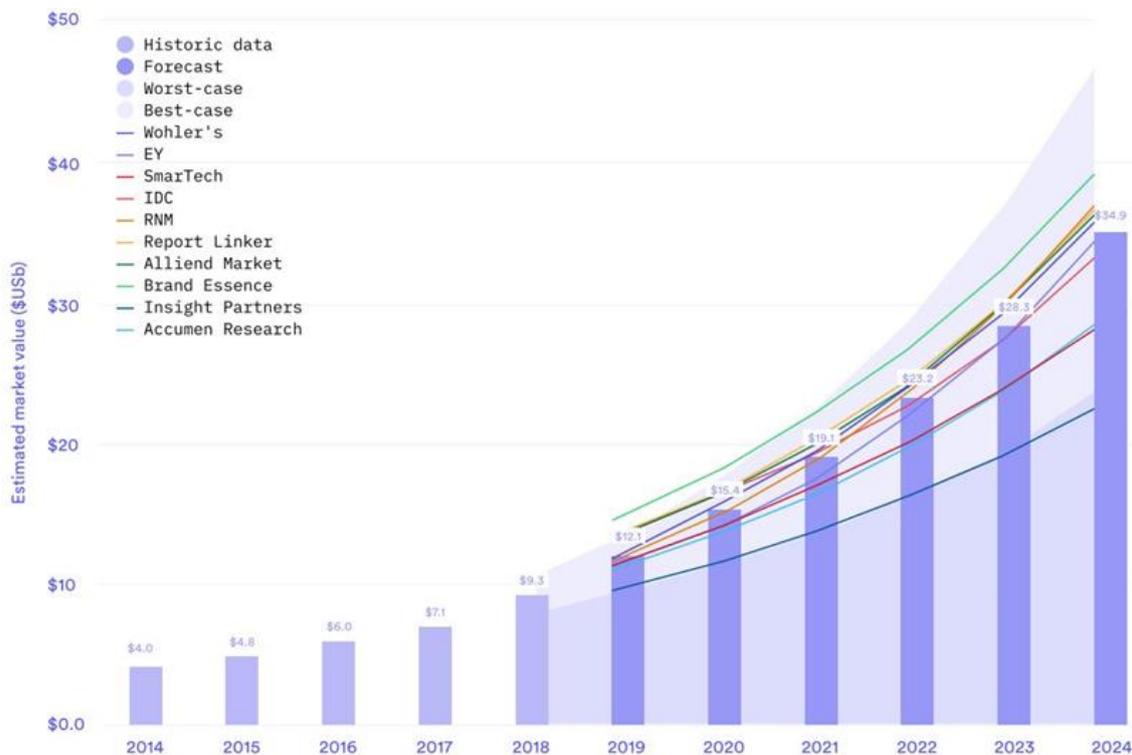


Figura 2: Proiezioni di mercato per il settore dell'Additive Manufacturing [4].

Uno studio di settore pubblicato da EY e citato nel report di 3D Hubs, ha anche mostrato come nel 2019 su un campione di 900 aziende industriali (non necessariamente operanti nel campo del *3D printing*), il 65% abbiano utilizzato tecnologie additive ed il 18% ne stiano valutando le applicazioni (rispetto al 24% ed il 12% ottenuti nel 2016). Un altro report compilato da Ultimaker riporterebbe invece che su oltre 2500 aziende intervistate, il 67% sarebbe a conoscenza dei termini di *3D printing* o Additive Manufacturing, ma solo il 35% la utilizzerebbe, tuttavia con una considerevole crescita rispetto al 10% del 2014 [4].

Lo studio di EY riporterebbe anche che il 18% delle aziende intervistate utilizzerebbe già l'Additive Manufacturing per la produzione in serie. Nello studio di EY è stata anche

1.3. Il generico ciclo produttivo per l'Additive Manufacturing

individuato come è suddiviso il mercato tra produttori di sistemi per AM, fornitori di materiali, servizi, software (vedi Figura 3). Si può notare come la frazione maggiore del mercato sia attualmente occupata dai produttori di sistemi per AM, seguiti a poca distanza dai fornitori di servizi. Lo studio di 3D Hubs riporta come di questo 34%, almeno il 34-45% possa essere attribuito ad *online manufacturing*, ovvero a piattaforme online in cui il processo di approvvigionamento è automatico, al contrario della manifattura *offline* in cui questi processi sono eseguiti manualmente [4].

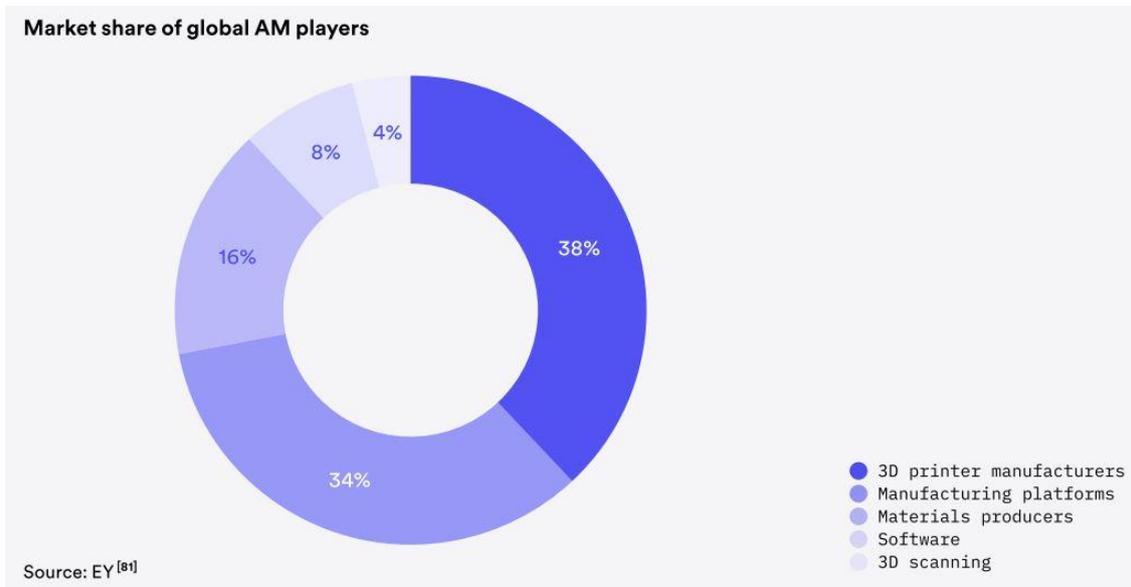


Figura 3: Suddivisione del mercato dell'Additive manufacturing [4].

1.3. Il generico ciclo produttivo per l'Additive Manufacturing

La produzione di parti realizzate tramite Additive Manufacturing segue un ciclo che è comune per molte delle specifiche tecnologie attualmente adoperate nel settore; differenti macchine permettono una più facile o più dettagliata gestione delle varie fasi, ma in genere la produzione a partire dal file CAD avviene con l'aggiunta di materiale strato per strato utilizzando sezioni trasversali di spessore più o meno ridotto a seconda della tecnologia utilizzata. La suddivisione di tale ciclo in passaggi elementari può essere differente in base al punto di vista di chi opera nel campo; un progettista vedrà un maggior numero di passaggi negli stadi di progettazione, mentre un modellista meccanico negli stadi di finitura e *post-processing*.

Gibson et al. [3] hanno definito una sequenza produttiva generica costituita da otto passaggi chiave (vedi anche Figura 4):

- Concettualizzazione e realizzazione del file CAD
- Conversione in STL/AMF
- Trasferimento e manipolazione del file STL sulla macchina di AM
- Settaggio della macchina
- Realizzazione del lotto (anche detto *job*)
- Rimozione e pulizia delle parti
- Lavorazioni di finitura o *post-processing*
- Utilizzo delle parti

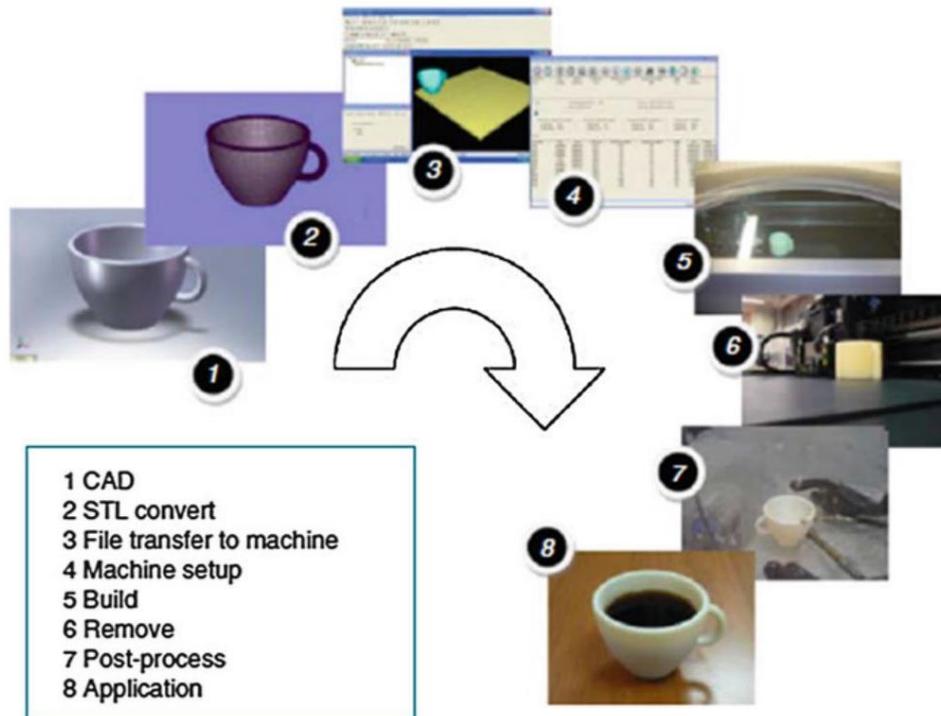


Figura 4: Gli otto passaggi chiave del ciclo produttivo di AM

Saranno analizzati di seguito nel dettaglio i differenti passaggi.

1.3.1. Concettualizzazione e realizzazione del file CAD

La prima fase nel processo di sviluppo di un prodotto consiste sempre nella definizione dell'aspetto e delle funzionalità che il prodotto dovrà avere; tale fase di concettualizzazione può avvenire in più passaggi, utilizzando schizzi e modelli artigianali e per le tecnologie tradizionali fino alla fine del secolo scorso per iniziare la fase produttiva era sufficiente l'utilizzo di un disegno tecnico in cui fossero contenute tutte le informazioni necessarie alla realizzazione. Alla concettualizzazione per la produzione per AM deve invece necessariamente seguire la realizzazione di un modello digitale che rappresenti la forma perfetta del modello fisico desiderato. La realizzazione di un tale modello digitale non sarebbe possibile se non grazie all'utilizzo di programmi 3D CAD (*Three-dimensional Computer Aided Design*); questi programmi hanno largo impiego per la produzione tramite macchine a controllo numerico CNC, ed hanno trovato la perfetta applicazione nell'Additive Manufacturing.

La realizzazione del modello digitale può avvenire tramite progettazione diretta utilizzando un'interfaccia utente, in modo automatizzato attraverso algoritmi generativi o di ottimizzazione, dalla scansione tridimensionale di oggetti fisici, o da una combinazione di qualunque di questi processi. Una delle difficoltà maggiormente presenti in passato nella rappresentazione di modelli solidi era la creazione di file CAD senza la presenza di fessure o vuoti tra le superfici che li componevano (ovvero di possedere la proprietà di essere *a tenuta stagna* o "water tight").

1.3.2. Conversione in STL/AMF

Le tecnologie di fabbricazione additiva supportano per la quasi totalità un formato di file denominato STL, acronimo di *STereoLithography* (o alternativamente, *Standard Triangulation Language* o *Standard Tassellation Language*), che è diventato uno standard *de facto* dopo la

1.3. Il generico ciclo produttivo per l'Additive Manufacturing

sua adozione nei sistemi per stereolitografia negli anni 1990. Questo formato rimuove ogni dipendenza del modello dal software CAD con cui è stato realizzato, trasformando le superfici del modello in una serie di facce triangolari, descritte da tre punti ed un vettore di direzione uscente dalla superficie del modello. Ciò permette nel passaggio successivo di *slicing* la tracciatura di contorni ben definiti. Il numero di triangoli utilizzati è definito dall'utente nel processo di conversione ed approssima in modo migliore le superfici del modello all'aumentare di tale numero; al contempo un aumento del numero di triangoli comporta un aumento conseguente nella dimensione del file STL, per cui si tende a limitare il numero ad un valore che consenta di raggiungere un'approssimazione delle superfici il cui errore sia paragonabile o inferiore alla risoluzione della tecnologia additiva utilizzata.

Il formato STL contiene tuttavia solamente una lista non ordinata di vertici di triangoli e vettori di superficie, senza ulteriori informazioni come colore, unità di misura, materiale, et cetera. Tali limiti hanno portato alla formulazione di un formato alternativo denominato AMF, acronimo di *Additive Manufacturing File format*, che espande le informazioni contenute nei file STL includendo anche dimensioni, colore, materiale e numerose altre informazioni. Tale formato è riconosciuto dagli standard internazionali ASTM/ISO e numerose case produttrici di macchine per AM hanno garantito il loro supporto al formato nelle prossime versioni dei loro software. Poiché la conversione da CAD a STL comporta spesso la generazione di errori, come la presenza di fessure e vuoti indicata in precedenza, ma anche il non corretto orientamento del vettore di direzione dei triangoli (la direzione viene talvolta invertita), è necessario utilizzare dei software per la correzione di tali file, pena il possibile verificarsi di errori durante il processo di realizzazione delle parti in macchina. Uno dei software più utilizzati a questo scopo è MAGICS della compagnia belga Materialise, che oltre a permettere la correzione automatica e manuale dei suddetti errori, permette la generazione di supporti per le parti laddove la tecnologia additiva adottata lo necessitatesse.

1.3.3. Trasferimento e manipolazione del file STL sulla macchina di AM

Alla creazione e correzione del file STL, segue il trasferimento sulla macchina per AM; il software presente sulla macchina permette solitamente di visualizzare e modificare la disposizione, l'orientamento e la dimensione della parte, a volte simulando l'esecuzione del processo costruttivo (*job*) e verificando la corretta scomposizione in sezioni trasversali (*slicing*). Istanze multiple dello stesso file STL o file differenti possono inoltre essere affiancati per permettere la realizzazione di parti multiple nello stesso *job* qualora fosse richiesto. Alcuni software proprietari permettono anche l'inserimento di particolari identificativi (lettere, numeri, simboli) sulle parti da realizzare per permettere un'identificazione delle diverse parti presenti nello stesso *job*.

1.3.4. Settaggio della macchina

Differenti macchine e tecnologie additive sono contraddistinte da differenti parametri di processo; per una specifica macchina o tecnologia questi possono variare a seconda del materiale utilizzato, si parla ad esempio di velocità e temperatura di estrusione del filamento per le tecnologie FDM, oppure delle potenze dei fasci energetici e delle velocità di scansione per le tecnologie a letto di polvere. Per la quasi totalità delle tecnologie è poi possibile variare lo spessore degli strati, ottenendo solitamente per spessori maggiori una maggior velocità di produzione abbinata ad una minore risoluzione e finitura superficiale. Tali parametri non sono indefinitamente variabili, ma presentano dei valori ottimali ottenuti dallo studio dell'effetto

della variazione di tali parametri sulle caratteristiche interessanti, e molto spesso queste caratteristiche variano in modo differente od opposto tra di loro, per cui è necessario individuare dei valori di compromesso per i parametri.

Oltre al settaggio dei parametri, molto spesso è necessario che un operatore appronti fisicamente il *job*, controllando ad esempio che in macchina sia presente un quantitativo di materiale sufficiente a completarlo; nei casi in cui è presente una piattaforma, questa deve essere livellata tramite una procedura che può essere automatica o che può richiedere l'intervento manuale dell'operatore.

1.3.5. Realizzazione del job

Questa è solitamente la fase in cui è richiesta la minor interazione tra l'uomo e la macchina; una volta avviato, se le fasi di setup sono state eseguite correttamente, la realizzazione del *job* avviene in modo automatico fino al suo completamento. In questa fase il software della macchina procede generalmente alla elaborazione e costruzione del singolo strato o *layer* secondo i parametri impostati in precedenza, dopodiché si ha lo spostamento di uno degli assi nella direzione di costruzione (può essere di una piattaforma o di una testa di deposizione) e della redistribuzione del materiale di costruzione (nelle tecnologie a letto di polvere); se nel sistema sono presenti *feedback* di controllo della corretta esecuzione del *layer*, e non vi sono errori segnalati, la procedura ricomincia per lo strato successivo, fino al completamento del *job*.

1.3.6. Rimozione e pulizia delle parti

Una volta completato il *job*, è necessario rimuovere le parti dal volume di costruzione contenuto nella macchina, e solitamente occorre separare le differenti parti dalla piattaforma di costruzione, e qualora fossero presenti, dai supporti. Nelle tecnologie a letto di polvere, occorre precedentemente rimuovere la polvere non processata che verrà riutilizzata parzialmente o totalmente per i *job* successivi; la rimozione ed il recupero della polvere può avvenire parzialmente all'interno del volume di costruzione, e deve talvolta essere completata in un volume di lavoro separato (ad esempio, per la tecnologia *Electron Beam Melting* o EBM la rimozione della polvere residua viene effettuata in una camera a guanti sigillata con un sistema di filtratura delle polveri a ciclone denominata *Powder Recovery System (PRS)*. La separazione delle parti dalla piattaforma e dai supporti può necessitare di operazioni manuali tramite seghetti o scalpelli, oppure può essere realizzata da macchine industriali, come frese e apparecchiature per elettroerosione a filo WEDM (*Wire Electro Discharge Machining*).

1.3.7. Finitura e post-processing

Dipendentemente dall'applicazione che è prevista delle parti realizzate, possono essere necessarie delle ulteriori operazioni di finitura, manuali o automatizzate. Si va da operazioni di finitura abrasiva come carteggiatura e lucidatura, al rivestimento con materiali protettivi o vernici, fino a lavorazioni meccaniche di finitura con frese e mole nel caso siano previsti accoppiamenti meccanici. Per alcuni materiali possono essere previste operazioni chimiche, termiche o l'esposizione a radiazione luminosa per il consolidamento delle parti o la modifica delle proprietà meccaniche, fisiche o chimiche.

1.3.8. Utilizzo delle parti

Data la peculiarità della produzione tramite tecnologie additive, e le differenze con quelle più tradizionali, è necessario che il progettista consideri accuratamente la messa in opera dei

1.4. Vantaggi e limitazioni dell'Additive Manufacturing

componenti. Le caratteristiche dei materiali processati tramite Additive Manufacturing possono infatti essere sostanzialmente differenti dalle specifiche standard: si passa dalla modifica della microstruttura, alla presenza di anisotropie, alla presenza di micro-vuoti e giunzioni deboli se non sono stati utilizzati parametri di processo adeguati. Le differenze con le tecnologie tradizionali non comportano necessariamente un peggioramento delle caratteristiche, anzi sono in alcuni casi superiori.

1.4. Vantaggi e limitazioni dell'Additive Manufacturing

Il recente successo commerciale delle tecnologie additive è dovuto anche al riconoscimento da parte degli analisti del suo carattere di tecnologia “*disruptive*”, ovvero di essere distruttiva, dirimpente. Questo termine, coniato nel 1995 da Christensen, indica la capacità di un'innovazione di modificare profondamente lo status quo del settore in cui viene adottata; innovazioni precedenti ritenute *disruptive* sono state ad esempio l'invenzione della stampa a caratteri mobili da parte di Gutenberg, la catena di montaggio di H. Ford, il sistema operativo Microsoft [5][6].

Tenendo presente che le tecnologie additive non hanno ancora raggiunto la piena maturità, l'identificazione dei vantaggi e degli svantaggi è un processo ancora da concludere, ma, basandosi sugli studi di alcuni autori, si riportano di seguito quelli identificati finora.

1.4.1. I vantaggi

I vantaggi principali si ritrovano soprattutto nell'impatto sulla catena di distribuzione e sulla libertà di progettazione, con risvolti positivi anche per l'ambiente [3][5][7][8][9].

Riduzione delle tempistiche

L'utilizzo del termine *rapid* (rapido) per le tecnologie additive, non va ad indicare tanto il tempo di costruzione delle parti (anzi vedremo in seguito che questo può essere maggiore di altre tecnologie tradizionali); la rapidità si ottiene nel cosiddetto *time to market*, ovvero il tempo che intercorre tra l'avvio del processo di sviluppo di un prodotto e la sua commercializzazione. Questo intervallo di tempo rappresenta spesso il successo o il fallimento di un'azienda, in quanto indica la sua reattività ai mutamenti delle richieste del mercato, ed alla sua capacità di anticipare le aziende concorrenti.

Il primo fattore che influisce sul *time to market* è l'utilizzo di tecnologie informatiche durante tutto il ciclo di produzione: il passaggio dal 3D CAD alla produzione con AM non ha soluzione di continuità, e comporta una riduzione dei tempi delle procedure iterative durante la progettazione, le fasi di test e le conseguenti modifiche al prodotto. La realizzazione con tecniche additive dei prototipi richiede ore, al contrario dei giorni necessari con le tecniche tradizionali, e questo ad ogni ciclo di riprogettazione.

Il secondo fattore è la riduzione, o a volte l'assenza, di ulteriori attrezzature necessarie alla produzione. Lo stampaggio ad iniezione richiede ad esempio la realizzazione degli stampi, e la realizzazione di ogni stampo può richiedere settimane.

Il terzo fattore influente sulla riduzione delle tempistiche è l'impatto ridotto della complessità, analizzato di seguito.

Complessità “gratuita” e consolidamento delle parti

L'argomento della complessità in AM ha risvolti multipli. Uno slogan utilizzato frequentemente quando si parla di AM è *complexity for free*, ovvero complessità gratuita. Alcuni autori [10][11] considererebbero il costo della complessità costante per le tecnologie additive, quando invece sarebbe crescente, o esponenziale per quelle tradizionali (vedi Figura

5). Stante il fatto che non esiste una definizione univoca di complessità, dal lavoro di altri autori [12][13][14] si evince che tale risultato derivi da una ipotesi eccessivamente semplicistica nel modellare le tecnologie additive, ovvero che il tempo di costruzione e/o il costo siano proporzionali al volume della parte; questo può essere valido solo per alcune tecnologie, mentre per altre è errato. Tali autori, studiando nello specifico alcune tecnologie FDM ed SLS, hanno individuato come ad esempio il contorno e la superficie interna delle sezioni trasversali delle parti abbiano una modalità ed una velocità di realizzazione differente (i contorni sono generalmente più costosi in termini di risorse, in particolare nel tempo di realizzazione), per cui se definiamo la complessità come rapporto tra il perimetro e la superficie delle aree trasversali dei *layer* da processare, all'aumentare della complessità aumenterà anche il costo e/o il tempo di produzione.

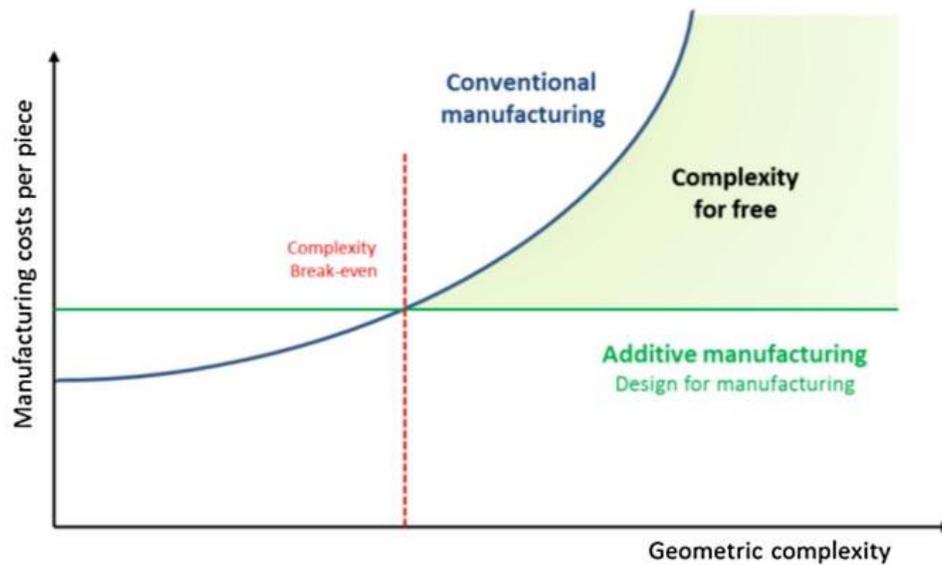


Figura 5: "Complexity for free" in Additive Manufacturing

Tuttavia, si può considerare valida l'assunzione che esista un punto di pareggio per la complessità, oltre il quale il costo della produzione con tecnologie additive diventa vantaggioso rispetto alle tecnologie tradizionali. Alcune geometrie, facilmente producibili tramite fabbricazione additiva, possono richiedere numerose lavorazioni tradizionali successive, con i costi che ne conseguono; alcune invece sono impossibili da realizzare tramite lavorazioni tradizionali, per cui si aveva una maggior restrizione durante la fase di progettazione, o eventualmente occorreva assemblare più parti per ottenere la funzionalità richiesta.

L'Additive Manufacturing permette invece il consolidamento delle parti, ovvero di realizzare in un sol pezzo quelli che prima erano apparati composti da pezzi multipli. Si riporta come esempio di tale caso quello dell'iniettore per il turbofan LEAP realizzato dalla divisione Additive di General Electric, che vanta un consolidamento di oltre 20 componenti in uno solo, una riduzione di peso del 25%, un aumento di durabilità di cinque volte ed una riduzione dei consumi del 30% (vedi Figura 6) [15].



Figura 6: Iniettore per turbofan GE Additive [15]

Personalizzazione di massa e riduzione dei costi per piccole produzioni

La non necessità di attrezzature specifiche per ogni prodotto permette la personalizzazione di massa, o *mass customization*: i produttori possono proporre ai clienti modifiche estetiche o sostanziali dei loro prodotti, in modo anche automatizzato, senza che questo vada ad impattare pesantemente sul costo o sui tempi di produzione.

Allo stesso tempo la riduzione dei costi fissi per il prodotto specifico rende relativamente economica la produzione di piccole serie: casi tipici sono quelli dei componenti aeronautici o aerospaziali e della gioielleria. Applicazioni importanti di questi vantaggi si hanno soprattutto in campo medico, dove la creazione di protesi specifiche per ogni paziente possono ridurre significativamente i rischi collegati ai singoli casi e le difficoltà di adattamento a protesi standardizzate.

Semplificazione della logistica e produzione decentralizzata

L'impatto dell'AM sulla logistica è notevole ed è dovuto a diversi fattori. Si può avere principalmente una riduzione dei costi di magazzino: considerando nuovamente il confronto con lo stampaggio ad iniezione, gli stampi hanno un costo di gestione elevato, mentre l'AM necessita solamente l'archiviazione digitale dei file CAD; una riduzione ulteriore dei costi di magazzino si ha dal consolidamento delle parti possibile tramite AM, riducendo il numero di codici differenti da inventariare.

Una possibile applicazione è la distribuzione della produzione: invece di realizzare i prodotti in un unico stabilimento centralizzato, si può pensare di utilizzare uno stabilimento per la progettazione, e numerosi stabilimenti dotati di tecnologia additiva distribuiti sul territorio per la produzione vera e propria. Si avrebbe così la semplificazione della logistica al solo tratto finale, riducendo notevolmente i tempi di transito delle merci. Ciò si applica anche nei contesti in cui l'invio delle merci è lento e difficoltoso. Un primo esempio può essere quello di una piattaforma petrolifera: la presenza sulla struttura offshore di una macchina per AM potrebbe ridurre notevolmente i tempi di blocco dell'estrazione nel caso della rottura di un componente, che non andrebbe più spedito, spesso come avviene, attraversando condizioni ambientali o geopolitiche difficoltose. Un secondo esempio, già studiato dalle agenzie spaziali, è quello dell'utilizzo di tecnologie additive durante le missioni spaziali: l'invio in orbita di materiale ha un costo complessivo di decine migliaia di dollari al chilogrammo, e dovendo operare in condizioni di ridondanza tale costo può diventare improponibile. Si può pensare invece di inviare la tecnologia ed i materiali per la produzione additiva, realizzando i componenti da sostituire al momento necessario. Ciò è ancor più vero se si pensa alle future missioni a lungo

raggio, in cui l'invio di materiale successivo alla partenza è poco plausibile, per cui si dovrà avere una autosufficienza per tutta la durata della missione.

Una estensione estrema del principio di produzione distribuita (attualmente irrealizzabile) sarebbe quella di una micro-produzione personale, in cui ogni utente sarebbe il produttore di prodotti acquistati solo sotto forma digitale.

Impatto ambientale ridotto

La riduzione dell'impatto ambientale avviene tramite, oltre alla già citata semplificazione della logistica, alla riduzione degli scarti. La produzione con tecniche additive, per sua stessa natura, comporta una quantità ridotta di materiale sprecato. Laddove siano necessarie lavorazioni di finitura, non si parte comunque da grezzi, ma da forme approssimativamente vicine a quelle finali (si parla di *net-shape* o *near-to-net-shape*).

Ottimizzazione funzionale delle parti

La possibilità della realizzazione di design di complessità arbitraria, con le dovute precisazioni fatte in precedenza, permette la creazione di componenti ottimizzati per la funzione per cui sono realizzati. Ad esempio, componenti aeronautici strutturali possono essere ottimizzati topologicamente per conservare la resistenza meccanica e la rigidità avendo al contempo una riduzione di peso, a tutto vantaggio del carico pagante. Oltre al già riportato iniettore GE, si riportano alcuni esempi in Figura 7.

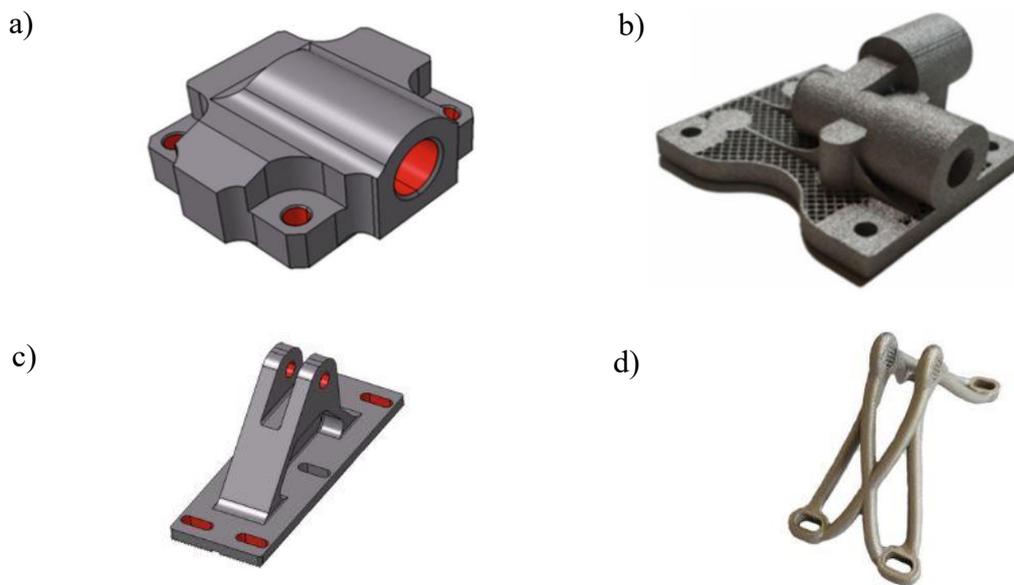


Figura 7: Componenti originali e realizzati in AM dopo ottimizzazione: a) alloggiamento per valvola di sicurezza aerospaziale, progettato per fabbricazione convenzionale; b) alloggiamento per valvola di sicurezza ottimizzato e realizzato in AM (riduzione del peso dell'80%); c) componente di fissaggio di un velivolo, prodotto in modo convenzionale; d) componente di fissaggio di un velivolo, prodotto in AM dopo ottimizzazione [10].

Altro esempio di come l'AM sia utilizzabile per l'ottimizzazione funzionale delle parti, è la creazione di canali *conformali* di raffreddamento all'interno di stampi ed inserti per stampaggio. Tradizionalmente i canali di raffreddamento vengono realizzati tramite foratura o asportazione di truciolo, per cui sono composti da tratti pressoché rettilinei, mentre la superficie degli stampi può essere molto complessa. Ciò porta a disomogeneità nella distribuzione del flusso termico e delle temperature, con conseguente aumento dei tempi-ciclo di iniezione ed estrazione [16]. Tramite AM è possibile realizzare canali che seguano la

1.4. Vantaggi e limitazioni dell'Additive Manufacturing

superficie in modo da ottimizzare lo scambio termico, seguendo la forma (da cui il termine *conformali*) della superficie di stampo (vedi Figura 8).

Gli stessi principi possono essere applicati per la produzione di utensili industriali da taglio, in cui prevedere canali per la lubrificazione e refrigerazione.

Applicazioni come quelle degli stampi e degli utensili ricadono nel campo del *rapid tooling*.

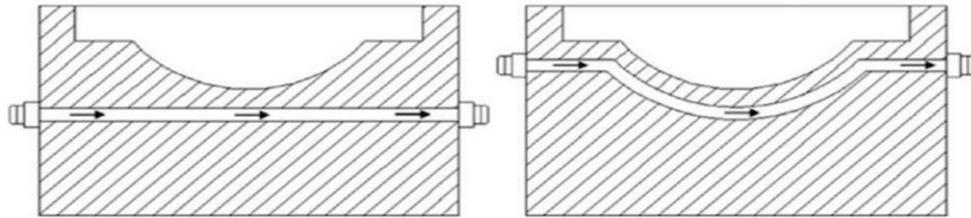


Figura 8: Canali di raffreddamento tradizionale e conformale [16].

Agilità della produzione

Una delle particolarità delle tecnologie di AM è la capacità di adattarsi ai bisogni della produzione. È generalmente possibile infatti produrre in AM le stesse parti producibili con altre tecnologie convenzionali, o quantomeno riprogettare velocemente le parti in modo da assicurare le stesse funzionalità. Un caso esemplare è quello dell'utilizzo recente delle tecnologie di AM per la produzione di dispositivi medici a fronte dell'emergenza Covid-19: sono state realizzate valvole per respiratori artificiali, adattatori per poter somministrare ossigeno tramite maschere da snorkeling, mascherine e visiere para schizzi. Tutto questo grazie alla collaborazione tra esperti del settore, studenti, aziende di AM, e autorità sanitarie.

Possibile integrazione con altre tecnologie

Le tecnologie additive possono anche essere abbinate a tecnologie di fabbricazione sottrattiva, per effettuare lavorazioni *ibride*. Questo può intendersi come lavorazioni di riparazione, in cui parti danneggiate di un componente possono essere rimosse e ricostruite con processi additivi, oppure costruzione di parti con tecnologie additive seguita da finitura sottrattiva. In alcuni casi si può ideare un ciclo di processo costruendo additivamente su parti realizzate precedentemente con fabbricazione sottrattiva o formativa.

Utilizzo di materiali avanzati, strutturati e funzionalmente graduati

Questo è probabilmente uno dei vantaggi di maggior impatto sul lungo periodo, e che garantirà il maggior numero di possibilità esclusive alle tecniche di AM.

Data l'elevata densità di energia dei fasci energetici utilizzati e le atmosfere di processo controllate, alcune tecnologie di AM permettono l'utilizzo di materiali avanzati, come superleghe, metalli refrattari e leghe leggere altrimenti difficilmente processabili, come il titanio, conservandone inalterate o esaltandone le proprietà. Per altre tecnologie è possibile utilizzare materiali multipli, o addirittura realizzare "in macchina" il materiale o la lega, tramite l'utilizzo di ugelli multipli, in cui l'afflusso del singolo materiale viene variato secondo la necessità, ottenendo caratteristiche intermedie. È anche possibile creare strutture reticolari, dette anche *lattice*, che hanno delle proprietà modulabili variando la forma, la dimensione e la densità di tali strutture. Utilizzando una o entrambe queste soluzioni, è possibile ottenere materiali funzionalmente graduati o *functionally graded materials (FGM)*, ovvero materiali per i quali le proprietà sono volutamente non isotrope e variano puntualmente secondo le necessità dell'applicazione specifica.

1.4.2. Le limitazioni

Le limitazioni dell'AM sono dovute soprattutto alla relativa immaturità delle tecnologie, alla carenza della diffusione delle conoscenze tecniche necessarie e ad uno studio ancora incompleto sui materiali e su alcuni fenomeni fisici che si verificano durante i processi di AM. Si riportano di seguito le limitazioni principali ad una crescita più rapida del settore, specificando anche dove necessario perché queste stanno diminuendo di importanza[7][10].

Ridotti volumi di lavoro

Tranne casi particolari (si riporta come esempio quello di un robot semi-mobile in grado di estrarre calcestruzzo per la costruzione di edifici) la dimensione dei pezzi prodotti tramite AM è limitata dal volume di lavoro posseduto dalla specifica attrezzatura. Al momento della scrittura di questa tesi, le dimensioni tipiche del volume di lavoro di un sistema per AM su metalli di grandi dimensioni sono di 400x400x400mm. Per realizzare pezzi di dimensioni importanti diventa quindi necessario la loro scomposizione in parti multiple, perdendo parte dei vantaggi che si hanno con l'AM in termini di tempo e consolidamento. Inoltre, questo volume di lavoro è in genere una frazione ridotta dell'intero spazio occupato dall'intera attrezzatura necessaria, per cui sono necessari spazi ampi, spesso in ambiente controllato data la pericolosità di alcuni materiali e la necessità di isolare le attrezzature da campi elettromagnetici. Occorre specificare che si hanno miglioramenti in proposito: dato l'interesse crescente nei confronti di tali tecnologie, i sistemi disponibili per AM stanno diventando sempre più vari ed avanzati, fino a raggiungere dimensioni ragguardevoli. Ad esempio, recentemente, i record per il più grande sistema di AM e l'oggetto più grande realizzato in AM, sono stati riscritti da parte del Centro per i Compositi e per le Strutture Avanzate dell'Università del Maine (US), con la realizzazione in polimero di una barca della lunghezza di 25 piedi e 5000 libbre (poco meno di 8 m e poco più di 450 kg); le capacità del sistema di AM riportate sono una lunghezza di 100 piedi, una larghezza di 22 piedi ed un'altezza di 10 piedi, con la possibilità di "stampare" fino a 500 libbre l'ora di materiale (vedi Figura 9) [17].

Elevato tempo di produzione

Se confrontate alle tecniche produttive convenzionali, quelle per AM sono relativamente lente se si considera soltanto il tempo di realizzazione dei pezzi fisici. Per questo motivo, per produzioni di massa, e se non vi sono restrizioni per cui non si può fare a meno dell'AM (vedi le applicazioni citate nei vantaggi), le tecniche di produzione convenzionali sono al momento preferibili. Anche in questo caso la tecnologia sta effettuando gradualmente passi in avanti, ad esempio tramite l'utilizzo di fasci energetici con maggiori potenze per sistemi a letto di polvere che permettono velocità maggiori di realizzazione dei singoli strati; inoltre il graduale aumento delle dimensioni di lavoro prima citato permette la realizzazione in contemporanea, in un singolo *job*, di lotti composti da un numero sempre maggiore di singole parti.

1.4. Vantaggi e limitazioni dell'Additive Manufacturing



Figura 9: Il sistema dell'Università del Maine per "stampa 3d" a base polimerica e barca realizzata con esso [17].

Costo

Questo è probabilmente il fattore che frena maggiormente la rapida crescita del settore di AM. Infatti, sia i sistemi per AM che i materiali utilizzati hanno dei costi importanti. I sistemi hanno un costo "relativamente" elevato soprattutto per il ridotto numero di compagnie produttrici, oltre al numero relativamente esiguo di sistemi venduti, se comparati a sistemi più convenzionali, per cui non sono ancora intervenute economie di scala. Si è detto "relativamente", perché se si confrontano i costi di sistemi di AM di grosse dimensioni, con i costi di centri di lavoro di dimensioni analoghe e di ultima tecnologia, i costi sono comparabili. Il costo elevato dei materiali è dovuto a più fattori: da un lato incide l'elevato costo di produzione, ad esempio per quanto riguarda polveri metalliche, che richiedono processi produttivi ad elevata tecnologia e dall'elevato costo energetico. Dall'altro lato incidono le pratiche commerciali di alcuni produttori di sistemi per AM, che garantiscono supporto tecnico soltanto se vengono utilizzati materiali certificati dall'azienda produttrice dei sistemi, potendo così speculare sul costo dei materiali. In alcuni casi i sistemi sono realizzati in modo da poter utilizzare solamente "cartucce" di materiale vendute dall'azienda produttrice del relativo sistema per AM. Una maggior diversificazione dei sistemi di AM dovrebbe portare alla standardizzazione dei materiali, pena l'esclusione dal mercato dei sistemi che non permettono l'utilizzo di materiali standardizzati, con un relativo abbassamento dei prezzi. Nel campo hobbistico, la diffusione recente delle "stampanti 3d" ha portato ad esempio ad un progressivo abbassamento del costo dei filamenti, e viceversa.

Selezione ridotta dei materiali

Il numero di materiali disponibili per AM era ridotto fino a qualche anno addietro, a poche decine di materiali plastici, ed ancor meno materiali metallici.

Tuttavia, il numero dei primi è diventato considerevole, e ne vengono introdotti sempre di nuovi, con caratteristiche estetiche e tecnologiche sempre più disparate; si va da materiali più tradizionali come poliammidi e ABS a polimeri tecnici come il PEEK, a materiali autoestinguenti, fino agli elastomeri, con la possibilità di inserire cariche di varia natura, in grado di dare anche l'aspetto di materiali naturali come il legno ed il marmo.

Il numero dei materiali metallici è minore ed è dovuto soprattutto al valore intrinseco: materiali relativamente poco costosi come acciai al carbonio non giustificano il costo elevato della

trasformazione in polveri per AM, non potendo dare comunque dopo il processo di costruzione additiva performance particolarmente elevate. Sono invece più diffusi ed ampiamente studiati materiali ad elevato contenuto tecnologico, come superleghe, materiali refrattari e leghe leggere. Nuovi materiali vengono costantemente studiati, ed alcuni possono essere appositamente progettati. Il bronzo, studiato nell'ambito di questa tesi, è un materiale di elevato interesse, avendo elevate conducibilità termica ed elettrica, oltre ad una buona resistenza a corrosione.

I materiali ceramici, senza l'utilizzo di leganti polimerici, sono ancora scarsamente diffusi date le difficoltà di processamento, ma hanno proprietà tecnologiche molto interessanti, e sono quindi sempre più studiati.

Regolamentazione, autenticità e certificazione dei materiali

La mancanza di regolamentazione sull'utilizzo di tecnologie additive può costituire un problema legale e di sicurezza pubblica. Si pensi ad esempio alla facilità con cui sarebbe possibile replicare l'aspetto di determinati prodotti di alta fascia, come smartphone o oggetti di lusso e design, spacciandoli per originali. Oppure alla possibilità, una volta diffusi i file CAD, di realizzare armi che non possano essere tracciate dalle autorità. Fortunatamente questi fenomeni sono ancora ridotti, a causa della presenza di "barriere all'ingresso", come il costo elevato dei macchinari, o l'assenza di formazione diffusa. Ma quando, come probabilmente accadrà, i costi scenderanno e la formazione diventerà più comune, occorrerà già aver disposto dei sistemi di regolamentazione adeguata, per non avere un impatto negativo sul settore, oltre ai pericoli già citati per la sicurezza. Un aiuto, quanto meno nel campo dell'autenticità, potrà essere dato da tecnologie informatiche distribuite, come quella della *blockchain*, con cui è già possibile certificare l'autenticità dei prodotti e tracciarne l'intero processo produttivo, a partire dalle materie prime.

Proprio la certificazione dei materiali costituisce un ulteriore ostacolo ad una maggior diffusione dell'AM: questi vengono spesso certificati dalle stesse aziende produttrici dei sistemi AM, non essendoci ancora specifiche normative internazionali. Ciò porta ad un costo elevato dei materiali, o qualora vi siano fonti alternative presenti sul mercato a costi minori, alla necessità di effettuare numerosi test preliminari, con costi paragonabili e minori garanzie.

Necessità di lavorazioni di finitura

Uno degli argomenti più spesso sfruttati nel criticare le tecnologie di AM è la scarsa finitura superficiale ottenibile. Ciò deriva da alcune assunzioni errate: chi ha una conoscenza basilare ma limitata dei processi di AM sa che i CAD vengono approssimati con triangoli (nella conversione in STL) e successivamente sezionati per creare i *layer*, quindi suppone vi sia un'approssimazione eccessiva. Tuttavia, non sa che tali approssimazioni, con i sistemi industriali (non si parla di FDM per uso hobbistico), in cui i file STL possono essere molto dettagliati ed i *layer* possono avere spessori anche inferiori ai 10 μm (le dimensioni di un capello umano vanno mediamente dai 18 ai 180 μm) sono talmente fedeli da non presentare praticamente artefatti distinguibili ad occhio nudo. Gli effetti di "scalettatura" dati dalla suddivisione in strati, sono presenti in sistemi artigianali o ormai obsoleti, mentre è più frequente che vi siano errori nella conversione del file CAD in STL, per cui si hanno problemi nella fase di *build*. La finitura superficiale di sistemi come la stereolitografia è talmente elevata da poter realizzare superfici lisce senza il bisogno di ulteriori lavorazioni. La finitura in sistemi a letto di polvere può essere invece peggiore, ma non è dovuto tanto alle approssimazioni quanto alle particelle di polvere parzialmente fuse che aderiscono alla superficie a causa dell'effetto termico durante la fusione della polvere (si ha inoltre una differente finitura per superfici con

1.5. Panoramica delle tecniche di AM per metalli

differente orientamento). La finitura ottenibile è però paragonabile a processi convenzionali come la fusione in sabbia, per cui analogamente a questi possono essere necessarie ulteriori lavorazioni qualora sia necessario avere finiture elevate.

Scarsa diffusione delle conoscenze specifiche

Una limitazione importante, di cui si stanno prendendo gradualmente carico gli enti di formazione, è la ancora poco diffusa formazione specifica. Perché la progettazione per AM sia efficace, deve essere tarata per queste tecnologie, o ancora più in dettaglio per la specifica tecnologia adottata, secondo alcune regole che vanno sotto il nome di *design for additive manufacturing*. Questi possono essere qualitativi: si incita generalmente al pieno utilizzo delle potenzialità dell'AM e a progettare in modo differente, si consiglia di ridurre le superfici delle sezioni dei layer disponendo accuratamente i file STL nel *job* oppure più nello specifico ad utilizzare design biomimetici o assiomatici. Oppure possono essere quantitativi: molti studi vertono su esperimenti per ottimizzare la dimensione di spessori di parete, oppure per individuare angoli o rapporti tra altezza e superficie di appoggio limite oltre i quali si verificano problemi nella realizzazione delle parti. Globalmente, il fine di questi principi è assicurare che le parti vengano correttamente “stampate”, ed hanno generalmente una validità dimostrata, ma non assicurano che il design sia realmente ottimizzato per la funzione e per la funzionalità. Dei componenti progettati tramite ottimizzazione topologica, anche considerando questi principi generali, potrebbero trascurare altri importanti fattori come la possibilità di montaggio e manutenzione, o addirittura la rimozione della polvere dagli spazi interni dopo la realizzazione con tecniche AM a letto di polvere. Pradel et al. [18], nei risultati ottenuti da un sondaggio su utenti con alcune esperienze nel settore, hanno rilevato come i progettisti che utilizzano tali tecnologie sviluppino le conoscenze necessarie basandosi soprattutto sulle esperienze personali.

1.5. Panoramica delle tecniche di AM per metalli

È difficile fornire una classificazione univoca per tutte le tecniche di fabbricazione additiva; sono frequentemente adottate classificazioni tramite la tecnologia di base adottata (laser, estrusione, testine di stampa), tramite il tipo di materiale utilizzato (plastico, metallico, ceramico) o lo stato in cui esso si trova (polvere, liquido, filo, fogli), oppure l'approccio di scansione utilizzato (puntuale, strato per strato). Si userà per lo scopo quella adottata dal comitato ASTM F42, che ha individuato sette categorie principali [3] (vedi Figura 10):

- Fotopolimerizzazione in vasca (*vat photopolymerization*): è un processo che utilizza un fotopolimero liquido contenuto in una vasca, la cui “cura” (reticolazione, solidificazione) in regioni specifiche avviene tramite la fornitura selettiva di energia.
- Fusione a letto di polvere (*powder bed fusion*): è un processo che utilizza un contenitore riempito di polveri processate selettivamente tramite un fascio energetico, comunemente un laser o un fascio elettronico.
- Estrusione di materiale (*material extrusion*): processo in cui si ha la deposizione di materiale tramite estrusione attraverso un ugello.
- Stampa a getto (*material jetting*): analogamente a quanto si verifica nelle stampanti a getto d'inchiostro, il materiale viene depositato selettivamente tramite delle testine di stampa dotate di ugelli multipli. Le gocce di materiale depositato possono essere poi solidificate tramite calore, radiazione luminosa o altri mezzi dipendentemente dal materiale utilizzato.

- Stampa a getto di legante (*binder jetting*): tecnica conosciuta originariamente con il nome di 3D printing (3DP), prevede la deposizione selettiva tramite testine di stampa di un legante su un letto di polvere, generando le successive sezioni trasversali.
- Laminazione in fogli (*sheet lamination*): processo in cui il materiale è depositato uno strato alla volta, sotto forma di fogli. Il primo processo utilizzato industrialmente in questo gruppo è stato il *Laminated Object Manufacturing* (LOM) della compagnia *Helisys*, in cui un laser CO₂ tagliava i *layer* successivi da un foglio continuo di carta su cui era disposta una resina che veniva attivata termicamente in seguito.
- Deposizione diretta di polvere (*Directed energy deposition*): è un processo in cui si ha simultaneamente la deposizione di materiale tramite uno o più ugelli e la fornitura di energia nello stesso punto.

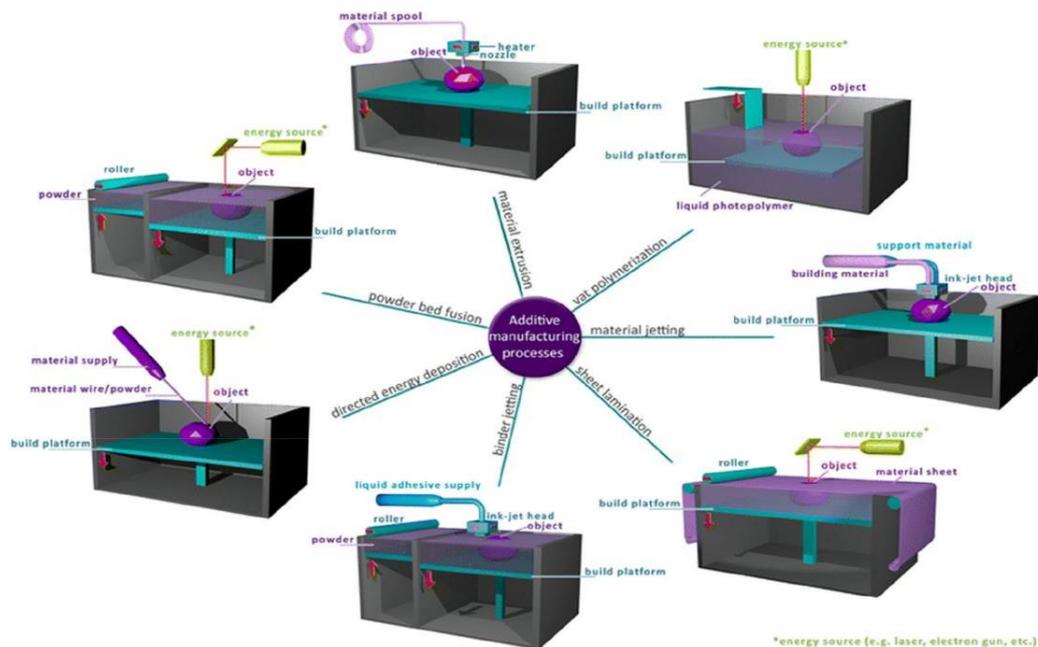


Figura 10: Classificazione delle tecnologie di AM secondo ASTM F42 [19].

Le tecnologie di AM per metalli sono numerose (in Tabella 1 ne sono riportate la maggior parte), ma le più utilizzate in ambito industriale, ed in cui si ha la completa fusione del materiale, sono tre e ricadono due nella categoria di *Powder Bed Fusion*, ovvero il *Laser Powder Bed Fusion (LPBF)*, anche denominato *Selective Laser Melting (SLM)*, e l'*Electron Beam Melting (EBM)*; della categoria delle tecnologie di *Directed Energy Deposition* fa invece parte il *Laser Engineered Net Shaping (LENS)*. Saranno di seguito riportati alcuni dettagli per EBM e LENS, mentre per una descrizione dettagliata del processo SLM/LPBF si rimanda al capitolo successivo.

Tabella 1: Tecnologie di AM per metalli [20]

Directed Energy Deposition	Powder Bed Fusion	Altre
<ul style="list-style-type: none"> • Laser Engineered Net Shaping (LENS) • Electron Beam Welding (EBW) • Wire Arc AM (WAAM) 	<ul style="list-style-type: none"> • Direct Metal Laser Sintering (DMLS) • Selective Laser Melting (SLM) • Electron Beam Melting (EBM) 	<ul style="list-style-type: none"> • Binder jetting • Cold Spray

1.5. Panoramica delle tecniche di AM per metalli

1.5.1. Laser Engineered Net Shaping (LENS)

Nella tecnologia in questione, sviluppata da Optomec e schematizzata in Figura 11, si ha un flusso di polveri attraverso uno o più ugelli. Un laser è generalmente disposto coassialmente al flusso di polveri, oppure in modo da convergere con esse sul punto in cui verrà depositato il materiale. L'energia fornita dal laser provoca la fusione delle polveri, che sono avvolte e spinte verso il substrato da un flusso di gas protettivo fornito da un ugello anche questo coassiale al fascio laser. Il sistema formato da fascio laser (con le relative ottiche di focalizzazione), ugelli ed eventuali sensori, forma la cosiddetta "testa di deposizione". Il movimento relativo tra testa di deposizione e substrato di deposizione può essere di vari tipi: con sistemi a 3 assi, in cui la testa non ha libertà di rotazione, ma può solo traslare rispetto alla piattaforma, oppure con sistemi a 4 o 5 assi, con la presenza di una tavola rotante oppure il montaggio della testa di deposizione su un braccio robotizzato.

La quantità di materiale effettivamente depositato, che può essere considerevole, è inferiore a quella che viene erogata dagli ugelli, per cui occorre operare con eccesso di polvere [3].

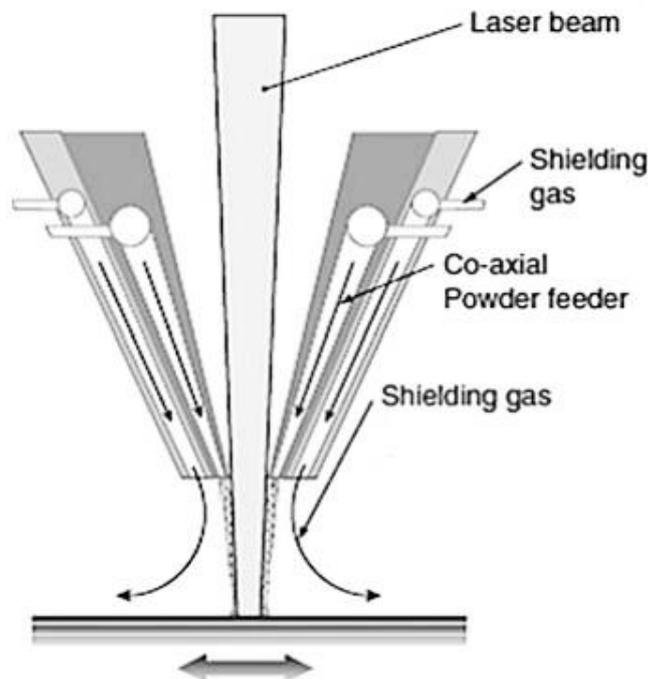


Figura 11: Schematizzazione del processo di Laser Engineered Net Shaping [3].

1.5.2. Electron Beam Melting (EBM)

La tecnologia a letto di polvere EBM utilizza l'energia cinetica di un fascio elettronico per provocare la fusione delle polveri metalliche (schema in Figura 12). Il processo è stato sviluppato presso la *Chalmers University of Technology* (Svezia), per poi essere commercializzato da Arcam AB, nel 2001. L'azienda è stata in seguito acquisita dalla divisione *additive* di General Electric.

Il processo si basa sulla fusione e risolidificazione localizzata di un sottile strato di polvere in atmosfera inerte in condizioni di vuoto spinto (10^{-2} Pa nella camera di lavoro, fino a 10^{-5} Pa nel cannone elettronico). Il fascio elettronico, generato da un filamento di tungsteno, viene focalizzato e deviato da bobine elettroniche per generare il movimento di scansione. Dopo la fusione selettiva dello strato di polvere, si ha l'abbassamento della piattaforma, e la stesura di un nuovo strato, ripetendo il ciclo fino al completamento del *job*.

Differentemente dal fascio laser, quello elettronico porta con sé una carica negativa, che se non viene rimossa adeguatamente e se non sono presi ulteriori accorgimenti porta al verificarsi di due fenomeni: l'espulsione dal letto di una nuvola di polvere e la defocalizzazione del fascio elettronico a causa della repulsione delle cariche dello stesso segno. Per evitare l'accumulo di carica occorre quindi adoperare polveri che presentino un'alta conducibilità elettrica, che quindi permettano di neutralizzarla rapidamente, oltre a prevedere strategie di scansione adeguate. Per evitare la formazione della nuvola di polvere, e per preriscaldare uniformemente il letto di polvere, la fase di scansione è preceduta da una fase in cui il fascio elettronico viene appositamente defocalizzato e fatto scansionare rapidamente sulla superficie. Ciò provoca una sinterizzazione parziale delle polveri, impedendone l'espulsione. La maggior temperatura operativa del processo (possono essere raggiunte temperature del letto di polvere fino a 1000 °C) rispetto alle tecniche laser e la pre-sinterizzazione della polvere fanno sì che non sia necessario utilizzare supporti.

Un vantaggio dell'utilizzo del fascio elettronico rispetto a quello di un fascio laser è l'assenza di parti in movimento per il movimento di scansione, che viene invece realizzato tramite bobine elettroniche, e può quindi essere molto più rapido. Inoltre i fasci elettronici hanno tipicamente potenze ed efficienze superiori rispetto ai fasci laser [3].

1.5. Panoramica delle tecniche di AM per metalli

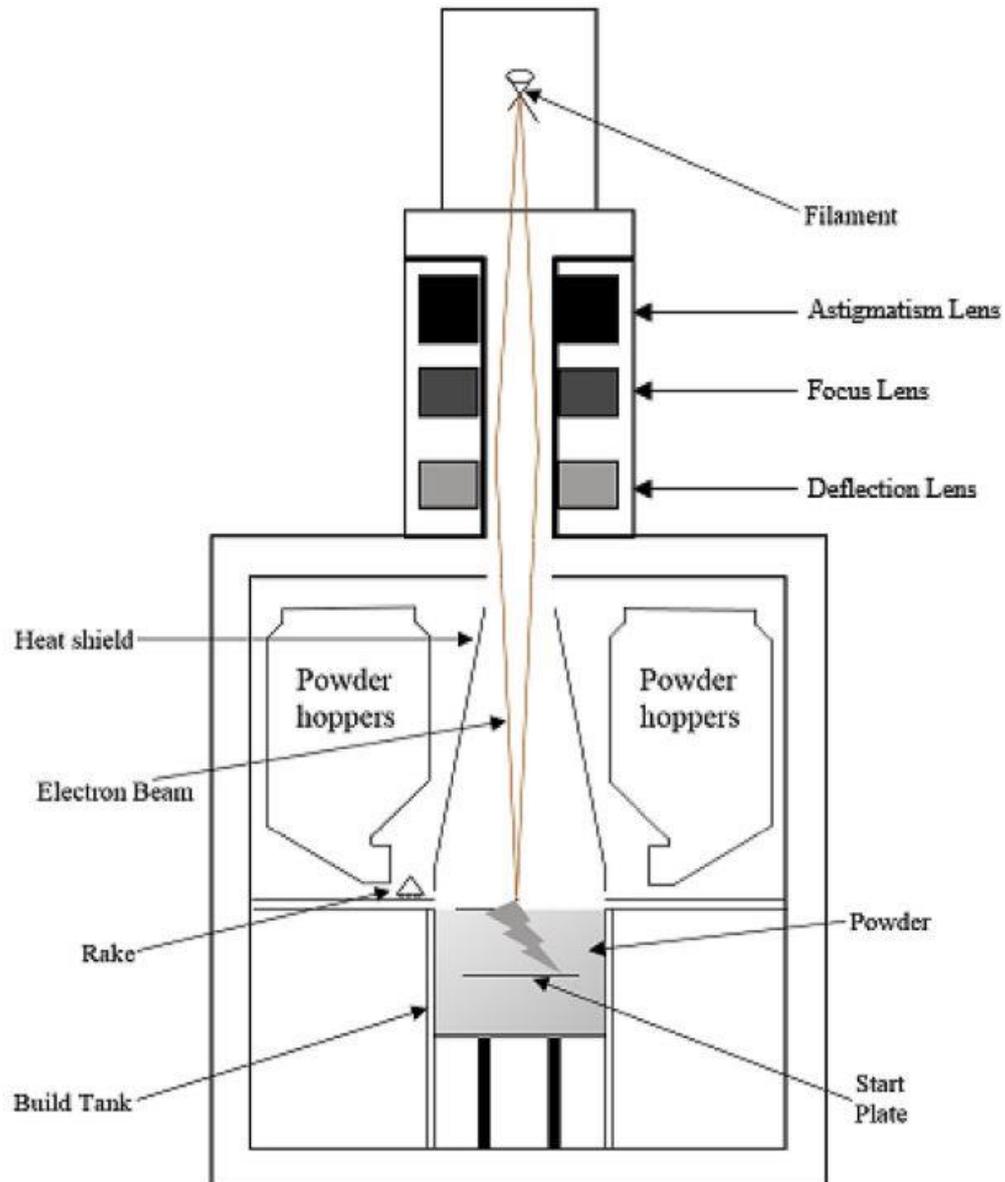


Figura 12: Schema della tecnologia EBM [21].

2. Selective Laser Melting

La tecnologia additiva per metalli di *Selective Laser Melting* (SLM), anche denominata *Laser Powder Bed Fusion* (LPBF) o *Laser Beam Melting* (LBM), deriva concettualmente da quella di *Selective Laser Sintering* (SLS) utilizzata per i polimeri. Gli step nel passaggio dall'una all'altra tecnologia hanno previsto dapprima l'utilizzo di polveri metalliche rivestite da leganti (*binders*) polimerici, ed in seguito l'utilizzo da parte di EOS GmbH per alcune sue macchine di una speciale miscela di polveri di bronzo e nickel in grado di fondere a basse temperature, che non richiedeva preriscaldamento e presentava un ritiro ridotto, ma aveva il difetto di presentare porosità elevate. Le difficoltà maggiori nell'ottenere una completa fusione delle polveri metalliche, rispetto a quelle polimeriche, sono dovute alla loro maggior conduttività termica, alla tendenza ad ossidarsi, alla maggior tensione superficiale e alla maggior riflettività dei metalli rispetto ai polimeri. La maggior parte delle tecnologie SLM o LPBF utilizzate attualmente deriva da quella denominata *Selective Laser Powder Re-Melting* (SLPR) sviluppata presso l'Istituto Fraunhofer per le Tecnologie Laser (Fraunhofer ILT), che ha ridotto le difficoltà precedentemente indicate tramite l'utilizzo di laser la cui lunghezza d'onda meglio si prestava (vale a dire che presentavano una maggiore assorbanza) all'utilizzo con i metalli, rispetto ai laser CO₂ utilizzati per le tecnologie SLS per polimeri. Sono stati quindi utilizzati per i metalli dei laser a stato solido basati su un mezzo attivo costituito da Granato di Ittrio e Alluminio drogato al Neodimio (Nd:YAG), e più recentemente laser fibra, che sono in genere rispetto ai laser Nd:YAG più economici da produrre e mantenere, compatti, energeticamente efficienti e con una maggiore qualità del fascio. Gli ulteriori fattori abilitanti che hanno permesso il passaggio dai polimeri ai metalli sono stati l'utilizzo di modalità di scansione del laser differenti, di lenti *f-theta* per ridurre la distorsione del fascio e di atmosfere inerti a basso contenuto di ossigeno [3].

Nonostante esistano lievi differenze tra le differenti macchine dovute alle specifiche procedure utilizzate e ai brevetti posseduti dai diversi produttori, il processo SLM si può generalizzare come rappresentato in Figura 13: nell'ambiente di lavoro, costituito da una camera sigillata in cui viene fatto circolare il gas inerte utilizzato (solitamente Argon o Azoto), è presente una piattaforma metallica (7) sulla quale viene depositato tramite una racla o un cilindro (detti comunemente *recoater*) (4) uno strato, pari all'altezza di un *layer*, di polvere contenuta in una riserva o in una tramoggia (6); per assicurare un impacchettamento efficace della polvere, ne viene generalmente prelevata dalla riserva una quantità superiore a quella effettivamente necessaria alla realizzazione di un *layer*, per cui è presente una ulteriore riserva (8) nella quale viene scaricata la polvere in eccesso. Una volta terminato il processo di deposizione della polvere (*coating*), segue quello di esposizione (*exposing*) da parte del laser (1), che come detto in precedenza può essere un laser Nd:YAG o un laser fibra. Il fascio laser viene selettivamente indirizzato sull'area di polvere da fondere tramite un sistema di specchi attuati tramite un servosistema retroazionato (2); una lente *f-theta* (3) interposta tra il sistema di specchi e la superficie della polvere ha il compito di ridurre la distorsione del fascio durante il processo di scansione. A seguito della fase di esposizione, si ha la fase di posizionamento (*positioning*) in cui si ha l'abbassamento della piattaforma di una distanza pari allo spessore di un *layer* (e il conseguente aumento del volume (5) occupato dalla parte e dalla polvere non processata), lo spostamento del *recoater* anteriormente alla riserva di polvere, e l'innalzamento di questa di

1.5. Panoramica delle tecniche di AM per metalli

una distanza tale da poter fornire al successivo passaggio di *coating* una quantità sufficiente di polvere. Le tre fasi si ripetono ciclicamente fino al completamento del *job*.

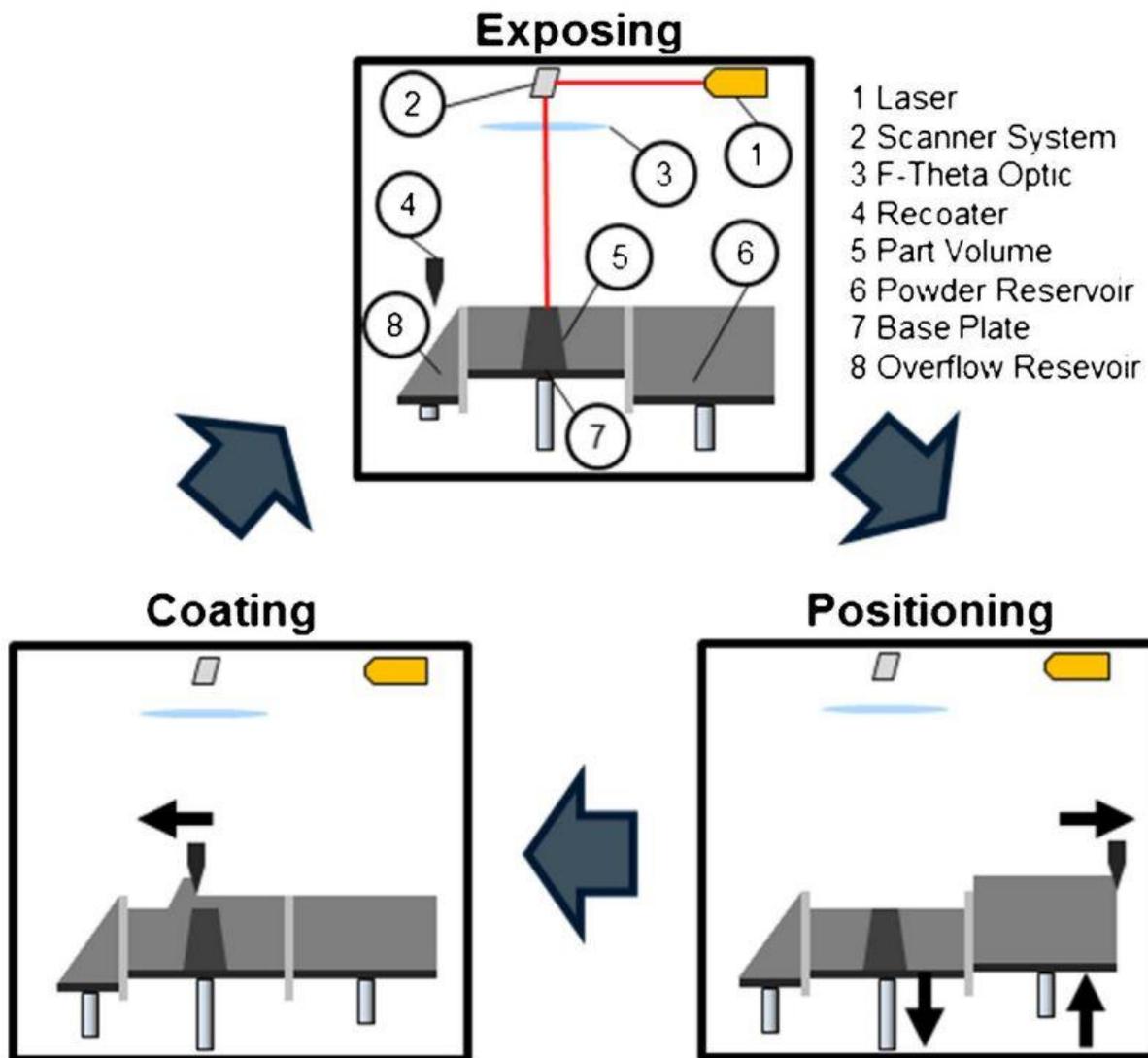


Figura 13: Schematizzazione dell'attrezzatura e del processo di SLM [22]

La piattaforma o piastra metallica, oltre a fornire il substrato su cui verrà depositata la polvere, ha anche le funzioni di controllare la temperatura, garantire uno smaltimento efficace del calore sviluppato nel processo e di ancorare i componenti realizzati. Il controllo della temperatura avviene tramite il riscaldamento della piastrina e conseguentemente della camera di processo, e può essere necessario per ridurre le distorsioni e le tensioni generate dagli elevati ratei di raffreddamento. Sempre a causa delle possibili distorsioni termiche, è generalmente necessario un ancoraggio dei pezzi alla piastrina tramite supporti appositamente aggiunti ai modelli dei componenti da realizzare; in assenza di ancoraggi, si può avere a causa delle distorsioni termiche un sollevamento dei bordi delle sezioni processate dal letto di polvere ed a successivi urti da parte del *recoater*, con la possibilità che si generino dei difetti irrimediabili durante il processo. L'aggiunta di supporti ha inoltre lo scopo di sorreggere le sezioni a sbalzo dei modelli, che altrimenti sarebbero inefficacemente sorrette solamente dalla polvere, per cui si avrebbe nuovamente la possibilità di inaccurately nelle parti.

2.1. Parametri di processo di SLM

Nelle tecnologie LPBF, i parametri di processo possono essere suddivisi in quattro categorie principali (vedi anche Figura 14): parametri relativi al laser, alla strategia di scansione, alla polvere ed alla temperatura. All'interno di queste famiglie principali vi sono poi parametri influenti in modo maggiore o minore sulle diverse proprietà dei componenti realizzati ed a seconda del produttore della macchina adottata, solo alcuni di questi sono variabili arbitrariamente. Alcuni produttori infatti permettono solamente l'uso di set di parametri "chiusi", ovvero testati e garantiti dal produttore per una determinata tipologia di materiale [3]. Alcuni parametri sono inoltre interdipendenti: ad esempio i parametri laser e del materiale vanno ad influire su quelle che sono le distribuzioni di temperatura all'interno della camera di processo.

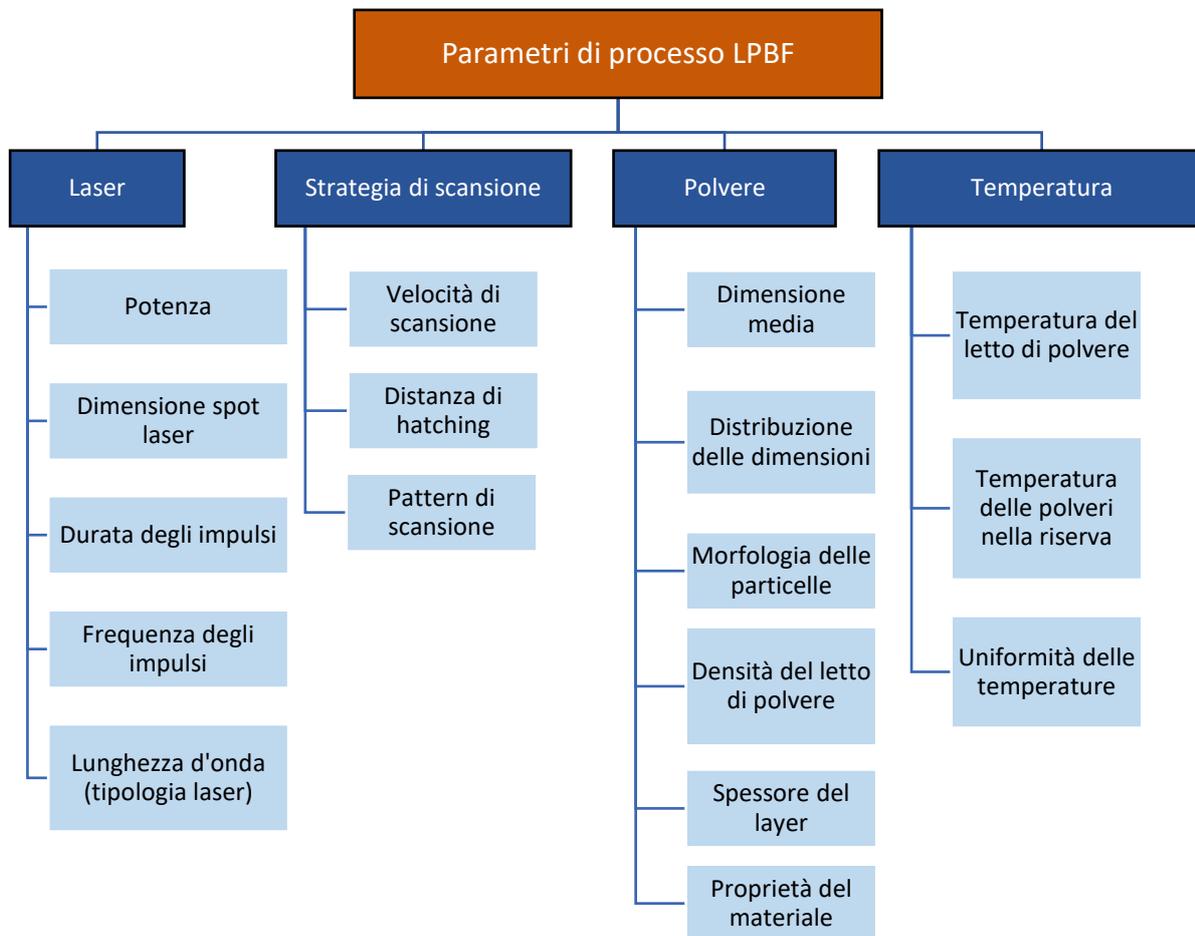


Figura 14: Parametri del processo LPBF

2.1.1. Parametri laser

Per quanto riguarda i parametri relativi al laser, i più importanti sono costituiti dalla potenza del laser e dalla dimensione dello spot del laser. Nei laser comunemente utilizzati nel processo LPBF l'irradianza (ossia la densità di potenza, unità di misura W/m^2) del fascio non è costante ma è rappresentabile con una distribuzione gaussiana, cioè "a campana" in cui l'irradianza è massima nel centro del fascio e decresce muovendosi verso la periferia. La dimensione dello spot laser è convenzionalmente associata alla distanza in cui l'irradianza si riduce di un fattore pari a $1/e^2$ rispetto a quella massima nel fascio. Nei sistemi LPBF commerciali, il laser (o i

2.1. Parametri di processo di SLM

laser) installato è generalmente di una tipologia unica, per cui non è possibile variarne arbitrariamente la lunghezza d'onda. La frequenza e la durata degli impulsi sono generalmente di importanza secondaria.

2.1.2. Parametri relativi alla strategia di scansione

I tre parametri indicati relativi alla strategia di scansione influenzano tutti la qualità del processo in modo significativo.

La velocità di scansione, ovvero la velocità con cui lo spot laser si muove sulla superficie della polvere, determina insieme alla potenza del laser la quantità di radiazione (e quindi di calore) che viene applicata su una determinata superficie di polvere. Se la velocità è eccessiva o insufficiente, la fusione della polvere potrebbe essere incompleta oppure si potrebbero verificare fenomeni di instabilità nella pozza fusa o l'evaporazione del metallo. Questi aspetti verranno più approfonditamente discussi nei paragrafi relativi all'interazione laser-polvere ed alla dinamica della pozza fusa.

La distanza di *hatching* (*hatching distance*, *HD* o anche *scan spacing*) è la distanza fra due linee di scansione parallele, ossia la distanza tra i luoghi dei punti tracciati dagli assi dei fasci laser nel loro percorso. Per realizzare parti solide e senza difetti, è necessario che si abbia una corretta fusione della polvere ed una efficace coesione tra i *layer successivi* ed una sovrapposizione (*overlapping*) delle tracce di fusione delle linee di scansione adiacenti (vedi Figura 15); poiché le dimensioni delle tracce di fusione (oltre che dalla dimensione dello spot laser) sono dipendenti da questa distanza, insieme alla potenza laser ed alla velocità di scansione è importante che le combinazioni efficaci di questi parametri, siano accuratamente individuate.

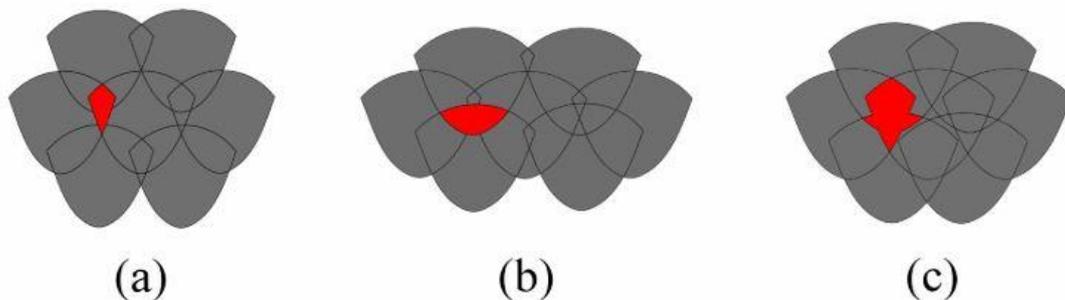


Figura 15: Le diverse modalità di sovrapposizione tra le tracce di fusione: (a) sovrapposizione intra-layer, tra tracce adiacenti nello stesso layer; (b) sovrapposizione inter-layer, tra tracce di layer differenti; (c) sovrapposizione mista, data da una compresenza delle modalità precedenti [23].

Il pattern di scansione consiste invece nel percorso che viene fatto seguire dal laser per processare le superfici interne. Sono possibili diversi tipi di pattern (vedi Figura 16), e ognuno influenza differentemente l'accumulo e la dispersione del calore all'interno del pezzo. Per ogni *layer*, il processamento delle superfici interne è preceduto ed a volte seguito dal tracciamento del contorno da parte del laser, per ottenere una maggior accuratezza e migliori caratteristiche di finitura superficiale. Una tipologia comune di scansione è quella detta *raster scan* in cui un asse viene fatto variare di un passo alla volta con una distanza pari all'*hatching distance* mentre l'altro asse viene continuamente fatto muovere avanti e dietro per tutta la lunghezza del pezzo. A volte la superficie da trattare può essere suddivisa in strisce o quadretti (detti anche isole), la cui scansione avviene in istanti successivi, spesso in modo casuale [3].

Inoltre, per cercare di evitare un'anisotropia eccessiva nei pezzi ed aumentarne le caratteristiche meccaniche, viene variato l'orientamento di tali pattern ad ogni *layer*; il tipo di pattern e

l'angolo di variazione sono piuttosto influenti sulle caratteristiche meccaniche, per cui è importante individuarne quelli ottimali.

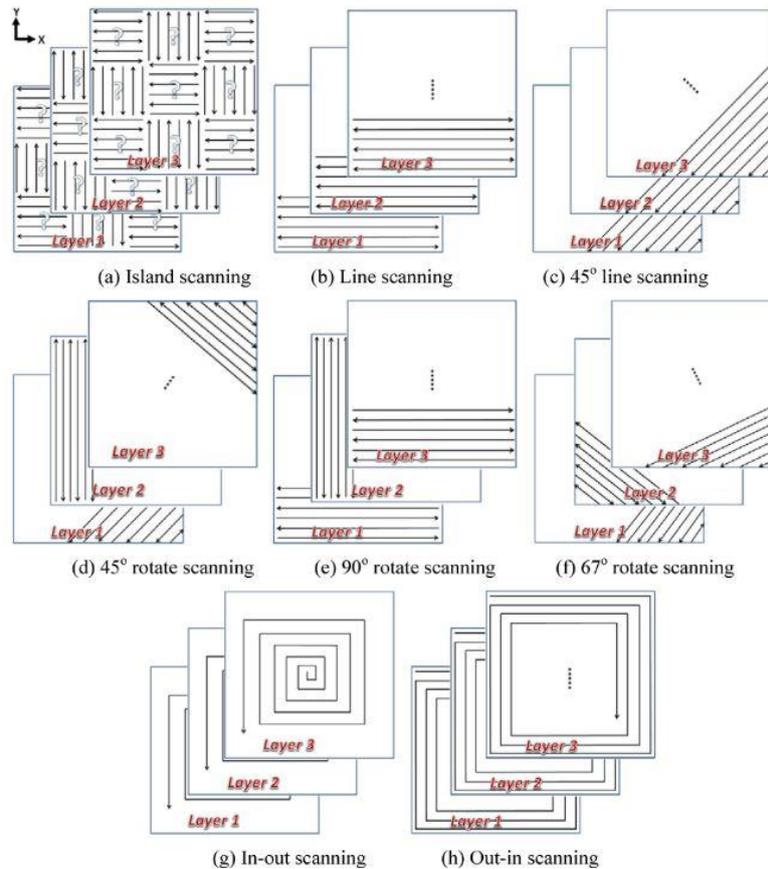


Figura 16: Alcuni possibili differenti pattern di scansione in SLM [24].

2.1.3. Parametri relativi alla polvere

Appartengono a questa categoria le diverse caratteristiche relative alle polveri utilizzate ed al materiale con cui esse sono realizzate. La dimensione media delle polveri, la loro morfologia e la distribuzione rispetto alla media sono fattori importanti poiché influiscono sulla capacità polveri di scorrere (*flowability*) e sulla densità del letto di polvere precedentemente al passaggio del laser. Una maggior densità del letto di polvere è desiderabile in quanto è solitamente correlata ad una maggior densità del pezzo finito, e riduce gli stress termici grazie alla maggior conduttività termica. Polveri più fini sono generalmente preferibili in quanto garantiscono una miglior finitura superficiale; tuttavia dimensioni eccessivamente fini possono essere dannose in quanto favoriscono la reattività con i gas (e quindi la possibile ossidazione o l'adsorbimento di acqua, generando micro-vuoti contenenti idrogeno una volta solidificata la pozza fusa), oltre a poter ostacolare l'efficace stesura della polvere a causa delle maggiori forze superficiali. Inoltre polveri più fini vengono più facilmente sollevate dal letto di polvere ad opera dei flussi di gas presenti nella camera di processo, andando a posarsi sulle superfici precedentemente processate (riducendone quindi la finitura), e possono ostacolare il fascio laser tramite *scattering* oppure depositandosi sulle ottiche [3]. Per facilitare la stesura delle polveri è preferibile che esse abbiano una forma sferica, per cui per il processo LPBF vengono solitamente utilizzate polveri realizzate tramite gas-atomizzazione. Anche la distribuzione influisce sull'impacchettamento

2.1. Parametri di processo di SLM

del letto di polvere, in quanto la presenza di particelle di dimensioni differenti fa sì che quelle più piccole vadano ad occupare i vuoti lasciati da quelle di dimensioni maggiori.

Lo spessore del *layer* deve essere accuratamente selezionato, in funzione degli altri parametri, per fare in modo di avere una sufficiente penetrazione della pozza fusa all'interno dei *layer* precedenti e garantire una coesione efficace. Spessori eccessivamente ridotti sono tuttavia dannosi in quanto oltre ad aumentare il tempo per la costruzione delle parti, inducono un'alterazione delle caratteristiche microstrutturali e meccaniche dei *layer* precedenti a causa dell'esposizione ciclica di questi a temperature elevate (*cyclin termico*).

Le proprietà del materiale sono ovviamente influenti sul pezzo finito; nel processo LPBF, oltre alle caratteristiche meccaniche del materiale *bulk* (solido), si ha una particolare influenza dovuta a quelle termiche ed ottiche.

2.1.4. Parametri relativi alla temperatura

La presenza di una piattaforma riscaldata permette di agire parzialmente sulle temperature presenti nella camera di processo. Tuttavia, le temperature raggiungibili non sono molto elevate rispetto a quelle critiche dei materiali utilizzati, per cui generalmente il processo LPBF viene indicato come un processo in "camera fredda". La lunga durata unita a temperature sufficientemente elevate permette un certo grado di riduzione delle tensioni interne nel materiale, ma ha anche effetti negativi: nelle regioni di polvere immediatamente adiacenti alle superfici processate, in cui il calore introdotto dal fascio laser non è rimosso efficacemente, il lungo mantenimento ad alte temperature della polvere può causare un processo di sinterizzazione allo stato solido riducendo la finitura superficiale e l'accuratezza dimensionale. Inoltre, tale sinterizzazione, se avviene diffusamente nel letto di polvere, può causare l'aumento delle dimensioni medie delle particelle della polvere, riducendone la riciclabilità per i *job* successivi; una parziale sinterizzazione delle polveri ha tuttavia l'effetto positivo di permettere un maggior supporto delle parti rispetto ad una polvere totalmente "slegata" [3].

2.1.5. Interazione fra parametri

Considerato l'elevato numero di parametri influenti sul processo, è necessario individuare le interazioni tra essi in modo da stabilire degli intervalli di valori per i quali si ha una maggior stabilità ed efficacia. La dinamica di formazione della pozza fusa, come le sue dimensioni, sono sostanzialmente determinate dalla densità di energia assorbita dalla polvere durante il passaggio del laser [3]. Indicando con P [W] la potenza laser, con SS [mm/s] la velocità di scansione, con HD [mm] la distanza di *hatching* ed infine con LH [mm] lo spessore del *layer*, questa densità di energia può essere definita come densità di energia lineare, superficiale o volumetrica, come segue:

$$ED_{linear} = P/SS \quad [\text{J/mm}] \quad (1)$$

$$ED_{surface} = \frac{P}{SS \cdot HD} \quad [\text{J/mm}^2] \quad (2)$$

$$ED_{volumetric} = \frac{P}{SS \cdot HD \cdot LH} \quad [\text{J/mm}^3] \quad (3)$$

Analogamente a quanto viene effettuato per altre tecnologie come la saldatura laser, è possibile rappresentare l'effetto dell'interazione dei parametri su delle mappe. Un esempio è riportato in Figura 17a, in cui gli autori hanno individuato gli effetti della potenza laser e della velocità di

scansione sull'aspetto di singole tracce (riportate in Figura 17b) realizzate tramite LPBF con polveri di acciaio. Si può notare come al variare dei parametri sia possibile individuare diverse zone: a parità di potenza laser, nella zona (A), per velocità ridotte, la traccia di fusione si presenti continua e piatta o concava; nella zona (B) sia invece continua ed arrotondata, con una penetrazione dello strato inferiore; in (C) la traccia sia occasionalmente interrotta ed in (D) tali interruzioni diventino regolari; in (E), data l'insufficienza dell'apporto termico, le tracce siano di natura fragile, indicando una fusione incompleta; nella zona (F) non sarebbe invece avvenuta alcuna fusione [3]. Approssimativamente queste zone sono delimitate da valori di densità di energia costanti (rappresentabili come rette passanti per l'origine degli assi), e, come si può notare sempre in Figura 17a, sono più ampie per valori maggiori dei parametri, per cui l'individuazione dei valori ottimali per i parametri è facilitata. Olakanmi [25] ha individuato per alcune leghe di alluminio, fenomeni di instabilità e formazione di interruzioni nelle tracce di fusione (anche detto *balling*) analoghe a quelle della zona (D) precedentemente indicata, per valori della densità di energia lineare superiori a quella ottimale, invece che per valori inferiori. Non è stata invece individuata per le leghe di alluminio una zona corrispondente alla (A), in cui sostanzialmente si ha una fusione del substrato, ma la temperatura è tale da provocare l'evaporazione di gran parte della pozza fusa: probabilmente le differenze nelle caratteristiche termiche (maggiore conducibilità) ed ottiche (minore assorbanza) delle leghe di alluminio rispetto all'acciaio rendono più difficile il verificarsi di tale fenomeno. Ciò indicherebbe come sia opportuno individuare tali zone per ogni materiale, non potendo generalizzare il processo a classi diverse di materiali.

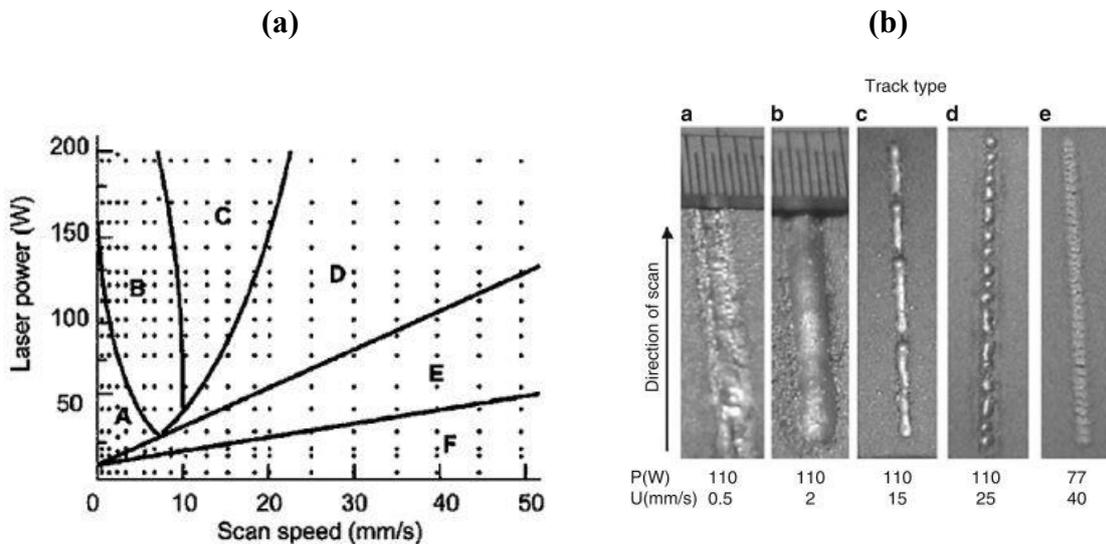


Figura 17: (a) mappa di processo per LPBF su un acciaio; (b) tracce di fusione relative alla mappa in processo

2.2. Interazione laser-polvere

L'interazione tra laser e polvere è avvenuta in modo differente da quanto avviene tra laser e materiale solido. Boley et al. [26], hanno calcolato l'aumento dell'assorbanza dovuto alle riflessioni interne alla polvere rispetto ad un materiale solido tramite la tecnica del *ray-tracing*, modellando la polvere come sfere identiche impacchettate con reticolo esagonale compatto oppure come sfere con dimensione secondo una distribuzione gaussiana, impacchettate casualmente; in entrambi i casi, è stato individuato un aumento notevole dell'assorbanza della polvere rispetto al solido. Questo permetterebbe di processare metalli con riflettività elevata, se

Interazione laser-polvere

la dimensione media delle polveri e la granulometria sono adeguate. Lo studio tuttavia non considera la modifica delle caratteristiche del materiale una volta ottenuta la fusione.

L'interazione tra laser e polvere ha ulteriori effetti: un fenomeno indesiderato nel processo LPBF è la cosiddetta "denudazione" della polvere, ovvero la rimozione della polvere nell'immediata vicinanza della traccia di fusione (vedi Figura 18). Diversi autori ([27],[28],[29]), tramite simulazioni o tecniche di fotografia *schlieren* (vedi Figura 19), hanno individuato la causa di questo fenomeno nel flusso di vapore emesso dalla pozza fusa a causa dell'esposizione del laser; questo flusso secondo Matthews et al. [28] sarebbe dipendente dalla pressione del gas di copertura, avendo direzione entrante verso la pozza fusa per alte pressioni ed uscente per pressioni ridotte, con una condizione di flusso minimo per pressioni intermedie. Nel caso in cui il flusso di vapore e gas di copertura indotto trascinasse le particelle di polvere verso la pozza fusa, con un'adesione di queste alla traccia laddove la temperatura locale fosse insufficiente alla fusione, si avrebbe possibilmente una riduzione della finitura ed accuratezza dimensionale.

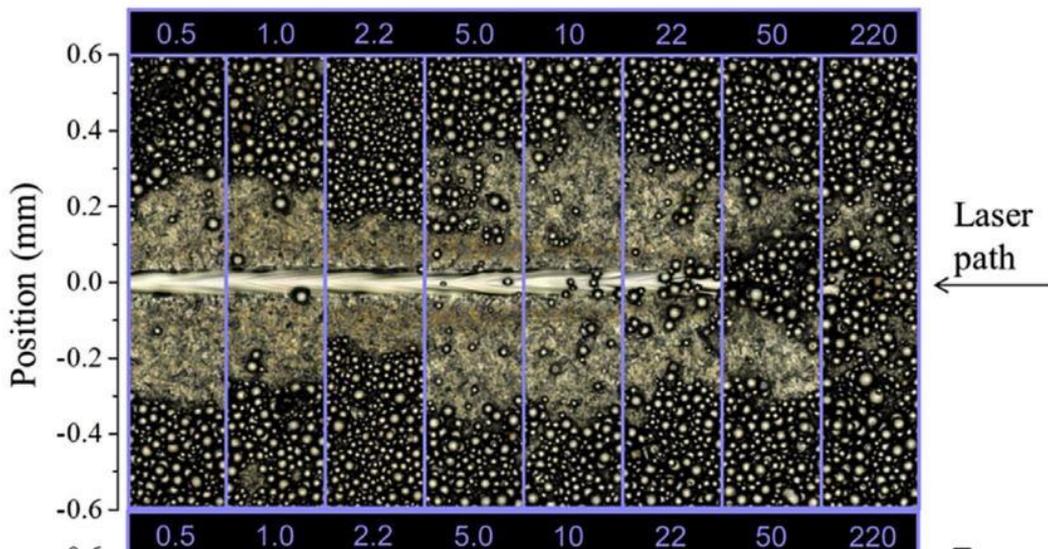


Figura 18: Denudazione della polvere in LPBF [28].

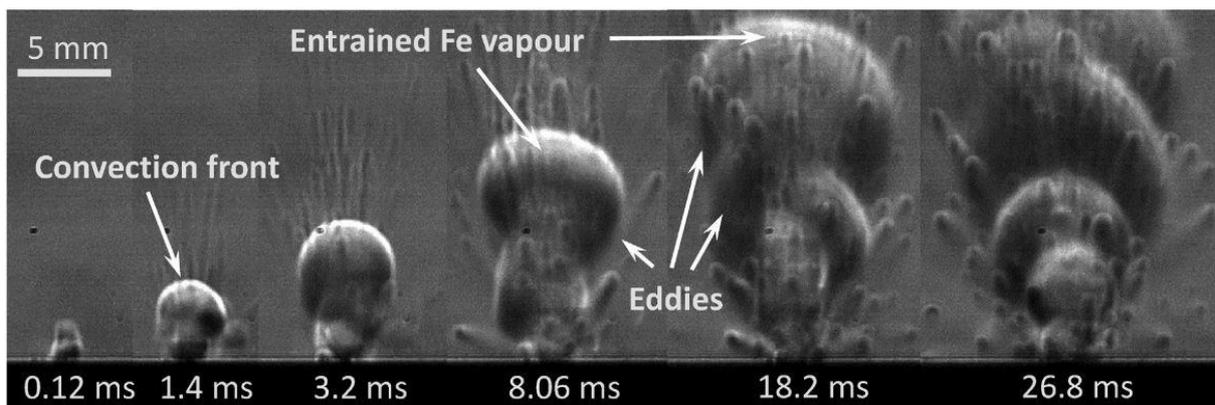


Figura 19: Immagine composta del flusso di gas surriscaldato generato dall'interazione laser-polvere, per polveri di acciaio inossidabile 316L, con una potenza laser di 100W e velocità di scansione di 0,5 m/s in direzione dell'osservatore [29].

Bidare et al. [29] hanno individuato come tale fenomeno sia accentuato durante la realizzazione dei primi *layer* e diventi via via minore per gli strati successivi.

Un ulteriore fenomeno indesiderabile nel processo LPBF è la transizione da una modalità di riscaldamento del materiale di tipo conduttivo ad una di tipo *keyhole*. Quest'ultima si verifica quando la densità di energia del laser è sufficiente a causare una massiva evaporazione del materiale e la formazione di plasma. L'evaporazione e la formazione di plasma causano la formazione di una cavità che aumenta l'assorbimento della radiazione, permettendo al laser di penetrare maggiormente all'interno del materiale. Il collasso di queste cavità causerebbe la formazione di vuoti nel percorso del fascio laser (vedi Figura 20) [30]. Gli autori dello studio da cui è tratta l'immagine, suggeriscono di utilizzare una quantità (che definiscono entalpia normalizzata) in cui combinare gli effetti di potenza laser, velocità di scansione e dimensione dello spot laser, oltre che delle caratteristiche del materiale; tale quantità permetterebbe di individuare una soglia da non superare oltre la quale si verifica il fenomeno *key-hole*.

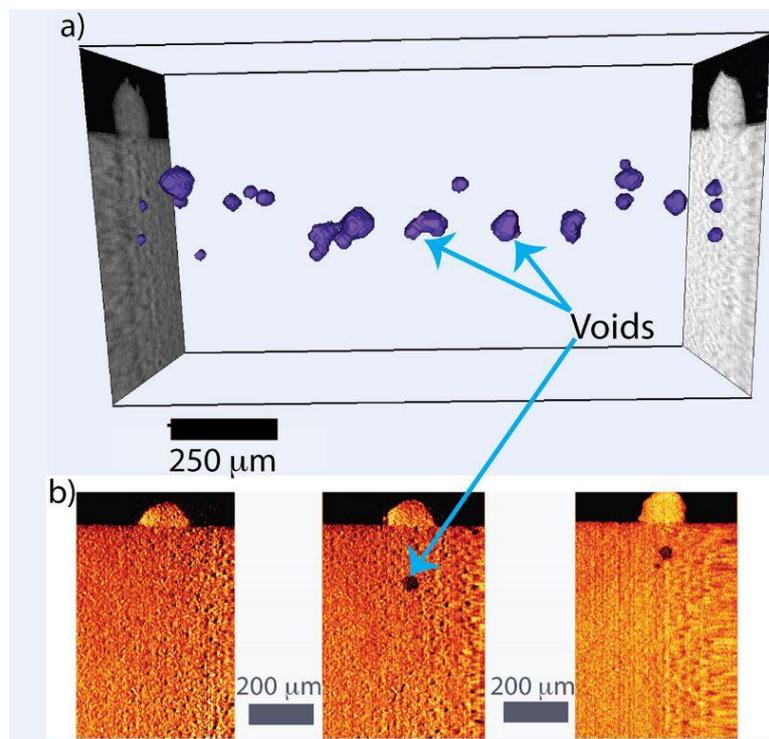


Figura 20: Immagini ottenute tramite microtomografia con luce di sincrotrone (SRμT): (a) ricostruzione 3D della distribuzione dei vuoti; (b) una serie di sezioni trasversali ottenute lungo la direzione di scansione [30].

Una fonte ulteriore di difetti e di contaminazione per il letto di polvere può essere imputata all'espulsione di schizzi di metallo fuso da parte della pozza fusa (*spattering*) che verrà analizzata nel paragrafo successivo.

2.3. Dinamica della pozza fusa

L'interazione tra laser e pozza fusa dà luogo ad una serie complessa di fenomeni; qualora non adeguatamente controllati, questi possono condurre ad instabilità nella pozza fusa, con conseguente formazione di difetti. Uno dei più comuni è quello dovuto all'effetto di *balling* già citato dovuto ad un apporto errato di calore, che a seguito della tensione superficiale nel metallo fuso conduce alla separazione della pozza fusa in gocce di dimensioni minori.

Molteplici autori ([28],[29],[31],[32]) hanno studiato i fenomeni di instabilità della pozza fusa, ovvero quei fenomeni che inducono variazioni repentine nella forma e temperatura della pozza fusa, con formazione di cavità in cui il metallo fuso va a collassare (lasciando a volte dei vuoti), oppure all'espulsione di gocce di materiale fuso (*spattering*); oltre ai fenomeni già citati dei

Difetti ulteriori in LPBF

getti di vapore metallico (*metal plumes*) o addirittura dell'instaurarsi del fenomeno del *key-hole* a seguito della formazione di plasma, le instabilità possono essere causate da un fenomeno denominato convezione tramite flusso Marangoni. Questo fenomeno, insieme al contraccolpo di pressione dovuto all'emissione di vapore, causa la formazione di una concavità nella pozza fusa (vedi Figura 21) ed un flusso convettivo di metallo fuso all'interno della stessa, a causa del gradiente di tensione superficiale causato dal gradiente termico presente. Una volta cessato l'effetto del laser sulla pozza fusa, si avrebbe l'interruzione dell'effetto dell'espulsione di gas e del flusso convettivo dovuto all'effetto Marangoni, e le tensioni superficiali crescenti dovute al raffreddarsi del metallo fuso porterebbero la pozza fusa ad assumere una forma di minima energia, corrispondente ad una superficie convessa; il passaggio dall'una all'altra configurazione può essere talmente repentino da portare all'espulsione di materiale dalla pozza fusa, oltre che alla già citata denudazione della polvere.

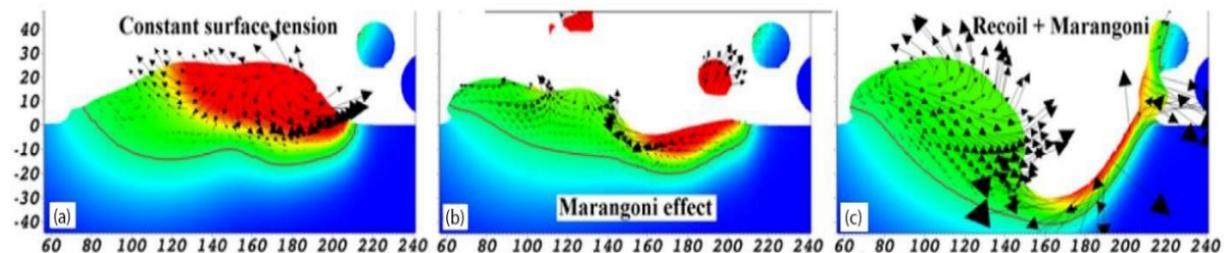


Figura 21: Modello delle instabilità nella pozza fusa per livelli di complessità crescente: (a) effetto di una tensione superficiale costante; (b) effetto Marangoni; (c) effetto dell'azione congiunta della convezione Marangoni e del contraccolpo dovuto all'evaporazione del metallo

Il fenomeno di *spattering* viene in parte ridotto dall'adozione di un flusso continuo di gas di copertura sul letto di polvere, che impedisce (parzialmente) alle gocce di materiale espulso di contaminare il letto di polvere o di andare a posarsi ed a legarsi alla pozza fusa già solidificata ma ancora a temperature elevate.

2.4. Difetti ulteriori in LPBF

Le instabilità nella pozza fusa e l'espulsione di gas portano principalmente allo *spattering* e ad una inefficace formazione di un cordone continuo di fusione ad opera del laser (*balling*). Esiste tuttavia la possibilità del verificarsi di ulteriori difetti, si tratta principalmente di ([33],[34]):

- Fusione incompleta
- Presenza di porosità nel metallo solidificato
- Presenza di stress residui
- Cricche e rotture
- Variazione della composizione

La fusione incompleta si verifica quando l'apporto di calore è insufficiente a formare una pozza fusa sufficientemente ampia e profonda, e quindi insufficiente ad assicurare la continuità del materiale; può quindi verificarsi la formazione di cavità di dimensioni paragonabili allo spessore del *layer* vuote oppure ancora occupate da polvere non fusa, e solitamente di forma irregolare. Ovviamente tali cavità sono dannose in quanto, oltre a ridurre la sezione resistente del materiale, forniscono un innesco per la possibile formazione di cricche.

Le porosità differiscono dalle cavità causate da una fusione incompleta per dimensioni e forma. Esse si presentano infatti come cavità di dimensioni ridotte e dalla forma approssimativamente sferica, e sono dovute all'assorbimento da parte della pozza fusa di gas, che non hanno il tempo

di sfuggire da essa dato l'elevato rateo di raffreddamento del processo LPBF. Questi gas possono essere presenti già in alcune particelle di polvere (che hanno quindi l'aspetto di gusci sferici), possono essere inglobati durante il processo a causa dei moti convettivi nella pozza fusa, oppure possono essere causati da una reazione chimica, ad esempio dalla dissociazione di eventuale acqua adsorbita da polveri non correttamente stoccate, formando porosità da idrogeno. Le porosità, se presenti in quantità ridotta, possono essere trattate tramite trattamenti successivi come la pressatura isostatica a caldo (*Hot Isostatic Pressing, HIP*).

La presenza di stress residui è dovuta agli elevati ratei di riscaldamento e raffreddamento, che inducono repentine variazioni di volume nel materiale. Questi stress possono anche accumularsi durante la costruzione dei pezzi *layer* dopo *layer*, portando alla loro distorsione, o in definitiva alla delaminazione o alla formazione di cricche. Questi effetti sono tanto più accentuati quanto le variazioni di temperatura sono repentine, e possono essere particolarmente pericolosi nel caso di materiali in cui sono presenti fasi fragili.

Come si è visto, nel processo LPBF parte del metallo con cui sono realizzate le polveri vaporizza. Dato che molti dei metalli costituenti sono leghe, si ha una più o meno marcata differenza nella temperatura di evaporazione degli elementi costituenti; ciò può provocare cambiamenti nella composizione del solido, portando alla modifica della microstruttura di solidificazione, della resistenza alla corrosione e delle caratteristiche meccaniche [34].

2.5. Microstruttura e proprietà dei componenti prodotti in SLM

2.5.1. Cenni di metallurgia

Prima di descrivere le generiche caratteristiche microstrutturali e gli effetti sulle proprietà macrostrutturali dei componenti realizzati tramite SLM, è opportuno introdurre brevemente alcune nozioni di metallurgia.

I processi di solidificazione prevedono solitamente il passaggio da una struttura particolarmente disordinata (il liquido) ad una più ordinata (il solido) tramite due stadi non esclusivi: quello di *nucleazione*, in cui si ha la formazione di germi cristallini di dimensioni ridotte, e quello di *accrescimento* dei nuclei formatisi in precedenza (vedi Figura 22). I cristalli formatisi una volta terminata la fase di solidificazione vengono denominati *grani*, e le superfici che separano i diversi grani vengono denominate *bordi di grano*.

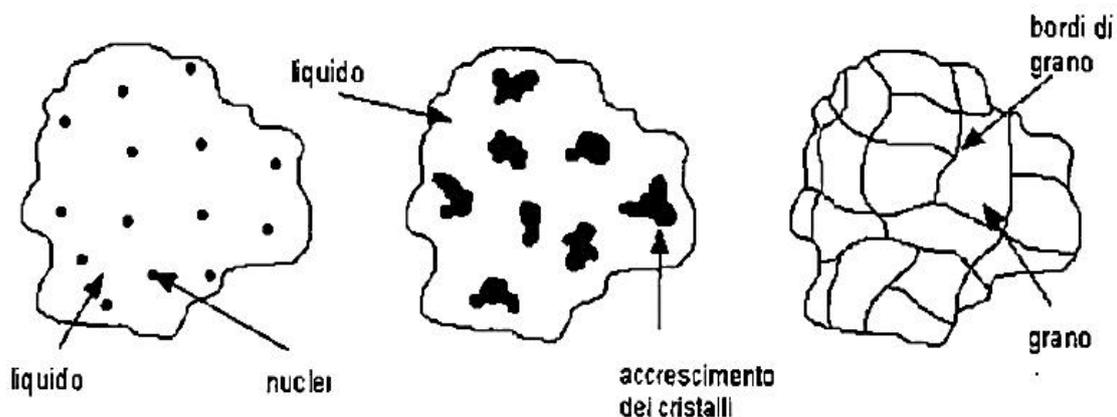


Figura 22: Schematizzazione del processo di nucleazione ed accrescimento [35]

La nucleazione è il processo predominante nelle prime fasi, e può essere di tipo *omogenea*, in cui i germi cristallini si formano all'interno del materiale fuso, oppure *eterogenea*, in cui essi

2.5. Microstruttura e proprietà dei componenti prodotti in SLM

si formano a ridosso di un'interfaccia esterna, che può essere fornita dalla parete di un contenitore oppure da inclusioni presenti nel materiale fuso. Il numero di embrioni cristallini formati (e quindi le conseguenti dimensioni dei grani) dipende dal livello di sottoraffreddamento del liquido, ovvero di quanto la temperatura del metallo di trova al di sotto della temperatura di solidificazione. I germi cristallini con dimensioni al di sotto di un raggio critico, data una determinata temperatura di sottoraffreddamento, si ridissolveranno, mentre quelli con un raggio superiore si accresceranno. Durante il processo di accrescimento si genera un gradiente termico all'interfaccia solido-liquido; a seconda del verso che questo gradiente assume la crescita dell'interfaccia sarà di tipo planare oppure di tipo *dendritico* (dal greco *dendron*, albero), ovvero sotto forma di cristalli ramificati con un asse principale disposto nella direzione del gradiente termico. A ridosso dei rami principali si formano in direzioni predefinite dei rami secondari, fino a che la crescita è ostacolata dalla presenza di altri rami (vedi Figura 23). La formazione di dendriti è comune per le leghe utilizzate comunemente, ed a causa della composizione variabile all'interno del liquido, può facilmente generare una *segregazione a bordo grano* di alcuni elementi presenti precedentemente nel liquido. Tipicamente questi elementi sono elementi *basso-fondenti*, ovvero che hanno una temperatura di solidificazione più bassa rispetto agli altri presenti nel liquido. La composizione localmente variabile permette di evidenziare al microscopio ottico la morfologia delle dendriti tramite dei reattivi chimici[35].

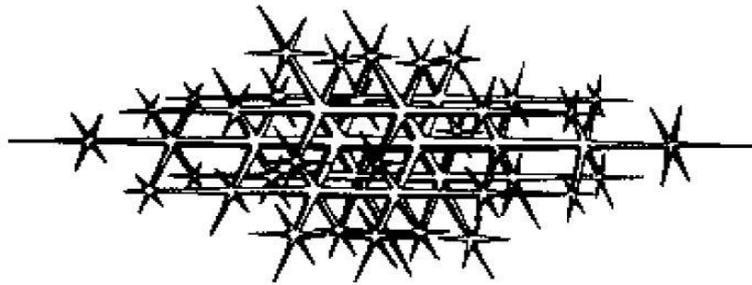


Figura 23:Struttura dendritica [35]

La combinazione di differenti valori di gradiente termico e velocità e modalità di accrescimento dei cristalli può portare ad una microstruttura finale piuttosto variabile; le varie combinazioni e la microstruttura risultante possono essere rappresentate su una mappa di solidificazione (vedi Figura 24). Indicando con G il gradiente termico (definito come modulo del gradiente di temperatura: $G = \|\nabla T\|$) e con R il tasso di accrescimento dei nuclei, si può notare come essa sia suddivisa nelle diverse possibili microstrutture risultanti da differenti valori di G/R (rette passanti per l'origine) e di $G \cdot R$ (iperboli equilateri); i valori di G/R influenzano la morfologia della microstruttura, che si può presentare come planare, cellulare, dendritica colonnare o dendritica cellulare (equiassica), mentre i valori di $G \cdot R$ influenzano le dimensioni della microstruttura, con dimensioni maggiori corrispondenti a ratei di raffreddamento minori (e quindi minori valori di $G \cdot R$). Come si vedrà in seguito, la microstruttura dei componenti realizzati tramite LPBF può contenere più di una di queste tipologie microstrutturali.

Le dimensioni dei grani influenzano le proprietà macroscopiche dei metalli (resistenza, duttilità, etc..) tramite l'effetto che i bordi di grano hanno sul movimento delle *dislocazioni*. Le *dislocazioni* non sono altro che difetti lineari presenti all'interno dei reticoli cristallini; in assenza di questi difetti le tensioni in grado di generare delle deformazioni plastiche all'interno del metallo sarebbero maggiori.

Se non ostacolate, le dislocazioni si muovono all'interno dei grani cristallini sotto l'azione di un campo di tensioni esterno, e possono moltiplicarsi ad opera di meccanismi come quello di *Frank-Read*. Ne segue che per rendere un metallo più resistente alla deformazione plastica (o con condizioni opposte, più duttile) è necessario ostacolare il movimento delle dislocazioni, tramite dei meccanismi di rafforzamento.

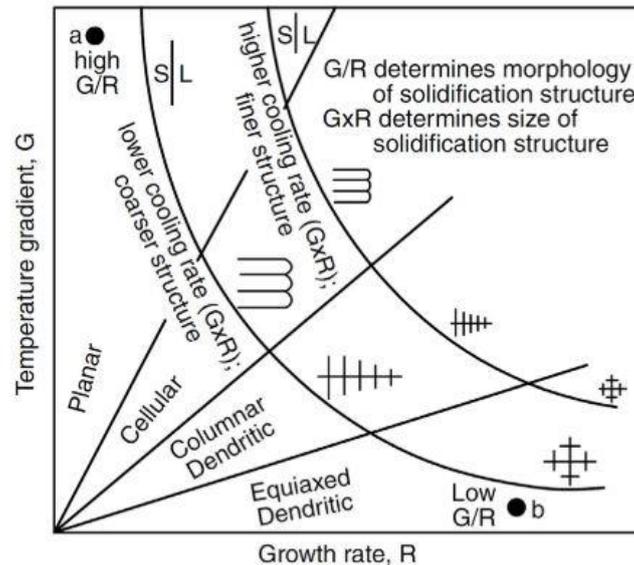


Figura 24: Influenza del gradiente termico G e della velocità di accrescimento R sulla microstruttura [34].

I meccanismi di rafforzamento più comuni sono ([35]):

- Rafforzamento per incrudimento
- Rafforzamento per affinamento del grano
- Rafforzamento per soluzione solida
- Rafforzamento da particelle deformabili
- Rafforzamento da particelle indeformabili

Il rafforzamento per incrudimento si ottiene deformando plasticamente il materiale a freddo, aumentando il numero di dislocazioni presenti. Poiché ogni dislocazione genera un campo locale di tensioni, l'aumento del loro numero ne ostacola il movimento.

Il rafforzamento per affinamento del grano consiste nel ridurre, tramite particolari accorgimenti, le dimensioni dei grani cristallini. Poiché i bordi di grano sono sostanzialmente delle discontinuità tra i reticoli cristallini dei diversi grani, le dislocazioni non possono attraversarli agevolmente. Quindi aumentare il numero dei bordi di grano è una tecnica molto efficace per prevenire il movimento delle dislocazioni.

L'effetto di tale rafforzamento, sotto forma di relazione tra tensione di snervamento e dimensioni medie dei grani cristallini, è quantificabile tramite la relazione di *Hall-Petch* riportata nell'equazione (4):

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{k_y}{d} \quad (4)$$

In (4) è indicata con σ_y la tensione di snervamento, con σ_0 la tensione di attrito al moto di scorrimento delle dislocazioni, con d la dimensione media dei grani e con k_y il tasso di incrudimento, che è una costante unica per ogni materiale. Ipoteticamente, affinando

2.5. Microstruttura e proprietà dei componenti prodotti in SLM

indefinitamente la dimensione dei grani, se questa relazione fosse sempre valida si potrebbero avere tensioni di snervamento infinite. Tuttavia si è trovato che per dimensioni di grano nanometriche intervengono ulteriori meccanismi di deformazione, quali lo scorrimento del bordo di grano [36].

Il rafforzamento per soluzione solida o per *alligazione* è realizzato tramite l'immissione nella matrice cristallina di un soluto i cui atomi, deformandola, ostacolano il movimento delle dislocazioni.

I meccanismi di rafforzamento da particelle deformabili e indeformabili ostacolano il moto delle dislocazioni tramite la presenza di precipitati (formati da aggregati di atomi con ordine cristallografico differente dalla matrice) che possono essere coerenti, semicoerenti o incoerenti. La differenza tra i diversi tipi consiste nella via via minor continuità tra i precipitati e la matrice circostante. Nel caso dei precipitati coerenti e semicoerenti si ha una distorsione della matrice, e la possibilità dell'attraversamento (più o meno ostacolato) da parte delle dislocazioni. Nel caso di precipitati incoerenti, la matrice non è distorta, ma le dislocazioni non possono attraversare i precipitati e sono invece costrette ad aggirarli. L'efficacia del rafforzamento dipende in ogni caso sia dalla dimensione che dal numero dei precipitati.

2.5.2. Micro- e meso-struttura in SLM

La micro- meso-struttura nei processi additivi per metallo dipende dalla geometria e dalla cinetica di solidificazione della pozza fusa. Come visto in precedenza tale geometria è influenzata da diversi fattori, e può presentarsi come ovale, a forma di goccia posata su una superficie piana, o meno desiderabilmente di forma cilindrica. Essa può inoltre penetrare in misura più o meno maggiore nel substrato sottostante con una forma semicircolare, o per potenze laser maggiori, con la forma del buco di una serratura (*keyhole*). La forma è importante in quanto influenza la direzione del flusso di calore, il rateo di raffreddamento e la conseguente velocità di solidificazione. Solitamente è desiderabile una forma a goccia con penetrazione semicircolare, in quanto l'instaurarsi del fenomeno del *keyhole* come visto in precedenza può portare ad instabilità nella pozza fusa ed alla formazione di microvuoti [34].

Nella maggior parte dei processi SLM, si ha una deposizione strato per strato di materiale con la stessa composizione chimica. Quando questo avviene, non è necessaria la nucleazione di nuovi grani cristallini, ma si può avere una crescita epitassiale dei grani da quelli precedentemente solidificati. Con crescita epitassiale si intende la solidificazione all'interfaccia solido-liquido con un orientamento cristallografico omologo a quello del cristallo già solidificato; è un fenomeno desiderabile quando è necessario realizzare materiali monocristallini, come ad esempio i *wafers* in silicio con cui sono realizzati i *chip* elettronici. La nucleazione di nuovi germi cristallini può tuttavia essere richiesta nei primi *layer* realizzati, in cui il materiale costituente la polvere e quello della piastra di supporto sono differenti [34].

A causa degli elevati ratei di raffreddamento, la crescita dei grani cristallini dall'interfaccia solido-liquido è dominata da un meccanismo di tipo competitivo. Questo meccanismo è stato osservato per leghe di alluminio, nickel, titanio, acciai e tantalio. La crescita di tipo competitivo avviene in materiali policristallini quando alcune dendriti crescono maggiormente rispetto alle altre adiacenti grazie al miglior allineamento tra direzione preferenziale di crescita del reticolo cristallino e direzione del flusso di calore (vedi Figura 25). Oltre alla formazione di dendriti, la struttura di solidificazione può consistere in una considerevole quantità di precipitati,

soprattutto per le leghe in cui essi costituiscono il meccanismo principale di rafforzamento; tuttavia, a causa dell'elevato tasso di raffreddamento, la solidificazione non è di equilibrio, ossia vengono ostacolati i meccanismi diffusivi che permettono il raggiungimento di un equilibrio tra la composizione del liquido e del solido ed all'interno del solido stesso. Come visto anche in precedenza, la diffusione ridotta porta tipicamente alla concentrazione nel liquido di elementi basso-fondenti, con l'eventuale formazione di fasi eutettiche segregate ai bordi di grano [34].

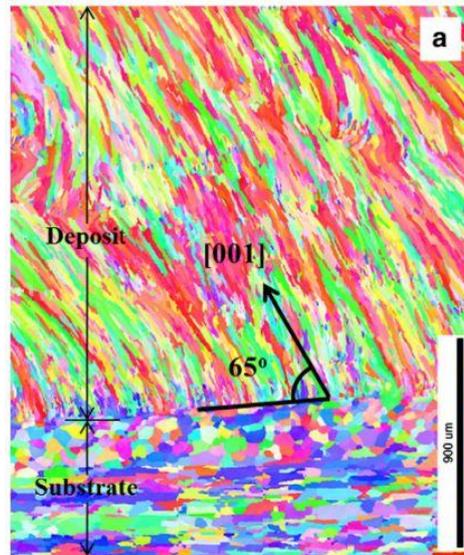


Figura 25: Crescita cristallina competitiva in un campione realizzato tramite DED-L con lega Al-11.28Si depositata su un substrato di Al 7475

Poiché la direzione del flusso di calore, se si trascurano i fenomeni convettivi, è principalmente in direzione perpendicolare all'interfaccia di solidificazione, e poiché questa ha generalmente una forma approssimativamente semicircolare nei processi AM per metallo per una singola traccia di fusione, i grani tendono ad assumere una direzione sostanzialmente radiale (vedi Figura 26). Tuttavia, quando si ha la sovrapposizione tra tracce di fusione differenti, si ha la rifusione delle estremità delle pozze di fusione (vedi Figura 27), per cui i grani rimasti integri posseggono preferenzialmente una direzione di crescita corrispondente alla $\langle 0\ 0\ 1 \rangle$, ovvero allineati con la direzione di costruzione; nelle zone rifuse è invece favorita una crescita di tipo cellulare.

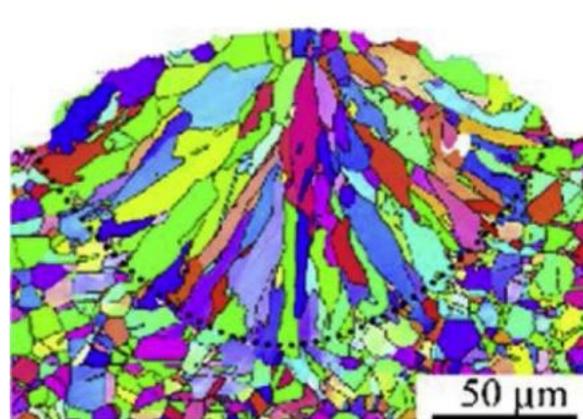


Figura 26: Morfologia e microstruttura in una sezione trasversale di una traccia singola di fusione realizzata tramite SLM. Il bordo della pozza fusa è delimitato dalla linea formata dai pallini di colore nero [37]

2.5. Microstruttura e proprietà dei componenti prodotti in SLM

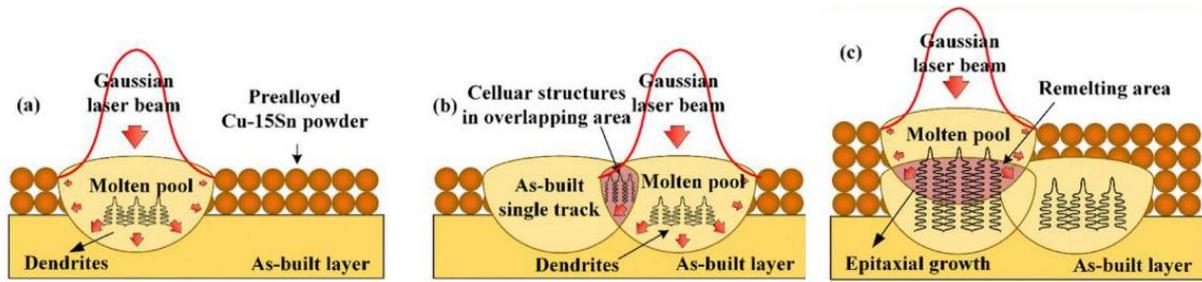


Figura 27: Meccanismo di formazione di grani colonnari con crescita epitassiale, su una lega di bronzo Cu-15Sn in SLM: (a) crescita delle dendriti nella prima traccia ; (b) formazione di strutture cellulari nella zona di rifusione tra tracce adiacenti nello stesso layer; (c) crescita epitassiale delle dendriti tra pozze fuse di layer successivi.

Il risultato è che per molte classi di materiali , a meno che non vengano adottati alcuni accorgimenti indicati nei paragrafo seguenti, la struttura risultante è solitamente formata da grani colonnari orientati verticalmente nella sezione trasversale della pozza fusa, come mostrato in Figura 28 [34].

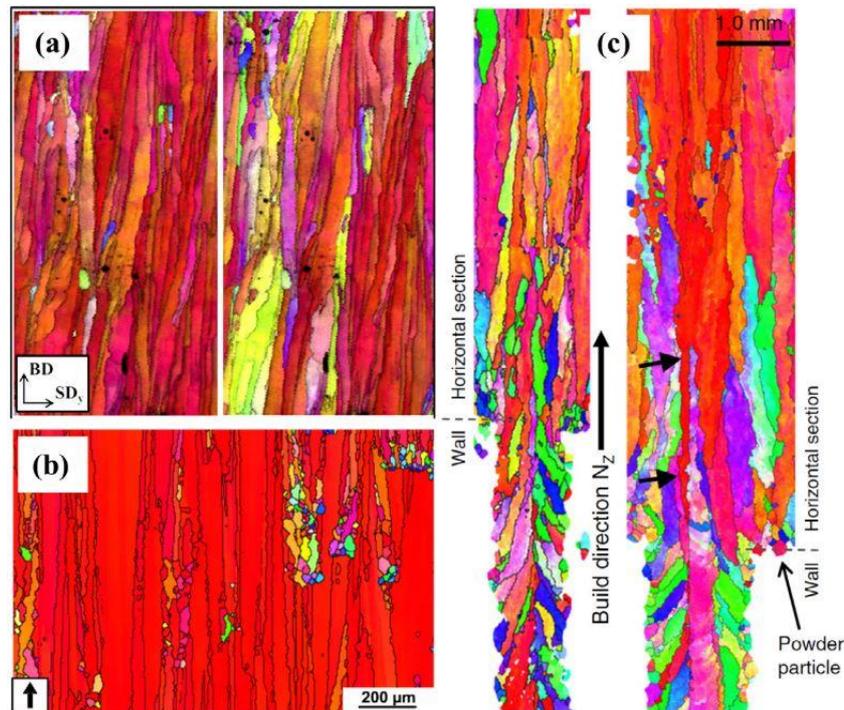


Figura 28: Allineamento preferenziale dei grani in direzione di costruzione $\langle 0 0 1 \rangle$ per diverse classi di materiali: (a) acciai al silicio (6,9% Si), (b) Inconel 718, (c) Ti-6Al-4V [34].

Considerando un piano di sezione longitudinale rispetto alla pozza fusa, si può immaginare come la crescita in direzione verticale sia facilitata se la velocità di scansione sia elevata; per velocità di scansione elevate infatti la pozza fusa si allunga sempre più nella direzione di scansione, con un appiattimento dell'interfaccia solido-liquido fino a diventare quasi orizzontale per velocità molto elevate (vedi Figura 29).

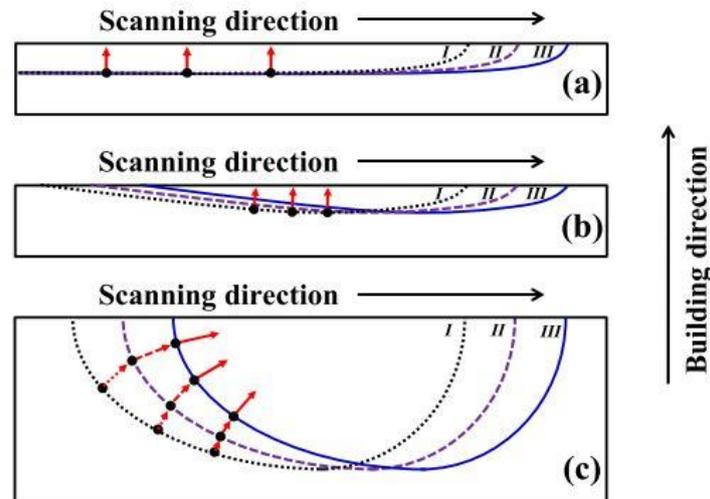


Figura 29: Direzione di crescita dei grani per velocità di scansione differenti: (a) e (b), crescita quasi verticale per pozze fuse appiattite e poco profonde; (b) orientamento inclinato dei grani per pozze profonde e ovoidali, in cui I, II e III indicano lo spostamento della pozza fusa in tre successivi istanti di tempo [34].

La dimensione dei grani nei componenti realizzati tramite AM è sostanzialmente dipendente dalla velocità di raffreddamento. Microstrutture più fini sono ottenibili da raffreddamenti più rapidi, a causa del maggior sottoraffreddamento (che è un fattore promotore della nucleazione) e della ridotta possibilità di crescita dei cristalli a causa dei minor tempi di solidificazione. Date le velocità elevate di raffreddamento le microstrutture ottenibili in SLM sono quindi solitamente più fini rispetto a quelle ottenibili con le tecniche tradizionali, risultando in tensioni di snervamento maggiori [34].

2.5.3. Anisotropia e disomogeneità delle caratteristiche

La presenza di grani colonnari ha l'effetto di generare una anisotropia delle caratteristiche, ovvero, considerando esclusivamente quelle meccaniche, genera una risposta differente a seconda della direzione con cui sono applicate le tensioni sul materiale. Questo è solitamente indesiderato nei componenti che saranno sollecitati con tensioni multidirezionali, per cui si cerca in qualche modo di ridurre il fenomeno. La riduzione dell'anisotropia nel piano ortogonale alla direzione di crescita, dovuta ai gradienti termici nel piano x-y dovuti al movimento lineare del laser, è possibile tramite l'adozione di particolari strategie di scansione, e della rotazione dei pattern di scansione tra i diversi *layer*; le caratteristiche nel piano diventano man mano più isotrope utilizzando angoli di rotazione che impediscono la sovrapposizione delle tracce di fusione dovuta alla loro ripetizione ciclica. Tipicamente un angolo di rotazione tra i pattern che permette tali caratteristiche di isotropia nel piano è quello di 67° . Tuttavia, diversi autori ([38],[39]), hanno constatato come anche variando l'angolo di rotazione dei pattern e i pattern stessi, l'anisotropia in direzione z, o $\langle 0 \ 0 \ 1 \rangle$, sia difficilmente eliminabile. La transizione da una microstruttura colonnare ad una equiassica (*Columnar to Equiaxed Transition*, o CET) può verificarsi quando si ha la nucleazione di un sufficiente numero di dendriti equiassici in prossimità del fronte delle dendriti colonnari, ed è favorita dalla presenza di un rapporto G/R (si veda la Figura 24 riportata in precedenza) decrescente; dati i valori elevati del gradiente termico G ciò generalmente non si verifica, a meno di casi particolari come la nucleazione eterogenea a contatto con le polveri parzialmente fuse o l'aggiunta di particelle refrattarie [34].

2.6. Trattamento termico dei componenti realizzati in SLM

L'effetto dei ratei di raffreddamento elevati nel processo SLM genera, come indicato in precedenza, microstrutture solitamente fini ed anisotrope, ma anche una eventuale condizione di sovrassaturazione di atomi di soluto nella matrice, per quelle leghe che sono considerate trattabili termicamente. Per il raggiungimento delle massime condizioni di resistenza meccanica, per queste leghe può essere opportuno prevedere dei trattamenti termici di invecchiamento, che consistono in un mantenimento a temperature sufficientemente elevate da permettere la diffusione nel reticolo cristallino degli atomi di soluto e la loro organizzazione in precipitati di dimensioni più o meno grandi, dando luogo al fenomeno di rafforzamento per precipitazione indicato in precedenza.

Possono essere anche indicati dei trattamenti termici di distensione (a temperature più basse), il cui fine è quello di permettere la riduzione delle tensioni interne generate dal processo, o di ricristallizzazione (a temperature più alte), con lo scopo di ottenere microstrutture con una dimensione dei grani ridotta e meno anisotropa. Il processo di ricristallizzazione viene comunemente adoperato sui metalli deformati plasticamente, ed è promossa dal rilassamento delle tensioni interne generate dalla deformazione plastica; nel processo SLM le tensioni interne sono invece generate dallo stress accumulato durante i cicli termici ripetuti [34]

3. Bronzo

3.1. Il rame e le sue leghe

3.1.1. Cenni storici

Il rame e le leghe basate su di esso sono stati tra i primi materiali metallici ad essere prodotti, con le prime applicazioni della metallurgia del rame che in Europa possono esser fatte risalire al V millennio A.C., mentre un utilizzo più diffuso di oggetti in rame non si ebbe che a partire dal 3200 A.C., segnando approssimativamente l'inizio dell'*Età del Rame*, inteso come periodo di transizione dal *Neolitico* all'*Età del Bronzo*. Durante l'*Età del Rame* gli oggetti realizzati con l'omonimo metallo non costituivano ancora dei sostituti efficaci ai manufatti in pietra, date le ridotte proprietà meccaniche e la scarsa disponibilità di tale metallo allo stato nativo, ma avevano piuttosto un utilizzo rituale e costituivano un motivo di prestigio sociale [40]. Fu solo a seguito dell'utilizzo in lega con il rame di altri elementi come l'arsenico (presente naturalmente come impurità) e più tardi dello stagno, con la creazione dei primi bronzi, che si ebbero le prime applicazioni pratiche di tali materiali, che presentavano rispetto al rame non legato maggiore durezza, oltre ad una migliore fusibilità, anche in forme complicate [41]. Tale miglioramento tecnologico coincise con uno sviluppo delle società umane, segnando l'inizio dell'*Età del Bronzo*. Dall'Egitto, in cui sono stati ritrovati i manufatti in bronzo datati intorno al 3700 A.C., l'utilizzo del bronzo si espanse rapidamente in tutto il bacino del mediterraneo. Dal nome dell'isola di Cipro, governata in tempi successivi da Egizi, Assiri, Fenici, Greci, Persiani e Romani, deriva il nome latino del rame, ovvero *cuprum*, di cui le prime due lettere costituiscono il simbolo chimico Cu [42].

3.1.2. Metallurgia del rame

Il rame è disponibile in natura in forme differenti: come rame nativo (ovvero non combinato con altri elementi) in quantità molto ridotte; in minerali carbonati oppure ossidi, disponibili anch'essi in quantità limitate; più frequentemente sotto forma di minerali solforati come la Calcopirite (CuFeS_2) e la Bornite ($2\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{CuS}\cdot\text{FeS}$) contenuti all'interno di porfidi in combinazione con altri minerali. Nonostante le rocce di porfido abbiano una resa in rame piuttosto bassa, spesso inferiore all'1%, esse costituiscono una fonte ottimale di tale metallo in quanto disponibili in giacimenti di dimensioni massive, per cui i costi di mantenimento delle miniere si riducono [42]. Inoltre, dagli stessi minerali di porfido si ottengono come sottoprodotti della produzione del rame altri metalli come molibdeno, stagno e tungsteno, oltre a metalli preziosi come argento, oro, platino e palladio.

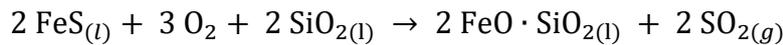
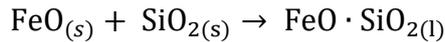
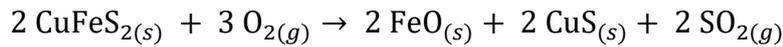
Per tali depositi a bassa resa, il metodo più utilizzato di estrazione consiste nella cava a cielo aperto; le rocce di porfido vengono frantumate tramite perforazione o con l'utilizzo di esplosivi, quindi trasportati presso gli impianti di processamento.

La prima fase di processamento consiste nella separazione dei minerali di rame da altri costituenti dei porfidi, come allumina, silice, pirite, in modo da ottenere un prodotto intermedio in cui il rame costituisce il 20-30% ; ciò avviene frantumando finemente i minerali, ed immettendo le polveri ottenute in vasche contenenti acqua e tensioattivi, in cui l'agitazione del liquido tramite mezzi meccanici o pneumatici provoca la separazione per flottazione dei minerali di rame, che tendono a essere portati in superficie, dai restanti minerali, che affondando formano la *ganga*.

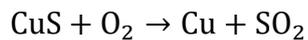
3.1. Il rame e le sue leghe

Il prodotto della prima fase sono dei fanghi contenenti una maggior concentrazione di rame e degli altri metalli preziosi.

La fase successiva consiste nella fusione di tali fanghi a 1230-1300 °C, che in tempi meno recenti era preceduta da una fase di arrostitimento a 590°C. Durante la fusione, attraverso l'insufflaggio di ossigeno e l'aggiunta di silice, si ha la separazione in scoria del ferro come composto $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ e la formazione di anidride solforosa, mentre il minerale fuso CuS chiamato *matte*, arricchito in rame ma ancora contenente tracce di FeO e FeS , si deposita sul fondo delle fornaci, seguendo le seguenti reazioni chimiche:



Segue la fase di conversione del *matte* in rame metallico, tramite insufflaggio di ulteriore ossigeno, in cui si ha anche l'ulteriore scorificazione del FeO e FeS rimanenti, secondo la seguente reazione chimica e quelle già viste in precedenza:



Alla fine di tale processo la massa fusa di rame viene colata ottenendo il cosiddetto rame *blister* (bollato), così chiamato per la presenza di bolle di gas SO_2 rimaste intrappolate nella massa, dandole un aspetto spugnoso.

Al processo di conversione segue quello di raffinazione termica suddiviso in due fasi: la prima, in cui si riduce ulteriormente la presenza di ossidi e solfuri di ferro tramite insufflaggio di ossigeno, e la seconda in cui tramite insufflaggio di gas naturale o altri agenti riducenti si cerca di diminuire la quantità di ossido di rame CuO formatosi nella prima fase di raffinazione. Al termine di tale processo si raggiunge una purezza del rame del 99-99.5 %, richiesta per la successiva fase di raffinazione elettrolitica.

La raffinazione elettrolitica è necessaria qualora di voglia raggiungere un grado di purezza del rame superiore al 99.5%, fino ad un massimo del 99.99%. Tale processo prevede l'immersione di anodi costituiti dal rame a minor purezza e di catodi in rame puro in una soluzione di acido solforico H_2SO_4 e solfato di rame CuSO_4 . Applicando alla cella elettrolitica una tensione di 0.2-0.4 V, si ha il passaggio in soluzione del rame dall'anodo e la successiva deposizione al catodo. Le impurità formate da metalli meno nobili rimangono in soluzione, mentre i metalli più nobili come argento, oro e platino ancora presenti nell'anodo vanno a precipitare sotto forma di *fanghi anodici*.

3.1.3. Disponibilità e produzione globale di rame

Nonostante il rame e le sue leghe siano conosciuti e utilizzati da millenni, non se ne hanno evidenze di un utilizzo massivo se non dall'inizio della seconda rivoluzione industriale, dopo la quale la domanda e la produzione hanno subito un andamento pressoché esponenziale, come riportato in Figura 30. Tale andamento, come sostenuto da Singer [43], non sarebbe correlato direttamente al tempo, quanto piuttosto all'aumento della popolazione e del reddito pro-capite; l'espansione demografica e il miglioramento delle condizioni di vita in atto in paesi ampiamente popolati come India e Cina, con conseguente aumento della richiesta di beni tecnologici, non farebbero altresì presagire una diminuzione di tale richiesta nel secolo in corso.

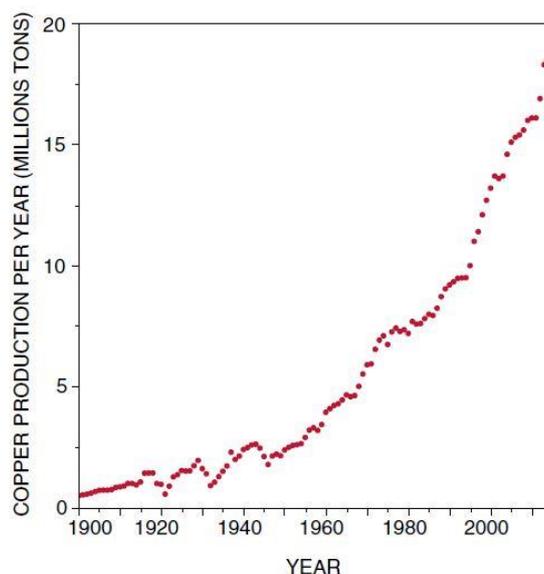


Figura 30: Andamento della produzione di rame a partire dal 1900 [43]

Poiché la quantità di rame (come di tutti gli altri metalli) disponibile in natura non è illimitata, una domanda con andamento esponenziale non potrà essere indefinitamente soddisfatta; alcuni studi si sono quindi posti il problema di individuare il periodo in cui avverrà il “picco” di produzione, analogamente a quanto effettuato da Hubbert sulla produzione di petrolio, con la non trascurabile differenza che il petrolio non è riciclabile come la maggior parte dei metalli, ma viene “dissolto” con l’utilizzo.

La principale fonte di disaccordo tra questi studi risiede nella quantificazione delle risorse e riserve disponibili. Con il termine *risorse* si intendono solitamente depositi minerari per i quali è ragionevole supporre un’estrazione economicamente e tecnologicamente fattibile, e sono suddivise in *dedotte*, *indicate* e *misurate* all’aumentare del grado di confidenza con cui sono state identificate, a seguito dell’acquisizione di campionamenti, della presenza di prove geologiche indicanti la presenza dei depositi, e la validazione da parte di esperti del settore. Con il termine *riserve* vengono invece indicati i depositi minerari che sono già tecnologicamente, economicamente e legalmente sfruttabili, e vengono a loro volta suddivisi in probabili e provati, secondo il medesimo criterio di confidenza con cui sono suddivise le risorse.

La difficoltà risiede soprattutto nella quantificazione delle risorse dedotte, che dipendono fortemente dalle rilevazioni effettuate, e dalla valutazione della sostenibilità economica per l’estrazione di depositi, dipendente dal valore di mercato del materiale estratto ed influenzata da eventuali riduzioni dei costi conseguenti ad avanzamenti tecnologici in campo minerario.

Per la valutazione del picco di produzione, molti studi si basano quindi sulla quantità indicata come *Ultimately recoverable reserves* (URR), costituita dalle riserve e dalle risorse, anche solamente dedotte, per le quali è ragionevole supporre uno sfruttamento economicamente e tecnologicamente sostenibile.

Una prima, grossolana, approssimazione della durata delle riserve è data dal tempo di *Burn-off*, indicato come rapporto tra la stima delle risorse e la produzione attuale.

Utilizzando come stima i valori indicati nel rapporto dell’U.S. Geological Survey (USGS) redatto da Johnson et al. [44] nel 2013, indicante una quantità di risorse identificate di rame di 2100 milioni di tonnellate, e ad una media indicata di ulteriori 3500 milioni di tonnellate di risorse non ancora scoperte, e considerando il valore per la produzione globale nel 2018 di 21 milioni di tonnellate, indicato in un rapporto dell’USGS redatto da Flanagan [45], tale tempo

3.1. Il rame e le sue leghe

di *Burn-off* corrisponderebbe a 266 anni; considerando per il calcolo invece della totalità delle risorse soltanto le riserve, indicate nello stesso rapporto di Flanagan, e corrispondenti a 830 milioni di tonnellate, il tempo di *Burn-off* sarebbe corrispondente a 39 anni.

Il tempo di *Burn-off* costituirebbe tuttavia una sovrastima in un'economia crescente con popolazione in aumento; sulla base di questa assunzione una stima più precisa è stata data da Sverdrup et al. [46], considerando una URR di 2800 milioni di tonnellate, ed applicando diversi modelli tra cui quello di Hubbert; da tale stima il picco nella produzione di rame avverrebbe già intorno al 2038. Tuttavia, nello studio di Singer precedentemente citato, tale modello sarebbe ritenuto eccessivamente pessimistico, perché non considera i possibili avanzamenti tecnologici, e sottostima le risorse sfruttabili.

Una stima ulteriore, viene effettuata da Northey et al.[47], utilizzando il modello Geologic Resources Supply-Demand Model (GeRS-DeMo), precedentemente applicato a risorse differenti come carbone, petrolio, gas naturale, litio, fosforo ed altre risorse metalliche e minerarie e basato su domanda ed offerta per la risorsa considerata. In tale studio, la posizione del picco di produzione è stata indicata nel decennio 2030-2040, confermando quanto indicato da Sverdrup, come si può vedere in Figura 31, in cui è riportata la serie storica per la produzione, affiancata a quella prevista dal modello GeRS-DeMo.

Tuttavia, nello stesso studio gli autori sostengono che nel medio termine il fattore critico per la produzione di rame non sarà la disponibilità di depositi da cui estrarre i minerali, quanto piuttosto la questione dei consumi energetici, e degli aspetti ambientali derivanti dallo sfruttamento di risorse a concentrazione sempre più bassa. Queste questioni diventano infatti ogni giorno più pressanti, spingendo verso un utilizzo più oculato delle risorse, e verso il riciclaggio dei materiali ormai fuori servizio.

Gordon et al. [48], effettuano una stima di primo ordine della durata delle riserve di rame, utilizzando una URR di 1600 milioni di tonnellate; gli autori indicano che, utilizzando le stime del Panel on Climate Change che prevede una popolazione globale di 10×10^9 persone entro il 2100, con un consumo pro-capite di rame calcolato nello studio di 170 kg, l'intero ammontare delle riserve dovrebbe da quel momento in poi essere posto in un ciclo sostenibile di riciclaggio.

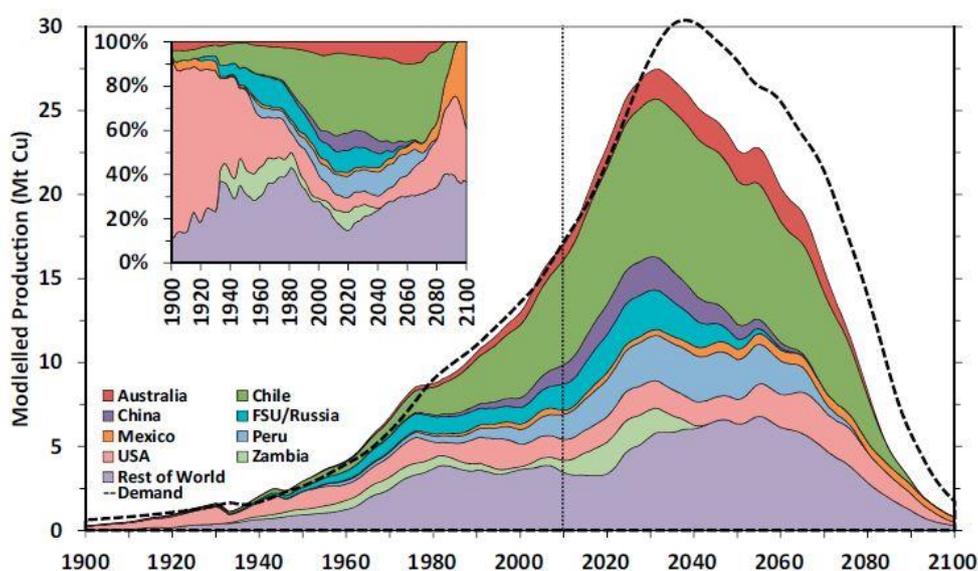


Figura 31: Andamento della produzione globale del rame suddivisa per stato (a sinistra della linea verticale, serie storica; a destra, produzione prevista dal modello GeRS-DeMo)[47]

Per gli autori, una possibile alternativa potrebbe essere la sostituzione del rame con altri materiali. Uno degli autori ha approfondito l'argomento in uno studio successivo (Graedel et al. [49]), cercando di individuare per molti elementi, tra cui il rame, la possibilità di sostituzione nelle principali applicazioni. In tale studio si evince come spesso non sia facile individuare alternative altrettanto performanti, e che si renda necessario l'utilizzo di strumenti come i diagrammi di Ashby con cui valutare l'influenza di più fattori. La valutazione di possibili sostituti per i vari elementi è stata poi sintetizzata in un valore normalizzato da 0 a 100, in cui 0 indica la presenza di sostituti perfetti in tutte le applicazioni principali, mentre 100 l'assenza di un sostituto valido in ognuna delle applicazioni principali. Il rame, diversamente da molti altri metalli prodotti in quantità paragonabili aventi un indice basso, avrebbe un indice di 70, indicando una grande difficoltà nell'individuare dei validi sostituti.

Tali studi indicano quindi come il rame, come altri metalli strategici, vadano sfruttati con la massima efficienza, e l'Additive Manufacturing si pone come tecnica all'avanguardia, potendo realizzare risparmi importanti di materiale; l'ampliamento delle conoscenze in materia costituisce quindi non soltanto un beneficio economico nel breve termine, ma costituirà anche un beneficio ambientale e sociale nel futuro prossimo.

3.1.4. Proprietà, classificazione ed utilizzi del rame e delle sue leghe

Il diffuso utilizzo del rame come metallo puro o come elemento principale di lega è dovuto alle proprietà eccezionali che possiede, di cui le principali sono:

- Elevata conduttività elettrica e termica (generalmente crescenti all'aumentare della percentuale di rame);
- Ottima resistenza alla corrosione;
- Facilità di lavorazione;
- Carico di rottura medio (maggiore nelle leghe);
- Facilità di saldatura e giunzione;
- Amagnetività;

La tendenza del rame a combinarsi con l'ossigeno durante il processo di produzione fa sì che si sia soliti indicare le sue caratteristiche per uno specifico contenuto di ossigeno. L'ossidulo Cu_2O , infatti, infragilisce il rame se sottoposto a temperature superiori ai 400°C in atmosfera contenente idrogeno (per la facilità di diffusione di tale elemento, si ha la formazione di vapore d'acqua ai bordi di grano, generando una struttura discontinua) e rende difficoltose le operazioni di saldatura data la sua tendenza a segregare ai bordi di grano durante il raffreddamento[41]. La presenza di ossigeno può al contempo avere degli effetti positivi, aumentando la conduttività elettrica a causa della tendenza a formare ossidi insolubili con le impurezze presenti in soluzione nel metallo. La disossidazione del rame si effettua principalmente effettuando l'aggiunta in lega di fosforo, che legandosi con l'ossigeno forma una scoria che viene eliminata. Il fosforo ha tuttavia un notevole effetto negativo sulla conduttività elettrica, andando a pregiudicarne l'utilizzo in applicazioni di elettrotecnica già a tenori superiori allo 0,012% [41]. Nelle applicazioni in cui è necessaria una ottima conduttività elettrica e buona lavorabilità si utilizza quindi rame esente da ossigeno, ottenuto tramite rifusione sottovuoto.

Si riportano in Tabella 2 le caratteristiche del rame puro al 99,9%, il primo rifiuto ma privo di ossigeno, ed il secondo rifiuto e contenente ossigeno.

3.1. Il rame e le sue leghe

Tabella 2: Alcune proprietà per due tipi di rame commercialmente puro [41]

Proprietà	Tipologia di rame	
	Cu \geq 99,9% O2 assente	Cu \geq 99,9% O2 \leq 0,04%
Peso specifico[g/cm ³]	8,9	8,9
Calore latente di fusione [kJ/kg]	204,7	209,3
Conduktività termica[W/m·K]	393,53	355,88
Coefficiente di dilatazione termica medio tra 20 e 300°C [°C ⁻¹]	17,7 x 10 ⁻⁶	17,7 x 10 ⁻⁶
Resistività elettrica [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	1,71	2,0
Coefficiente di temperatura per la resistività [$\Omega\cdot\text{mm}^2/\text{m}^\circ\text{C}$]	39,3 x 10 ⁻⁴	35 x 10 ⁻⁴
Conduktività elettrica [m/ $\Omega\cdot\text{mm}^2$]	58,5	58,0
Conduktività elettrica relativa all'argento [%]	93	92
Resistenza a rottura R [N/mm ²] (ricotto)	-	22,5
R materiale semi-incrudito	-	36
R materiale incrudito	-	50
Resistenza a snervamento R _{p0,2} [N/mm ²] (ricotto)	-	6,5
R _{p0,2} materiale semi-incrudito	-	22
R _{p0,2} materiale incrudito	-	31
Allungamento a rottura A [%] (ricotto)	21	50
A% materiale incrudito	5	8
Durezza Brinell HB (ricotto)	40	-
HB materiale semi-incrudito	60	-
HB materiale incrudito	80	-
Modulo di Young E [N/mm ²]	125000	120000
Modulo di elasticità tangenziale G [N/mm ²]	45000	45000

La classificazione più utilizzata per il rame e le sue leghe è quella adottata dalla *Copper Development Association* (CDA), nella quale si ha un sistema di numeri da C10100 a C79900 indicanti le leghe per deformazione plastica, e da C80000 a C99000 le leghe per getti. Una suddivisione più dettagliata è riportata in Tabella 3, in cui per ogni classe di leghe oltre alla numerazione è riportato il nome commerciale comune e gli elementi in lega.

Tabella 3: Classificazione delle leghe di rame secondo la CDA [50]

Codice identificativo	Nome comune	Composizione
Leghe da deformazione plastica		
C10100-C15760	Rame	>99% Cu
C16200-C19600	Leghe ad alto contenuto di rame	>96% Cu
C20500-C28580	Ottoni	Cu-Zn
C31200-C3890	Ottoni al piombo	Cu-Zn-Pb
C40400-C49080	Ottoni allo stagno	Cu-Zn-Sn-Pb
C50100-C52400	Bronzi al fosforo	Cu-Sn-P
C53200-C54800	Bronzi al fosforo con piombo	Cu-Sn-Pb-P
C55180-C55284	Leghe rame-fosforo e rame-argento-fosforo	Cu-P-Ag
C60600-C64400	Bronzi all'alluminio	Cu-Al-Ni-Fe-Si-Sn
C64700-C66100	Bronzi al silicio	Cu-Si-Sn
C66400-C69900	Altre leghe rame-zinco	...
C7000-C79900	Cupronichel	Cu-Ni-Fe
C73200-C79900	Alpacca (argenti al nichel)	Cu-Ni-Zn
Leghe da getto		
C80100-C81100	Rame	>99% Cu
C81300-C82800	Leghe ad alto contenuto di rame	>94% Cu
C83300-C85800	Ottoni rossi e ottoni rossi al piombo	Cu-Zn-Sn-Pb (75-89% Cu)
C85200-C85800	Ottoni gialli e ottoni gialli al piombo	Cu-Zn-Sn-Pb (57-74% Cu)
C86100-C86800	Bronzi al manganese e bronzi al manganese con piombo	Cu-Zn-Mn-Fe-Pb
C87300-C87900	Bronzi e ottoni al silicio	Cu-Zn-Si
C90200-C94500	Bronzi allo stagno e bronzi allo stagno con piombo	Cu-Sn-Zn-Pb
C94700-C94900	Bronzi al nichel-stagno	Cu-Ni-Sn-Zn-Pb
C95200-C95810	Bronzi all'alluminio	Cu-Al-Fe-Ni
C96200-C96800	Cupronichel	Cu-Ni-Fe
C97300-C97800	Alpacca (argenti al nichel)	Cu-Ni-Zn-Pb-Sn
C98200-C98800	Rame al piombo	Cu-Pb
C99300-C99750	Leghe varie	...

3.1. Il rame e le sue leghe

La classificazione riportata in Tabella 3 può essere accompagnata da quella più generica in sei famiglie: rame, leghe ad alto contenuto di rame, ottoni, bronzi, cupronichel e argenti al nichel. La prima famiglia è costituita da rame commercialmente puro, con un contenuto di impurità inferiore allo 0,7%; presenta generalmente elevata duttilità e bassa resistenza.

Quelle ad alto contenuto di rame sono leghe contenenti piccole quantità di elementi alliganti quali cadmio, berillio, rame e ferro; questi hanno effetti su una o più proprietà della lega, e presentano tutti una solubilità allo stato solido inferiore all'8%; le restanti famiglie hanno una solubilità allo stato solido dell'elemento primario in lega riportata in Tabella 4.

Tabella 4: Le sei famiglie principali di leghe di rame [50]

Famiglia	Elemento alligante principale	Solubilità allo stato solido a 20 °C [%]
Otoni	Zinco	37
Bronzi al fosforo	Stagno	9
Bronzi all'alluminio	Alluminio	19
Bronzi al silicio	Silicio	8
Cupronichel, Argenti al nichel	Nichel	100

Il rame commercialmente puro è utilizzato abbondantemente nella produzione di cavi, contatti e una varietà di applicazioni in cui è previsto il passaggio di correnti elettriche. Leghe in rame, alcuni ottoni, bronzi e cupronichel sono usati estensivamente per radiatori automobilistici, scambiatori di calore, sistemi di riscaldamento ed applicazioni in cui è generalmente richiesto un trasporto efficiente di calore. Le leghe in rame, gli ottoni, alcuni bronzi e cupronichel sono utilizzati per tubature, valvole e raccordi in sistemi in cui è previsto il flusso di acqua o fluidi generici a base d'acqua [50].

3.1.5. Effetto degli elementi in lega

L'effetto dell'aggiunta degli elementi in lega con il rame presenta, per i diversi elementi industrialmente utilizzati, analogie nei diagrammi di stato che ne permettono la suddivisione in due gruppi principali: il primo formato dai diagrammi delle leghe Cu-Zn, Cu-Sn, Cu-Al, Cu-Si, e Cu-Be, che presentano una soluzione solida α ricca in rame, ed alcuni campi bifasici; il secondo formato dai diagrammi dalle leghe Cu-Mn e Cu-Ni, che allo stato solido presentano un campo monofase costituito da completa miscibilità allo stato solido, seppur con temperature di solidificazione differenti. Molte di queste leghe presentano un'elevata tenacità che ne può rendere difficoltosa la lavorazione alle macchine utensili, per cui è frequente l'aggiunta in lega di piombo. Il piombo è infatti praticamente insolubile nel rame solido, ma può essere facilmente disperso quando le leghe sono ancora liquide, e forma in fase di solidificazione delle particelle globulari che facilitano la frammentazione del truciolo [41][35][51].

Zinco

Le leghe binarie rame-zinco, denominate ottoni comuni, sono costituite, per un tenore crescente di zinco, dalle tre soluzioni solide α , β e γ . Il diagramma di stato binario è riportato in Figura 32.

La fase α come per tutte le soluzioni solide α delle leghe di rame presenta eccellente malleabilità a freddo, con possibili riduzioni di sezione decrescenti con il contenuto di zinco che partono dal 95% fino al 75% per un contenuto di zinco del 30%.

La fase β è invece fragile a freddo, ma duttile a caldo.

La fase γ è fragile sia a freddo che a caldo, per cui presenta scarso interesse ingegneristico.

Le caratteristiche meccaniche al variare del tenore di zinco sono riportate in Figura 33. Si possono effettuare per gli ottoni alcune considerazioni generiche:

- Presentano elevata resistenza alla corrosione, analoga a quella del rame;
- Possiedono un modulo elastico medio di $E = 105000 \text{ N/mm}^2$;
- Presentano intervalli di solidificazione piuttosto ampi, per cui non è rara la presenza di segregazioni a bordo grano.

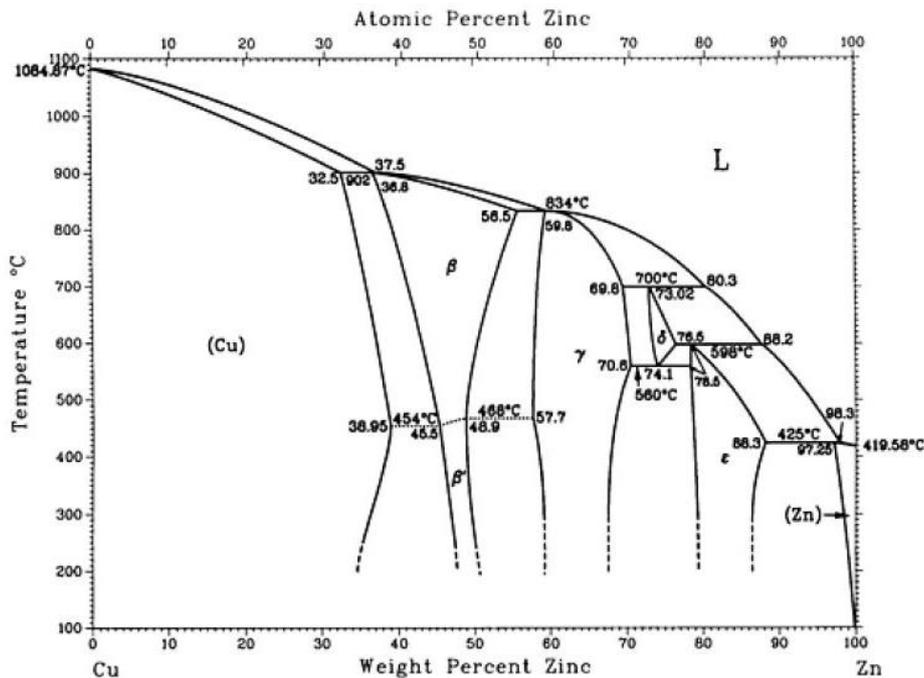


Figura 32: Diagramma di stato Cu-Zn [52]

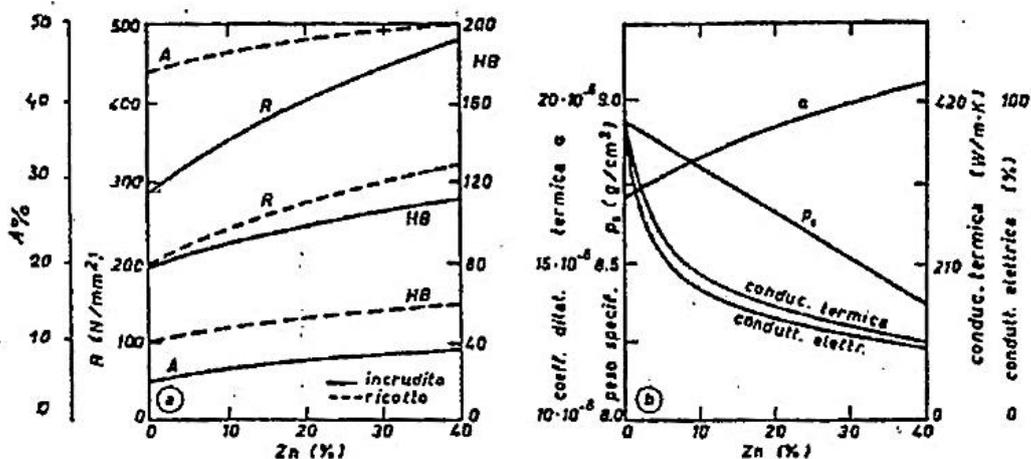


Figura 33: Influenza dello zinco sulle leghe Cu-Zn: a) proprietà meccaniche; b) proprietà fisiche [41]

3.1. Il rame e le sue leghe

Stagno

Le caratteristiche delle leghe binarie rame-stagno saranno ampiamente trattate successivamente, nel paragrafo “Bronzi”.

Alluminio

Le leghe binarie rame-alluminio, denominate bronzi all'alluminio, sono leghe di concezione relativamente recente, in quanto recente è la produzione dell'alluminio su scala industriale. L'alluminio in lega permette di aumentare la resistenza meccanica e la durezza, provocando tuttavia una diminuzione dell'allungamento. L'effetto del tenore in lega dell'alluminio è riportato in Figura 34.

Esaminando la porzione del diagramma di stato adiacente alla verticale del rame, riportata in Figura 35, si può notare come oltre alla presenza a temperatura ambiente delle soluzioni solide α e γ_2 , vi sia la presenza ad alte temperature di una fase β , derivabile dal composto intermetallico Cu_3Al . Tale fase non è stabile a temperatura ambiente, ma subisce alla temperatura di 565°C una trasformazione eutettoidica; analogamente a quanto effettuabile con gli acciai, è possibile quindi, per le leghe la cui composizione vede la presenza di questa fase, effettuare una tempra al fine di ottenere una struttura di tipo martensitico.

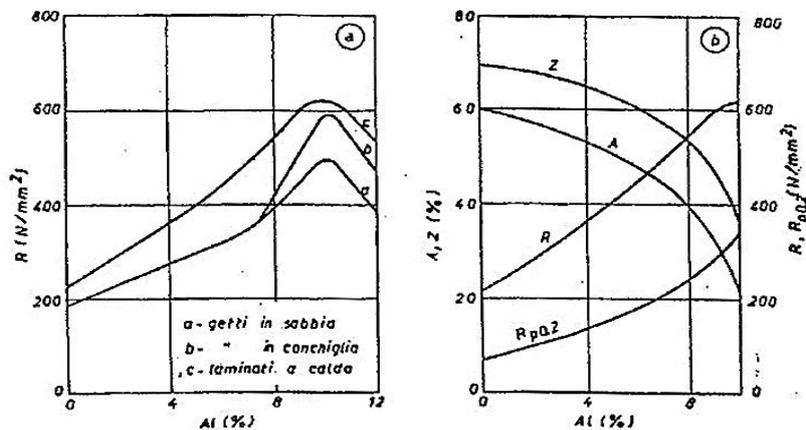


Figura 34: Influenza del tenore di alluminio su: a) resistenza a trazione di leghe Cu-Al per diversi stati di fornitura; b) sulle caratteristiche meccaniche di tondi laminati [41].

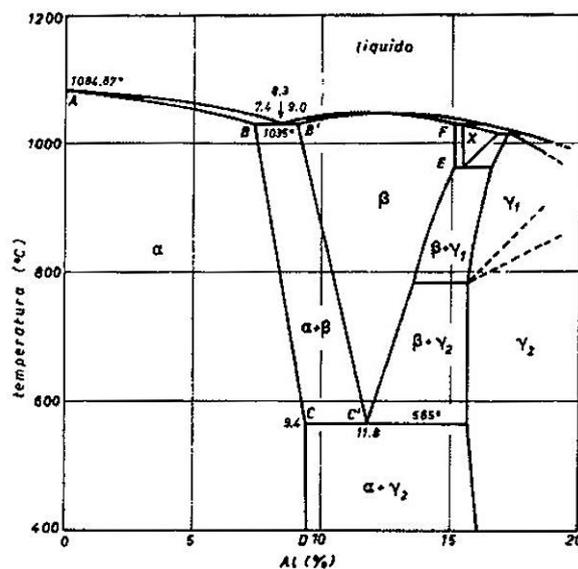


Figura 35: Regione del diagramma di stato Cu-Al adiacente alla verticale del rame [35]

Al contempo, a causa della pendenza assai elevata della linea CD che separa il campo di esistenza della fase α dalla regione bifasica $\alpha-\gamma_2$, per queste leghe non è possibile effettuare un indurimento per precipitazione.

La resistenza alla corrosione dei bronzi all'alluminio è ottima, superiore ad altre leghe di rame e a molti metalli, data anche dalla formazione da parte dell'alluminio di uno strato passivante di ossido di alluminio sulla superficie dei pezzi.

Il comportamento a caldo di queste leghe è notevole, presentando una resistenza in esercizio a temperature superiori a 700 °C, rispetto agli ottoni in cui già a 400°C si ha la volatilizzazione di parte dello zinco [41].

Dal punto di vista fusorio il ristretto intervallo di solidificazione delle leghe Cu-Al riduce il rischio di segregazione al bordo grano; ciò tuttavia ha come effetto la formazione di profondi coni di ritiro, per cui è consigliabile adottare adeguati accorgimenti.

Silicio

Le leghe Cu-Si più ampiamente utilizzate sono quelle con tenori di Si inferiori al 3,5%, corrispondente alla solubilità massima del silicio nel rame a temperatura ambiente; per queste composizioni l'unica fase presente è quella α , per cui non è possibile effettuare trattamenti termici.

Come tutte le leghe di rame composte unicamente dalla fase α , presentano elevata lavorabilità sia a freddo che a caldo; hanno inoltre una resistenza a corrosione ottima, paragonabile a quella del rame. La caratteristica che le può rendere preferibili ad altre leghe di rame è la loro ottima saldabilità.

Berillio

Le leghe rame-berillio, denominate comunemente bronzi al berillio, presentano le maggiori caratteristiche meccaniche raggiungibili dalle leghe industriali del rame; ciò è dovuto dalla possibilità di effettuare per queste leghe un trattamento di invecchiamento successivo alla tempra di solubilizzazione. Infatti, come è visibile in Figura 36, la lega presenta una riduzione sufficiente di solubilità del berillio nella fase α per temperature decrescenti.

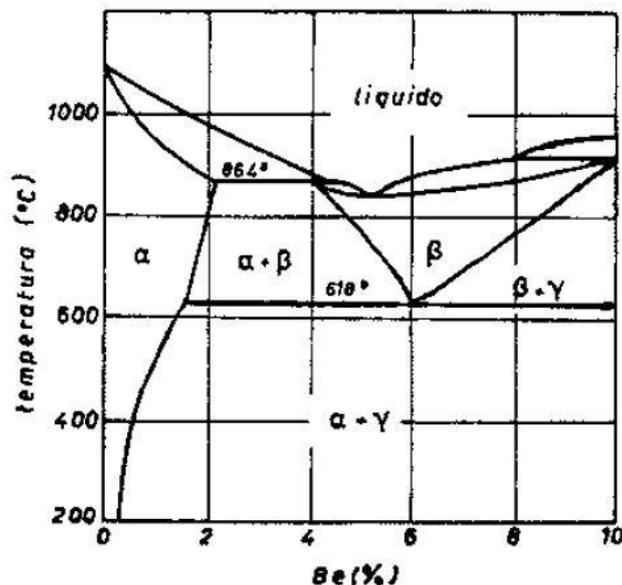


Figura 36: Regione del diagramma di stato Cu-Be adiacente alla verticale del rame [35].

3.1. Il rame e le sue leghe

La precipitazione della fase γ a seguito di un trattamento di invecchiamento artificiale, avviene infatti come particelle fini e disperse, con un aumento molto importante della durezza. L'effetto sulle caratteristiche meccaniche del tenore di berillio è riportato in Figura 37. Le linee tratteggiate sono dovute al fatto che, nonostante dal diagramma di stato si evincerebbe la possibilità di poter effettuare trattamenti di invecchiamento per tenori di berillio inferiori all'1%, in realtà l'effetto di indurimento non si verifica che per leghe con $\text{Be} > 1,3\%$ [41].

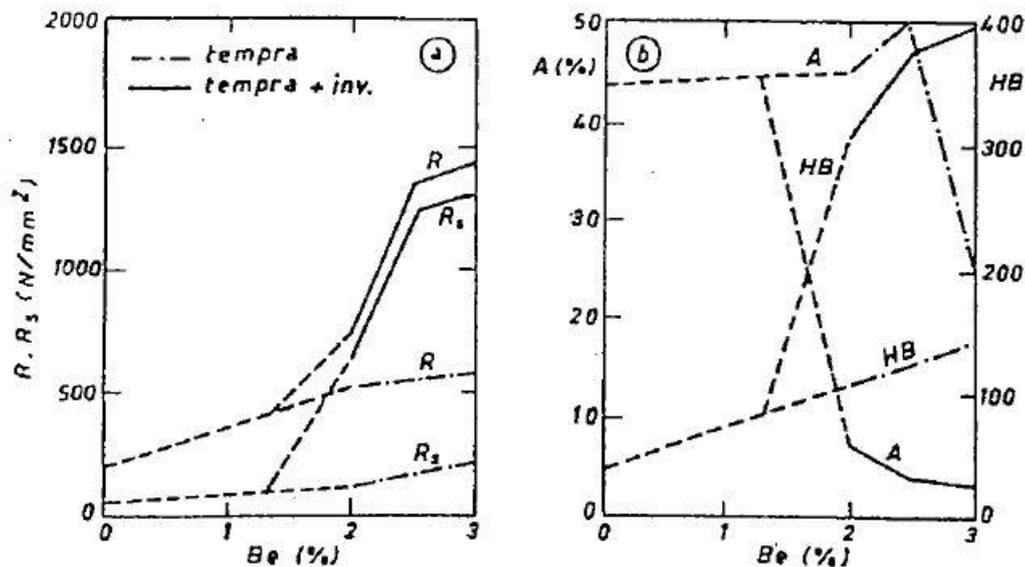


Figura 37: Caratteristiche meccaniche delle leghe rame-berillio [41]

Il berillio ha un effetto anche sulle proprietà fisiche del rame, per le quali si ha ad esempio, per un contenuto di $\text{Be} = 2\%$:

- una riduzione del peso specifico da $8,9$ a $8,2 \text{ g/cm}^3$;
- una modifica del calore specifico da $0,385 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$ per il rame a $0,418 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$;
- una riduzione della conduttività termica a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ da $393,9 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ per il rame a $83,7$ e $104,6 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ rispettivamente dopo tempra e dopo tempra e invecchiamento;
- una conduttività elettrica a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ pari al 17% a quella del rame standard IACS (International Annealed Copper Standard).

Le leghe Cu-Be presentano buona resistenza alla corrosione in atmosfere industriale e marina, rispetto agli acidi organici, agli acidi inorganici diluiti e soluzioni alcaline a freddo; vengono invece attaccate rapidamente da soluzioni ammoniacali.

Nichel

Le leghe binarie Cu-Ni, denominate cupronichel, presentano, come visibile in Figura 38, completa miscibilità allo stato solido fino alla temperatura di $354,5 \text{ }^\circ\text{C}$, al di sotto della quale è presente una lacuna di miscibilità, per cui per tempi di mantenimento a tali temperature sufficientemente lunghi, si ha la separazione delle due fasi α_1 e α_2 . Queste leghe presentano durezza e carico di rottura crescenti all'aumentare del tenore di nichel, con una duttilità simile a quella del rame, per valori di nichel inferiori al 30% ; hanno inoltre una buona resistenza a corrosione, come anche al *biofouling*, ossia alla formazione di depositi formati da specie viventi incrostanti. Vengono per questi motivi utilizzate in applicazioni marittime, come chiglie di navi e nelle zone d'impatto delle onde di strutture metalliche, dove la corrosione è accentuata; ulteriori applicazioni sono presenti nell'industria chimica e alimentare.

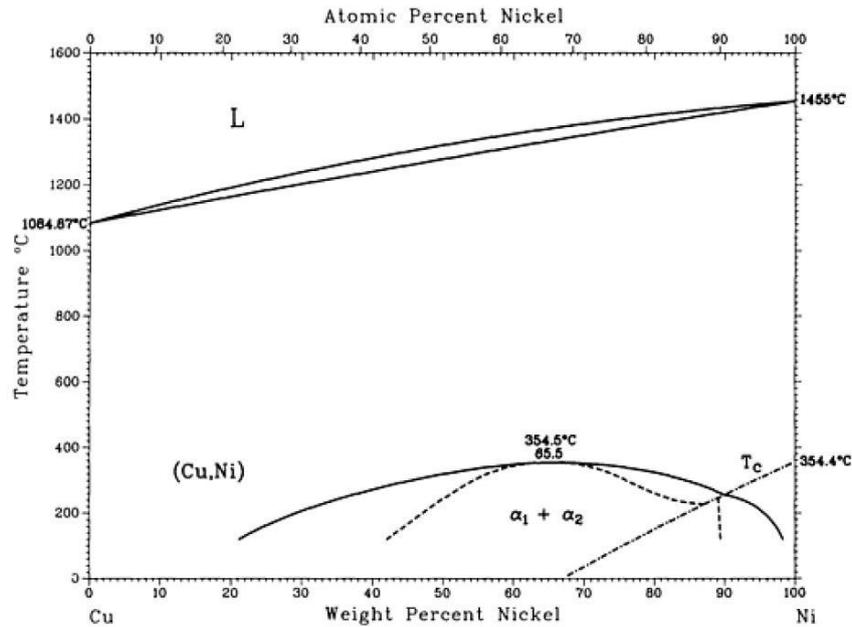


Figura 38: Diagramma di stato Cu-Ni [52].

Manganese

Il manganese è raramente presente nelle leghe di rame come unico alligante, ed oltre ad essere utilizzato come disossidante, viene aggiunto in modeste quantità per aumentare la resistenza meccanica a caldo e a freddo e migliorare la resistenza a corrosione. Per quanto riguarda i tenori di manganese nelle leghe comunemente utilizzate, si può considerare la porzione del diagramma di fase riportato in Figura 39 adiacente alla verticale del rame; l'unica fase presente allo stato solido è quindi la fase γ .

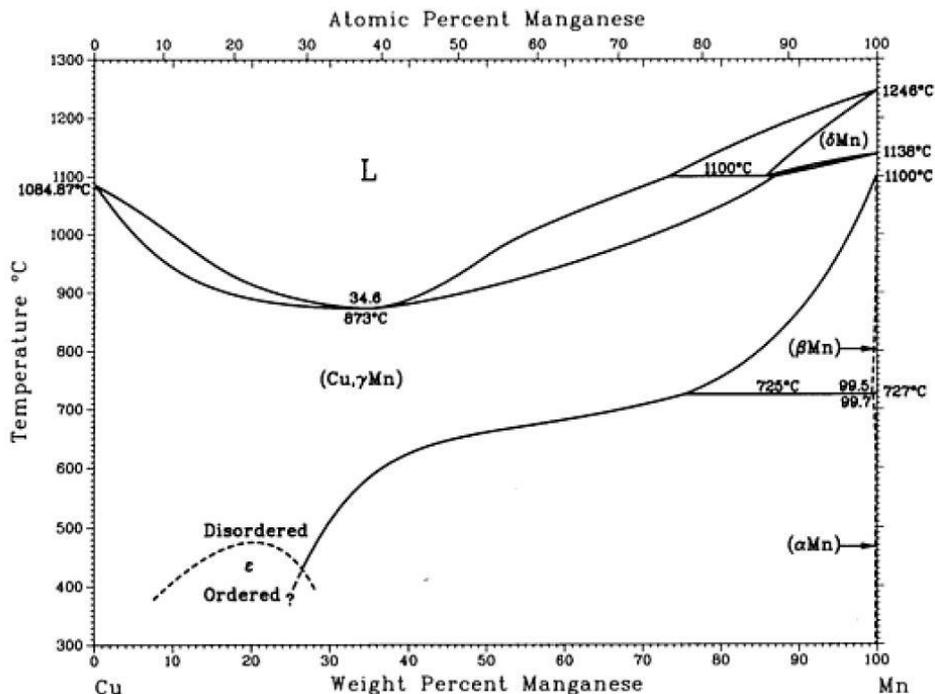


Figura 39: Diagramma di stato Cu-Mn [52]

3.2. Bronzi

3.2. Bronzi

Le leghe rame-stagno, o bronzi comuni, sono le leghe a base di rame di ideazione più antica; la tendenza ad ossidarsi del rame, e soprattutto dello stagno, giustifica l'aggiunta in tali leghe di fosforo come disossidante, tanto che i bronzi comuni possono essere anche denominati bronzi al fosforo. L'aggiunta al rame dello stagno ne aumenta significativamente le caratteristiche di resistenza e durezza, riducendone però la malleabilità e duttilità, in proporzione maggiore rispetto a quanto si verifica negli ottoni con l'aggiunta di zinco.

Il diagramma di stato ricavato da Saunders e Miodownik, riportato in Figura 40, presenta numerose fasi e trasformazioni allo stato solido. Occorre notare che le trasformazioni riportate in tale diagramma, valido per trasformazioni in condizioni di equilibrio, non sono necessariamente riscontrabili in trasformazioni come quelle che avvengono durante la solidificazione alle velocità di raffreddamento presenti nei processi comuni; è infatti molto comune che le trasformazioni allo stato solido, in particolare quelle alle basse temperature, non abbiano affatto luogo [35].

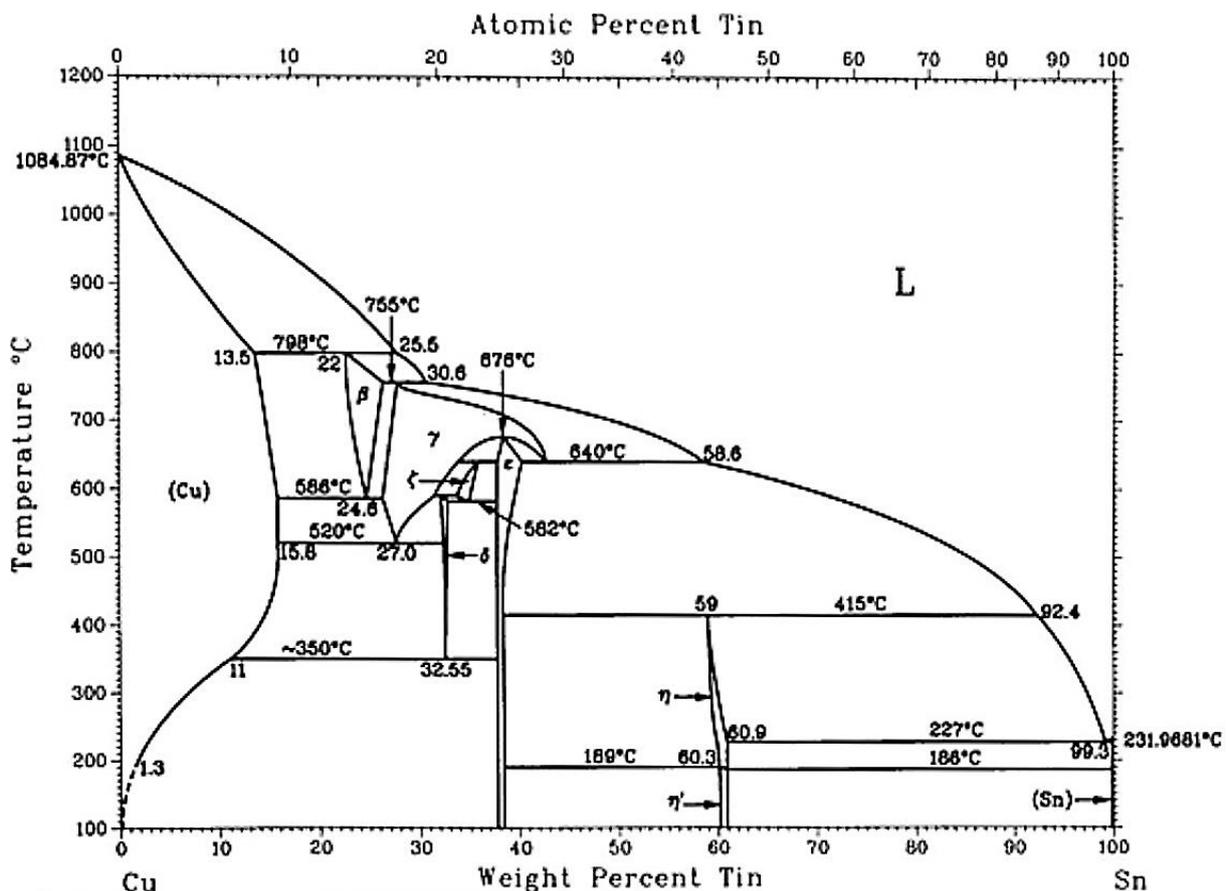


Figura 40: Diagramma di stato Cu-Sn [52]

Esaminando il diagramma è possibile notare come in tutte le trasformazioni da liquido a solido gli intervalli di solidificazione siano molto ampi (anche di 200 °C), rendendo per queste leghe molto comune il fenomeno della segregazione a bordo grano, per cui per omogeneizzare la struttura possono essere necessari trattamenti di ricottura molto lunghi. Si nota inoltre, per specifici tenori di stagno, la presenza di due trasformazioni peritettiche, la prima a 798 °C con la formazione della fase β a partire dal liquido e dalla fase α , e la seconda a 755 °C con la

formazione della fase γ a partire dal liquido e dalla fase β . Alla temperatura di 586 °C si ha invece la decomposizione eutettoide della fase β nelle fasi $\alpha+\gamma$, mentre per la fase γ durante il raffreddamento per tenori di stagno decrescenti, possono aver luogo tre diverse trasformazioni allo stato solido:

- La formazione della fase ε (corrispondente al composto intermetallico Cu_3Sn , con una possibilità limitata di soluzione dei due metalli);
- La formazione delle due soluzioni solide ζ e δ , attraverso una trasformazione peritettoide;
- La trasformazione eutettoide con formazione delle fasi $\alpha+\delta$ alla temperatura di 520 °C.

L'ulteriore trasformazione eutettoide a 350 °C con la decomposizione della fase δ nelle fasi $\alpha+\varepsilon$, non ha invece luogo se non per raffreddamenti estremamente lenti.

Più di recente, in uno studio di Fürtauer et al. [53], l'esistenza della regione bifasica presente tra le fasi β e γ è stata contestata, adducendo che la trasformazione della fase β in γ a 586 °C consisterebbe in una trasformazione di fase di grado superiore al primo, non potendo quindi essere invariante rispetto alla temperatura come una trasformazione eutettoide; queste assunzioni sono avvalorate nello studio da misurazioni tramite diffrattometria a raggi X in alta temperatura. La porzione di diagramma di stato modificata è riportata in Figura 41.

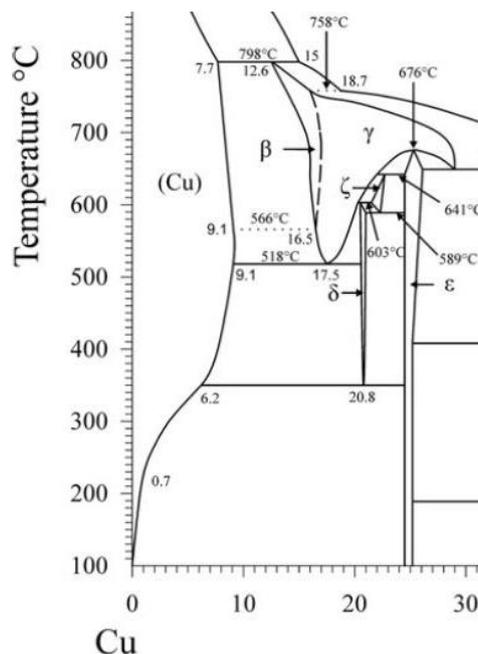


Figura 41: Porzione del diagramma Cu-Sn con modifica proposta da Fürtauer et al. [53]

Le ulteriori trasformazioni presenti per tenori di stagno superiori al 40% sono tralasciate, data la scarsa rilevanza applicativa.

Poiché le leghe industrialmente utilizzate presentano un tenore di stagno inferiore al 30%, le fasi generalmente presenti saranno quelle α e δ .

La fase α , presente per tenori di Sn fino al 15,8%, è costituita da un reticolo cubico a facce centrale, ed è duttile e malleabile anche a freddo, in misura tuttavia minore di quanto possibile nelle leghe rame-zinco; la fase β è costituita da un reticolo cubico a corpo centrato; la fase δ è estremamente dura e fragile, per cui le leghe in cui è presente questa fase acquisiscono una elevata durezza, a discapito di una riduzione delle caratteristiche di resistenza meccanica, come si può evincere dai diagrammi delle caratteristiche in Figura 42.

3.2. Bronzi

Dagli stessi diagrammi è possibile notare la riduzione significativa nelle conduttività elettrica e termica all'aumentare del tenore di stagno.

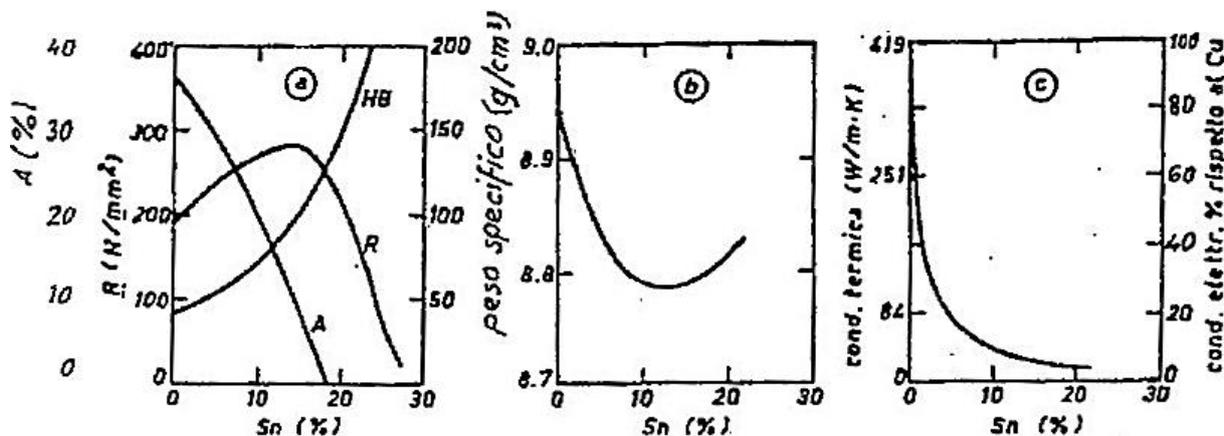


Figura 42: Influenza del tenore di stagno su: a) le caratteristiche meccaniche allo stato ricotto; b) il peso specifico; c) la conduttività elettrica e termica [41]

La tecnologia di Selective Laser Melting, come già visto in precedenza, possiede una varietà di vantaggi che la distinguono dai metodi di fabbricazione tradizionale. Tuttavia, gran parte degli studi su SLM si basano sugli acciai, sul titanio e le sue leghe, sulle leghe di alluminio e sulle superleghe base nichel. L'utilizzo delle leghe di rame in Additive Manufacturing è stato prevalentemente quello di legante o infiltrante, ma l'utilizzo come componente principale è relativamente recente, soprattutto a causa della ridotta capacità del rame di assorbire la luce laser.

Questo inconveniente è stato recentemente contrastato in parte tramite l'utilizzo di fonti laser ad intensità maggiore ed in parte utilizzando fonti laser la cui lunghezza d'onda corrisponda alle regioni dello spettro in cui il rame ha maggiore capacità di assorbimento; come riportato ad esempio da Tolochko et al. [54], l'utilizzo di laser di tipo Nd-YAG ($\lambda=1,06 \mu\text{m}$) rispetto ai laser CO₂ ($\lambda=10,6 \mu\text{m}$) corrisponde per le polveri di rame ad un aumento dell'assorptanza (definita come complemento ad 1 della riflettanza) da 0,26 a 0,59, e per lo stagno da 0,23 a 0,66; lo stesso andamento si ha per tutte le polveri di metalli e carburi, mentre è opposto per gli ossidi e i polimeri. Nello stesso studio si rileva come l'assorptanza di miscele bicomponenti possa essere stimata tramite la media pesata in volume dell'assorptanza dei singoli componenti. Ciò indica che l'aggiunta di additivi ad assorptanza elevata può facilitare la sinterizzazione e fusione delle polveri; lo studio riporta ad esempio una riduzione del 33% della densità di potenza necessaria alla sinterizzazione di polveri di rame tramite l'aggiunta di grafite per un 10% in volume. Ovviamente tali aggiunte possono causare modifiche anche sostanziali delle caratteristiche meccaniche, che vanno valutate accuratamente.

L'utilizzo del SLM per le leghe di rame può offrire, oltre alla riduzione degli sprechi di materiale, una libertà di progettazione durante tutto il ciclo di sviluppo dei prodotti, dai prototipi concettuali e funzionali fino alla produzione in scala limitata. Applicazioni tipiche possono essere scambiatori di calore oppure inserti per stampi con canali conformali, in cui la conformazione della struttura interna non è limitata come nelle tecnologie attualmente utilizzate, oppure strutture leggere utilizzabili in campi come quello aerospaziale, o ancora per la creazione di strutture in *lattice* o porose, che avrebbero ancora le ottime proprietà termiche ed elettriche caratteristiche delle leghe a base di rame, ma anche la possibilità di possedere proprietà meccaniche particolari come maggior resistenza specifica oppure maggiore deformazione elastica e plastica.

3.2.1. Leghe Cu-Sn per SLM

La possibilità di utilizzare il SLM per la produzione di leghe Cu-Sn a vari tenori di stagno è stata studiata da diversi autori.

La lega Cu-4Sn è stata selezionata da Mao et al. [55] per il suo coefficiente di ritiro ridotto e la segregazione ridotta grazie al contenuto ridotto di stagno. Gli autori, tramite l'utilizzo di esperimenti di creazione di singole tracce, seguiti da un *design of experiments* (DoE) più approfondito, hanno studiato l'influenza dei parametri di processo sulle proprietà di pezzi prodotti tramite SLM, in particolare sulla densità relativa e la durezza Vickers. Per lo studio sono state utilizzate polveri Cu-4Sn con una distribuzione log-normale, con un picco contenuto nell'intervallo di dimensioni 35-45 μm ed una dimensione massima D90 di 63.36 μm ; la macchina utilizzata per lo studio è una EOSINT M280, operante in atmosfera di argon e con camera preriscaldata ad 80 °C, utilizzando uno spessore di layer pari a 20 μm ed una strategia di scansione a vettori paralleli alternati, con uno sfasamento di 67° tra gli strati successivi. La macchina utilizza un laser a fibra di itterbio Yb (Ytterbium), operante con una dimensione di focus dello spot laser di 100 μm .

Il set di esperimenti a traccia singola è stato ideato per restringere preliminarmente le finestre di variazione dei parametri da utilizzare nel successivo DoE a matrice Greco-Latina, avente come parametri la potenza laser, la velocità di scansione e la distanza di *hatching*. Dalla successiva analisi della varianza è stato stabilito che i parametri aventi effettiva significatività sulla densità relativa e la durezza sono solo la potenza laser e la distanza di *hatching*.

I valori ottimali ottenuti nello studio sono stati: una densità relativa di 93,68%, utilizzando una potenza laser di 195 W, una velocità di scan di 50 mm/s ed una distanza di *hatching* di 60 μm ed una durezza Vickers HV_{0,3/5} pari a 118, ottenuta con potenza laser di 195 W, velocità di scansione di 200 mm/s e distanza di *hatching* di 120 μm . Le successive prove a trazione hanno riportato per i campioni ottenuti in SLM utilizzando i parametri ottimali una resistenza a rottura di 316-320 MPa, minore di quella ottenibile con metodi di fabbricazione tradizionale; ciò è giustificabile dalla presenza di micro-vuoti (visibili in Figura 43) causati, secondo gli autori, dalla potenza laser insufficiente, congiuntamente alle alte tensione superficiale e viscosità della fase liquida, all'effetto Marangoni alla non uniforme stesura delle polveri.

Ventura et al. [56] hanno studiato le caratteristiche meccaniche, la microstruttura e l'effetto di trattamenti termici a 600°C e 900°C per 1 ora su componenti prodotti tramite SLM utilizzando una lega Cu-4,3Sn. Anche in questo studio è stata utilizzata una EOSINT M280, ed è stata raggiunta una densità relativa di 97%, utilizzando una potenza laser di 195W, una velocità di scan di 390 mm/s, una dimensione dello spot laser di 190 μm , ed una distanza di *hatching* di 100 μm , mantenendo uno spessore di layer di 20 μm . In questo caso è stata utilizzata un'atmosfera di azoto, utilizzando un angolo di sfasamento tra le direzioni di scansione dei layer di 90°; la dimensione massima per la granulometria delle polveri era corrispondente a 63 μm . Successivamente alla fabbricazione tramite SLM, i campioni sono stati trattati termicamente a 600 °C e 900 °C per un'ora in atmosfera di argon, e dopo raffreddamento in aria, sono stati sottoposti a prova di trazione con carico perpendicolare alla direzione di costruzione in SLM.

3.2. Bronzi

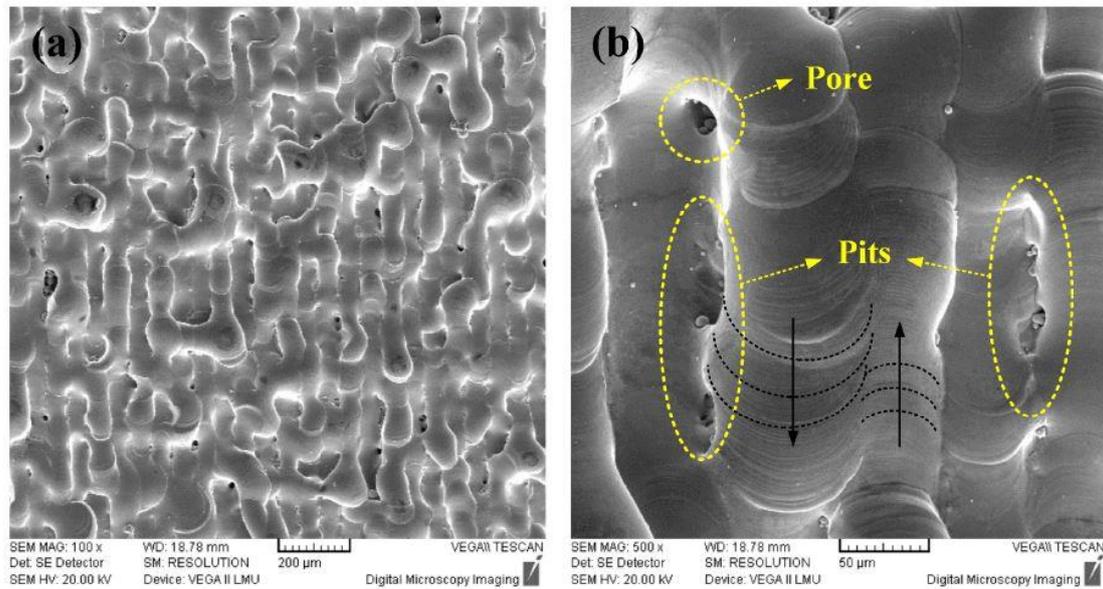


Figura 43: Immagini SEM riportanti la morfologia superficiale della lega Cu-4Sn con densità relativa del 93,68%: a) a basso ingrandimento; b) ad alto ingrandimento [55]

I risultati delle prove di trazione sono riportati in Figura 44 e in Tabella 5: si può notare come i campioni non trattati termicamente posseggano lo snervamento e resistenza a rottura più alti, rispettivamente di 274 MPa e 334 MPa, con un allungamento a rottura del 5,6% ; per i campioni trattati termicamente si ha una riduzione delle resistenze a snervamento e rottura, ed un aumento dell'allungamento a rottura, più accentuati per i campioni trattati a 900 °C rispetto a quelli trattati a 600 °C.

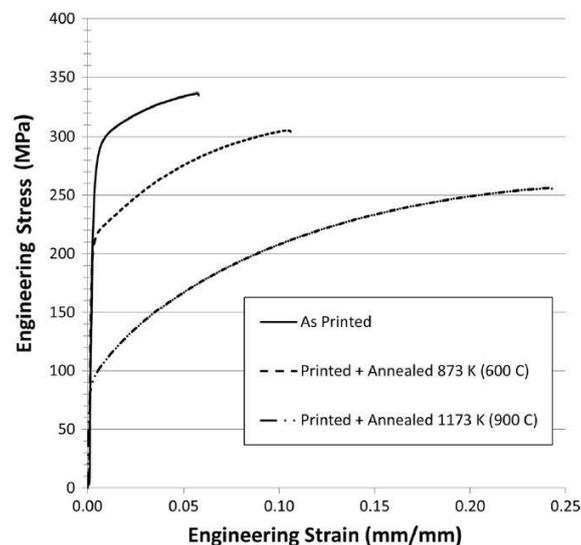


Figura 44: Prove di trazione per campioni realizzati in SLM con lega Cu-4,3Sn [56].

L'analisi micrografica dei campioni, di cui un esempio è riportato in Figura 45 mostra nei campioni non trattati una crescita epitassiale dei grani cristallini in direzione approssimativamente parallela alla direzione di costruzione in SLM, con piccole variazioni dovute alla variazione della direzione di scansione e allo sfasamento tra le tracce laser, oltre ad un'elevata densità di dislocazioni identificata tramite *Transmission Electron Microscopy* (TEM), responsabile della maggior resistenza meccanica rispetto allo stato ricotto a 600 °C. In quest'ultimo stato, infatti, non è stata notata alcun cambiamento della struttura dei grani, ma

l'analisi TEM ha rilevato una notevole riduzione delle dislocazioni. La ricottura a 900°C ha condotto invece la lega alla ricristallizzazione, con formazione di grani ingrossati rispetto allo stato non trattato termicamente.

Tabella 5: Proprietà meccaniche per campioni prodotti tramite SLM con Cu-4,3Sn per varie condizioni di trattamento termico

Trattamento termico	Resistenza a snervamento [MPa]	Resistenza a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
Non trattato	274	334	5,6
Ricottura a 600 °C	208	309	12,4
Ricottura a 900 °C	102	267	26,1

Gli autori hanno inoltre notato come, nonostante la composizione della lega dovrebbe condurre alla formazione dell'unica fase α cubica a facce centrate, un'analisi tramite *Scanning Transmission Electron Microscopy* (STEM) ha rivelato la presenza di particelle nanometriche di ossido di stagno, probabilmente introdotte dalla presenza di ossido sulla superficie delle polveri; il trattamento termico a 900 °C avrebbe inoltre causato un ingrossamento di tali particelle.

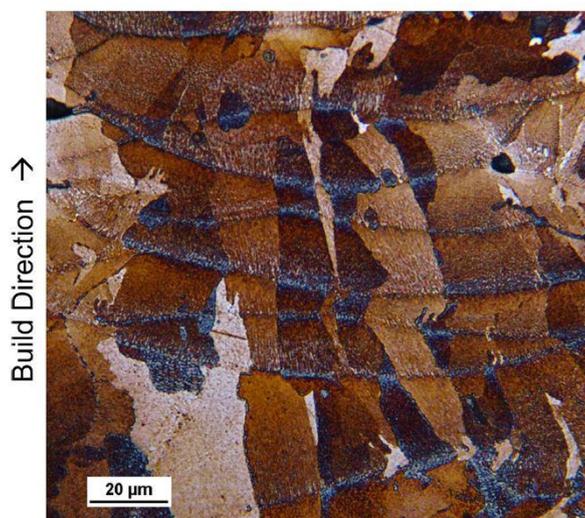


Figura 45: Micrografia al microscopio ottico della lega in un piano parallelo alla direzione di costruzione per la lega Cu-4,3Sn su cui è stato effettuato un attacco chimico con reagente di Klemm I [56]

Per maggiori contenuti di stagno, le leghe iniziano a mostrare la presenza di fasi ulteriori oltre alla α . Un esempio è riportato nel lavoro di Scudino et al. [57] in cui sono state studiate le caratteristiche meccaniche e microstrutturali di campioni realizzati tramite SLM in una lega Cu-10Sn, confrontate poi con campioni prodotti tramite colata. In questo studio sono state utilizzate polveri di dimensione media pari a $85 \pm 15 \mu\text{m}$, ottenute tramite gas-atomizzazione in atmosfera di azoto. La macchina utilizzata è una SLM 250HL equipaggiata di un laser Yb-ùpotenza laser di 271 W, velocità di scansione di 210 mm/s, spessore di layer di 90 μm e distanza di hatching di 90 μm , utilizzando un'atmosfera di argon. I campioni per il confronto sono stati invece realizzati tramite colata in crogiolo di rame.

3.2. Bronzi

Le microstrutture formate tramite SLM e colata sono riportate in Figura 46. In particolare, nelle figure Figura 46c e Figura 46d si può notare la minor dimensione della microstruttura ottenuta tramite SLM. In figura Figura 46b è invece possibile notare le microporosità da ritiro presenti in corrispondenza delle regioni costituite dalla fase eutettoide $\alpha+\delta$.

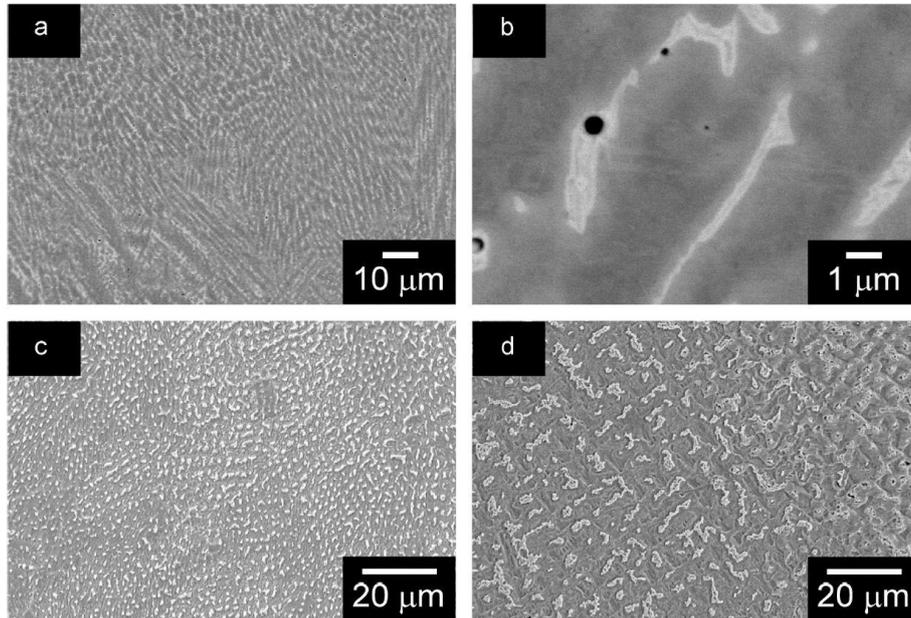


Figura 46: Microstruttura per la lega Cu-10Sn ottenuta tramite SLM (a-c) e tramite colata (d); in bianco la fase eutettoide $\alpha+\delta$, in nero le dendriti di fase α [57].

Le prove di trazione effettuate durante lo studio, di cui sono riportate le curve in Figura 47, hanno rilevato una differenza significativa nelle caratteristiche meccaniche, tutte a vantaggio dei campioni prodotti tramite SLM. I campioni prodotti per colata hanno infatti raggiunto uno snervamento e una resistenza a rottura rispettivamente di 120 e 180 MPa, con un allungamento a rottura del 7%, mentre i campioni prodotti tramite SLM uno snervamento di 220 MPa, una resistenza a rottura di 420 MPa ed un allungamento a rottura di 17%.

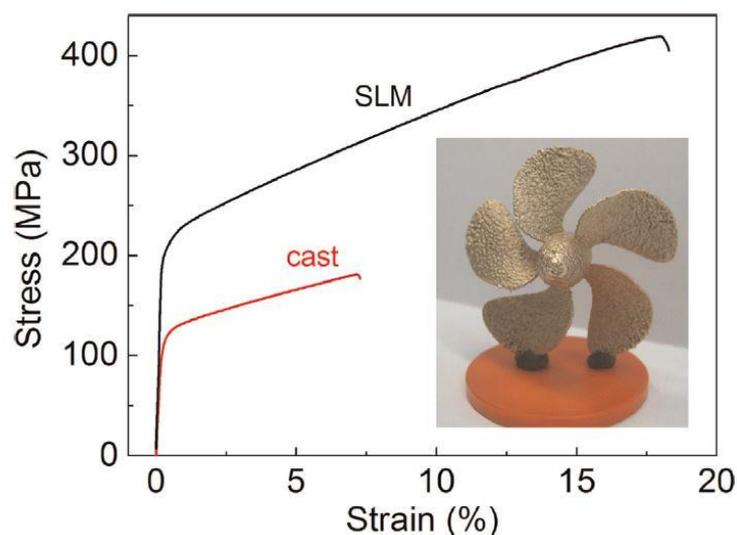


Figura 47: Curve per i test di trazione per i campioni di lega Cu-10Sn realizzati tramite SLM (nero) e tramite colata (rosso). L'immagine inclusa nel riquadro riporta un'elica realizzata tramite SLM in Cu-10Sn [57].

In un lavoro di Deng et al. [58] è stata studiata l'influenza della densità di energia laser J sulle caratteristiche meccaniche di campioni prodotti utilizzando una analoga lega Cu-10Sn, con granulometria delle polveri di 20-50 μm . Nello studio è stata utilizzata una macchina EP-M100T, con potenza laser di $P = 95 \text{ W}$, spessore di layer $h = 20 \mu\text{m}$, distanza di hatching $d = 60 \mu\text{m}$, e tre diverse densità di energia pari a 210, 220 e 230 J/mm^3 tramite variazione della velocità di scan secondo la formula $v=P/(h \cdot d \cdot E)$; il processo è stato effettuato in atmosfera di argon, con piattaforma non riscaldata, e ruotando la direzione di scanning tra uno strato e l'altro di 60° . I valori delle proprietà meccaniche ottenute per le diverse densità di energia sono riportati in Tabella 6; i valori massimi delle proprietà si hanno in corrispondenza alla densità di energia di 220 J/mm^3 e sono pari a: densità di 8.9 g/cm^3 , resistenza a snervamento di 399 MPa, resistenza a rottura di 490 MPa e allungamento a rottura di 19%. Per confronto sono riportati i valori dello standard cinese YS/T 545-2006.

Tabella 6: Proprietà meccaniche della lega Cu-10Sn prodotta per SLM con differenti densità di energia laser [58]

Standard	Densità [g/cm^3]	Durezza HRB		Resistenza a snervamento [MPa]		Resistenza a rottura [MPa]		Allungamento a rottura [%]	
YS/T 545-2006	8,6	55		170		360		6	
Densità di energia laser [J/mm^3]	Valore misurato	Valore misurato	Aumento	Valore misurato	Aumento	Valore misurato	Aumento	Valore misurato	Aumento
210	8,8 \pm 0,2	75,5 \pm 0,3	37%	369 \pm 3	117%	433 \pm 3	20%	14 \pm 0,6	133%
220	8,9 \pm 0,1	76,6 \pm 0,2	39%	399 \pm 2	134%	490 \pm 4	36%	19 \pm 0,8	217%
230	8,7 \pm 0,2	74,9 \pm 0,2	36%	390 \pm 2	129%	486 \pm 3	35%	15 \pm 0,7	150%

Nello studio la microstruttura individuata è costituita dalla sola fase α , che attraverso l'analisi al SEM, come riportato in Figura 48, ha rivelato una distribuzione omogenea degli elementi di lega, senza la formazione della fase δ . La minor dimensione dei grani e la distorsione del reticolo cristallino dovuta alla presenza in soluzione solida di una quantità di stagno superiore a quanto possibile secondo il diagramma di stato, spiegherebbero l'ulteriore aumento delle proprietà meccaniche.

Ancora per la lega Cu-10Sn, uno studio di Tan et al. [59], tramite l'analisi di strutture in *lattice* realizzate tramite SLM, ha studiato l'effetto dell'orientamento del gradiente termico sulla microstruttura. In questo caso è stata utilizzata una polvere realizzata tramite atomizzazione ad acqua, con granulometria compresa tra 10 e 100 μm . La macchina utilizzata nello studio è una EOSINT M280, in atmosfera di argon con piattaforma riscaldata a 75 $^\circ\text{C}$, ed utilizzando un diametro di spot laser di 100 μm ed uno spessore di layer di 30 μm . I valori dei parametri sono stati fatti variare come segue: potenza laser (P) tra 160-280 W, distanza di hatching (h) tra 0.08-0.12 mm, velocità di scansione tra 900-1200 mm/s; è stato quindi ottenuto il set ottimale di parametri, con una potenza $P=250\text{W}$, una distanza di hatching di 0.09 mm ed una velocità di scan di 1100 mm/s, con una corrispondente densità di energia laser di 84.17 J/mm^3 , in corrispondenza del quale gli autori riportano una densità relativa di 99,7%.

3.2. Bronzi

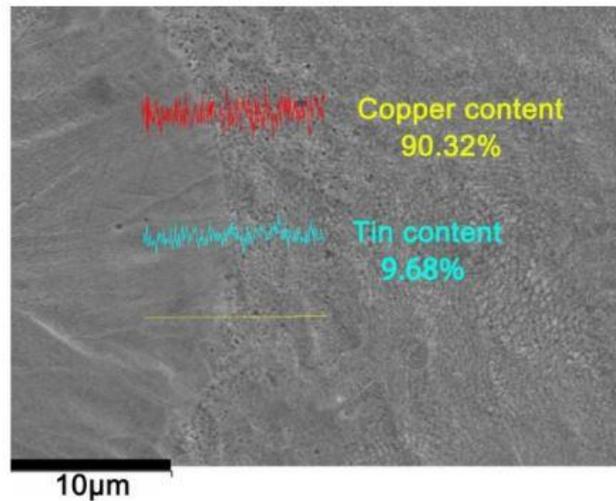


Figura 48: Immagine SEM della distribuzione degli elementi di lega per Cu-10Sn, corrispondente ad una densità di energia laser di 220 J/mm³ [58]

Utilizzando il set di parametri ottimizzato sono quindi state realizzate le strutture in *lattice* riportate in Figura 49; le caratteristiche termiche differenti hanno tuttavia condotto alla formazione di particelle non completamente fuse aderenti alla superficie della struttura (vedi Figura 49c), indicate sovente con il termine *balling*. Il fenomeno, dannoso dal punto di vista delle caratteristiche meccaniche, si può verificare a causa della tensione superficiale e da un apporto di calore insufficiente. Nel caso specifico di questo studio, il fenomeno è molto probabilmente dovuto all'utilizzo di polveri ottenute tramite atomizzazione ad acqua, che non sono adeguate al processo utilizzato, avendo superfici irregolari invece che approssimativamente sferiche.

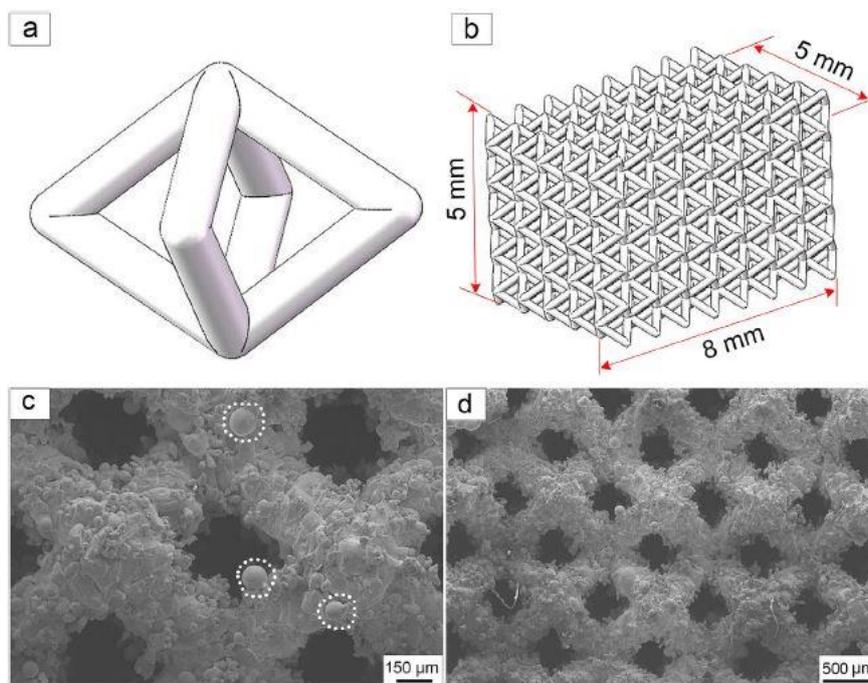


Figura 49: Struttura lattice: (a) cella singola; (b) modello completo; (c) immagine SEM, ingrandimento 100x; (d) SEM 3x [59]

La mappa in Figura 50, ottenuta tramite diffrazione da retrodiffusione elettronica (EBSD IPF, Electron Backscattered Diffraction Inverse Pole Figure), mostra la disposizione e dimensione dei grani cristallini nei nodi e nelle aste costituenti la struttura *lattice*. È possibile notare come la microstruttura sia prevalentemente colonnare, ma differente tra aste e nodi, e all'interno delle aste stesse; le regioni delle aste inferiori, a contatto con la polvere durante il processo di fusione, presentano infatti una direzione di crescita concorde all'asse dell'asta e granulometria maggiore ($\sim 70 \mu\text{m}$) rispetto alle regioni superiori, in cui si ha una direzione di crescita prevalentemente parallela a quella di costruzione, con dimensione dei grani inferiore ($\sim 49 \mu\text{m}$). Anche nei nodi la direzione di crescita è parallela alla direzione di costruzione, ma presenta una dimensione di grano ulteriormente ridotta ($\sim 20 \mu\text{m}$). Nelle zone di delimitazione tra le tracce di scansione, ed in misura minore nei nodi, sono presenti dei grani equiassici, generati dal maggior rateo di raffreddamento.

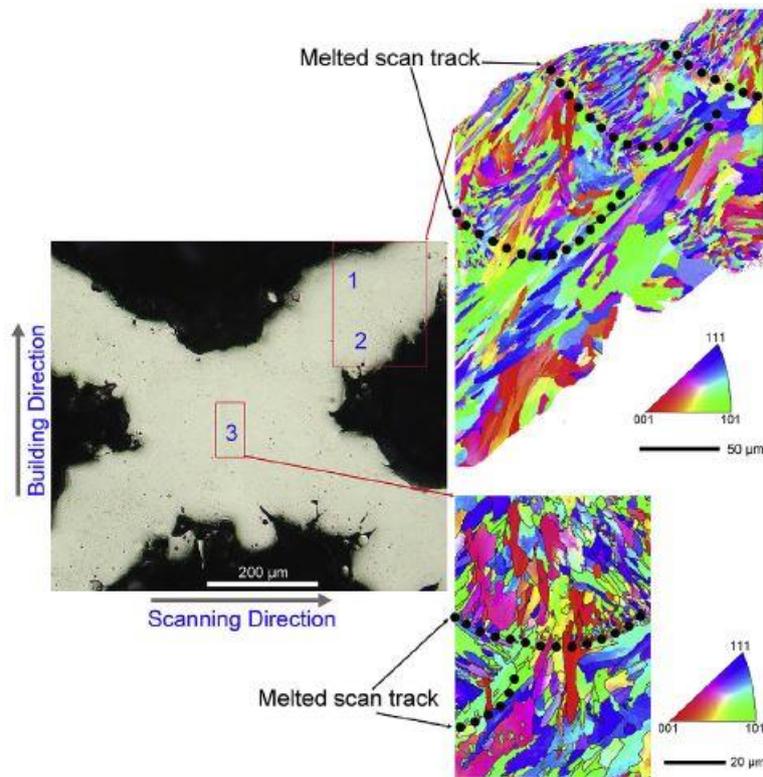


Figura 50: Mappa EBSD IPF per aree differenti della struttura lattice ottenuta con lega Cu-10Sn [59]

L'applicazione del SLM ad una lega a maggior contenuto di stagno, Cu-15Sn, è stata studiata da Mao et al. [60], ottenendo una densità relativa massima del 99,6% con i seguenti parametri: potenza laser di 187 W, velocità di scansione di 185 mm/s e distanza di hatching di 0,17 mm. Per lo studio è stata utilizzata una macchina EOSINT M280 con atmosfera di azoto, con spessore di layer di $40 \mu\text{m}$ e piattaforma preriscaldata a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, e polveri di granulometria media pari a $33 \mu\text{m}$ realizzate con atomizzazione a gas; la direzione di scansione tra i successivi layer è stata ruotata di 67° . Una parte dei campioni prodotti è stato successivamente sottoposta a ricottura alle temperature di $500 \text{ }^\circ\text{C}$, $600 \text{ }^\circ\text{C}$ e $700 \text{ }^\circ\text{C}$ seguita da raffreddamento in aria.

La microstruttura ottenuta nei campioni non trattati (*as-built*), messa a confronto con i campioni trattati termicamente, è riportata in Figura 51. Gli autori hanno individuato una microstruttura mista cellulare-dendritica, con dimensione dei grani inferiore a $2 \mu\text{m}$, composta da fase α (in grigio), circondata dall'eutettoide $\alpha+\delta$ (anelli brillanti), e da zone ad alta concentrazione di

3.2. Bronzi

stagno (più scure); le strutture cellulari sono state ritrovate nelle zone di sovrapposizione tra le successive tracce seguite dal laser, mentre le strutture dendritiche in quelle zone sottoposta ad un passaggio di laser singolo.

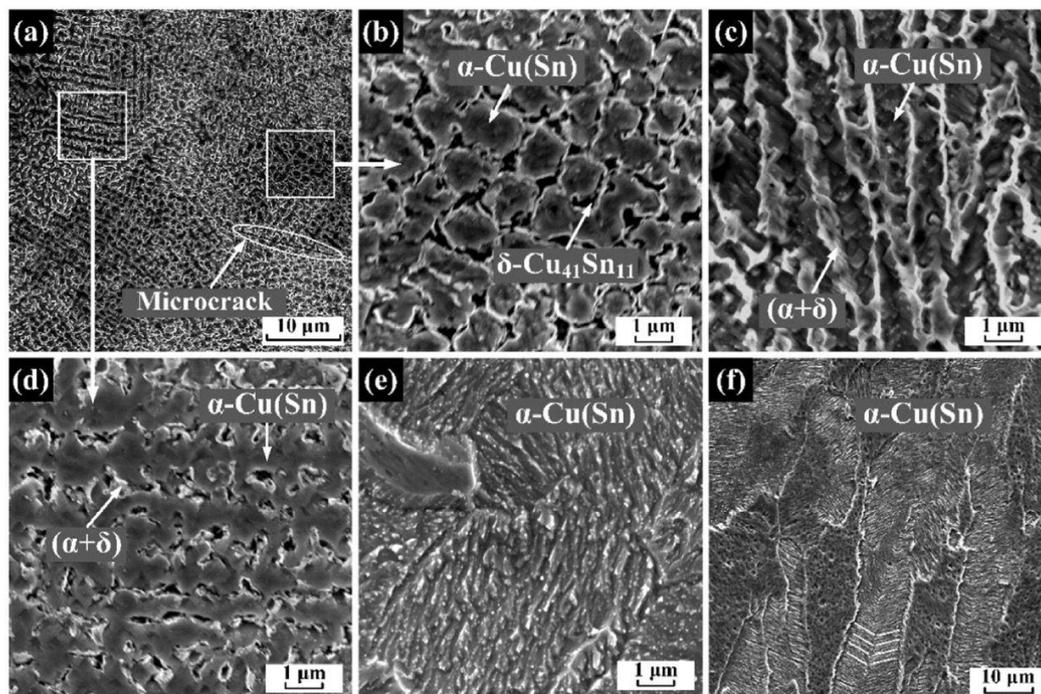


Figura 51: Immagini SEM della microstruttura per i campioni SLM in lega Cu-15Sn: (a-d) as-built; (e,f) a seguito di ricottura a 600 °C per 4h [60]

Nella Figura 51c è riportata la vista laterale, con la direzione di costruzione diretta verso l'alto: si può notare la crescita prevalentemente epitassiale dei grani, parallelamente alla direzione di costruzione e al gradiente termico; in Figura 51f è possibile notare che tale direzione preferenziale permane anche a seguito della ricottura.

Le caratteristiche meccaniche ottenute dalle prove di trazione sono riportate in tabella 7; come si può notare le caratteristiche dei campioni realizzati tramite SLM sono superiori a quelle relative al campione di confronto realizzato con lega standard QSn15-1-1.

Tabella 7: Caratteristiche meccaniche per il provino in lega standard QSn15-1-1 e i provini realizzati in SLM con lega Cu-15Sn per differenti condizioni di trattamento termico [60]

Campione	Resistenza a rottura [MPa]	Resistenza a snervamento [MPa]	Modulo elastico E [GPa]	Allungamento a rottura [%]	Durezza Vickers HV _{0,3}
QSn15-1-1	444±1	256±1	75,6±0,7	6,4±0,1	151±6
SLM Cu-15Sn as-built	661±3	436±3	90,9±2,2	7,4±0,6	212±9
Ricotto 500 °C 4 h	544±4	328±4	89,1±3,3	20,0±1	173±6
Ricotto 600 °C 4h	545±4	328±5	87,8±4,3	21,2±0,8	168±5
Ricotto 700 °C 4h	547±5	326±8	81,5±3,5	25,8±1	161±5

Si può anche notare come la ricottura abbia ridotto le resistenze a rottura e snervamento rispetto al provino *as-built*, ma queste siano comunque superiori rispetto al campione di confronto, avendo tuttavia un allungamento a rottura nettamente superiore. Data la microstruttura ingrossata dei campioni ricotti, gli autori ipotizzano che tale rafforzamento sia imputabile non all'affinamento del grano, quanto piuttosto ad un rafforzamento da soluzione solida.

3.2.2. Altre leghe e compositi a base di rame per SLM

Le leghe binarie Cu-Sn non sono le uniche ad essere studiate per l'utilizzo nel processo SLM; anche i bronzi all'alluminio, date le ottime caratteristiche meccaniche e di resistenza alla corrosione, sono di elevato interesse ingegneristico; uno studio di Shishokovskii et al. [61], ha verificato l'influenza della granulometria delle polveri sull'accuratezza di componenti prodotti in lega BrA9 (91-92% Cu, 8-9% Al), impiegando come metro di paragone la precisione e i raggi di raccordo con cui erano riprodotte delle pareti verticali sottili con uno spigolo in comune e formanti angoli diversi (30°, 60° e 90°). Gli autori hanno quindi determinato una maggior accuratezza per granulometrie inferiori delle polveri, comprese tra i 20 e 25 μm , andando però a discapito della produttività, data dalla conseguente riduzione dello spessore di layer.

L'aggiunta di ulteriori elementi in lega può modificare anche significativamente l'attitudine delle leghe Cu-Sn ad essere processate tramite SLM: uno studio di Sabelle et al. [62], ha analizzato l'effetto dei parametri di potenza laser, velocità di scansione e angolazione tra le direzioni di scansione su densità, porosità e resistenza meccanica di provini realizzati in lega Cu-Sn-Ni (nome commerciale: DM20, produttore EOS GmbH; composizione: ~ 71% Cu, 23% Ni, 5% Sn, 1,5% P). Per lo studio è stato utilizzato un laser fibra ad Itterbio da 300 W dotato di un sistema di scansione sperimentale, operando in atmosfera di argon. Nello studio è stata ottenuta una densità relativa di ~95% in corrispondenza di angoli di sfasamento tra i pattern di scansione di 60° e potenza laser di 260W; tuttavia, la presenza di porosità, in alcuni casi superiore al 10%, non ha permesso di raggiungere resistenze a rottura superiori ai 100 MPa.

In uno studio di Li et al. [63], oltre alla microstruttura ottenuta in leghe Cu-Sn con tenori differenti di stagno sottoposte a raffreddamento rapido, è stata studiata la microstruttura di leghe Cu-Sn-Ti. Per il sistema binario Cu-Sn, è stata individuata per raffreddamenti sufficientemente rapidi una fase metastabile $\text{Cu}_{5,6}\text{Sn}$, che non sarebbe stata individuata negli studi su leghe analoghe processate tramite SLM a causa dell'effetto dei riscaldamenti multipli dovuti alla scansione progressiva dei layer da parte del laser, avendo quindi una decomposizione di tale fase metastabile nelle fasi $\alpha+\delta$. Per le leghe ternarie Cu-Sn-Ti, è stata invece osservata la permanenza a temperatura ambiente di fasi di non-equilibrio, come conseguenza della ridotta diffusione allo stato solido.

Una possibilità ancora poco sfruttata nell'ambito del processo di SLM è quella della creazione di compositi; i compositi sono una classe di materiali in cui sono presenti due o più componenti con caratteristiche fisiche, meccaniche o chimiche significativamente differenti. Una efficace combinazione di tali caratteristiche differenti porta al miglioramento delle caratteristiche globali del composito; esempi molto diffusi si hanno con i compositi polimerici a fibre ceramiche, ma applicazioni sempre più diffuse si hanno nei compositi a matrice metallica (MMC). Questi compositi posseggono elevate resistenze meccaniche e ad usura, stabilità termica, duttilità; applicazioni tipiche sono dischi freno altamente performanti. Generalmente l'aumento nelle caratteristiche si ottiene disperdendo nella matrice particelle micro o nanometriche di durezza considerevolmente superiore alla matrice, ottenendo l'effetto di *pinning* nel movimento delle dislocazioni, oppure meno frequentemente utilizzando fibre ceramiche che

possiedono caratteristiche di resistenza a rottura notevolmente superiori alla matrice metallica. Le caratteristiche di tali fasi di rinforzo, tuttavia, rendono difficili le tradizionali tecniche di lavorazione sottrattiva, per la rapida usura a cui sono sottoposti gli utensili; il processo SLM, producendo componenti prossimi alla forma finale (*near-to-net-shape*), riduce le lavorazioni sottrattive necessarie, ed è quindi un candidato ideale alla produzione di componenti realizzati in MMC costituiti da forme complesse. Tuttavia, la realizzazione di compositi MMC in SLM comporta alcuni problemi, dati principalmente dalla scarsa bagnabilità delle particelle di rinforzo da parte della matrice fusa; la maggiorparte degli studi in materia verte infatti sull'individuazione di metodi efficaci per legare le differenti fasi del composito. Si passa da metodi meccanici, come miscelazione diretta e miscelazione in mulini a sfere ad alta energia, a metodi chimici, in cui è prevista una parziale reazione tra rinforzo e matrice, a metodi termici, fino all'elettrodeposizione della fase rinforzante sulle particelle di polvere della fase metallica. Per le leghe più studiate per il processo SLM, come la AlSi10Mg, sono stati effettuati studi che hanno efficacemente aumentato le caratteristiche tramite l'aggiunta di fasi di rinforzo. Ad esempio, Jiang et al. [64] hanno ottenuto un miglioramento nella durezza e resistenza nella lega AlSi10Mg rinforzata tramite nanotubi in carbonio, nonostante sia stata rilevata una tendenza dei nanotubi a decomporsi termicamente a causa dell'azione del laser. Lo stesso fenomeno sui nanotubi in carbonio utilizzati come rinforzo in lega AlSi10Mg è stato individuato da Wang et al. [65]; gli autori riportano come l'aumento della resistenza meccanica sia dovuto all'effetto di affinamento del grano provocato dagli atomi di carbonio diffusi nella pozza fusa. In questo caso tuttavia l'aumento della resistenza meccanica sarebbe accompagnato da una riduzione dell'allungamento a rottura.

Risultati promettenti sono stati ottenuti da Wang et al. [66] nella produzione tramite SLM di componenti in Inconel 625 rinforzati tramite nanotubi in carbonio; gli autori hanno rilevato un aumento nella resistenza a rottura e a snervamento, conseguente anche ad un effetto di riduzione della dimensione dei grani dovuta all'aumento della conduttività termica ad opera dei nanotubi in carbonio.

L'utilizzo di nanoparticelle potrebbe inoltre influire positivamente sui problemi di instabilità nella pozza fusa generata dall'effetto Marangoni: in uno studio di Ma et al. [67], gli autori hanno ridotto l'effetto delle instabilità nella pozza fusa durante il processo di lucidatura laser in un componente in nichel utilizzando nanoparticelle di allumina; un effetto analogo potrebbe essere ottenuto per il processo di SLM, nei casi in cui l'effetto Marangoni ostacoli eccessivamente la stabilità del processo.

Sono stati studiati anche compositi con matrice metallica basata sul rame: uno studio di Bhat et al. [68], ha realizzato tramite LENS compositi con matrice in Cu-10Sn e rinforzo in nanotubi di carbonio a parete multipla, ottenendo un aumento nel modulo di Young, nella resistenza a snervamento e nella conduttività termica rispetto alla lega priva di nanotubi; data la presenza di porosità, gli autori convengono che siano necessari ulteriori studi sull'ottimizzazione dei parametri di processo per ottenere caratteristiche meccaniche e termiche ancora migliori.

Nello studio di Zhao et al. [69], vengono invece esaminati gli effetti dell'aggiunta di nanotubi di carbonio al rame commercialmente puro. Per ottenere una miglior adesione tra i nanotubi e la matrice, i primi sono stati rivestiti con nichelatura chimica (*electroless nickel plating*), evitando l'agglomerazione dei nanotubi durante il rivestimento tramite l'utilizzo di ultrasuoni. Le polveri sono state quindi sinterizzate in atmosfera di argon e successivamente forgiati in cubi, con una successiva fase di deformazione monodirezionale di alcuni campioni per verificare l'effetto di stiramento dei nanotubi nella direzione di deformazione principale. Il

confronto tra i campioni realizzati in solo rame e quelli contenenti i nanotubi ha rilevato in questi ultimi un aumento delle caratteristiche meccaniche, ottenendo nei campioni deformati un aumento delle caratteristiche accompagnato da uno sviluppo pronunciato di anisotropia meccanica e termica; i campioni in cui erano presenti i nanotubi hanno tuttavia presentato una conduttività inferiore al rame puro. Uno lavoro simile di Chu et al. [70] ha studiato le caratteristiche di compositi a matrice di rame con rinforzi in nanotubi di carbonio sinterizzati tramite SPS (*spark plasma sintering*), ottenendo una riduzione moderata di conduttività termica nei campioni contenenti una percentuale in volume di nanotubi fino al 10%, ed una significativa riduzione per percentuali del 15%; data la maggior conduttività termica dei nanotubi rispetto al rame, gli autori giustificano la riduzione globale della conduttività con l'esistenza di una resistenza di interfaccia tra matrice e rinforzo, mentre la riduzione per percentuali superiori al 15% sarebbe causata dall'agglomerazione dei nanotubi in *cluster*.

I nanotubi non sono l'unica forma allotropica del carbonio con cui è possibile rinforzare dei compositi a matrice metallica: un'altra forma allotropica promettente è quella dei nanodiamanti, prodotti tramite detonazione. L'utilizzo dei nanodiamanti come rinforzo è giustificato dall'elevata resistenza e durezza, oltre alla forma generalmente compatta che riduce la probabilità di innesco di micro-cricche all'interfaccia matrice-rinforzo. Un'altra caratteristica non trascurabile dei nanodiamanti è l'alta biocompatibilità; i nanodiamanti sono infatti considerati come potenziali vettori per farmaci.

In un lavoro di Livramento et al. [71], è stata studiata la microdurezza di campioni di compositi con matrice in rame nanocristallino e rinforzo in nanodiamanti realizzati tramite *mechanical alloying*, ottenendo un aumento di durezza per percentuali in volume di nanodiamanti fino al 20%; l'aggiunta di grafite, effettuata per ridurre l'usura delle sfere utilizzate per la macinazione delle polveri, si è rivelata invece contro-produttiva nei confronti della durezza. L'aggiunta di grafite è stata in seguito evitata, dopo che gli autori hanno verificato che tale usura fosse trascurabile.

3.3 Bronzo C90700

La lega utilizzata per realizzare i campioni utilizzati per questo lavoro di tesi è codificata con la sigla C90700 della *Copper Development Association* (oppure con la sigla SAE65). Si tratta di un bronzo allo stagno, con composizione nominale 89Cu-11Sn, utilizzato comunemente per la produzione di ingranaggi, cuscinetti e corpi valvola. Le sue caratteristiche fisiche, chimiche e meccaniche sono riportate in Tabella 8. Questa lega di bronzo possiede una buona resistenza a corrosione, un basso coefficiente d'attrito, moderate caratteristiche di resistenza meccanica e resistenza all'usura ed una buona lavorabilità alle macchine utensili. Si presta ottimamente alla brasatura dolce (utilizzando quindi materiali d'apporto con una temperatura di fusione inferiore ai 450 °C), bene alla brasatura forte (con materiali d'apporto con temperatura di fusione superiore ai 450 °C) e adeguatamente alla saldatura.

L'unico trattamento termico comunemente applicato a questo bronzo è quello di distensione, con un mantenimento a 260° per 1h per ogni 25 mm di spessore [50][72][73].

3.3 Bronzo C90700

Tabella 8: Proprietà del bronzo C90700 [50].

Proprietà fisico-chimiche	
Composizione chimica	88-90% Cu; 10-12% Sn; 0,15 Fe max; 0,1-0,3 P; 0,005 Al max; 0,3 Pb max; 0,5 Zn max; Pb+Zn+Ni 1,0 max.
Densità	8,77 g/cm ³
Temperatura di Liquidus	1000 °C
Temperatura di Solidus	832 °C
Coefficiente di espansione termica lineare	18 µm/m·K da 20 a 200 °C
Calore specifico	376 J/kg·K a 20 °C
Conduktività termica	71 W/ m·K
Proprietà meccaniche	
Resistenza a rottura	Fusione in sabbia: 305 MPa Fusione in conchiglia: 380 MPa
Resistenza a snervamento	Fusione in sabbia: 150 MPa Fusione in conchiglia: 205 MPa
Allungamento a rottura	Fusione in sabbia: 20% Fusione in conchiglia: 16%
Durezza	Fusione in sabbia: 80 HB Fusione in conchiglia: 102 HB
Resistenza a fatica	Flessione rotante: 170 MPa a 10 ⁸ cicli
Modulo elastico	103,4 GPa

4. Metodologie e procedure sperimentali

4.1. Realizzazione dei campioni

Per la realizzazione dei campioni metallici utilizzati nella stesura di questa tesi è stata utilizzata una macchina per LPBF Print Sharp 250 prodotta da Prima Additive. L'aspetto e le caratteristiche della macchina sono riportati in Figura 52 e Tabella 9.



Figura 52: Print Sharp 250 [74]

Tabella 9: Caratteristiche di interesse della macchina Print Sharp 250 [74]

Volume di lavoro	250 x 250 x 330 mm
Tipologia Laser	Laser fibra Yb (Itterbio) IR Single Mode
Potenza Laser	500 W
Diametro Spot Laser	70 – 100 μm
Velocità di scansione Laser	8 m/s max
Spessore di <i>Layer</i>	0.02 – 0.1 mm
Temperatura di riscaldamento piattaforma	Fino a 200 °C
Flusso di gas durante il funzionamento	7 L/min

I campioni, di forma cubica e con dimensioni di 15 x 15 x 10 mm, sono stati realizzati tramite la fusione di strati successivi di polveri realizzate utilizzando la lega di bronzo C90700 (anche denominata SAE 65); per la stesura delle polveri è stata utilizzato un *recoater* morbido costituito da una lama in silicone. Dopo una campagna iniziale sperimentale di prove, in cui sono stati utilizzati vari intervalli nei parametri di processo e materiali differenti oltre all'acciaio per la piattaforma di base, nello specifico l'alluminio, è stato formulato un piano sperimentale (*Design of Experiments*, DoE), indicato successivamente, e basato su un piano sperimentale di Taguchi L18.

4.2. Misurazione della rugosità superficiale dei campioni

Il processo di realizzazione dei campioni si è svolto come segue:

- stesura della polvere
- abbassamento della piattaforma
- fusione selettiva della polvere tramite la scansione del laser
- stesura del *layer* di polvere successivo.

Dopo la conclusione del *job*, la polvere non processata è stata rimossa manualmente. La successiva setacciatura di tali polveri permette il riutilizzo parziale di tali polveri per i *job* futuri. Data l'elevata reattività delle polveri con l'atmosfera, e i possibili rischi per l'operatore, il processo di rimozione della polvere deve avvenire in condizioni strettamente controllate e con l'ausilio di adeguati dispositivi di protezione individuale (DPI).

In Figura 53 sono visibili i campioni a seguito della rimozione della polvere non processata, prima di essere separati dalla piastra in acciaio.



Figura 53: Campioni in bronzo realizzati su piattaforma in acciaio, dopo la rimozione della polvere non processata

Una volta rimossa la polvere, la piattaforma in acciaio con i campioni ancora ancorati ad essa sono stati rimossi dalla camera di processo; i campioni sono quindi stati separati dalla piattaforma utilizzando il processo di elettroerosione a filo.

4.2. Misurazione della rugosità superficiale dei campioni

La prima serie di misurazioni effettuate sui campioni è stata quella relativa alle rugosità superficiale.

Con rugosità superficiale si intende l'insieme delle irregolarità presenti sulla superficie; il valore di questa grandezza è critica per numerose applicazioni, influenzando sull'accoppiamento tra superfici funzionali e sui fenomeni di fatica. La misurazione avviene misurando le distanze delle creste e delle valli del profilo reale dal profilo geometrico individuati rispettivamente dall'intersezione del piano di rilievo con la superficie reale (vedi Figura 56a); sostanzialmente si ha il movimento rettilineo di un tastatore seguendo l'andamento del profilo individua gli spostamenti ortogonalmente alla direzione del movimento rettilineo, dopodiché l'elettronica di controllo dell'unità di misurazione tramite un filtro rimuove le oscillazioni della linea media con una lunghezza superiore a quella di campionamento. Nel nostro caso le misurazioni sono

state effettuate tramite un rugosimetro portatile RTP80 (Figura 57a e Figura 57b), provvisto di un tastatore senza pattino. Una volta fissati tramite morsa i campioni sono state effettuate diverse misurazioni sulle diverse facce dei cubetti non a contatto con la piattaforma (vedi Figura 54). I parametri del rugosimetro utilizzati per le misurazioni sono riportati in Tabella 10.

Come visto in precedenza, nel processo LPBF si ha prima la fusione del contorno delle sezioni, e successivamente il riempimento della sezione utilizzando una strategia di scansione definita. L'interazione della pozza fusa con la polvere differisce inoltre dal fatto che essa si verifichi con orientamenti spaziali differenti. Si è soliti quindi distinguere questa interazione in tre casi differenti: quello delle aree in cui il *layer* non contiene superiormente superfici esposte al laser è indicato come *up-skin* mentre quello in cui il *layer* non contiene inferiormente superfici esposte al laser è indicato con *down-skin*; infine le zone in cui un *layer* confina sia superiormente che inferiormente con superfici esposte al laser è detto *in-skin* (vedi Figura 55) [75].

Ai fini del lavoro di questa tesi, l'interesse principale è stato indirizzato sull'influenza dei parametri di processo sulla densificazione e sulla finitura delle superfici *up-skin*. Per questo motivo per il tracciamento dei contorni di tutti i campioni sono stati utilizzati gli stessi parametri di processo. Dalle analisi delle rugosità sul facce laterali dei campioni (indicate con le lettere da B ad E in Figura 54), è stato quindi verificato che non vi era una variazione significativa della rugosità tra i diversi campioni e tra le diverse facce laterali. Si è quindi deciso di includere ai fini dello studio solamente le misure di rugosità effettuate sulle facce "A" dei campioni, corrispondenti ad una situazione di *up-skin*, e orientate orizzontalmente nello spazio.

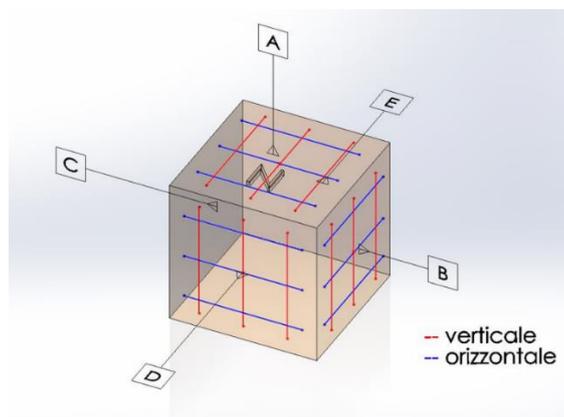


Figura 54: Geometria dei campioni; le diverse facce sono indicate con le lettere da A ad E. La lettera N è stata sostituita in ogni campione da un numero che ne permetteva l'identificazione. Le linee rosse e blu indicano le diverse misurazioni di rugosità effettuate su ogni campione.

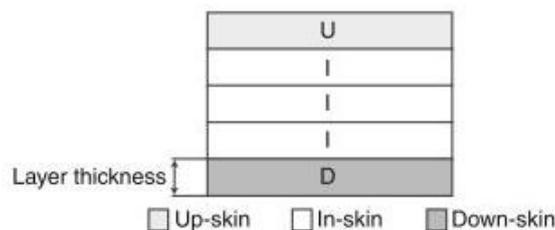


Figura 55: Modalità di interazione up/in/down skin [75]

4.2. Misurazione della rugosità superficiale dei campioni

Le misurazioni rilevate sono state quelle della rugosità R_a e della rugosità R_z riportate nelle equazioni 5 e 6. Indicando con l la lunghezza di campionamento (o di *cutoff*), con $z(x)$ la distanza puntuale del profilo reale dalla linea media, con z_p quella dei picchi e con z_v quella delle valli, la rugosità R_a (rugosità media aritmetica) è definita quindi come la media aritmetica delle distanze assolute del profilo reale dalla linea media, mentre quella R_z (ampiezza di rugosità) dalla somma delle medie delle distanze assolute dei 5 picchi più alti e delle 5 valli più profonde dalla linea media (vedi anche Figura 56b) [76].

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |z(x)| dx \quad (5)$$

$$R_z = \frac{\sum_{i=1}^5 z_{p_i} + \sum_{i=1}^5 z_{v_i}}{2} \quad (6)$$

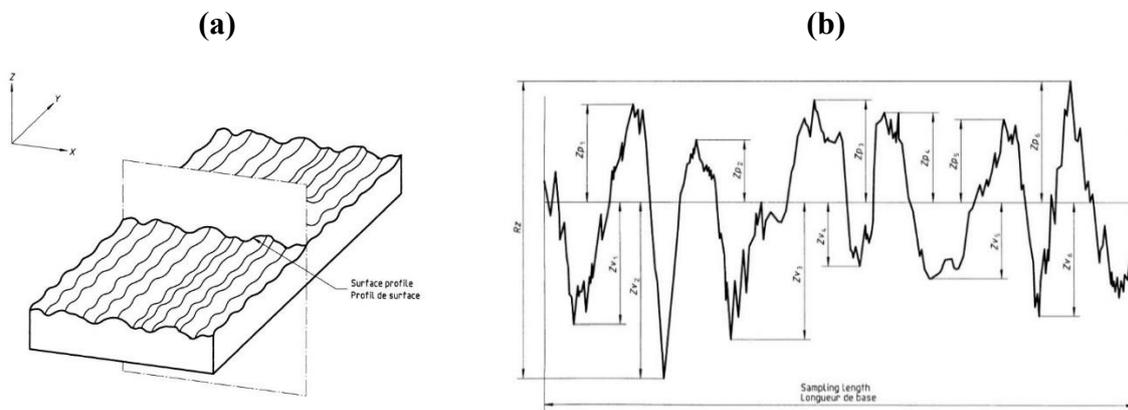


Figura 56: Modalità di rilievo della rugosità: (a) determinazione del profilo reale tramite intersezione del piano di rilievo con la superficie reale; (b) profilo rilevato con riportate alcune grandezze caratteristiche [76]

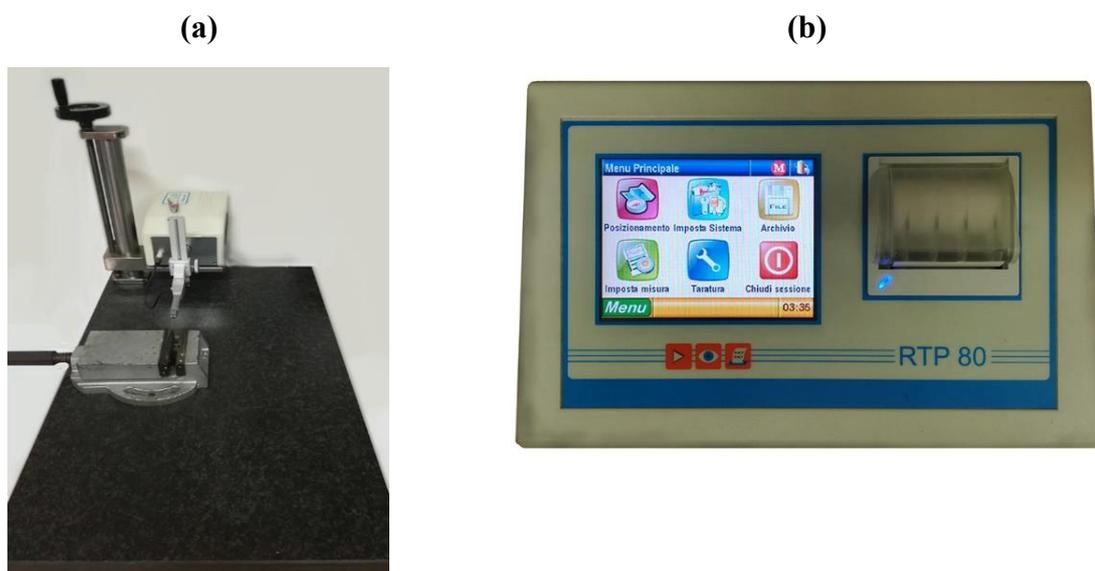


Figura 57: Rugosimetro portatile RTP80: (a) apparecchiatura di misurazione; (b) unità di controllo

Tabella 10: Parametri di misurazione utilizzati per la determinazione della rugosità

Lunghezza cut-off	0,8 mm
Numero cut-off	5
Superficie di misura	Piana
Velocità di misura	1 mm/s
Campo di misura	$\pm 600 \mu\text{m}$

4.3. Lucidatura dei campioni

La lucidatura dei campioni è stata effettuata con due differenti modalità e finalità: in una prima fase, utilizzando la lucidatrice riportata in Figura 58, è stata rimossa la patina di ossido formata sui campioni a seguito del taglio dalla piastra in acciaio e dalle polveri parzialmente sinterizzate sulla superficie esterna dei campioni, per permettere una misurazione corretta della densità utilizzando il metodo di Archimede.

Una volta effettuate le misurazioni di densità, i campioni sono stati quindi lucidati nuovamente per effettuare le osservazioni al microscopio ottico metallografico e determinare le densità relative tramite metodo ottico.

La lucidatura si effettua tramite l'azione di un disco abrasivo posto in rotazione dalla lucidatrice, mentre la superficie del disco è mantenuta bagnata da un flusso di lubrificante. Per la prima fase di lucidatura, è stato sufficiente utilizzare una carta abrasiva di grana 600 lubrificata con acqua. Invece per l'analisi al microscopio ottico, si è utilizzato carte abrasive di grana crescente dalla 600 alla 2000, sempre con lubrificazione ad acqua, ruotando i campioni ad ogni aumento di grana al fine di ruotare le righe di abrasione di 90° ad ogni passaggio.



Figura 58: Lucidatrice metallografica Presi Minitech 250 SP1

4.4. Misurazione della densità tramite metodo di Archimede

La misurazione della densità dei campioni viene effettuata confrontando il loro peso in aria ed in acqua utilizzando una bilancia appositamente progettata (vedi Figura 59). Questa è dotata di un piatto nella parte superiore, e di un cestello in rete metallica nella parte inferiore, che viene immerso nel liquido utilizzato per la misurazione (nel nostro caso, acqua demineralizzata). La bilancia deve essere preventivamente tarata, equilibrata tramite l'utilizzo di pesetti cilindrici e messa in bolla.

4.5. Calcolo della densità relativa tramite metodo ottico

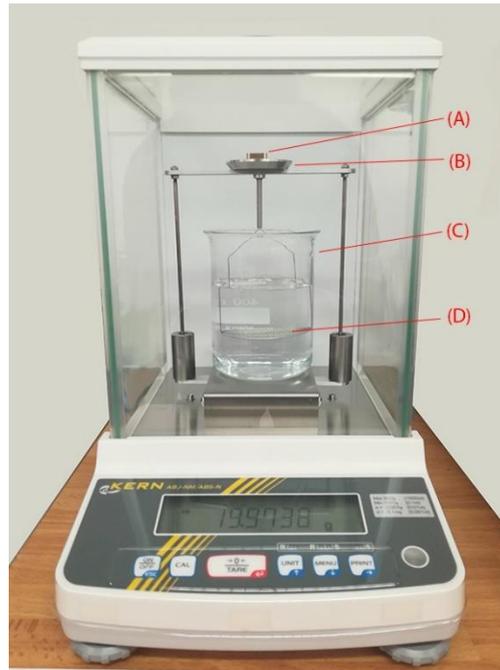


Figura 59: Bilancia digitale per la determinazione della densità tramite metodo di Archimede: (A) campione da pesare; (B) piatto sul quale viene effettuata la misura del peso in aria; (C) beaker contenente acqua demineralizzata; (D) cestello per la misura del peso in acqua

Ogni campione, preventivamente lucidato sulle superfici esterne ed accuratamente asciugato, viene poggiato sul piatto superiore, e una volta stabilizzata la misura, ne viene annotato il peso in aria P_{aria} . Successivamente il campione viene spostato sul cestello metallico ed immerso nell'acqua, facendo particolare attenzione a non formare bolle d'aria sulla sua superficie ed andandole eventualmente a rimuovere. Una volta ristabilizzata la misura, si annota il peso in acqua P_{acqua} , che sarà minore di quello in aria a causa della spinta idrostatica. Il volume occupato dal campione sarà dato dall'equazione 7 [77]. Da questo con semplici calcoli è possibile ottenere l'equazione 8, che restituisce il valore della densità apparente ρ_{app} . Il valore della densità dell'acqua ρ_{acqua} deve essere riferito alle condizioni di temperatura e pressione rilevate al momento della misurazione; nel nostro caso si è utilizzato un valore di $0,998 \text{ g/cm}^3$, corrispondenti ad una temperatura di 21°C e 987 hPa .

$$V = \frac{P_{aria} - P_{acqua}}{\rho_{acqua}} \quad (7)$$

$$\rho_{app} = \frac{P_{aria} \cdot \rho_{acqua}}{P_{aria} - P_{acqua}} \quad (8)$$

Il valore della densità relativa dei campioni ($\rho_{Rel,Arch}$) sarà quindi dato dal rapporto tra densità apparente e densità teorica (o di *bulk*), corrispondente al materiale completamente densificato, e che per la lega C90700 utilizzata nell'ambito di questa è pari a $8,77 \text{ g/cm}^3$.

4.5. Calcolo della densità relativa tramite metodo ottico

Il calcolo della densità relativa tramite metodo ottico è stato effettuato dopo un'accurata lucidatura dei campioni con carte abrasive via via più fini fino ad ottenere una superficie levigata e priva di tracce di abrasione. I campioni sono stati quindi esaminati tramite

microscopio ottico metallografico invertito MO Leica DMI 5000M (vedi Figura 60): il campione da esaminare è poggiato sul porta-campione con la superficie da esaminare rivolta verso il basso, e gli obiettivi si trovano al di sotto di essa. Le immagini, con ingrandimenti di 50x e 100x, sono quindi state acquisite tramite una fotocamera collegata al microscopio.



Figura 60: Microscopio ottico metallografico invertito

Le immagini ottenute (vedi Figura 61a) sono quindi elaborate tramite il software ImageJ per convertirle in immagini binarie in bianco e nero utilizzando un filtro a soglia (vedi Figura 61b), regolando la sensibilità di tale filtro fino ad evidenziare solamente le porosità.

Viene quindi impostata una scala spaziale tramite il comando “Set scale”, assegnando una dimensione fisica, nello specifico i micrometri, ad un corrispondente numero di pixel.

(a)



(b)



Figura 61: Immagini ottenute al microscopio ottico: (a) prima dell'operazione di soglia; (b) dopo l'operazione di soglia

L'immagine binaria viene a questo punto analizzata tramite il comando “Analyze particles”, che permette di ottenere varie misure, come superficie, perimetro ed indicatori di forma delle particelle visibili nell'immagine, che nel nostro caso corrispondono alle porosità presenti.

La densità relativa ottica $\rho_{Rel,Ott}$ viene quindi ricavata dalla somma delle superfici dei pori S_{Por} e dalla superficie totale dell'immagine S_{Tot} tramite la seguente relazione: $\rho_{Rel,Ott} = \frac{S_{Tot} - S_{Por}}{S_{Tot}}$.

La misurazione viene quindi ripetuta su più immagini fino ad avere un campione statisticamente rilevante ed una misura affidabile della densità relativa.

4.6. Formulazione del DoE tramite metodo di Taguchi

4.6.1. Piani fattoriali e metodo di Taguchi

I piani sperimentali (*Design of Experiments, DoE*) utilizzati in ambito scientifico sono generalmente costituiti da piani fattoriali completi. In un piano fattoriale completo, il numero di prove da effettuare è dato da $n = r \cdot l^p$ dove l identifica il numero di livelli utilizzati per ogni parametro, p il numero di parametri ed r il numero di ripetizioni effettuate per ogni combinazione di parametro e livello.

Poiché all'aumentare dei parametri e dei livelli il numero delle prove aumenta considerevolmente, e di pari passo il costo delle prove e l'impiego di tempo, in tali casi si è soliti utilizzare dei piani fattoriali frazionari (*Fractional Factorial Experiments, FFE*), in cui viene effettuata solamente una parte del numero totale di possibili combinazioni, ai fini di individuare gli effetti principali dei parametri, così come alcune interazioni [75].

Taguchi [78], tramite l'utilizzo di matrici ortogonali, ha sviluppato dei FFE in cui il numero di prove da effettuare è ridotto al minimo; i piani fattoriali sviluppati da Taguchi (chiamati anche matrici di Taguchi) sono indicati dalla lettera L e da un numero che indica il numero di prove da effettuare. Sono comunemente utilizzati per il miglioramento della qualità dei prodotti dell'industria, ma sono utilizzati ampiamente anche in ingegneria, nelle biotecnologie, nel marketing e nella pubblicità. I metodi di Taguchi (anche chiamati metodi di "progettazione robusta") prevedono di calcolare le medie delle risposte dei gruppi di prove in cui un dato parametro ha lo stesso livello: trattandosi di matrici ortogonali per ogni livello di un dato parametro si avrà una variazione bilanciata dei restanti parametri; ciò permette di distinguere l'effetto di ogni parametro sulla risposta. Una volta individuato l'effetto di ogni parametro è possibile ottimizzare la risposta in funzione di tali parametri. Un'ulteriore finalità dei metodi di Taguchi è la riduzione del *rumore*, ovvero della variabilità della risposta al variare dei parametri. In ambito industriale la ripetibilità e prevedibilità di un processo costituisce infatti un fattore primario.

Per tali fini, oltre all'analisi delle medie, si è soliti utilizzare quindi delle funzioni logaritmiche equivalenti ad un rapporto segnale/rumore (*S/N Ratio*): viene utilizzata l'equazione 9 per le risposte da massimizzare e l'equazione 10 per quelle da minimizzare [75][79].

$$\eta_L = -10 \log_{10}[(1/n) \sum (1/y_i^2)] \text{ [dB]} \quad (9)$$

$$\eta_L = -10 \log_{10}[(1/n) \sum y_i^2] \text{ [dB]} \quad (10)$$

dove η indica il rapporto S/N, y_i il valore della risposta per la prova i -esima ed n il numero di ripetizioni per ogni prova.

La procedura di ottimizzazione solitamente utilizzata nei metodi di Taguchi prevede due fasi: nella prima si ha l'individuazione dei fattori con il più alto rapporto segnale rumore e il loro settaggio al valore in cui tale rapporto è massimo, mentre nella seconda fase si ha la selezione dei fattori con rapporto segnale rumore più basso ma che influiscono sostanzialmente sulla media al fine di ottimizzare le risposte. Un metodo alternativo è minimizzare la deviazione standard e quindi ottimizzare le risposte modificando un parametro che influisce sulle risposte ma non sulla deviazione standard[80].

Nel nostro caso si è utilizzata l'equazione 9 per i valori di densità (risposta da massimizzare) e l'equazione 10 per i valori di rugosità (risposta da minimizzare). È stata inoltre effettuata un'analisi della varianza per individuare l'effettiva influenza dei parametri sulle risposte.

4.6.2. Formulazione del DoE

La formulazione del DoE è stata preceduta da una campagna di prove preliminari per determinare l'intervallo dei valori dei parametri che permettessero quantomeno la realizzazione dei campioni. Per valori inadeguati infatti si è avuto la delaminazione dei *layer* tra loro e dalla piattaforma di supporto e l'accartocciamento e rimozione dal letto di polvere dei campioni incompleti a causa delle eccessive distorsioni termiche e all'azione del *recoater*. Il primo set della campagna preliminare è stato formulato basandosi sul valore della densità di energia volumetrica già riportato in precedenza nell'equazione 3, ed effettuando un confronto approssimativo con il valore dell'entalpia di fusione del materiale utilizzato. Cercando inoltre di sfruttare l'elevata potenza massima del laser della macchina LPBF utilizzata (500W), sono state effettuate prove con valori di potenza laser compresi tra i 300 ed i 450 W con dimensione dello spot laser di 0,1 mm, velocità di scansione tra i 100 e i 200 mm/s e distanze di hatching tra i 0,05 e 0,1 mm, utilizzando Argon come gas di copertura, una temperatura di riscaldamento della piattaforma di 80°, uno spessore dei *layer* di 30 µm ed una strategia di scansione a vettori paralleli alternati con sfasamento di 67° tra i *layer*. Tuttavia, la densità di energia utilizzata si è rivelata eccessiva, portando al fallimento della prima campagna, con distacco di molti campioni dalla piattaforma già dopo i primi 3 *layer*. È stata quindi realizzata una seconda campagna preliminare utilizzando una piattaforma in alluminio, con potenze laser più basse e velocità di scansione maggiori, riducendo così anche la durata necessaria alla realizzazione del *job*; sono state inoltre utilizzate strategie di scansione differenti per determinare quella più adatta. A causa della piattaforma in alluminio anche in questo *job* si sono avuti problemi, anche se meno evidenti rispetto al precedente, per cui per il piano sperimentale finale si è adoperata una piattaforma in acciaio.

Una volta individuati i range più idonei per i parametri di processo, è stato formulato un piano sperimentale utilizzando la matrice di Taguchi *L18*. I parametri studiati sono stati la velocità di scansione (*SS*), potenza laser (*P*) e distanza di hatching (*HD*), variati rispettivamente su 6, 3 e 3 livelli (i livelli sono riportati in Tabella 11 insieme ai valori dei parametri fissi). L'utilizzo del piano fattoriale frazionario di Taguchi rispetto ad un piano fattoriale completo ha permesso la riduzione del numero di prove (campioni) da realizzare da 54 (6x3x3) a 18. Occorre precisare che il piano originario *L18* di Taguchi prevede la variazione del primo parametro su due livelli e di fino a sette parametri successivi su tre livelli. Il piano utilizzato è stato ottenuto combinando i gradi di libertà forniti dalle prime due colonne ed ignorando quelle successive alla terza, ottenendo quanto riportato in Tabella 12.

Tabella 11: Valori utilizzati per i parametri di processo

Parametro	Valori
Velocità di scansione <i>SS</i> [mm/s]	500 - 560 - 620 - 680 - 740 - 800
Potenza Laser <i>P</i> [W]	170 - 195 - 220
Distanza di hatching <i>HD</i> [mm]	0,05 - 0,08 - 0,11
Spessore di layer <i>LH</i> [mm]	0,03
Dimensione spot laser <i>LD</i> [mm]	0,1
Temperatura riscaldamento piattaforma	80 °C
Gas di copertura	Argon
Strategia di scansione	Discontinua, rotazione di 67° tra <i>layer</i>

4.6. Formulazione del DoE tramite metodo di Taguchi

Tabella 12: Piano sperimentale utilizzato per l'ottimizzazione dei parametri di processo di LPBF su bronzo C90700

Numero campione	Parametri di processo		
	SS [mm]	P [W]	HD [mm]
1	500	170	0,05
2	500	195	0,08
3	500	220	0,11
4	560	170	0,05
5	560	195	0,08
6	560	220	0,11
7	620	170	0,08
8	620	195	0,11
9	620	220	0,05
10	680	170	0,11
11	680	195	0,05
12	680	220	0,08
13	740	170	0,08
14	740	195	0,11
15	740	220	0,05
16	800	170	0,11
17	800	195	0,05
18	800	220	0,08

5. Risultati

I risultati delle misurazioni effettuate e dei relativi rapporti segnale rumore sono riportati in Tabella 13.

Tabella 13: Valori delle risposte e dei rapporti segnale rumore in funzione dei parametri di processo

# Campione	Parametri			Risposte			Rapporti segnale/rumore		
	Velocità di scansione SS [mm/s]	Potenza laser P [W]	Distanza di hatching HD [mm]	R_a [μm]	R_z [μm]	Densità apparente Archimede ρ_{app} [g/cm ³]	S/N R_a [dB]	S/N R_z [dB]	S/N Densità Archimede [dB]
1	500	170	0,05	8,54	42,80	8,91	-18,63	-32,63	-19,00
2	500	195	0,08	4,62	24,68	8,86	-13,29	-27,85	-18,95
3	500	220	0,11	4,27	24,06	8,84	-12,61	-27,63	-18,93
4	560	170	0,05	6,99	35,33	8,85	-16,89	-30,96	-18,94
5	560	195	0,08	6,20	31,83	8,85	-15,84	-30,06	-18,94
6	560	220	0,11	4,17	20,74	8,81	-12,41	-26,33	-18,90
7	620	170	0,08	8,47	42,24	8,85	-18,55	-32,52	-18,94
8	620	195	0,11	7,02	36,80	8,83	-16,93	-31,32	-18,92
9	620	220	0,05	7,07	34,19	8,89	-16,99	-30,68	-18,98
10	680	170	0,11	12,75	59,35	8,88	-22,11	-35,47	-18,97
11	680	195	0,05	7,27	34,15	8,75	-17,23	-30,67	-18,84
12	680	220	0,08	5,59	27,13	8,86	-14,94	-28,67	-18,95
13	740	170	0,08	8,06	38,37	8,91	-18,13	-31,68	-19,00
14	740	195	0,11	9,51	45,21	8,83	-19,57	-33,10	-18,92
15	740	220	0,05	5,27	27,15	8,85	-14,43	-28,68	-18,94
16	800	170	0,11	11,23	53,52	8,80	-21,01	-34,57	-18,89
17	800	195	0,05	6,93	33,66	9,35	-16,82	-30,54	-19,41
18	800	220	0,08	5,82	29,62	8,85	-15,30	-29,43	-18,94

5.1. Analisi dell'effetto dei parametri sulla rugosità R_a

In Tabella 14 e in Tabella 15 sono riportati i valori dell'analisi della varianza dei rapporti S/N e delle medie per la rugosità R_a .

Tabella 14: Analisi della varianza per i rapporti S/N relativi a R_a

Source	df	Adj SS	Adj MS	F	P	Significatività
SS	5	30,619	6,124	2,72	0,101	Molto Debole
P	2	68,487	34,243	15,21	0,002	Elevata
HD	2	6,169	3,084	1,37	0,308	Nulla
Residual Error	8	18,012	2,252			
Total	17					

5.1. Analisi dell'effetto dei parametri sulla rugosità Ra

Le sigle nella tabella sono da interpretarsi come segue: df indica il numero di gradi di libertà del parametro (corrisponde al numero dei livelli del parametro meno uno); $Adj SS$ (*Adjusted sums of squares*) quantifica la quantità della variazione nella risposta spiegata da ogni parametro del modello non prendendo in considerazione il numero di gradi di libertà, e nel caso della riga *Residual error* quantifica la variazione della risposta non spiegata; $Adj MS$ (*Adjusted Mean Squares*) quantifica la variazione della risposta spiegata dai parametri corretta dal numero di gradi di libertà; F è un valore di test utilizzato per verificare l'omogeneità delle varianze di due popolazioni di dati; il valore di P è invece un valore di probabilità che si ottengano valori simili a quelli ottenuti nella risposta supponendo vera l'*ipotesi nulla*, ossia che il parametro non spieghi alcuna variazione nella risposta. Si è soliti fissare un valore α che funga da soglia per il parametro P , e che se superato indichi che non vi sono sufficienti prove per concludere che la variazione della risposta è spiegata dal modello.

Tabella 15: Analisi della varianza per le i valori medi di Ra

Source	df	Adj SS	Adj MS	F	P	Significatività
SS	5	19,867	3,973	2,39	0,132	Molto Debole
P	2	48,098	24,049	14,44	0,002	Elevata
HD	2	9,034	4,517	2,71	0,126	Molto Debole
Residual Error	8	13,325	1,666			
Total	17					

Ipotizzando un valore di α pari a 0,1 è stato stabilito che l'unico parametro fortemente significativo sul rapporto S/N per R_a è quello della potenza laser. La velocità di scansione risulta avere una significatività molto ridotta mentre la distanza di hatching ha significatività praticamente nulla. Per quanto riguarda l'effetto sulle medie, si ha una situazione analoga al rapporto S/N con l'eccezione di una maggiore significatività, ma comunque al limite, della distanza di hatching.

In Tabella 16 e in Tabella 17 sono tabelle di risposta in cui sono riportati i valori medi per ogni livello di ogni parametro per il rapporto S/N e per la risposta R_a . Il valore Δ indica l'escursione massima nei valori delle due risposte per ogni parametro e con $Rank$ è indicato l'ordine delle escursione, dalla più alta alla più bassa.

Tabella 16: Valori medi del rapporto S/N per Ra e ampiezza della risposta per i differenti livelli dei parametri (*smaller-is-better*)

Level	SS	P	HD
1	-14,84	-19,22	-16,83
2	-15,05	-16,61	-16,01
3	-17,49	-14,45	-17,44
4	-18,10		
5	-17,37		
6	-17,71		
Delta	3,25	4,77	1,43
Rank	2	1	3

Tabella 17: Valori medi di Ra e ampiezza della risposta per i differenti livelli dei parametri (*smaller-is-better*)

Level	SS	P	HD
1	5,808	9,339	7,011
2	5,787	6,925	6,459
3	7,520	5,366	8,160
4	8,536		
5	7,613		
6	7,995		
Delta	2,749	3,974	1,701
Rank	2	1	3

I valori nelle due tabelle di risposta possono essere utilizzati per determinare il livello di ogni parametro al quale è possibile ottenere i migliori risultati e il minor rumore; il segno nei valori del rapporto S/N dipende dal fatto che l'errore quadratico medio sia maggiore o minore di uno [75]. I livelli ottimali dei parametri sono stati evidenziati in grassetto: si può notare come vi sia una discrepanza tra medie e rapporto S/N nel livello ottimale per la velocità di scansione; ciò indica che è non possibile ottimizzare al massimo la risposta (in questo caso minimizzando la R_a) senza aumentare al contempo la quantità di rumore introdotto. La scelta di quale valore sarebbe più adeguato per la velocità di scansione dipende dall'utilizzo del componente realizzato; per questo lavoro di tesi si supponrà d'ora in poi che la precedenza nei casi ambigui come questo sia data ai valori delle medie rispetto a quelli del rapporto S/N. In Figura 62 e in Figura 63 sono rappresentati i *grafici degli effetti principali*, ovvero le medie delle risposte già riportate nelle tabelle di risposta. Da questi grafici si può ricavare visivamente l'informazione (indicate nelle tabelle dal valore *Delta*) di quanto un parametro influisca sulla risposta. La linea tratteggiata rappresenta la media globale dei valori della risposta. Come già indicato dai valori della grandezza P , la potenza laser ha un impatto maggiore e più definito, mentre la velocità di scansione e la distanza di hatching risultano avere un'influenza meno marcata.

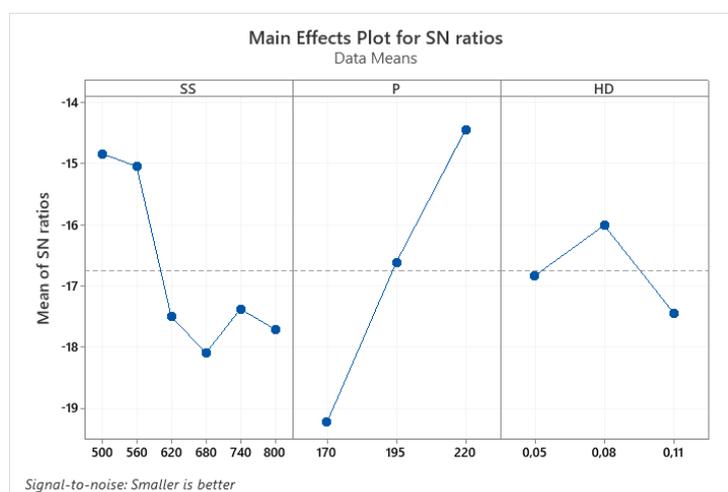


Figura 62: Grafico degli effetti principali per il rapporto S/N di R_a

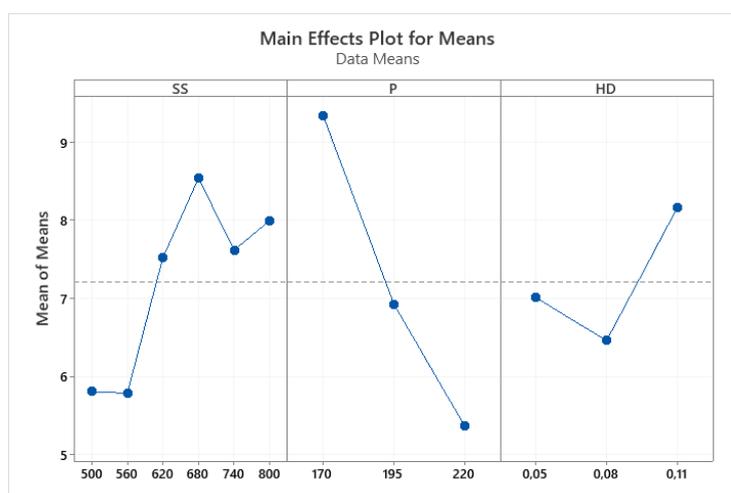


Figura 63: Grafico degli effetti principali per le medie di R_a

5.2. Analisi dell'effetto dei parametri sulla rugosità R_z

Successivamente è stata effettuata un'analisi della regressione lineare, al fine di individuare un modello con il quale determinare approssimativamente il valore di R_a e del relativo rapporto S/N per combinazioni nei livelli di parametri non studiate. Si è così ricavata la relazione riportata nelle equazioni 11 e 12:

$$R_a = 15,78 + 0,0083 SS - 0,0795 P + 19,1 HD \quad (11)$$

$$(R^2 = 71,23\% , \quad \overline{R^2} = 65,07\%)$$

$$S/N(R_a) = -27,7 - 0,01044 SS + 0,0954 P - 10,1 HD \quad (12)$$

$$(R^2 = 72,99\% , \quad \overline{R^2} = 67,21\%)$$

In Tabella 18 sono riportati i valori ottimizzati per i parametri e il valore previsto della rugosità R_a ottenuto tramite l'equazione 11.

Tabella 18: Valori dei parametri individuati tramite metodo di Taguchi e stima della rugosità R_a e del relativo valore di S/N

Valori ottimizzati dei parametri			Valori stimati relativi ad R_a	
SS [mm/s]	P [W]	HD [mm]	R_a [μm]	S/N (R_a) [dB]
560	220	0,08	4,466	-13.3664

5.2. Analisi dell'effetto dei parametri sulla rugosità R_z

Con le stesse precisazioni fatte in precedenza, si riportano in Tabella 19 e in Tabella 20 i valori dell'analisi della varianza dei rapporti S/N e delle medie per la rugosità R_z .

Tabella 19: Analisi della varianza per i rapporti S/N relativi a R_z

Source	df	Adj SS	Adj MS	F	P	Significatività
SS	5	19,820	3,964	2,1	0,168	Molto Debole
P	2	58,252	29,126	15,40	0,002	Elevata
HD	2	5,640	2,820	1,49	0,282	Nulla
Residual Error	8	18,012	2,252			
Total	17					

Tabella 20: Analisi della varianza per le medie relative a R_z

Source	df	Adj SS	Adj MS	F	P	Significatività
SS	5	312,8	62,55	1,92	0,197	Molto Debole/Nulla
P	2	998,3	499,13	15,30	0,002	Elevata
HD	2	184,9	92,44	2,83	0,117	Molto Debole
Residual Error	8	18,012	2,252			
Total	17					

I risultati dell'analisi della varianza per R_z coincidono quasi fedelmente con quelli ottenuti per R_a : l'unico parametro fortemente condizionante verso la risposta risulta essere la potenza del laser; una sottile differenza si ha nell'ulteriore riduzione di significatività della velocità di scansione.

Sono riportati di seguito le tabelle di risposta relative ad R_z :

Tabella 21: Valori medi del rapporto S/N per R_z e ampiezza della risposta per i differenti livelli dei parametri (smaller-is-better)

Level	SS	P	HD
1	-29,37	-32,97	-30,69
2	-29,12	-30,59	-30,03
3	-31,50	-28,57	-31,40
4	-31,60		
5	-31,15		
6	-31,51		
Delta	2,48	4,40	1,37
Rank	2	1	3

Tabella 22: Valori medi di R_z e ampiezza della risposta per i differenti livelli dei parametri (smaller-is-better)

Level	SS	P	HD
1	30,51	45,27	34,55
2	29,30	34,39	32,31
3	37,75	27,15	39,95
4	40,21		
5	36,91		
6	38,93		
Delta	10,91	18,12	7,64
Rank	2	1	3

In questo caso la scelta dei livelli ottimali non presenta alcuna difficoltà: i valori ottimali delle medie e dei rapporti S/N coincidono. In Figura 64 e Figura 65 sono quindi riportati i grafici degli effetti principali per R_z e $S/N(R_z)$.

Anche in questo caso per stimare il valore della rugosità con i parametri individuati, si è ricorsi ad un'analisi della regressione lineare. Le relazioni ottenute sono riportate nelle equazioni 13 e 14 che seguono:

$$R_z = 78,2 + 0,0321 SS - 0,3624 P + 90,0 HD \quad (13)$$

$$(R^2 = 72,12\% , \quad \bar{R}^2 = 66,14\%)$$

$$S/N(R_a) = -41,68 - 0,00807 SS + 0,0880 P - 11,8 HD \quad (14)$$

$$(R^2 = 72,78\% , \quad \bar{R}^2 = 66,95\%)$$

I valori stimati per i livelli dei parametri ottimizzati individuati sono indicati in Tabella 23.

Tabella 23: Valori dei parametri individuati tramite metodo di Taguchi e stima della rugosità R_z e del relativo valore di S/N

Valori ottimizzati dei parametri			Valori stimati relativi ad R_z	
SS [mm/s]	P [W]	HD [mm]	R_z [μm]	S/N (R_z) [dB]
560	220	0,08	23,648	-27,7832

5.2. Analisi dell'effetto dei parametri sulla rugosità R_z

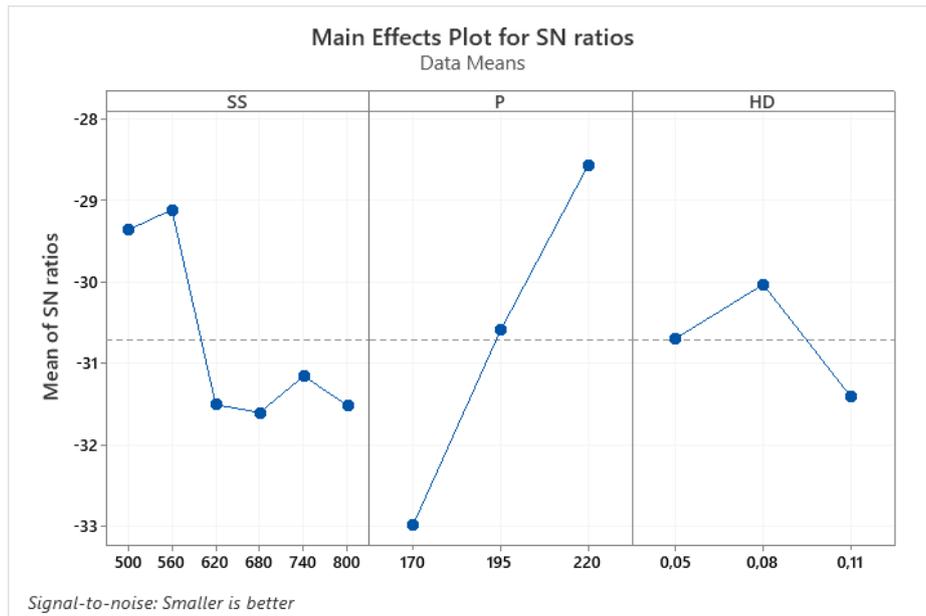


Figura 64: Grafico degli effetti principali per il rapporto S/N di R_z

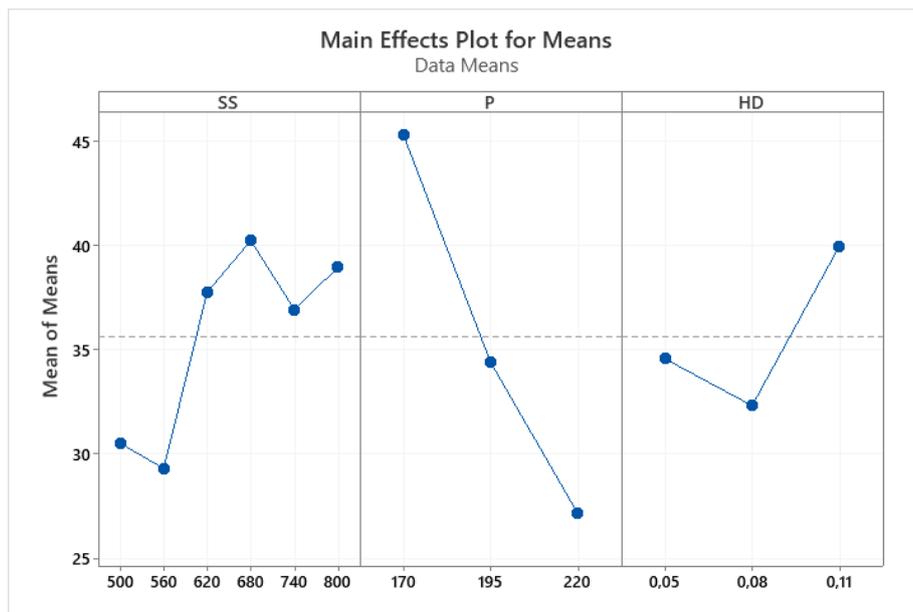


Figura 65: Grafico degli effetti principali per le medie di R_z

Non sorprende la correlazione diretta tra i valori di R_a ed R_z : una “brutale” approssimazione che viene proposta comunemente per ottenere i valori dell’una a partire dall’altra grandezza è di moltiplicare R_a per quattro per avere R_z . Alcuni autori [81] hanno tuttavia mostrato come questa relazione sia approssimativa e in realtà tale relazione di proporzionalità dipenda dal processo di lavorazione adottato e dalle condizioni di usura. Si riporta in Tabella 24 le relazioni individuate per diverse lavorazioni. Per confronto, i valori di R_z / R_a individuati nelle misurazioni effettuate per questo lavoro di tesi, sono contenuti in un range da 4,65 a 5,63, che risultano essere simili a quelli riportati per il taglio a getto d’acqua; anche i valori di R_z ed R_a risultano avere un ordine di grandezza simile.

Tabella 24: Condizioni di rugosità e rapporti Rz/Ra tipici di diverse lavorazioni [81]

Surface, machined by slot milling			Surface, machined by water jet cutting			Shaft of milling cutter, machined by grinding			Axle, machined by super finishing		
Ra	Rz	Rz/Ra	Ra	Rz	Rz/Ra	Ra	Rz	Rz/Ra	Ra	Rz	Rz/Ra
0.39	2.09	5.36	2.36	11.58	4.91	0.15	1.3	8.67	0.05	0.46	9.2
0.31	1.72	5.55	3.86	20.45	5.3	0.15	1.29	8.6	0.07	0.53	7.57
0.29	1.69	5.83	4.08	28.52	6.99	0.15	1.25	8.33	0.07	0.53	7.57

5.3. Analisi dell'effetto dei parametri sulla densità apparente

In Tabella 25 ed in Tabella 26 sono riportate le analisi della varianza relativa alla densità apparente ottenuta tramite metodo di Archimede. Come si può notare tutti i parametri hanno un valore di P molto superiore al livello di soglia di 0,1. Quindi per quanto riguarda la densità apparente, l'influenza dei parametri studiati nell'intervallo di valori selezionato è praticamente trascurabile. Occorre tuttavia osservare che i valori di densità ottenuti risultano essere molto elevati, quasi tutti superiori alla densità teorica indicata nella bibliografia per la lega C90700. Si può al momento affermare che, essendo i valori della densità prossimi a quella teorica, il processo nei confronti di questo parametro è già praticamente ottimizzato nell'intervallo di valori utilizzati, per cui la variabilità presente è dovuta a ulteriori fattori che non sono stati considerati.

Tabella 25: Analisi della varianza per i rapporti S/N relativi alla densità apparente

Source	df	Adj SS	Adj MS	F	P	Significatività
SS	5	0,05111	0,010223	0,56	0,730	Nulla
P	2	0,01156	0,005779	0,32	0,738	Nulla
HD	2	0,03042	0,015209	0,83	0,470	Nulla
Residual Error	8	0,14655	0,018319			
Total	17					

Tabella 26: Analisi della varianza per le medie relative alla densità apparente

Source	df	Adj SS	Adj MS	F	P	Significatività
SS	5	0,05624	0,011247	0,57	0,725	Nulla
P	2	0,01298	0,006491	0,33	0,730	Nulla
HD	2	0,03317	0,016587	0,84	0,468	Nulla
Residual Error	8	0,15880	0,019850			
Total	17					

Per completezza, si riporta in Tabella 27 e Tabella 28 le analisi delle risposte relative alla densità apparente. Anche in questo caso i valori ottimali per il rapporto S/N e per le medie coincidono. Se i parametri fossero significativi, la loro scelta non sarebbe quindi difficile. Di fatto la combinazione di parametri ottimizzati corrisponde a quella relativa al campione numero 17, che è difatti quello con la densità apparente più alta.

I grafici degli effetti principali per la densità apparente sono riportati in Figura 66 e Figura 67.

5.3. Analisi dell'effetto dei parametri sulla densità apparente

Tabella 27: Valori medi del rapporto S/N per la densità apparente e ampiezza della risposta per i differenti livelli dei parametri (larger-is-better)

Level	SS	P	HD
1	18,96	18,96	19,02
2	18,93	19,00	18,95
3	18,95	18,94	18,92
4	18,92		
5	18,96		
6	19,08		
Delta	0,16	0,06	0,1
Rank	1	3	2

Tabella 28: Valori medi di densità apparente e ampiezza della risposta per i differenti livelli dei parametri (larger-is-better)

Level	SS	P	HD
1	8,869	8,868	8,934
2	8,838	8,913	8,864
3	8,858	8,849	8,831
4	8,830		
5	8,867		
6	8,997		
Delta	0,167	0,064	0,103
Rank	1	3	2

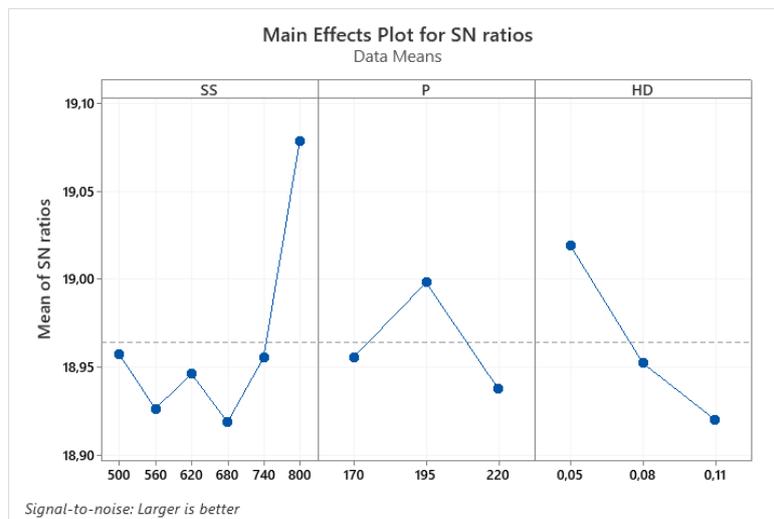


Figura 66: Grafico degli effetti principali del rapporto S/N per la densità apparente

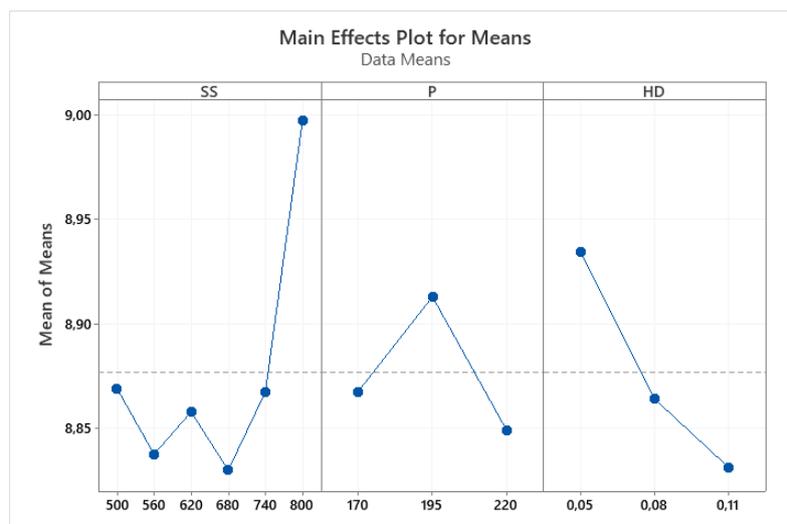


Figura 67: Grafico degli effetti principali per le medie della densità apparente

In analogia alle analisi precedenti, anche in questo caso si è effettuata un'analisi della regressione lineare, identificando un modello che permetterebbe di stimare i valori della densità apparente in base ai parametri studiati. Le relazioni individuate sono riportate nelle equazioni 15 e 16.

$$\rho_{app} = 8,869 + 0,000334 SS - 0,00037 P - 1,72 HD$$

$$(R^2 = 20,64\% , \quad \overline{R^2} = 3,64\%) \quad (15)$$

$$S/N(\rho_{app}) = -18,960 - 0,000317 SS + 0,00036 P + 1,65 HD$$

$$(R^2 = 20,56\% , \quad \overline{R^2} = 3,54\%) \quad (16)$$

I valori stimati relativi alla densità apparente per i livelli dei parametri ottimizzati individuati sono indicati in Tabella 29.

Tabella 29: Valori dei parametri individuati tramite metodo di Taguchi e stima della densità apparente e del relativo valore di S/N

Valori ottimizzati dei parametri			Valori stimati relativi alla densità apparente		Valori misurati relativi alla densità apparente		Differenza tra valore stimato e misurato	
SS	P	HD	$\rho_{app,S}$	S/N	$\rho_{app,M}$	S/N	$\rho_{app,M} - \rho_{app,S}$	S/N ($\rho_{app,M}$)
[mm/s]	[W]	[mm]	[g/cm ³]	($\rho_{app,S}$)	[g/cm ³]	($\rho_{app,M}$)	[g/cm ³]	- S/N ($\rho_{app,S}$)
				[dB]		[dB]		[dB]
800	195	0,05	8,98	-19,06	9,35	-19,41	0,37	-0,35

Occorre evidenziare come tali valori stimati siano poco attendibili, dati i valori ridotti di R^2 .

5.4. Misurazioni tramite microscopio ottico

Per verificare il livello di porosità e determinare la densità relativa dei campioni, si è utilizzato il metodo ottico descritto nel capitolo precedente. Sono state misurate le densità teoriche riportate in Tabella 30.

Tabella 30: Valori della densità relativa misurati tramite metodo ottico

Ingrandimento	Numero campione					
	1		10		18	
	Media	Dev.St.	Media	Dev.St.	Media	Dev.St.
50x	99,95	0,02	99,81	0,07	99,98	0,02
100x	99,85	0,16	99,80	0,12	99,97	0,03

Come si può notare tutti i campioni esaminati presentano una densità relativa elevata; ciò conferma quanto rilevato con la misurazione delle densità tramite metodo di Archimede. Si riportano in Figura 68a e Figura 68b alcune micrografie ottenute per il campione 18.

5.4. Misurazioni tramite microscopio ottico

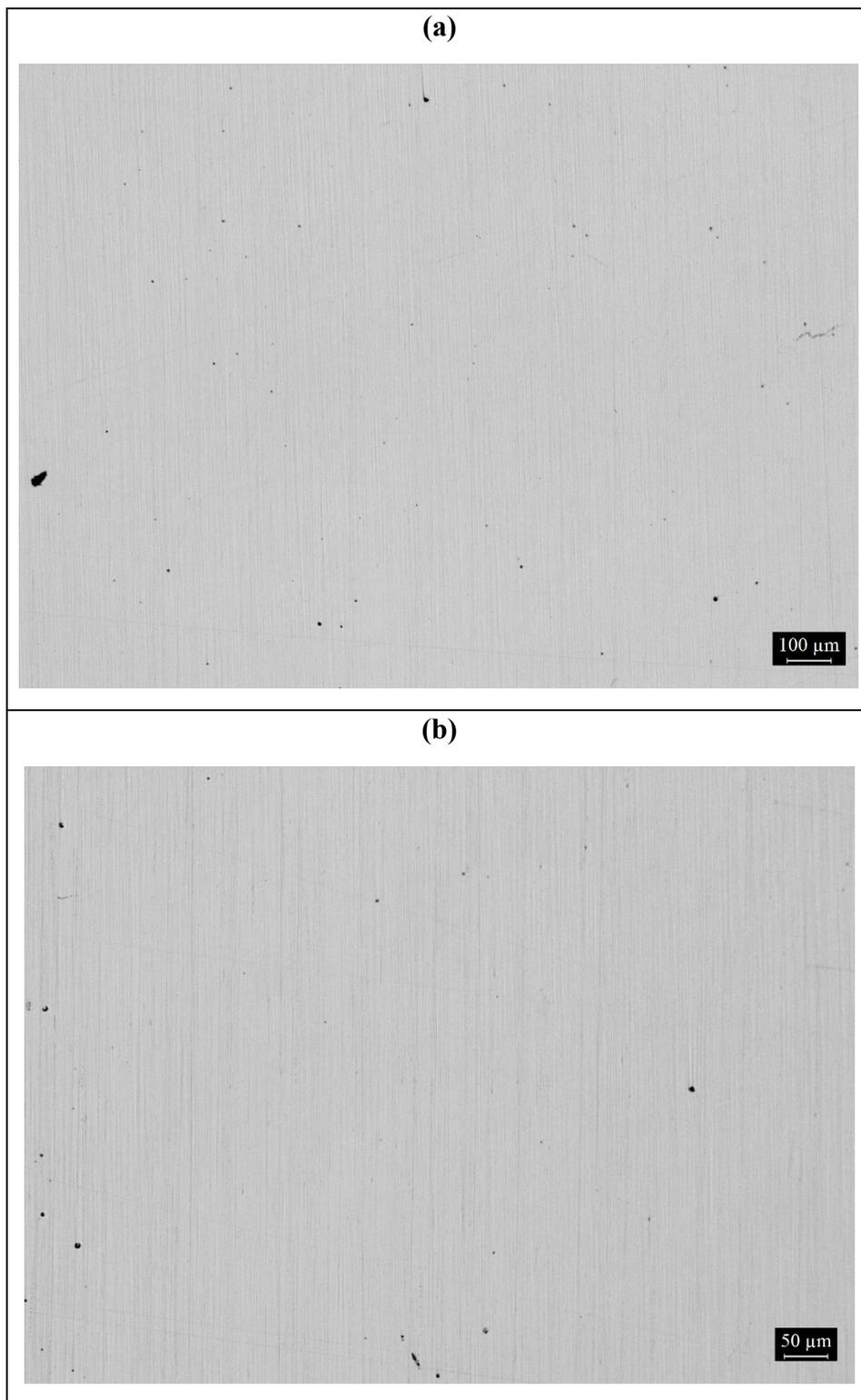


Figura 68: Micrografie ottenute con il microscopio ottico dai campioni realizzati tramite LPBF con bronzo C90700: (a) ingrandimento 50x; (b) ingrandimento 100x

Le porosità presenti hanno una forma prevalentemente arrotondata e non sono state individuate micro-cricche, indicando che i parametri individuati permettono una efficace fusione del materiale.

Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stato studiato l'effetto di alcuni parametri del processo di Selective Laser Melting sulla rugosità superficiale e sulla densità apparenti, misurate con il metodo di Archimede, di alcuni campioni realizzati con la lega di bronzo C90700.

È stata dapprima effettuata una campagna di prove sperimentali preliminari per individuare un intervallo di valori dei parametri studiati (velocità di scansione, potenza laser e distanza di *hatching*) che permettesse una coesione efficace dei *layer* ed il completamento del *job*. Le velocità di scansione, tra i 100 ed i 200 mm/s, e le potenze laser utilizzate, tra i 300 ed i 450 W, si sono rivelate inadeguate, portando ad un distacco dalla piattaforma già dopo la realizzazione dei primi layer a causa dell'eccessivo apporto termico.

Utilizzando i risultati della prima campagna è stato quindi realizzato un piano sperimentale comprensivo di 18 combinazioni di parametri basandosi sulla matrice di Taguchi L18, con i seguenti intervalli dei parametri: velocità di scansione tra 500 e 800 mm/s, potenza laser tra 170 e 220 W e distanza di *hatching* tra 0,05 e 0,11 mm. L'effetto dei parametri su rugosità e densità è stato analizzato utilizzando alcuni rapporti segnale/rumore previsti nel metodo di Taguchi: il rapporto *smaller-the-better* è stato utilizzato per la valutazione della rugosità superficiale, risposta da minimizzare, mentre il rapporto *larger-the-better* è stato utilizzato per la valutazione della densità, da massimizzare. La significatività dei risultati è stata successivamente validata da un'analisi della varianza.

Nell'intervallo di valori utilizzati per i parametri, sono state ottenute rugosità superficiali R_a tra 4,17 e 12,75 μm , R_z tra 20,74 e 59,35 μm , e densità apparenti comprese tra 8,75 e 9,35 g/cm^3 . Sulla base dei risultati è stato individuato che la maggior influenza sulla rugosità superficiale negli intervalli studiati è data dal parametro di potenza laser, con una influenza ridotta della velocità di scansione ed una influenza praticamente nulla della distanza di *hatching*. È stata quindi individuata la combinazione di valori seguente che permette la minimizzazione del rapporto segnale/rumore per la rugosità superficiale:

- Velocità di scansione di 560 mm/s
- Potenza laser di 220 W
- Distanza di *hatching* di 0,08 mm.

Sulla base di una regressione lineare è stata quindi stimata la rugosità superficiale per i suddetti valori, con una rugosità prevista R_a di 4,47 μm ed R_z di 23,65 μm .

Per quanto riguarda invece la densità apparente, i risultati hanno mostrato come l'influenza maggiore sia data dalla velocità di scansione, seguita da distanza di *hatching* e potenza laser. I valori ottimali dei parametri nell'intervallo studiato, che permettono la massimizzazione della densità apparente, sono risultati i seguenti:

- Velocità di scansione di 800 mm/s
- Potenza laser di 195 W
- Distanza di *hatching* di 0,05 mm.

Il modello ottenuto tramite regressione lineare ha previsto con i valori suddetti una densità apparente di 8,98 g/cm^3 . Tuttavia, sia l'analisi della varianza sul rapporto segnale/rumore che

5.4. Misurazioni tramite microscopio ottico

il valore basso dell'indice R^2 del modello di regressione lineare hanno riportato una ridotta significatività, indicando che nell'intervallo di valori utilizzati i parametri sono scarsamente influenti sulla densità apparente, che si è tuttavia rivelata elevata in rapporto alla densità teorica del materiale.

A conferma di una effettiva densificazione del materiale, sono quindi state effettuate prove di microscopia ottica, rilevando densità relative comprese 99,80% e 99,98%, indicando come i valori utilizzati fossero effettivamente in un intervallo ottimale. La variabilità sulla densità apparente non spiegata dai parametri studiati sarebbe quindi probabilmente da imputare ad effetti non analizzati nell'ambito di questa tesi.

Gli sviluppi che prescindono da questo lavoro di tesi e che potrebbero essere studiati in futuro sono:

- Realizzazione di provini per caratterizzazione meccanica e confronto dei valori di resistenza a snervamento e trazione relativi rispetto a campioni di materiale analogo realizzati tramite colata o lavorati alle macchine utensili.
- Studio delle caratteristiche di resistenza a fatica.
- Valutazione dell'accuratezza dimensionale e geometrica delle *features* realizzate con i valori ottimizzati individuati tramite l'utilizzo di modelli appositamente ideati per l'AM.

Bibliografia

- [1] ISO/ASTM International 2015, “BSI Standards Publication Additive manufacturing — General principles — Terminology,” pp. 1–19, 2017.
- [2] T. Wohlers and T. Gornet, “History of additive manufacturing,” 2014.
- [3] I. Gibson, D. Rosen, and B. Stucker, *Additive Manufacturing Technologies*. Springer, 2015.
- [4] 3D Hubs, “3D Printing Trends,” 2020.
- [5] S. Mohr and O. Khan, “3D Printing and Its Disruptive Impacts on Supply Chains of the Future,” *Technol. Innov. Manag. Rev.*, vol. 5, no. 11, pp. 20–25, 2015.
- [6] “Innovazione distruttiva.” [Online]. Available: https://it.wikipedia.org/wiki/Innovazione_distruttiva.
- [7] M. Attaran, “The rise of 3-D printing : The advantages of additive manufacturing over traditional manufacturing,” *Bus. Horiz.*, vol. 60, no. 5, pp. 677–688, 2017, doi: 10.1016/j.bushor.2017.05.011.
- [8] J. Holmström, J. Partanen, J. Tuomi, and M. Walter, “Rapid manufacturing in the spare parts supply chain: Alternative approaches to capacity deployment,” *J. Manuf. Technol. Manag.*, vol. 21, no. 6, pp. 687–697, 2010, doi: 10.1108/17410381011063996.
- [9] R. Singh, S. Singh, G. Nanak, and D. Engineering, “Additive Manufacturing : An Overview,” pp. 1–12, 2017, doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.04165-5.
- [10] A. Kirchheim, H. Dennig, and L. Zumofen, “Why Education and Training in the Field of Additive Manufacturing is a Necessity,” in *Industrializing Additive Manufacturing - Proceedings of Additive Manufacturing in Products and Applications - AMPA 2017*, 2018, no. January, doi: 10.1007/978-3-319-66866-6.
- [11] R. Hague, I. Campbell, and P. Dickens, “Implications on design of rapid manufacturing,” *Proc. Inst. Mech. Eng. Part C J. Mech. Eng. Sci.*, vol. 217, pp. 25–30.
- [12] P. Pradel, R. J. Bibb, Z. Zhu, and J. Moultrie, “Complexity Is Not For Free: The Impact of Component Complexity on Additive Manufacturing Build Time,” in *RDPM 2017 Conference*, 2017, pp. 0–8.
- [13] P. Pradel, R. Bibb, Z. Zhu, and J. Moultrie, “Exploring the Impact of Shape Complexity on Build Time for Material Extrusion and Material Jetting,” *Ind. Addit. Manuf. - Proc. Addit. Manuf. Prod. Appl. - AMPA2017*, pp. 24–33, 2018, doi: 10.1007/978-3-319-66866-6_3.
- [14] D. T. Pham and X. Wang, “Prediction and reduction of build times for the selective laser sintering process,” *Proc. Inst. Mech. Eng. Part B J. Eng. Manuf.*, vol. 214, no. 6, pp. 425–430, 2000, doi: 10.1243/0954405001517739.
- [15] “Transformation In 3D: How A Walnut-Sized Part Changed The Way GE Aviation Builds Jet Engines - GE Reports.” [Online]. Available: <https://www.ge.com/reports/transformation-3d-walnut-sized-part-changed-way-ge-aviation-builds-jet-engines/>. [Accessed: 26-Apr-2020].
- [16] M. S. Shinde and K. M. Ashtankar, “Additive manufacturing-assisted conformal cooling

- channels in mold manufacturing processes,” *Adv. Mech. Eng.*, vol. 9, no. 5, pp. 1–14, 2017, doi: 10.1177/1687814017699764.
- [17] “UMaine Composites Center receives three Guinness World Records related to largest 3D printer - UMaine News - University of Maine.” [Online]. Available: <https://umaine.edu/news/blog/2019/10/10/umaine-composites-center-receives-three-guinness-world-records-related-to-largest-3d-printer/>. [Accessed: 27-Apr-2020].
- [18] P. Pradel, Z. Zhu, R. Bibb, and J. Moultrie, “Investigation of design for additive manufacturing in professional design practice,” *J. Eng. Des.*, vol. 29, no. 4–5, pp. 165–200, 2018, doi: 10.1080/09544828.2018.1454589.
- [19] R. Singh, A. Gupta, O. Tripathi, S. Srivastava, B. Singh, and A. Awasthi, “Powder bed fusion process in additive manufacturing : An overview,” *Mater. Today Proc.*, no. xxxx, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.02.635.
- [20] J. C. Najmon, S. Raeisi, and A. Tovar, *Review of additive manufacturing technologies and applications in the aerospace industry*. Elsevier Inc., 2019.
- [21] I. A. Segura *et al.*, “Characterization and mechanical properties of clad stainless steel 316L with nuclear applications fabricated using electron beam melting,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 507, no. May, pp. 164–176, 2018, doi: 10.1016/j.jnucmat.2018.04.026.
- [22] A. Ladewig, G. Schlick, M. Fisser, V. Schulze, and U. Glatzel, “Influence of the shielding gas flow on the removal of process by-products in the selective laser melting process,” *Addit. Manuf.*, vol. 10, pp. 1–9, 2016, doi: 10.1016/j.addma.2016.01.004.
- [23] F. Trevisan *et al.*, “On the selective laser melting (SLM) of the AlSi10Mg alloy: Process, microstructure, and mechanical properties,” *Materials (Basel)*, vol. 10, no. 1, 2017, doi: 10.3390/ma10010076.
- [24] B. Cheng, S. Shrestha, and K. Chou, “Stress and deformation evaluations of scanning strategy effect in selective laser melting,” *Addit. Manuf.*, vol. 12, pp. 240–251, 2016, doi: 10.1016/j.addma.2016.05.007.
- [25] E. O. Olakanmi, “Selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of pure Al, Al-Mg, and Al-Si powders: Effect of processing conditions and powder properties,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 213, no. 8, pp. 1387–1405, 2013, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2013.03.009.
- [26] C. D. Boley, S. A. Khairallah, and A. M. Rubenchik, “Modeling of powder absorption in additive manufacturing,” in *Conference on Lasers and Electro-Optics Europe - Technical Digest*, 2014, vol. 2014-Janua, pp. 15–16, doi: 10.1364/cleo_at.2014.am11.5.
- [27] I. Zhirnov, D. V. Kotoban, and A. V. Gusarov, “Evaporation-induced gas-phase flows at selective laser melting,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 124, no. 2, pp. 1–9, 2018, doi: 10.1007/s00339-017-1532-y.
- [28] M. J. Matthews, G. Guss, S. A. Khairallah, A. M. Rubenchik, P. J. Depond, and W. E. King, “Denudation of metal powder layers in laser powder bed fusion processes,” *Acta Mater.*, vol. 114, pp. 33–42, 2016, doi: 10.1016/j.actamat.2016.05.017.
- [29] P. Bidare, I. Bitharas, R. M. Ward, M. M. Attallah, and A. J. Moore, “Fluid and particle dynamics in laser powder bed fusion,” *Acta Mater.*, vol. 142, pp. 107–120, 2018, doi: 10.1016/j.actamat.2017.09.051.
- [30] W. E. King *et al.*, “Observation of keyhole-mode laser melting in laser powder-bed

- fusion additive manufacturing,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 214, no. 12, pp. 2915–2925, 2014, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2014.06.005.
- [31] S. A. Khairallah, A. T. Anderson, A. Rubenchik, and W. E. King, “Laser powder-bed fusion additive manufacturing: Physics of complex melt flow and formation mechanisms of pores, spatter, and denudation zones,” *Acta Mater.*, vol. 108, pp. 36–45, 2016, doi: 10.1016/j.actamat.2016.02.014.
- [32] V. Gunenthiram *et al.*, “Experimental analysis of spatter generation and melt-pool behavior during the powder bed laser beam melting process,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 251, no. February 2017, pp. 376–386, 2018, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2017.08.012.
- [33] B. Zhang, Y. Li, and Q. Bai, “Defect Formation Mechanisms in Selective Laser Melting: A Review,” *Chinese J. Mech. Eng. (English Ed.)*, vol. 30, no. 3, pp. 515–527, 2017, doi: 10.1007/s10033-017-0121-5.
- [34] T. DebRoy *et al.*, “Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 92, pp. 112–224, 2018, doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.10.001.
- [35] Nicodemi, *Metallurgia. Principi generali*. Zanichelli.
- [36] C. A. Schuh and T. G. Nieh, “Hardness and Abrasion Resistance of Nanocrystalline Nickel Alloys Near the Hall-Petch Breakdown Regime,” in *Materials Research Society Symposium Proceedings Volume 740. Nanomaterials for Structural Applications*, 2002.
- [37] Y. Wang *et al.*, “Grain structure and texture of the SLM single track,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 281, no. November 2019, p. 116591, 2020, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2020.116591.
- [38] A. Anam, J. J. S. Dilip, D. Pal, and B. Stucker, “Effect of Scan Pattern on the Microstructural Evolution of Inconel 625 during Selective Laser Melting,” *Int. Solid Free. Fabr. Symp. – An Addit. Manuf. Conf.*, pp. 363–376, 2014, doi: 10.13140/2.1.1256.6089.
- [39] M. Calandri, S. Yin, B. Aldwell, F. Calignano, R. Lupoi, and D. Ugues, “Texture and microstructural features at different length scales in Inconel 718 produced by selective laser melting,” *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 8, 2019, doi: 10.3390/ma12081293.
- [40] “History of Europe - The Metal Ages | Britannica.” [Online]. Available: <https://www.britannica.com/topic/history-of-Europe/The-Metal-Ages>. [Accessed: 19-Feb-2020].
- [41] Nicodemi, *Acciai e leghe non ferrose*. .
- [42] “Copper processing | Definition, History, & Facts | Britannica.” [Online]. Available: <https://www.britannica.com/technology/copper-processing>. [Accessed: 19-Feb-2020].
- [43] D. A. Singer, “Future copper resources,” *Ore Geol. Rev.*, vol. 86, pp. 271–279, 2017, doi: 10.1016/j.oregeorev.2017.02.022.
- [44] U.S. Geological Survey, “Estimate of Undiscovered Copper Resources of the World , 2013,” *Glob. Miner. Resour. Assess.*, no. January, p. 3, 2014.
- [45] D. M. Flanagan, “COPPER,” 2019.

- [46] H. U. Sverdrup, K. V. Ragnarsdottir, and D. Koca, “On modelling the global copper mining rates, market supply, copper price and the end of copper reserves,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 87, pp. 158–174, 2014, doi: 10.1016/j.resconrec.2014.03.007.
- [47] S. Northey, S. Mohr, G. M. Mudd, Z. Weng, and D. Giurco, “Modelling future copper ore grade decline based on a detailed assessment of copper resources and mining,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 83, pp. 190–201, 2014, doi: 10.1016/j.resconrec.2013.10.005.
- [48] R. B. Gordon, M. Bertram, and T. E. Graedel, “Metal stocks and sustainability,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 103, no. 5, pp. 1209–1214, 2006, doi: 10.1073/pnas.0509498103.
- [49] T. E. Graedel, E. M. Harper, N. T. Nassar, and B. K. Reck, “On the materials basis of modern society,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 112, no. 20, pp. 6295–6300, 2015, doi: 10.1073/pnas.1312752110.
- [50] *ASM Handbook Vol 2 Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. ASM International, 1990.
- [51] Smith, *Scienza e tecnologia dei materiali*. McGraw-Hill.
- [52] H. Okamoto, M. E. Schlesinger, and E. M. Mueller, Eds., *ASM Handbook Vol 3 Alloy Phase Diagrams*. ASM International, 2016.
- [53] S. Fürtauer, D. Li, D. Cupid, and H. Flandorfer, “The Cu-Sn phase diagram, Part I: New experimental results,” *Intermetallics*, vol. 34, pp. 142–147, 2013, doi: 10.1016/j.intermet.2012.10.004.
- [54] N. K. Tolochko, T. Laoui, Y. V. Khlopkov, S. E. Mozzharov, V. I. Titov, and M. B. Ignatiev, “Absorptance of powder materials suitable for laser sintering,” *Rapid Prototyp. J.*, vol. 6, no. 3, pp. 155–160, 2000, doi: 10.1108/13552540010337029.
- [55] Z. Mao, D. Z. Zhang, P. Wei, and K. Zhang, “Manufacturing feasibility and forming properties of Cu-4Sn in selective laser melting,” *Materials (Basel)*, vol. 10, no. 4, 2017, doi: 10.3390/ma10040333.
- [56] A. P. Ventura, C. A. Wade, G. Pawlikowski, M. Bayes, M. Watanabe, and W. Z. Misiolek, “Mechanical Properties and Microstructural Characterization of Cu-4.3 Pct Sn Fabricated by Selective Laser Melting,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 1, pp. 178–187, 2017, doi: 10.1007/s11661-016-3779-x.
- [57] S. Scudino *et al.*, “Additive manufacturing of Cu-10Sn bronze,” *Mater. Lett.*, vol. 156, pp. 202–204, 2015, doi: 10.1016/j.matlet.2015.05.076.
- [58] C. Deng, J. Kang, T. Feng, Y. Feng, X. Wang, and P. Wu, “Study on the selective laser melting of CuSn10 powder,” *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 4, pp. 1–7, 2018, doi: 10.3390/ma11040614.
- [59] Z. Tan *et al.*, “Thermal effect on the microstructure of the lattice structure Cu-10Sn alloy fabricated through selective laser melting,” *J. Alloys Compd.*, vol. 787, pp. 903–908, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.02.196.
- [60] Z. Mao, D. Z. Zhang, J. Jiang, G. Fu, and P. Zhang, “Processing optimisation, mechanical properties and microstructural evolution during selective laser melting of Cu-15Sn high-tin bronze,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 721, no. October 2017, pp. 125–134, 2018, doi: 10.1016/j.msea.2018.02.051.

- [61] I. V. Shishkovskii, V. A. Safronov, and K. E. Protasov, "Producing thin-walled BrA9 bronze components by selective laser melting," *Russ. Eng. Res.*, vol. 36, no. 4, pp. 335–338, 2016, doi: 10.3103/S1068798X16040171.
- [62] M. Sabelle, M. Walczak, and J. Ramos-Grez, "Scanning pattern angle effect on the resulting properties of selective laser sintered monolayers of Cu-Sn-Ni powder," *Opt. Lasers Eng.*, vol. 100, no. June 2017, pp. 1–8, 2018, doi: 10.1016/j.optlaseng.2017.06.028.
- [63] X. Li, T. Ivas, A. B. Spierings, K. Wegener, and C. Leinenbach, "Phase and microstructure formation in rapidly solidified Cu-Sn and Cu-Sn-Ti alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 735, pp. 1374–1382, 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.11.237.
- [64] L. Y. Jiang *et al.*, "Preparation and mechanical properties of CNTs-AlSi10Mg composite fabricated via selective laser melting," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 734, no. July, pp. 171–177, 2018, doi: 10.1016/j.msea.2018.07.092.
- [65] L. zhi Wang, T. Chen, and S. Wang, "Microstructural characteristics and mechanical properties of carbon nanotube reinforced AlSi10Mg composites fabricated by selective laser melting," *Optik (Stuttg.)*, vol. 143, pp. 173–179, 2017, doi: 10.1016/j.ijleo.2017.06.086.
- [66] P. Wang *et al.*, "Microstructural characteristics and mechanical properties of carbon nanotube reinforced Inconel 625 parts fabricated by selective laser melting," *Mater. Des.*, vol. 112, pp. 290–299, 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2016.09.080.
- [67] C. Ma, L. Chen, J. Xu, J. Zhao, and X. Li, "Control of fluid dynamics by nanoparticles in laser melting," *J. Appl. Phys.*, vol. 117, no. 11, 2015, doi: 10.1063/1.4915276.
- [68] A. Bhat, V. K. Balla, S. Bysakh, D. Basu, S. Bose, and A. Bandyopadhyay, "Carbon nanotube reinforced Cu-10Sn alloy composites: Mechanical and thermal properties," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, no. 22–23, pp. 6727–6732, 2011, doi: 10.1016/j.msea.2011.05.038.
- [69] S. Zhao *et al.*, "Cu matrix composites reinforced with aligned carbon nanotubes: Mechanical, electrical and thermal properties," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 675, pp. 82–91, 2016, doi: 10.1016/j.msea.2016.08.044.
- [70] K. Chu *et al.*, "Fabrication and effective thermal conductivity of multi-walled carbon nanotubes reinforced Cu matrix composites for heat sink applications," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 70, no. 2, pp. 298–304, 2010, doi: 10.1016/j.compscitech.2009.10.021.
- [71] V. Livramento, J. B. Correia, N. Shohoji, and E. Osawa, "Nanodiamond as an effective reinforcing component for nano-copper," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 16, no. 2, pp. 202–204, 2007, doi: 10.1016/j.diamond.2006.05.008.
- [72] *ASM Handbook Vol 4 Heat Treating*. ASM International, 1991.
- [73] "Copper.org - C90700 Alloy." [Online]. Available: <https://alloys.copper.org/alloy/C90700>. [Accessed: 20-Jun-2020].
- [74] "Print Sharp 250 | Prima Additive." [Online]. Available: <https://www.primaadditive.com/it/print-sharp-250/>. [Accessed: 20-Jun-2020].
- [75] F. Calignano, D. Manfredi, E. P. Ambrosio, L. Iuliano, and P. Fino, "Influence of process parameters on surface roughness of aluminum parts produced by DMLS," *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 67, no. 9–12, pp. 2743–2751, 2013, doi: 10.1007/s00170-012-

- 4688-9.
- [76] ISO, “BS EN ISO 4287:1997 Geometrical Product Specifications (GPS) — Surface texture: Profile method — Terms, definitions and surface texture parameters (Corr 2),” vol. 2005, pp. 1997–1998, 2005, doi: 10.3403/02031657.
- [77] International Organization for Standardization, “BS EN ISO 2738:2000 Sintered metal materials, excluding hardmetals -- Permeable sintered metal materials -- Determination of density, oil content and open porosity (ISO 2738:1999),” *Int. Organ. Stand.*, p. 10, 1999.
- [78] G. Taguchi, *Introduction to Quality Engineering*. McGraw-Hill, New York, 1990.
- [79] J. O. Abe, O. M. Popoola, A. P. I. Popoola, E. Ajenifuja, and D. I. Adebisi, “Application of Taguchi design method for optimization of spark plasma sintering process parameters for Ti-6Al-4V/ h -BN binary composite ,” *Eng. Res. Express*, vol. 1, no. 2, p. 025043, 2019, doi: 10.1088/2631-8695/ab561c.
- [80] “Taguchi designs - Minitab.” [Online]. Available: <https://support.minitab.com/en-us/minitab/19/help-and-how-to/statistical-modeling/doe/supporting-topics/taguchi-designs/taguchi-designs/>. [Accessed: 21-Jun-2020].
- [81] S. Sipos and Á. Czifra, “INTERPRETATION OF " $R_z = 4 \times R_a$ " AND OTHER ROUGHNESS PARAMETERS IN ICT-2012,” no. June 2018, 2012.