

Politecnico di Torino

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica
Corso di Fabbricazione Additiva



**Politecnico
di Torino**

Tesi di Laurea Magistrale

Studio dell'effetto del tenore di Zr in sistemi ternari Cu-Ni-Zr prodotti mediante gas atomizzazione

Relatori:

Prof.ssa Mariangela Lombardi
Prof. Paolo Fino

Candidato:

Stefano Giansante

Anno accademico 2023/2024

Indice

Introduzione	1
1. Stato dell'arte	2
1.1 Sistemi Cu-Ni-Zr	2
1.2 Meccanismi di rafforzamento	5
1.2.1 Incrudimento.....	5
1.2.2 Affinamento del grano.....	6
1.2.3 Precipitazione	8
1.2.4 Soluzione solida	9
1.3 Rapida solidificazione.....	11
2. Processo di atomizzazione	14
2.1 Cenni storici.....	15
2.2 Classificazione dei processi di Atomizzazione.....	17
2.2.1 Atomizzazione al Plasma	17
2.2.2 Atomizzazione Centrifuga	18
2.2.3 Gas atomizzazione (VIGA e EIGA)	18
2.2.4 Processo di Atomizzazione ad acqua.....	21
3. Materiali e metodi.....	23
3.1 Composizione leghe e processo produttivo.....	23
3.2 Caratterizzazione fisica e morfologica	27
3.2.1 Picnometro a elio.....	27
3.2.2 Particle Size Distribution e morfologia SEM.....	29
3.3 Caratterizzazione microstrutturale	33
3.3.1 Inglobatura	33
3.3.2 Lucidatura	34
3.3.3 Microscopio elettronico a scansione (SEM)	35
3.3.4 Analisi XRD	36
4. Analisi dei risultati e discussione.....	39
4.1 Caratterizzazione fisica e morfologica.....	39
4.1.1 Picnometria	39
4.1.2 PSD	39
4.2 Caratterizzazione microstrutturale e XRD.....	47
4.2.1 SEM	47
4.2.2 XRD.....	50
5. Conclusione	53
Bibliografia.....	55

Acronimi

AM	Additive Manufacturing
MIM	Metal Injection Molding
DED	Directed Energy Deposition
VIGA	Vacuum Inert Gas Atomization
VIGA CC	Vacuum Inert Gas Atomization Close Coupled
EIGA	Electrode Induction Gas Atomization
PSD	Particle Size Distribution
SEM	Scanning Electron Microscope
BSE	Backscattered Electrons
Se	Secondary Electrons
EDX	Energy Dispersive X-Ray Analysis
XRD	X-Ray Diffraction

Introduzione

I processi di rapida solidificazione, quali ad esempio la produzione di polveri metalliche mediante atomizzazione o le tecnologie di Additive Manufacturing, stanno acquisendo sempre più un interesse crescente all'interno dell'ambito dell'industria manifatturiera, questo per via di una serie di vantaggi tra i quali: affinamento della microstruttura, estensione dei limiti di solubilità, formazione di strutture di non-equilibrio o metastabili, morfologia e distribuzione di fasi secondarie. Come conseguenza principale, è possibile migliorare le performance delle leghe metalliche tradizionali o addirittura svilupparne di nuove.

In questo lavoro di tesi si è studiato l'effetto di un elemento metallico con diversa struttura cristallina all'interno di una lega ternaria. In accordo con le regole di Hume-Rothery, la struttura cristallina rappresenta uno dei principali parametri che regolano la solubilità di un elemento in una lega metallica. Più nel dettaglio, si è investigato l'effetto di tre diversi tenori di Zr (5%, 10% e 15% in peso) all'interno del sistema ternario Cu-Ni-Zr. Lo Zr mostra limitata solubilità nel Cu proprio per via delle diverse strutture cristalline, rispettivamente esagonale compatta e cubica a facce centrate.

La produzione dei tre sistemi di interesse è stata effettuata, a partire da elementi puri, mediante processo di Vacuum Induction Melting Gas Atomization (VIGA), nei laboratori del Politecnico di Torino presso la sede di Alessandria. La gas atomizzazione, infatti, è un processo che permette di ottenere, a partire da un fuso metallico disgregato mediante l'impatto con un flusso di gas inerte, polveri metalliche prelegate di elevata purezza caratterizzate da buona sfericità e omogeneità chimica.

L'attività è proceduta con la caratterizzazione fisica-morfologica e microstrutturale delle polveri prodotte, con l'obiettivo di analizzare l'effetto del processo di rapida solidificazione in funzione del diverso tenore dell'elemento metallico con limitata solubilità.

1. Stato dell'arte

1.1 Sistemi Cu-Ni-Zr

In letteratura sono presenti diversi lavori riguardanti le leghe metalliche Cu-Ni-Zr. Si tratta essenzialmente di investigazioni di natura termodinamica per uno studio più accurato del diagramma di stato ternario, con identificazione di fasi binarie e ternarie, principalmente nell'ambito dei vetri metallici.

K.P. Gupta ha investigato il diagramma di stato ternario Cu-Ni-Zr, atenzionando principalmente la regione di maggiore concentrazione di zirconio. A partire dagli studi dei diagrammi di stato binari Cu-Zr e Cu-Ni presenti in letteratura, l'autore ha svolto considerazioni relativamente alle possibili fasi binarie e ternarie presenti, analizzando l'effetto del tenore di rame sui parametri reticolari delle stesse. Si è altresì focalizzato su ulteriori aspetti quali curve isoplete e punti di fusione. [1]

Chih-Hua Liu et al. invece, nel proprio lavoro, hanno studiato la sezione isoterma a 800°C del diagramma di stato ternario Cu-Ni-Zr, con l'obiettivo di investigare le fasi ternarie presenti a tale temperatura. Gli autori hanno determinato l'esistenza di due diverse fasi ternarie, $\text{Cu}_{20-40}\text{Ni}_{40-60}\text{Zr}_{20}$ e $\text{Cu}_{20-25}\text{Ni}_{60-65}\text{Zr}_{15}$; e hanno, inoltre, valutato gli intervalli di solubilità del nichel e del rame rispettivamente nelle fasi intermetalliche Cu-Zr e Ni-Zr. [2]

Uno studio analogo a quello precedente è quello di K.B. Kalmykov et. al., i quali hanno investigato le fasi binarie e ternarie presenti nella regione ricca di zirconio del diagramma di stato ternario Cu-Ni-Zr all'isoterma di 850°C, con l'obiettivo di determinare le condizioni di sintesi di una lega amorfa. [3]

Similmente, anche Gita Novian Hermiana et Al. nel proprio lavoro riportano dati ed informazioni riguardo lo studio di una sezione isoterma del diagramma di stato ternario Cu-Ni-Zr ad una temperatura di 800°C. Lo studio è effettuato mediante l'utilizzo di dati termodinamici sperimentali, sfruttando il metodo di calcolo dei diagrammi di fase

(CALPHAD). Lo scopo principale è stato quello di investigare le diverse fasi presenti ed effettuare valutazioni sulla possibile formazione di regioni di vetro metallico. Gli autori hanno potuto evincere la presenza di 15 zone monofasiche, 20 bifasiche, 8 trifasiche e la completa assenza di composti intermetallici. Hanno inoltre evidenziato la presenza di soluzione solida continua formata dalle fasi $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ e $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ a 800 °C. [4]

Sempre nell'ambito dei vetri metallici, e più nello specifico di un sistema quaternario Al-Cu-Ni-Zr, Victor T. Witusiewicz et al. hanno studiato e determinato i principali parametri chimici e termodinamici di miscelazione dei sistemi Ni-Zr e Cu-Ni-Zr allo stato liquido, focalizzandosi su come la composizione chimica influisca su tali parametri. [5]

Chia Jung Hu et Al., più in chiave tecnologica, hanno studiato il fenomeno di amorfizzazione di un sistema ternario Cu-Ni-Zr, prodotto, a partire da elementi puri in polvere, mediante processo di Mechanical Alloying denominato SPEX high energy-ball milling. Dai risultati ottenuti, gli autori hanno mostrato come gli intervalli di amorfizzazione non si differenzino da quelli di analoghi sistemi ternari prodotti mediante melt-spinning, evidenziando, inoltre, l'influenza delle differenze di dimensione atomica sulle regioni di sotto raffreddamento. [6]

Anche C. Martinez et Al. nel proprio lavoro effettuano analisi e considerazioni riguardo il processo di amorfizzazione di un sistema ternario Cu-Ni-Zr, processato mediante high-energy ball milling. Nello specifico si è investigata l'influenza di diversi tenori di Ni e Zr. Generalmente i parametri di cella della soluzione solida Cu-Ni sono strettamente correlati al tenore di Ni in soluzione. Dallo studio, invece, si evince come per lunghi tempi di processo si abbia una riduzione dei parametri di cella, favorendo l'inserimento di Zr in soluzione solida. Le analisi microstrutturali hanno evidenziato che un tenore crescente di Zr favorisce la formazione di regioni amorfe. Dalle analisi termodinamiche, invece, si è potuto evincere come processi di milling

lunghi, associato a tenori di Zr crescenti, favoriscano la formazione di soluzione solida. [7]

1.2 Meccanismi di rafforzamento

Generalmente, i metalli allo stato puro non presentano proprietà di interesse tecnologico, specie in chiave resistenziale, per la maggior parte delle applicazioni. Per tale motivo si procede sempre con delle pratiche atte al miglioramento di tali proprietà. I più comuni meccanismi di rafforzamento dei materiali metallici sono l'incrudimento, l'affinamento del grano, la precipitazione e la soluzione solida.

Essi possono agire singolarmente o tramite azione congiunta, ma nella maggior parte dei casi in cui si ha azione contemporanea, si denota la netta prevalenza di un meccanismo rispetto agli altri. [8]

1.2.1 Incrudimento

L'incrudimento è un meccanismo di rafforzamento dei materiali metallici che avviene sottoponendo gli stessi a processi di deformazione plastica a freddo, quali ad esempio laminazione, estrusione e stampaggio. Si assiste, infatti, ad un incremento più o meno marcato delle proprietà meccaniche del materiale metallico processato, come durezza, carico di snervamento e di rottura. Tale incremento è proporzionale al grado di deformazione plastica a freddo e va a scapito della duttilità, che di contro si riduce.

Deformando plasticamente un materiale metallico si causa, al suo interno, un incremento desiderato del numero di dislocazioni. Queste, una volta messo in opera il materiale, rappresenteranno una barriera al moto di nuove dislocazioni, rallentandole o annichilendole, incrementando quindi le proprietà meccaniche del materiale, che opporrà maggiore resistenza ad una nuova deformazione plastica.

Oltre alla modifica delle proprietà meccaniche del materiale, l'incrudimento comporta anche modifiche a livello microstrutturale. Si assiste, infatti, alla modificazione della forma e dimensione dei grani cristallini, i quali tendono ad essere orientati preferenzialmente nella direzione del processo di deformazione, come mostrato dalla figura 1.

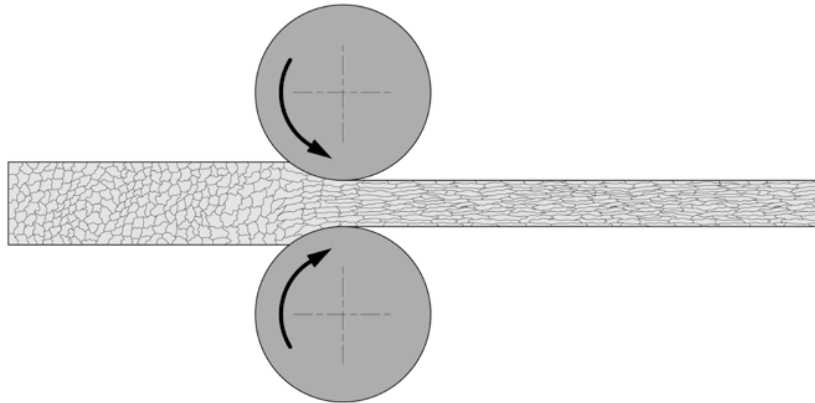


Figura 1 Rappresentazione dell'azione di incrudimento sui grani cristallini [9]

Inoltre, il processo di deformazione a freddo favorisce lo sviluppo di stati tensionali residui all'interno del materiale. Per tale motivo e per via della direzionalità preferenziale delle proprietà si svolgono trattamenti termici per omogenizzare le proprietà finali del materiale. [9]

1.2.2 Affinamento del grano

Il rafforzamento per affinamento del grano si presenta come una eccellente soluzione per ridurre il moto delle dislocazioni. I bordi di grano, infatti, essendo un elemento di discontinuità del reticolo cristallino, rappresentano un ostacolo particolarmente efficace al moto delle dislocazioni.

Le dislocazioni nella progressione del proprio moto tendono a seguire l'orientamento della regione cristallografica in cui si muovono. Poiché ogni grano presenta un orientamento diverso del reticolo cristallografico, le dislocazioni tendono ad arrestare il proprio moto in corrispondenza dei bordi di grano. [9] In figura 2 viene schematicamente raffigurato quanto appena discusso.

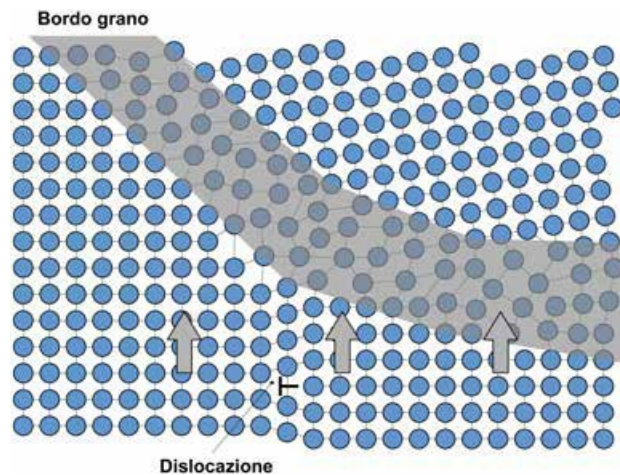


Figura 2 Rappresentazione del meccanismo di arresto delle dislocazioni [9]

Il fenomeno di arresto tende a favorire lo sviluppo di un accumulo di difetti lungo il bordo di grano, fenomeno che prende il nome di impilamento lungo il bordo di grano. Questo, risulterà essere tanto maggiore quanto è elevato il grado di deformazione a cui è sottoposto il reticolo.

Una delle peculiarità di questo meccanismo di rafforzamento consiste nell'essere l'unico in grado di promuovere simultaneamente un incremento sia della resistenza meccanica che della duttilità. Quanto appena detto, è valido per i materiali metallici che presentano struttura reticolare cubica a facce centrate. [8]

A livello sperimentale è possibile correlare le proprietà meccaniche del materiale, come il carico di snervamento, alla dimensione media del grano cristallino. Questo mediante la relazione di Hall-Petch, descritta dall'equazione 1:

$$\sigma_{sn} = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (1)$$

Dove σ_{sn} è il carico unitario di snervamento, k è la costante di Hall-Petch, coefficiente dipendente dal materiale, σ_0 è la sollecitazione minima necessaria per innescare il moto delle dislocazioni e infine d è il diametro medio del grano cristallino. [9]

1.2.3 Precipitazione

La precipitazione è un ulteriore meccanismo di rafforzamento che si ha quando, all'interno della matrice metallica, è presente una seconda fase distribuita, generalmente in forma di particelle fini, di dimensioni sub-microniche o nanometriche, denominate anche dispersoidi.

Grazie alle loro dimensioni, questi precipitati favoriscono il rafforzamento del materiale, sia ostacolando il moto delle dislocazioni, sia favorendo una loro continua moltiplicazione in numero. In entrambi i casi si ottiene una riduzione di duttilità e un aumento della resistenza meccanica. [9]

I precipitati possono essere classificati in due tipologie principali: coerenti e incoerenti.

I precipitati di tipo coerente sono caratterizzati da un reticolo analogo a quello della matrice. Interagendo con le dislocazioni, si deformeranno, causandone un rallentamento del moto. [9]

È possibile riassumere la formazione di precipitati coerenti [8] in tre fasi principali:

- Inserimento in soluzione di un elemento caratterizzato da alta solubilità solo a temperature elevate;
- Fase di raffreddamento rapido e conseguente possibilità di formazione di soluzioni metastabili sovra-sature;
- Fase finale di trattamento termico di rinvenimento;

I precipitati di tipo incoerente sono, invece, caratterizzati da un reticolo di natura diversa rispetto a quello della matrice. Per tale motivo le dislocazioni non riescono ad attraversare direttamente il precipitato, ma subiscono un rallentamento, e dovranno aggirare l'ostacolo, moltiplicandosi, prima di riprendere il moto. In questo caso si parla di meccanismo di Orowan. [9]

In entrambi i casi si ottiene una riduzione della mobilità da parte delle dislocazioni con un conseguente aumento delle proprietà meccaniche del materiale.

In figura 3 si riporta una schematizzazione della tipologia di precipitati descritti.

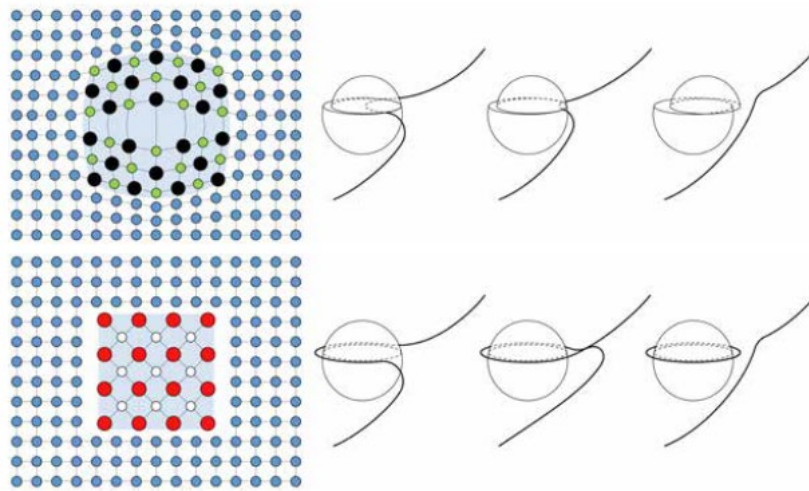


Figura 3 Schematizzazione precipitati di tipo coerente (Sopra) e incoerente (Sotto) [9]

1.2.4 Soluzione solida

Il meccanismo di rafforzamento per soluzione solida sfrutta la presenza di difetti puntuali all'interno del reticolo dell'elemento matrice, nei quali è possibile il posizionamento di atomi di diversa natura, in posizione interstiziale o sostituzionale a seconda delle loro dimensioni. La presenza di questi atomi perturba localmente il reticolo della matrice, generando campi tensionali che ostacoleranno il moto delle dislocazioni, traducendosi in un incremento delle proprietà meccaniche. [9]

In figura 4 si riporta una rappresentazione di quanto appena descritto.

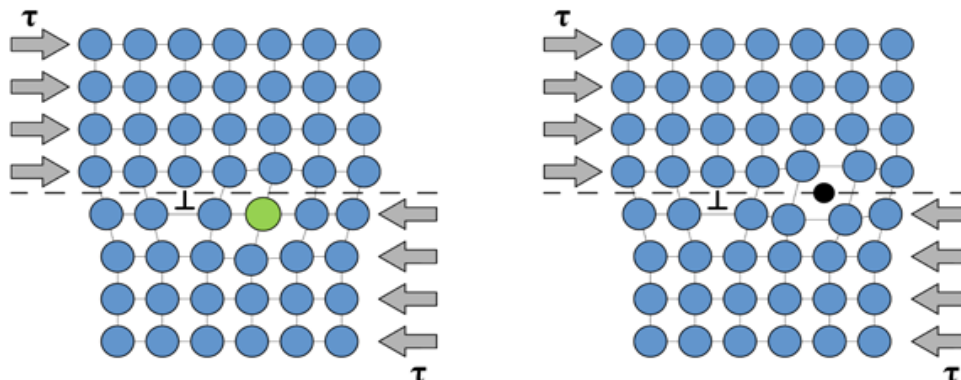


Figura 4 Meccanismo di rafforzamento per soluzione solida sostituzionale (Sinistra) e interstiziale (Destra) [9]

Questo meccanismo di rafforzamento può avere entità diversa in funzione della struttura del materiale. Per esempio, la soluzione solida si presenta come funzionale per numerose leghe con struttura cubica facce centrate, in particolare leghe base rame, di contro ha ridotta efficacia con leghe ferrose che presentano struttura cubica a corpo centrato. [8]

È inoltre possibile evidenziare come siano presenti due fattori preponderanti nell'influenzare l'incremento delle proprietà resistenziali del materiale sottoposto a rafforzamento: il grado di solubilità dell'elemento metallico inserito in lega e quanto esso tenderà a distorcere il reticolo cristallino. [8]

Nel dettaglio della soluzione solida sostituzionale, tradizionalmente, essa è governata dalle regole empiriche di Hume-Rothery. Si tratta di quattro regole, riportate di seguito, che devono essere verificate al fine di avere soluzione sostituzionale completa:

- Struttura cristallina;
- Raggio atomico;
- Elettronegatività;
- Valenza;

Si consideri una lega binaria, per semplicità di trattazione. Relativamente alla struttura cristallina, i due elementi metallici devono necessariamente possedere stesso reticolo. Per gli stessi, inoltre, la differenza di raggio atomico non deve essere, approssimativamente, oltre il 15%, limite numerico determinato sulla base di studi e analisi effettuati sui valori di energia elastica di deformazione della soluzione solida. I due elementi devono possedere valori di elettronegatività simili: una differenza troppo ampia, infatti, favorirebbe la formazione di composti intermetallici e ostacolerebbe la formazione di soluzione solida. Infine, i valori di valenza devono essere molto simili, questo perché valenza circa uguale favorisce un aumento dei limiti di solubilità. [10]

1.3 Rapida solidificazione

I processi di rapida solidificazione nel tempo hanno suscitato sempre maggiore interesse grazie alla capacità di ottenere materiali con proprietà particolari, non ottenibili per via tradizionale. La grande caratteristica di questi processi è la solidificazione del materiale mediante elevate velocità di raffreddamento, con valori nell'ordine di 10^5 - 10^8 K/s. [12]

I vantaggi dei processi di rapida solidificazione sono molteplici. Si ha infatti la possibilità di ottenere microstrutture a grani fini e un'estensione dei limiti di solubilità, con conseguente incremento delle proprietà meccaniche. È possibile ottenere a temperatura ambiente fasi di non equilibrio o metastabili, scenario che, in alcune situazioni, ridiscute i diagrammi di stato. Proprio grazie alla rapida solidificazione, nel caso di velocità di raffreddamento particolarmente elevate, si ha la capacità di produrre materiali metallici allo stato amorfo, condizione quasi straordinaria per una classe di materiali che esiste quasi esclusivamente in forma cristallina. [11] [12]

Tra i processi che sfruttano il principio della solidificazione rapida si annovera il *melt spinning*, processo che mediante l'interazione di un elemento rotante in rame e un getto di metallo fuso, permette di ottenere un prodotto metallico amorfo, limitato però a geometrie di nastri sottili. Lo *spray forming*, tecnica in cui il materiale fuso viene prima sottoposto ad atomizzazione e in seguito viene depositato su un substrato dove avviene la fase di solidificazione. Processi che sfruttano fasci laser ad elevata potenza e velocità di scansione, che fondono piccole porzioni di materiale metallico, le quali poi solidificano rapidamente. Processi di atomizzazione per la produzione di polveri metalliche, nei quali il fuso viene fatto interagire con fluidi, quali acqua o gas inerti, che lo disgregano in goccioline di dimensioni micrometriche che solidificano quasi istantaneamente. [12]

Generalmente, è possibile schematizzare il processo di solidificazione in due fasi principali: la nucleazione, ovvero l'inizio del passaggio dallo stato liquido allo stato solido e la successiva crescita del cristallo,

descrivibile come una continua annessione di atomi alle strutture solide già presenti. [12]

Alte velocità di raffreddamento favoriscono l'aumento del numero di siti di nucleazione, quindi un incremento di grani cristallini, che si tradurrà nell'ottenimento di una microstruttura più fine. Inoltre, velocità di raffreddamento elevate favoriscono anche stati di non equilibrio termodinamico, elemento che favorisce la formazione di strutture di non equilibrio o metastabili all'interno del materiale. Un ulteriore aspetto di interesse riguarda l'aspetto di segregazione, comune nel caso della produzione di leghe metalliche, che nel caso di processi di rapida solidificazione, per via delle cinetiche in gioco, viene limitata a domini su microscala. [12]

Da quanto appena detto, giocano un ruolo sia i fattori termodinamici che quelli cinetici, con quest'ultimi che sembrano essere più influenti su aspetti quali l'estensione dei limiti di solubilità. [11]

Relativamente agli aspetti microstrutturali, è possibile correlare i gradienti di temperatura G , caratteristici di un processo di raffreddamento, con il rate di crescita dei grani cristallini R . [13] I due fattori possono essere correlati in due differenti modalità:

- Il rapporto G/R di cui è funzione la tipologia di microstruttura di solidificazione;
- Il prodotto $G \times R$ da cui dipende la dimensione dei grani cristallini;

In figura 5 si riporta un grafico della correlazione dei parametri appena discussi e delle proprietà da essi dipendenti.

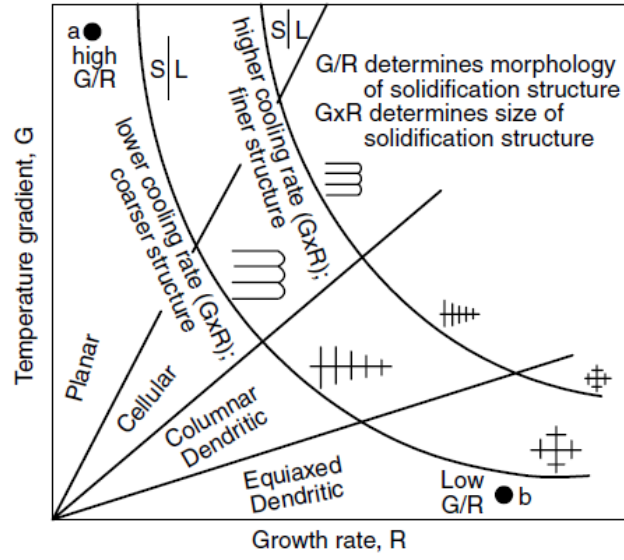


Figura 5 Effetto del gradiente di temperatura G e del tasso di crescita R sulla morfologia e dimensione delle strutture di solidificazione [13]

2. Processo di atomizzazione

Schematicamente, si possono identificare tre fasi principali nella produzione di polveri metalliche. La prima fase è rappresentata dalla realizzazione, o approvvigionamento del semilavorato metallico opportuno al processo adottato. La seconda fase è il processo di produzione vero e proprio, seguito dallo step finale di classificazione e validazione del prodotto.

Negli anni, sono state messe a punto svariate tecnologie per la produzione di polveri, le quali possono differire, in modo più o meno marcato, sia nella natura del processo produttivo che nelle proprietà e nelle caratteristiche del prodotto finale.

Sicuramente, una delle tecnologie produttive da evidenziare è il processo di atomizzazione in cui, a partire da un flusso metallico allo stato fuso, mediante l'azione cinetica di un fluido, liquido o gas, si andranno ad ottenere delle goccioline che, solidificando molto rapidamente, formeranno le polveri.

Come ogni tecnica di produzione anche l'atomizzazione presenta numerosi vantaggi e svantaggi. I principali elementi a favore riguardano la possibilità di utilizzo di varie classi di materiale nel processo produttivo, inoltre, l'atomizzazione è un processo di rapida solidificazione, è possibile quindi ottenere particolari caratteristiche dalle polveri finali, questo anche in funzione del diverso tipo di atomizzazione svolta. Un ulteriore vantaggio riguarda il quantitativo di energia e tempo impiegato per svolgere la produzione, questi risultano essere minori rispetto ai classici metodi di produzione delle polveri.
[14]

D'altro canto, sono presenti diversi svantaggi, come la complessa gestione dell'impianto di produzione, che richiede personale altamente specializzato, infatti essendo un processo altamente complesso, sono richieste numerose fasi di ricerca e studio preliminare.[14] Un ulteriore fattore è la difficile gestione delle norme di sicurezza, nella fase di

gestione delle polveri e nella fase di controlli periodici richiesti sull'impianto.

Il processo di atomizzazione comprende numerose sottocategorie, le quali possono essere classificate in funzione di due parametri principali:

- Caratteristiche del sistema fusorio: si possono avere impianti con sistemi di fusione aperti o chiusi. Questi ultimi presentano target qualitativo migliore in quanto, l'ambiente confinato e protetto in cui avviene la fusione, limita i possibili fenomeni di contaminazione del fuso metallico e di ossidazione. Inoltre, la tipologia del sistema fusorio vincola la geometria di semilavorato di partenza;
- Caratteristiche del sistema centrale di atomizzazione: sono disponibili diversi mezzi che vengono impiegati per la disgregazione del flusso metallico, quali gas inerte, acqua, plasma, azione centrifuga.

Le proprietà finali delle polveri metalliche sono fortemente dipendenti dal processo di produzione adottato. In breve, processi di atomizzazione come quella a gas e quella al plasma, permettono l'ottenimento di polveri di elevata qualità chimica, relativamente fini e caratterizzate da spiccata sfericità, rendendole particolarmente indicate per processi AM e MIM. Mediante atomizzazione ad acqua, invece, si ottengono polveri di geometria irregolare, fattore che le rende più indicate per processi quali *press and sinter*, o per processi AM meno dipendenti dalla caratteristica di sfericità, come ad esempio DED o *cold spray*. [15]

2.1 Cenni storici

Lo sviluppo e la diffusione industriale dei processi di atomizzazione sono relativamente recenti, attestandosi dalla seconda metà del '900. Tuttavia, come riportato nel libro A.J. Yule e J. Dunkles [14], a cui ci si è riferiti per quanto segue, i primi embrioni di tali processi risalgono ai secoli precedenti.

Le prime testimonianze, infatti, si hanno a partire dal XVIII secolo, e riguardano le torri di fusione, all'interno delle quali si utilizzavano dei

cesti forati, per la successiva granulazione e produzione di metalli preziosi. L'elemento di affinità con i sistemi moderni risulta essere l'impostazione del processo produttivo.

Nei secoli successivi, con lo sviluppo del settore metallurgico, la tecnologia dell'atomizzazione è progredita, con l'implementazione di sistemi atti principalmente alla riduzione delle impurità nel materiale. Un esempio di ciò è l'impiego di getti d'acqua, con diametro $(0.5 \div 5) \text{ mm}$ e pressione $(1 \div 10) \text{ bar}$, per la disgregazione del fuso metallico. Nasce così l'atomizzazione ad acqua, impiegata dapprima alla produzione di polveri di rame negli anni '30-'40 e successivamente estesa anche ad altri metalli.

Il settore militare è quello che ha dato la grossa spinta allo sviluppo di tecnologie di atomizzazione. Considerando il periodo storico tra la Prima e la Seconda Guerra Mondiale, si ha la messa a punto di nuovi processi per via della richiesta di produzione di polveri di alluminio e zinco, rispettivamente per la fabbricazione di componenti esplosivi e per la purificazione di fluidi di scarto.

In particolare, con l'avvento del secondo conflitto mondiale, l'industria delle polveri metallurgiche ha avuto un grande sviluppo soprattutto nella produzione di componenti metallici come cuscinetti e tenute meccaniche. Inoltre, in Germania durante il medesimo periodo storico furono inventati due diversi processi per la produzione di componenti metallici utilizzando polveri metalliche atomizzate.

Un fattore cruciale per la crescita e lo sviluppo del processo di atomizzazione si ha negli anni che seguono il 1960, dove grazie alle ricerche effettuate, in ambito aerospaziale, su una vasta classe di materiali metallici, sono stati implementati processi di atomizzazione che prevedevano l'utilizzo di gas inerte.

Negli anni successivi si è assistito ad un interesse via via crescente per i processi di atomizzazione, migliorandone tecnologia e accessibilità.

2.2 Classificazione dei processi di Atomizzazione

2.2.1 Atomizzazione al Plasma

Il processo di atomizzazione al plasma risulta quello relativamente più recente e avanzato, è utilizzato per la produzione di polveri metalliche con un elevato grado di purezza. Questa tecnica produttiva consente di ottenere polveri finali caratterizzate da elevata sfericità con quantitativi residui di ossigeno estremamente bassi.

Il materiale da atomizzare viene introdotto all'interno del sistema sotto forma di filo, dove sarà portato a fusione da torce al plasma. Il processo si svolge interamente in atmosfera inerte, e l'azione di disgregazione è svolta dal plasma stesso o dall'azione combinata con un flusso di gas inerte in talune configurazioni. Generalmente, si ottengono particelle nel range $(0 \div 200) \mu m$. [16]

Una schematizzazione del sistema è riportata in Figura 6.

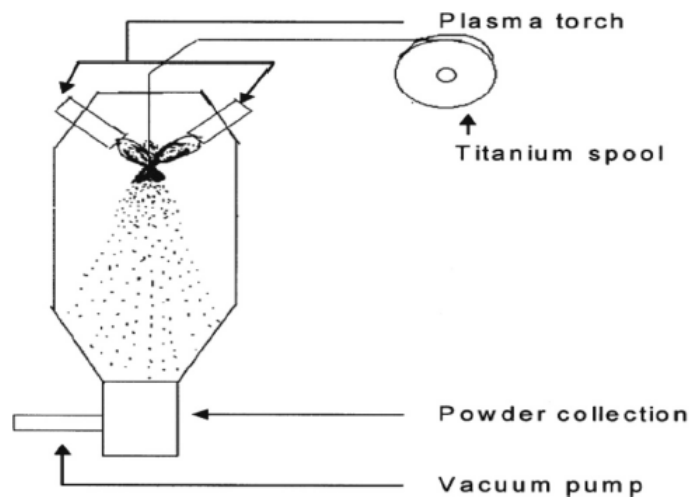


Figura 6 Schematizzazione del sistema di atomizzazione al plasma [16]

Tra i vantaggi si segnalano l'elevata sfericità delle particelle metalliche, associate ad altrettanto elevata qualità chimica, anche per via dell'assenza di contatto con superfici refrattarie durante la fusione. Aspetto che rende questo processo particolarmente indicato per

l'atomizzazione di metalli reattivi. Inoltre, agendo adeguatamente sul feeding di materiale è possibile controllare al meglio i parametri di fusione. Di contro, è un processo caratterizzato da elevati costi ed è limitato alla geometria del semilavorato, che si ricorda essere in forma di filo.

2.2.2 Atomizzazione Centrifuga

Come suggerisce il nome, la particolarità del processo di atomizzazione centrifuga è il moto rotatorio ad alta velocità di un piatto, mediante il quale il fuso metallico viene disgregato in goccioline, le quali, solidificando, formeranno le particelle.

Le dimensioni della polvere ottenuta dipendono fortemente dall'azione centrifuga del piatto rotante. È possibile ottenere un ampio spettro di dimensioni granulometriche, fino a $600 \mu m$, con distribuzioni anche ridotte; tuttavia, sia hanno limitazioni sulle taglie fini. In Figura 7 viene mostrata una schematizzazione del sistema. [16]

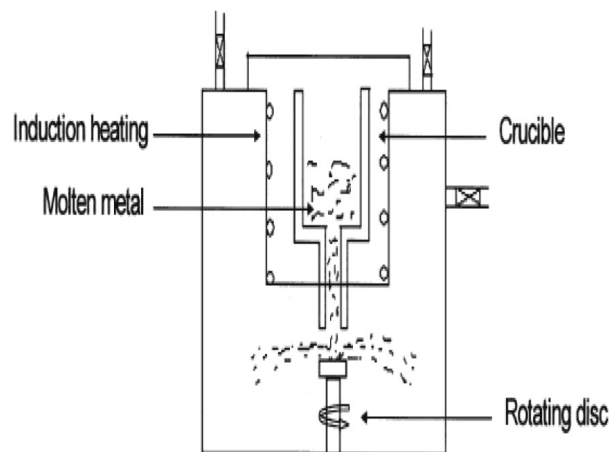


Figura 7 Schematizzazione del sistema di atomizzazione centrifuga [16]

2.2.3 Gas atomizzazione (VIGA e EIGA)

La gas atomizzazione è la tecnologia più diffusa per la produzione di polveri metalliche, per via delle elevate rese, dei metalli e leghe processabili e della forma del feedstock, in lingotti generalmente. Una schematizzazione generica è riportata in Figura 8.

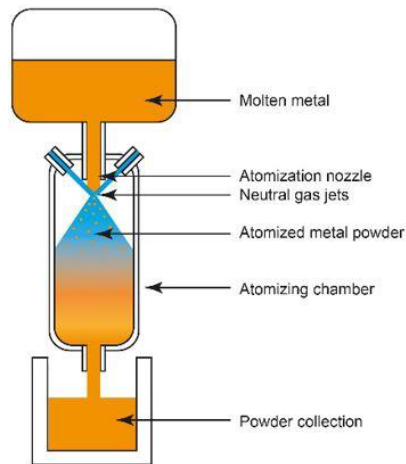


Figura 8 Diagramma schematico del processo di gas atomizzazione [15]

Ogni processo di gas atomizzazione è caratterizzato dall'aver una fornace che in atmosfera inerte o in condizioni di vuoto. Immediatamente sotto, è posizionata la colonna di atomizzazione, nella quale il flusso metallico, rastremato da un ugello, viene disgregato da un flusso di gas inerte ad alta pressione, producendo particelle di elevata sfericità e omogeneità chimica. È possibile ottenere una vasta gamma di taglie granulometriche, tuttavia è difficile ottenere distribuzioni strette, specialmente nelle taglie fino a $150 \mu m$. Si ha anche la formazione di satelliti, particelle finissime indesiderate adese sulle superfici di quelle più grandi. In letteratura, diversi studi hanno cercato di correlare la presenza di questi ultimi alle proprietà del materiale utilizzato, ai diversi parametri di produzione, in particolar modo al valore di pressione del gas inerte, che sembra essere il fattore di maggiore impatto. [17]

A seconda che gli iniettori di gas inerte si trovino ad un certo offset o nell'immediata prossimità dell'ugello di adduzione del fuso, si parlerà rispettivamente di configurazione *free fall* (Figura 9 a sinistra) o *closed coupled* (Figura 9 a destra). Quest'ultima è la più indicata per ottenere particelle di dimensioni più fini anche se si ha il rischio di risucchi di gas attraverso l'ugello e congelamento del metallo all'interno dello stesso. In generale, a prescindere dalla configurazione, all'aumentare della velocità del gas e del fuso metallico la curva granulometrica è spostata verso frazioni più fini. [16]

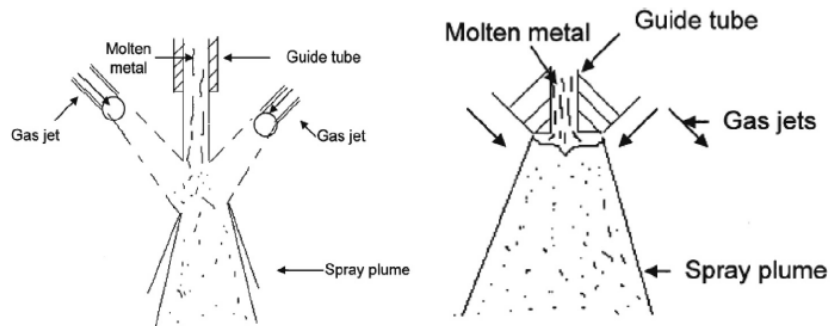


Figura 9 Sistemi VIGA, Free Fall Atomization (Sinistra) CC (Destra)
[16]

Tra i processi di gas atomizzazione, si segnalano due tecniche principali, denominate con gli acronimi VIGA e EIGA, che si differenziano per la camera di fusione. Nel caso della Vacuum Induction melting Inert Gas Atomization (VIGA) si ha la presenza di un crogiolo di materiale refrattario nel quale viene fuso il metallo da atomizzare. Contrariamente, il sistema Electrode Induction melting Inert Gas Atomization raffigurato in figura 10, non prevede l'impiego di refrattari. Il semilavorato, infatti, è in forma di elettrodo che, inserito alimentato all'interno dell'induttore, fonde nella parte inferiore in prossimità dell'ugello di atomizzazione. Per via di questa peculiarità, il sistema EIGA è particolarmente indicato per processare metalli che mostrano reattività con il crogiolo, come il titanio e le sue leghe, o metalli refrattari. [16]

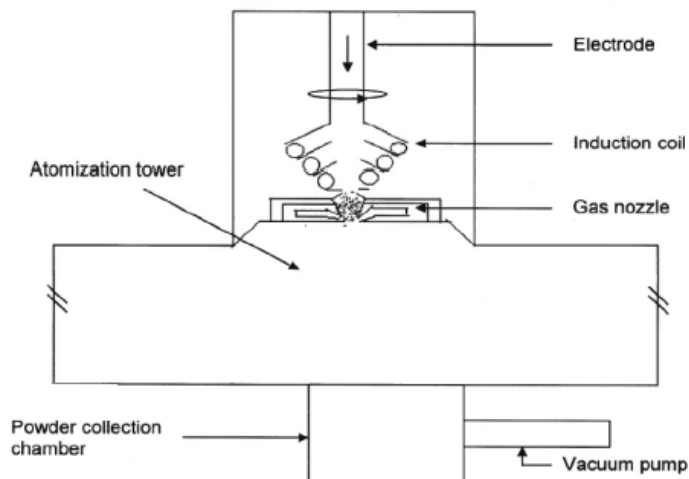


Figura 10 Schematizzazione del sistema di atomizzazione EIGA [16]

2.2.4 Processo di Atomizzazione ad acqua

Anche il processo di atomizzazione ad acqua sfrutta l'azione di un fluido ad alta pressione per disgregare il fuso metallico. Tuttavia, rispetto alla gas atomizzazione, [15] si denotano tre sostanziali differenze:

- È previsto l'utilizzo di acqua ad alta pressione;
- Il processo di atomizzazione avviene in aria e non in atmosfera inerte, importante fattore che ne impedisce l'impiego nel caso di metalli altamente reattivi con l'ossigeno, nei quali si andrebbero a formare inclusioni non metalliche indesiderate;
- La fase di solidificazione è molto rapida, questo porta all'ottenimento di particelle di geometria irregolare e non di forma sferica;

Come mostrato in figura 11, il materiale metallico viene fuso per induzione e colato in una paniera, sul cui fondo è presente l'ugello, mediante il quale il fuso metallico entra nella camera di atomizzazione, spinto dalla pressione del fuso stesso. Il flusso viene quindi investito con un flusso di acqua e gas ad alta pressione, disgregandosi in goccioline e quindi in particelle di polvere una volta solidificate. [16]

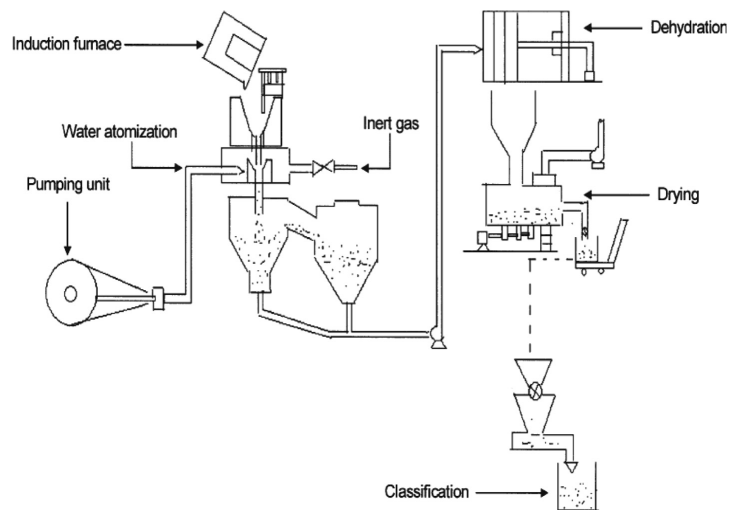


Figura 11 Schematizzazione del sistema di atomizzazione ad acqua [16]

Tra i vantaggi si segnalano l'alta produttività e la forma del feedstock in lingotti. Di contro, tuttavia, si ha la necessità di step di separazione delle polveri dall'acqua, particelle con morfologia irregolare, ed è limitato a materiali metallici non reattivi, come detto in precedenza.

L'irregolarità delle particelle di polvere è dovuta all'elevata velocità di raffreddamento data dall'acqua, la quale non permette il tempo necessario alla sferoidizzazione delle particelle.

3. Materiali e metodi

3.1 Composizione leghe e processo produttivo

La produzione dei tre lotti di polveri del sistema Cu-Ni-Zr con diversi tenori di Zr è stata svolta mediante gas atomizzazione, più nello specifico con processo VIGA, utilizzando l'impianto di PSI modello Hermiga 100/10 VI, installato presso la sede di Alessandria del Politecnico di Torino.

Per le run di produzione si è partito da elementi puri: rame, nichel e zirconio.

L'obiettivo principale dello studio è quello di valutare l'effetto di un processo di rapida solidificazione, quale la gas atomizzazione, su un sistema ternario in cui è presente un elemento con diversa struttura cristallina. Nello specifico, infatti, rame e nichel presentano struttura cubica a facce centrate mentre lo zirconio esagonale compatta, aspetto che ne limita la solubilità all'interno del rame.

Le tre composizioni da atomizzare sono state definite mantenendo fisso il tenore di nichel e facendo variare il tenore di zirconio, al 5%, 10%, 15% in peso. Rispettivamente, le nomenclature delle tre composizioni sono qui di seguito riportate:

- CuNi10Zr5;
- CuNi10Zr10;
- CuZr15Ni10;

In tabella 1 si riportano gli esatti quantitativi dei materiali inseriti nel crogiolo per le tre composizioni atomizzate.

Tabella 1 Quantitativi in massa degli elementi puri

CuNi10Zr5		
Materie prime		wt%
Cu	6800.5 g	85%
Ni	800.8 g	10%
Zr	400.4 g	5%
CuNi10Zr10		
Materie prime		wt%
Cu	6400.2 g	85%
Ni	799.8 g	10%
Zr	800.7 g	10%
CuZr15Ni10		
Materie prime		wt%
Cu	6003.1 g	85%
Ni	1199.7 g	15%
Zr	801.1 g	10%

Le tre run di produzione sono state svolte mantenendo i medesimi parametri di processo, di cui si riportano, qui di seguito, quelli più indicativi:

- Temperatura di atomizzazione $T_{atom} = 1500^{\circ}C$. Una volta raggiunta questa temperatura è stato effettuato uno stazionamento isoterma di 60 minuti;
- Pressione di atomizzazione $p_{atom} = 41 \text{ bar}$;
- Il gas inerte utilizzato è l'argon, sia durante la fase di atomizzazione, sia all'interno della melting chamber;
- Sovrapressione superiore $p_{top} = 0.25 - 0.35 \text{ bar}$;

In particolare, nella fase iniziale di riscaldamento la camera di fusione è mantenuta in vuoto. Successivamente si ha fase di *backfilling*, in cui si ha un progressivo riempimento con gas inerte. La sovrappressione possiede un ruolo fondamentale nell'evitare indesiderati fenomeni di risucchio del gas di atomizzazione all'interno dell'ugello, oltre che per stabilizzare il processo, compensando la spinta metallostatica che progressivamente diminuisce via via che l'atomizzazione procede.

Le rampe di riscaldamento per le tre run di produzione sono riportate nelle figure 12, 13 e 14.

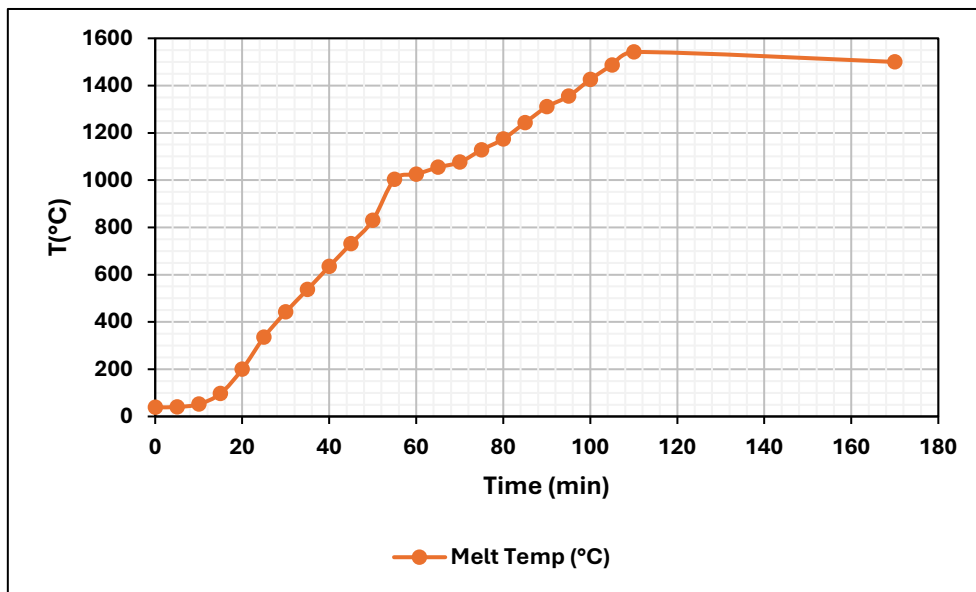


Figura 12 Rampa di riscaldamento lotto CuNi10Zr5

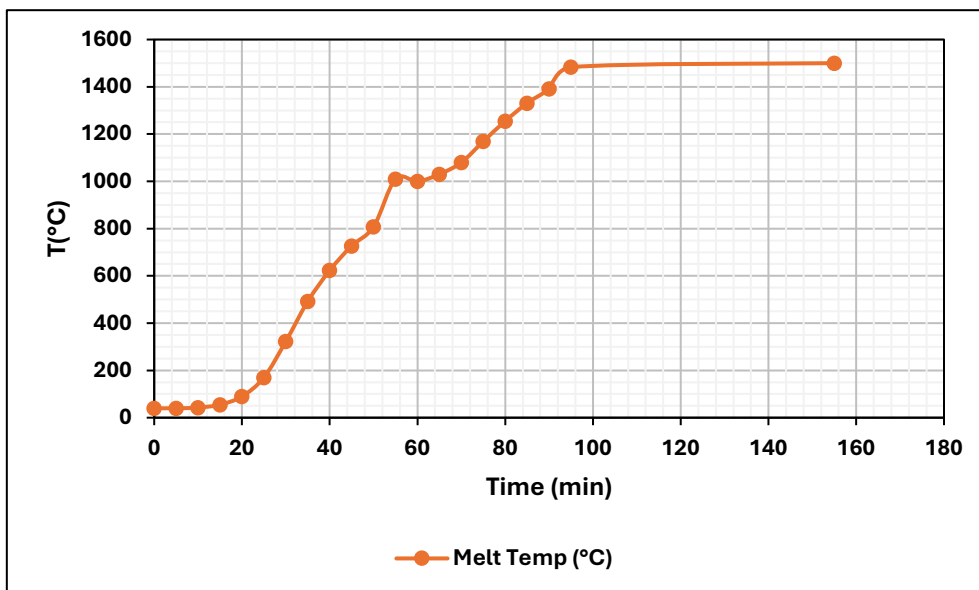


Figura 13 Rampa di riscaldamento lotto CuNi10Zr10

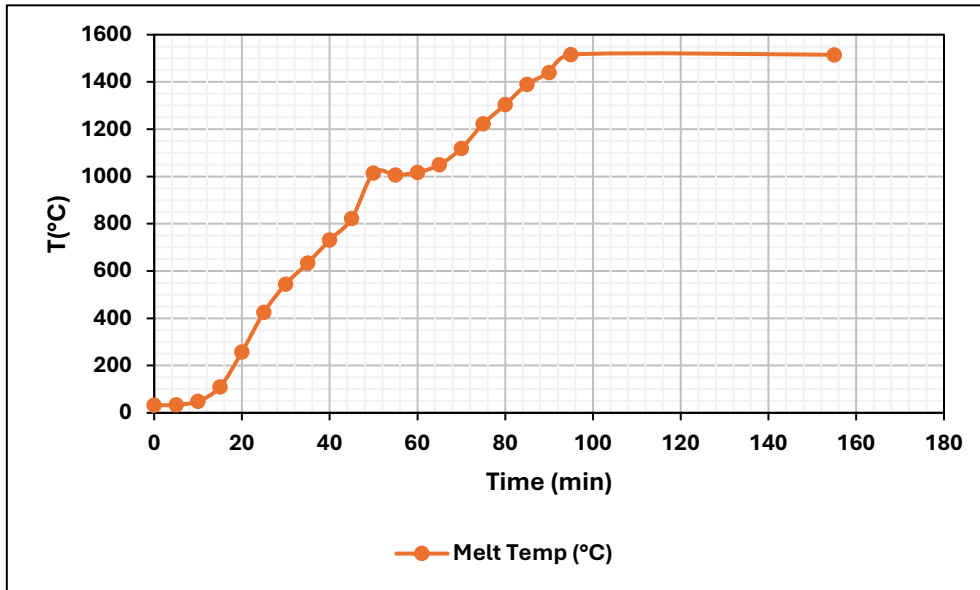


Figura 14 Rampa di riscaldamento lotto CuZr15Ni10

In tabella 2 si riportano, schematicamente, gli output delle tre produzioni, considerando la polvere ottenuta nella tramoggia principale, la frazione finissima che, mediante ciclone, viene convogliata nella tramoggia secondaria, e il materiale residuo all'interno del crogiolo.

Il calcolo della resa globale è stato svolto rapportando il totale della polvere contenuta nelle due tramogge al peso di materiale inserito nel crogiolo.

Tabella 2 Dati di output della produzione effettuata

CuNi10Zr5		CuNi10Zr10		CuZr15Ni10	
Powder		Powder		Powder	
Tramoggia 1	7475.5 g	Tramoggia 1	7419.3 g	Tramoggia 1	7498.6 g
Tramoggia 2	195.1 g	Tramoggia 2	242.6 g	Tramoggia 2	284.3 g
Resa globale	95.9 %	Resa globale	95.7 %	Resa globale	97.2 %
Residuo in crogiolo	180.1 g	Residuo in crogiolo	174.2 g	Residuo in crogiolo	154.1 g

Dopo la fase di produzione, si è proceduto con la setacciatura delle polveri della tramoggia principale, in modo da separare la frazione (20 – 63) μm , la quale servirà per studi futuri in chiave di processo mediante sistemi AM di Laser-Powder Bed Fusion.

3.2 Caratterizzazione fisica e morfologica

3.2.1 Picnometro a elio

Con l'impiego della tecnica di gas picnometria ad elio si è andati a misurare la densità delle polveri cosiddetta *skeletal*, data dal rapporto della massa del provino sul volume dello stesso, comprensivo anche delle porosità interne. Si è utilizzato lo strumento "Ultrapyc 5000" della Anton Paar., riportato in figura 15, che permette la misurazione di suddetta proprietà sia per campioni bulk che per campioni in polvere.



Figura 15 Picnometro ad elio, Ultrapyc 5000 Anton Paar

La densità misurata è in realtà un parametro derivato. Lo strumento, infatti, misura il volume di gas insufflato all'interno della camera contenente il campione di polvere, e avendo dato in input la massa del campione in analisi, viene restituito il valore di densità. La misurazione è relativa, in quanto si ha una seconda camera di volume noto, non accessibile dall'utente, che funge da riferimento per lo strumento.

Nel caso di analisi di campioni di polvere il flusso gassoso deve sempre passare prima nella camera di riferimento e successivamente in quella contenente il sample, così da evitare eventuali risucchi di polvere.

All'interno dello strumento sono presenti due sistemi di controllo:

- Il sistema *Peltier* per il controllo delle temperature, esso agisce stabilizzando la temperatura con variazioni di +/- 0.5°C (con un range di utilizzo da 15°C a 45°C);

- Il sistema *PowderProtect* che permette l'utilizzo di polveri molto fini senza pericolo di contaminazioni;

La procedura di misurazione si articola in due fasi principali, la procedura iniziale di calibrazione dello strumento e la vera e propria fase di misurazione. È molto importante, prima di avviare la procedura di misurazione, attendere che la temperatura registrata dallo strumento si stabilizzi nell'intorno dei 20°C, in quanto variazioni di temperatura, anche contenute, comportano variazioni sensibili del volume del gas.

Nella prima fase, lo strumento viene calibrato sulla base della cella selezionata. Infatti, sono presente più celle a seconda del volume del campione da analizzare. Nel dettaglio di queste analisi si è impiegata la cella denominata *small*. Una volta alloggiata la cella, si inserisce, come da manuale, la relativa sfera di dimensioni standardizzate, mediante la quale il picnometro opererà la calibrazione.

Successivamente si procede con la misura del campione in analisi. All'interno della cella viene inserito un quantitativo di polvere tale da occupare, indicativamente, lo stesso volume occupato dalla relativa sfera di calibrazione. Per ogni sample viene misurato il valore di massa mediante una bilancia di laboratorio con precisione al millesimo di grammo. Una volta alloggiata la cella all'interno dello strumento, si procede con l'inserimento di una serie di parametri, tra i quali:

- Massa del campione;
- Tipologia gas;
- Direzione flusso gassoso;
- Tipologia campione;
- Dimensione cella;
- Criterio di terminazione prova.

Le misure possono avere durata variabile a seconda di quando lo strumento verifica il criterio di terminazione. Nel caso in oggetto, lo strumento svolgerà tante run di misura fintanto che non registrerà una varianza percentuale del valor medio del volume inferiore allo 0.01%.

3.2.2 Particle Size Distribution e morfologia SEM

La distribuzione delle taglie granulometriche, anche detta *Particle Size Distribution* o PSD, è stata svolta sia mediante un sistema a diffrazione laser, sia per via di analisi di immagine.

Nel primo caso si è impiegato il sistema “Mastersizer 3000” della Malvern Panalytical, mostrato in figura 16. Il principio si basa sul flussare un campione di polvere attraverso un fascio laser ad esso perpendicolare. A seguito di questa interazione, si avrà uno scattering del fascio che è funzione della taglia delle particelle. L'angolo di scattering sarà maggiore per particelle di taglia più fine e viceversa.

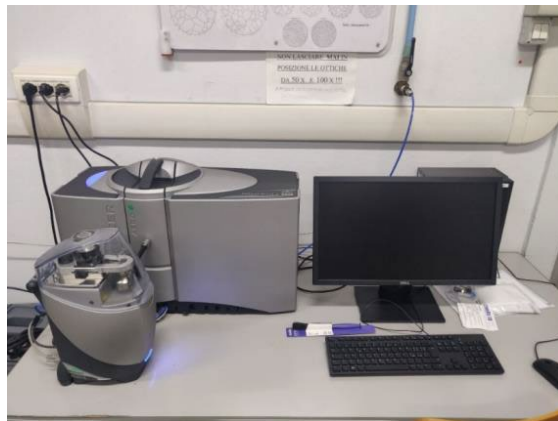


Figura 16 Laser diffraction particle size analyzer Mastersizer 3000, Malvern Panalytical

Le analisi risultano abbastanza veloci da effettuare, mentre il quantitativo da analizzare si attesta nel range $10 - 50 \text{ mm}^3$. In input è necessario specificare l'indice di assorbimento del materiale in analisi. Per il sistema ternario in oggetto, si è selezionato, dalla libreria dello strumento, la classe di leghe base rame.

Per ogni campione di diversa composizione in analisi, si è sono svolte tre misurazioni ottenendo i valori medi di D_{10} , D_{50} e D_{90} con relative curve granulometriche, sia in forma gaussiana che cumulativa. È bene sottolineare che i parametri ottenuti da questa metodologia di analisi sono riferiti al volume, si parla quindi di PSD in volume.

Con questa tecnica, è stata analizzata la distribuzione granulometrica sia delle polveri immediatamente dopo produzione, sia dei campioni setacciati nel range $(20 - 63) \mu m$, di interesse per ulteriori studi in cui si colloca questo elaborato. Nel primo caso l'analisi fornisce, rapidamente, indicazioni sui parametri di processo impiegati e permette di fare stime, sempre rapidamente, sui quantitativi di polveri in determinati range di interesse. Nel secondo caso invece è particolarmente utile, sempre data la rapidità di analisi, sulla bontà della fase di setacciatura. Per le analisi di immagine si è impiegato lo strumento "Morphologi 4" sempre della Malvern Panalytical, mostrato in figura 17.



Figura 17 Morphologi 4, Malvern Panalytical

Si tratta sostanzialmente di un microscopio ottico su cui è implementato un software di analisi di immagine, il quale permette, in modo automatizzato, il riconoscimento delle particelle e ne analizza diversi parametri quali la PSD in numero e i fattori di forma delle particelle.

È bene specificare che, in caso di polveri fini, l'analisi in numero risulta essere più precisa sulla quantificazione delle stesse, come dettagliatamente spiegato nella guida sull'analisi della distribuzione granulometrica HORIBA [19]. Tuttavia, per via di tempi di analisi molto più lunghi rispetto alla diffrazione laser, si parla dell'ordine di giorni, questa analisi è stata limitata solo ai campioni, delle tre leghe, setacciati nel range $(20 - 63) \mu m$, analizzando per ciascuna di esse un campione di volume pari a $5 mm^3$.

Il sample di polvere viene inserito all'interno di un sistema di dispersione, il quale lo distribuisce al di sopra di un vetrino trasparente, formando un monolayer di polvere. Al di sopra del vetrino sono presenti le lenti ottiche mentre al di sotto si ha lo sorgente luminosa. È molto importante svolgere una accurata pulizia del vetrino tra un'analisi e l'altra, attenendosi ad una procedura da manuale, in modo tale da limitare al minimo presenza di contaminanti esterni e aloni, i quali verrebbero inclusi nell'analisi.

Si procede quindi con la definizione della procedura di prova in cui si definiscono, tra gli altri, l'ingrandimento dell'ottica, il piano di fuoco e i layer di stack lungo l'asse z. Per le analisi in oggetto si è operato con l'ottica a 20x, focalizzandosi sulle particelle più fini intercettate, dell'ordine dei 10 μm , selezionando un numero di layer di stack in modo da avere perfettamente a fuoco le particelle di dimensioni maggiori.

A valle di ogni analisi, è necessario operare un post processing prima di estrarre i risultati di interesse. Dapprima si rimuovono le particelle derivanti da aloni e contaminanti esterni basandosi sul parametro di intensità luminosa registrata. Queste, infatti, appaiono con colorazioni grigie di diverse intensità, nettamente distinguibili dalle particelle metalliche che invece hanno intensità tendente al nero.

Successivamente, vengono filtrati i risultati, sfruttando il parametro del diametro equivalente misurato, rimuovendo quelli particolarmente fini nel range delle unità di μm , in quanto a ridosso della risoluzione minima dello strumento.

Dopo aver svolto tali filtraggi vengono esportati i dati da analizzare su due file distinti. Il primo, comprensivo anche delle immagini delle particelle clusterizzate è utile al confronto della PSD con i risultati ottenuti dalla diffrazione laser. Il secondo invece, depurato da queste particelle, è utile alla valutazione dei fattori di forma, quali aspect ratio e circolarità, al fine di fare ulteriori considerazioni sulla bontà dei parametri di atomizzazione impiegati.

L'investigazione di natura morfologica è stata completata mediante analisi con microscopio elettronico a scansione (SEM).

A questo scopo è stato impiegato il SEM "EVO 15" di Zeiss, situato presso la sede di Alessandria del Politecnico di Torino.



Figura 18 Scanning electron microscope SEM Evo 15

Sono stati analizzati i campioni di polvere dei tre sistemi oggetto dello studio, nel range $(20 - 63) \mu m$, adesi su stub con nastro conduttivo in grafite.

Il principio di funzionamento alla base del SEM si basa sull'utilizzo di un fascio finemente focalizzato di elettroni emessi da una sorgente. L'energia di questo fascio può variare in un intervallo $E_0 = 0.1 - 30 keV$. Una volta generato il fascio elettronico, si ha una fase di accelerazione degli elettroni e focalizzazione, mediante la presenza di aperture, lenti magnetiche e/o elettrostatiche e bobine elettromagnetiche. In funzione della tensione di accelerazione sono possibili ingrandimenti fino a $200 kX$. L'interazione con il fascio causa l'emissione di diversi segnali dal campione, elettronici e non, mediante i quali è possibile analizzare diversi aspetti.

In questo caso, si sono attenzionati gli elettroni secondari emessi (SE) dal campione. Questa emissione, essendo dovuta ad una interazione anelastica, con perdita di energia, fa sì che solo gli elettroni più superficiali del campione possano emergere con energia sufficiente

da raggiungere il detector. Per via di ciò, le immagini ottenute presentano dettagli morfologici e topografici.

Mediante tali risultati è stato possibile fare considerazioni circa la sfericità e la morfologia di solidificazione delle particelle, presenza di satelliti o altri difetti di produzione.

3.3 Caratterizzazione microstrutturale

3.3.1 Inglobatura

La prima fase di preparazione metallografica prevede l'inglobatura delle polveri. Questa fase è necessaria poiché:

- Risulta difficile maneggiare e analizzare polveri libere;
- È necessario garantire una determinata planarità della superficie per le successive analisi metallografiche;

Le polveri sono state inglobate mediante l'inglobatrice a caldo "IPA 30" di Remet, mostrata in figura 19.



Figura 19 Hot mounting machine IPA 30, Remet

Le polveri sono state miscelate alla resina conduttiva e inserite nella macchina in modo tale da averle in prossimità della superficie da avviare a preparazione metallografica. La macchina, che non è altro che una pressa a caldo, realizzerà il campione inglobato mediante reticolazione della resina. In merito a quest'ultima si è impiegata una resina caricata con particelle di carbonio, in modo da non essere

elettricamente conduttiva, aspetto necessario per le successive analisi.

3.3.2 Lucidatura

Una volta inglobati, si è proseguiti con lo step di lucidatura per la preparazione metallografica.

Per la lucidatura dei campioni è stata utilizzata la lucidatrice "Mecotech Z34" di Presi, mostrata in figura 20.



Figura 20 Lucidatrice Mecotech Z34

La lucidatrice impiegata permette di lavorare sia in modalità manuale che automatica. Essa permette l'utilizzo di tutte le tipologie di carta abrasiva per il grinding che i panni per la successiva fase di polishing. La dimensione del piatto rotante è di 250 mm.

Nella prima fase di lucidatura grossolana sono state utilizzate carte abrasive con tre granulometrie diverse, P1200, P2400 e P4000 secondo l'ordine di impiego. Il numero di riferimento della carta abrasiva sta a rappresentare la taglia degli abrasivi: all'aumentare del numero, diminuisce via via la taglia delle particelle abrasive.

La seconda fase di lucidatura è stata svolta mediante l'impiego di panni su cui si sono dispensate soluzioni diamantate. In sequenza, si sono utilizzate soluzioni con granulometria decrescente $6\mu m$, $3\mu m$ e $1\mu m$. In ultima battuta si è impiegata una sospensione colloidale di silice, con taglia di particelle nell'ordine dei 50 nm , diluita in acqua in rapporto 1:1, per la finitura a specchio del campione. Quest'ultimo step

è stato protratto per un tempo pari a 20 *min.* La motivazione principale risiede nel fatto che per tempi prolungati, la silice opera un leggero attacco acido su materiali base rame, aspetto utile per far risaltare caratteristiche microstrutturali, evitando di far ricorso ad attacchi acidi, difficilmente gestibili nel caso di campioni in polvere.

In seguito alla fase di lucidatura i campioni sono stati lavati con acqua corrente e asciugati con aria compressa.

3.3.3 Microscopio elettronico a scansione (SEM)

Nel contesto dell'indagine microstrutturale, si è impiegato il SEM da banco Phenom "Pro X", mostrato nella figura seguente.



Figura 21 Scanning electron microscope Phenom ProX

Il principio di funzionamento è analogo a quanto già descritto nel paragrafo 3.2.2. Tuttavia, in questo caso ci si è focalizzati sull'analisi di ulteriori segnali emessi dal campione.

Sono stati utilizzati gli elettroni retrodiffusi (BSE) per considerazioni circa la microstruttura delle particelle dei tre sistemi diversi. Tali elettroni emessi dal campione derivano da un'interazioni elastica e permettono di ricostruire l'immagine del campione su scala di grigi. In funzione degli elementi presenti nella composizione si hanno regioni più chiare identificative di elementi con più alto peso atomico e regioni più scure per il viceversa.

Si è inoltre analizzato il segnale dei raggi-X caratteristici emessi dal campione, captati mediante sonda EDX. Questo segnale permette

l'identificazione degli elementi costituenti. È particolarmente utile, da un punto di vista qualitativo, per avere informazione circa la loro distribuzione, con la possibilità di avere anche informazioni composizionali, di natura però semi-quantitativa.

3.3.4 Analisi XRD

La diffrazione ai raggi-X è stata utilizzata principalmente per investigare le fasi cristalline presenti nei tre sistemi con diversa composizione, utilizzando il diffrattometro "Empyrean Serie III" di Malvern Panalytical, mostrato in figura 22. Il sistema è equipaggiato con catodo di rame con lunghezza d'onda $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$.



Figura 22 Diffrattometro XRD, Empyrean, serie III, Malvern Panalytical [18]

Brevemente, l'analisi XRD si basa sul fenomeno della diffrazione di un fascio di raggi-X incidente sul campione da analizzare, i cui raggi diffratti vengono poi catturati da un detector. Alla base del fenomeno vi è la legge di Bragg

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

In cui:

- d, distanza tra i piani di diffrazione;
- θ , angolo della radiazione riflessa;

- n , numero intero che rappresenta la quantità di scatterer;
- λ , lunghezza d'onda della radiazione utilizzata;

Ogni elemento o materiale cristallino, che sia monofasico o meno, è costituito da determinati piani cristallografici, identificata dagli indici h k l che si trovano ad una specifica distanza d gli uni dagli altri. Per molti di questi materiali sono raccolti, all'interno di database, i relativi pattern di diffrazione, nei quali sono identificati gli angoli θ di diffrazione, caratteristici dei loro piani cristallografici.

Nel dettaglio delle leghe metalliche, mediante l'ausilio di software per l'elaborazione del pattern di diffrazione ottenuto dall'analisi ai raggi-X, si ha la possibilità di investigare le fasi cristalline che si sono formate in fase di produzione, a patto che siano presenti le loro schede di diffrazione nel database. Si ha inoltre la possibilità di effettuare, tra le altre, analisi dei parametri reticolari. È un aspetto molto interessante nel contesto di questo studio, poiché si ha la possibilità di fare considerazioni circa la soluzione solida.

Il calcolo dei parametri reticolari o di cella è stato effettuato per tutti e tre i lotti in esame, mediante la formulazione riportata nell'equazione numero 2. Essa è valida per i reticoli cubico a facce centrate. [20]

$$a_0 = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2)$$

Dove d_{hkl} è un parametro caratteristico che viene valutato mediante la legge di Bragg, mentre h , k e l sono gli indici di Miller. Gli indici caratteristici utilizzati nel calcolo sono riportati nella tabella 3.

Tabella 3 Indici di Miller del rame

h	k	l
1	1	1
2	0	0
2	2	0
3	1	1
2	2	2

I parametri per i sistemi in oggetto sono stati scelti in accordo con l'esperienza dell'operatore e con quanto visto in letteratura. Quelli più distintivi sono riportati qui di seguito:

- Range di misura: 20°- 100°;
- Step size: 0.0065°;
- Time per step: 60s;

4. Analisi dei risultati e discussione

4.1 Caratterizzazione fisica e morfologica

4.1.1 Picnometria

I valori di densità “skeletal” delle polveri dei tre sistemi Cu-Ni-Zr, misurati mediante gas picnometria a elio sono riportati nella tabella 4. Il trend decrescente che si osserva al crescere del tenore di zirconio è verosimile, considerando che lo zirconio ha densità $\rho_{Zr} = 6.5 \text{ g/cm}^3$, minore della densità del rame $\rho_{Cu} = 8.96 \text{ g/cm}^3$.

Tabella 4 Risultati picnometria a elio

CuNi10Zr5		
Densità reale	Volume	Variazione percentuale
8.8049 g/cm ³	4.1127 cm ³	0.0035%
CuNi10Zr10		
Densità reale	Volume	Variazione percentuale
8.7057 g/cm ³	4.2558 cm ³	0.0066%
CuZr15Ni10		
Densità reale	Volume	Variazione percentuale
8.5695 g/cm ³	4.6188 cm ³	0.0060%

4.1.2 PSD

I grafici della distribuzione granulometrica dei tre sistemi in analisi, valutata mediante diffrazione laser, sono riportati nelle figure 23, 24 e 25. Per ciascuno dei sistemi si è plottata la distribuzione gaussiana dell'analisi immediatamente post atomizzazione e di quella della frazione (20 – 63) μm .

In tutti i casi, è possibile notare come si abbia distribuzione monomodale, sia dopo atomizzazione che dopo setacciatura. Ciò suggerisce una certa bontà sia del processo di atomizzazione che della successiva fase di setacciatura.

CuNi10Zr5

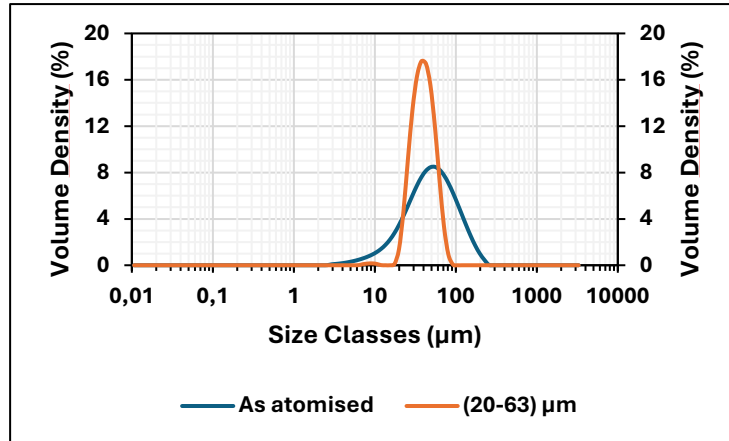


Figura 23 Distribuzione dimensione delle particelle CuNi10Zr5

CuNi10Zr10

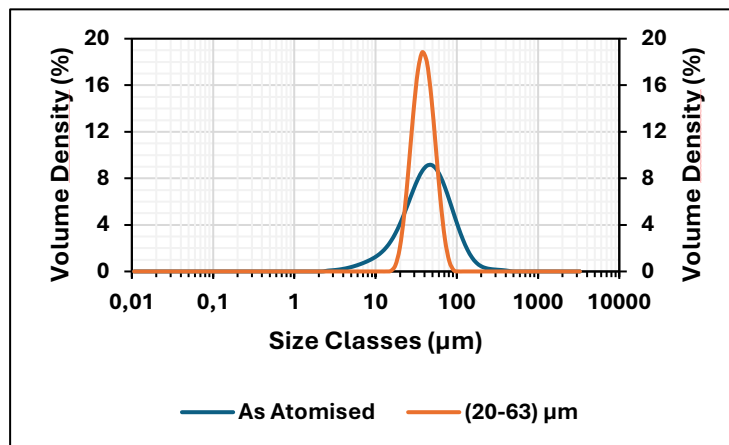


Figura 24 Distribuzione dimensione delle particelle CuNi10Zr10

CuZr15Ni10

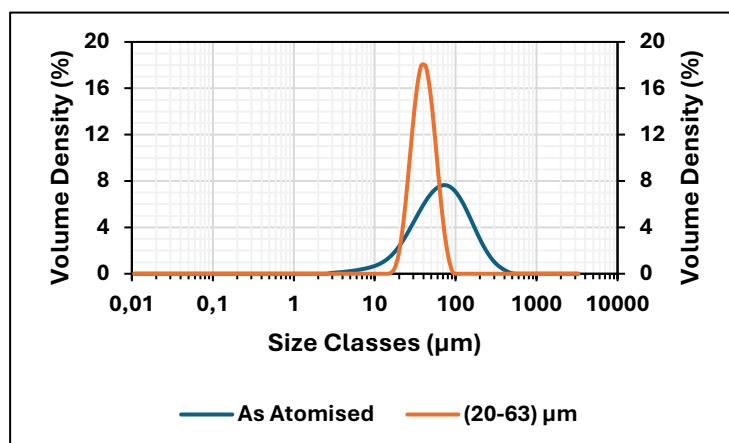


Figura 25 Distribuzione dimensione delle particelle CuZr15Ni10

In tabella 5 si riportano i valori numerici identificativi D0.1, D0.5 e D0.9, delle distribuzioni plottate sopra. Più nel dettaglio, sono tabulati sia i risultati ottenuti mediante diffrazione laser, quindi in volume, sia post

atomizzazione che per la frazione $(20 - 63)\mu m$, sia i risultati derivanti dalla medesima analisi ma in distribuzione numerica, esclusivamente per la frazione $(20 - 63)\mu m$.

Osservando i dati relativi all'analisi post atomizzazione, si nota come nel caso del sistema al 15% wt. di zirconio, i valori che descrivono la distribuzione gaussiana siano spostati verso taglie di dimensioni maggiori, mentre nel caso degli altri due sistemi siano abbastanza comparabili. Probabilmente, il motivo di ciò può risiedere nelle diverse proprietà allo stato fluido del sistema a più alto tenore di zirconio, oppure è da correlare ad una non corretta operatività dei sensori di lettura e gestione dei parametri di processo. Ad ogni modo, avendo svolto solo una run di produzione di ciascun sistema non si hanno elementi a sufficienza per poter svolgere ulteriori considerazioni. Relativamente alle frazioni setacciate, invece, si ha una certa uniformità, sia per le distribuzioni in volume che per quelle numeriche. Queste ultime risultano leggermente shiftate verso valori più bassi in quanto, come spiegato in precedenza, l'analisi è più sensibile nella quantificazione delle taglie più fini.

Tabella 5 Valori caratteristici della distribuzione

CuNi10Zr5			
PSD in volume as atomized	D[n,0.1]	D[n,0.5]	D[n,0.9]
	17.6 μm	49.3 μm	116 μm
PSD in volume 20-63 μm	D[v,0.1]	D[v,0.5]	D[v,0.9]
	26 μm	39.2 μm	58.5 μm
PSD Numerica	D[v,0.1]	D[v,0.5]	D[v,0.9]
	23.7 μm	29.1 μm	43.1 μm
CuNi10Zr10			
PSD volume as atomized	D[n,0.1]	D[n,0.5]	D[n,0.9]
	15.9 μm	43.3 μm	97.4 μm
PSD in volume 20-63 μm	D[v,0.1]	D[v,0.5]	D[v,0.9]
	25.8 μm	38.4 μm	57.2 μm
PSD Numerica	D[v,0.1]	D[v,0.5]	D[v,0.9]
	23.6 μm	30.5 μm	47 μm
CuZr15Ni10			
PSD volume as atomized	D[n,0.1]	D[n,0.5]	D[n,0.9]
	22 μm	66.3 μm	171 μm
PSD in volume 20-63 μm	D[v,0.1]	D[v,0.5]	D[v,0.9]
	26.3 μm	39.8 μm	59.9 μm
PSD Numerica	D[v,0.1]	D[v,0.5]	D[v,0.9]
	22.8 μm	28.9 μm	45.7 μm

In figura 26, 27 e 28 si riportano i grafici con le curve gaussiane e cumulative, delle distribuzioni granulometriche numeriche dei tre sistemi atomizzati.

CuNi10Zr5

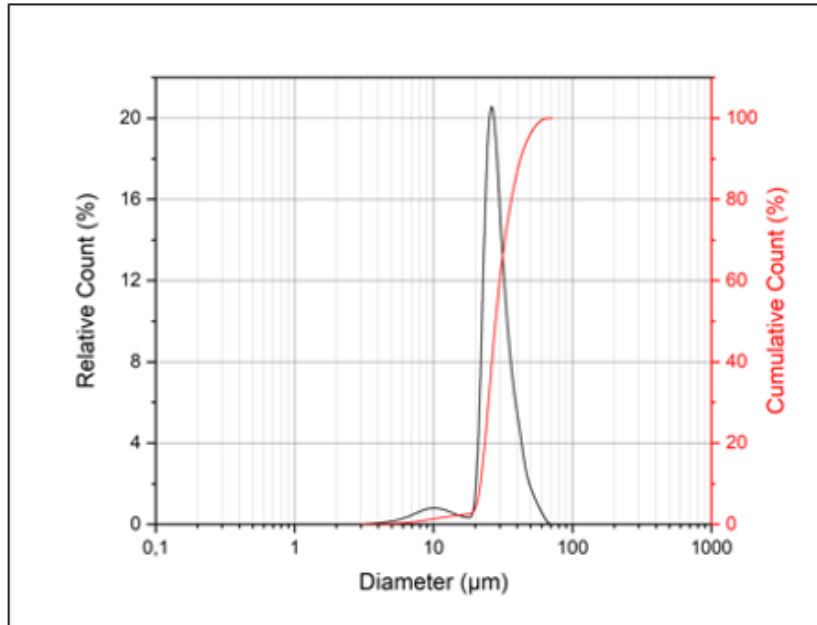


Figura 26 Distribuzione granulometrica in numero lotto CuNi10Zr5

CuNi10Zr10

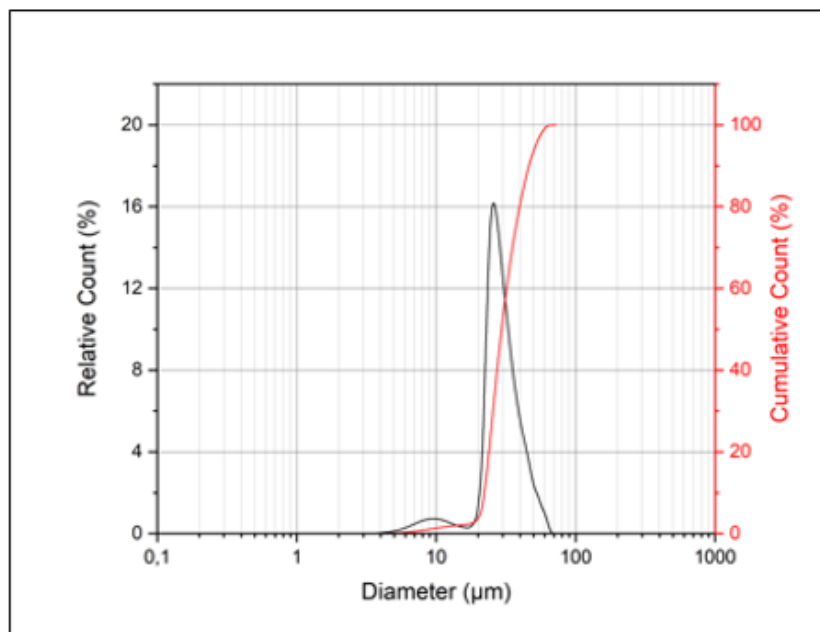


Figura 27 Distribuzione granulometrica in numero lotto CuNi10Zr10

CuZr15Ni10

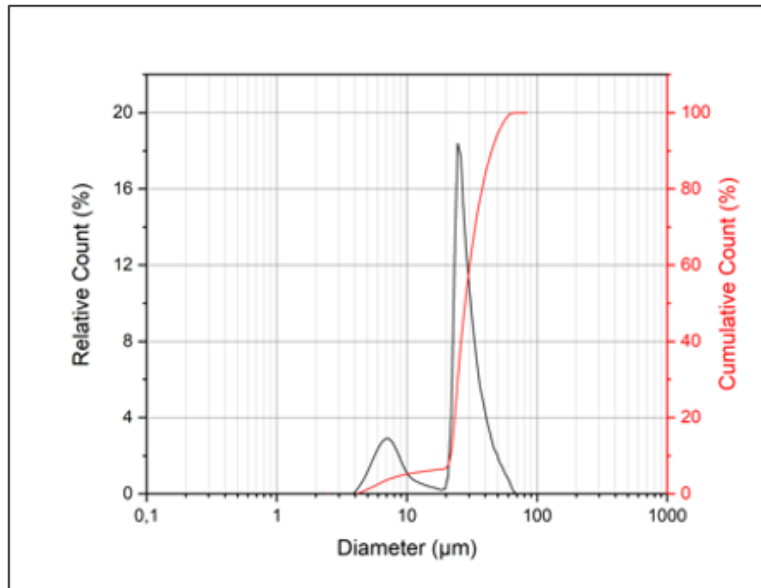


Figura 28 Distribuzione granulometrica in numero lotto CuZr15Ni10

Da questi si può evincere come, in tutti i casi, si abbia una coda alle taglie granulometriche più fini, a conferma delle considerazioni svolte immediatamente sopra. Si nota, nel caso del sistema a più alto tenore di zirconio, come tale coda sia nettamente più spiccata rispetto agli altri due sistemi, il che potrebbe suggerire una più alta concentrazione di particelle fini.

A tal scopo, può essere d'aiuto l'analisi morfologica svolta mediante osservazione al microscopio elettronico, di cui si riportano le micrografie in figura 29. Tuttavia, osservando la micrografia c) relativa al sistema a più alto tenore di zirconio non si evince un'apprezzabile presenza di particelle fini tale da spiegare la coda del grafico in figura 28.

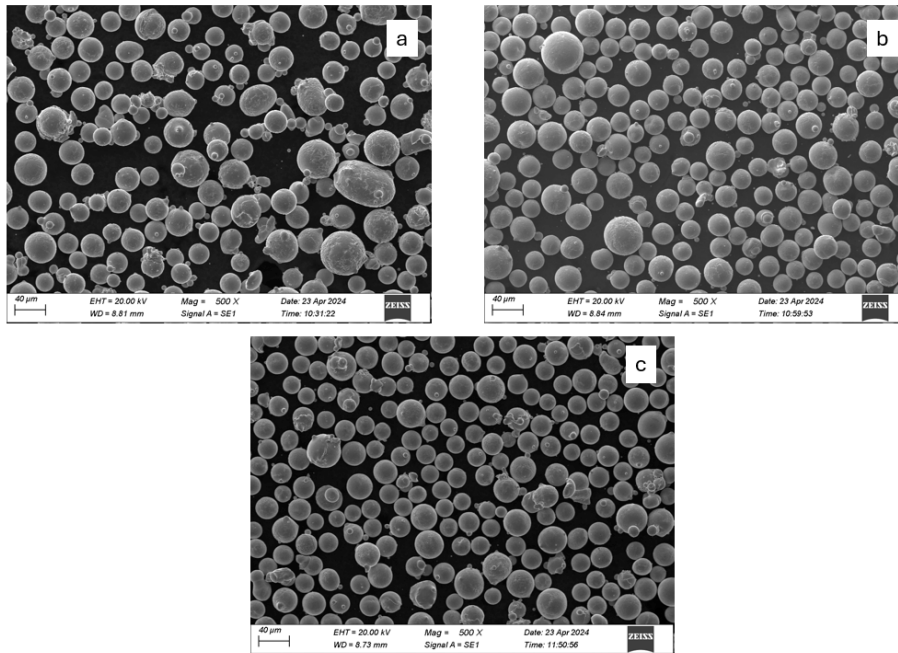


Figura 29 Micrografie 20-63 μm ad ingrandimento 500x a) $\text{CuNi}_{10}\text{Zr}_5$ b) $\text{CuNi}_{10}\text{Zr}_{10}$ c) $\text{CuZr}_{15}\text{Ni}_{10}$

Sempre osservando le micrografie di figura 29, è possibile notare come, in generale, le polveri dei tre sistemi presentino una spiccata sfericità delle particelle. Tuttavia, nel caso del sistema con il 5% wt. (figura 29 a)) è possibile apprezzare una maggior presenza di particelle di dimensione più irregolare. A conferma di ciò, in figura 30 si riportano i grafici relativi alla circolarità per i tre sistemi, da cui si evince immediatamente come nel sistema a più basso tenore di zirconio si abbia un conteggio più distribuito. Negli altri due sistemi, invece, si ha un picco di frequenza di conteggio nell'intono del valore unitario del parametro di circolarità.

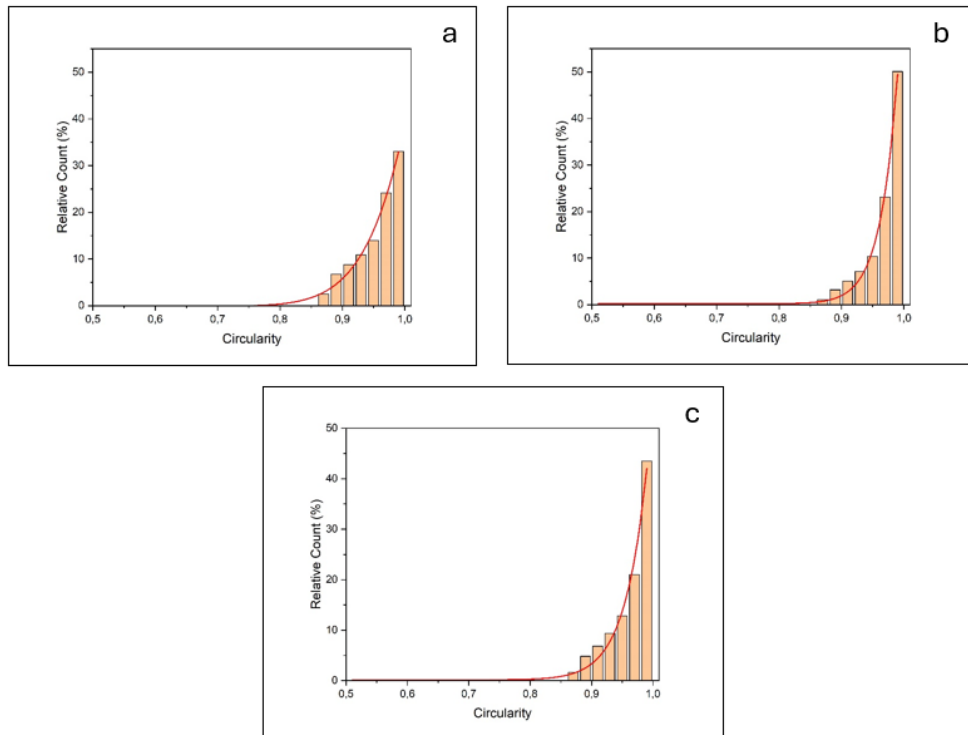


Figura 30 Andamenti della circolarità a) CuNi10Zr5 b) CuNi10Zr10 c) CuZr15Ni10

Per completezza, in tabella 6 si riportano i valori numerici statistici di circolarità e fattore di forma dei tre sistemi, sempre relativi alla frazione 20 – 63 μm , in analogia a quanto fatto per le distribuzioni granulometriche.

Si evidenzia che, relativamente ai fattori di forma, dai risultati dell'analisi di immagine al "Morphologi 4", non sono state considerate le immagini contenenti cluster di particelle, imponendo un filtro su circolarità > 0.870 e fattore di forma > 0.720 .

Tabella 6 Valori caratteristici della distribuzione numerica

CuNi10Zr5			
Circolarità		Fattore di forma	
D[n,0.1]	0.9	D[n,0.1]	0.802
D[n,0.5]	0.966	D[n,0.5]	0.938
D[n,0.9]	0.986	D[n,0.9]	0.989
CuNi10Zr10			
Circolarità		Fattore di forma	
D[n,0.1]	0.921	D[n,0.1]	0.846
D[n,0.5]	0.979	D[n,0.5]	0.964
D[n,0.9]	0.987	D[n,0.9]	0.991
CuZr15Ni10			
Circolarità		Fattore di forma	
D[n,0.1]	0.909	D[n,0.1]	0.823
D[n,0.5]	0.974	D[n,0.5]	0.953
D[n,0.9]	0.987	D[n,0.9]	0.992

In figura 31 si riportano le micrografie SEM a più alto ingrandimento, che dettagliano maggiormente la morfologia superficiale delle particelle. La struttura di solidificazione risulta essere di tipo dendritico, aspetto che risulta particolarmente evidente al crescere del tenore di zirconio. Tuttavia, per ulteriori considerazioni si rimanda al paragrafo successivo.

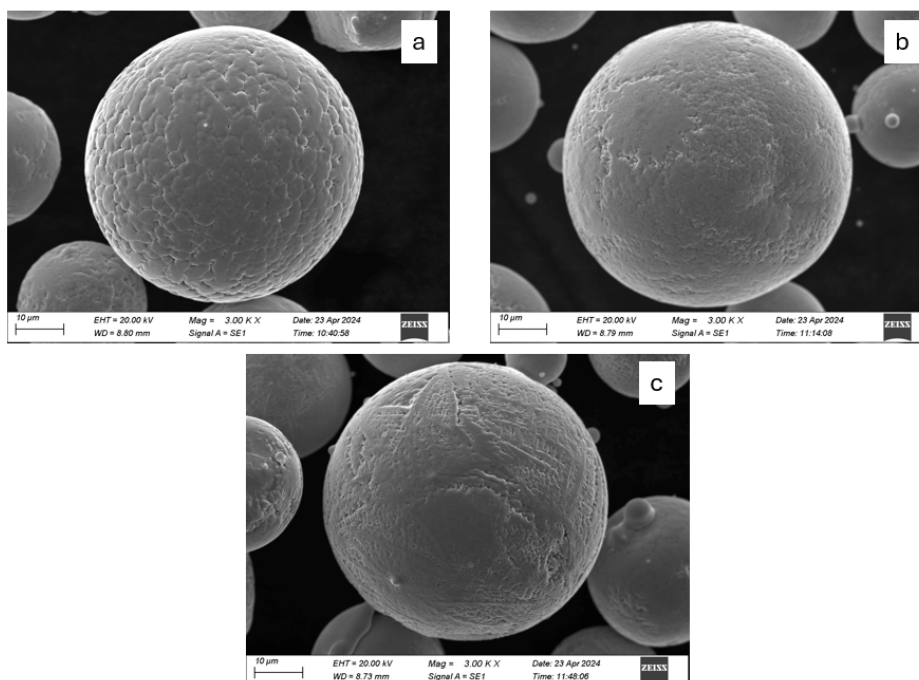


Figura 31 Micrografie SEM (SE) 20-63 µm ad ingrandimento 3.00 Kx a) CuNi10Zr5 b) CuNi10Zr10 c) CuZr15Ni10

4.2 Caratterizzazione microstrutturale e XRD

4.2.1 SEM

In figura 32 vengono mostrate le micrografie SEM in elettroni retrodiffusi dei tre sistemi, più nello specifico delle cross section delle particelle di ciascuno di essi.

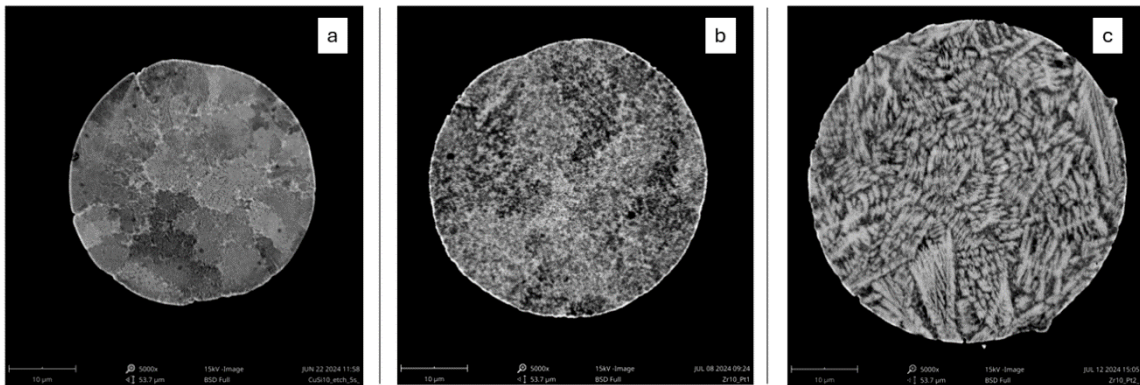


Figura 32 Micrografia SEM (BSD) a 5000x cross section delle particelle a) CuNi10Zr5 b) CuNi10Zr10 c) CuZr15Ni10 granulometria 20-63 µm

Le immagini suggeriscono una microstruttura di tipo dendritico, più spiccata al crescere del tenore di zirconio. Inoltre, sempre in funzione di questo aspetto, le micrografie sembrano un suggerire fenomeni più marcati di microsegregazione, deducibili dalla più netta differenza di zone chiare e zone scure.

In tabella 7 si riportano i risultati delle analisi EDX, relativi ai tenori in peso e in atomico degli elementi nelle particelle investigate di ciascun sistema. Sebbene si tratti di un'analisi semi-quantitativa, è comunque indicativa dei tenori effettivi, che risultano essere in linea con quanto designato in fase di atomizzazione.

Tabella 7 Risultati delle EDX

CuNi10Zr5		
Elemento	%At	%Wt
Cu	85.56	84.97
Ni	10.92	10.02
Zr	3.51	5.01
CuNi10Zr10		
Elemento	%At	%Wt
Cu	81.94	84.97
Ni	11.06	9.99
Zr	7.01	9.84
CuZr15Ni10		
Elemento	%At	%Wt
Cu	78.39	75.68
Ni	10.22	14.16
Zr	11.40	10.16

In figura 33, 34 e 35 si riportano, rispettivamente, le mappe EDX svolte sulle tre particelle. Osservando la distribuzione dei singoli elementi metallici per ciascun sistema è possibile notare come effettivamente, al crescere del tenore di zirconio, sembrano essere più marcati i fenomeni di microsegregazione citati in precedenza, con regioni più ricche in nichel e zirconio.

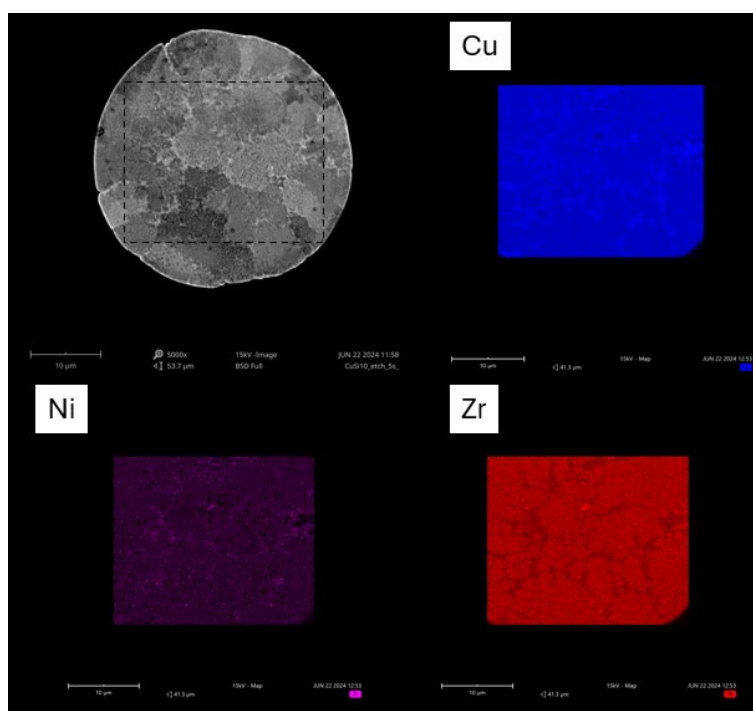


Figura 33 Risultati EDX CuNi10Zr5

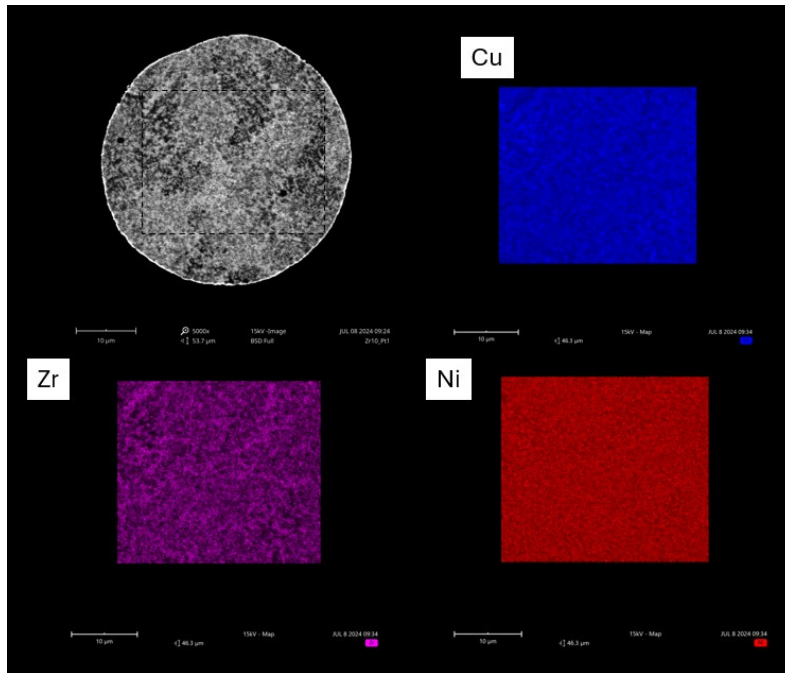


Figura 34 Risultati EDX CuNi10Zr10

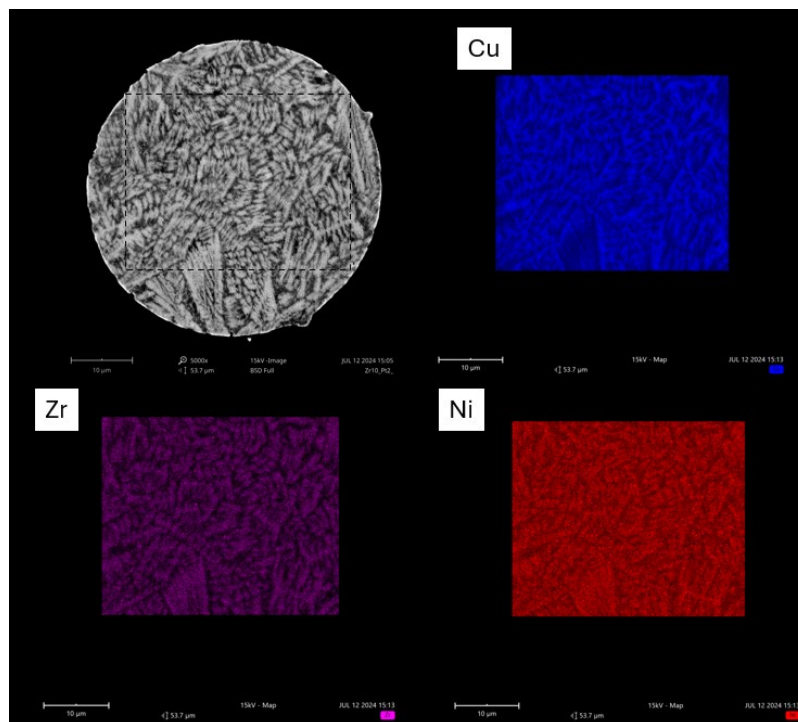


Figura 35 Risultati EDX CuZr15Ni10

4.2.2XRD

In figura 36 è mostrato il grafico con i pattern di diffrazione dei tre sistemi Cu-Ni-Zr in analisi, con relativa indicizzazione dei picchi. Muovendosi dal basso verso l'alto, sono riportati per tenore crescente di zirconio.

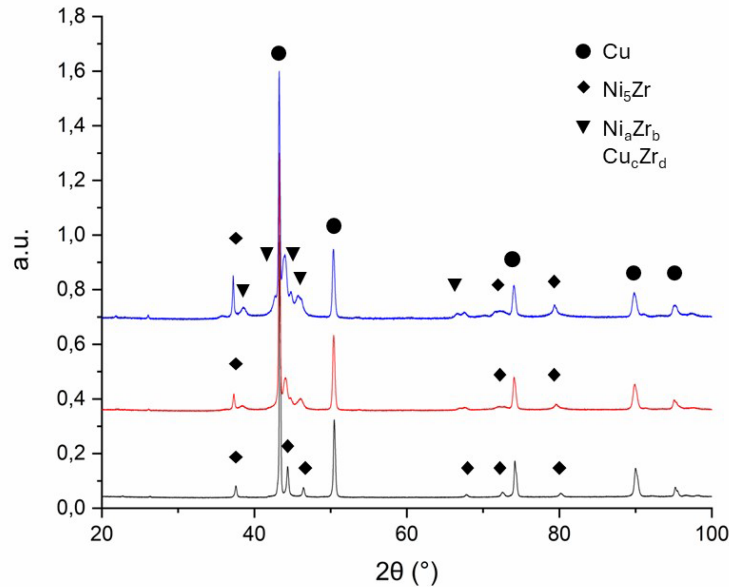


Figura 36 Indicizzazione pattern di diffrazione

In tutti e tre i pattern, i picchi del Cu risultano essere ben identificati. Il relativo label è stato indicato solo in cima ai tre pattern per non appesantire il grafico.

Riferendosi al pattern in basso, relativo alla composizione al 5%wt. di zirconio, il software utilizzato per l'elaborazione ha suggerito la presenza della fase Ni_5Zr .

Al crescere del tenore di zirconio, si nota come tali picchi risultano essere più intensi. Inoltre, risultano essere presenti ed evidenti ulteriori picchi. Tuttavia, con i dati attualmente in possesso non si è riusciti ad indicizzarli con un certo livello di sicurezza. Molti composti intermetallici Cu-Zr e Ni-Zr hanno infatti pattern di diffrazione molto simili tra loro, e in letteratura non si sono trovati studi su composizioni analoghe in cui sono state identificate eventuali intermetallici presenti.

Dall'analisi dei pattern di diffrazione, si è notato, all'aumentare del tenore di Zr, uno shift verso angoli minori dei picchi del rame. In figura 37, si riportano, due porzioni dei pattern relativi rispettivamente al primo e al quinto picco del rame.

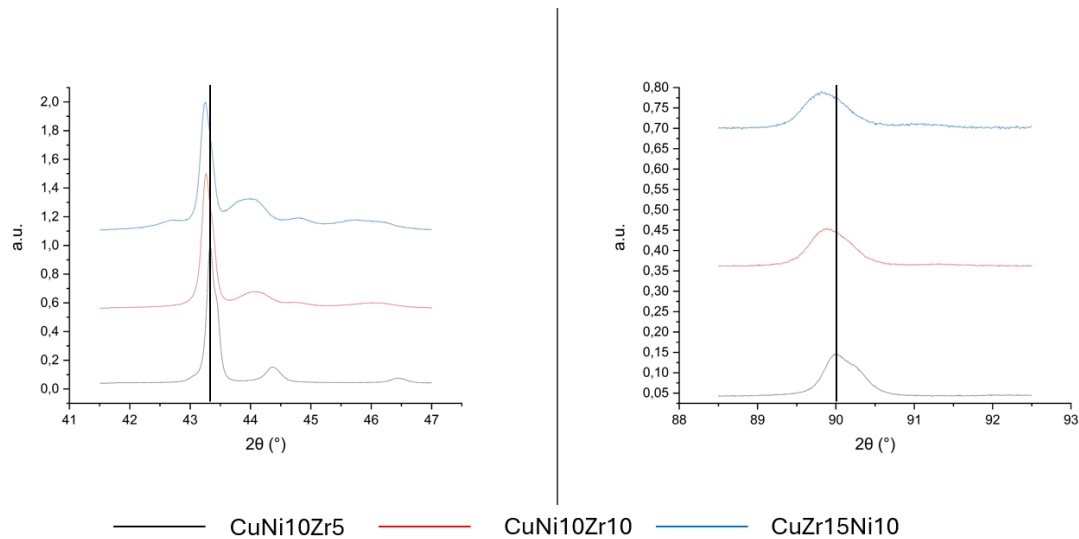


Figura 37 Confronto del secondo e quinto picco caratteristico del rame

In accordo con la legge di Bragg, ad una diminuzione dei valori di angolo θ , corrisponde un aumento delle distanze inter-planari, essendo i due fattori in rapporto di inversa proporzionalità. Un aumento dei valori di distanza inter-planare corrisponde ad un conseguente aumento dei valori di parametro di cella.

La formula per il calcolo del parametro di cella a_0 , valida per i reticoli CFC, è riportata qui di seguito:

$$a_0 = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Dove d_{hkl} è un parametro caratteristico calcolato grazie alla Legge di Bragg, mentre h , k e l sono gli indici di Miller.

A partire dalla legge di Bragg e considerando la formula del parametro di cella, sono stati calcolati i parametri di cella per tutti e tre i sistemi, i cui risultati sono riportati in tabella 8.

Tabella 8 Parametro di cella di riferimento e parametri di cella calcolati

parametro di cella Cu	3.615 Å
CuNi10Zr5	3.6126 Å
CuNi10Zr10	3.6167 Å
CuZr15Ni10	3.6191 Å

Dai calcoli effettuati si nota come il parametro di cella aumenta al crescere del tenore di zirconio. Considerando che l'atomo di zirconio ha dimensione maggiore rispetto a quello del rame, i risultati sembrano suggerire un progressivo aumento della soluzione solida. Tuttavia, ulteriori analisi sono necessarie per verificare questo aspetto.

5. Conclusione

L'obiettivo del presente lavoro di tesi è quello di studiare e analizzare l'effetto di un elemento metallico con diversa struttura cristallina all'interno di una lega ternaria. In accordo con le regole di Hume-Rothery, infatti, la struttura cristallina si presenta come uno degli elementi principali nella regolazione della solubilità di un elemento in una lega metallica.

Nello specifico è stata effettuata una indagine sull'effetto di tre diversi tenori di Zr in peso (5%, 10% e 15%) all'interno di un sistema ternario Cu-Ni-Zr.

I tre sistemi sono stati prodotti mediante processo di gas atomizzazione, a partire da elementi puri, in particolare mediante la tecnica VIGA (Vacuum Induction Gas Atomization), questo per favorire la produzione di polveri di forma sferica con un alto grado di purezza e composizione chimica omogenea. I tre lotti in esame sono rispettivamente: CuNi10Zr5, CuNi10Zr10 e CuZr15Ni10.

In seguito al processo di produzione, si è proceduto all'attività di caratterizzazione delle polveri, questo mediante due fasi: caratterizzazione fisica-morfologica e caratterizzazione microstrutturale.

A valle delle attività di analisi condotte si è arrivati ai seguenti risultati e conclusioni.

Dalle attività di caratterizzazione morfologica si evince che le particelle di polvere analizzate presentano una spiccata geometria sferica, il che suggerisce l'esito positivo del processo di produzione effettuato mediante gas atomizzazione.

Dalle attività di caratterizzazione microstrutturale, invece, in tutti i lotti di interesse, viene evidenziata la presenza di struttura dendritica e di fenomeni di microsegregazione, con regioni che risultano ricche di nichel e zirconio. Elementi che sembrano avere un comportamento sempre più marcato all'aumentare del tenore di zirconio in lega.

In seguito alla valutazione dei dati ottenuti dalle analisi XRD, si evidenzia una forte tendenza alla formazione di fasi intermetalliche all'aumentare del tenore di zirconio. In particolare, nei primi due lotti (5% wt e 10% wt) si denota un comportamento preferenziale alla formazione di fasi Ni-Zr, mentre nel terzo lotto (15% wt) alla formazione di fasi Cu-Zr.

Infine, si è altresì mostrato un trend nell'aumento dei parametri di cella sempre al crescere del tenore di zirconio, fattore che suggerisce un aumento della solubilità dello zirconio nel rame e un conseguente aumento della soluzione solida.

Dai risultati ottenuti, si evince come lo studio debba proseguire al fine di individuare le fasi presenti all'interno dei tre sistemi, valutando la presenza di eventuali fasi metastabili o di non equilibrio, e di una possibile quantificazione della soluzione solida.

Bibliografia

- [1] K.P. Gupta. (2000) The CuNiZr system (Copper-Nickel-Zirconium). Phase Diagram Evaluations: Section II. Journal of Phase Equilibria Vol.21 No6.
- [2] Chih Hua Liu, Wei Ren Chiang, Ker Chang Hsieh, Y. Austin Chang. (2006) Phase equilibrium in the CuNiZr system at 800°C. Intermetallics 14 (2006) 1011-1013. Elsevier.
- [3] K.B. Kalmykov, N.L. Zvereva, N.E. Dmitrieva, S.F. Dunaev, D.M. Kondratyev. (2011). Investigation of the phase diagram and the determination of synthesis conditions of volume amorphous alloys in the CuNiZr system at 1123K. Moscow University Chemistry Bulletin Vol.66 No.4, pp 247-252.
- [4] Gita Novian Hermana, Tzu-Ting Huang, Chih-Ming Chen, Chin-Hung Lin, Satoshi Likubo, Yee-Wen Yen. (2018). Phase equilibria of the CuNiZr ternary system at 800°C and thermodynamic assessment and metallic glass region prediction for the CuNiZr system. Journal of non-crystalline solids 481, pp 612-621. Elsevier.
- [5] Victor T. Witusiewicz, Ferdinand Sommer. (2000). Enthalpy of mixing of liquid Ni-Zr and CuNiZr alloys. Metallurgical and materials transactions B, Vol.31, pp 277-284.
- [6] Chia-Jung Hu, Pee-Yew Lee. (2002). Formation of the CuNiZr amorphous powders with significant supercooled liquid region by mechanical alloying technique. Materials chemistry and physics 74, pp 13-18. Elsevier.
- [7] C. Martinez, C. Aguilar, F. Briones, D. Guzman, E. Zelaya, L. Troncoso, P.A. Rojas. (2018). Effects of Zr on the amorphization of the CuNiZr alloys prepared by mechanical alloying. Journal of alloys and compounds 765, pp 771-781. Elsevier.
- [8] Walter Nicodemi. (2000). Metallurgia principi generali. Zanichelli
- [9] Marco Boniardi, Andrea Casaroli. (2017). Metallurgia degli acciai, parte prima. Gruppo Lucefin, Research & Development.

- [10] K. Wiecek, A. Sharma, C. Hain, J. Michler. (2023). Crystalline or Amorphous? A critical evaluation of phenomenological phase selection rules. *Materials & Design* 230 111994. Elsevier.
- [11] C. Suryanarayana. (2018) Phase formation under non-equilibrium processing conditions: rapid solidification processing and mechanical alloying. *J Mater Sci* 53:13364-13379, Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018. Springer
- [12] Ashish Srivastava, C Navaneetha, Noor Kadhim abed and Navdeep Singh, Rakesh Chandrashekar, Harjeet Singh. (2024). Rapid Solidification Techniques for Metal Processing: Microstructure and Properties. *E3S Web of Conferences* 505, 01020 (2024) ICARAE2023.
- [13] Sindo Kou. (2003). *Welding metallurgy*, second edition. Wiley Interscience, a John Wiley & Sons, Inc., publication.
- [14] Andrew J. Yule, John Dunkles. (1994). *Atomization of melts: for powder production and spray deposition*. Oxford: Clarendon.
- [15] Wohler Report 2022. (2022). *3D printing and Additive Manufacturing Global State of the industry*. Wohler Association, ASTM International.
- [16] Kazybek Kassym, Asma Perveen. (2020). Atomization processes of metal powder for 3D printing. *Materials today: Proceedings*, pp 1727-1733. Elsevier.
- [17] Jialun Wu, Min Xia, Junfeng Wang, Bo Zhao, Changchun Ge. (2023). Effect of electrode induction melting gas atomization on powder quality: Satellite formation mechanism and pressure. *Materials*, 2023, 16, 2499, MDPI.
- [18] Malvern Panalytical. (2017). *Empyrean The intelligent diffractometer*. Malvern Panalytical.
- [19] Horiba Scientific. (2022). *A guidebook to particle size analysis*. Horiba Instruments Incorporated.

[20] Youwen Yang, Mingli Yang, Chongxian He, Fangwei Qi, Di Wang, Shuping Peng, Cijun Shuai. (2021). Rare earth improves strength and creep resistance of additively manufactured Zn implants. *Composites Part B* 216 108882. Elsevier.