

UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE



FACOLTÀ DI INGEGNERIA

---

Corso di Dottorato di Ricerca in Ingegneria Industriale

**L'IMPIEGO DELL'ACCIAIO INOX AISI 316L  
NELL'ADDITIVE MANUFACTURING**

**THE USE OF STAINLESS STEEL AISI 316L IN  
ADDITIVE MANUFACTURING**

Candidato:

Valerio Di Pompeo

*Valerio Di Pompeo*

Relatore:

Prof. Stefano Spigarelli

Anno accademico 2021-2022

# Sommario

<b>INTRODUZIONE</b>	<b>4</b>
<b>STATO DELL'ARTE</b>	<b>5</b>
<b>1 L'ADDITIVE MANUFACTURING</b>	<b>5</b>
1.1 Vantaggi e Svantaggi dell'Additive Manufacturing	7
1.2 Confronto tra l'AM e le tecnologie tradizionali	10
1.3 Processo di Additive Manufacturing: workflow	12
<b>2 LE DIFFERENTI TECNOLOGIE DELL'ADDITIVE MANUFACTURING</b>	<b>14</b>
2.1 Stereolitografia (vat photopolymerization)	14
2.2 Estrusione di materiale	18
2.3 Laminazione di fogli	19
2.3.1 Ultrasonic consolidation (UC) o Ultrasonic Additive Manufacturing (UAM)	20
2.4 Getto di materiale (Material Jetting)	22
2.5 Fusione a letto di polvere (Power Bed Fusion)	23
2.6 Deposizione diretta (Direct Energy Deposition)	26
2.7 Getto di legante (Binder Jetting)	28
<b>3 POWDER BED FUSION</b>	<b>31</b>
3.2 Laser Powder Bed Fusion	31
3.3 Densità di energia volumetrica (VED, Volumetric Energy Density)	32
3.4 Mitigazione dello stress	34
3.5 Posizionamento delle parti	35
3.6 Lama del recoater	36
3.6.1 Effetti di interazione laser-letto di polvere durante la fusione	38
3.7 Electron Beam Melting (EBM)	40
3.8 Confronto tra i processi di SLM e EBM	43
<b>4 DIRECT ENERGY DEPOSITION</b>	<b>45</b>
<b>5 BOUND METAL DEPOSITION</b>	<b>48</b>
<b>6 POLVERI METALLICHE</b>	<b>53</b>
6.2 Introduzione alle polveri metalliche	53
6.3 Sistemi di produzione di polveri metalliche	56
6.3.1 Atomizzazione a gas	57
6.3.2 Atomizzazione al plasma	58

6.3.3	Processo con elettrodo rotante al plasma	59
<b>6.4</b>	<b>Caratterizzazione di polveri metalliche</b>	<b>60</b>
6.4.1	Analisi dimensionale	61
6.4.2	Densità della polvere (Packing Density)	63
6.4.3	Scorrevolezza (Flowability)	63
6.4.4	Analisi chimica	64
<b>6.5</b>	<b>Riciclo di polveri metalliche</b>	<b>65</b>
<b>7</b>	<b>ACCIAI INOSSIDABILI</b>	<b>67</b>
7.2	Acciai inox martensitici	75
7.3	Acciai inox ferritici	80
7.4	Acciai inox austenitici	82
7.5	Acciai inox austeno-ferritici (o Duplex)	86
<b>8</b>	<b>TRATTAMENTI TERMICI E MICROSTRUTTURA NELL'AM</b>	<b>89</b>
8.2	As-built	89
8.3	Trattamento termico di stress-relieve	91
8.4	Trattamento termico di ricristallizzazione e ricottura	91
8.5	Trattamenti termici a pressione isostatica a caldo (Hot Isostatic Pressing, HIP)	92
8.6	Geminati (Twin)	93
<b>9</b>	<b>SCORRIMENTO VISCOSO (CREEP)</b>	<b>96</b>
9.2	Rottura per creep	99
	<b>ATTIVITÀ SPERIMENTALE</b>	<b>101</b>
<b>10</b>	<b>LASER-POWDER BED FUSION (L-PBF)</b>	<b>105</b>
10.1	Provini non trattati termicamente	106
10.2	Provini sottoposti a trattamento termico	112
10.3	Creep	116
<b>11</b>	<b>DIRECT ENERGY DEPOSITION (DED)</b>	<b>121</b>
11.1	Provini non trattati termicamente	123
11.2	Provini sottoposti a trattamento termico	133
<b>12</b>	<b>MATERIAL EXTRUSION</b>	<b>139</b>
	<b>CONCLUSIONI</b>	<b>154</b>
	Ringraziamenti	155
	<b>BIBLOGRAFIA</b>	<b>156</b>





# INTRODUZIONE

L'Additive Manufacturing è un insieme di tecnologie definiti all'interno dell'industry 4.0, definita anche quarta rivoluzione industriale. Queste tecnologie permettono di creare oggetti aggiungendo materiale solo dove serve in ottica di ottimizzazione di tempi, fase e costi e andando a ridurre il quantitativo di scarti. L'obiettivo futuro è quello di migliorare la sostenibilità, creare una produzione personalizzata, *customizzata*, andandolo ad inserire all'interno del nuovo concetto di produzione. L'idea ambiziosa è quella di porre nel cassetto la vecchia *produzione di massa* molto impattante e poco flessibile ma molto redditizia in termini meramente economici per passare ad una produzione cellulare cioè più incentrata sulle richieste dei clienti, personalizzata e che sia rapida nell'esecuzione, *just in time*, appena il cliente lo richiede in qualche giorno viene evasa. In un pianeta che richiede maggior rispetto, clienti sempre più esigenti che chiedono esclusività, la produzione additiva è quell'insieme di tecnologie in grado di poterle soddisfare.

Ma prima di poter riuscire nell'impresa di cambiare il paradigma della produzione le tecnologie additive descritte nel dettaglio nel prossimo capitolo, devono ancora essere studiate, sviluppate e messe appunto. Per poter avere maggior *appeal industriale* i costi di investimento e produzione devono abbassarsi e devono risultare maggiormente competitivi rispetto alla produzione tradizionale. Salvo alcune nicchie, la produzione additiva non viene ancora presa in considerazione in molti settori proprio per la bassa competitività e i costi di investimento iniziali altri.

Nell'elaborato vengono descritte le tecnologie additive con le differenti caratteristiche che la contraddistinguono per poi passare agli acciai inossidabili e i loro trattamenti termici e terminare con lo scorrimento viscoso o creep.

L'obiettivo del presente lavoro è quello di descrivere dal punto di vista metallurgico l'acciaio inossidabile AISI 316L realizzate attraverso tre differenti tecnologie additive come *la Laser-Powder Bed Fusion, la Direct Energy Deposition e la Material Extrusion* e osservando l'influenza dei trattamenti termici correlandole con le caratteristiche metallurgiche e microstrutturali ottenute.

# STATO DELL'ARTE

## 1 L'ADDITIVE MANUFACTURING

**L'Additive manufacturing (AM)** o produzione additiva rappresenta un nuovo modo di progettare componenti secondo la filosofia di «aggiungere il materiale solo dove serve». Questo consente di costruire geometrie complesse non realizzabili con tecnologie tradizionali. Prima dell'Additive Manufacturing era presente il concetto di **stampa 3D** o **Rapid Prototyping** cioè la creazione di prodotti che avevano scopi estetici e non funzionali. Infatti, in passato la creazione di prototipi era estremamente onerosa poiché era necessario realizzare stampi o attrezzaggi custom per un singolo componente. Con l'avvento della stampa 3D i costi di prototipazione sono stati ampiamente ridotti perché la realizzazione dei pezzi avviene senza l'utilizzo di stampi o attrezzaggi e riducendo al massimo gli sprechi di materiale.

Il termine **"Additive Manufacturing" (AM) o manifattura additiva** indica l'insieme di tecnologie che permettono di realizzare degli oggetti partendo da un modello 3D computerizzato e aggiungendo il materiale necessario *layer by layer* [1]. Si differenzia notevolmente dalle tecnologie tradizionali di produzione sottrattiva (es. con fresatura o tornitura) e formative che partono da un blocco di materiale, il quale viene deformato plasticamente o dal quale viene rimosso meccanicamente del materiale con formazione di trucioli. Nel caso dell'Additive Manufacturing si parte da polveri, filamenti o altri materiali che vengono depositati esclusivamente dove è necessario e nel quantitativo necessario, garantendo così un elevato risparmio di materia prima e di tempo di produzione.

**La stampa 3D o Rapid Prototyping** nasce ufficialmente nel 1984 grazie a *Chuck Hull* e il suo brevetto della **stereolitografia (SLA)**, dove attraverso una fonte di luce e della resina fotopolimerizzante si ottiene un componente ideato tramite software CAD [2,3]. Nel 1987 e 1988 sono stati ideati due altri sistemi di stampa 3D come il **Selective Laser Sintering (SLS)** di *Desckard* e il **fused modeling deposition (FDM)** di *Scott Crump*. Dalla SLS nascerà la **Powder Bed fusion (PBF)** dove attraverso un laser vengono fuse e non sinterizzate le polveri metalliche. Dagli inizi del 2000 proprio grazie allo sviluppo della tecnologia PBF il paradigma della produzione rapida si è spostata verso quella della produzione additiva dove grazie all'impiego di materiali più resistenti è in grado di creare parti per impieghi applicativi e non solo estetici.

La *manifattura additiva* trova applicazione praticamente in ogni ambito dell'industria, con particolare riferimento a:

- **Settore automotive**, per la produzione di componenti a basso peso, parti di ricambio e accessori;
- **Settore aerospaziale**, per la produzione di accessori con peso ridotto grazie a *operazioni di ottimizzazione topologica e generative design*;
- **Settore biomedico**, per la produzione di impianti e protesi customizzabili, modelli di corpi umani per la formazione medica, stampaggio di tessuti organici per la fase di test nello sviluppo di nuovi prodotti medicinali etc;
- **Sport**, per attrezzatura sportiva, sistemi di protezione e prototipi;
- **Settore edilizio**, con processi di stampa in calcestruzzo per la realizzazione di abitazioni.

Purtroppo, a causa di molteplici fattori come la riprogettazione, i costi di investimento iniziali e la poca conoscenza da parte dei progettisti del *design for Additive Manufacturing (DfAM)* attualmente la produzione sistematica di componenti stampati in 3D è ridotta ad alcune nicchie come la costruzione di valvole, pale di turbina, componenti per lanciatori e attrezzaggi (vedi Figura 1).

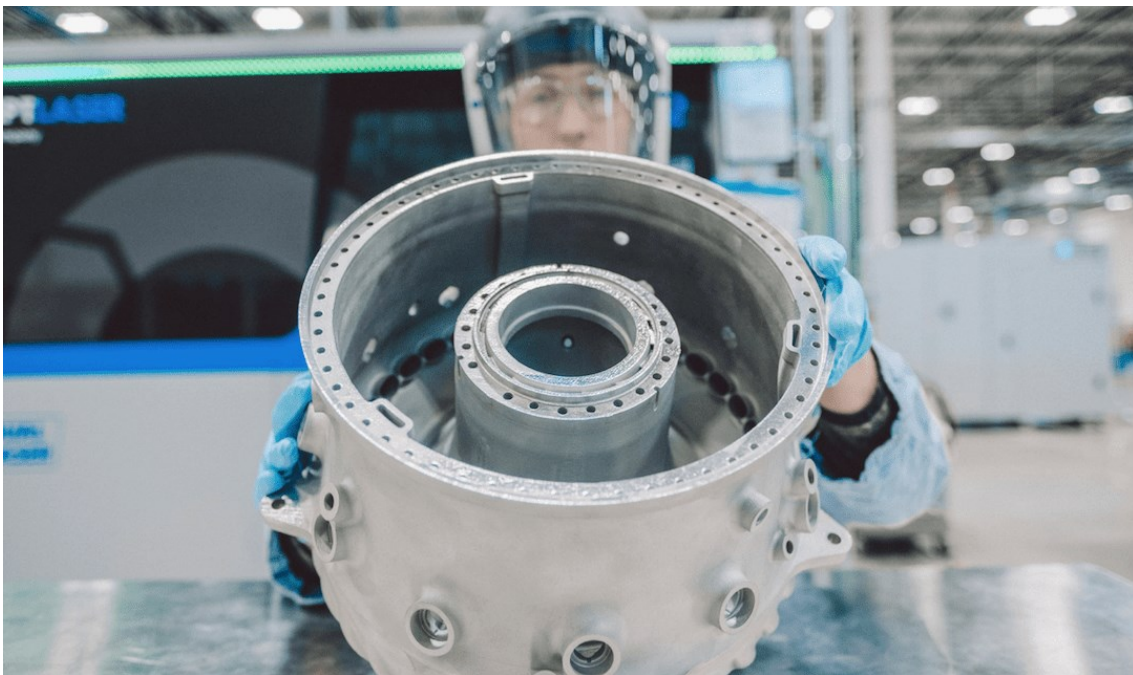


Figura 1: Componente per un lanciatore in Additive Manufacturing (fonte GE Aerospace).

## 1.1 Vantaggi e Svantaggi dell'Additive Manufacturing

**L'AM** è stata definita da molti come una tecnologia in grado di modificare radicalmente lo sviluppo e la realizzazione di oggetti, portando ad una vera e propria nuova rivoluzione industriale.

La stampa 3D introduce un nuovo concetto: *depositare il materiale solo dove serve e senza problematiche associati alla complessità dei componenti*. Queste tecnologie permettono la realizzazione di parti anche molto complicate, non realizzabili con tecniche tradizionali; l'aumento di complessità, tuttavia, non comporta necessariamente un aumento del costo di produzione del pezzo, a differenza di quanto invece accade per le tecniche tradizionali. Per i progettisti questo determina un approccio completamente nuovo alla progettazione e alla produzione di parti realizzate mediante stampa 3D. La possibilità di realizzare forme complesse con costi contenuti garantisce una forte libertà nella progettazione, aprendo la strada a nuovi sistemi di design capaci di ottimizzare le forme e il peso delle parti. Infatti, la produzione additiva stimola la creazione di parti customizzata spostando la produzione di massa verso una produzione cellulare cioè un numero modesto di componenti che abbiamo per ogni lotto alcune caratteristiche diverse secondo l'applicazione e l'utilizzo.

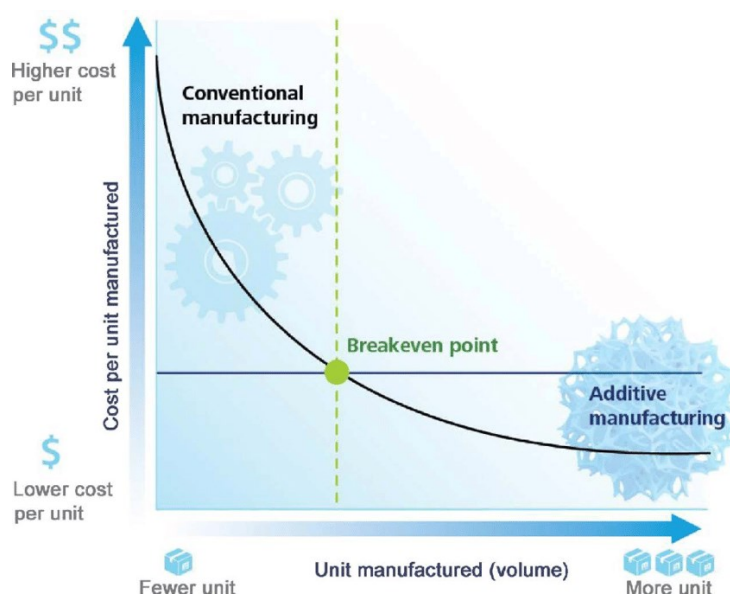


Figura 2: Differenza di volume prodotto-costo per unità tra la produzione additiva e sottrattiva

La manifattura additiva è una tecnologia:

- **Ecosostenibile:** Il materiale non utilizzato in un processo di stampa può essere utilizzato per una nuova stampa. Il redesign delle parti permette di ottenere componenti più leggeri, con conseguente riduzione del materiale utilizzato nei processi di produzione. Inoltre, per la produzione di componenti per i settori dei trasporti (es. automotive e aerospace), una riduzione del peso permette un minore consumo di carburante, con una conseguente riduzione delle emissioni ambientali.
- **A ridotto time to market:** il numero delle fasi di realizzazione delle parti è inferiore rispetto ai processi produttivi tradizionali.
- **Con produzione su richiesta (produzione just in time):** grazie all'enorme flessibilità di questo sistema produttivo è possibile progettare e realizzare un componente in pochissimo tempo.
- **Con elevato grado di personalizzazione del prodotto:** questa caratteristica rende l'AM particolarmente adatto per applicazioni biomedicali, dove la personalizzazione del prodotto è spesso necessaria per impianti e protesi. La modifica parziale dell'oggetto risulta semplice perché non viene variato il processo produttivo ma si agisce esclusivamente sui disegni CAD. In questo modo, è semplice personalizzare il prodotto per ogni cliente, avvicinandosi al concetto di "mass customization". Inoltre, la customizzazione non incide sulla produttività del sistema.
- **Riduzione del numero di componenti:** La possibilità di produrre parti di grande complessità permette di ridurre notevolmente il numero di componenti degli assemblati. Un esempio calzante è fornito dalle antenne RF dell'azienda Optisys nelle quali, grazie all'AM e opportune scelte progettuali, si è passati da 100 pezzi assemblati ad un singolo componente. In quel caso specifico, il nuovo design ha permesso una riduzione del peso di oltre il 95%, con tempi di consegna da 11 mesi a 2 mesi e una riduzione dei costi di produzione del 20-25% (Figura 3).

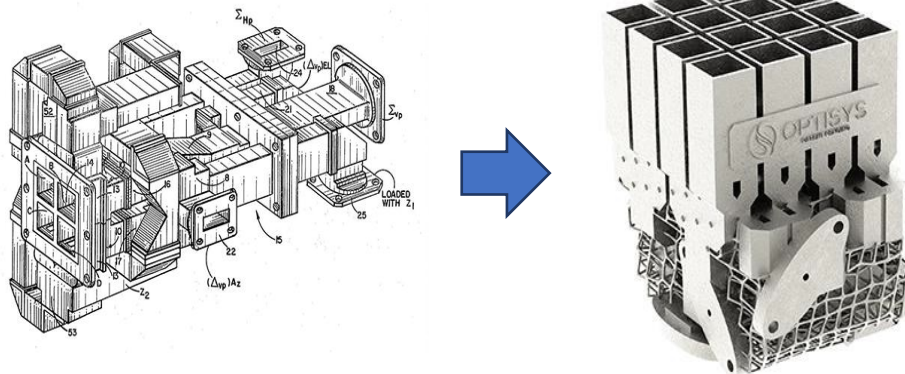


Figura 3: Riduzione dei numeri dei componenti grazie alla produzione additiva.

- **Realizzazione di forme illimitate:** la creazione di componenti avviene senza l'ausilio di stampi o sistemi di bloccaggio, andando a superare un grosso limite di molti processi in cui è necessario l'utilizzare di elementi ad-hoc che molto spesso risultano essere costosi specialmente se è necessario realizzare un singolo componente. Grazie all'aggiunta di materiale solo dove serve è possibile creare delle geometrie estremamente complesse apprezzate anche dai designer.
- **Flessibilità produttiva:** è possibile realizzare nello stesso "job" più componenti e/o due o più prodotti completamente differenti.
- **Set-up snello:** per passare dalla creazione di una parte ad un'altra non è necessario cambiare alcun utensile di lavoro (salvo alcuni casi) andando ad abbattere i tempi di set-up della macchina.
- **Limitato utilizzo degli operatori:** l'intervento da parte dell'operatore è minimo e riguarda le fasi precedenti e successive alla lavorazione, questo significa che durante la lavorazione può essere impegnato in altre mansioni.
- **Riduzione del numero di parti in un assemblato:** grazie alla possibilità di realizzare forme complesse è possibile ridurre il numero di componenti di un assemblato o realizzarlo insieme garantendo la stessa funzionalità.

I maggiori svantaggi che limitano la diffusione della produzione additiva sono:

- **Costi elevati:** queste tecnologie essendo di recente diffusione presentano dei costi piuttosto elevati che limitano innumerevoli applicazioni specialmente dove il prezzo è il fattore trainante per la commercializzazione;
- **Scarsa conoscenza delle tecnologie:** ad oggi è presente una limitata conoscenza delle tecnologie che riguardano la produzione additiva. Inoltre, la progettazione denominata *design of Additive Manufacturing (DoAM)* che riguardano gli aspetti

della progettazione dei componenti seguendo la logica dell'aggiunta di materiale è poco diffusa. Infatti, spesso si vogliono realizzare componenti progettati seguendo le logiche della produzione tradizionale attraverso quelle additive risultando nella maggior parte dei casi non conveniente a livello economico;

- **Produzione di massa non conveniente:** come descritto in Figura 2, attualmente, l'AM è conveniente solo quando la produzione è limitata ad un basso numero di componenti per lotto e in un contesto dove la produzione di massa è uno degli elementi cardini in molti settori, l'utilizzo di queste tecnologie è fortemente limitato.
- **Minore produttività:** la velocità di lavorazione è inferiore rispetto alle tecniche tradizionali;
- **Poca flessibilità sulla gestione del materiale:** considerando le differenti tecnologie che spesso vengono ideate per specifici materiali, le macchine di AM sono in grado di utilizzare una ristretta gamma di materiali.
- **Qualità superficiale bassa:** aggiungendo materiale con un'altezza di layer di dimensione finita la qualità superficiale è fortemente dipendente da questo parametro risultando inferiore a quella ottenibile con le lavorazioni "sottrattive". Se la finitura richiesta è particolarmente alta è necessaria quindi una successiva lavorazione;

## 1.2 Confronto tra l'AM e le tecnologie tradizionali

La produzione additiva, con il loro principio di aggiungere materiale solo dove serve viene spesso messa a confronto con la produzione sottrattiva. Nel presente capitolo le due tecnologie vengono paragonate per indirizzare il progettista a alla scelta migliore.

L'Additive Manufacturing permette la realizzazione di parti e prodotti finiti in maniera automatizzata e con elevata customizzazione. I tempi di stampa sono ad oggi ancora lunghi, quindi la tecnologia non è adatta ad elevati volumi di produzione e il costo dei prodotti, ad oggi, non può essere giustificato per la produzione di massa.

Il costo di produzione non è funzione della complessità del pezzo e questo permette una grande libertà di progettazione. Il grafico della Figura 4 mostra un andamento tipico del costo di un piccolo lotto di produzione per parti a complessità crescente. Parti con **bassa complessità geometrica** sono più economiche con metodi di **lavorazione tradizionale**, però, è possibile attraverso un processo di riprogettazione e ottimizzazione geometrica del componente, di renderla economica con i processi di AM. Con i **metodi sottrattivi**, un aumento della complessità del prodotto porta ad un notevole aumento dei costi di produzione (è richiesto un ciclo produttivo più lungo con operazioni a maggiore



complessità); quindi, al di sopra di un certo livello di complessità dei prodotti da realizzare, l'AM diventa la soluzione economicamente preferibile. Inoltre, alcune geometrie come reticoli interni (lattice), non sono realizzabili tramite tecnologie tradizionali e la produzione additiva è l'unica alternativa possibile.

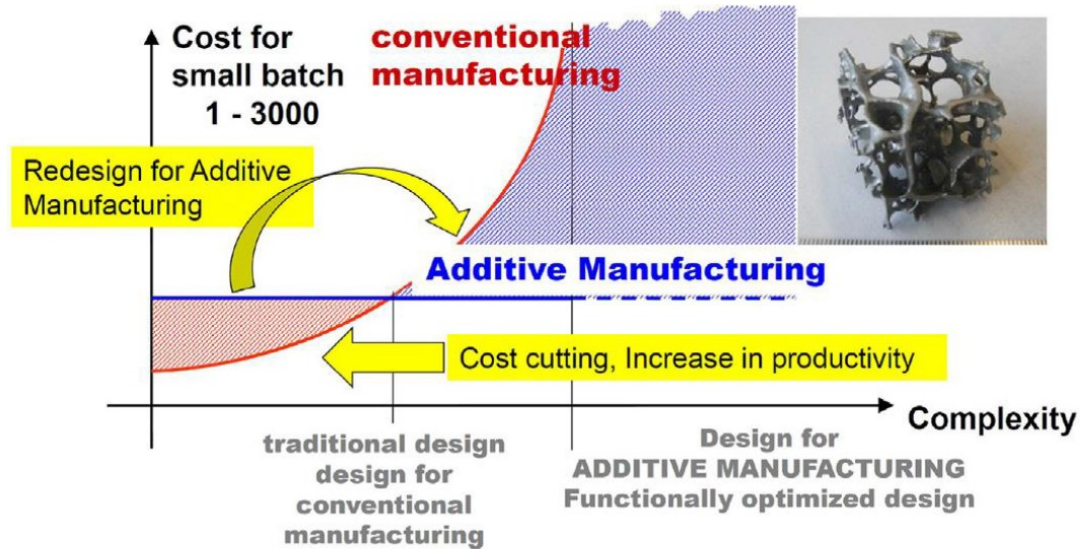


Figura 4: Costo di produzione al variare della complessità delle parti.

Confrontando l'AM con tecnologie tradizionali basate sull'utilizzo di macchine a controllo numerico (CNC) si può notare una similitudine nel processo di inizializzazione di creazione della parte che avvengono attraverso l'utilizzo di computer e modelli virtuali. Le differenze sostanziali, invece, osservati sono:

- **Materiali**

La stampa 3D è stata sviluppata intorno a materiali polimerici e cere e successivamente sono stati introdotti materiali compositi, ceramici e metallici. Riguardo questi ultimi, non sono ancora molte le leghe stampabili per AM per via delle particolari condizioni di processo e solidificazione. Il processo di AM può causare vuoti e anisotropia nel materiale. Dall'altro lato, le lavorazioni sottrattive sono adatte alle lavorazioni di qualsiasi materiale come: metalli, plastiche, compositi e materiali duri per la produzione di parti precise, omogenee e con proprietà buone e prevedibili.

- **Velocità**

Le macchine CNC hanno tipicamente una velocità di lavorazione molto maggiore rispetto a quelle di AM. Tuttavia, la stampa 3D è spesso l'unico processo adottabile per la



realizzazione di una parte, mentre i processi tradizionali sono tipicamente multifase e richiedono il trasporto e il riposizionamento della parte su diversi macchinari.

### ***Complessità***

Come detto precedentemente, maggiore è la complessità di una parte, maggiore è il vantaggio dell'impiego di tecnologie di manifattura additiva.

### ***Accuratezza***

L'accuratezza dei processi di stampa 3D, come per le lavorazioni tradizionali, dipende molto dal tipo di processo considerato. Maggiori dettagli sui diversi processi saranno forniti nei paragrafi successivi. Si può tuttavia considerare che, tipicamente, l'accuratezza raggiungibile impiegando metodi di produzione sottrattiva non sono ottenibili con sistemi di stampa 3D. Infatti, si realizzano dei componenti *near net shaping* attraverso l'AM per poi rilavorarli con tecnologie sottrattive.

### ***Programmazione***

La programmazione delle macchine CNC include la selezione degli utensili, delle velocità, della posizione e dell'angolo di avvicinamento ecc. Errori nella programmazione possono causare seri danni alla macchina e agli attrezzi utilizzati. La programmazione delle macchine di AM è meno complessa e non ci sono ripercussioni gravi in caso di programmazione errata.

## 1.3 Processo di Additive Manufacturing: workflow

Attualmente, esistono numerosi processi di stampa 3D che sfruttano principi tecnologici differenti (powder bed fusion, direct energy deposition, ecc.). In tutti i casi, il processo di produzione si compone delle seguenti fasi:

### ***1. Realizzazione del modello CAD***

Tutti i processi di AM partono da un modello CAD che descrive completamente la geometria del pezzo da realizzare. Per la creazione del modello può essere utilizzato un software di modellazione (es. NX, CATIA, Solid Edge etc.) o una strumentazione per il *Reverse Engineering* (laser, scanner etc).

### ***2. Creazione di un modello STL***

Dal modello CAD si elabora il modello STL per definire l'orientamento del pezzo, la direzione di crescita e i supporti necessari. I file STL servono per rappresentare il modello

CAD esclusivamente per la sua geometria; rimuovono tutti i dati relativi alla modellazione e approssimano le superfici con una serie di triangoli (mesh).

### ***3. Slicing del modello***

L'oggetto viene idealmente diviso in strati sovrapposti che poi saranno stampati in successione dalla macchina. Vengono definiti molteplici parametri necessari ad ottimizzare la parte in funzione delle specifiche richieste dal progettista.

### ***4. Setup della macchina***

La macchina deve essere preparata per il processo di stampa. Questa fase può comprendere operazioni come il caricamento del materiale e la sostituzione di estrusori e piatti di stampa usurati.

### ***5. Processo di stampa***

Il processo di stampa è tipicamente svolto in maniera totalmente automatizzata e può essere effettuato senza necessità di supervisione. I tempi di stampa vanno da qualche minuto a diverse ore.

### ***6. Ulteriori operazioni***

Alla fine del processo di stampa, il pezzo viene estratto dalla macchina, sono rimossi i supporti (qualora presenti) e vengono effettuati ulteriori processi volti a migliorare le proprietà meccaniche ed estetiche della parte stampata. Tra questi, potrebbero essere necessari processi di premeditazione e verniciatura o lavorazioni di alcune superfici alle macchine utensili per ottenere, ad esempio, tolleranze più precise o per creare fori filettati.

## 2 LE DIFFERENTI TECNOLOGIE DELL'ADDITIVE MANUFACTURING

Negli ultimi 40 anni c'è stato un forte sviluppo delle tecnologie di additive manufacturing. Il mercato ha visto nascere numerose aziende e gruppi di ricerca che hanno proposto delle soluzioni progettuali per i sistemi di stampa 3D. La Figura 5 mostra alcune tecnologie sviluppate nel corso degli anni.

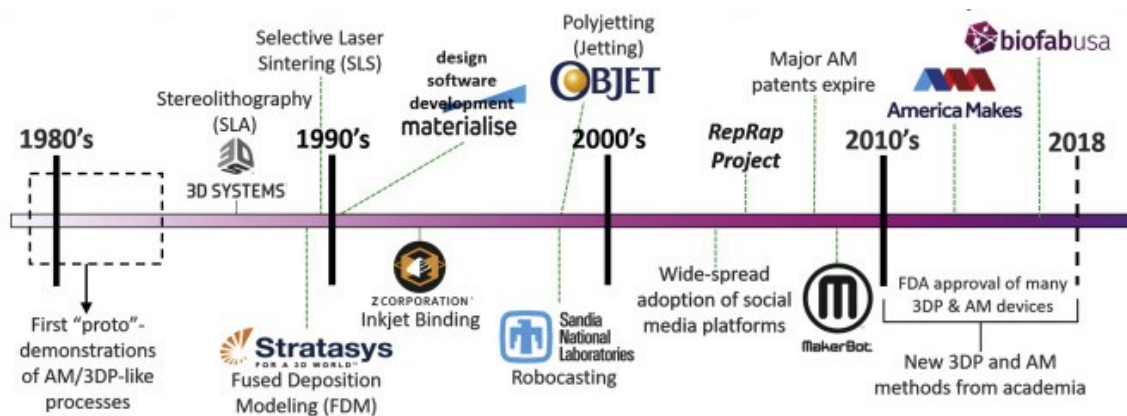


Figura 5: Linea temporale della nascita delle differenti tecnologie dell'AM.

Al fine di garantire uniformità nella nomenclatura, queste tecnologie sono state raggruppate in 7 macrocategorie dalla normativa ISO/ASTM 52900 [4]:

- 1 Fotopolimerizzazione (Vat photopolymerization)**
- 2 Estrusione di materiale (material extrusion)**
- 3 Getto di materiale (material jetting)**
- 4 Getto di legante (binder jetting)**
- 5 Laminazione di fogli (sheet lamination)**
- 6 Fusione a letto di polvere (powder bed fusion)**
- 7 Deposizione diretta (directed energy deposition)**

Nei paragrafi successivi sono descritti i principi di funzionamento di tali sistemi.

### 2.1 Stereolitografia (vat photopolymerization)

Il processo di fotopolimerizzazione si basa sull'utilizzo di una resina liquida in grado di polimerizzare sotto l'effetto di un raggio laser a scansione o un'immagine proiettata ad altra risoluzione (fotoresina). I fotopolimeri sono stati sviluppati alla fine degli anni '60 e sono stati inizialmente utilizzati per la realizzazione di rivestimenti. Il materiale di

partenza è costituito da monomeri o oligomeri, additivi e fotoiniziatori. Questi ultimi sono delle molecole che, se esposte a radiazioni, creano delle specie reattive (radicali liberi), in grado di avviare una reazione di polimerizzazione. Quindi, a seguito dell'esposizione della resina ad un fascio di radiazione, si formano lunghe catene di polimeri e successivamente avviene la reticolazione, ovvero la formazione di legami covalenti tra le diverse molecole polimeriche. Il materiale, in questo modo, solidifica. La Figura 6 mostra uno schema semplificato della reazione di polimerizzazione di una resina fotosensibile.

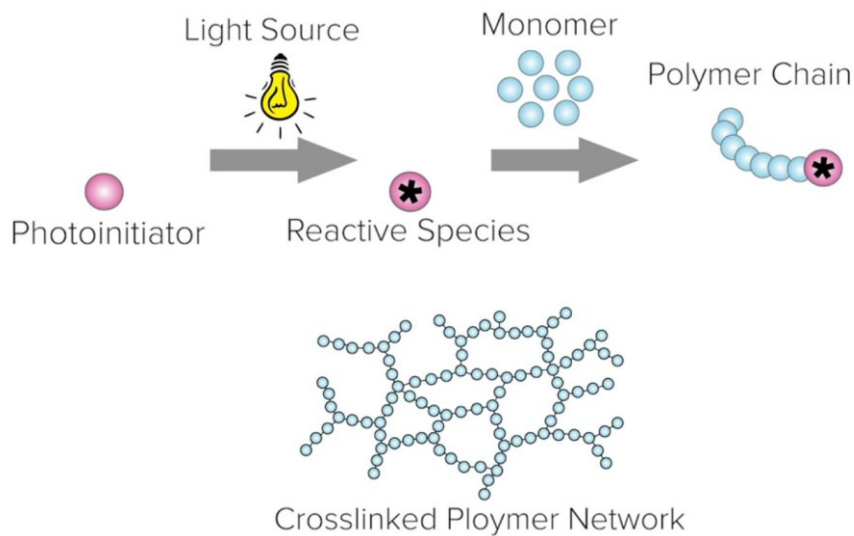


Figura 6: Schema semplificato della polimerizzazione di una resina fotosensibile

Negli anni '80, Chuck Hull ingegnere fondatore della 3D Systems, nel corso di alcune sperimentazioni, è riuscito ad ottenere dei solidi polimerizzando strato su strato una resina, creando quindi il processo noto come stereolitografia (SLA). Ad oggi, un tipico sistema di fotopolimerizzazione verticale comprende un serbatoio di resina, una piattaforma mobile di costruzione e una sorgente di luce, solitamente un diodo laser ultravioletto (UV). Il laser è fissato e proietta il raggio su una coppia di specchi girevoli ortogonali fissati a dei galvanometri. Il raggio UV così è scansionato rapidamente attraverso il bagno di resina per coprire la sezione trasversale del pezzo. Dopo la scansione di ogni strato, la piattaforma mobile è spostata verso il basso. L'oggetto 3D è ottenuto come sovrapposizione di strati di resina polimerizzata. La **Errore. L'origine r iferimento non è stata trovata.** rappresenta uno schema semplificato del funzionamento di una macchina per stereolitografia.

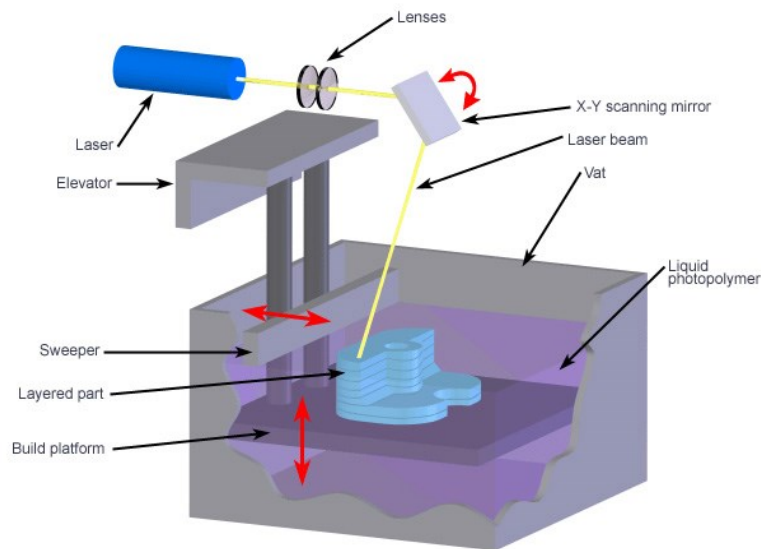


Figura 7: Schema semplificato del funzionamento di una macchina per stereolitografia.

Per migliorare la produttività e quindi aumentare la velocità di creazione della parte ultimamente il raggio laser è stato sostituito da uno *schermo LCD (MSLA)* o un *proiettore (DLP-SLA)* dove viene proiettata lo strato da polimerizzare. Questo sistema permette di far solidificare il layer contemporaneamente aumentando così la produttività del sistema.

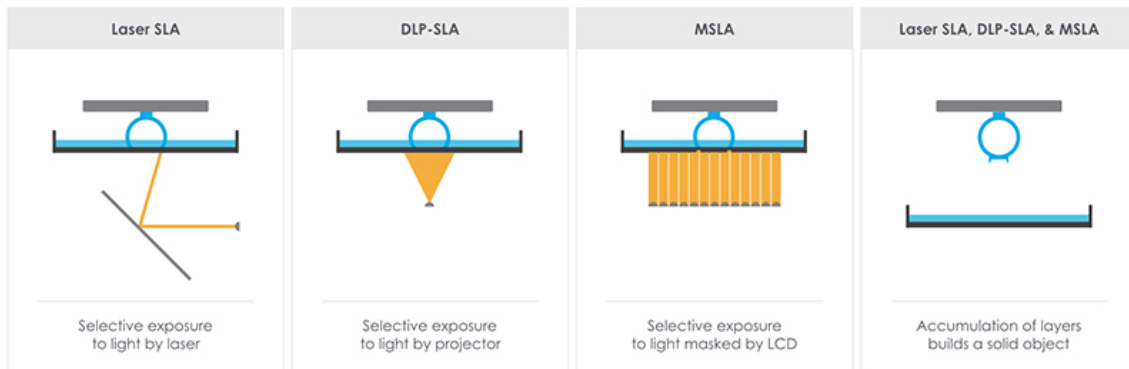


Figura 8: Confronto tra SLA, DLP-SLA e MSLA.

Attualmente, se pur in fase embrionale, è in fase di sviluppo una tecnologia di stampa 3D chiamata **Xolografia** in cui la parte viene creata attraverso due o più laser che grazie all'interazione riescono a solidificare istantaneamente la parte senza ricorrere alla creazione *layer-by-layer*[5].

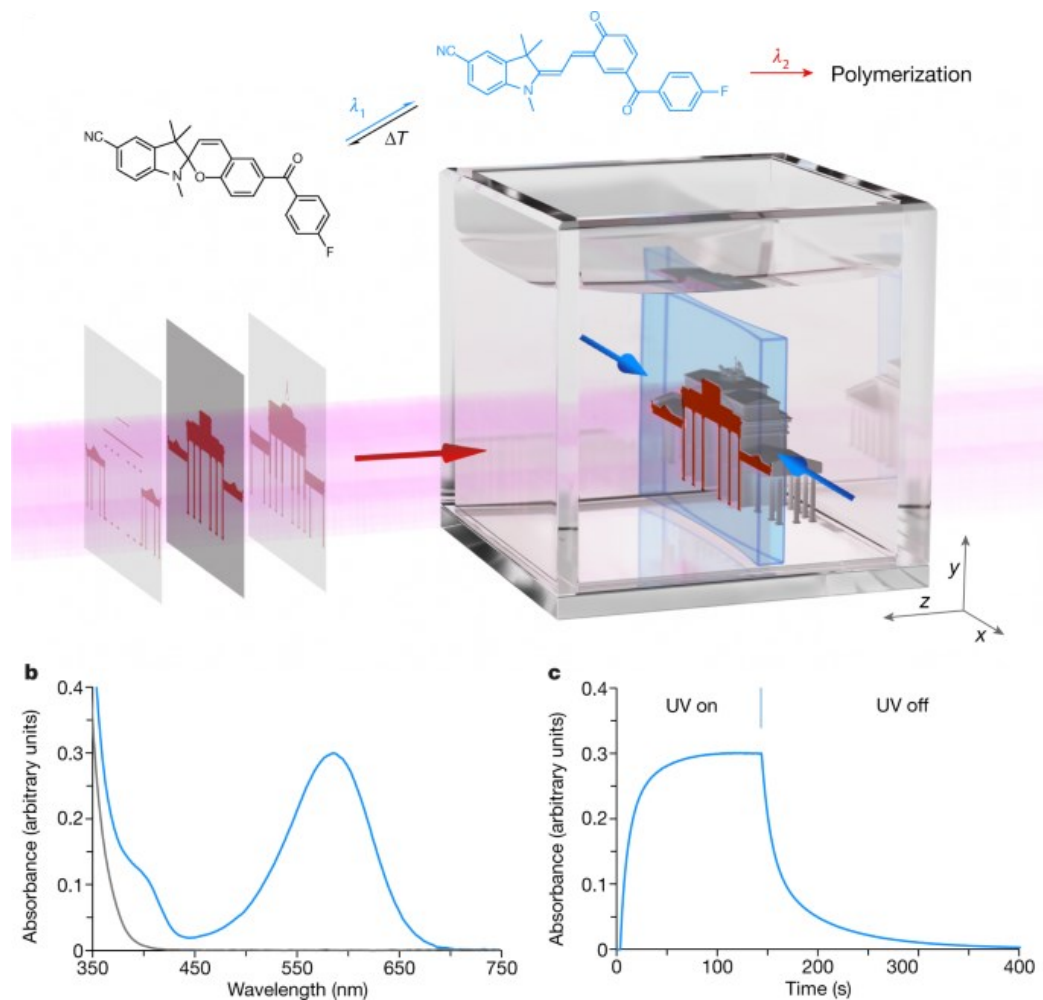


Figura 9: Tecnologia di Xolografia.

Dopo il processo di stampa, le parti ottenute per SLA devono essere ulteriormente polimerizzate in modo da raggiungere le loro proprietà meccaniche ottimali. Una lunga esposizione alla luce ambientale può causare l'infragilimento delle resine stampate per SLA. Questo problema può essere risolto sottoponendo le parti stampate a dei trattamenti superficiali, ad esempio applicando uno strato che assorbe i raggi UV.

Le proprietà del materiale sono regolate dalla chimica dei monomeri della resina e dalla reticolazione della rete polimerica. Per questo motivo, è possibile ingegnerizzare la chimica della resina in modo da ottenere un'ampia varietà di materiali e proprietà meccaniche. È possibile anche rinforzare la resina, ad esempio con fibre e particelle, in modo da poter stampare dei materiali compositi. Le parti ottenute per SLA sono ortotrope, possono avere una buona precisione e una buona estetica. Possono avere dimensioni variabili: si può passare da metri (come nel caso della stampante Massivit3D) a parti di pochi mm con dettagli di dimensioni inferiori al micrometro (per le stampanti di Nanoscribe).

## 2.2 Estrusione di materiale

Nel processo di estrusione di materiale, la parte viene realizzata depositando strato su strato un materiale *rammollito* ed estruso attraverso un ugello. L'ugello si muove seguendo una traiettoria definita dal linguaggio macchina chiamato *G.code* così da seguire, la sezione (*slice*) del pezzo da realizzare. Il movimento relativo in verticale tra l'ugello e il piano di stampa permette la creazione dei diversi strati e la realizzazione del componente. Lo stato del materiale da stampare è solitamente controllato con una variazione di temperatura generalmente al di sotto della  $T_g$  del materiale ma esistono anche altri approcci per la solidificazione del materiale come, ad esempio, l'utilizzo di cambiamenti chimici.

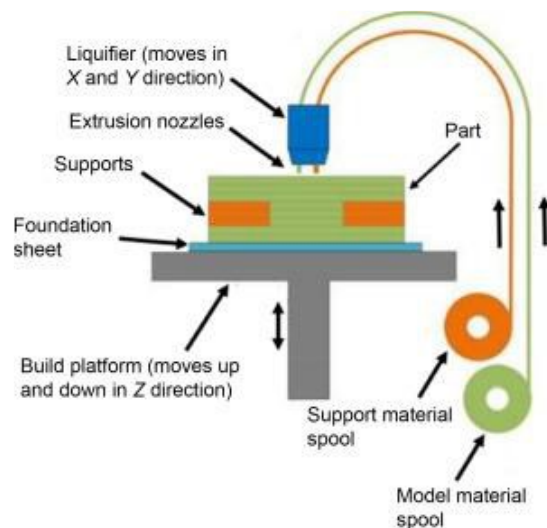


Figura 10: Processo di stampa per estrusione di materiale.

Ci sono alcune caratteristiche comuni a tutti i sistemi di estrusione di materiale:

- **Caricamento del materiale:** la maggior parte dei materiali utilizzati in questo processo sono sotto forma di filamenti continui, pellet e polveri e devono essere caricati nella macchina prima del processo di stampa;
- **Rammollimento del materiale:** il materiale viene rammollito in modo da permetterne il flusso attraverso l'ugello della macchina;
- **Estrusione:** l'ugello determina la forma e la dimensione del materiale estruso. Ugelli di dimensioni maggiori permetteranno una fase di stampa più rapida ma con minore precisione del pezzo;
- **Strutture di supporto:** sono delle strutture che possono essere rimosse durante la fase di post-elaborazione e sono necessarie per sostenere la parte in costruzione. Tipicamente, le macchine di AM sono in grado di estrarre due

materiali differenti, uno per la parte e uno per il materiale di supporto, in modo da permettere una più facile separazione o dissoluzione del materiale non necessario.

L'estrusione è compatibile con un'ampia varietà di materie termoplastiche che vanno da miscele di materie prime (es. PLA e ABS), a materiali tecnici ad alte prestazioni (es. PC, ULTEM e PPSF). Queste possono essere rigide o flessibili; le prime sono quelle maggiormente utilizzate mentre quelle flessibili (elastomeriche) consentono la produzione di componenti come guarnizioni e tappi.

Tale metodologia di stampa 3D sta diventando sempre più un metodo economico per la realizzazione di parti metalliche. Per questi materiali, il processo varia rispetto ai materiali plastici; infatti, devono essere aggiunte diverse fasi di post-elaborazione. Maggiori dettagli riguardanti l'estrusione di materiali metallici saranno forniti nei capitoli successivi.

I sistemi possono essere configurati per lo stampaggio di parti con dettagli elevati, con spessore dello strato anche minore di 0,1 mm, o dettagli grossolani, con spessori degli strati che si avvicinano ai 10 mm. Si può arrivare alla realizzazione di componenti con ingombri di 6x2,4x2 m utilizzando materiali termoplastici come ABS, PPS, PC, PLA e PEL [6].

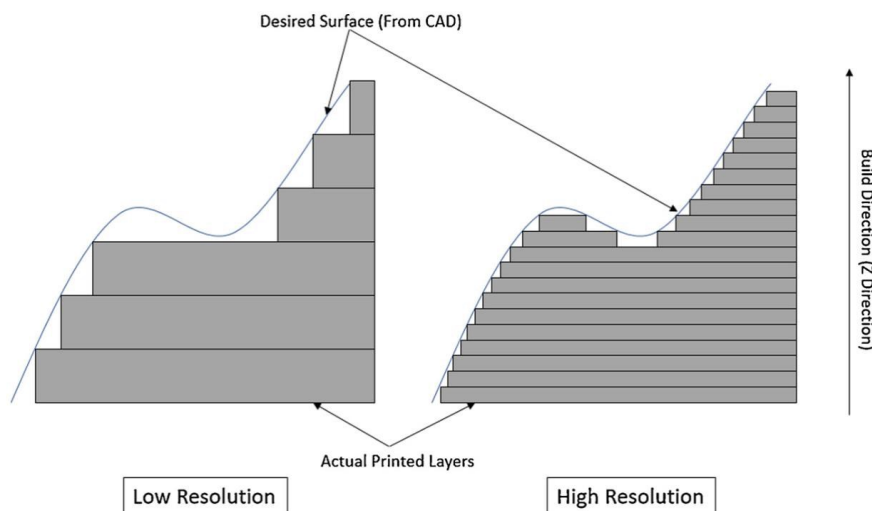


Figura 11: rappresentazione di un processo di stampa a bassa risoluzione e uno ad alta risoluzione.

## 2.3 Laminazione di fogli

Comunemente conosciuta come **LOM (Laminated Object Manufacturing)**, la laminazione di fogli è un processo mediante il quale strati consecutivi di materiale in



fogli vengono uniti e tagliati per formare un componente. È stata una delle prime tecniche di AM ad essere commercializzata e inizialmente prevedeva la sovrapposizione di strati di carta, ognuno rappresentante uno strato del modello virtuale, successivamente tagliati per mezzo di un laser. Successivamente sono stati sviluppati diversi sistemi di laminazione in fogli che si differenziano per il tipo di materiale lavorato e le strategie di taglio e unione degli strati.

Il workflow del processo di stampa con incollaggio è il seguente:

- 1 **Inserimento dei fogli** di materiale all'interno di un'area di costruzione.
- 2 **Deposito di un agente adesivo sulla superficie dei fogli.**
- 3 **Applicazione della pressione** per migliorare l'adesione degli strati.
- 4 **Taglio del pezzo**
- 5 **Fase di colorazione** (non sempre presente).

Nella Figura 12 è mostrato uno schema del processo di laminazione di fogli.

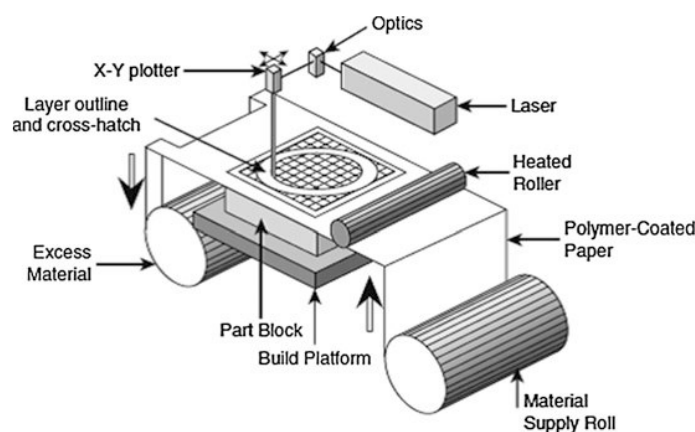


Figura 12: Schema del processo di laminazione di fogli.

L'adesione tra gli strati di materiale può essere garantita con diversi metodi, che costituiscono una modalità di categorizzazione delle tecnologie. La forza di adesione risulta un importante parametro da considerare nella progettazione e nelle applicazioni delle parti. Oltre all'adesione con incollaggio ci sono il legame termico, il bloccaggio e la saldatura ad ultrasuoni. Vista la rilevanza tecnologica di quest'ultima tecnica, è fornita di seguito una breve descrizione del processo.

### 2.3.1 Ultrasonic consolidation (UC) o Ultrasonic Additive Manufacturing (UAM)

**L'ultrasonic consolidation (UC)** è una tecnica ibrida di laminazione di fogli che combina la saldatura ad ultrasuoni con le lavorazioni alle macchine utensili. Per il processo è

utilizzato un *sonotrode*, uno strumento in grado di creare vibrazioni ultrasoniche e di applicare questa energia generata a dei gas, liquidi o, in questo caso, a dei solidi. Nello specifico, vengono utilizzate delle lamine in materiale metallico.

Inizialmente, una piastra di base viene fissata in posizione sull'incudine della macchina. La lamina di metallo, sotto l'azione del *sonotrode*, che applica una pressione tramite forza normale e oscillazioni, viene fissata alla piastra di base. Il processo viene ripetuto, sovrapponendo varie lamine e consolidandole con gli ultrasuoni. Il materiale in eccesso viene rimosso tramite una fresa a controllo numerico computerizzato in modo da ottenere la forma desiderata. Il ciclo di deposizione e rifilatura è ripetuto fino ad ottenere un'altezza compresa tra i 3 mm e i 6 mm. A questo punto, una fresa di finitura più piccola è utilizzata per garantire la tolleranza e la finitura superficiale di progetto. Questo ciclo è ripetuto fino all'ottenimento dell'oggetto finito.



Figura 13: Esempio di lavorazione per Ultrasonic Additive Manufacturing.

Le tecnologie di laminazione di fogli, basandosi sulla sovrapposizione di più strati di lamine, sono caratterizzate da anisotropia. Se la progettazione è adeguata, parti realizzate per LOM con materiali compositi o metallici sono adatti anche per applicazioni strutturali. Per quanto riguarda i materiali compositi, le macchine LOM utilizzano fogli di fibre avanzate come materia prima. Questi possono essere tessuti, non tessuti o unidirezionali e possono avere matrici termoindurenti e termoplastiche. L'applicazione delle laminazioni in fogli per materiale compositi risulta di interesse perché permette di utilizzare i preimpregnati comunemente impiegati per la produzione tradizionale di compositi in laminato.

## 2.4 Getto di materiale (Material Jetting)

La tecnologia **Material Jetting** è una tecnica di stampa 3D nella quale, partendo da un file STL, l'oggetto viene ottenuto depositando gocce di materiale con controllo spaziale. La macchina per la produzione con getto di materiale sfrutta una testa a getto di inchiostro che rilascia piccole gocce di materiale sulla piattaforma di stampa. Nello specifico, il materiale all'interno della testina viene depositato grazie ad una variazione di volume generata da un piezoelettrico montato sulla testina. Un impulso elettrico deforma una piastrina piezoelettrica che impone un aumento di volume  $\Delta V$  che è uguale al quantitativo di materiale da depositare in superficie ( $\Delta V = A \cdot \Delta h$ ).

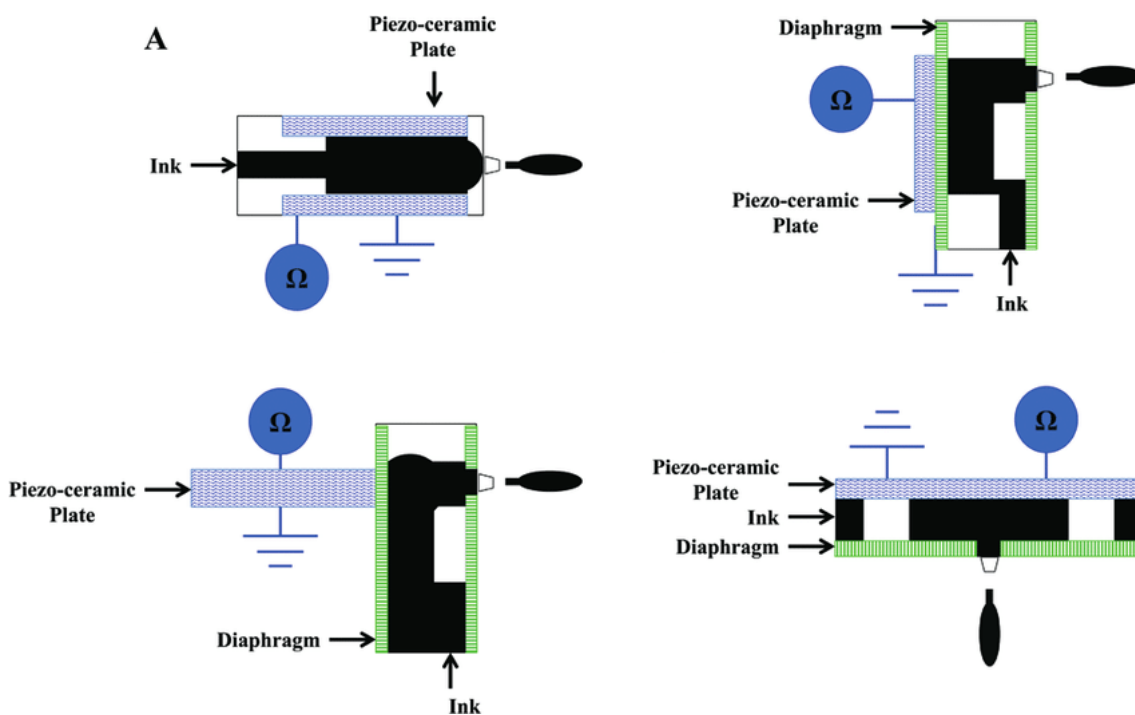


Figura 14: Sistema di funzionamento del Material Jetting [7].

Il funzionamento di base è simile a quello delle stampanti 2d a getto di inchiostro; in questo caso però si ottiene un oggetto tridimensionale come sovrapposizione di "immagini" (strati). Con il material jetting è possibile stampare diversi materiali, anche sullo stesso oggetto, come ad esempio resine fotosensibili, ceramiche e metalli. I fotopolimeri possono essere pigmentati per variarne il colore. Il materiale di ogni "pixel" 3D, o "voxel", può essere ottenuto come combinazione di diversi inchiostri che vengono mescolati per ottenere localmente diversi colori e/o diverse rigidità del materiale. Si possono così ottenere delle parti multicolore e multimateriale. Inoltre, è possibile aggiungere ai diversi materiali delle particelle ceramiche o metalliche su nanoscala in modo da modificare le proprietà del prodotto finito. Possono anche essere realizzate

delle parti con elettronica incorporata, come cavi ed antenne. Il principio di funzionamento è quello di utilizzare la resina come vettore per poi eliminarla ed avere il materiale richiesto attraverso step successivi principalmente ad alte temperature. Il principale svantaggio di questa tecnologia è l'estrema difficoltà di avere lo 0% di porosità perché quando viene eliminata la resina il volume precedentemente occupato dalla stessa è di difficile ricoprimento.

Nella preparazione del processo di stampa vanno definite le istruzioni di stampa per ogni strato comprendenti le informazioni del progetto CAD insieme alle specifiche di composizione del materiale, del colore e delle altre variabili. Si possono produrre parti con dettagli di dimensioni fino a circa 0,1 mm, ma anche parti di grandi dimensioni (sulla scala del metro).

La Figura 15 mostra alcuni esempi di parti realizzati con sistemi di Material Jetting [8].



Figura 15: Esempi di parti realizzate per Material Jetting.

## 2.5 Fusione a letto di polvere (Power Bed Fusion)

**I processi di fusione a letto di polvere (o Powder Bed Fusion PBF)** permettono la costruzione di oggetti tridimensionalmente fondendo selettivamente strati di polvere in successione. Il processo inizia con la distribuzione di un sottile strato di polvere sull'area di stampa. Le sezioni trasversali sono quindi fuse selettivamente un layer alla volta tramite una fonte di energia termica. Dopo la fusione e solidificazione di uno strato, il sistema di distribuzione stende un nuovo strato di polvere. Il corpo 3D è realizzato come sovrapposizione di strati di materiale fuso e solidificato.

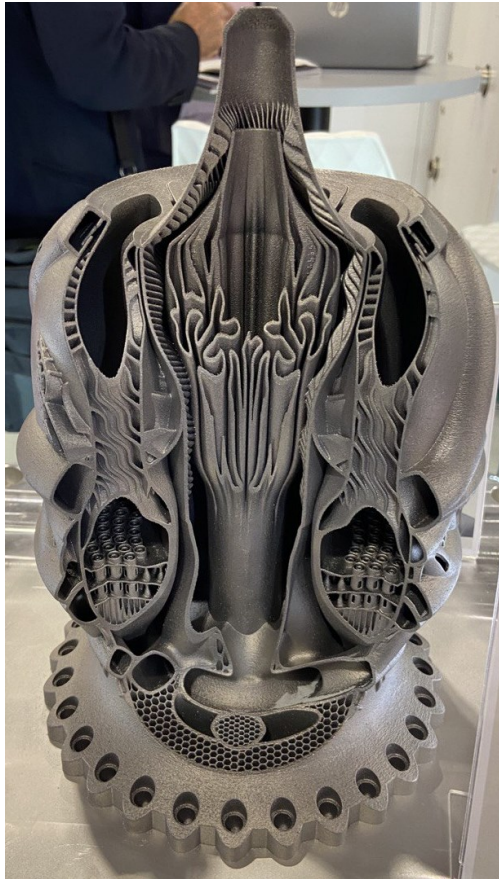


Figura 16: Parte stampa in L-PBF.

Tutti i processi di PBF condividono alcuni elementi di base: una fonte di energia termica necessaria per portare a fusione la polvere (laser, fasci di elettroni o lampade a infrarossi intensi), un meccanismo per la distribuzione su strati della polvere (*recoater*), una zona di stampa e una zona di stoccaggio della polvere.

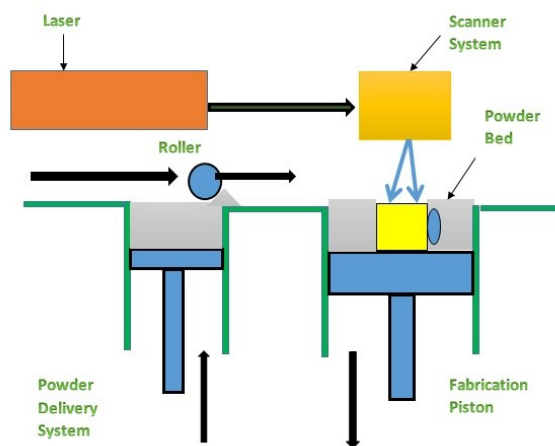


Figura 17: Schema del processo di fusione a letto di polvere.

I laser sono la fonte di energia maggiormente utilizzata per i processi di fusione a letto di polvere. Nel caso in cui si stampino dei materiali polimerici, la tecnologia prende il nome di sinterizzazione selettiva a laser (SLS). Questa prevede la creazione di una camera di costruzione dell'oggetto che può essere riscaldata ad una temperatura superiore alla temperatura di transizione vetrosa del polimero. Questo permette di ridurre al minimo le forze e le variazioni di temperatura incontrate durante il processo di stampa, e di conseguenza di ottenere parti con bassi stress residui e ridotta tendenza a deformarsi. Inoltre, la polvere intorno alla parte in fase di realizzazione è parzialmente solidificata (caked powder) e fornisce supporto alla parte stessa, senza necessità di costruire strutture di supporto. L'assenza dei supporti semplifica notevolmente la post-elaborazione e consente un denso impacchettamento dei componenti all'interno del volume di produzione. La polvere agglomerata intorno al pezzo può essere rimossa tramite getti di aria.

In questo processo sono preferiti materiali termoplastici semicristallini, i quali hanno una temperatura di fusione ben definita e una maggiore riciclabilità della polvere non solidificata rispetto ai termoplastici amorfi. Tra i materiali più comunemente utilizzati nel SLS ci sono il Nylon (PA12, PA11) e il PEEK. Per migliorare le proprietà meccaniche dei componenti, alla polvere può essere aggiunta una frazione di fibre corte (es. fibre di carbonio e vetro). Le dimensioni dei pezzi stampati variano da pochi mm, con dettagli stampabili anche di 0,5 mm, fino a valori massimi di 0,5-1 m<sup>3</sup>.



*Figura 18: Esempio di componenti realizzati per sinterizzazione a letto di polvere utilizzando un materiale polimerico.*

Nel caso di materiali metallici sono necessarie delle strutture di rinforzo per favorire la dissipazione del calore dalla parte e contrastare le sollecitazioni termiche. Inoltre, per

ridurre lo stress residuo e influenzare la microstruttura e le proprietà delle parti, si può introdurre un sistema di riscaldamento del letto. Ultimamente, le macchine L-PBF hanno tipicamente più laser, ciascuno controllato in modo indipendente con un meccanismo di scansione a specchio al fine di aumentare la produttività.

Maggiori dettagli relativi ai materiali e alla tecnologia di fusione a letto di polvere dei metalli sono forniti nei capitoli successivi.

## 2.6 Deposizione diretta (Direct Energy Deposition)

**Il processo di deposizione diretta (Directed Energy Deposition, DED)** permette la creazione di oggetti tridimensionali tramite la fusione di un materiale, solitamente in forma di polvere o di filamenti, mentre viene depositato. Questa tecnica utilizza un flusso di polvere o di filamenti e una fonte ad alta intensità energetica, come ad esempio un laser, un arco elettrico o un fascio di elettroni. La testa di deposizione è montata su un braccio a più assi; il pezzo finito è ottenuto come sovrapposizione di strati di materiale fuso e solidificato seguendo delle traiettorie definite da un modello CAD.

I processi di deposizione diretta possono essere classificati in base alla fonte di energia utilizzata e al tipo di materiali in ingresso [9].

La Figura 19 mostra queste classificazioni.

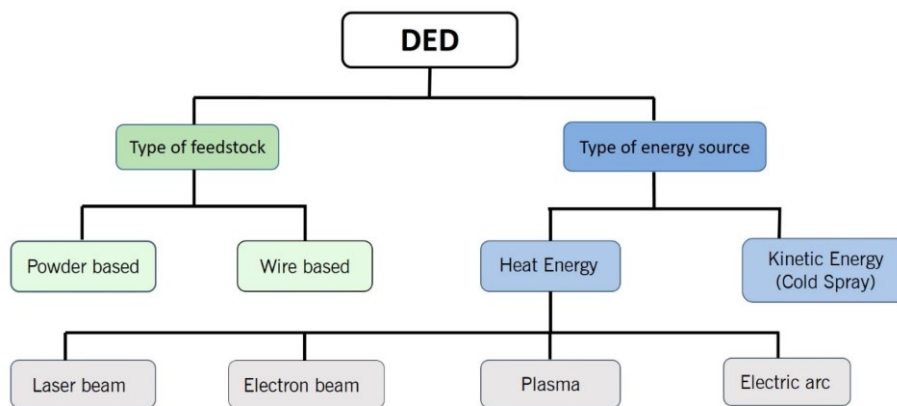


Figura 19: Classificazioni delle tecnologie di deposizione diretta.

Anche se la DED può essere utilizzata per lo stampaggio di materiali polimerici, ceramici e compositi, il suo uso principale è associato allo stampaggio di polveri metalliche. Queste possono essere utilizzate per la produzione, la riparazione e la deposizione di metallo per la creazione di rivestimenti.



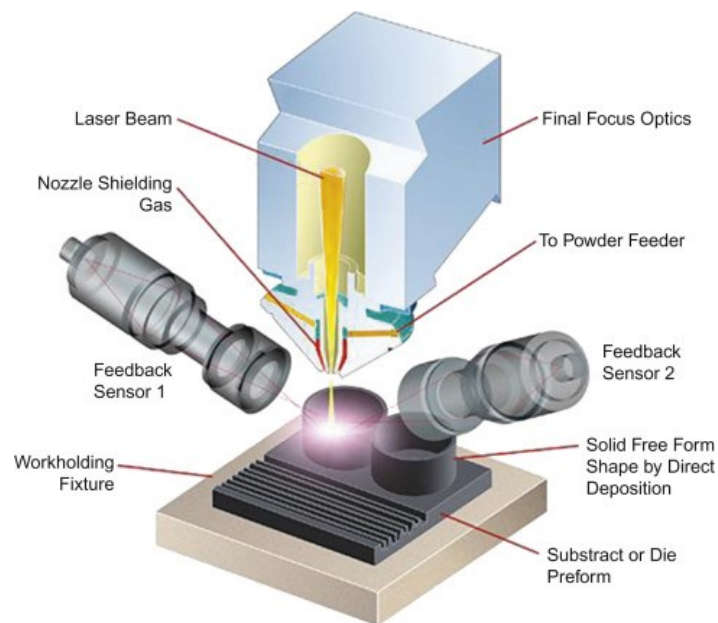


Figura 20: Processo di deposizione diretta di polvere con dei laser come fonte di energia.

Nel caso di utilizzo di un laser come fonte di energia, questo viene concentrato su un punto della piattaforma di costruzione e allo stesso tempo la polvere metallica è iniettata nel percorso focale del laser. L'energia fornita dal laser è sufficiente per formare un bagno di fusione; la polvere e il flusso di gas circostanti sono coordinati per catturare la maggior quantità possibile di polvere che scorre nel bagno di fusione. Il metallo fuso ha una forte reattività con l'ossigeno, quindi sono necessari dei gas inerti per la protezione della pozza di metallo fuso. Questi oltre al ruolo di protezione dall'ambiente esterno, aiutano nell'indirizzare il getto di polvere, riducendone la dispersione.

Un'altra tipologia di lavorazione per deposizione diretta prevede l'utilizzo di fili metallici come materiale di partenza e fasci di elettroni come fonte di energia. Questo sistema è caratterizzato da una velocità di costruzione maggiore rispetto alla DED con alimentazione in polvere. Inoltre, i fili metallici hanno un costo spesso inferiore a quello della polvere e una maggiore facilità di gestione. L'utilizzo del fascio di elettroni necessita solitamente della creazione di vuoto. Sistemi di questo tipo sono attualmente utilizzati per la produzione di serbatoi di carburante in metallo per aeromobili.

La **Directed Energy Deposition** permette la realizzazione di componenti con grandi dimensioni ma basse finiture superficiali. È quindi utilizzata per la produzione di parti Near Net Shape, che richiedono successive lavorazioni (ad esempio alle macchine utensili) per ottenere le finiture e le tolleranze desiderate.



## 2.7 Getto di legante (Binder Jetting)

L'ultimo sistema di additive manufacturing presentato in questo capitolo è il **getto di legante o binder jetting**. È stato sviluppato nei primi anni '90 al Massachusetts Institute of Technology (MIT) e il suo nome originale era Stampaggio Tridimensionale (Three-Dimensional Printing, 3DP). Si basa sulla deposizione a getto di inchiostro di un legante liquido su di un letto di polvere per definire sezioni in successione di un oggetto da stampare. È una tecnologia che unisce i principi di base del Powder Bed Fusion (nel quale però il letto di polvere deposto viene fuso da una fonte di energia) e il Material Jetting. La Figura 21 mostra uno schema di una macchina a getto di legante. In particolare, sono rappresentati:

- a) La testina di stampa che emette gocce di legante liquido. È collegata ad un serbatoio di materiale ed è movimentata tramite un meccanismo planare. Può contenere diversi ugelli;
- b) Il sistema di distribuzione della polvere, simile a quello del PBF
- c) Polvere non utilizzata. È posizionata su di una piastra mobile che si muove verso l'alto per fornire sempre nuova polvere al sistema;
- d) Parte in costruzione
- e) Polvere di materiale non impregnata con il legante (caking). La polvere intorno al pezzo e l'assenza di gradienti termici (non si porta il materiale in polvere a fusione) permettono, in alcuni casi, di poter effettuare il processo di stampa senza l'utilizzo di strutture di supporto;
- f) Piastra di stampa; si muove verso il basso per permettere l'applicazione del legante su sezioni successive del pezzo in costruzione

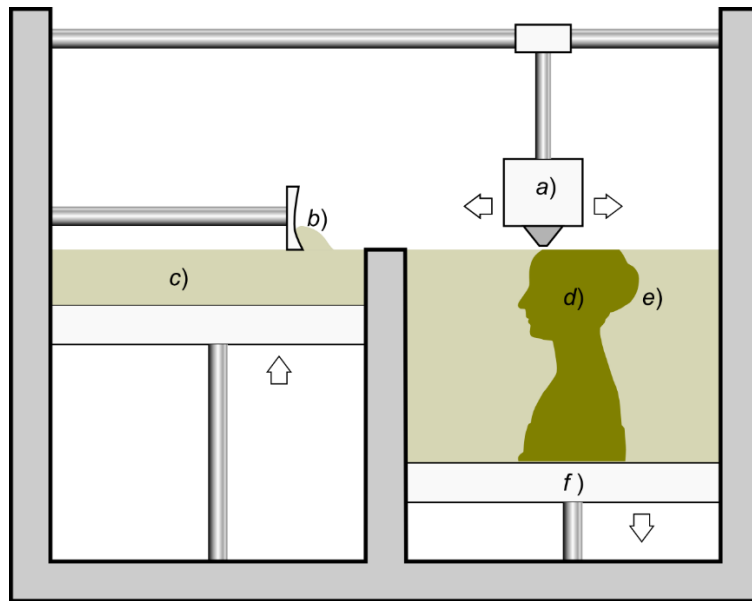


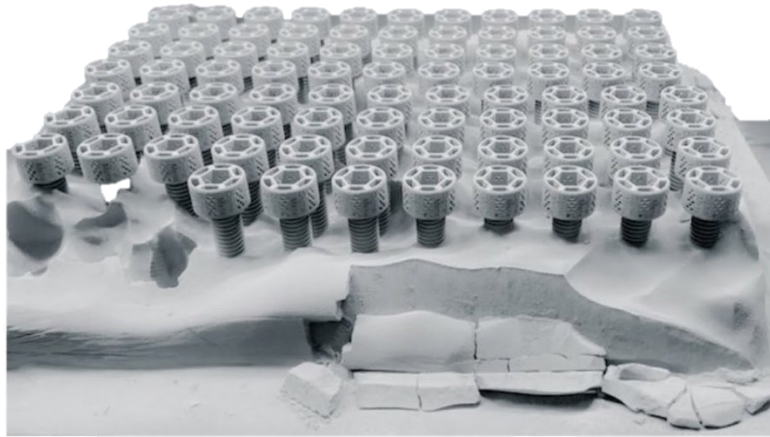
Figura 21: Schema di una macchina a getto di legante.

Questa tecnologia permette di realizzare componenti in diversi materiali (polimerici, ceramici e metallici); inoltre, alcune macchine di Binder Jetting contengono degli estrusori di inchiostro che permettono la fabbricazione di parti con diverse colorazioni.

Per la produzione di materiali polimerici si utilizzano polveri di resine termoplastiche e resine liquide fotopolimerizzanti come leganti. La resina liquida si deposita sulla polvere e occupa le cavità tra le diverse particelle. Una fonte di luce viene passata sulla polvere in modo da polimerizzare la resina termoindurente. A causa del ritiro volumetrico della resina durante la solidificazione possono formarsi delle microporosità nella parte, con una conseguente riduzione delle sue proprietà meccaniche. Sono necessarie delle operazioni di post-processing per eliminare i supporti (se presenti), eliminare il caking tramite operazioni di sabbiatura, burattatura o utilizzando dei getti di aria compressa e trattamenti termici in forno. Questi ultimi sono di particolare utilità nel caso in cui vengano stampate delle resine igroscopiche che tendono ad assorbire umidità. La permanenza nei forni elimina l'umidità presente nei prodotti finiti, aumentandone le proprietà meccaniche [10].

Per quanto riguarda i metalli, il Binder Jetting ha delle velocità di costruzione molto più alte rispetto ai metodi di Powder Bed Fusion con laser (L-PBF) e la possibilità di produrre più parti per job. La polvere metallica non è fusa durante il processo ma assume rigidità grazie all'utilizzo di un legante liquido. L'output della fase di stampa è una parte che ha bisogno di ulteriori lavorazioni per raggiungere le caratteristiche ottimali. Dopo la fase di stampa c'è una fase di de-binding che rimuove la maggior parte del legante. Infine avviene la fase di sinterizzazione che crea il componente finito. Durante la

sinterizzazione, è possibile aggiungere una fase intermedia di infiltrazione opzionale di un secondo materiale metallico utile per ridurre il quantitativo di vuoti. Come per gli altri processi di stampa di materiali metallici, questa lavorazione sarà trattata in maniera più dettagliata nei capitoli successivi.



*Figura 22: Viti realizzate tramite Binder Jetting.*

### 3 POWDER BED FUSION

Questo capitolo tratta nello specifico due categorie di processi di PBF utilizzati per lo stampaggio di materiali metallici. Il primo è il *Laser Powder Bed Fusion (L-PBF)*, che utilizza l'energia di un raggio laser per portare a rapida fusione la polvere depositata sui diversi strati. Il secondo è l'*Electron Beam Melting – Powder Bed Fusion (EBM-PBF)*, che si differenzia dal primo principalmente per l'utilizzo di un fascio di elettroni come fonte di energia termica al posto del laser.

#### 3.2 Laser Powder Bed Fusion

Per lo stampaggio dei metalli si utilizzano dei laser a fibra ottica o dei laser Nd:YAG. I primi utilizzano delle fibre ottiche drogate con terre rare (es. Erblio, Neodimio, Olmio ecc.) e lavorano ad una lunghezza d'onda di circa  $1,08 \mu\text{m}$ . I secondi sfruttano un cristallo di granato di ittrio e alluminio (YAG) come mezzo laser attivo e lavorano ad una lunghezza d'onda di  $1,06 \mu\text{m}$  [11]. Le dimensioni dello spot del raggio laser variano, a seconda del processo, tra  $30 \mu\text{m}$  e  $600 \mu\text{m}$ . Variare la dimensione del punto laser serve per modificare *la densità di energia del laser, la precisione e la velocità di produzione*.

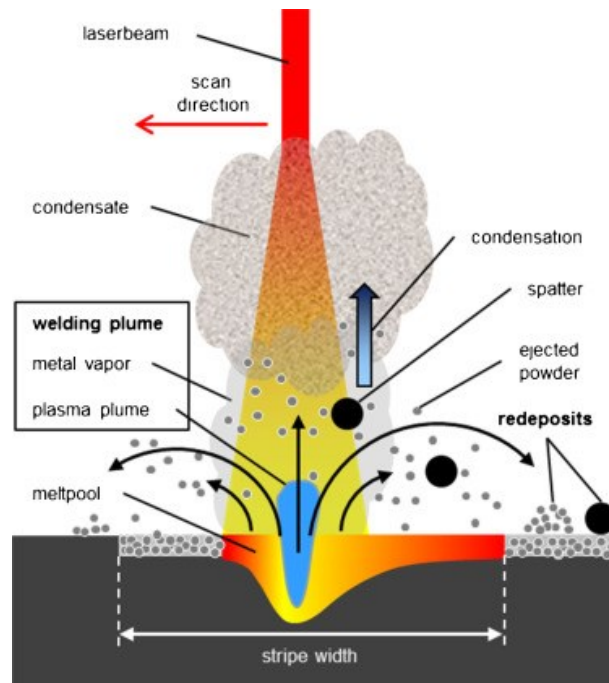


Figura 23: Interazione laser-polvere.

Durante il processo, avvengono una serie di processi chimici e fisici che possono essere fonte di difetti all'interno dei componenti. Il laser causa una rapida fusione della polvere e conseguenti gradienti termici di raffreddamento che portano a tensioni residue nei

pezzi. Andando ad agire su strati sovrapposti, durante una scansione, il laser fonde o scalda anche parte degli strati precedentemente solidificati, andandone a modificare la struttura. Questo si traduce in diverse cristallografie tra i primi strati depositati e gli ultimi. La polvere intorno alla “pozza di fusione” risente del riscaldamento e può fondere parzialmente e agglomerarsi. Si genera nell’intorno della pozza una pressione di richiamo; l’interazione laser-polvere crea una depressione, attraendo e riemettendo la polvere circostante. Si crea condensa metallica e impurità sul resto della polvere e sulle pareti della macchina, compresa la zona in cui è emesso il laser e questo ne causa una riduzione di intensità durante il processo. La Figura 23 presenta uno schema dell’interazione laser-polvere. Le proprietà dei componenti sono influenzate da molte variabili, le quali vanno considerate e scelte accuratamente in modo da evitare parti non conformi:

- *Specifiche e caratteristiche della polvere;*
- *Strategia di scansione;*
- *Spessore del layer;*
- *Parametri laser;*
- *Materiale e spessore del piatto di costruzione;*
- *Temperatura del piatto di costruzione;*
- *Condizioni di flusso del gas inerte;*
- *Tipologia di gas inerte utilizzato;*
- *Livello di ossigeno durante il processo;*
- *Posizione e orientazione delle parti;*
- *Materiale lama del recoater;*

### 3.3 Densità di energia volumetrica (VED, Volumetric Energy Density)

La densità di energia volumetrica è definita dall’equazione (1):

$$VED = \frac{p}{v \cdot h \cdot t} \quad (1)$$

Dove:

- **VED** è la densità di energia volumetrica,
- **p** è la potenza del laser;
- **v** è la velocità di scansione;
- **t** è lo spessore dello strato di polvere;

- $h$  è l'hatch spacing, ovvero la spaziatura tra le tracce del laser.

Si tratta di un fattore chiave che influenza le proprietà delle parti as-built realizzate tramite PBF. La potenza del laser è il parametro più utilizzato per controllare il processo di stampa. In base al processo, la potenza del laser può variare da 50 W a 400 W. Attraverso dei sistemi di controllo, si può variare la potenza del laser in modo automatico; ad esempio, se la larghezza della pozza di fusione è insufficiente, la potenza del laser viene aumentata. La velocità di scansione indica la velocità con la quale il raggio laser è movimentato sul letto di polvere. Con alte velocità di scansione, la densità di energia del laser si abbassa e il tempo di interazione laser-polvere potrebbe non essere sufficiente per una fusione completa della polvere. Valori tipici della velocità di scansione sono compresi tra  $0,1 \text{ mm s}^{-1}$  e  $15 \text{ m s}^{-1}$ . Velocità di scansione elevate portano a delle pozze di fusione più lunghe e sottili che hanno una maggiore probabilità di rompersi in più pozze di dimensioni inferiori a causa dell'instabilità di Rayleigh. Lo spessore dello strato di polvere viene definito durante la fase di slicing del modello CAD; maggiore è lo spessore dello strato di polvere, maggiore è la velocità di produzione del pezzo ma se ne riduce la precisione. Con spessori inferiori degli strati, i costi e tempi di realizzazione aumentano ma si riduce la densità di energia richiesta e si ottengono parti con migliore finitura superficiale, tolleranze più strette e minori fenomeni di ritiro volumetrico. Per massimizzare la velocità di produzione, senza perdere di precisione nei punti di maggiore rilevanza, si possono utilizzare spessori differenti dei layer all'interno dello stesso pezzo, diminuendone lo spessore dove necessario. La spaziatura è la distanza tra i centri di due raggi successivi; all'aumentare della spaziatura diminuisce il tempo per la scansione di ogni strato ma è necessario un laser spot di dimensione maggiore e quindi una maggiore potenza del laser, altrimenti rimarrebbero dei gap tra raggi successivi, con un prodotto finito poroso. Per evitare questi problemi, ci sono delle sovrapposizioni tra le zone investite da raggi in successione; queste sono necessarie anche considerando che la potenza dei raggi laser ha una distribuzione gaussiana, massima al centro e ridotta alle estremità, che potrebbe risultare in una fusione incompleta delle estremità del raggio. Si può anche definire il grado di sovrapposizione delle tracce come:

$$\phi = \frac{w-h_d}{w} \quad (2)$$

Con:

- $\phi$  il grado di sovrapposizione;
- $w$  la larghezza delle singole tracce di scansione del laser;
- $h_d$  l'hatch spacing.

Se  $\phi$  è maggiore del 20% si parla di sovrapposizione completa, se è compreso tra lo 0% e il 20% la sovrapposizione è parziale mentre se è inferiore allo 0% la sovrapposizione è assente. La mostra uno schema di un processo di PBF dove sono evidenziati i 4 parametri che influenzano il VED.

Per ottimizzare i parametri di stampa si può ricorrere a dei DOE (Design Of Experiment) per determinare in modo sistematico la relazione tra i fattori che influenzano il processo e l'output dello stesso. Esistono, inoltre, delle prove sperimentali, per capire come, a seconda dei parametri scelti, il risultato finale vari in termini di proprietà del pezzo e problematiche incontrate durante la produzione. È il caso del **“Single Scan Track”**, ovvero una singola traccia di scansione del laser effettuata su uno strato di polvere precedentemente distribuito. È una prova largamente utilizzata per la valutazione del comportamento a fusione e consolidamento del materiale; il comportamento delle singole tracce influenza fortemente la riuscita del processo e dalla loro analisi si possono individuare combinazioni dei parametri che portano a qualità non accettabili dei prodotti finiti.

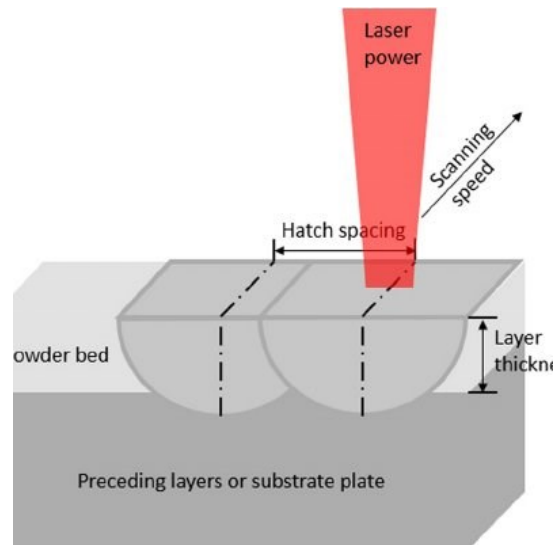


Figura 24: Schema con i 4 parametri che influenzano la densità di energia volumetrica.

### 3.4 Mitigazione dello stress

Esistono alcuni processi e strategie necessari per la riduzione degli stress residui nel pezzo. È il caso delle strutture sacrificali di supporto che vanno definite durante la fase di preparazione dei file STL. Evitano che il pezzo in costruzione si deformi o si rompa durante la stampa e sono generalmente necessarie nel caso di forme complicate o

grandi superfici. Fungono da ancoraggio per evitare distorsioni del pezzo in costruzione; riducono i fenomeni di tensione residua e dissipano il calore, evitando rotture del pezzo. Le strutture di supporto vanno eliminate a fine del processo di stampa; in alcuni casi questa operazione può essere svolta manualmente ma tipicamente si deve ricorrere a lavorazioni di taglio come l'elettroerosione.

Le tensioni interne possono essere ridotte anche con trattamenti termici di *stress relieve* o con opportune strategie di scansione del laser. Queste ultime aiutano anche ad ottimizzare *i tempi di lavorazione, la struttura e la morfologia del grano* e ad ottenere parti *senza distorsioni, warp e porosità*. La scansione viene generalmente effettuata in due fasi: la creazione dei bordi esterni della sezione e il riempimento. La creazione di piccole zone e linee di scansione riduce il problema della distorsione per il ritiro volumetrico. Si preferiscono linee di scansioni corte con orientazione ruotata tra uno strato e il successivo, in modo da evitare la crescita di grani colonnari e cedendo di ottenere proprietà isotrope del pezzo. La Figura 25 mostra alcune strategie di scansione: a) senza rotazione tra uno strato e il successivo; b) rotazione di 90 °; c) rotazione di 45 °; rotazione ottimizzata di 67°.

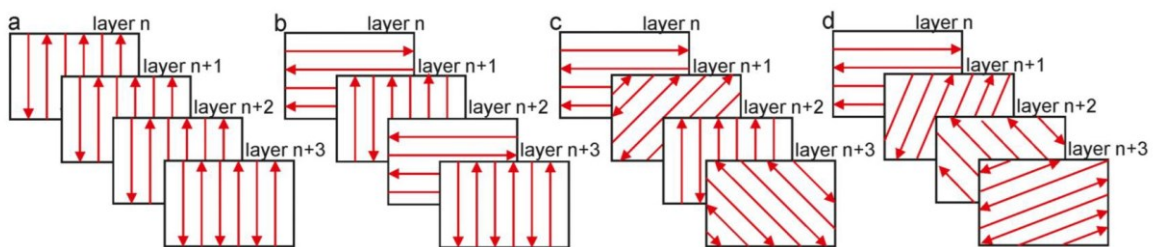


Figura 25: Schema di alcune strategie di scansione.

### 3.5 Posizionamento delle parti

Durante la fase di preparazione della stampa viene definito anche il posizionamento delle parti sul piatto di costruzione. L'orientamento, la posizione e la disposizione della parte sulla piattaforma di costruzione possono avere un impatto sulla stabilità e la velocità del processo e, di conseguenza, sulle proprietà dei componenti. È di particolare importanza l'orientazione delle parti in relazione alla lama del sistema di redistribuzione della polvere. Quando la lama si avvicina alla zona solidificata del pezzo, se il contatto è esteso per una zona di grandi dimensioni, la forza applicata dalla lama potrebbe portare alla delaminazione del pezzo o allo stallo del motore della lama. Inclinando il pezzo



rispetto alla direzione di deposizione della polvere, si riduce la zona di primo contatto tra il recoater e il pezzo e eventuali difetti generati avrebbero dimensioni molto ridotte. L'orientamento corretto delle parti permette anche di ridurre il numero di superfici che devono essere sottoposte a dei trattamenti di finitura alle MU dopo la stampa. La soluzione migliore sarebbe quella di far coincidere le superfici che necessitano di finiture e precisioni maggiori con quelle a contatto con le strutture di supporto. Le superfici di supporto, infatti, riducono localmente la qualità dimensionale e superficiale del pezzo, rendendo necessarie ulteriori operazioni di post elaborazione per rimuoverle. Dovrebbero essere evitate per elementi troppo sottili che potrebbero rompersi durante la rimozione del supporto.

Nel caso di processi di stampa di più componenti è opportuno ridurre al minimo gli ostacoli incontrati simultaneamente dal recoater, diminuendo l'impatto della lama con le geometrie solidificate. Sono sufficienti pochi mm di scostamento tra un pezzo e l'altro rispetto alla direzione di movimentazione della lama. Sempre considerando stampe multiple, bisogna evitare di posizionare le parti una dietro l'altra secondo la direzione di distribuzione della polvere perché collisioni e danneggiamenti in una parte si traducono in un deterioramento del letto di polvere nella zona retrostante l'area di collisione. Infine, considerando un'eventuale sporgenza dei pezzi in costruzione, bisogna fare in modo che essa non sia rivolta verso la lama di ricopertura durante la fase di ridistribuzione della polvere (**Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**).

*Figura 26: Angolo di overhang rispetto alla lama del recoater.*

### 3.6 Lama del recoater

La lama che distribuisce gli strati di polvere (recoater) può essere realizzata in diversi materiali con rigidzze differenti [12].

**Le lame a maggiore rigidità (*hard recoater*)** sono realizzate in *acciai super rapidi (HSS high speed steel)* o *materiali ceramici* e garantiscono vantaggi in termini di qualità della parte e ripetibilità. La lama dura compatta la polvere durante il recoating, aumentando la densità del letto di polvere, e rimuove eventuali spatter (schizzi) emessi dalla pozza di fusione durante la scansione precedente. Ha una buona resistenza all'usura ed è quindi adatta anche a lavorazioni che richiedono tempi elevati. È la soluzione più adottata quando sono richieste elevati volumi produttivi, buone proprietà meccaniche e accuratezza dimensionale. Generalmente, l'*hard recoater* viene utilizzato quando i componenti sono già stati stampati e si ha elevata dimestichezza del processo. Lo svantaggio è che minimi difetti o problemi del processo o del set up vengono accentuati dalla rigidità del recoater.

**I *soft recoater (recoater morbidi)*** sono realizzati in *silicone o gomma nbr* e sono utilizzati per ridurre la forza esercitata sul pezzo durante la distribuzione della polvere. Sono economici e adatti a pezzi caratterizzati da elevata fragilità ed elevati *Aspect Ratio* (proporzioni verticali). Con delle lame morbide diminuiscono le probabilità di avere interruzioni dei processi di stampa dovuti a collisioni tra il sistema di distribuzione e il componente. È una soluzione adottata quando non si ricercano le proprietà meccaniche ottimali nei pezzi realizzati ma si preferiscono economicità e rapidità. La rapida usura delle lame può causare mancanza di uniformità nelle parti con cicli di stampaggio lunghi.



Figura 27: Pala di una turbina stampata utilizzando un *hard recoater*.

**Il *recoater a spazzola (brush recoater)*** è costituito da fibre corte di carbonio montate su un supporto. Ha un costo superiore in confronto all'alternativa in materiale polimerico; in caso di contatto con il pezzo in costruzione, le possibilità che si rompa sono limitate perché le fibre possono piegarsi lateralmente. È una buona soluzione per

la stampa di parti fragili perché, anche in caso di contatto, questo avviene solo con una certa frazione di fibre.

### 3.6.1 Effetti di interazione laser-letto di polvere durante la fusione

Si possono individuare 4 diversi fenomeni di interazione laser/polvere che possono portare a delle difettosità nella parte:

- *Instabilità di Rayleigh-Plateau*
- *Flusso di marangoni*
- *Balling*
- *Denudation*

**L'instabilità di Raileigh, o instabilità capillare**, è un fenomeno fluidodinamico dovuto all'azione della tensione superficiale che destabilizza un sistema fluido (nel caso del PBF, la pozza di fusione) e ne crea uno di uguale volume ma con superficie inferiore. È lo stesso fenomeno che causa la rottura di un getto di liquido in piccole gocce. La Figura 28 mostra delle prove sperimentali di singole tracce di scansione effettuate con velocità e potenza variabile dove, per alcune combinazione dei parametri, sono visibili fenomeni di instabilità di Raileigh [13].

**Il flusso di Marangoni** è un trasferimento di massa che avviene lungo un'interfaccia tra due fluidi a causa di un gradiente di tensione superficiale tra i due. Il gradiente di tensione può, a sua volta, essere causato da gradienti di temperatura o di composizione chimica su un'interfaccia. Nei processi di *L-PBF* il fenomeno avviene a causa del gradiente di temperatura nell'area dello spot del laser dovuto alla distribuzione gaussiana dell'energia nel fascio. Nell'interfaccia liquido-solido e all'interno dell'area del fuso si generano dei gradienti di tensione superficiale per via delle differenze di concentrazione e temperatura, causando il flusso di marangoni.

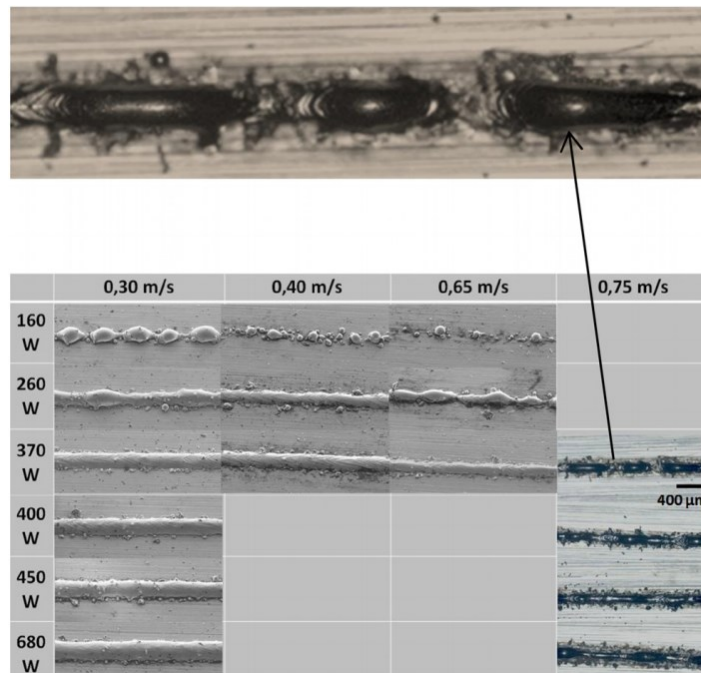


Figura 28: Singole tracce di scansione di una polvere di acciaio inossidabile 316L effettuate con potenza e velocità di scansione variabili.

**Il fenomeno del balling** è legato all'instabilità di Raleigh e avviene a seguito di processi di stampa con parametri non ottimali. Consiste nella rottura della traccia del liquido durante il LPBF, con una formazione di tracce discontinue e rigonfiamenti sferici sulla superficie della traccia. Nel pezzo questo si traduce in elevate rugosità superficiali. La Figura 29 mostra delle sezioni trasversali di singole tracce di scansione con evidenti **fenomeni di balling**, in particolare nel caso di potenze del laser e velocità di scansione elevate.

**L'effetto di denudazione (denudation)** avviene per l'interazione tra il bagno di fusione rapidamente formato e il letto di polvere. La differenza di pressione tra il bagno di fusione e il letto di polvere genera un flusso di particelle che vengono respinte e attratte dalla zona di fusione, creando zone di denudazione. Il laser andando avanti con la scansione potrebbe incontrare delle zone con un quantitativo inferiore di polvere, causando delle forti porosità nel pezzo prodotto [14].

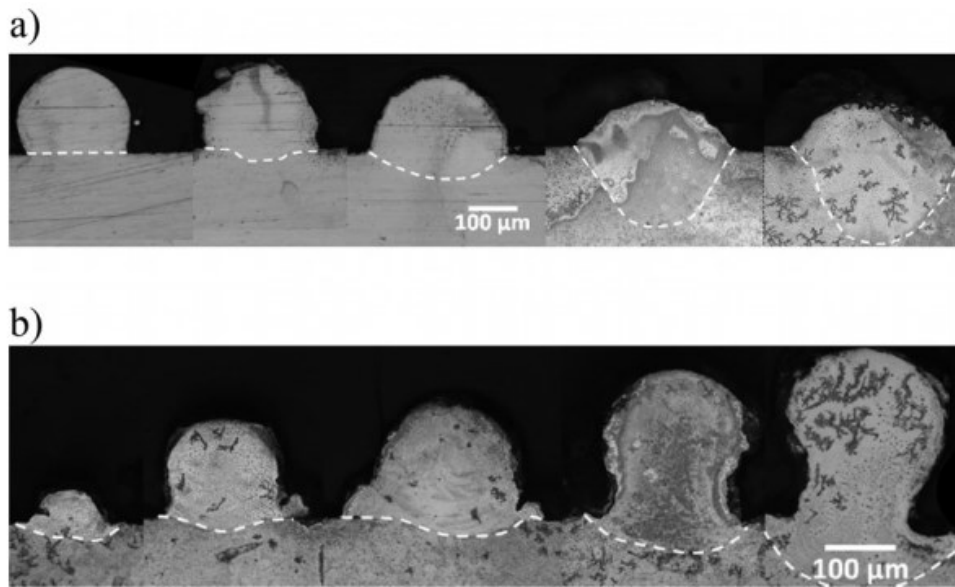


Figura 29: Sezioni trasversali di una singola traccia di scansione su polveri di acciaio inossidabile. Da sinistra verso destra le prove sono state effettuate con potenza del laser crescente. a) velocità di scansione di 0,30 m/s; b) velocità di scansione di 0,75.

### 3.7 Electron Beam Melting (EBM)

**Il processo di Powder Bed Fusion – Electron Beam Melting** è basato sulla deposizione su strati di un letto di polvere che vengono fusi e solidificati selettivamente [15]. La differenza più rilevante con il processo di LPBF è l'utilizzo di un fascio di elettroni come fonte di energia termica al posto del laser. Questa tecnologia è stata commercializzata a partire dal 1997 da ARCAM, azienda successivamente acquisita dal gruppo General Electric.

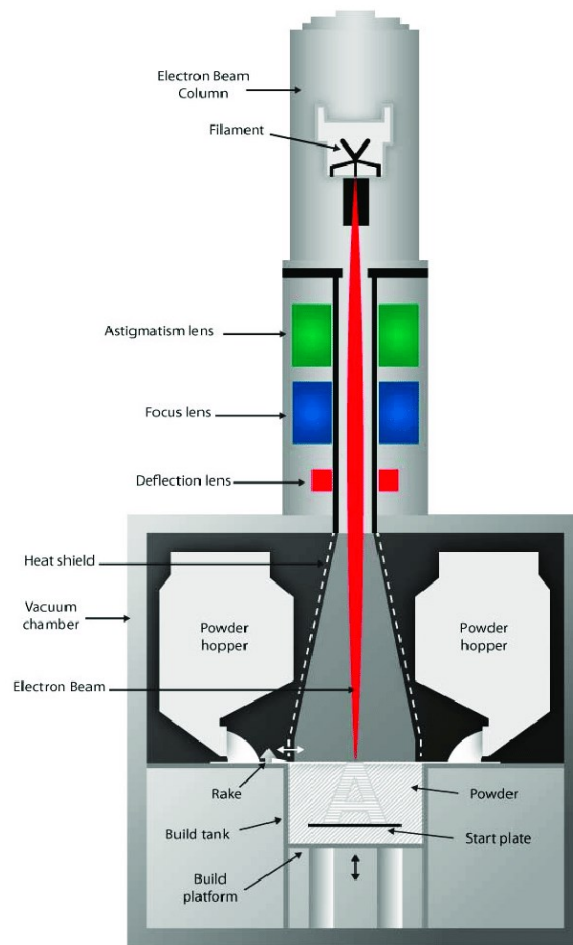


Figura 30: Processo di Electron Beam Melting.

Il fascio di elettroni è generato da un filamento di tungsteno riscaldato per effetto Joule. Il tungsteno emette quindi dei fasci di elettroni diretti sul letto di polvere ad alta velocità. Quando il fascio impatta il letto di polvere, la sua energia cinetica è convertita in calore, causando la fusione locale del materiale metallico [16]. Il cammino libero medio degli elettroni è molto ridotto in aria e senza particolari accorgimenti sarebbe quasi impossibile utilizzare il fascio di elettroni per portare a fusione la polvere; per la riuscita del processo, va creato il vuoto all'interno della camera di costruzione in modo tale da evitare collisioni del fascio con le particelle dell'aria. Per il direzionamento degli elettroni non è possibile utilizzare degli specchi galvanometrici, come avveniva per il processo con il laser, ma sono necessari degli avvolgimenti con passaggio di corrente. Questi generano dei campi magnetici in grado di interagire con il fascio e direzionarlo e focalizzarlo su punti precisi del letto. Il singolo fascio può anche essere diviso in più fasci che agiscono contemporaneamente per riscaldare più punti del letto di polvere. Questo permette un'elevata velocità di produzione.

Ogni strato del letto di polvere è scansionato in due fasi in successione. La prima è la fase di preriscaldamento, nella quale un fascio ad alta corrente e alta velocità preriscalda la polvere del letto fino al 40-60% della temperatura di fusione della polvere. La fase successiva è quella che porta a fusione con un fascio di elettroni a bassa velocità di scansione la sezione del pezzo definita dal modello virtuale. Il preriscaldamento riduce gli stress indotti nel pezzo e inoltre è possibile trattare termicamente il metallo solidificato direttamente durante il processo di stampa, scaldandolo senza raggiungere la temperatura di fusione. Mentre nei sistemi di Laser-PBF si utilizzano due pistoni per la movimentazione della polvere da utilizzare e del pezzo in costruzione, nelle macchine di EBM è necessario un unico sistema di movimentazione per il pezzo. La polvere da utilizzare viene prelevata da appositi serbatoi (powder hooper) posti al di sopra della camera di costruzione. La Figura 31 mostra uno schema di una macchina per l'EBM e la **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** mostra un'applicazione tipica del processo di EBM



*Figura 31: Esempi di protesi realizzati tramite EBM.*

Ad esempio, i sistemi ARCAM utilizzano dei fasci di elettroni ad alta potenza da 3000 W. Lo spessore degli strati di polvere è tipicamente compreso tra i 50  $\mu\text{m}$  e i 200  $\mu\text{m}$ . Altri parametri rilevanti sono il diametro del fascio di elettroni, la corrente, e la temperatura di preriscaldamento della polvere. Tutta la camera di costruzione è preriscaldata (non solo il piano di costruzione). Questo riduce di molto gli stress residui che si generano all'interno delle parti stampate, riducendo, di conseguenza, anche la necessità di strutture di supporto. Questo permette anche di impilare le parti una sull'altra nella

camera di costruzione, aumentando il numero di pezzi stampabili per ciclo di stampa e di conseguenza la produttività della tecnologia.

### 3.8 Confronto tra i processi di SLM e EBM

Oltre alle differenze relative alla tecnologia utilizzata, le macchine di SLM e EBM si differenziano, ad esempio, per i materiali utilizzati, i ratei produttivi, le dimensioni delle parti, la finitura superficiale e il costo. Il processo a fascio di elettroni è caratterizzato da una maggiore densità di energia e una maggiore velocità di scansione. Questo si traduce in una maggiore produttività, che arriva fino a 80 cm<sup>3</sup>/h. A causa dei limiti del campo di scansione dell'ottica elettronica, le camere EBM sono più piccole di quelle SLM. La rugosità dei componenti as-built realizzati tramite EBM è superiore rispetto a quelli ottenuti per SLM. Nel primo caso la rugosità (Ra) ha dei valori tipici compresi tra i 20 µm e i 25 µm Ra, mentre nel SLM, rugosità tipiche sono intorno a 8 µm Ra.

L'EBM non è compatibile con materiale magnetici (es. alcuni degli acciai). Grazie al riscaldamento del letto di polvere si ottengono bassi stress residui e si possono impilare più componenti uno sopra l'altro senza SUPPORTI, cosa che risulta complessa nel processo con il laser. Il preriscaldamento della polvere dei processi EBM la rende difficile da eliminare dopo il processo di stampa e rende necessarie operazioni successive di sabbatura. Entrambi i sistemi utilizzano dei gas inerti per proteggere il bagno di fusione; l'EBM lavora con la creazione del vuoto nella camera e quindi le parti ottenute con questo processo presentano un quantitativo minore di ossigeno. La maggiore complessità delle macchine per EMB ne aumentano il costo e, anche per questo motivo, sono una soluzione meno diffusa dei sistemi con fusione a laser.

La Tabella 1 presenta le differenze tra i due processi considerando i parametri di processo più rilevanti.



	<b>SLM</b>	<b>EBM</b>
<b>Power source</b>	One or more fiber lasers of 200 to 1000 W	High power Electron beam of 3000 W
<b>Build chamber environment</b>	Argon or Nitrogen	Vacuum / He bleed
<b>Method of powder preheating</b>	Platform heating	Preheat scanning
<b>Powder preheating temperature (<sup>o</sup> C) [34,35]</b>	100-200	700-900
<b>Maximum available build volume (mm)</b>	500 x 350 x 300	350 x 380(ØxH)
<b>Maximum build rate (cm<sup>3</sup>/hr)</b>	20-35	80
<b>Layer thickness (µm)</b>	20-100	50-200
<b>Melt pool size (mm)</b>	0.1-0.5	0.2-1.2
<b>Surface finish [7] (Ra)</b>	4-11	25-35
<b>Geometric tolerance (mm) [12]</b>	± 0.05-0.1	± 0.2
<b>Minimum feature size(µm) [39]</b>	40-200	100

*Tabella 1: Confronto tra I processi di SLM e EBM.*

## 4 DIRECT ENERGY DEPOSITION

**Il processo di Deposizione Diretta o Direct Energy Deposition (DED)** utilizza un flusso di polvere o un filo metallico che viene fuso localmente tramite una fonte di energia ad alta intensità come laser, arco elettrico o fascio di elettroni. La fusione del materiale avviene sulla testa di deposizione che si muove seguendo le indicazioni di un modello virtuale. Non avendo più le limitazioni del letto di polvere, si possono realizzare strutture di grandi dimensioni, con l'unico vincolo del posizionamento della testa di deposizione. Per un posizionamento ottimale della testa di deposizione si utilizzano dei *sistemi di movimentazione a 5 assi o robot antropomorfi*. I sistemi DED possono essere classificati in base al tipo di materiale utilizzato (polvere o filo) o in base al tipo di fonte di energia utilizzata per la fusione del metallo.

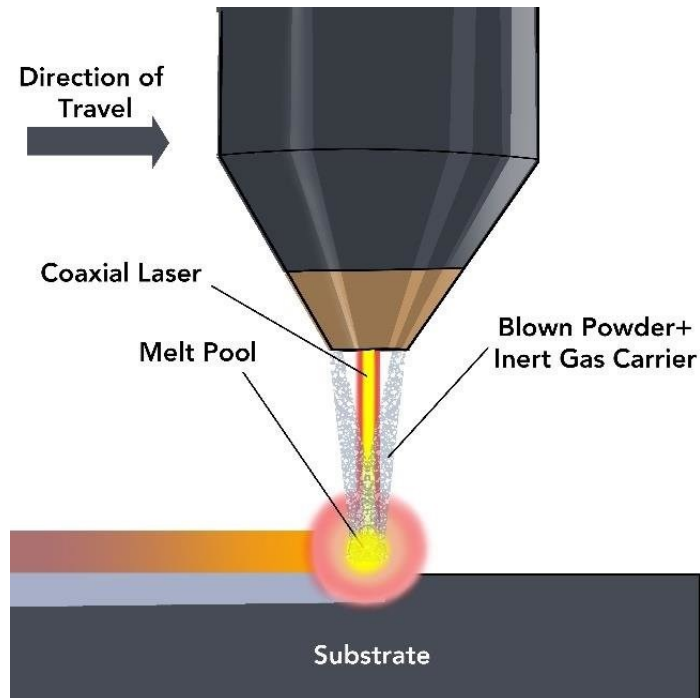


Figura 32: Testa di deposizione di un sistema DED con laser e polvere.

La Figura 32 mostra una testa di deposizione che utilizza la polvere come materia prima e il laser come fonte di energia. Il laser viene concentrato su un punto della piattaforma di costruzione mentre la polvere viene iniettata da due o più ugelli posti lateralmente e direzionati verso il centro della testa e nel percorso focale del laser. La densità di energia deve essere sufficiente per formare un bagno di fusione con la profondità desiderata e il flusso di gas inerte viene utilizzato come fluido vettore di trasporto della polvere andando a limitare anche la formazione di ossidi durante il processo. Come nel L-PBF, si osserva la formazione di scintille e grandi quantitativi

di polvere fuoriescono dagli ugelli senza che vengano fusi dalla sorgente. Rispetto ai sistemi a letto di polvere, si utilizza un quantitativo minore di polvere ma risulta più difficoltoso il recupero poiché non è concentrato in una zona (come nella PBF) ma viene depositato in tutto il volume di stampa in funzione della parte da realizzare. Si utilizzano polveri con granulometrie comprese tra i 45-106  $\mu\text{m}$  e laser con spot di 1-3 mm. La velocità di raffreddamento della pozza di fusione è di circa  $10^5$  K/s. Non servono supporto e tipicamente non si utilizzano i sistemi DED per la realizzazione di strutture con geometrie complesse. Utilizzi comuni sono la riparazione e il rivestimento di componenti meccanici. La bassa qualità superficiale che conferisce la lavorazione rende necessarie delle operazioni di post-processing.

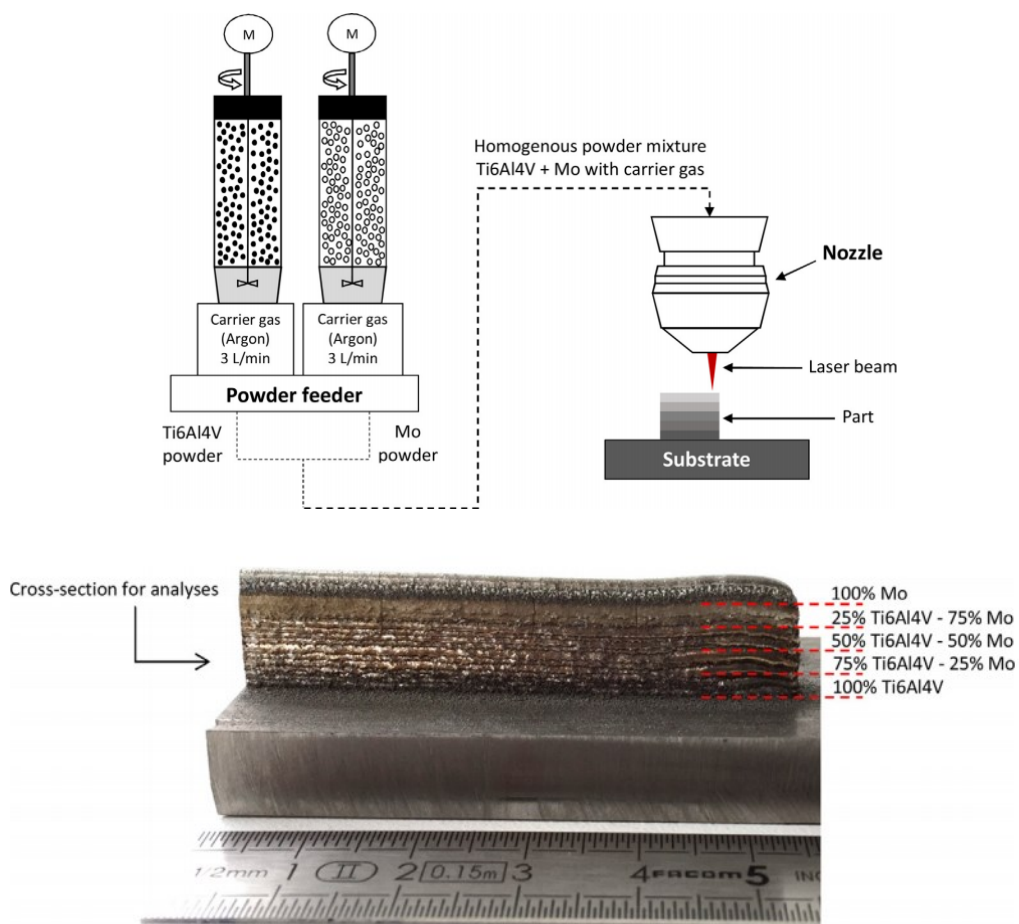


Figura 33: Sistema DED che permette l'utilizzo di diversi materiali contemporaneamente. In alto: macchina DED con 2 powder feeder con polveri di materiali diversi. In basso: sezione trasversale di un provino realizzato con strati a composizione variabile.

I sistemi DED permettono di produrre, in un unico *ciclo di stampaggio*, componenti costituiti da materiali differenti. In alcuni sistemi materiali differenti, possono essere miscelati prima di essere depositati; in questo modo, si possono ottenere componenti

con composizioni chimiche variabili. Ad esempio, la percentuale di ogni materiali contenuto nel mix di deposizione può essere variata dopo la deposizione di ogni strato in maniera graduale. La Figura 33 mostra uno schema e un'applicazione di questa tecnologia [17].

Nel caso in cui si utilizzino dei fili metallici come materiale di partenza, si parla di sistemi **Wire-DED**. Sono caratterizzati da una maggiore velocità di lavorazione e minori costi della materia prima in confronto ai sistemi DED con utilizzo di polvere micrometrica. Un'altra tecnologia DED è **Wire Arc Additive Manufacturing** che si basa sull'utilizzo di un arco elettrico ed è del tutto analoga ai processi di saldatura ad arco. Per la sua implementazione sono sufficienti un sistema di movimentazione (robotici o basati su macchine utensili) e un generatore di saldatura ad arco. Non esiste al momento uno specifico sistema in commercio che usi questo principio ma si stanno valutando diverse soluzioni basate sui modelli delle saldature TIG, MIG e MAG.

Negli ultimi anni sono stati sviluppati anche dei *sistemi ibridi*, in grado di combinare le funzionalità delle macchine utensili tradizionali con i sistemi a deposizione diretta di Additive Manufacturing. Si tratta di macchine o bracci robotici attrezzati con sistemi di asportazione di truciolo che hanno a disposizione anche una testa di deposizione diretta di energia per polvere o filo metallico. Questo permette di unire i due processi e di ottenere geometrie estremamente complesse e buone finiture superficiali. La lavorazione intermittente (con alternanza di deposizione e asportazione) permette di raggiungere con i sistemi di asportazione anche le cavità interne che vengono racchiuse nella parte finale. Il loro utilizzo richiede alcuni accorgimenti, ad esempio nel posizionamento del pezzo, per evitare che i trucioli prodotti rimangano all'interno della parte anche dopo la fine della lavorazione.



Figura 34: processo di hybrid DED [18].

## 5 BOUND METAL DEPOSITION

L'ultima tecnologia di Additive Manufacturing di metalli presentata in questo capitolo è il Bound Metal Deposition (BMD). La BMD stato sviluppato da Desktop Metal, un'azienda americana fondata nel 2015 che si occupa della progettazione e della produzione di sistemi di stampa 3D. La nuova tecnologia è stata creata per la serie di stampanti "Studio System", con l'obiettivo di creare un sistema semplice ed economico per la stampa di materiali metallici, adatto anche ad applicazioni da ufficio. Il sistema è costituito da tre unità:

- ***La stampante 3D***
- ***Il de-binder***
- ***Il forno per la sinterizzazione***

La stampante 3D dello "Studio System" utilizza un sistema di estrusione di materiale simile a quello delle stampanti FDM di materiali plastici. Per le operazioni di stampa si utilizzano, come materiali di partenza, delle bacchette metalliche rilate; queste derivano da polvere metallica tenuta insieme da cera e legante polimerico. Come per la stampa 3D di materiali plastici, il sistema riscalda ed estrude il materiale strato su strato seguendo le geometrie di un modello virtuale. Il piatto di costruzione viene spostato verso il basso dopo la deposizione di ogni strato, permettendo la sovrapposizione delle sezioni. In base alla testa di deposizione utilizzata, si può variare lo spessore dello strato depositato da 50  $\mu\text{m}$  a 150/220  $\mu\text{m}$ , consentendo la gestione della qualità di costruzione e del tempo di stampa. La camera di costruzione ha delle dimensioni di 300x200x200 mm. Grazie alle barrette metalliche si evita l'utilizzo di polveri, di letti di fusione e di fonti di energia ad alta intensità, come laser o torce al plasma. Queste caratteristiche rendono il sistema di stampa sicuro e adatto anche a utilizzi per l'ufficio. La macchina è stata progettata per permettere il cambio rapido dei materiali senza interruzione dei processi di stampa e senza rischi di contaminazioni tramite cartucce intercambiabili. Questo è un notevole miglioramento in confronto ai sistemi basati su laser che richiedono molto tempo e requisiti di sicurezza impegnativi per effettuare il cambio materiale; inoltre, nei sistemi a letto di polvere, l'utilizzo di materiali diversi sulla stessa macchina è spesso sconsigliato. La stampante è attrezzata con due estrusori: uno serve per lo stampaggio del materiale metallico, l'altro estrude un materiale ceramico che viene interposto tra i supporti e il pezzo. Durante la fase di sinterizzazione, il materiale ceramico, invece di legarsi con il metallo, si sgretola e facilita il distacco tra le parti. Questi ultimi possono essere separati facilmente anche manualmente, senza ricorrere a sistemi di taglio (es. elettroerosione) che invece sono necessari per gli altri sistemi di stampa 3D di metalli.

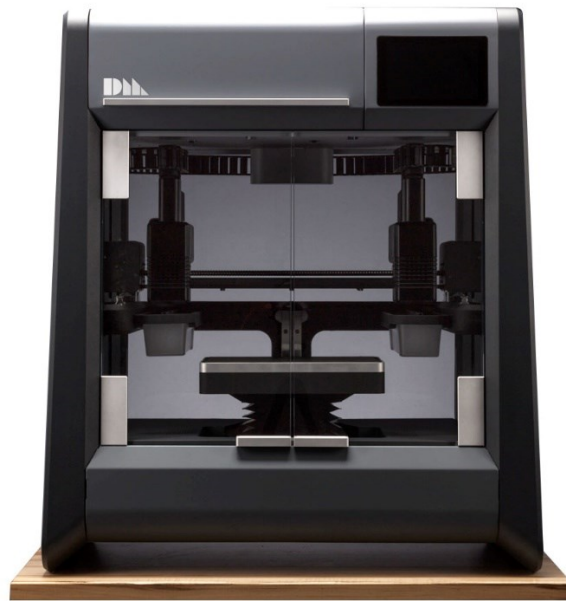


Figura 35: Stampante Studio System di Desktop metal [19].

La Figura 35 mostra la stampante BMD Studio System. Dall'immagine si possono notare i due estrusori, (uno per il metallo e uno per i materiali ceramici) e il sistema di movimentazione degli estrusori e del piatto di costruzione.

Il processo BMD è teoricamente applicabile a tutti i materiali sinterizzabili che possono essere uniti con una matrice di materiale termoplastico. Desktop Metal si occupa dello sviluppo e dell'ottimizzazione dei materiali da utilizzare durante il processo di stampa. Di seguito sono elencati alcuni materiali metallici attualmente disponibili per la Studio System.

- **Acciaio inossidabile 17-4 PH**  
È un acciaio martensitico utilizzato quando sono richieste elevata resistenza meccanica e resistenza alla corrosione;
- **Acciaio inossidabile 316L**  
È un acciaio austenitico al molibdeno utilizzato per la sua resistenza alla corrosione anche ad alte temperature;
- **H13**  
È un acciaio da utensili con cromo e molibdeno caratterizzato da elevata durezza, resistenza all'abrasione, e stabilità alle alte temperature;
- **4140**

È un acciaio bassolegato con cromo, molibdeno e manganese. È adatto a diverse applicazioni industriali per via della sua resistenza a fatica, agli impatti e all'abrasione;

- **Rame**

Caratterizzato da elevata conducibilità termica ed elettrica; è utilizzato per applicazioni elettroniche e dove è richiesto un buono scambio termico.

La Tabella 2 riporta le specifiche tecniche della stampante.

[Printer]	
Reliable BMD extrusion-based print technology	
Max build rate	16 cm <sup>3</sup> /hr (1 in <sup>3</sup> /hr)
Layer height	50 μm (high resolution printhead) 150/220 μm (std resolution printhead)
Build envelope	30 x 20 x 20 cm (12 x 8 x 8 in)
Power requirements	100-130 VAC, 50/60 Hz, 15 A, 1-phase 220-240 VAC, 50/60 Hz, 10 A, 1-phase
Dimensions (H x W x D)	94.8 x 82.3 x 52.9 cm (37.3 x 32.4 x 20.8 in)
Weight	97 kg (214 lbs)
Office-safe operation	

Tabella 2: Specifiche tecniche della stampante Studio System.

Come per il Binder Jetting, alla fine del processo di stampa si ottiene una parte che necessita di ulteriori lavorazioni per acquisire buone caratteristiche meccaniche. La seconda fase di produzione è quella di debinding che consiste nell'eliminazione del binder dalla parte stampata. Il processo avviene in una apposita macchina nella quale vengono posizionate le parti stampate; la macchina è riempita con un solvente che sommerge il pezzo, penetra all'interno delle porosità e dissolve il binder polimerico. Il solvente viene successivamente rimosso dalla macchina in modo automatico e viene effettuato un ciclo di riscaldamento fino a 200-600 °C per asciugare la parte e eliminare il polimero residuo. Il tempo necessario per questa fase varia a seconda della geometria e della dimensione delle parti ed è solitamente compreso tra 9 e 72 ore. A fine processo si ottiene una struttura porosa completamente metallica (a meno di tracce residue di binder). Una completa rimozione del binder è importante per garantire delle buone

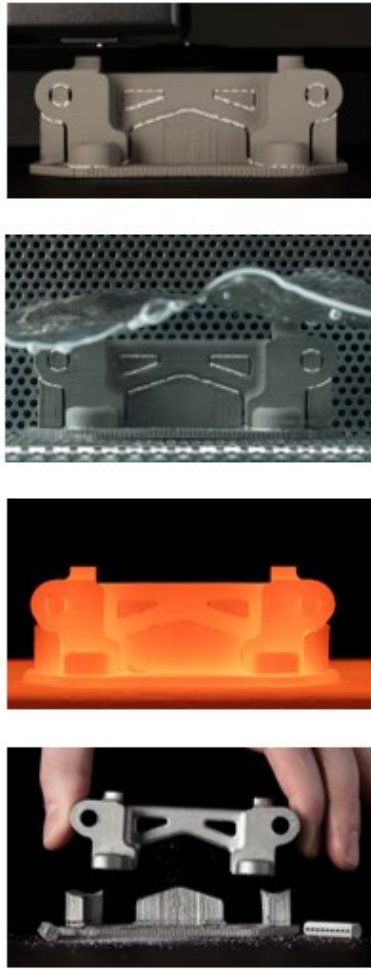
proprietà metallurgiche del pezzo; inoltre, un processo di debinding non corretto può portare a difetti e formazione di cricche.

La terza macchina utilizzata nel processo è una fornace che permette la sinterizzazione della parte. Il processo di sinterizzazione è lo stesso descritto nel paragrafo precedente, con una camera riscaldata e un gas inerte in pressione. Grazie a dei fenomeni metallurgici, la parte aumenta in densità fino al 96-99% e le porosità si riducono con un aumento delle proprietà meccaniche del pezzo stampato. Il ciclo di sinterizzazione ha una durata di circa 40 ore; i tempi sono automaticamente modificati dal sistema in base alle parti introdotte. Nel caso di oggetti di grandi dimensioni e geometrie complesse la sinterizzazione può richiedere anche 49 ore. Con il processo di sinterizzazione si ottiene una parte near-net shape dalla quale vanno rimossi i supporti ed effettuate eventuali post lavorazioni.

La Figura 36: Step di processo della tecnologia Studio System. mostra le fasi appena descritte per la produzione di un componente tramite la tecnologia delle macchine Studio System. Dall'alto verso il basso:

- 1) componente dopo la fase di stampa. La prima parte che viene stampata è una lastra di base (raft); si possono notare i supporti all'interno delle cavità e il materiale ceramico che funge da interfaccia con il resto del pezzo;
- 2) fase di debinding. Il pezzo è completamente sommerso dal solvente che penetra all'interno delle porosità;
- 3) sinterizzazione, con temperature di esercizio fino a 1400°C in funzione del tipo di materiale stampato;
- 4) rimozione manuale dei supporti; gli strati di materiale ceramico facilitano le operazioni finali.





*Figura 36: Step di processo della tecnologia Studio System.*

## 6 POLVERI METALLICHE

*Nella produzione di componenti metallici un aspetto fondamentale risiede nella tipologia e la qualità della polvere utilizzata che ne determinano le proprietà finali delle parti. I paragrafi successivi riportano delle informazioni sui possibili materiali utilizzati, sulle loro caratteristiche, sui sistemi di produzione e sui sistemi di caratterizzazione delle polveri.*

### 6.2 Introduzione alle polveri metalliche

La polvere metallica utilizzata nei processi di AM ha una forte influenza sulla riuscita del processo produttivo. Le sue caratteristiche come **forma, dimensione, densità, proprietà termiche e scorrevolezza** hanno effetti sull'interazione materiale-laser/fascio di elettroni o altre fonti di energia, determinando le proprietà del prodotto finito. Caratteristiche costanti delle polveri sono importanti per garantire la ripetibilità dei processi di produzione. Le leghe commercialmente utilizzate possono essere pre-legate, quindi già contenenti la proporzione stechiometrica di leganti, o pure, come ad esempio polveri di rame o metalli preziosi. Ad esempio, nel processo di PBF la fusione e solidificazione delle polveri metalliche, arrivano, a seconda del processo, a velocità di solidificazione di  $10^6$  k/s. Questo può portare a delle microstrutture non adeguate con *strutture cellulari, vuoti e elementi di lega mal distribuiti* [20]. Inoltre, un aspetto fondamentale della processabilità delle leghe metalliche risiede nel contenuto di carbonio (C) e di conseguenza sulla saldabilità del materiale stesso. Un materiale facilmente saldabile ha maggiori probabilità di poter essere processato con tecniche AM. Per questa ragione non tutti i metalli lavorabili con tecniche tradizionali (lavorazione per asportazione di truciolo e deformazione plastica) sono stampabili tramite AM. Poche leghe hanno caratteristiche adatte a processi di AM. La **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** riporta alcune delle leghe maggiormente utilizzate per processi di PBF [21]. Tra le leghe maggiormente utilizzate troviamo la lega Ti6Al4V, alcuni acciai inossidabili e leghe di Nichel e Alluminio.

Alloys	Metal Powder
Cobalt Based Powders	CoCr (ASTM F75)
	CoCr28Mo6 (ASTM F799)
Nickel Based Powders	Inconel 625
	Inconel 713
	Inconel 718
	Inconel 738
	Inconel 939
	Hastelloy X 276
	Haynes® 230
Aluminum Based Powders	AlSi7Mg
	AlSi10Mg
	AlSi12
	AlSi9Cu3
Iron Based Powders	Scalmalloy® (Airbus Group)
	Stainless Steel 304L (1.4306)
	Stainless Steel 316L (1.4404)
	Stainless Steel 17-4PH (1.4542)
	Stainless Steel 15-5PH (1.4545)
	Mould Steel (1.2344)
	Maraging Steel (1.2709)
	CORRAX Precipitation Hardening SS
Titanium Based Powders	Titanium Grade 2
	Titanium Ti6Al4V
	Titanium Ti6Al7Nb
Other Alloys	Invar (1.3912)
	Nitinol 55
	Bronze

Tabella 3: Esempi di leghe metalliche comunemente usate nei processi di Powder Bed Fusion.

La polvere metallica ha una forte rilevanza dal punto di vista economico. Essa può contribuire per circa un terzo ai costi totali di produzione dei componenti e deve essere facilmente riutilizzabile in modo da ridurre il consumo di polvere vergine. Deve poi avere determinate specifiche tecniche che la rendano idonea ai processi di Additive Manufacturing. In particolare:

- Le proprietà della polvere devono essere consistenti e devono essere mantenute costanti sui vari strati del pezzo;
- Minore variazione sulle dimensioni della polvere;
- La composizione stechiometrica della polvere è la stessa che si otterrà nel componente stampato; la sua composizione chimica, quindi, deve rispettare le specifiche richieste;
- Non devono essere presenti impurità come particolato, ossidi e umidità;
- Deve avere la giusta frazione granulometrica. Per processi che utilizzano laser come fonte di energia (L-PBF, E-PBF) è tipicamente compresa tra i 15 µm e i 45 µm, mentre per i processi che utilizzano un fascio di elettroni per fondere la polvere, la frazione granulometrica è compresa tra 45 µm e 106 µm;

- Deve avere la giusta scorrevolezza (fluidità), ovvero la capacità di essere distribuita in maniera uniforme sulla piattaforma di costruzione. Questa proprietà è influenzata, ad esempio, dalla presenza di umidità che causa raggruppamenti di particelle e rende più difficile la creazione di strati di polvere uniformi. Per ottenere una buona fluidità, una polvere deve essere sferica, con particelle di diverse dimensioni, con una bassa rugosità superficiale, incompressibile, dura, rigida, e con un basso coefficiente di attrito tra le varie particelle;
- Densità di impacchettamento: maggiore è la densità di impacchettamento, maggiore sarà la densità delle parti e, di conseguenza, si otterranno migliori proprietà meccaniche;
- Forma delle particelle.

Le polveri possono avere forme e dimensioni differenti. La **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** mostra due esempi di polveri con forma tendenzialmente tetraedrica (Sx) o sferica (Dx). Quest'ultima è la più utilizzata perché garantisce una buona densità di impacchettamento e una buona fluidità. Per migliorare ulteriormente l'impacchettamento, si utilizzano polveri sferiche con particelle di diverse dimensioni in modo che quelle più piccole riempiano gli interstizi compresi tra le particelle di dimensioni maggiori. La Figura 37 rappresenta schematicamente questo concetto [11].

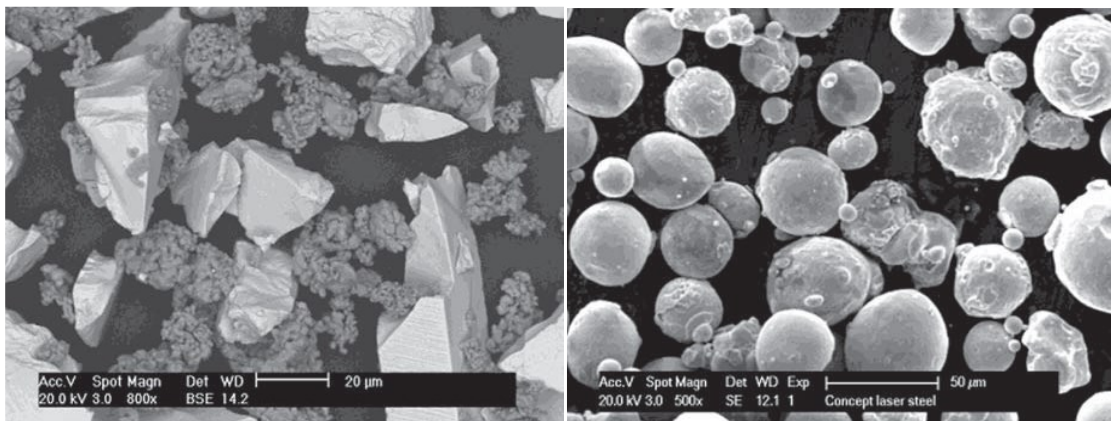


Figura 37: Polveri con particelle di forme differenti. Sx) polvere di carburo di tungsteno tetraedrica con cobalto di forma irregolare; Dx) Polvere sferica di acciaio inossidabile.

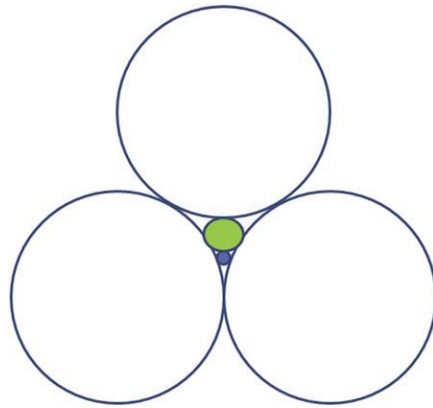


Figura 38: densità di impacchettamento di una polvere sferica con particelle di diverse dimensioni.

### 6.3 Sistemi di produzione di polveri metalliche

Esistono molti sistemi di produzione di polveri metalliche che si differenziano per **tecnologia utilizzata, costo, dimensione e qualità della polvere**. In c'è uno schema riassuntivo dei processi di atomizzazione. Di seguito sono descritti alcuni dei metodi utilizzati a livello industriale.

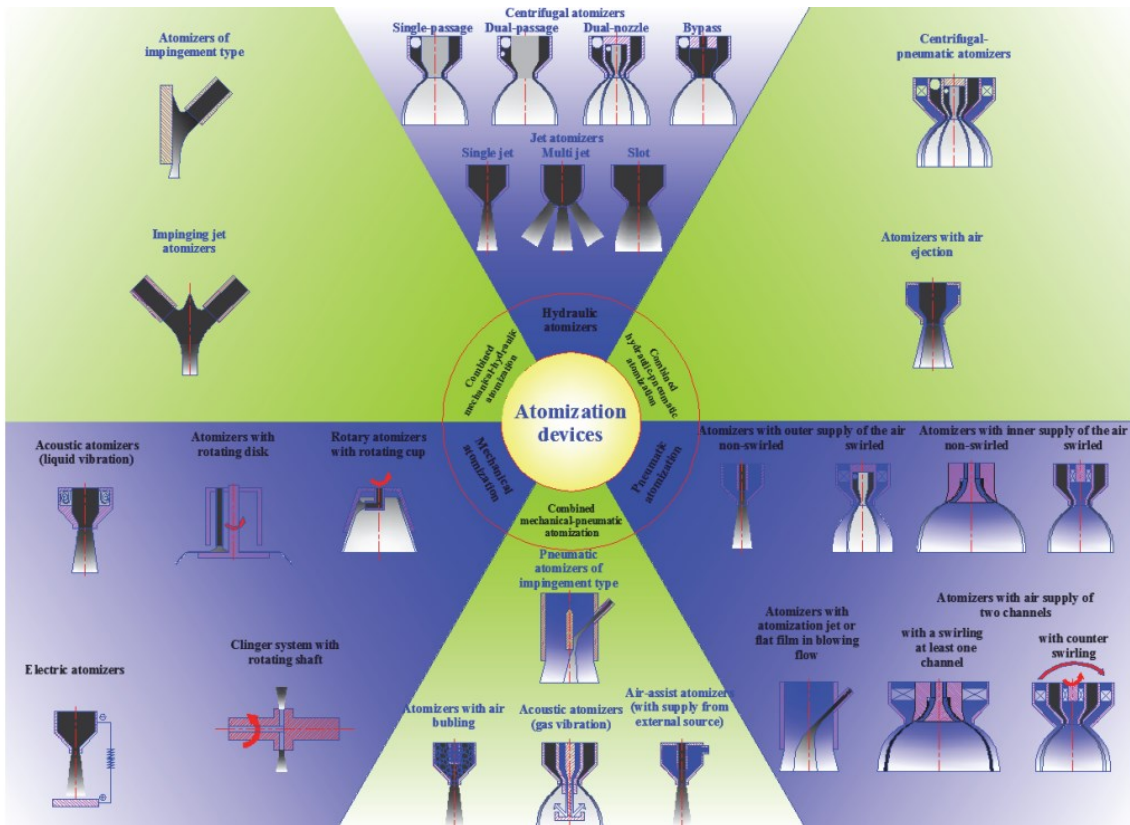


Figura 39: Schema riassuntivo dei processi di atomizzazione [22].

### 6.3.1 Atomizzazione a gas

L'atomizzazione a gas, sviluppata nel 1872, è il processo tradizionalmente utilizzato per la produzione di particelle sferiche di polvere metallica. Utilizza un mezzo gassoso ad alta pressione per rompere il materiale metallico nello stato liquido. Il metallo è fuso in un crogiolo e il flusso passa attraverso un ugello nella camera dell'atomizzatore. La Figura 40 mostra una rappresentazione schematica della tecnologia.

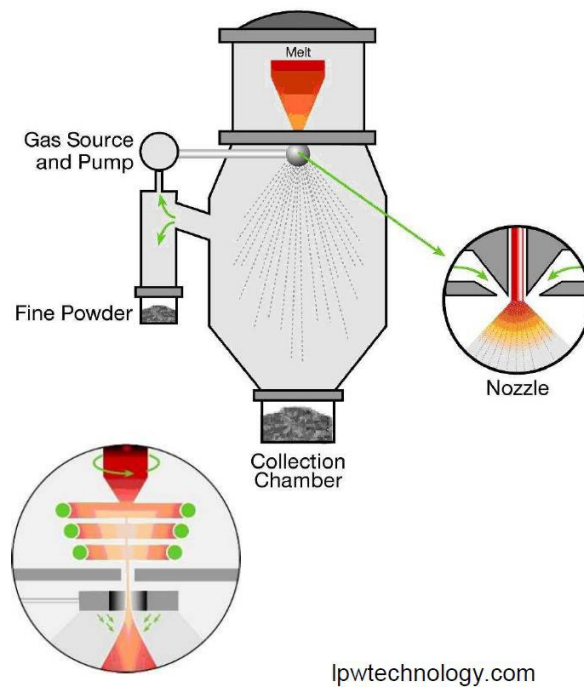


Figura 40: Processo di atomizzazione a gas.

Il processo è adatto alla lavorazione di quasi tutti i tipi di polvere metallica (rame, alluminio, magnesio, titanio, le loro leghe ecc.). Si possono utilizzare diversi gas ad alta velocità come elio, azoto, argon ma anche aria. Nel caso in cui si lavorino metalli reattivi con l'ossigeno vanno utilizzati dei gas inerti per prevenire fenomeni di ossidazione (è il caso di titanio e superleghe). Inoltre, l'utilizzo dell'ossigeno viene limitato per quelle leghe che contengono elementi che legano facilmente con lo stesso limitando la formazione di ossidi.

Con una corretta gestione dei parametri di densità e velocità del getto di gas si ottengono particelle tra i 40  $\mu\text{m}$  e i 60  $\mu\text{m}$  [23]. Per alcune leghe si raggiungono dimensioni minime inferiori ai 10 micron. Per ridurre il rischio di contaminazione del materiale all'interno del crogiolo è stata sviluppata la tecnologia EIGA (Electrode Induction Gas Atomizer) nella quale il metallo viene introdotto come una barra che viene successivamente fusa da una bobina di induzione.

### 6.3.2 Atomizzazione al plasma

L'atomizzazione al plasma si basa sull'utilizzo di un filo metallico come materia prima. Questo viene estruso attraverso un ugello e viene fuso e atomizzato attraverso delle torce al plasma. Le proprietà della polvere possono essere modificate agendo sulla

forma dell'estrusore e sulla velocità di svolgimento del filo metallico. Questo processo è utilizzato nel caso in cui si necessitano di polveri con buona fluidità, bassa porosità, elevato fattore di compattazione e purezza. Le particelle ottenute hanno una dimensione tipica minore di 250  $\mu\text{m}$ .

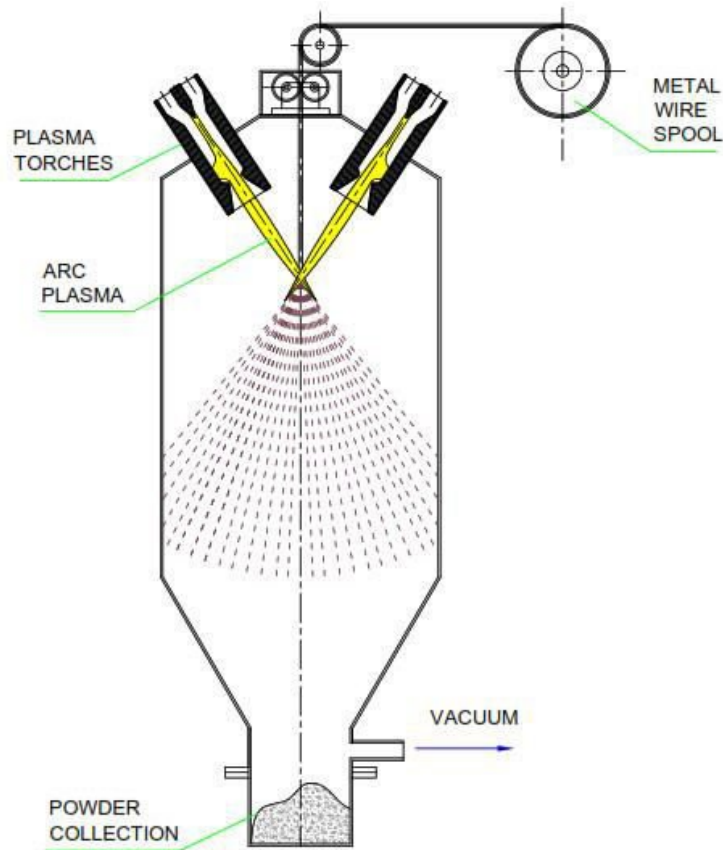


Figura 41: Schema dell'atomizzazione al plasma [24].

### 6.3.3 Processo con elettrodo rotante al plasma

Il processo con elettrodo rotante al plasma (PREP, Plasma Rotating Electrode Process) è un processo di atomizzazione centrifuga nel quale un'estremità di una barra metallica (elettrodo consumabile) viene fusa mentre ruota rispetto al suo asse longitudinale. Il metallo fuso dell'elettrodo viene atomizzato in forma di gocce che solidificano in un'atmosfera di gas inerte. Il calore necessario per la fusione e atomizzazione del materiale è fornito da una torcia al plasma. Gli elettrodi sono delle barre di leghe metalliche di diametro di 60-65 mm che vengono fatte ruotare fino ad una velocità di 15000 rotazioni al minuto [25]. Il PREP è caratterizzato da particelle altamente sferiche, con buone caratteristiche di fluidità, densità di circa il 65% rispetto alla sostanza solida,



e una bassa presenza di contaminazione. È però il processo di atomizzazione più costoso tra quelli descritti in questo capitolo.

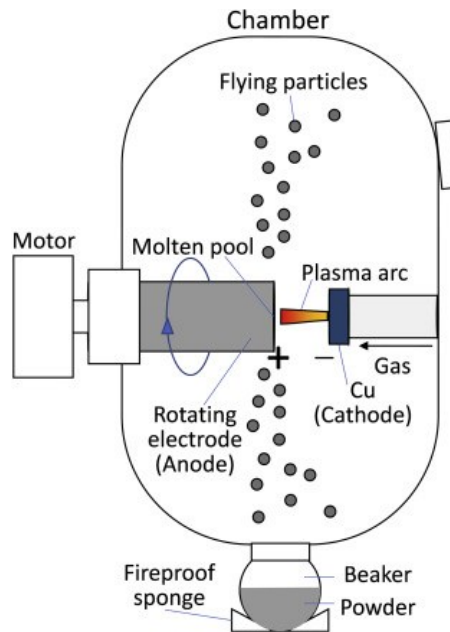


Figura 42: Processo con elettrodo rotante al plasma.

Altri esempi di processi di atomizzazione sono il processo Armstrong e il processo Hydride-dehydride (HDH), di recente implementazione e ancora scarsamente utilizzate.

## 6.4 Caratterizzazione di polveri metalliche

Le proprietà della polvere metallica hanno una forte rilevanza sulla qualità degli oggetti prodotti per Powder Bed Fusion. È quindi fondamentale una buona caratterizzazione della polvere per determinare se essa è adatta ai processi produttivi di AM. Si possono investigare una serie di proprietà come forma, dimensione, densità, carica elettrostatica, coesione, igroscopia, area superficiale, porosità, presenza di interstiziali, scorrevolezza e composizione chimica. La Tabella 4 evidenzia alcune proprietà e riporta alcuni sistemi di analisi per polveri metalliche [26].

Proprietà	Metodologia di misurazione
Density of particles	Helium Pycnometry
Particle Size Distribution	Laser Diffraction
Particle Size and Morphology	X-Ray Computed Tomography
Particle Crystalline Phases	X-Ray Diffraction
Particle Morphology	Scanning Electron Microscopy
Particle Elemental Composition	Energy Dispersive Elemental Analysis

Particle Surface Molecular/Chemical Composition	X-Ray Photospectroscopy
---	-------------------------

Tabella 4: Alcuni metodi per la caratterizzazione delle polveri metalliche.

#### 6.4.1 Analisi dimensionale

Esistono diverse prove per valutare la distribuzione dimensionale di una polvere. La setacciatura è uno dei metodi possibili per effettuare un'analisi granulometrica. Si utilizzano diversi setacci (Figura 43) impilati in serie, ognuno dei quali trattiene una frazione di polvere che ha granuli con dimensioni maggiori dei fori del setaccio. I setacci sono posti dall'alto verso il basso in ordine decrescente di dimensione dei fori. Un quantitativo di polvere viene posto sul setaccio più in alto e, grazie all'azione di un supporto vibrante, la frazione di polvere con dimensione inferiore alle maglie dei diversi setacci scende a livelli più bassi della colonna. Ogni setaccio trattiene una frazione di polvere con dimensioni comprese in un intervallo determinato dalla dimensione dei fori. Pesando le frazioni così ottenute si ottiene la percentuale in massa di ogni frazione. Si tratta di una tecnica laboriosa che non sempre garantisce risultati coerenti; infatti, può portare a delle stime errate per particelle non sferiche. Non è adatta per polveri con dimensioni inferiori ai 35  $\mu\text{m}$ .



Figura 43: Setaccio.

Un'altra tecnica utilizzata per valutare la granulometria dei materiali è la diffrazione laser (Laser Diffraction, LD). Quando delle particelle sono illuminate da un fascio laser diffondono la luce ad un angolo correlato alla loro dimensione. L'intensità di diffusione dipende quindi dalle dimensioni delle particelle. Nella valutazione dei risultati si

presuppone che le particelle misurate siano sferiche. Nel metodo LS le particelle devono essere disperse in un liquido (in questo caso si parla di LD-Wet) o in aria (LD-Dry) [26][27]. È una tecnica altamente ripetibile e veloce, effettuabile anche su campioni di piccole dimensioni, con particelle fino a 1  $\mu\text{m}$ . Di contro, non da informazioni riguardanti la forma delle particelle. La **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** mostra due schemi per le tecniche di granulometria descritte.

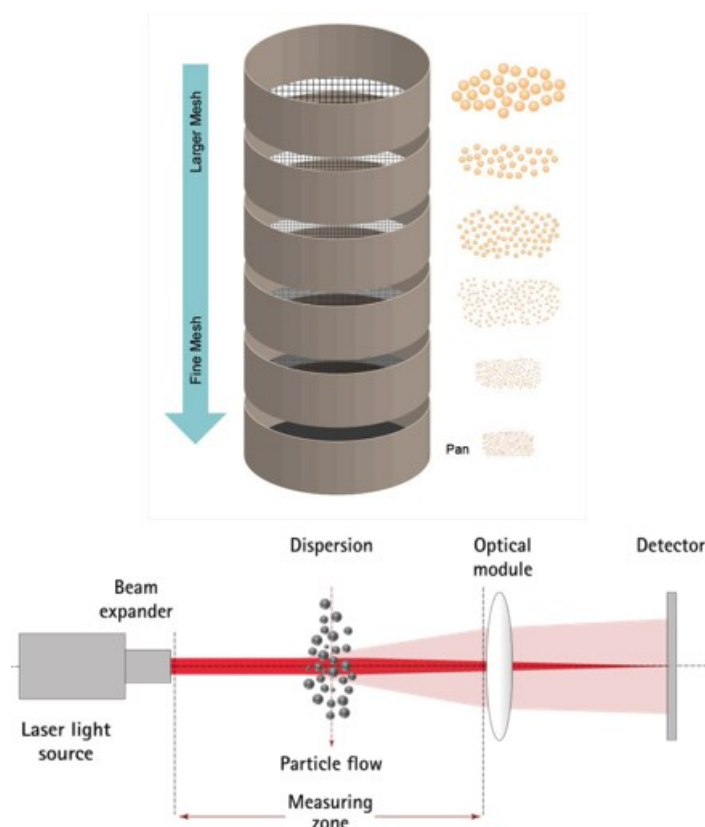


Figura 44: Tecniche di analisi granulometrica: setacciatura (in alto) e diffrazione laser (in basso).

Durante Il processo di atomizzazione è possibile che ci sia uno sbilanciamento della composizione chimica della polvere per evitarlo sono stati sviluppati dei sistemi di analisi della porosità interna alle singole particelle. Un primo metodo è basato su un'osservazione al microscopio elettronico a scansione (SEM, Scanning Electron Microscope). La polvere viene inserita nel porta campioni e osservata. Questo espone le porosità interne delle particelle che sono quindi visualizzate tramite un microscopio elettronico SEM. Un altro sistema che permette l'analisi quantitativa della porosità della polvere è la tomografia computerizzata.

#### 6.4.2 Densità della polvere (Packing Density)

La densità della polvere ha un importante effetto sulla densità finale del pezzo realizzato. Si possono misurare 3 diversi tipi di densità per le polveri [27]:

- **Densità apparente;**
- **Tap density;**
- **Skeletal density;**

La *densità apparente* può essere misurata secondo le norme **ASTM B212-09** usando un misuratore di flusso di Hall (utilizzato anche per la valutazione della scorrevolezza). La polvere all'interno di un imbuto viene fatta scorrere in un recipiente fino alla formazione di un cumulo di polvere. Una spatola è utilizzata per rimuovere l'eccesso di polvere e fare in modo che la polvere rimanente sia a filo con il bordo superiore del contenitore. Misurando la massa di polvere e dividendola per il volume del contenitore si ottiene la massa apparente.

La *"tap density"* (o *packed density*, letteralmente *densità compressa*) viene misurata secondo la normativa **ASTM B527-06**. Si inserisce una massa nota di polvere in un cilindro graduato e un sistema batte tra i 100 e i 300 colpi al minuto. Quando il volume del sistema si assesta, la densità è calcolata come il rapporto tra la massa nota e il volume stabilizzato.

Il sistema di misura della *"skeletal density"*, definito dalla normativa **ASTM B923-10**, consiste nell'inserimento di un quantitativo noto di polvere in una camera dove viene creato il vuoto. Successivamente viene inserito un gas inerte ad una pressione nota nella camera. Controllandone le condizioni e considerando la legge dei gas perfetti, viene calcolato il volume delle particelle di polvere. Se non si formano porosità importanti tra le particelle, la densità ottenuta è molto vicina a quella che si otterrà nel pezzo stampato.

#### 6.4.3 Scorrevolezza (Flowability)

La scorrevolezza della polvere può essere quantificata effettuando delle prove con il misuratore di flusso di Hall (Hall Flowmeter) seguendo la normativa **ASTM B213**. Un quantitativo standard di polvere (50 g) viene introdotto nel misuratore e scorre attraverso una tramoggia. Viene misurato il tempo impiegato dalla tutta la polvere per uscire dalla tramoggia. Questo dà un'indicazione sulle proprietà di scorrevolezza della polvere [28]. Un processo di analisi simile è condotto con il test di scorrevolezza di

Carney. La differenza tra i due processi è semplicemente il diametro dell'orifizio di uscita della polvere (maggiore nel secondo caso).

Un altro metodo di analisi per valutare la scorrevolezza delle polveri metalliche è quello sviluppato da Granutools, con i suoi sistemi automatizzati a tamburi rotanti. La polvere da analizzare viene inserita in cilindro trasparente che ruota intorno al suo asse in modo da riempirlo per metà. Una telecamera acquisisce delle immagini durante la rotazione del cilindro a diverse velocità. Un software analizza in automatico le immagini, trovando parametri (indice di adesione e angolo di scorrimento) che variano in funzione delle forze di adesione, l'attrito e la forma delle particelle. In questo modo si ottengono informazioni riguardanti la scorrevolezza, la coesione, l'agglomerazione, il caking e la ventilazione della polvere. La Figura 45 mostra il sistema di misura Granudrum con esempi di polveri con diversa scorrevolezza.

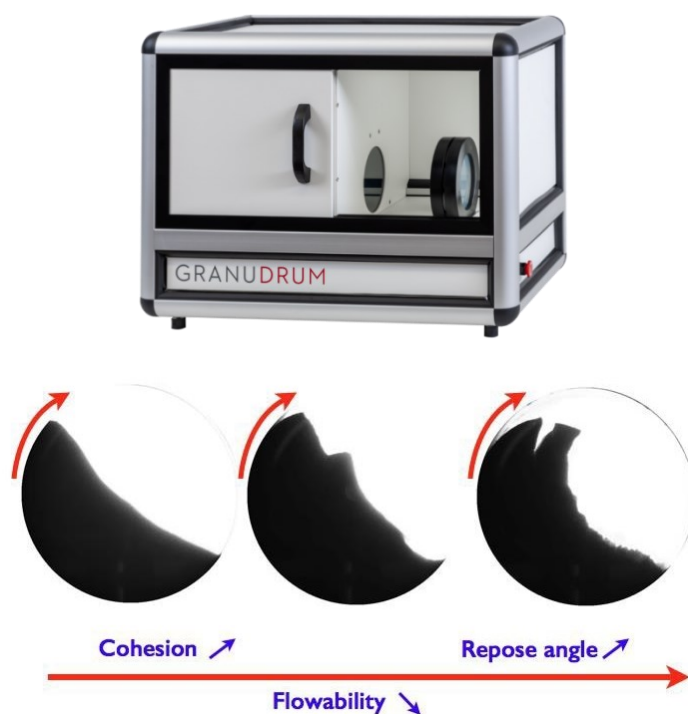


Figura 45: Sistema granudrum per la misura della scorrevolezza della polvere.

#### 6.4.4 Analisi chimica

Si possono effettuare delle analisi sulla composizione chimica della polvere. Durante il processo di atomizzazione, gli elementi di lega presenti nella polvere possono disperdersi all'esterno delle particelle, creando una composizione chimica non uniforme. Problemi di questo tipo possono essere rilevati tramite una analisi chimica (microanalisi) di spettroscopia a dispersione di energia (Energy Dispersive Spectrometry,

EDS). Questa può essere effettuata tramite un microscopio elettronico a scansione; un fascio elettronico viene fatto passare sul campione di polvere: l'energia e la distribuzione di intensità dei raggi x che si generano in questo modo vengono misurati tramite un rivelatore a dispersione di energia EDS. La spettroscopia a dispersione di energia può essere utilizzata anche per quantificare la contaminazione incrociata (cross-contamination) su delle polveri metalliche [29]; questa può avere una forte influenza sulle proprietà meccaniche dei componenti realizzati con tecniche di Additive Manufacturing per via della formazione di discontinuità con proprietà termiche differenti dalla matrice circostante e di conseguenza fragilità nella parte [30]. Fenomeni di contaminazione possono avvenire, ad esempio, a causa della presenza di polveri residue all'interno delle macchine PBF. Questo può causare l'inquinamento di una polvere con delle tracce di una tipologia di materiale differente utilizzato precedentemente nella stessa macchina. Per questo motivo è preferibile dedicare le macchine di PBF ad un'unica categoria di materiali, ad esempio stampando solo manufatti in acciaio, cosicché, anche in caso di contaminazione tra i materiali, ci sia compatibilità tra le polveri e non si generino fragilità.

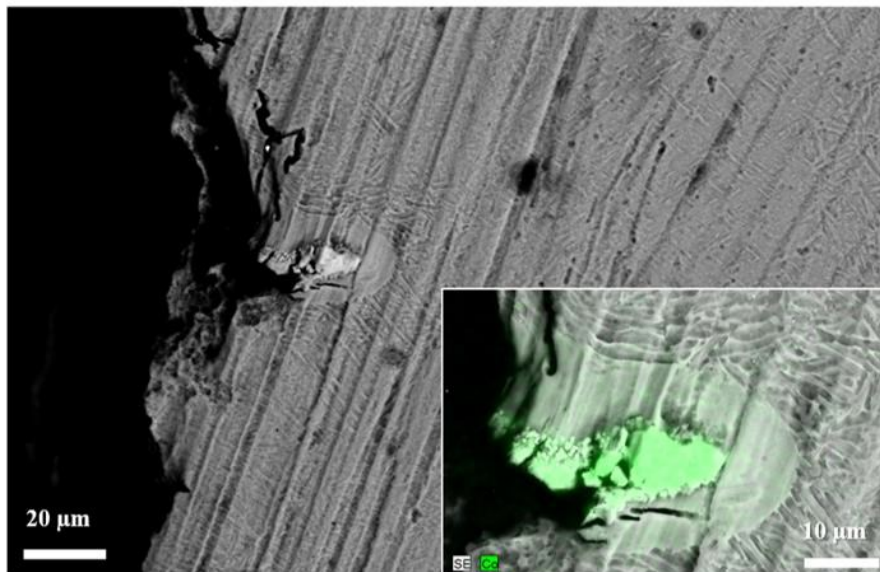


Figura 46: Polvere di Ti6Al4V contaminata con Co-Cr-Mo, sito con innesco di cricca [29].

## 6.5 Riciclo di polveri metalliche

Nei processi di Powder Bed Fusion, al fine di creare il letto di polvere, viene utilizzato un quantitativo di materiale molto maggiore in confronto a quello che effettivamente costituisce il componente stampato. Parte della polvere che costituisce il letto non viene fusa durante la stampa e quindi può essere riutilizzata per i processi di stampa successivi,

con conseguenti vantaggi dal punto di vista economico ed ambientale. Dopo il processo di stampa, la polvere residua viene raccolta tramite un aspiratore e viene setacciata per rimuovere le particelle di maggiori dimensioni. Queste ultime possono derivare da schizzi o frammenti di componenti che si sono rotti durante le fasi di ricopertura (recoating) della polvere. Il materiale di recupero viene quindi miscelato con del materiale vergine in modo da non avere riduzioni rilevanti delle proprietà della polvere. Un problema associato al riutilizzo di polvere metallica è la presenza di contaminazione di nitruri e ossidi che possono causare fragilità nei prodotti stampati. Alcuni materiali, come ad esempio le leghe di titanio, sono maggiormente soggetti a questo tipo di contaminazione da riciclo. Inoltre, anche la tipologia di processo e di macchina utilizzata influisce sulla formazione di ossidi in base al grado di controllo raggiunto sull'atmosfera della camera di costruzione.

## 7 ACCIAI INOSSIDABILI

**Gli acciai inossidabili** sono leghe base ferro contenenti un tenore elevato di *cromo* e altri particolari elementi chimici quali il *nichel* e *molibdeno* che permettono di avere un elevato ventaglio di tipologie che variano in base alle caratteristiche e alle applicazioni richieste. Un acciaio è considerato inossidabile quando è presente almeno il *10.5% di cromo*. Tutti gli acciai inossidabili presenti nel mercato hanno un tenore di cromo maggiore con valori compresi tra il 13% e il 18%. Infatti, è necessario un tenore di almeno il *12% di cromo per avere una discreta resistenza alla corrosione in soluzioni acquose*. La presenza di una buona percentuale di cromo permette di creare uno strato superficiale di ossido, denominato *film passivo*, in grado di aumentare notevolmente le resistenze alla corrosione a umido, o corrosione elettrochimica, in ambienti aggressivi quali acque dolci, acqua di mare, soluzione acquose contaminate, ambienti acidi e basici o atmosfere industriali e ad alta temperatura. Analisi effettuate ai raggi X hanno messo in luce anche la presenza di *ferro e molibdeno* (sempre sotto forma di ossidi) ed hanno evidenziato come il nichel tenda, invece, ad accumularsi tra il film passivo e il substrato di acciaio. In viene evidenziato questo meccanismo e la presenza degli ossidi come elemento utile al miglioramento delle performance dell'acciaio [31].

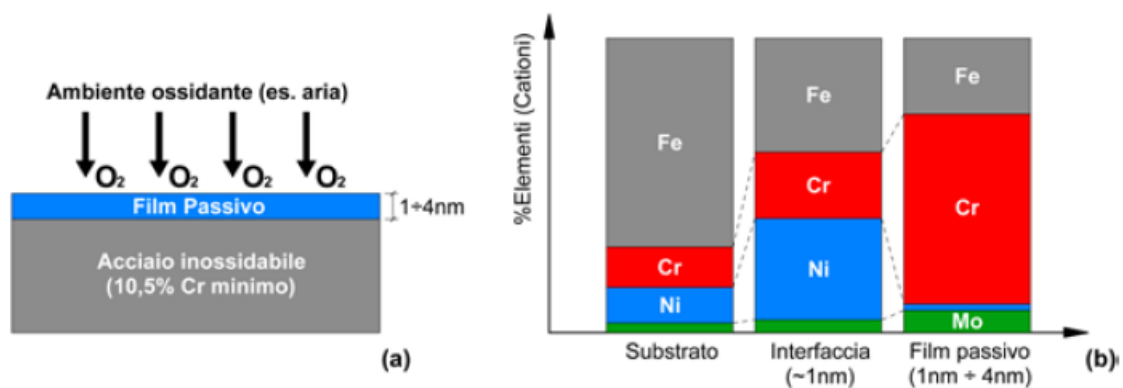


Figura 47: (a) Meccanismo di passivazione degli acciai inossidabili a contatto con l'atmosfera e (b) schematizzazione dell'andamento degli elementi presenti nel film passivo, nell'interfaccia e nel substrato di un acciaio inossidabile 18%Cr-14,3%Ni-2,5%Mo.

La creazione dello strato di ossido nel materiale, detto anche **passivazione**, si manifesta spontaneamente in ambienti neutri ossidanti, come ad esempio a contatto con l'aria, ed è indotta artificialmente mediante l'immersione del semilavorato in una soluzione diluita di acido nitrico. La pellicola protettiva di ossido di cromo che si crea forma una barriera tra il materiale e l'ambiente esterno che permette al materiale di avere questa elevata resistenza alla corrosione. Di conseguenza, il termine "inossidabile" è improprio perché l'acciaio è facilmente "ossidabile" ma grazie proprio all'ossidazione del cromo in



superficie riesce a non far legare con l'ossigeno il restante materiale. Inoltre, il film passivo nel caso in cui venga danneggiato meccanicamente, si riformerà spontaneamente sulla superficie del componente, ostacolando nuovamente l'azione corrosiva.

Gli acciai inossidabili si dividono in 4 tipologie in base alla microstruttura che essi assumono a temperatura ambiente, ossia:

- **Martensitici;**
- **Ferritici;**
- **Austenitici;**
- **Austeno-ferritici;**

Il nome viene designato dalla tipologia di microstruttura che assumono a temperatura ambiente. Per comprendere come sia possibile ottenere microstrutture così differenti è importante studiarne il diagramma di stato degli elementi presenti. È bene sottolineare come nei diagrammi di stato l'analisi sia valida solo in condizioni di equilibrio cioè quando il materiale subisce un lentissimo raffreddamento per successivi stati d'equilibrio dalla temperatura di fusione alla temperatura ambiente.

#### *Diagramma Fe-Cr*

**Il diagramma Fe-Cr** è il primo diagramma da analizzare poiché, nella maggior parte dei casi, questi due elementi risultano essere maggiormente presenti all'interno del materiale anche perchè il cromo stesso è l'elemento che caratterizza la famiglia degli acciai inossidabili e che impartisce loro eccellenti doti di resistenza alla corrosione. Poiché il cromo è un elemento **ferritizzante**, ossia favorisce l'allargamento del campo di esistenza della fase  $\alpha$ , il diagramma di stato Fe-Cr (Figura 48) evidenzia la presenza del campo  $\gamma$  chiuso, tra l'11,2% e del 13,4%: ciò significa che se il tenore di cromo è superiore al **13,4%** la lega ferro-cromo avrà **reticolo  $\alpha$**  con struttura ferritica stabile durante tutta la solidificazione. Se il tenore di cromo è inferiore al 13,4%, si osserverà l'abituale trasformazione  $\gamma \rightarrow \alpha$ , come è tipico del diagramma di stato Fe-C. Se da un lato la chiusura del campo  $\gamma$  è provocata dall'aggiunta di elementi di lega **ferritizzanti** come *il cromo, l'alluminio, il vanadio, il silicio, il molibdeno, il titanio, il niobio o il tungsteno*, dall'altro gli elementi di lega **austenitizzanti** come *il nichel, il manganese, il carbonio o l'azoto*, spostano verso destra il campo  $\gamma$  con conseguente spostamento verso destra della soglia limite.

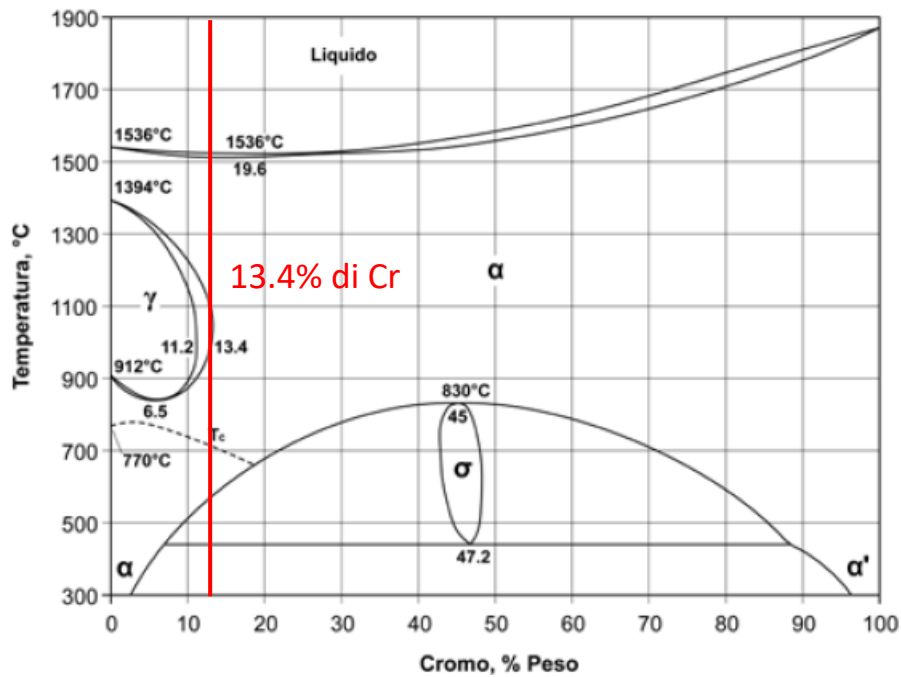


Figura 48: Diagramma Fe-Cr.

Come si evince dalla Figura 49 la presenza in grandi quantità di  *nichel, manganese, carbonio o azoto* allargano la zona  $\gamma$  e si avrebbe questa fase ad alte temperature (900°C-1000°C) anche con tenori di cromo maggiori del 13.4%. La combinazione di queste due caratteristiche permette di spiegare la presenza di due importanti famiglie degli acciai inox quali:  *austenitici e ferritici*.

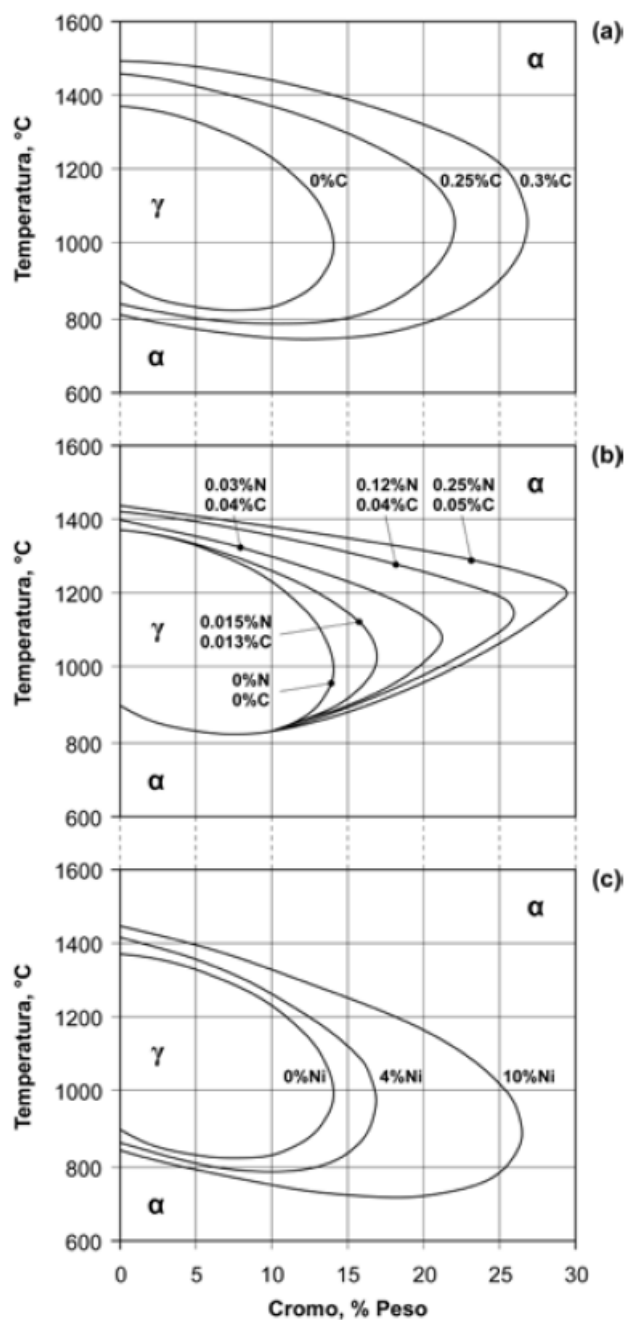


Figura 49: Effetto dell'aggiunta di (a) carbonio, (b) azoto e (c) nichel sull'allargamento del campo di esistenza della fase  $\gamma$  nel diagramma di stato Fe-Cr [31].

Facendo un esempio, se il tenore di cromo è dell'ordine del 17% circa con livelli di carbonio bassi (inferiore a 0,1%), l'acciaio presenterà una struttura ferritica (campo degli acciai inossidabili ferritici); dall'altro, quando il tenore di cromo è dell'ordine del 13% e il livello di carbonio si attesta attorno a 0,2-0,3%, la lega da  $\gamma$  passerà a  $\alpha$  formando un acciaio che fa parte della famiglia dei martensitici. Altra caratteristica rilevante del diagramma Fe-Cr è la presenza della **fase  $\sigma$** , un composto intermetallico a struttura

tetragonale presente sul bordo di grano che conferisce al materiale una elevata durezza e fragilità. Inoltre, la **fase  $\sigma$**  essendo molto ricca di cromo, va a peggiorare la resistenza alla corrosione degli acciai inossidabili (impoverisce l'acciaio proprio dell'elemento che garantisce la resistenza alla corrosione e lo accumula sul bordo di grano). La presenza della **fase  $\sigma$**  deve essere evitata, facendo attenzione a non esporre il materiale a temperature dell'intervallo 550-850°C per tempi dell'ordine di 100-1.000 ore. È bene sottolineare che l'intervallo di temperature indicato è valido per leghe che abbiano come costituente solo ferro e cromo; nel caso in cui fossero presenti altri elementi di lega, come il *molibdeno*, la **fase  $\sigma$**  potrebbe apparire fino a 980°C. Questo fenomeno prende il nome di **"infragilimento ad 800°C"**.

#### *Diagramma Fe-Ni*

Passiamo ora ad esaminare l'effetto del *nicel* (diagramma di stato Fe-Ni Figura 50), che determina, con la sua presenza, la formazione delle due rimanenti famiglie di acciai inossidabili (*acciai inossidabili austenitici ed acciai inossidabili austeno-ferritici*). Il nichel conferisce duttilità al materiale ed elevatissima tenacità, anche a temperature estremamente basse. Il Nichel contribuisce anche all'incremento della resistenza alla corrosione degli acciai inossidabili perché favorisce la ripassivazione continua del materiale ed incrementa la resistenza alla corrosione in ambienti riducenti. Se l'effetto del cromo è quello di chiudere il campo della fase  $\gamma$ , l'azione del nichel è invece quella di aprire il campo  $\gamma$  fino a temperatura ambiente e chiudere, allo stesso tempo, il campo  $\alpha$ .

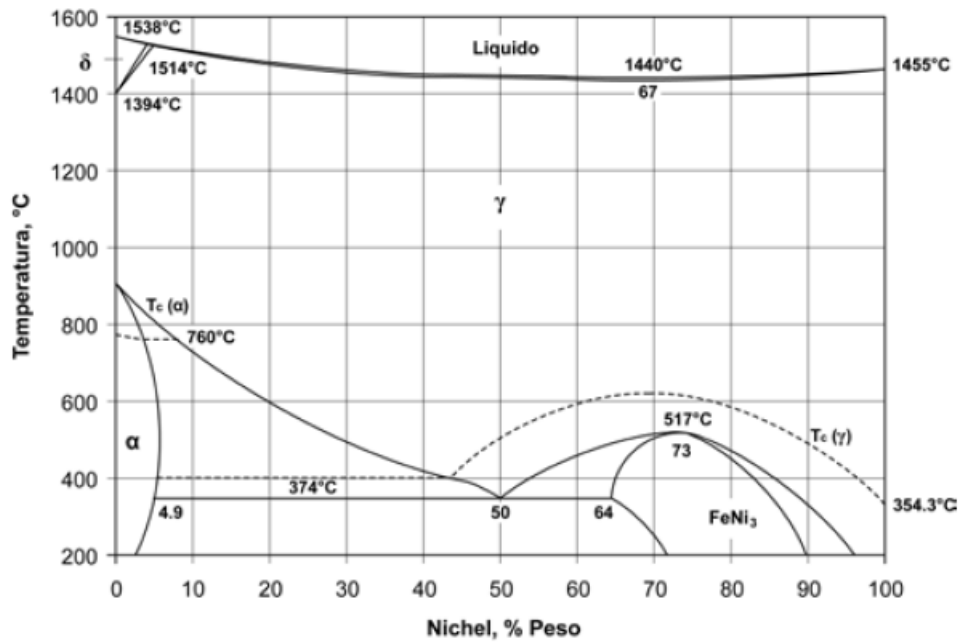


Figura 50: Diagramma Fe-Ni.

La possibilità di avere una fase  $\gamma$  stabile dalla temperatura di solidificazione alla temperatura ambiente, permetterà di avere un acciaio con struttura completamente austenitica. Il fenomeno è possibile in quanto l'aggiunta di nichel tende a spostare i punti critici della trasformazione  $\gamma \rightarrow \alpha$  a temperature più basse e al raffreddamento non si avrà nessuna variazione della struttura rimanendo, quindi, austenitica anche a temperatura ambiente. Infatti, in un materiale che abbia solo elementi come *ferro e nichel* è necessario circa il 30% di quest'ultimo per avere solo fase  $\gamma$  a temperatura ambiente, se si aggiunge il 17% di *cromo* sarà sufficiente l'8% di nichel per avere struttura austenitica stabile; questo meccanismo e Figura 51 spiega l'esistenza degli acciai inossidabili austenitici aventi 17-18% di cromo e 10-12% di nichel.

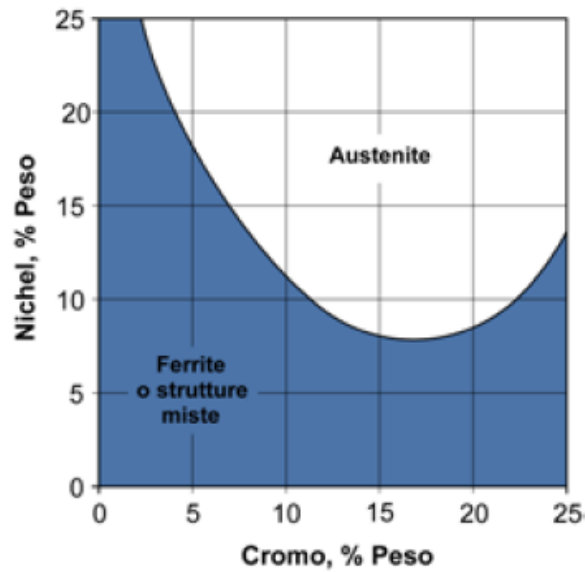


Figura 51: Effetto del nichel sulla formazione di struttura austenitica in relazione al tenore di cromo in lega: acciai di varia composizione chimica con  $C=0,1\%$  solubilizzati in acqua da  $1100^{\circ}\text{C}$

#### Diagramma Fe-Cr-Ni

Per motivare come il cromo permette di austenitizzare l'acciaio con un tenore di nichel più basso è importante studiare il diagramma ferro-nichel-cromo. La Figura 52. evidenzia nuovamente l'assenza dei punti critici di trasformazione  $\gamma \rightarrow \alpha$ . Essa inoltre permette di spiegare, in relazione al tenore di cromo e di nichel in lega, l'esistenza di strutture esclusivamente austenitiche (acciai inossidabili austenitici) o di strutture bifasiche di austenite e ferrite (acciai inossidabili austeno-ferritici o Duplex). Ipotizzando un tenore di cromo del 17-18% e di nichel del 10-12% si avrà struttura *austenitica*, se il tenore di cromo è invece del 22-25% e quello di nichel del 4-8% la struttura sarà *austeno-ferritica*.

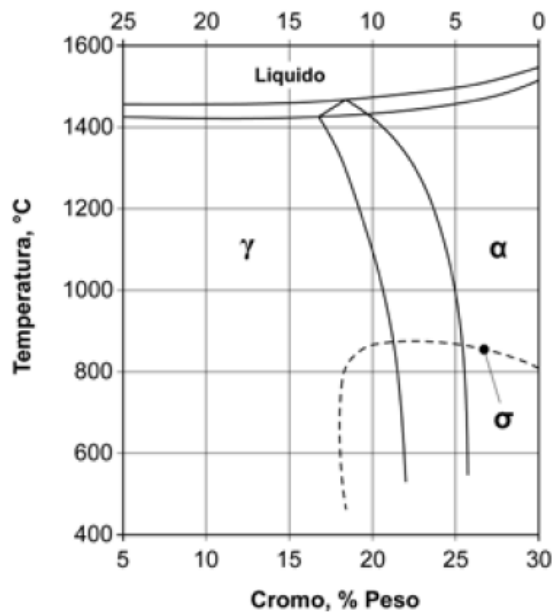


Figura 52: Diagramma Fe-Cr-Ni.

### Diagramma di Schaeffler

Vista la grande varietà di elementi di lega è necessario considerare tutti gli elementi di lega senza analizzarli singolarmente osservando il loro effetto ferritizzante e/o austenitizzanti. Per risolvere questo problema è necessario l'impiego di uno strumento più semplice e in grado di poter inserire in uno stesso diagramma tutti gli elementi. A questo proposito è stato messo a punto il **diagramma di Schaeffler** che permette di individuare la struttura metallurgica degli acciai inossidabili a temperatura ambiente a partire dagli elementi di lega presenti nella composizione chimica. Nonostante non vengano descritti i meccanismi termodinamici del materiale, il diagramma risulta molto utile per individuare come i diversi elementi influenzano la struttura del materiale. Come si può osservare dalla Figura 53 nelle ascisse e ordinate sono descritti il cromo e il nichel equivalenti. Nello specifico, in funzione la tipologia e quantità di ogni singolo elemento verrà sommato all'equazione definendo la tipologia dell'acciaio. Infine, dal diagramma è possibile osservare quattro zone colorate che vanno a individuare, in funzione degli elementi, la tipologia dell'acciaio e il contenuto di *martensite*, *austenite* e *ferrite* presente nell'acciaio.

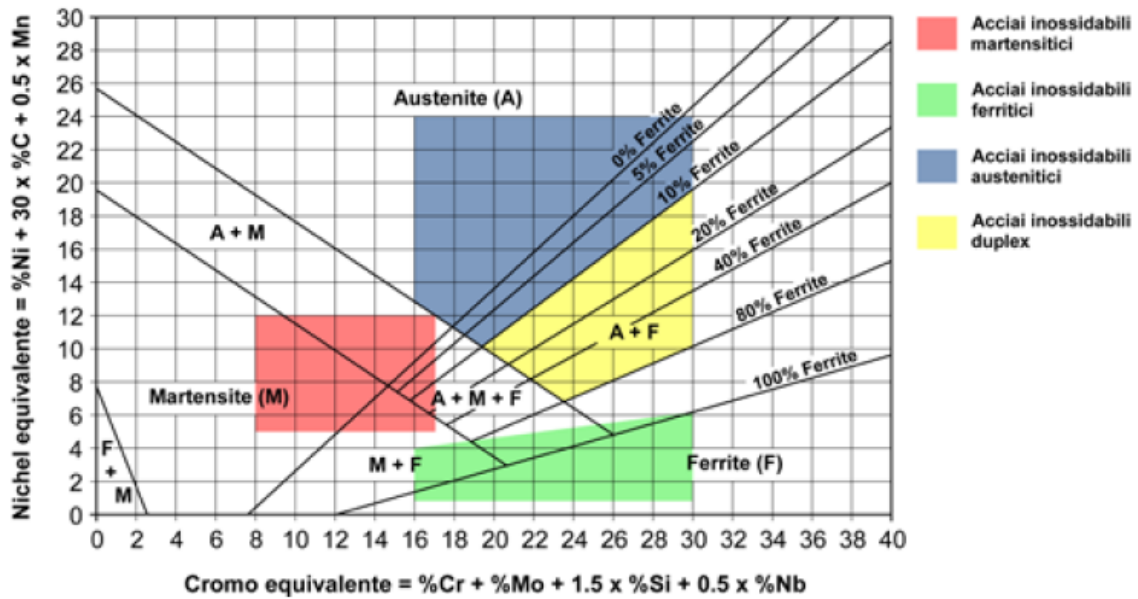


Figura 53: Diagramma di Schaeffler.

## 7.2 Acciai inox martensitici

Come osservabile dal diagramma di Schaeffler, la famiglia degli acciai inossidabili martensitici è caratterizzata da contenuti di *cromo limitati* (tipicamente tra l'11,5% e il 18%) e *tenori di carbonio elevati* generalmente tra lo 0,1% e l'1%. Infatti, la combinazione dei due elementi, sono bilanciati tra loro, al fine di avere una struttura austenitica ad alta temperatura e una struttura martensitica a temperatura ambiente dopo tempra. Bisogna sottolineare che la presenza di un elevato tenore di carbonio, necessario per conferire buona durezza e resistenza meccanica all'acciaio, tende a legarsi con il cromo formando i carburi di cromo. La formazione di queste molecole abbassa il quantitativo dello strato passivo in superficie andando a ridurre la resistenza alla corrosione del materiale.

L'acciaio inox martensitico ha caratteristiche meccaniche molto elevate ed è ben lavorabile alle macchine utensili; infatti, grazie al processo di tempra è in grado di aumentare le sue proprietà meccaniche: *carico a rottura*, *carico a snervamento* e *durezza*. Inoltre, è conosciuto soprattutto con la nomenclatura americana AISI con serie 400 e non con quella standard in funzione della tipologia e del quantitativo degli elementi in lega presenti.



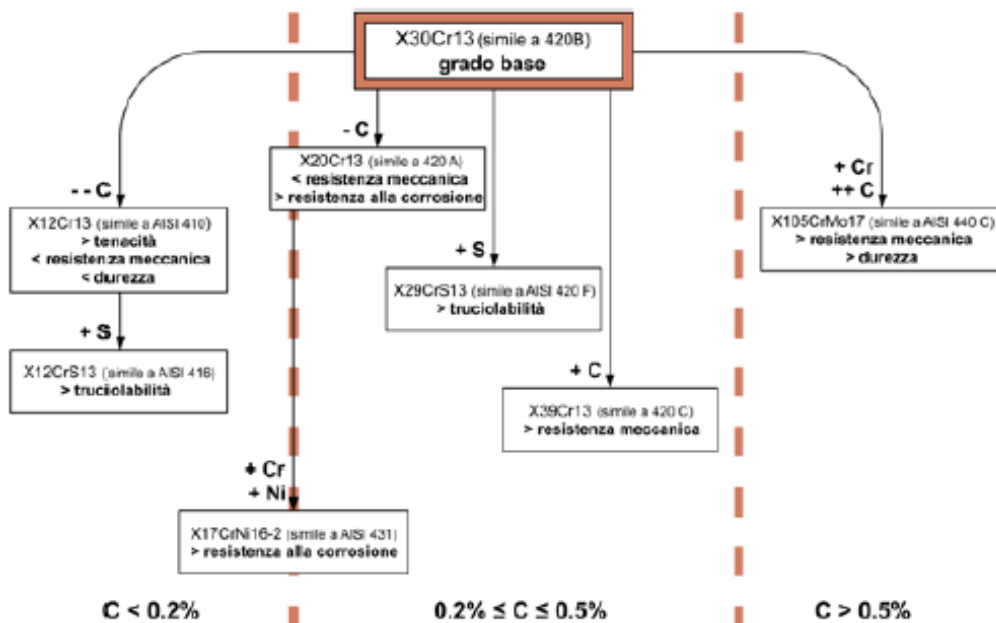


Figura 54: Influenza di come il contenuto di carbonio influenza le caratteristiche dell'acciaio inox martensitico [31].

Prima dell'utilizzo il materiale deve essere trattato per ottenere una struttura ben lavorabile attraverso una ricottura a  $730^{\circ}$ - $830^{\circ}$ C per alcune ore, seguita da un lento raffreddamento in forno o in aria al fine di ottenere una struttura perlitica globulare a matrice di fase  $\alpha$  con carburi globulari e avente bassa durezza. È importante sottolineare che al fine di impedire la decarburazione superficiale e l'ossidazione a caldo del cromo durante i trattamenti termici, in molti casi, vengono utilizzati forni ad atmosfera controllata di tipo neutro o riducente (atmosfera di azoto o azoto/idrogeno).

Nei grafici successivi degli esempi di curve CCT e TTT dell'acciaio inossidabile martensitico tipo X39Cr13'.

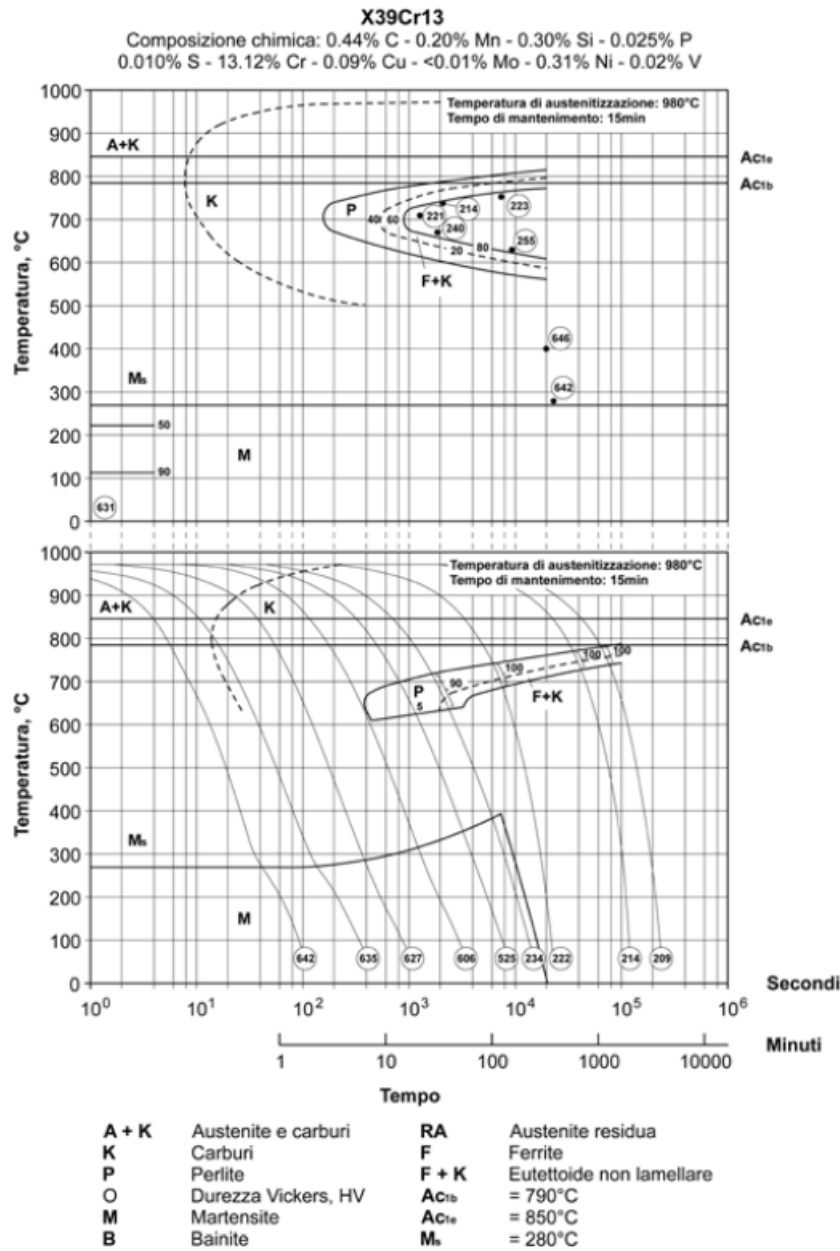


Figura 55: Curve di trasformazione isoterma (curve TTT) e curve di trasformazione anisoterma (curve CCT) per l'acciaio inossidabile martensitico tipo X39Cr13.

In Figura 56 un esempio di step di processo che viene svolto per ottenere il componente in acciaio inox martensitico finito. Nel dettaglio dopo aver ricotto il materiale (processo descritto in precedenza) e lavorato alle macchine utensili si esegue il processo di *bonifica* cioè un trattamento di tempra seguito da rinvenimento. Andando più nel dettaglio, a causa della bassa conducibilità termica degli acciai inox martensitici per evitare deformazioni, la fase di riscaldamento nella fase di tempra deve essere fatta con cura

come ad esempio un preriscaldamento tra i 550°C e gli 800°C. Nella fase di austenitizzazione, la temperatura dovrà essere più elevata di quelle abitualmente impiegate poiché bisognerà *riscaldare e mantenere il componente ad una temperatura dell'ordine di 950°-1100°C*. Oltre a rendere austenitica la struttura, tali elevate temperature sono necessarie per favorire, quanto più possibile, la *solubilizzazione dei carburi presenti*, rendendo così disponibile il carbonio in soluzione solida per l'indurimento della martensite durante la successiva fase di tempra.

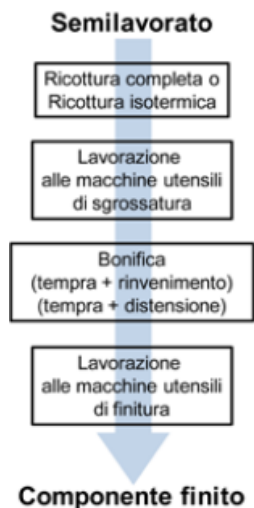


Figura 56: Processo tecnologico di ottenimento di un componente in acciaio inossidabile martensitico.

Infine, in Figura 57 viene rappresentato un grafico che evidenzia come elevate temperature di austenitizzazione aumentano la probabilità di ***austenite residua*** a temperatura ambiente e un ***aumento delle dimensioni del grano*** che ne ***diminuisce la durezza*** specialmente se viene utilizzata la tempra in aria.

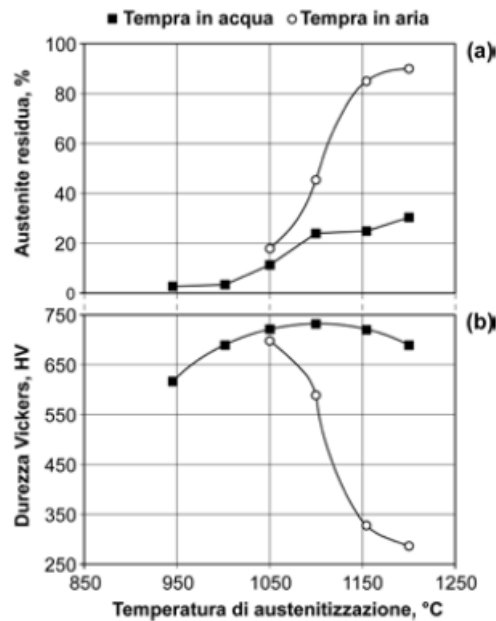


Figura 57: Effetto della temperatura di austenitizzazione e della modalità di tempra sulla durezza e sulla quantità di austenite residua in un acciaio inossidabile martensitico con 0,4%C - 16%Cr - 0,9%Mo - 0,5%Ni [32].

Una volta realizzato il processo di tempra bisogna eseguire il rinvenimento, utile per ridurre le tensioni residue che si creano a causa del rapido raffreddamento del processo precedente. Per questi acciai il rinvenimento viene effettuato a:

- **Bassa temperatura** cioè a temperature inferiori ai 400°C. In questo caso si ottengono le massime durezza e le più elevate resistenze a corrosione ma permane una certa fragilità della struttura martensitica-
- **Alta temperatura** cioè a temperature superiori ai 640°C.

È molto importante *non sostare ad una temperatura tra i 450°C e 600°C* poiché c'è un abbassamento della resistenza alla corrosione e un infragilimento da rinvenimento cioè una riduzione della resistenza alla frattura fragile. Rinvenendo gli acciai inossidabili martensitici a temperature inferiori ai 400°C (si parla, in questi casi, di distensione).

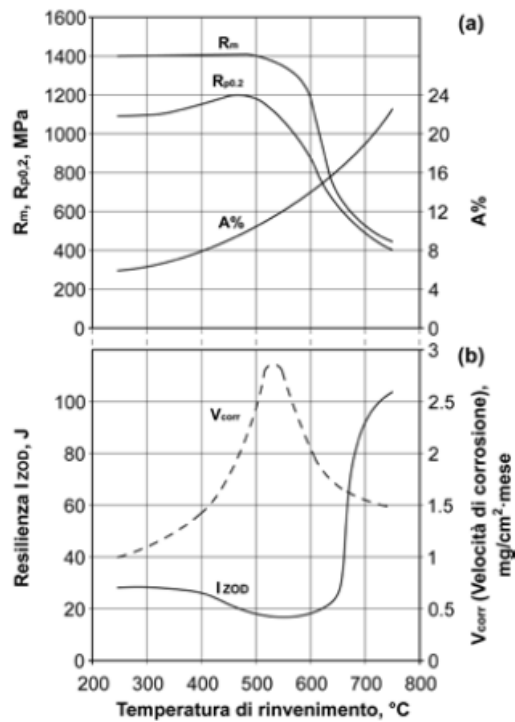


Figura 58: Effetto della temperatura di rinvenimento sulle caratteristiche meccaniche e di resistenza alla corrosione di un acciaio inossidabile martensitico tipo X20Cr13 (simile all'AISI 420) [33].

### 7.3 Acciai inox ferritici

Gli acciai inox ferritici si contraddistinguono per l'elevato quantitativo di cromo che ha un effetto ferritizzante a temperatura ambiente e un bassissimo quantitativo di carbonio (tenori inferiori allo 0,1%), che non controbilanciano l'azione austenitizzante di quest'ultimo elemento. Altri elementi presenti sono il molibdeno, l'alluminio per aumentare la resistenza all'ossidazione a caldo e lo zolfo per facilitare la lavorabilità.

In Figura 59 uno schema con le differenti tipologie di acciai inox ferritici e le loro caratteristiche in funzione del quantitativo di cromo e la presenza degli altri elementi di lega.

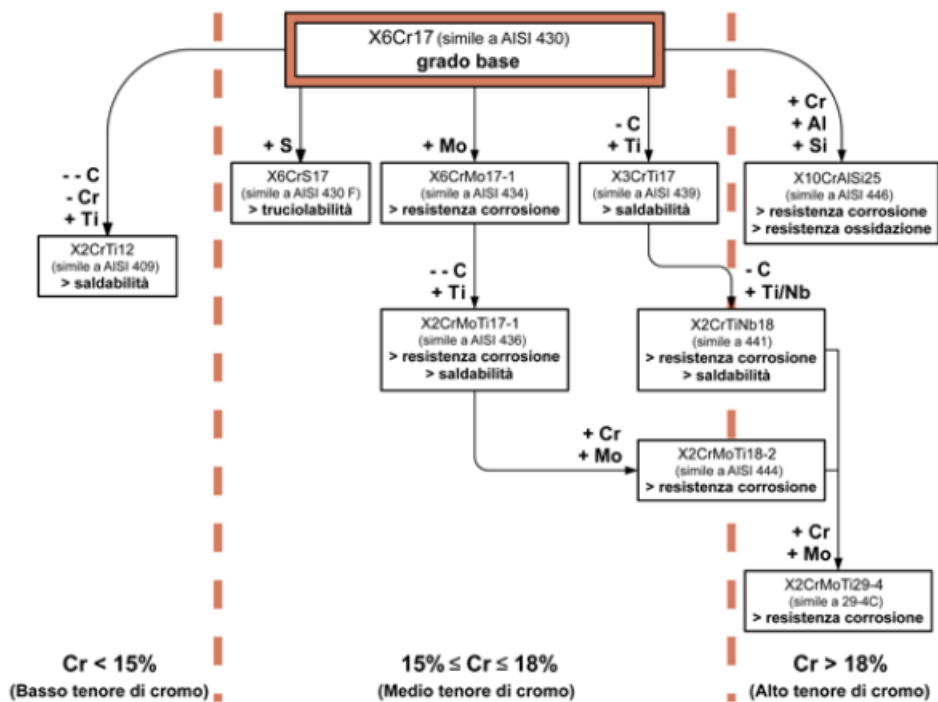


Figura 59: Schema dei principali tipi di acciai inossidabili ferritici a partire dall'X6Cr17 [31].

Questa tipologia di acciai inox presenta buone resistenze meccaniche ma con un basso limite a snervamento mentre la resistenza a corrosione risulta essere più elevata di quelli martensitici grazie all'inferiore probabilità di carburi di cromo che possono indebolire lo strato di passivazione.

Al fine di migliorare le caratteristiche corrosive del materiale, l'unico trattamento termico che viene eseguito è la *ricottura*. Questo trattamento deve essere eseguito a differenti temperature in base alla composizione chimica del materiale. L'obiettivo principale del trattamento è quello di solubilizzare i carburi di cromo che possono formarsi e se il trattamento non lo permette è utile per innescare meccanismi diffusivi del cromo. Nello specifico, grazie alla diffusione ad alte temperature, il cromo tende ad omogeneizzarsi sul tutto il materiale evitando, anche in presenza dei carburi, problemi di corrosione intergranulare. La ricottura degli acciai inossidabili ferritici ha anche un'altra importante caratteristica. Se il materiale venisse precedentemente incrudito, il processo termico avrebbe anche la funzione di ricristallizzare la microstruttura riducendo le dimensioni del grano e creando dei grani allungati nella stessa direzione al fine di aumentare la resistenza nella stessa direzione dell'allungamento del grano.

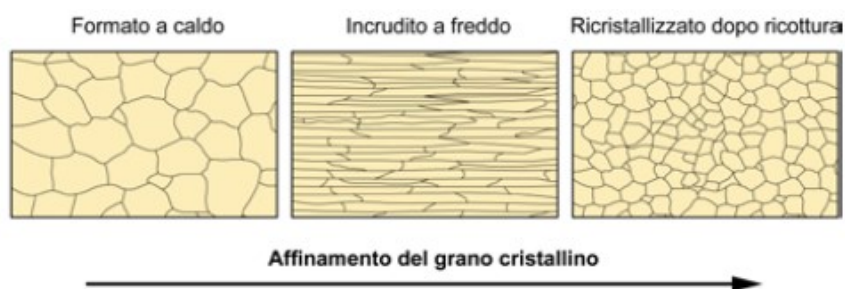


Figura 60: Effetto della ricottura di ricristallizzazione sugli acciai inossidabili ferritici [31].

Gli acciai inossidabili ferritici hanno caratteristiche meccaniche discrete con grani omogenei di ferrite e vengono posti in esercizio allo stato ricotto. Il valore del carico unitario di rottura  $R_m$  varia da  $450\text{ MPa}$  a  $600\text{ MPa}$ , in funzione della composizione chimica, con una durezza dell'ordine di  $150\text{-}220\text{ HB}$ .

#### 7.4 Acciai inox austenitici

Gli acciai inox austenitici hanno una struttura cristallina cubica a facce centrate, dove il tenore di Nichel aumenta all'aumentare del quantitativo di Cromo. Infatti, aumentando il valore del Ni aumenta il potere austenitizzante a temperatura ambiente, inibendo il potere ferritizzante del Cr. La composizione più utilizzata è il **18% di Nichel e l'8-10% di Cromo**, denominata anche **18/10 (AISI 304)**. Se si aggiunge il **2-3% di Molibdeno** si crea l'acciaio **18/08/03 (AISI 316)** che permette la formazione di carburi di molibdeno che ne assicura una migliore resistenza alla corrosione all'acqua di mare e ai sali disgelanti. Infine, per migliorare la resistenza alla corrosione generata dalle saldature si aggiunge degli elementi stabilizzanti come **titanio e niobio**. Inoltre, la presenza di elementi pregiati come **Ni, Cr, Ti e Nb** tendono ad innalzare il costo di questa tipologia di acciai.

Designazione simbolica EN	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Ni	%Mo	Altri	Corrispondenza approssimata AISI
X10CrNi18-8 (1.4310)	0,05-0,15	≤2,00	≤2,00	≤0,045	≤0,015	16,0-19,0	6,0-9,5	≤0,80	1	AISI 301
X8CrNiS18-9 (1.4305)	≤0,10	≤1,00	≤2,00	≤0,045	0,15-0,35	17,0-19,0	8,0-10,0	---	1, 2	AISI 303
X5CrNi18-10 (1.4301)	≤0,07	≤1,00	≤2,00	≤0,045	≤0,015	17,5-19,5	8,0-10,5	---	1	AISI 304
X2CrNi18-9 (1.4307)	≤0,03	≤1,00	≤2,00	≤0,045	≤0,015	17,5-19,5	8,0-10,5	---	1	AISI 304L
X6CrNiTi18-10 (1.4541)	≤0,08	≤1,00	≤2,00	≤0,045	≤0,015	17,0-19,0	9,0-12,0	---	3	AISI 321
X6CrNiNb18-10 (1.4550)	≤0,08	≤1,00	≤2,00	≤0,045	≤0,015	17,0-19,0	9,0-12,0	---	4	AISI 347
X8CrNi25-21 (1.4845)	≤0,10	≤1,50	≤2,00	≤0,045	≤0,015	24,0-26,0	19,0-22,0	---	1	AISI 310S
X5CrNiMo17-12-2 (1.4401)	≤0,07	≤1,00	≤2,00	≤0,045	≤0,015	16,5-18,5	10,0-13,0	2,00-2,50	1	AISI 316
X2CrNiMo17-12-2 (1.4404)	≤0,03	≤1,00	≤2,00	≤0,045	≤0,015	16,5-18,5	10,0-13,0	2,00-2,50	1	AISI 316L
X2CrNiMoN17-13-3 (1.4429)	≤0,03	≤1,00	≤2,00	≤0,045	≤0,015	16,5-18,5	11,0-14,0	2,50-3,00	5	AISI 316LN
X6CrNiMoTi17-12-2 (1.4571)	≤0,08	≤1,00	≤2,00	≤0,045	≤0,015	16,5-18,5	10,5-13,5	2,00-2,50	3	316Ti*
X1NiCrMoCu25-20-5 (1.4539)	≤0,02	≤0,70	≤2,00	≤0,030	≤0,010	19,0-21,0	24,0-26,0	4,00-5,00	6	904 L*
X1CrNiMoCuN20-18-7 (1.4547)	≤0,02	≤0,70	≤1,00	≤0,030	≤0,010	19,5-20,5	17,5-18,5	6,00-7,00	7	254 SMO*

\* La denominazione indicata non si riferisce al manuale AISI; spesso ci si riferisce ad essa col termine "tipo" (ad es. tipo 904 L).

1: %N ≤ 0,11

2: %Cu ≤ 1,0

3: %Ti = 5 x C - 0,70

4: %Nb = 10 x C - 1,00

5: %N = 0,12 - 0,22

6: %N ≤ 0,15; %Cu = 1,20 - 2,00

7: %N = 0,18 - 0,25; %Cu = 0,50 - 1,00

Tabella 5: Acciai inox austenitici.

La presenza degli elementi austenitizzanti come *carbonio*, *azoto*, *nichel* e *manganese* spostano la temperatura di trasformazione dell'austenite in martensite al di sotto della temperatura ambiente ed è questo il motivo per il quale non si eseguono trattamenti termici come la tempra che aumenterebbero la resistenza meccanica.

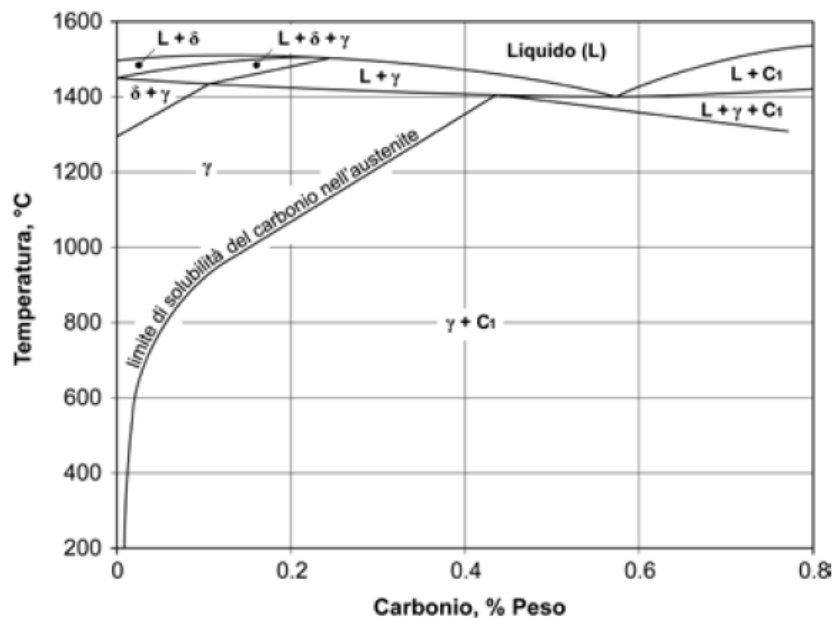


Figura 61: Sezione binaria Fe-C del diagramma quaternario Fe-Cr-Ni-C con Cr = 18% e Ni = 8%; C1

carburi tipo  $(Cr,Fe)_{23}C_6$ [34].



Come si può osservare dalla Figura 61, se il contenuto di carbonio è basso e in questa famiglia il tenore varia dai 0.04 ai 0.06% la presenza di  $(Cr,Fe)_{23}C_6$  è certa a temperatura ambiente. Nello specifico, avviene il fenomeno della *sensibilizzazione* dove il cromo legandosi con il carbonio tende a concentrarsi nei bordi di grano e a ridursi localmente per la passivazione; il risultato è un indebolimento a corrosione del materiale. L'eliminazione della *sensibilizzazione* avviene attraverso:

- **La variazione della composizione chimica**
  - Aggiungendo niobio e titanio, il carbonio si legherà con questi e non con il carbonio (stesso meccanismo dei ferritici).
  - Riducendo ulteriormente il tenore di carbonio a 0.02 a 0.03%;
- **Trattamenti termici:**
  - Utilizzando il trattamento di solubilizzazione a 1040-1050°C possibile *sciogliere* i carburi di cromo.

La famiglia degli acciai inossidabili non può essere indurita per trattamento termico per l'assenza di variazione della propria microstruttura, cioè ad alte temperature e a temperatura ambiente la microstruttura è sempre austenitica. L'unico trattamento termico fattibile, come è stato anticipato precedentemente, è la *solubilizzazione*, chiamata anche chiamata *tempra negativa o tempra austenitica*. Il nome di tempra negativa viene data perché tale processo avviene con un rapido raffreddamento ma non c'è alcuna variazione di durezza da parte del materiale. Il raffreddamento di questo trattamento termico deve essere fatto velocemente in acqua, specialmente per i componenti di grosse dimensioni al fine di avere un passaggio rapido fra i 450°C e i 900°C impedendo la formazione di carburi di cromo che deteriorano l'omogeneità composizionale dell'austenite e la separazione di carburi a bordo grano, con impoverimento locale di cromo. Nel caso di spessori sottili è possibile utilizzare azoto ad alta pressione anche se il raffreddamento in acqua è preferibile rispetto a quest'ultima soluzione.

Per alcuni materiali come X6CrNiTi18-10, X6CrNiNb18-10, X6CrNiMoTi17-12-2 dopo la *solubilizzazione* viene fatta la *stabilizzazione*. Il trattamento di stabilizzazione consiste nel mantenere l'acciaio a temperature comprese tra gli 850°C e i 950°C da 1 a 4 ore in relazione alle dimensioni dei semilavorati. Durante questo trattamento si ha la precipitazione di carburi di titanio o di niobio i quali, fissando il carbonio, impediscono che ne rimanga per formare i deleteri carburi di cromo; il successivo raffreddamento è eseguito in aria.

Le caratteristiche fisiche di alcuni tra i più comuni acciai inossidabili austenitici sono mostrate in Tabella 6 dove le caratteristiche di elevata deformazione termica (50% in

più degli acciai inox ferritici o martensitici) e bassa conducibilità termica (40% in meno degli acciai inox ferritici o martensitici) sono legate dal reticolo cubico a facce centrate. Inoltre, questi acciai vengono utilizzati nell'orologeria e in applicazioni militari grazie alla loro caratteristica amagnetica che può diventare ferromagnetica attraverso deformazioni plastiche

Designazione EN	Massa volumica [kg/dm <sup>3</sup> ]	Calore specifico a 20°C [J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	Resistività elettrica a 20°C [W·mm <sup>2</sup> ·m <sup>-1</sup> ]	Conduttività termica [W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	Dilatazione termica lineare [10 <sup>-6</sup> ·K <sup>-1</sup> ]		Modulo elastico [GPa]		Corrispondenza approssimata AISI
					da 20°C a 100°C	da 20°C a 200°C	a 20°C	a 200°C	
X10CrNi18-8 (1.4310)	7,9	500	0,73	15	16,0	17,0	200	186	AISI 301
X8CrNiS18-9 (1.4305)	7,9	500	0,73	15	16,0	16,5	200	186	AISI 303
X5CrNi18-10 (1.4301)	7,9	500	0,73	15	16,0	16,5	200	186	AISI 304
X2CrNi18-9 (1.4307)	7,9	500	0,73	15	16,0	16,5	200	186	AISI 304L
X6CrNiTi18-10 (1.4541)	7,9	500	0,73	15	16,0	16,5	200	186	AISI 321
X6CrNiNb18-10 (1.4550)	7,9	500	0,73	15	16,0	16,5	200	186	AISI 347
X8CrNi25-21 (1.4845)	7,9	500	0,85	15	---	15,5	---	---	AISI 310S
X5CrNiMo17-12-2 (1.4401)	8,0	500	0,75	15	16,0	16,5	200	186	AISI 316
X2CrNiMo17-12-2 (1.4404)	8,0	500	0,75	15	16,0	16,5	200	186	AISI 316L
X2CrNiMoN17-13-3 (1.4429)	8,0	500	0,75	15	16,0	16,5	200	186	AISI 316LN
X6CrNiMoTi17-12-2 (1.4571)	8,0	500	0,75	15	16,5	17,5	200	186	316Ti*
X1NiCrMoCu25-20-5 (1.4539)	8,0	450	1,00	12	15,8	16,1	195	182	904 L*
X1CrNiMoCuN20-18-7 (1.4547)	8,0	500	0,85	14	16,5	17,0	195	182	254 SMO*

Tabella 6: Caratteristiche fisiche degli acciai inox austenitici [35].

Come si può osservare in Tabella 7 le caratteristiche meccaniche di questi acciai sono limitate a causa della facile deformabilità del reticolo, infatti, allo dopo trattamento di solubilizzazione il carico a rottura  $R_f$  è dell'ordine di 550-650 MPa con una buona duttilità e resistenza allo snervamento  $R_{p0,2\%}$  dell'ordine di 220-280 MPa mentre la durezza varia tra 160HB e 200HB.

Designazione EN	Stato metallurgico	R <sub>p0,2</sub> [MPa]	R <sub>m</sub> [MPa]	A [%]	Durezza	Corrispondenza approssimata AISI
X10CrNi18-8 (1.4310)	Solubilizzato	250-300	600-750	40-50	170-220	AISI 301
X5CrNi18-10 (1.4301)	Solubilizzato	220-270	550-650	45-55	160-210	AISI 304
X8CrNiS18-9 (1.4305)	Solubilizzato	200-250	520-630	35-45	170-220	AISI 303
X2CrNi18-9 (1.4307)	Solubilizzato	200-250	520-630	45-55	160-210	AISI 304L
X6CrNiTi18-10 (1.4541) X6CrNiNb18-10 (1.4550)	Solubilizzato + Stabilizzato	230-280	550-650	40-50	170-220	AISI 321 AISI 347
X8CrNi25-21 (1.4845)	Solubilizzato	250-300	550-650	40-50	150-200	AISI 310S
X5CrNiMo17-12-2 (1.4401) X2CrNiMo17-12-2 (1.4404)	Solubilizzato	250-300	550-650	40-50	160-210	AISI 316 AISI 316L
X6CrNiMoTi17-12-2 (1.4571)	Solubilizzato + Stabilizzato	250-300	550-650	40-50	160-210	316Ti*
X2CrNiMoN17-13-3 (1.4429)	Solubilizzato	290-340	600-700	40-50	190-240	AISI 316LN
X1NiCrMoCu25-20-5 (1.4539)	Solubilizzato	230-280	550-650	35-45	170-220	904 L*
X1CrNiMoCuN20-18-7 (1.4547)	Solubilizzato	300-350	700-800	35-45	200-250	254 SMO*

Tabella 7: Caratteristiche meccaniche degli acciai inox austenitici [31].

## 7.5 Acciai inox austeno-ferritici (o Duplex)

Gli acciai inossidabili austeno-ferritici (anche chiamati Duplex o bifasici) prendono la seguente denominazione per la presenza di una struttura mista di austenite e ferrite a temperatura ambiente. Questo particolare struttura si forma grazie ad un opportuno bilanciamento di *cromo* che è compreso tra il 18% e 26% e di *nichel* tra 4% e 6% con aggiunte in molti casi di *molibdeno* (2-4%) e di *azoto* (0.1-0.25%).

Come riportato in Figura 62 gli acciai duplex hanno una struttura binaria dove la struttura ferritica si crea fin da subito per poi far nascere anche la struttura austenitica e ottenere la struttura bifasica e rimanere inalterata fino a temperatura ambiente. Tra 1050-1150°C si riesce ad ottenere una buona struttura bifasica formata dal 40% da austenite e il 60% da ferrite. Infatti, grazie a questo buon bilanciamento si riescono ad ottenere ottime caratteristiche di resistenza meccanica e corrosione combinando le caratteristiche di entrambe le strutture. In particolare, gli acciai duplex sono estremamente indicati per applicazioni dove è necessario un'elevata resistenza allo **Stress Corrosion Cracking** cioè componenti tensionati e in ambienti aggressivi. Allo stesso modo, presentano le stesse problematiche delle singole strutture come la formazione della fase  $\sigma$  a 800°C ed il problema dell'infragilimento a 475°C.

Infatti, la formazione di carburi/nitruri di cromo e delle fasi intermetalliche tra i 550°C e i 900°C, possono provocare riduzioni della tenacità del materiale, oltre che peggiorare notevolmente la resistenza alla corrosione (Figura 63).

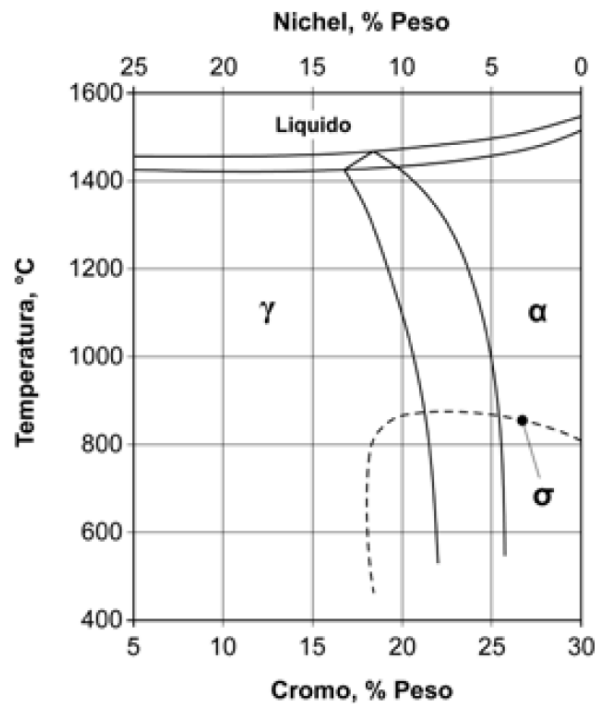


Figura 62: Sezione binaria Cr-Ni del diagramma ternario Fe-Cr-Ni (con Fe = 70%) [36].

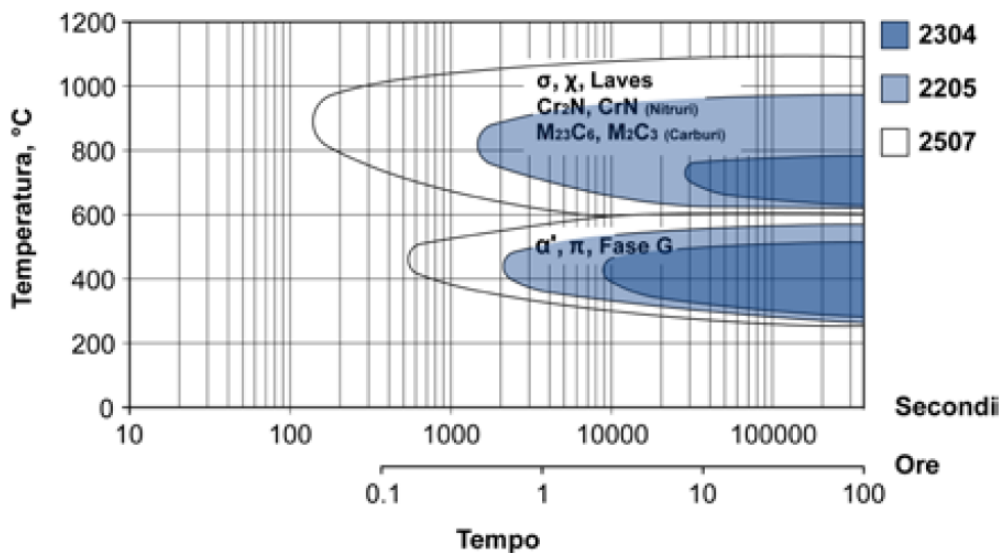


Figura 63: Diagramma tempo-temperatura relativo agli intervalli di infragilimento attorno a 800°C e a 475°C per tre acciai inossidabili Duplex di largo impiego [31].

I semilavorati devono essere trattati attraverso un processo di ***solubilizzazione*** per poi essere messi in esercizio. Tale trattamento termico viene eseguito mantenendo l'acciaio tra 1050-1150°C per poi subire un rapido raffreddamento in acqua in grado di ottimizzare il rapporto austenite-ferrite e per favorire la solubilizzazione e l'eliminazione di fasi indesiderate descritte in precedenza.

## 8 TRATTAMENTI TERMICI E MICROSTRUTTURA NELL'AM

Le proprietà meccaniche di parti metalliche, che siano realizzate tramite processi tradizionali o additive manufacturing, sono fortemente legata alla microstruttura che si ottiene durante la loro produzione. Nell'AM, il pezzo solidifica localmente con fenomeni simili a quelli del processo di colata, ma con velocità notevolmente più elevate. La rapida solidificazione porta ad avere una microstruttura cellulare o dendritica non stabile. Gli elementi di lega possono segregare durante la solidificazione e agire come siti preferenziali di nucleazione. Elevati gradienti termici provocano la formazione di grani allungati, orientati lungo la direzione di costruzione del pezzo (grani colonnari), che determinano proprietà anisotrope nel pezzo. Si possono utilizzare delle mappe di solidificazione per prevedere la struttura cristallina che si andrà a formare in un processo di stampa in base alle condizioni termiche del processo.

La polvere solidificata subisce un riscaldamento e un raffreddamento ciclico ogni volta che il laser fonde zone adiacenti ad essa, anche durante la scansione degli strati di polvere successivi. Questi cicli causano sollecitazioni termiche ripetute che determinano l'insorgenza di tensioni residue. Inoltre, possono anche causare l'accrescimento dei grani, con un conseguente aumento della duttilità della parte e una riduzione della resistenza meccanica. Per ridurre le tensioni residue o migliorare la microstruttura e le proprietà del pezzo si possono effettuare dei trattamenti termici dopo il processo di stampa.

### 8.2 As-built

L'as-built è il pezzo appena terminato il suo processo di stampa, senza ulteriori trattamenti. Pezzi as-built sono adatti ad applicazioni non critiche in cui non ci sono elevate temperature che potrebbero modificare la microstruttura e dove non sono richieste tolleranze strette o buone finitura superficiale.

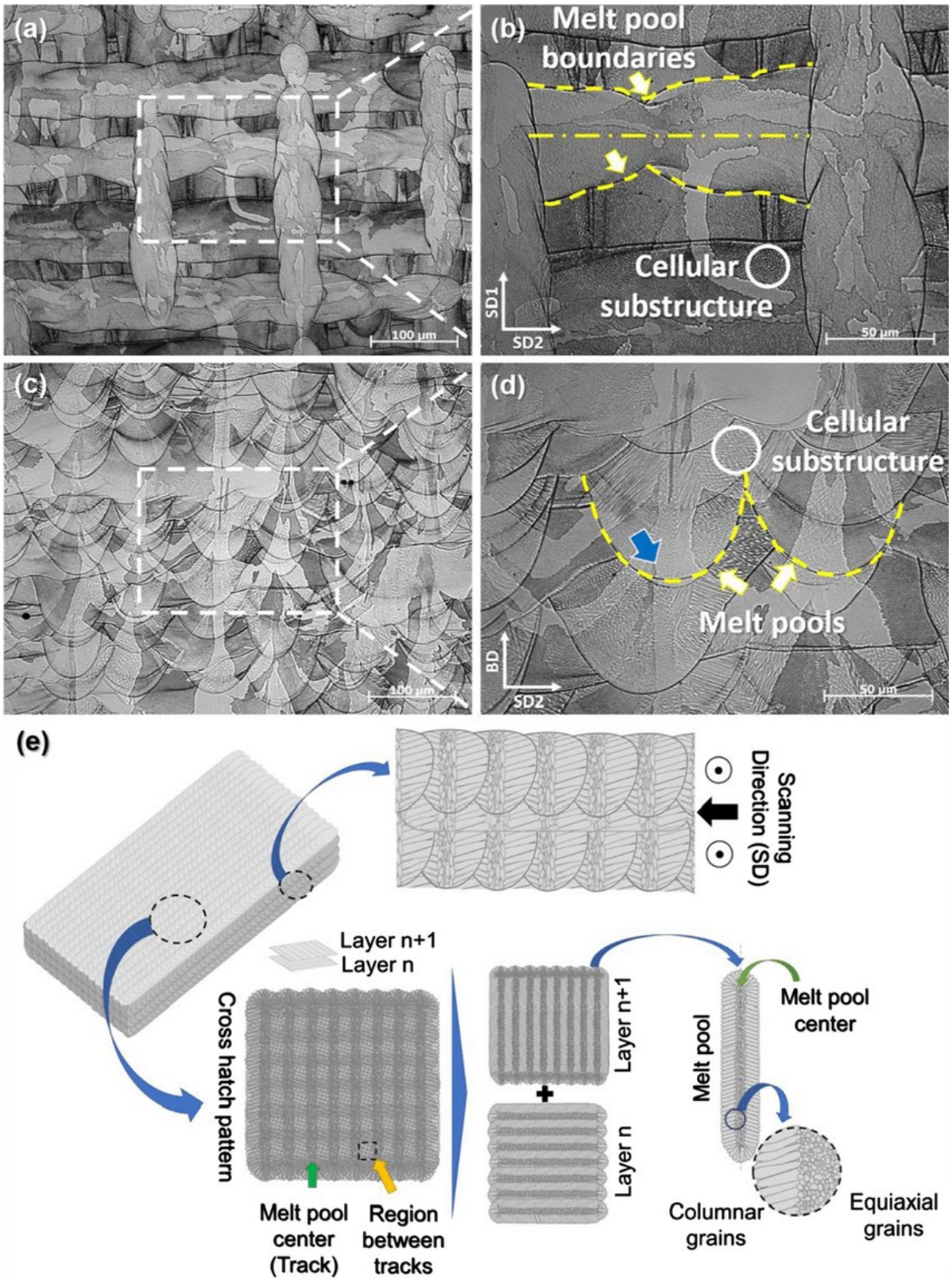


Figura 64: Differenti viste di un as-built in 316L realizzato tramite tecnologia L-PBF [37].



### 8.3 Trattamento termico di stress-relieve

Consiste nella permanenza del pezzo stampato in dei forni con tempi e temperature definiti dalla dimensione del pezzo e dal tipo di materiale utilizzato. Dopo la permanenza in forno, le parti vengono raffreddate lentamente nello stesso. La permanenza ad alte temperature facilita la diffusione atomica ricreando un equilibrio ed annullando le tensioni generate dal processo. Questo recupero riduce le tensioni residue nei componenti stampati, riducendo il rischio che questi si deformino o abbiano delle resistenze inferiori. La microstruttura ottenuta dopo questo trattamento è simile a quella dei pezzi as-built ma migliorano le tolleranze geometriche dei pezzi.

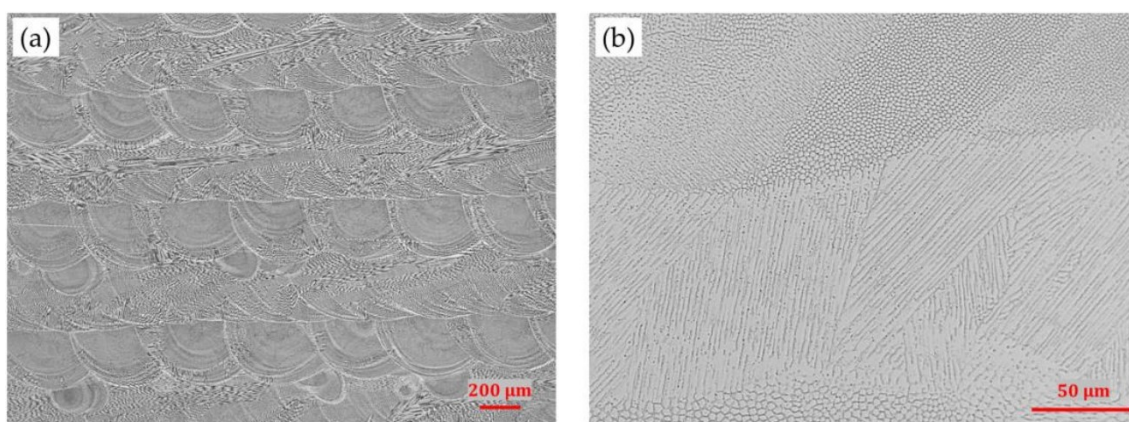


Figura 65: a) Ss-built b) trattamento stress relieve di un componente in 316L [38].

### 8.4 Trattamento termico di ricristallizzazione e ricottura

Le velocità di fusione e solidificazione delle parti realizzate tramite processi di AM spesso risultano essere molte alte con conseguente creazione di una struttura metallurgica piuttosto scarsa. Dalla Figura 66 si può osservare un esempio di struttura cellulare su un provino as-built. Si può notare, inoltre, delle zone che individuano le pozze di fusione dei processi PBF.



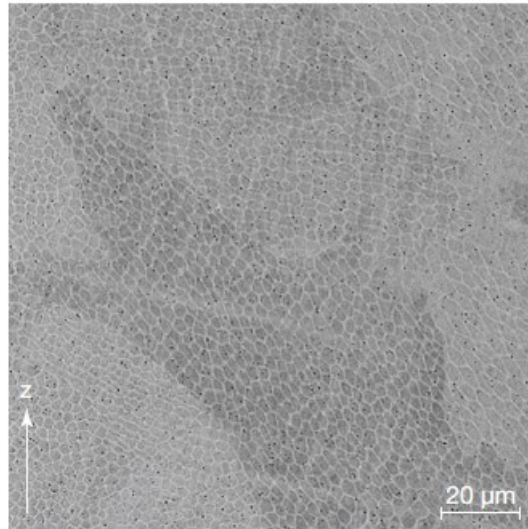


Figura 66: Struttura cellulare formatasi in un campione as-built [39].

Al fine di migliorare la microstruttura del provino e generare la formazione di grani si ricorre al trattamento di ricottura. Inoltre, questo trattamento per alcuni materiali elimina anche le tensioni interne. In Figura 67, un esempio di microstruttura di una superlega di nichel dopo un processo di ricottura e formazioni di geminati.

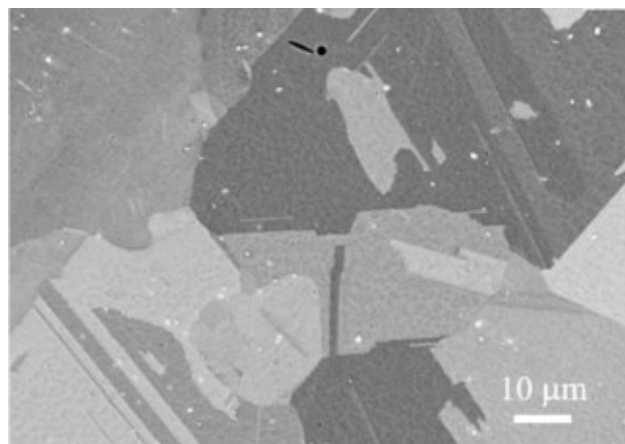


Figura 67: Grani formatosi dopo processo di ricottura [40].

## 8.5 Trattamenti termici a pressione isostatica a caldo (Hot Isostatic Pressing, HIP)

Il processo di pressatura isostatica a caldo (HIP) consiste nell'inserire un oggetto all'interno di un'autoclave in condizioni di elevata temperatura e pressione isostatica. Vengono utilizzati dei gas inerti (es. l'argon) all'interna della camera in modo che non

avvengano reazioni con il materiale da trattare. La pressione e la temperatura applicati variano in funzione del pezzo e del materiale utilizzato. La pressione isostatica riduce la presenza di porosità interne al pezzo, permettendo di raggiungere densità fino al 99.97% del valore nominale del materiale utilizzato. Si ottengono componenti con una maggiore duttilità e una resistenza a fatica superiore rispetto alle condizioni as-built. Per componenti meccanici che subiscono degli stati tensionali ciclici, trattamenti superficiali di post processing sono necessari per aumentarne la vita a fatica. Inoltre, vengono utilizzati per componenti utilizzati nel settore dell'aerospazio al fine di evitare rotture improvvise ed inaspettate a causa dell'innescò della cricca.

È bene precisare che questo tipo di trattamento viene sempre più limitato a causa dell'elevato costo del processo che molto spesso è inefficace quando le porosità si creano a causa del fenomeno del *gas trap* cioè il gas viene intrappolato durante il processo e non può essere eliminato dall'HIP perché il vuoto che si crea ha una forma concentrica che impedisce il ricoprimento [41].

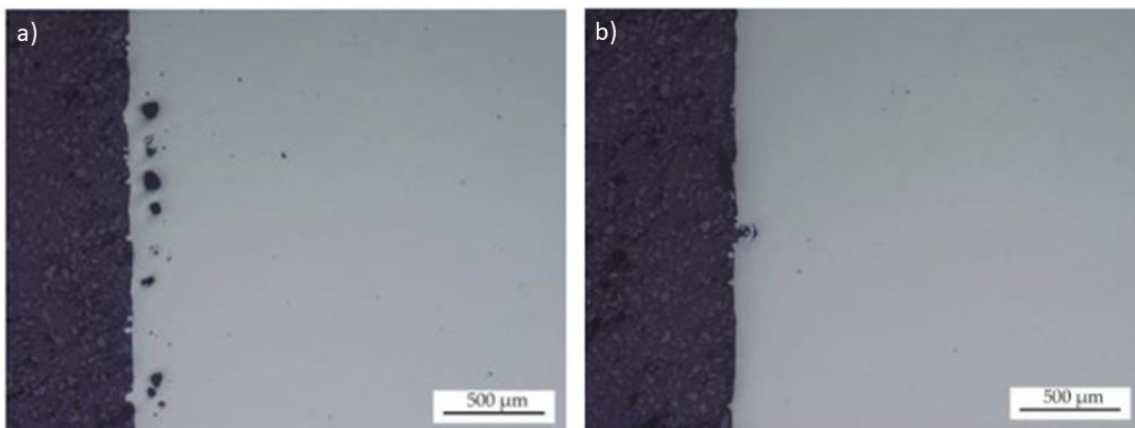


Figura 68: a) Porosità presenti nell'as-built di un 316L realizzato in L-PBF e in b) lo stesso campione dopo l'Hot Isostatic Pressing (HIP) [42].

## 8.6 Geminati (Twin)

I geminati sono un particolare difetto cristallino dovuta ad uno scorrimento di atomi rispetto alla loro posizione di equilibrio. La loro superficie di contatto è il *piano o bordo di geminazione*, che divide il reticolo in due figure speculari (Figura 69). Il confine (twin boundary) è costituito da un unico piano di atomi la cui interfaccia è sempre completamente coerente. Tale spostamento può avvenire per due motivi:

- **Deformazione plastica:** si trovano nei metalli a *struttura esagonale compatta*;
- **Trattamento termico (annealing twin):** si creano dopo il trattamento di *ricottura (annealing)* per i materiali metallici con *struttura cubica a facce centrate (cfc)*.

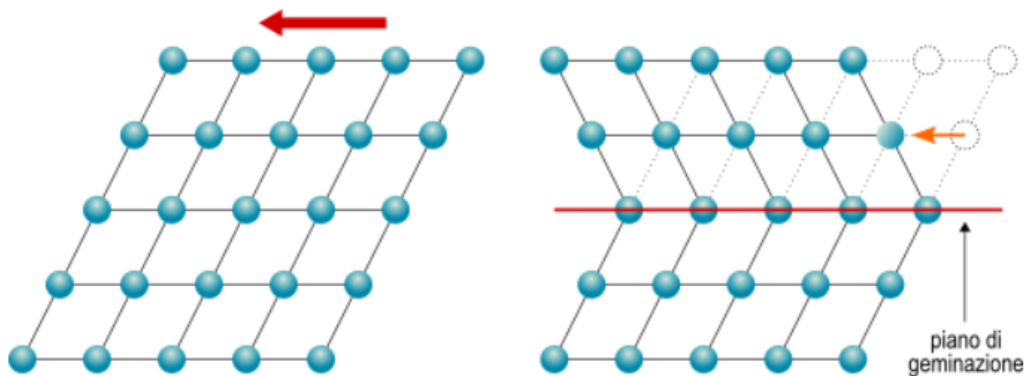


Figura 69: Meccanismo di geminazione.

La geminazione può avvenire per:

- **Contatto:** quando i due cristalli della stessa specie sono affiancati come *geminato a ginocchio del rutilo e a becco di stagno della cassiterite*.
- **Compenetrazione:** quando i due cristalli compenetrano internamento o uno va dentro l'altro.
- **Polisintetica:** i cristalli si uniscono a due a due secondo la stessa legge, per cui individui alterni vengono ad occupare la stessa posizione.

Se l'associazione segue due o più leggi diverse, allora si ha un **geminato complesso**.

Esistono diverse tipologie di geminati ognuno con la propria legge:

- **Legge dell'albite:** geminato di contatto con piano di geminazione parallelo alla faccia del pinacoide  $\{010\}$  e asse di geminazione perpendicolare a  $(010)$  (asse b);
- **Legge di Baveno:** geminato di contatto piano di geminazione parallelo alla faccia del prisma  $\{021\}$ ;
- **Legge del Brasile:** geminato di compenetrazione con piano di geminazione parallelo a  $\{1120\}$ ;
- **Legge del Delfinato:** geminato di compenetrazione con asse di geminazione è  $[0001]$ , cioè l'asse ternario;
- **Legge del Giappone:** geminato di contatto con piano di geminazione  $\{1122\}$ ;
- **Legge di Karlsbad:** geminato di compenetrazione con asse di geminazione  $[001]$  (asse c);
- **Legge di Manebach:** geminato di contatto con piano di geminazione parallelo alla faccia del pinacoide basale  $\{001\}$ ;
- **Legge del periclino:** geminato di contatto con asse di geminazione  $[010]$ ;
- **Legge dello spinello:** geminato di compenetrazione con asse di geminazione  $[111]$  e piano di geminazione  $\{111\}$ ;

- **Becco di stagno:** geminato di contatto ciclico con piano di geminazione parallelo alla faccia della bipiramide {011};
- Coda di rondine: geminato di contatto con piano di geminazione {100};
- **Croce di ferro:** geminato di compenetrazione con asse di geminazione [001] e piano di geminazione una faccia del rombododecaedro {110};
- **Croce greca:** geminato di compenetrazione con piano di geminazione una faccia del prisma {031};
- **Croce obliqua:** geminato di compenetrazione con piano di geminazione una faccia della bipiramide {231};
- **Ferro di lancia:** geminato di contatto con piano di geminazione parallelo alla faccia del pinacoide {100}, asse di geminazione [001];
- **Ginocchio:** geminato di contatto secondo la bipiramide {1122}, piano di geminazione {011}.

Per i geminati che si generano attraverso il trattamento termico e quindi per materiali a struttura cfc che verranno evidenziati nei prossimi capitoli, si suddividono in:

- **Coerenti:** i bordi dei geminati sono paralleli al piano {111};
- **Non-coerenti:** i bordi dei geminati sono orientati diversamente rispetto al piano {111}.

I geminati ottenuti mediante trattamento termico possono essere di 4 tipologie **a, b, c** e **d** come si può osservare in Figura 70. Questa classificazione è in 2D anche se la corretta analisi andrebbe svolta in 3D [43].

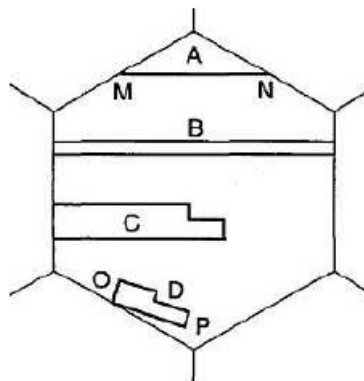


Figura 70: Morfologia geminati per materiali cfc [44].

## 9 SCORRIMENTO VISCOSO (CREEP)

Lo *scorrimento viscoso*, in inglese *creep*, indica una deformazione plastica che accresce nel tempo grazie ad un carico costante e ad alte temperature. Per poter generare scorrimento viscoso, le temperature a cui il materiale è sottoposto devono essere al di sopra di una soglia identificabile nel 30-50% della temperatura di fusione del materiale sottoposto (Tabella 8).

Alluminio	$T < 0.54 T_f$
Titanio	$T < 0.30 T_f$
Acciai bassolegati	$T < 0.36 T_f$
Acciai inox austenitici	$T < 0.49 T_f$
Superleghe	$T < 0.56 T_f$

Tabella 8: Limite inferiore al di sotto del quale il creep è un fenomeno irrilevante [45].

Nella pratica si sottopone il campione ad un peso costante nel tempo, ma tale approccio non è rigoroso perchè durante la fase di strizione l'area diminuisce aumentando di conseguenza la tensione applicata. Nonostante questa imprecisione i dati che si ottengono risultano ottimi per l'analisi delle resistenze del materiale in oggetto.



Figura 71: Macchina di Creep.

Esistono diversi tipi di prove di creep:

- **Prove del tipo stress-rupture:** in questo caso si misura soltanto il tempo a rottura;

- **Prove di creep interrotte:** la prova viene interrotta di tanto in tanto e il campione smontato e misurato. Altre volte, viene cambiato il carico durante la prova per capire se la deformazione va ad incrudire il materiale.
- **Prove del tipo creep-rupture:** è la tecnica più utilizzata; l'allungamento viene misurato con continuità grazie a trasduttori montati sul campione.

La Figura 72 mostra una tipica curva tempo-deformazione che si ottiene sottoponendo il campione alla prova di creep. Dopo una deformazione istantanea,  $\varepsilon_0$ , la deformazione aumenta nel tempo  $t$ , fino alla rottura ( $\varepsilon_R$ ). La deformazione totale è:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon(\sigma, T, t) \quad (8.1)$$

Dalla Figura 72, si può notare inoltre, che la curva di creep è suddivisa in 3 zone:

- **Primario:** la velocità di deformazione ( $\dot{\varepsilon} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial t}$ ) diminuisce nel tempo poiché grazie all'aumento delle dislocazioni
- **Secondario:** la velocità di deformazione assume un valore costante  $\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_{SS}$  dove i *fenomeni di rafforzamento* come le moltiplicazioni ed interazioni delle dislocazioni si bilanciano con i *fenomeni di addolcimento* come il ripristino.
- **Terziario:** la velocità di deformazione aumenta nel tempo, portando alla rottura del provino. Questo aumento è dovuto a diversi fattori come la creazione e la crescita di cavità, alla formazione di cricche ed infine alla formazione della strizione. Tutti questi meccanismi, producendo una diminuzione della sezione utile resistente, portano ad un aumento della tensione effettiva, e quindi ad un processo degenerativo ed alla rottura.

Sono state proposte differenti equazioni come:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_p(1 - e^{-\frac{t}{t_p}}) + \dot{\varepsilon}_{SS}t + \varepsilon_t(e^{\frac{t}{t_T}} - 1) \quad (8.2)$$

Dove  $\varepsilon_p, t_p, \varepsilon_t$  e  $t_T$  sono dei parametri associati alla durata e all'ampiezza della deformazione nel secondario e nel terziario.  $\varepsilon_0$  la deformazione iniziale e  $\dot{\varepsilon}_{SS}t$  è il termine relativo al secondario.

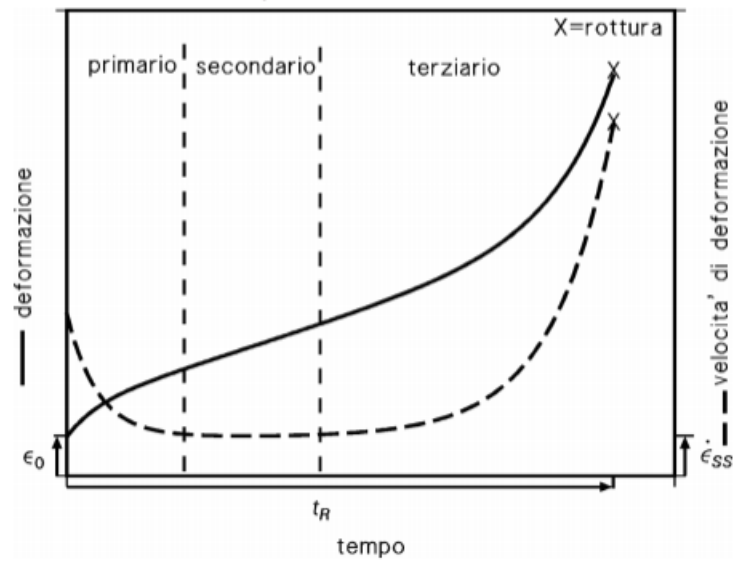


Figura 72: Curva di Creep [45].

Al fine di un dimensionamento e della scelta di un materiale in grado di resistere a creep possiamo dire:

- Scegliere un materiale con punto di fusione elevato;
- Ridurre la mobilità delle dislocazioni introducendo ostacoli al loro moto.

Se il creep è controllato soltanto da fenomeni diffusionali, bisogna prendere in considerazione questo aspetto fondamentale al fine di:

- Scegliere, sempre, un materiale con alto punto di fusione;
- Ottimizzare il trattamento termico in modo da avere lunghi tempi di raffreddamento ed ottenere grani grossolani. Questo aspetto è fondamentale perché si riescono a rallentare i fenomeni diffusivi lungo i confini di grano e ridurre lo slittamento dei bordi di grano;
- Facilitare la precipitazione di particelle lungo i confini di grano. La precipitazione lungo i bordi di grano riduce lo slittamento dei bordi di grano ma allo stesso tempo deve essere limitato in quanto una precipitazione troppo estesa può generare un percorso preferenziale per la propagazione delle cricche.

Dopo aver individuato delle caratteristiche consone per la scelta dei materiali necessari a resistere a creep, si possono individuare delle linee guida come:

- *Una riduzione della dimensione del grano* è vantaggiosa a temperatura ambiente, perché aumenta la resistenza (relazione di Hall-Petch), ma può essere **controproducente ad alta temperatura**, in regime di creep;

- *L'incrudimento* è un metodo efficace per aumentare la resistenza a bassa temperatura, ma **non è applicabile ai materiali resistenti al creep**, in quanto la struttura incrudita ripristina (o addirittura ricristallizza) molto facilmente;
- *La precipitazione di particelle* è il solo metodo che produca un innalzamento della resistenza meccanica rilevante sia a temperatura ambiente che a temperature relativamente elevate.

## 9.2 Rottura per creep

La rottura per creep avviene per la sovrapposizione di effetti che accadono contemporaneamente o conseguentemente. Infatti, con l'aumentare della deformazione si ha l'inizio della strizione e la rottura tipica dei materiali tenaci e duttili a temperatura ambiente. In altri casi si può avere anche una riduzione della sezione interna del campione, a causa di *fenomeni di cavitazione*. In casi opposti, si può avere una *frattura intergranulare*, tipico del creep, senza che si verifichino apprezzabili fenomeni di strizione. La frattura intergranulare si genera dallo slittamento del bordo di grano cioè i grani scorrono l'uno sull'altro generando una modesta [46]. In Figura 73, si può osservare i grani che slittano l'uno rispetto all'altro con formazione di microcavità sui bordi di grano perpendicolari alla direzione del grano. In un esempio di rottura intergranulare osservata al SEM.

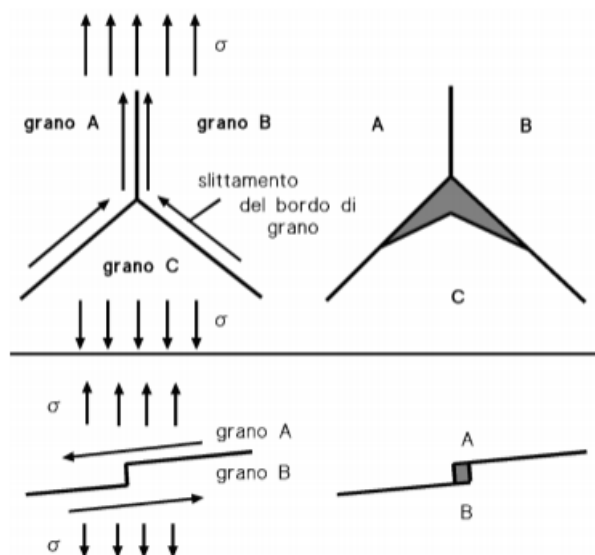
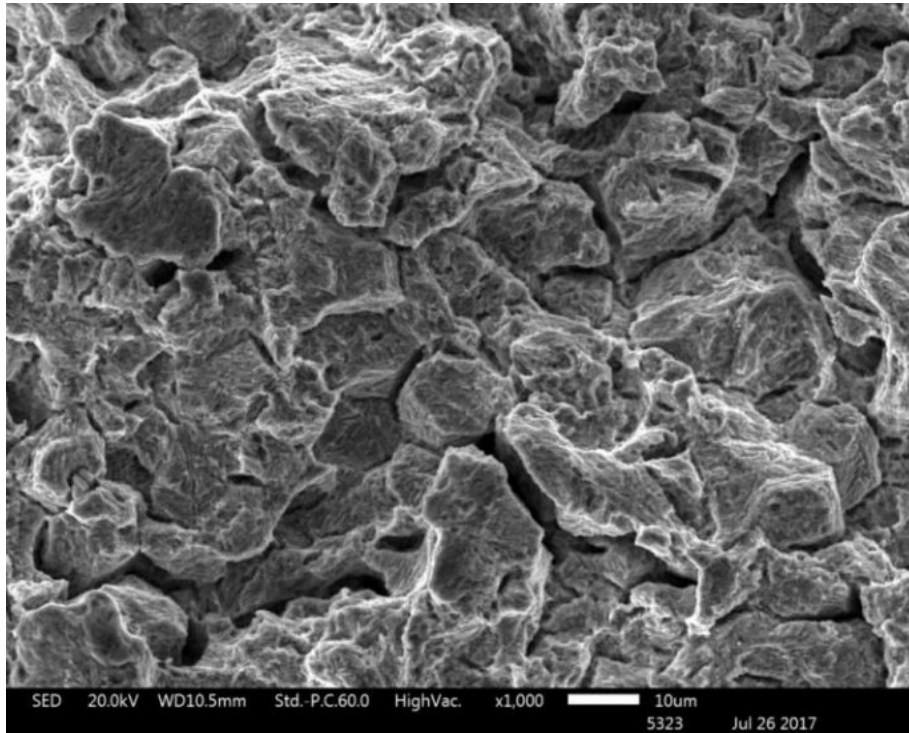


Figura 73: Meccanismi di danneggiamento intergranulare [45].

La problematica principale legata alla rottura intergranulare è dettata dalla sua rottura improvvisa, poiché non avviene alcuna strizione del materiale e non si ha alcun segnale visivo per l'individuazione di un eventuale rottura del componente. In questo caso, il



danneggiamento inizia spesso nelle prime fasi della prova, nel primario, con il formarsi di *cavità isolate* per poi evolversi in *microcricche* che corrispondono all'instaurarsi del terziario. Al fine di evitare la rottura intergranulare bisogna limitare lo scorrimento dei grani e favorire la comparsa di precipitati, tipicamente carburi nel caso di acciai e superleghe, lungo i bordi di grano [47].



*Figura 74: Rottura intergranulare osservata al SEM [48].*

# ATTIVITÀ SPERIMENTALE

Nella prima parte dell'elaborato è stato descritto lo stato dell'arte degli argomenti che verranno affrontati in questa parte. Nei prossimi capitoli, invece, verrà trattata l'attività sperimentale che a sua volta è stata divisa in tre parti, una per ogni tecnologia e per ciascuna è stata svolta un'analisi metallografica nelle due differenti condizioni. Nella L-PBF sono state svolte, inoltre, le prove a creep sia dei componenti stampati e non trattati. In **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** è stato inserito uno schema riassuntivo di tutte le caratterizzazioni eseguite per ciascuna tecnologia additiva. I risultati ottenuti e la discussione degli stessi verranno inserite nei prossimi capitoli.

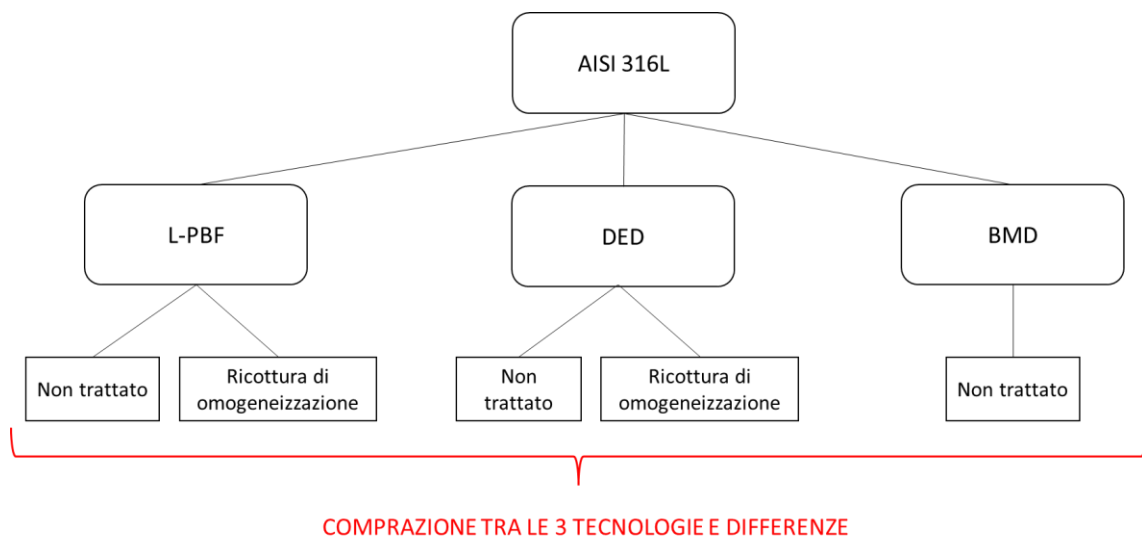


Figura 75: Schema riassuntivo delle prove svolte.

Per l'attività sperimentale condotta, i provini sono stati realizzati, sezionati e inglobati a caldo mediante resina fenolica a 150°C per 7 minuti mantenendo una pressione di compattazione di 25 kN per poi raffreddarlo in acqua per 5 minuti (vedi Figura 76).



*Figura 76: Inglobatrice.*

In Figura 77, il microscopio ottico rovesciato utilizzato per l'analisi dei campioni che si differenzia rispetto ai classici microscopi ottici proprio per la posizione rovescia delle ottiche rispetto al campione osservato. Questo aspetto è fondamentale perché permette di manovrare il campione e analizzarlo più facilmente in quanto presenta una superficie planare.



*Figura 77: Microscopio ottico Leica DMi8.*

Dopo aver osservato il campione al microscopio è stata svolta l'analisi delle porosità andando a scegliere un quantitativo di immagini consono a non sfalsare l'analisi, andando ad utilizzare in media dieci immagini per ogni campione. Successivamente,

attraverso il programma ImageJ sono stati individuati in maniera semi automatica i vuoti presenti all'interno dell'immagine, calibrandoli con i marker presenti.

Per il calcolo della microdurezza, invece, è stato utilizzato l'HX-Remet 1000 applicando ad ogni campione 500 gf per 10 secondi (vedi Figura 78). La strategia di punzonatura evidenziata in Figura 79 è differente nei vari provini per ragioni di spazio e dimensione del provino e per ciascuna posizione sono state verificate 3 microdurezze al fine di evitare eventuali errori di misurazione.

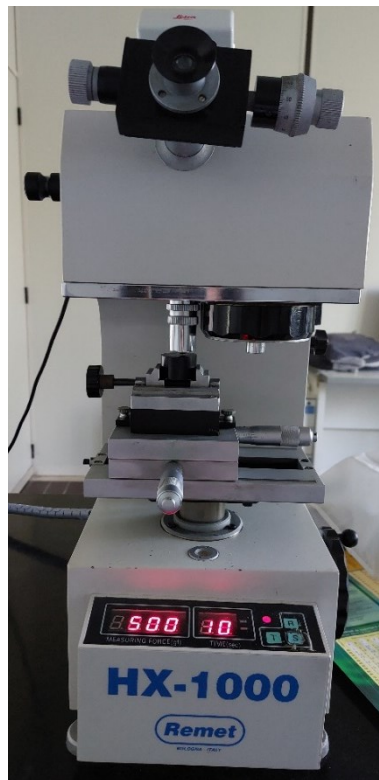


Figura 78: HX-Remet 1000.

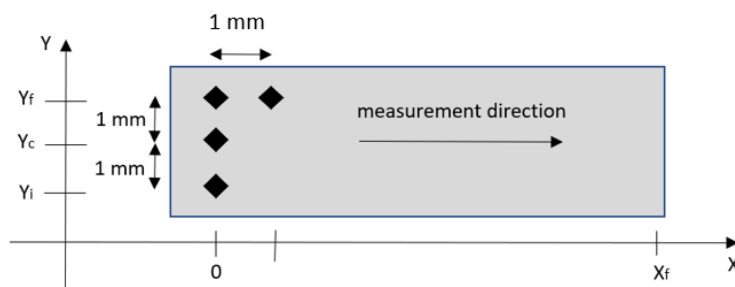


Figura 79: Strategia di misurazione della microdurezza.

In alcune condizioni, per poter osservare in maniera approfondita le porosità che si generano dal processo, è stato impiegato anche il microscopio a scansione elettronica, utilizzando un Tescan Vega 3.



*Figura 80: Tescan Vega 3.*

## 10 LASER-POWDER BED FUSION (L-PBF)

Per la realizzazione dei campioni è stata utilizzata una macchina a letto di polvere di Prima Additive denominata Print Sharp 250 (vedi Figura 81) che presenta le seguenti caratteristiche:

<b>Volume di costruzione</b>	<b>258x258x330 mm</b>
<b>Velocità di costruzione</b>	<b>12-30 cm<sup>3</sup>/h</b>
<b>Altezza layer</b>	<b>0.02 – 0.1 mm</b>
<b>Larghezza layer</b>	<b>0.1 mm</b>
<b>Potenza laser</b>	<b>500 W laser fibra IR single mode</b>

*Tabella 9: Caratteristiche della stampante Print Sharp 250.*

La macchina in Figura 81 permette di realizzare componenti utilizzando un singolo laser ad alta potenza e di processare tutti i materiali attualmente stampabili. Grazie alla bassa altezza e larghezza del layer è possibile ottenere dei componenti con basse rugosità e un'ottima precisione.

La composizione chimica presa in riferimento è del produttore Carpenter con la quale sono stati stampati i provini:

<i>Elementi</i>	<i>Fe</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>	<i>C</i>	<i>Si</i>	<i>Altri</i>
<b>Peso %</b>	Balance	16-18	10-14	2-3	< 0.03	1	< 1.0

*Tabella 10: Composizione chimica acciaio inossidabile 316L del produttore Carpenter [49].*

## 10.1 Provini non trattati termicamente



Figura 81: Prima Additive Print Sharp 250.

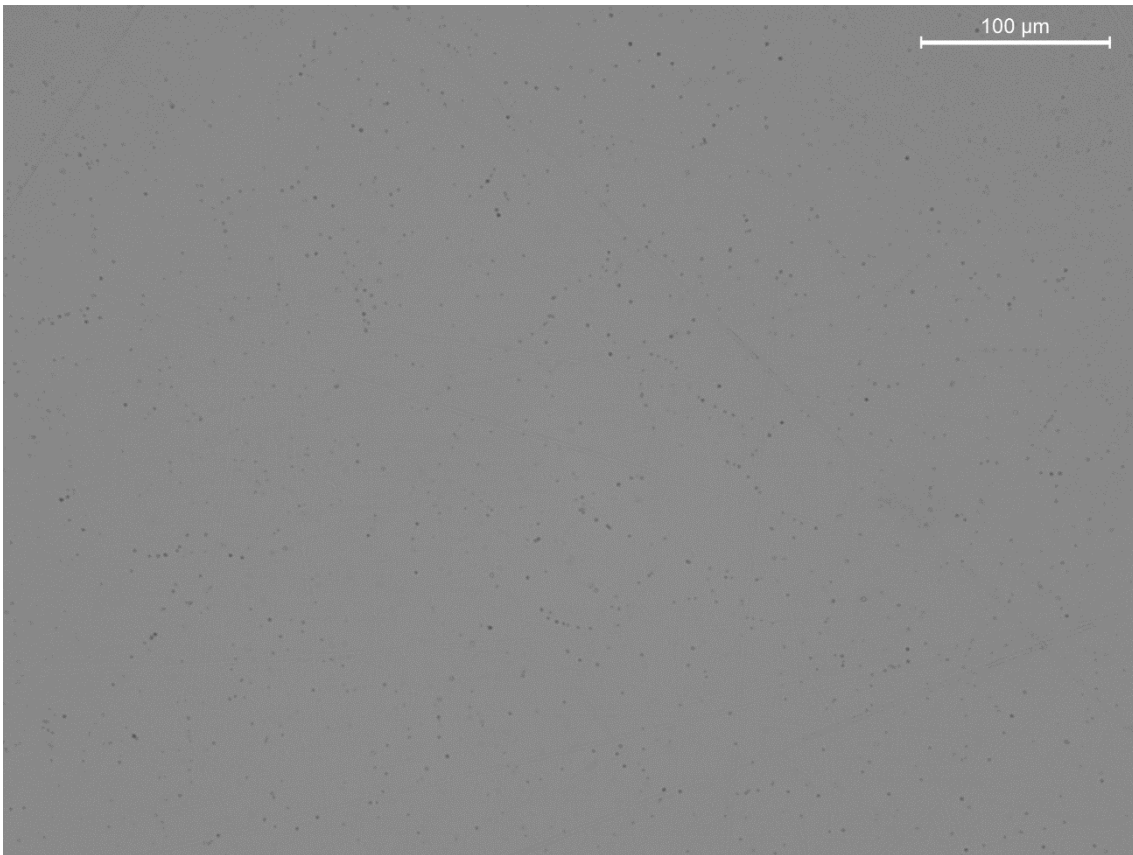
Per poterne osservare le caratteristiche sono stati realizzati dei cubetti 25x25x25mm e senza alcun trattamento di post processing sono stati sezionati i campioni per andare ad analizzare il materiale nei due piani XY e YZ. Al fine di facilitarne la manipolazione e l'analisi, i campioni sono stati inglobati all'interno di una resina fenolica.

In tabella sono presenti i parametri utilizzati per la realizzazione dei provini:

Parametri	Valori
Potenza del laser	500 [W]
Laser spot	0.1 [mm]
Velocità di scansione	600 [mm/s]
Spessore layer	0.05 [mm]
Larghezza layer	0.05 [mm]
Velocità di stampa	12 [cm <sup>3</sup> /h]

Tabella 11: Parametri di processo L-PBF.

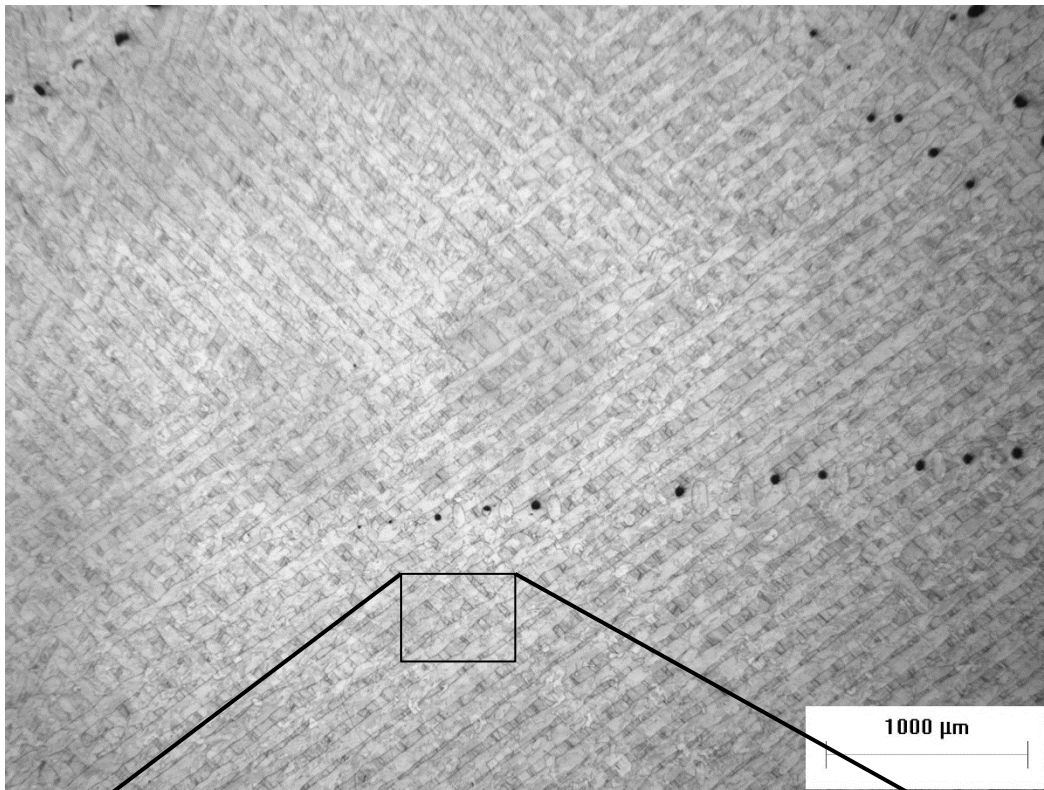
In Figura 82 una foto della superficie analizzata al microscopio ottico in cui sono presenti delle microporosità generate dal processo. Dopo aver analizzato le immagini nei due piani si è individuato il quantitativo di vuoti che è pari al **0.25% nel piano XY e al 0.27% nel piano YZ**. In definitiva la densità di materiale è pari al **99.74% circa [50]**.



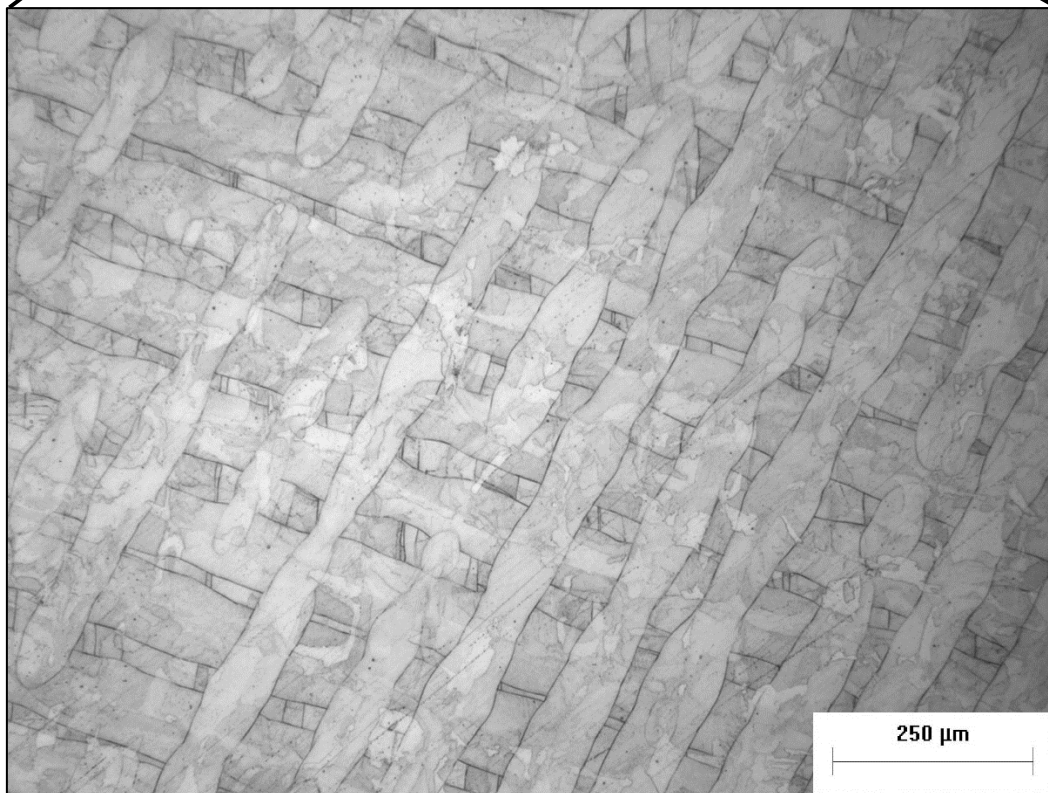
*Figura 82: Foto del campione al microscopio ottico in cui si possono notare delle microporosità.*

Dopo aver svolto l'analisi dei vuoti, è stata analizzata la microstruttura utilizzando l'attacco elettrochimico, formato in proporzione da **10 g di acido ossalico e 100 ml di H<sub>2</sub>O per circa 30 s sotto una corrente di alimentazione di 6V**. Al campione inglobato, con resina non conduttiva elettricamente, viene creato un ponte elettrico mediante una vite in grado appunto di poter mettere in contatto il campione con una morsettiera per la chiusura del circuito elettrico e il passaggio di corrente. Contemporaneamente, il campione viene immerso nella soluzione acida per un certo periodo di tempo per poter andare a definire i bordi di grano e quindi la microstruttura. In Figura 83 e Figura 84, sono rappresentate le microstrutture ottenute attraverso l'attacco chimico sul piano XY dove vengono evidenziate le singole passate generate del laser. Inoltre, si può notare il riempimento in due direzioni contrapposte, proprio perché il riempimento si alterna nelle due direzioni tra un layer e l'altro.



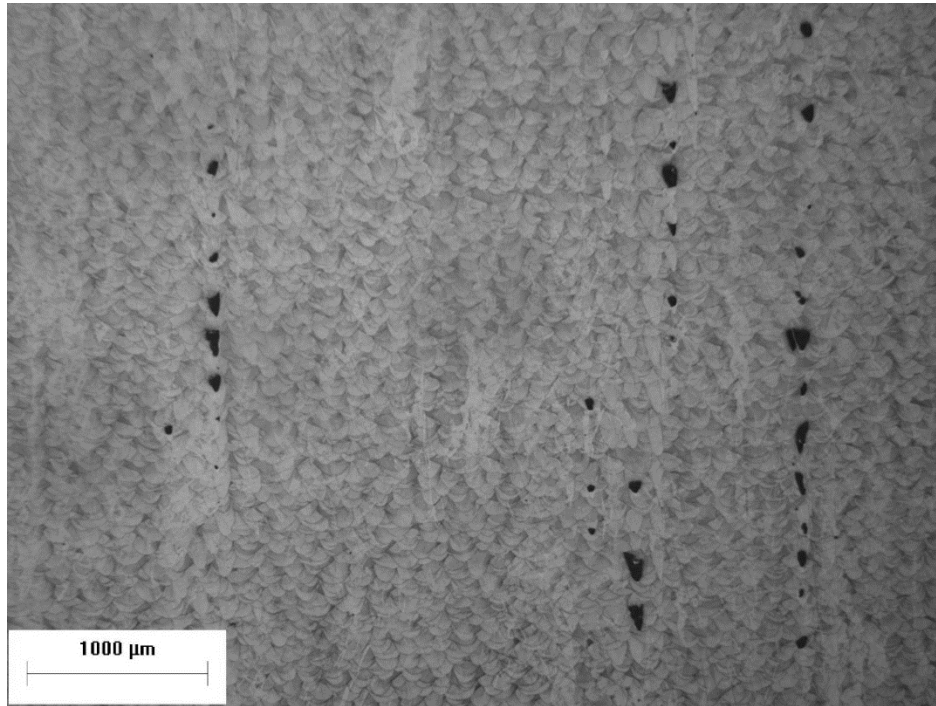


*Figura 83: Microstruttura con ingrandimento 2.5x1 piano XY.*

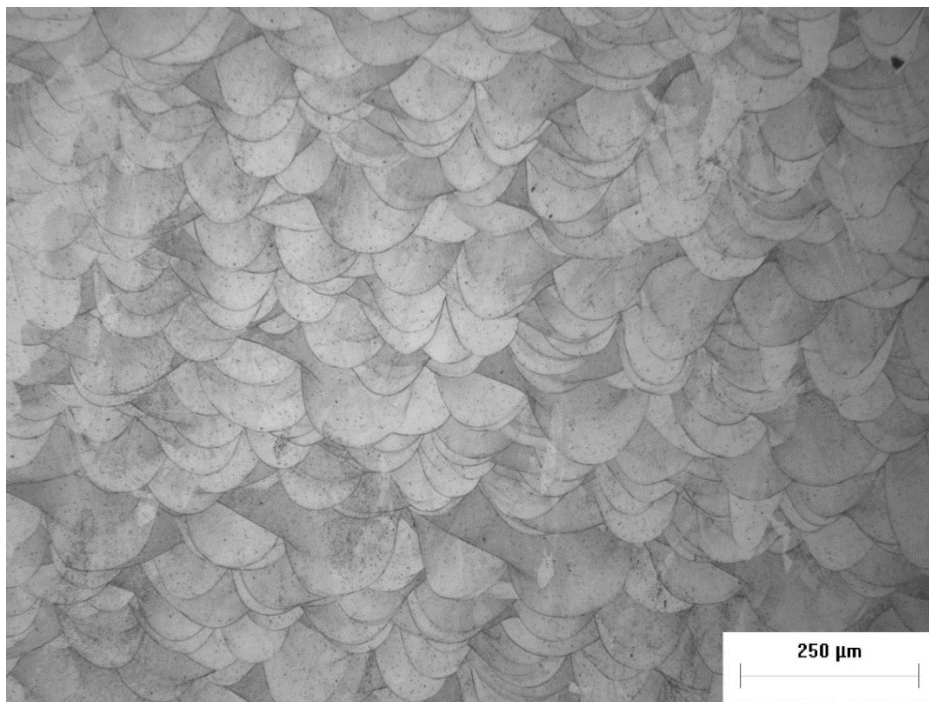


*Figura 84: Microstruttura con ingrandimento 20x1 piano XY.*

Per quanto riguarda il piano YZ cioè il piano di direzione della crescita verso l'alto dei provini, in Figura 86 si possono osservare le pozze di fusione generate durante il processo [51].



*Figura 85: Microstruttura con ingrandimento 2.5x0.8 piano ZY.*



*Figura 86: Microstruttura con ingrandimento 20x0.8 piano ZY.*

Nelle due figure precedenti possiamo notare delle sovrapposizioni delle pozze di fusione causate dal mantenimento del laser per più tempo nella stessa zona, nei diversi layer con conseguente rifusione multipla della stessa. Un altro aspetto fondamentale ripreso tantissime volte nelle pubblicazioni scientifiche è la microstruttura cellulare e instabile del materiale causata principalmente dalla velocità del processo. Il materiale fuso dal passaggio del laser tende a riscaldarsi e successivamente raffreddarsi molto velocemente non permettendo la formazione dei grani e la stabilizzazione della microstruttura del materiale.

Dopo aver individuato la microstruttura sono state compiute delle misurazioni della microdurezza nel materiale nei due piani con intervallo di misurazione individuate in Figura 89 Figura 90. I valori ottenuti sono costanti con un certo errore di misurazione lungo tutta la zona presa in oggetto a causa dell'instabilità della microstruttura. E' bene precisare che i valori di durezza sono stati ottenuti andando ad utilizzare solo ed esclusivamente le impronte regolari e scartando quelle non regolari.

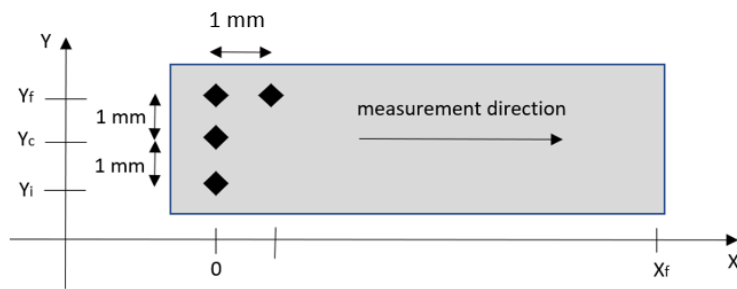


Figura 87: Schema di misurazione delle microdurezze sul piano XY.

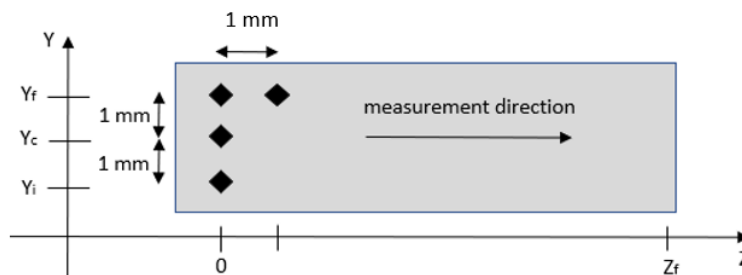


Figura 88: Schema di misurazione delle microdurezze sul piano ZY.

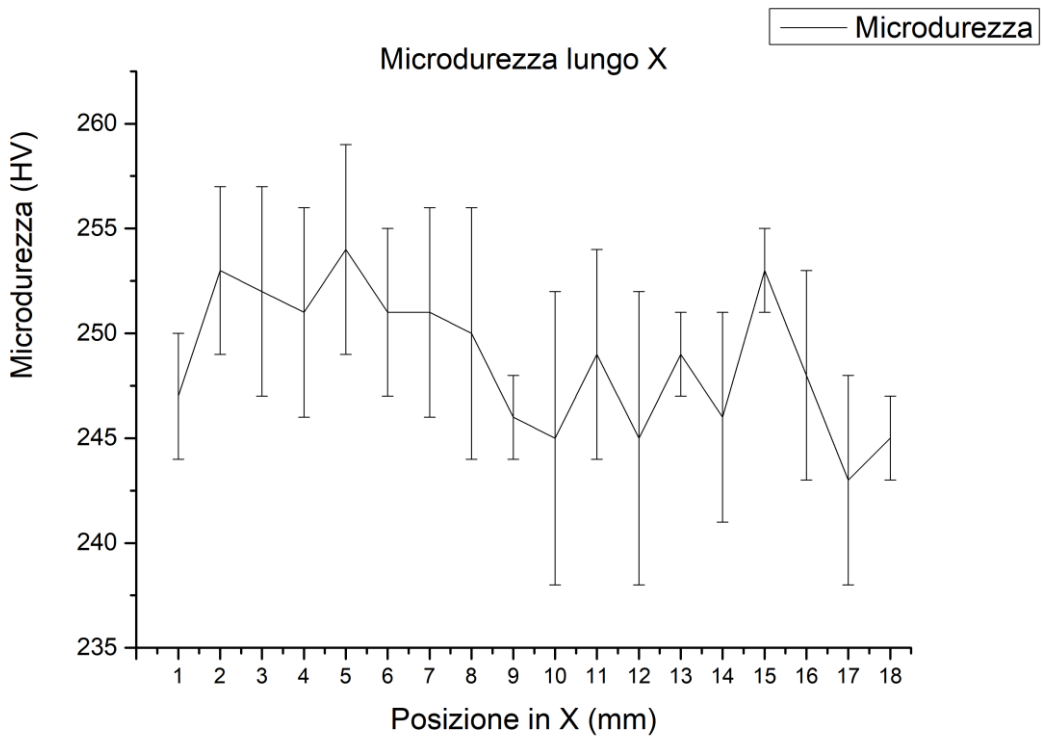


Figura 89: Microdurezze nel piano XY.

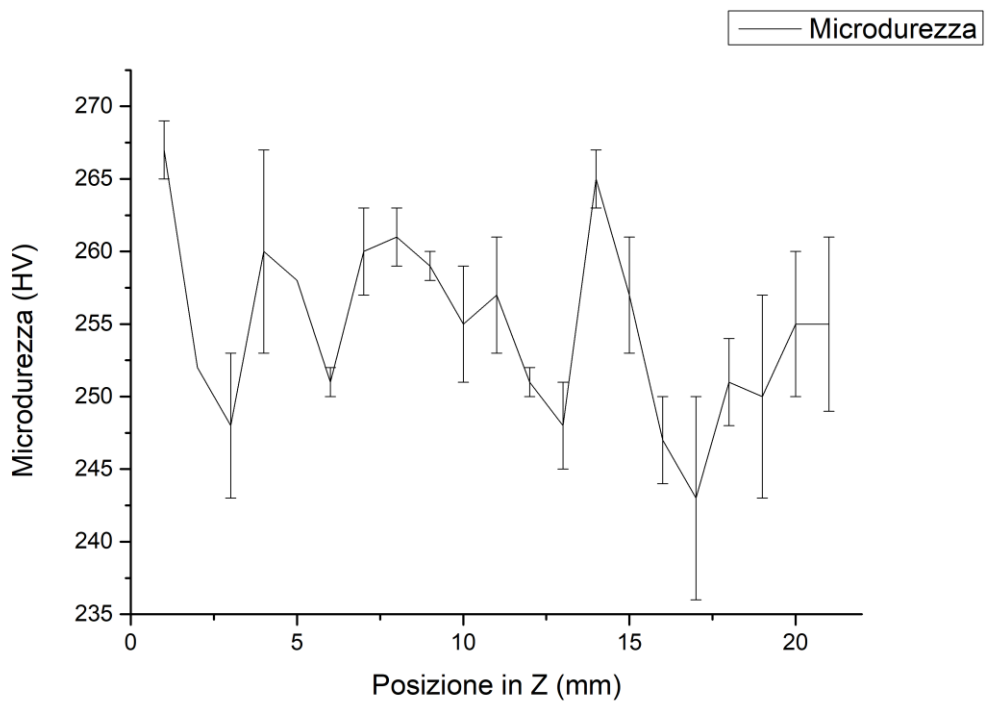
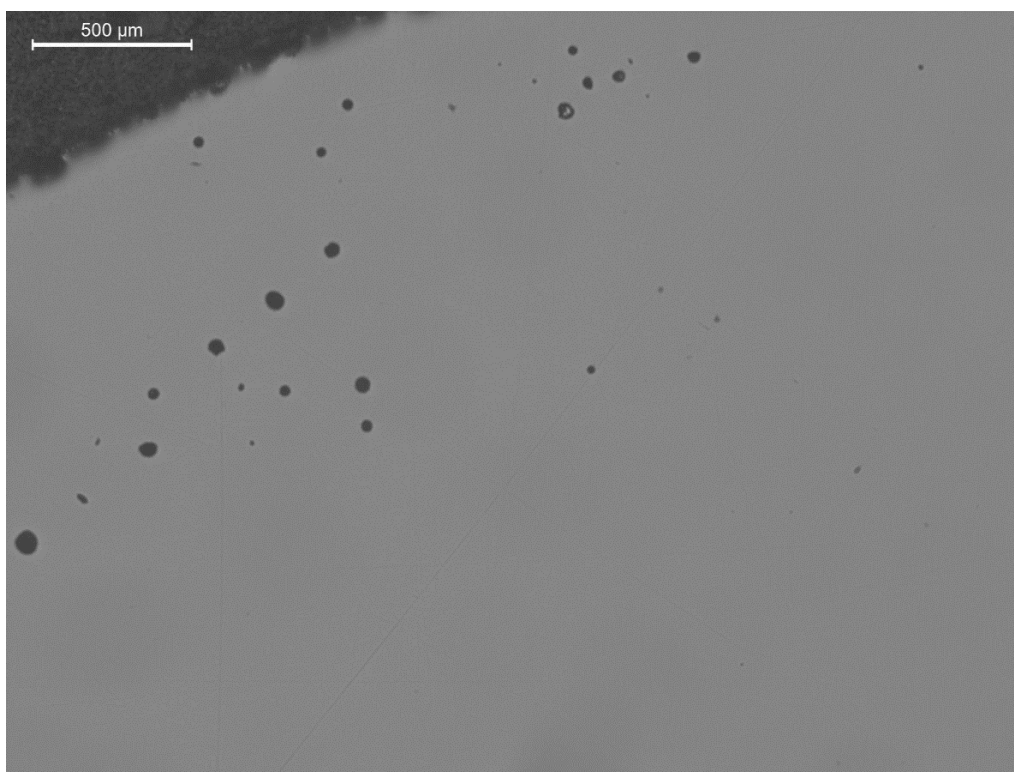


Figura 90: Microdurezze nel piano ZY.



## 10.2 Provini sottoposti a trattamento termico

Considerando l'instabilità strutturale del materiale e la mancata crescita dei grani causata dalla rapida velocità di solidificazione, è stato necessario ai provini un trattamento di omogenizzazione a 1150°C per due ore e raffreddamento in aria. Il trattamento, appunto, ha la funzione di andare a stabilizzare la microstruttura e ricristallizzare il materiale. I campioni utilizzati sono stati gli stessi descritti in precedenza; sono stati effettuati altri due tagli con l'obiettivo ultimo di avere due piani lungo XY e ZY senza modificare eventuali condizioni di stampa che andassero a sfalsare l'analisi [52]. Dalle analisi svolte non sono state osservate variazioni di porosità o aumenti di dimensione dei vuoti ottenendo gli stessi valori di porosità calcolati in precedenza.



*Figura 91: Metallografia 2.5x1 eseguita sul piano XY.*

Dopo aver verificato il contenuto di vuoti ed eventualmente la loro coalescenza, è stata osservata la microstruttura, per stabilire come il trattamento termico abbia influenzato le caratteristiche dell'acciaio inossidabile. Dopo diversi tentativi, la composizione chimica formata da **15 ml di HCl + 10 ml HNO<sub>3</sub> + 1 ml di CH<sub>3</sub>COOH** è stata utilizzata per ottenere ed osservare correttamente la microstruttura.

Dalla Figura 92, si può notare come la microstruttura sia cambiata totalmente dopo la ricristallizzazione, con la presenza diffusa di *geminati*. I geminati, come descritto nei capitoli precedenti, si formano per diverse ragioni: in questo caso è *il trattamento di ricristallizzazione e stabilizzazione stesso che porta alla nascita dei geminati*. Questi geminati, possono ostacolare il movimento delle dislocazioni e quindi possono migliorare le caratteristiche meccaniche del materiale [53].

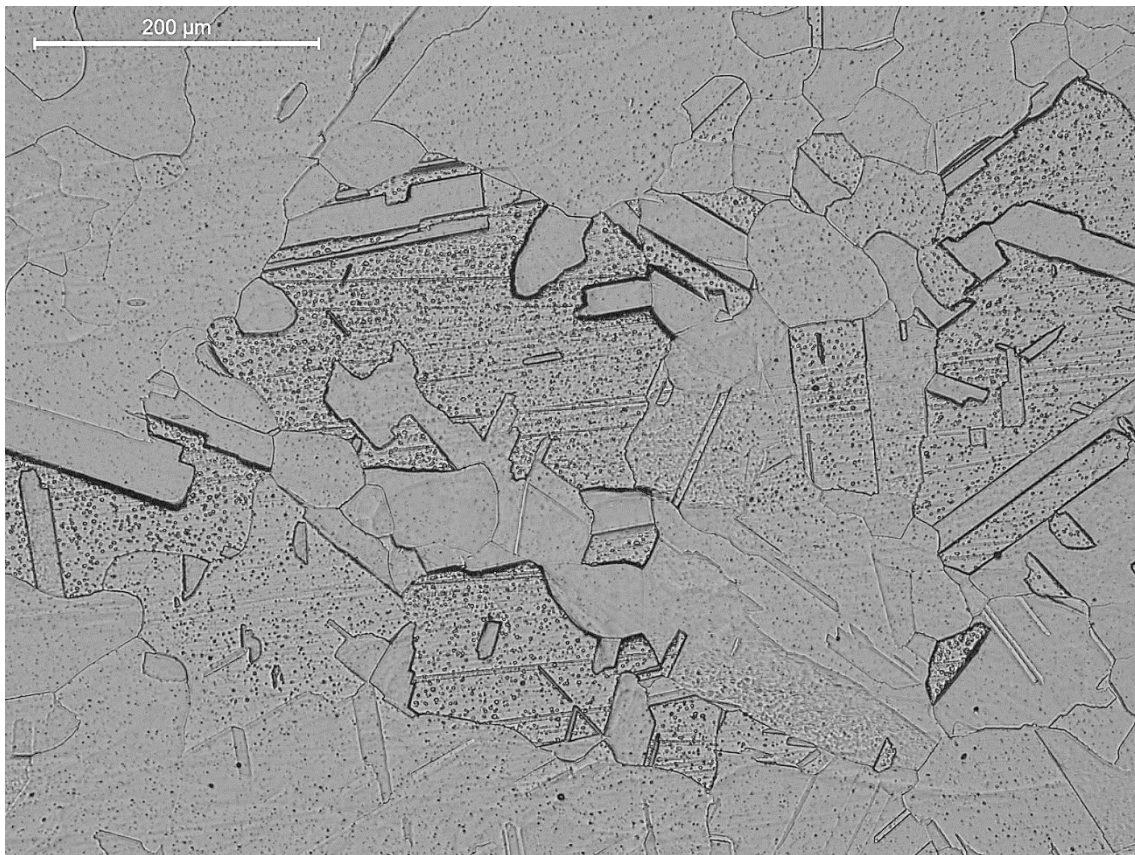
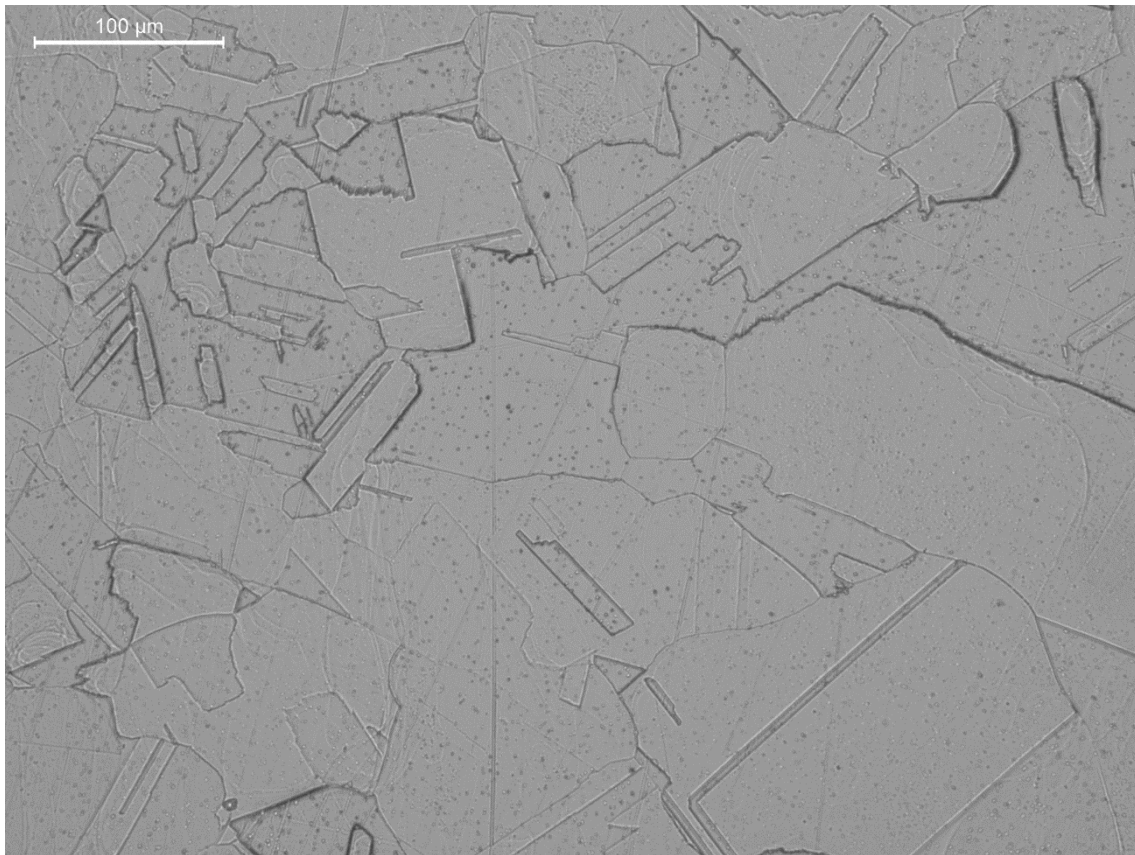


Figura 92: Microstruttura dell'AISI 316L nel piano XY.



*Figura 93: Microstruttura dell'AISI 316L nel piano YZ.*

Dopo aver individuato la microstruttura è stata analizzata la microdurezza del materiale sui due piani, con intervallo di misurazione come mostrato in Figura 94 Figura 95. In Figura 96 invece, è rappresentato il valore di microdurezza del materiale lungo il piano XY. Facendo un confronto con le proprietà del non trattato termicamente, si può osservare un abbassamento del valore di durezza di circa 100 HV nel piano XY. Questo perché il trattamento termico va ad addolcire il materiale rendendolo più tenace, grazie alla ricristallizzazione che porta all'annullamento delle sottostrutture di dislocazioni formatesi anche a causa del raffreddamento rapidissimo. Inoltre, non si notano scostamenti tra la zona esterna e quella interna del materiale, con valori di durezza omogenee lungo tutto il tratto.

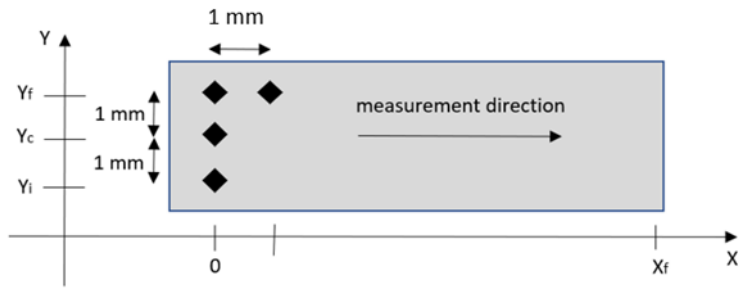


Figura 94: Schema di misurazione delle microdurezze sul piano XY.

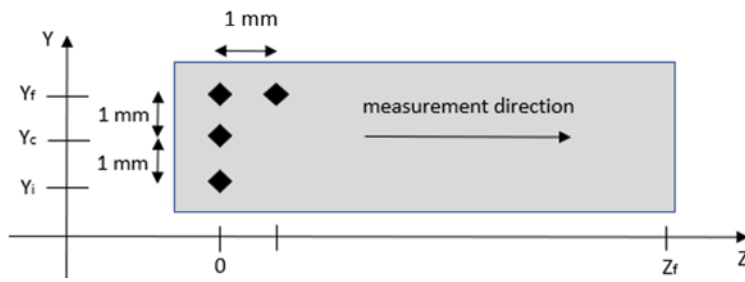


Figura 95: Schema di misurazione delle microdurezze sul piano YZ.

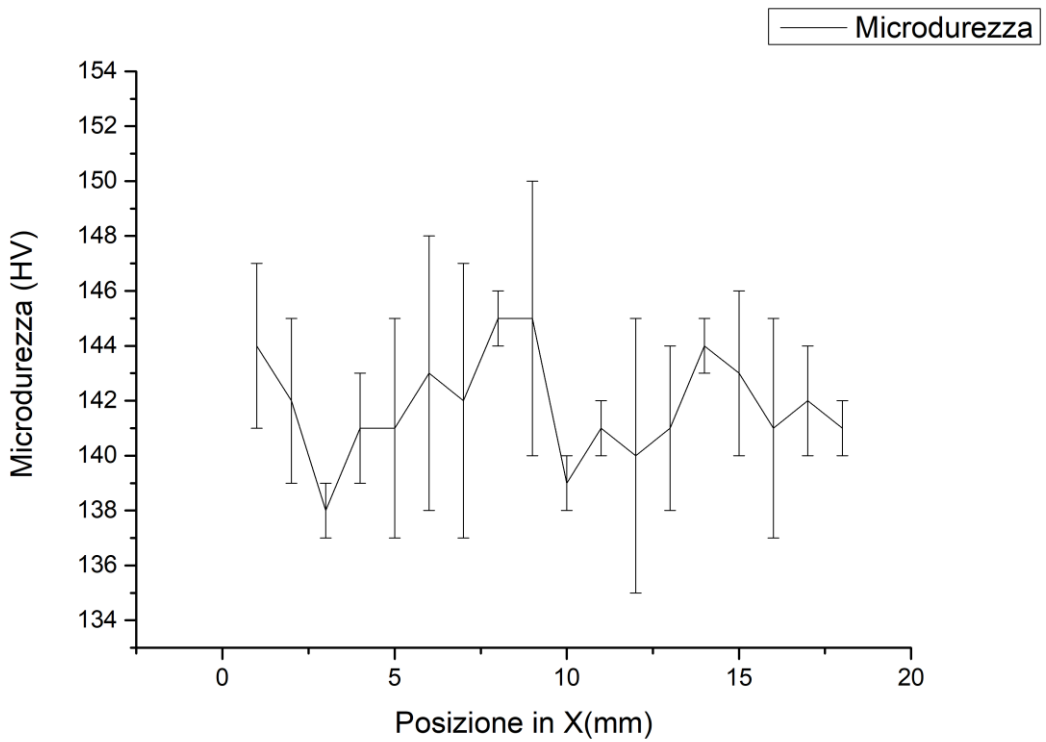


Figura 96: Microdurezze nel piano XY.



### 10.3 Creep

I test a creep (o scorrimento viscoso) sono stati fatti utilizzando le macchine presenti all'Università Politecnica delle Marche utilizzando dei provini non normati sottoposti a temperatura e carico costanti. In Figura 97 il provino sottoposto a creep è stato stampato in orizzontale e presenta le seguenti dimensioni:  $a = 10$  mm,  $b = 25$  mm,  $c = 15$  mm,  $d = 10$  mm, and  $r = 0.5$  mm.

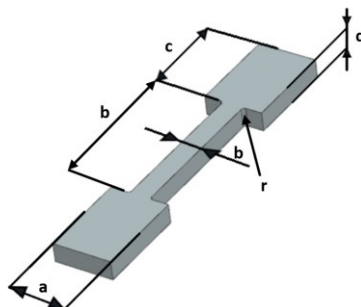


Figura 97: Provino sottoposto a creep.

I test sono stati eseguiti a  $650^{\circ}\text{C}$  utilizzando diversi carichi partendo da 220 MPa fino ad arrivare a 375 MPa. I carichi sono stati scelti sulla base dei valori trovati in letteratura, inoltre è stato anche utile per confrontarli con i valori ottenuti. Di seguito, nella figura, sono mostrate le curve deformazione-velocità di deformazione ottenute nelle prove. In generale si osserva la tipica geometria a tre zone (primario, secondario e terziario); degna di nota la forte riduzione dell'allungamento a rottura che si riscontra al diminuire della tensione di prova, che effettivamente può costituire il tallone di Achille di questo tipo di materiale.

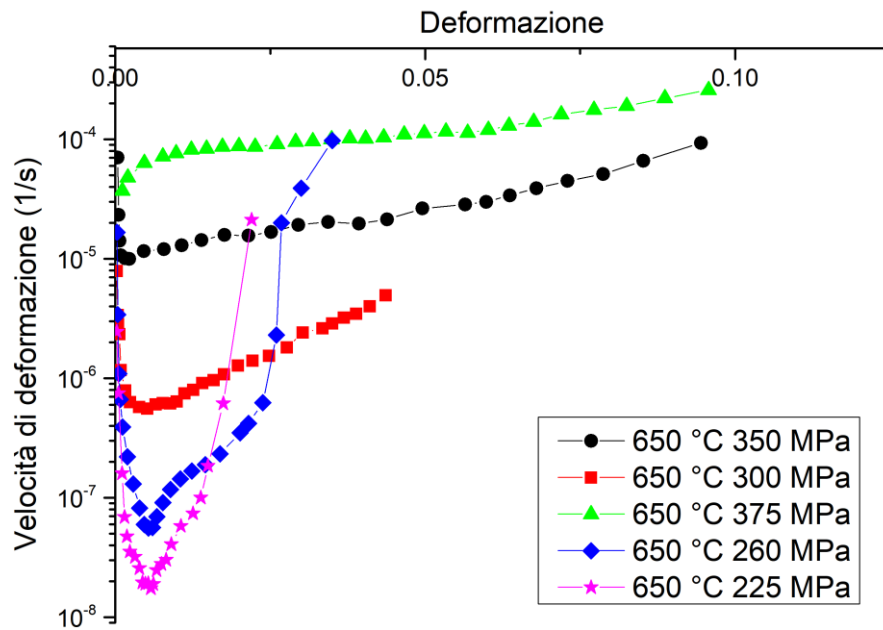


Figura 98: Prove di creep con differenti carichi.

Nella Figura 99 i valori della velocità minima di creep sono stati confrontati con quelli ricavati da altri lavori presenti in letteratura, ovviamente sempre con oggetto la stessa lega prodotta tramite la stessa tecnologia [54–57]. È bene sottolineare che i valori presi in riferimento appartengono a provini in acciai inossidabile AISI 316L realizzati in L-PBF stampati sia in orizzontale che in verticale.

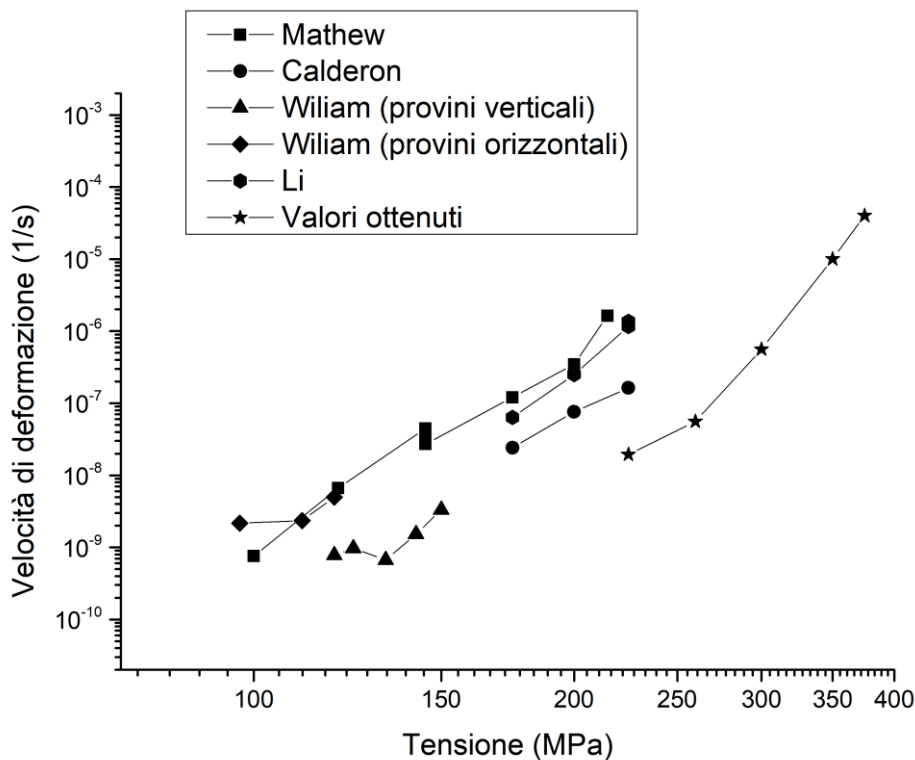


Figura 99: Risultati ottenuti e confrontati con i valori di letteratura.

I risultati, rispetto ai valori in letteratura, risultano essere leggermente più bassi, indicando una maggiore resistenza a creep (almeno in termini di valore della velocità minima di deformazione). Il motivo principale risiede nella presenza di ossidi che rendono il materiale più resistente ma con valori di fragilità più alti [58]. Tali ossidi, come dimostrato nel lavoro citato, si accumulano preferenzialmente al bordo delle celle. Il materiale diventa quindi una sorta di composito, formato da zone dolci (l'interno delle celle) e dure (i bordi di cella). In questo contesto, la differenza molto sostanziale nel valore della velocità minima di deformazione, può essere fatto dipendere dalla diversa quantità e distribuzione di queste particelle nanometriche di ossido. Un'altra motivazione che si somma a quella descritta in precedenza è l'anisotropia dei campioni stampati in orizzontale. Attualmente, il processo di stampa 3D avviene layer su layer e questo permette di creare una forte anisotropia e valori di resistenza inferiori lungo la verticale. Naturalmente la stessa direzione di stampa andrà anche ad influire sulla distribuzione degli ossidi nel prodotto finale, e quindi i due fattori vanno ad agire sinergicamente.

Nella figura si osserva il confronto fra i valori della tensione di prova che darebbero origine a tre diverse velocità minime di creep, per l'acciaio bulk e due lotti di proprietà simili ottenuti per AM, e quelli del materiale del presente studio. Si conferma come il

materiale studiato abbia una risposta a creep sostanzialmente migliore, almeno in termini di velocità minima di deformazione.

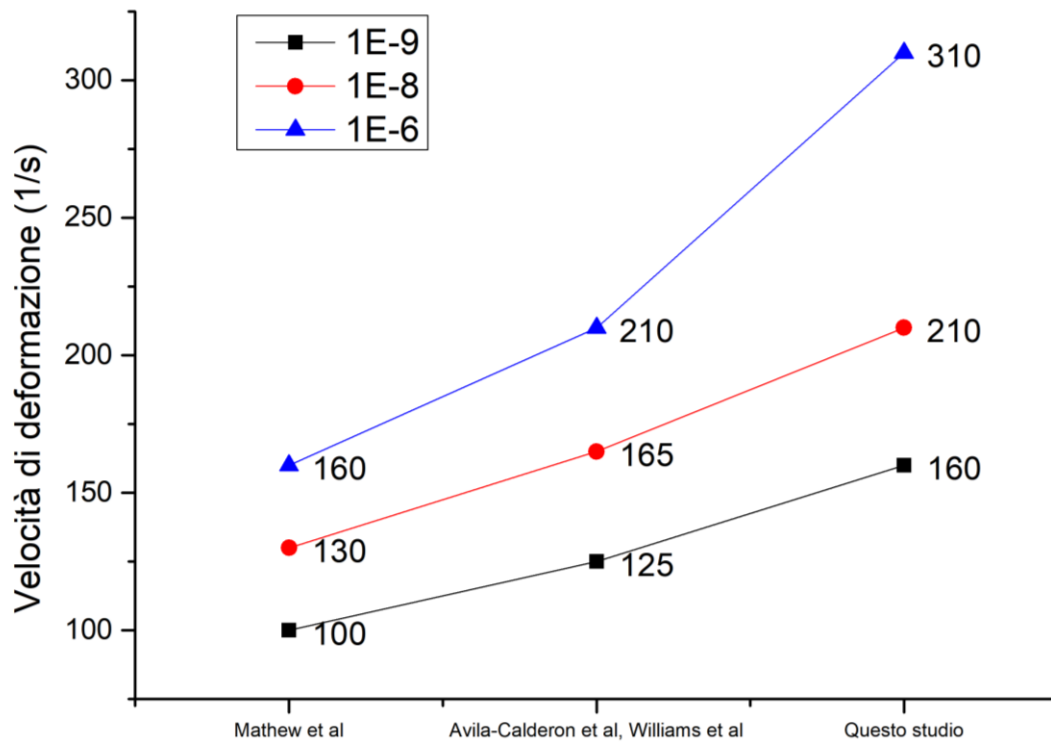
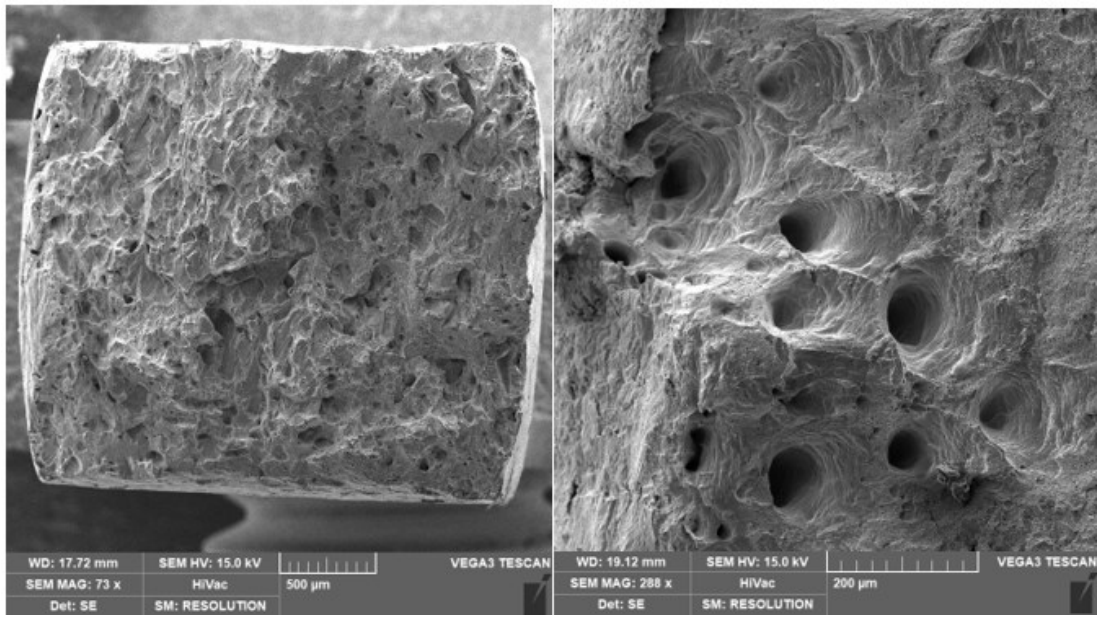


Figura 100: Confronto tensioni a parità di velocità di deformazione.

Dopo aver analizzato le curve è stata svolta la frattografia in cui si può osservare l'elevato numero di vuoti presenti e i dimples che sottolineano come la rottura è duttile. Naturalmente i vuoti di dimensioni maggiori dipendono anche dalla presenza di isolate cavità, particolarmente evidenti nel campione mostrato in Figura 101.



*Figura 101: frattografia al SEM.*

## 11 DIRECT ENERGY DEPOSITION (DED)

Per poter caratterizzare l'acciaio inossidabile AISI 316L realizzato mediante tecnologia Direct Energy Deposition (DED), è stato utilizzato lo stesso approccio descritto in precedenza per la L-PBF. Infatti, è stato realizzato un campione di geometria semplice caratterizzandone la microstruttura e le proprietà meccaniche nello stato tal quale per poi trattarlo termicamente per individuare le differenze.

La polvere utilizzata è stata fornita da Oerlikon con una granulometria standard per i dispositivi DED di circa 45-106  $\mu\text{m}$  e con la seguente composizione chimica:

<i>Elementi</i>	<i>Fe</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>	<i>C</i>	<i>Altri</i>
<b>Peso %</b>	Balance	18	12	2	< 0.03	< 1.0

*Tabella 12: Composizione chimica della polvere Oerlikon dell'acciaio inossidabile AISI 316L [59].*

Per la realizzazione dei campioni è stata utilizzata la LaserDyne 430 di Prima additive rappresentata in Figura 102 e che presenta le seguenti caratteristiche:

<b>Parametri</b>	<b>Valori</b>
Volume di stampa	585x400x500 [mm]
Potenza del laser	1000 [W]
Laser spot	2 [mm]
Velocità degli assi	15 m/min
Velocità di deposizione	>100 [cm <sup>3</sup> /h]

*Tabella 13: Caratteristica della Laserdyne 430.*



Figura 102: Laserdyne 430 di Prima Additive.

Per poter caratterizzare il materiale e nello specifico come un singolo layer viene influenzato dell'ambiente esterno, in quanto privo di ambiente controllato, sono stati realizzati dei cilindri di spessore 2mm pari alla dimensione del laser spot Figura 103. Il cilindro cavo ottenuto presenta un diametro di 20mm e un'altezza di circa 20 mm.

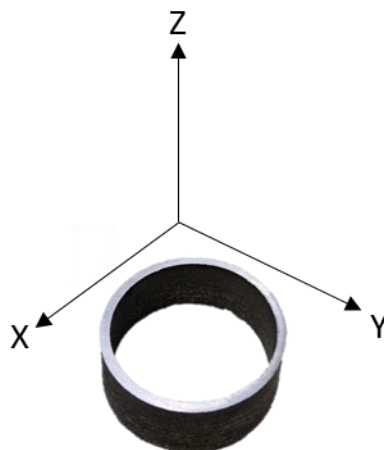


Figura 103: Cilindro cavo ottenuto con il processo DED.

Come accennato in precedenza, il processo di Direct Energy Deposition (DED) nella Laserdyne è privo di un ambiente controllato, cosa che può causare problemi di instabilità del processo o può compromettere la riuscita a causa di fattori esterni. Essendo a conoscenza di questa criticità, il campione è stato sezionato in due zone del

piano XY, cioè nella parte superiore, adiacente al layer finale, e nella parte inferiore, in prossimità della piastra e del primo layer. Questo approccio è stato utilizzato con l'obiettivo di capire se il piano di stampa, freddo, possa aver influenzato e modificato le caratteristiche microstrutturali e meccaniche della parte inferiore. Oltre ai due piani XY individuati in Figura 104 è stato studiato il piano perpendicolare YZ.

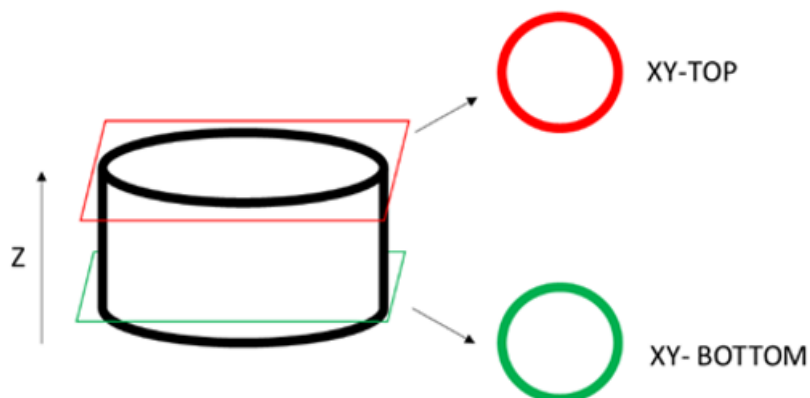


Figura 104: Le due sezioni lungo il piano XY.

## 11.1 Provini non trattati termicamente

I campioni in acciaio inossidabile AISI 316L tramite DED sono stati realizzati utilizzando i seguenti parametri di processo:

<i>Parametri</i>	<i>Valori</i>
Potenza del Laser	850 W
Laser Spot	2 mm
Velocità dell'estrusore durante la deposizione	600 mm/min
Spessore layer	0.4 mm
Velocità del powder supply	5 rpm

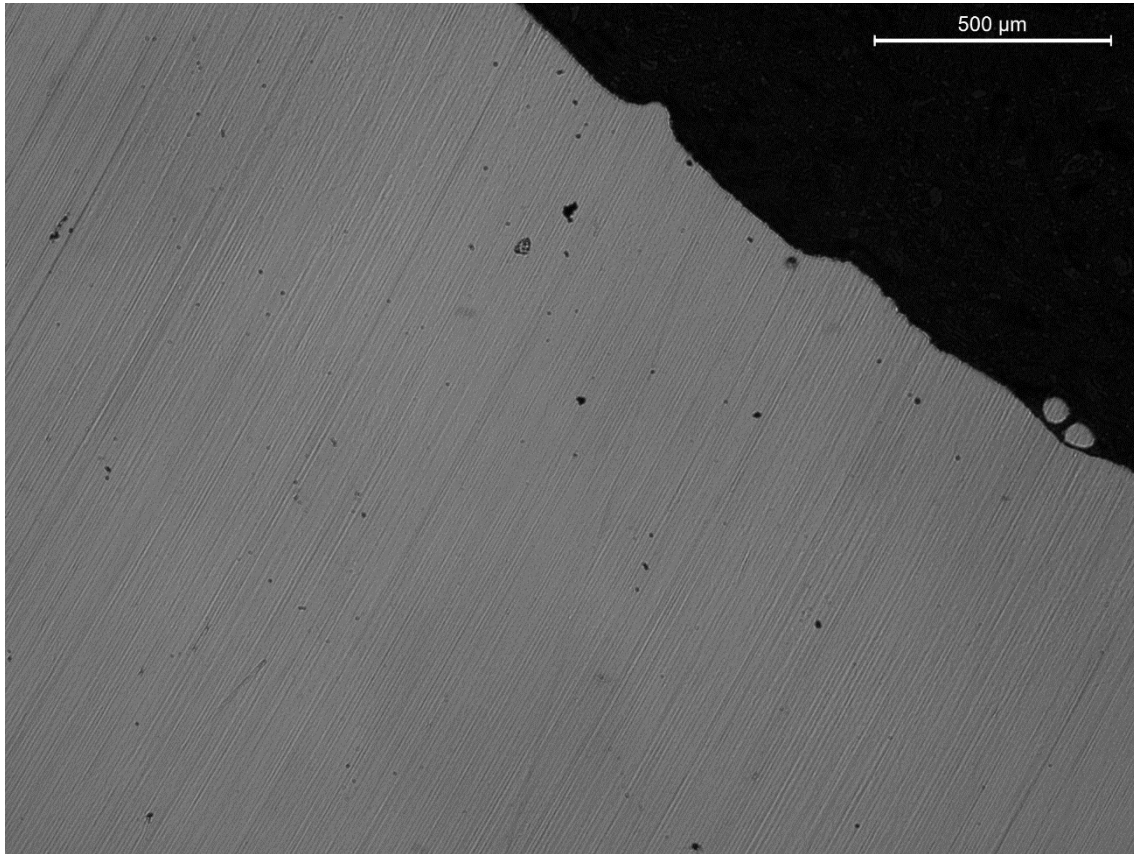
Tabella 14: Parametri di processo dei provini realizzati in DED.

Dopo aver realizzato i campioni, averli tagliati ed inglobati, essi sono stati analizzati al microscopio ottico. Attraverso il microscopio ottico è stata svolta l'analisi delle porosità andando a scegliere dieci immagini e attraverso il programma ImageJ sono stati individuati, in maniera semi automatica, i vuoti presenti all'interno di ogni immagine, calibrandoli con i marker presenti.

In Figura 105 una foto della superficie analizzata al microscopio ottico in cui sono presenti delle microporosità generate dal processo. Attraverso l'analisi dei vuoti e dopo



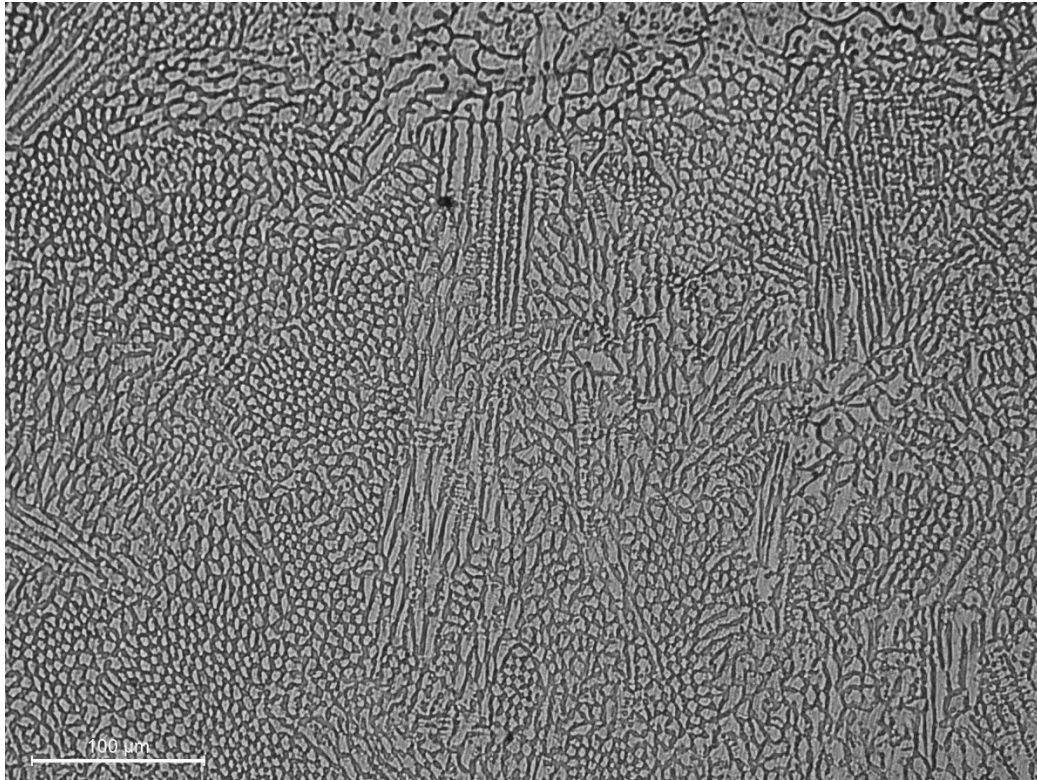
aver analizzato le immagini nei due piani si è individuato il quantitativo di vuoti che è pari allo **0.28%** nei due piani XY e al **0.28%** nel piano YZ. In definitiva la densità di materiale è pari al **99.72%** circa leggermente inferiore ai valori di letteratura [60].



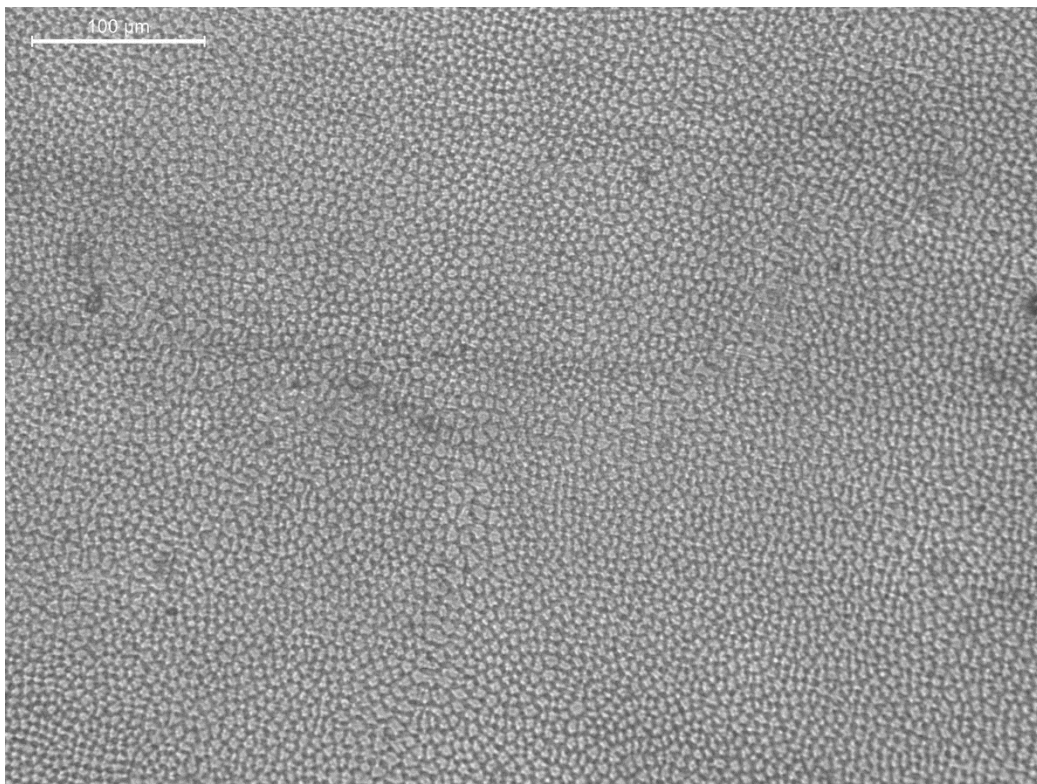
*Figura 105: Superficie analizzata lungo XY.*

Dopo aver svolto l'analisi dei vuoti, è stata analizzata la microstruttura utilizzando l'attacco elettrochimico a base di acido ossalico già descritto, **per circa 30 s ad una corrente di alimentazione di 6V**. L'attacco e la procedura di attacco è la stessa per la L-PBF perché il materiale e le condizioni erano le stesse.

Quello che si osserva dalle Figura 106 e Figura 108 è una struttura eterogenea formata da strutture cellulari-dendritiche sviluppatesi lungo la direzione di raffreddamento. In Figura 108 la direzione di raffreddamento coincide con la parte esterna del campione e dove il materiale va a raffreddarsi più velocemente.



*Figura 106: Microstruttura sul piano XY parte superiore.*



*Figura 107: Microstruttura sul piano XY parte inferiore.*



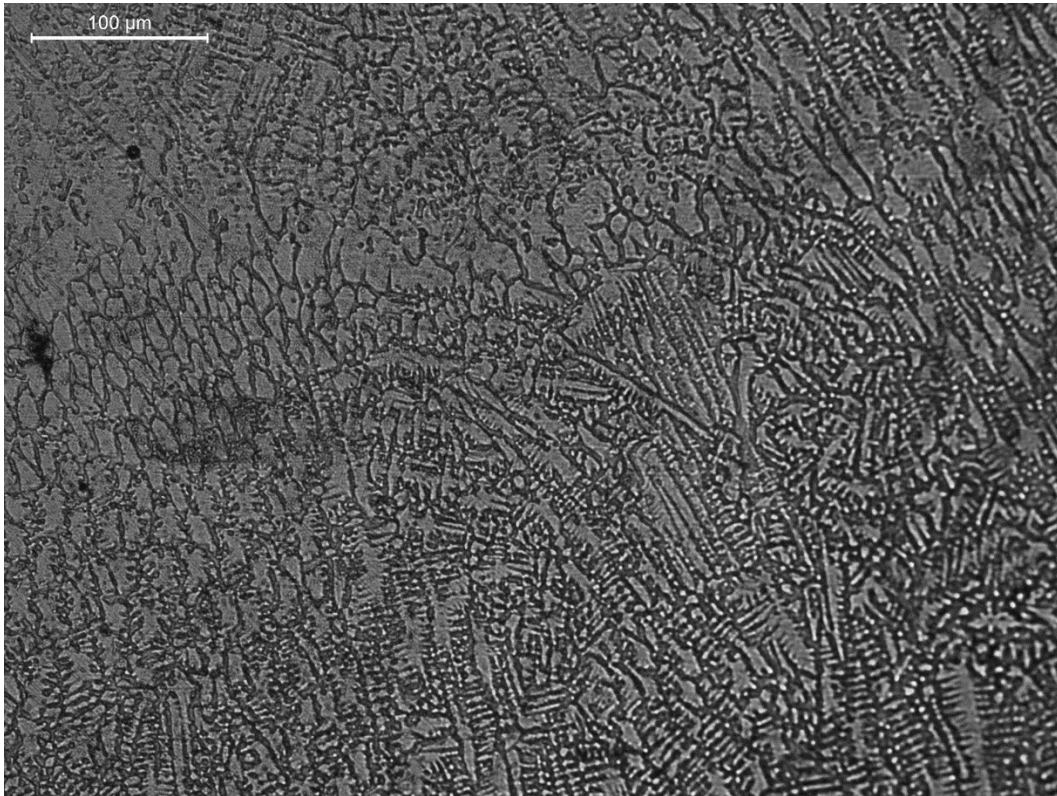


Figura 108: Microstruttura sul piano YZ.

Grazie all'ingrandimento di Figura 109: Ingrandimento 2.5x1 del piano YZ. Figura 109  
Figura 109 si osserva facilmente la deposizione di ogni layer lungo z con conseguente "re-melting" della zona superiore dello strato precedente a seguito della nuova deposizione. Un altro aspetto da notare è che durante la deposizione si nota bene la conicità che si genera lungo la deposizione al crescere dell'asse Z che ne comporta un innalzamento delle tolleranze dimensionali e geometriche. Attualmente, la DED non è utilizzata per realizzare componenti finiti ma parti *near-net-shaping* a causa della scarsa tolleranza dimensionale e irregolarità che si generano durante il processo. L'immagine in oggetto ne è una dimostrazione.

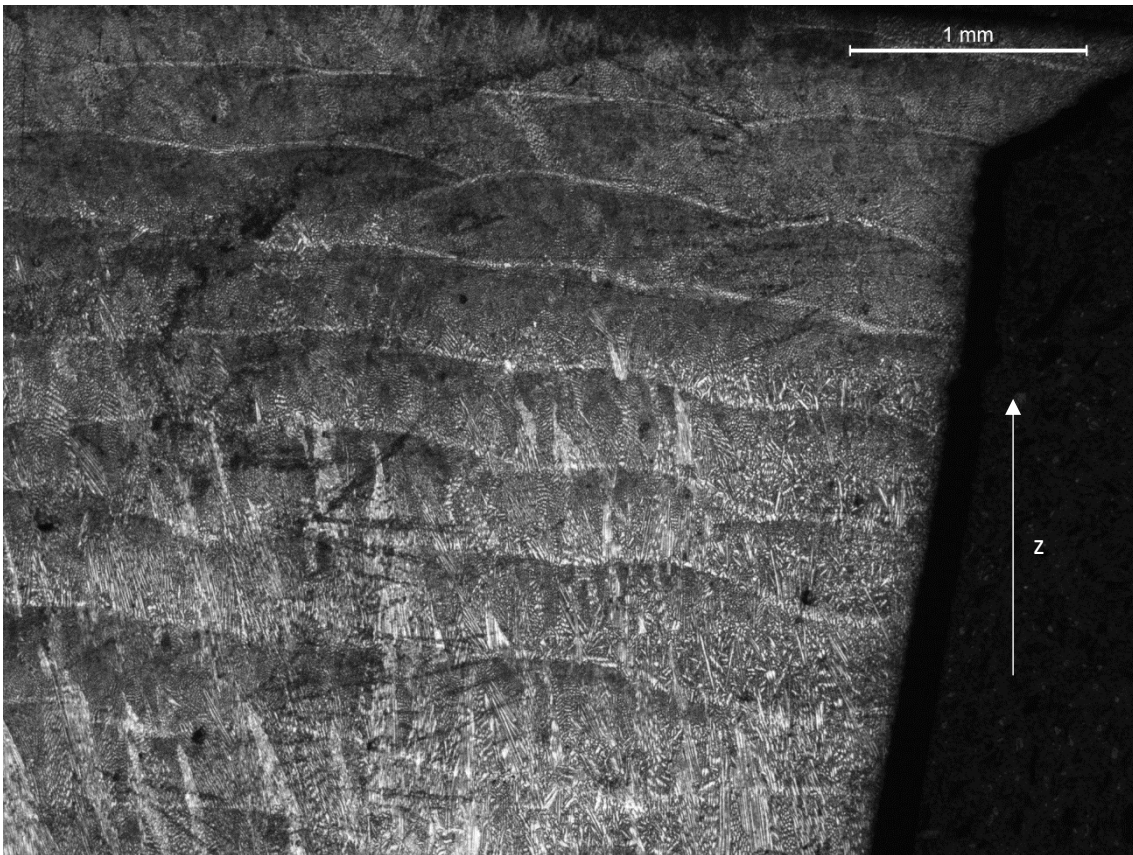


Figura 109: Ingrandimento 2.5x1 del piano YZ.

Dopo aver individuato la microstruttura è stata analizzata la microdurezza del materiale nei tre piani con intervallo di misurazione individuato come in Figura 110 e Figura 111.

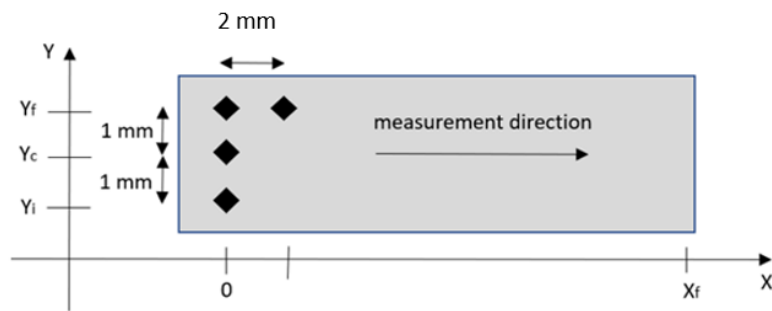


Figura 110: Schema di misurazione delle microdurezze sul piano XY.

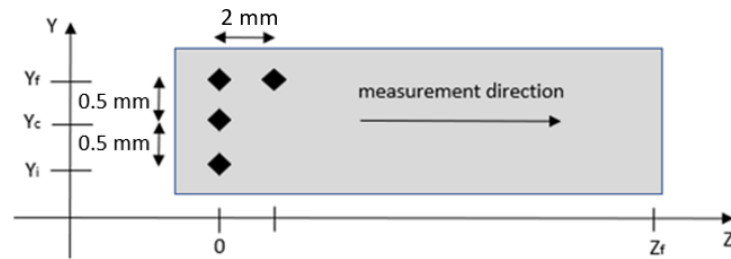


Figura 111: Schema di misurazione delle microdurezze sul piano YZ.

Osservando i valori di microdurezza in Figura 112 e Figura 113 si può osservare una differenza di valori tra la zona superiore e la zona inferiore, tale differenza si evidenzia anche nella microstruttura. Infatti, nella zona superiore i valori di durezza risultano, in media, leggermente inferiori rispetto alla parte superiore ed il motivo è legato all'assenza di "remelting" che accade, invece, negli altri layer e quindi anche nella zona inferiore. Le zone di *remelting* si generano a causa del passaggio della deposizione del layer successivo. Come vedremo nel paragrafo successivo e come fatto in precedenza, per poter ottenere una microstruttura stabile è necessario applicare un trattamento termico di omogeneizzazione. In definitiva, data l'elevata conducibilità termica del materiale, la deposizione dei layer successivi influenza gli strati sottostanti riducendo il gradiente di raffreddamento e la zona di sotto raffreddamento, e determinando [45].

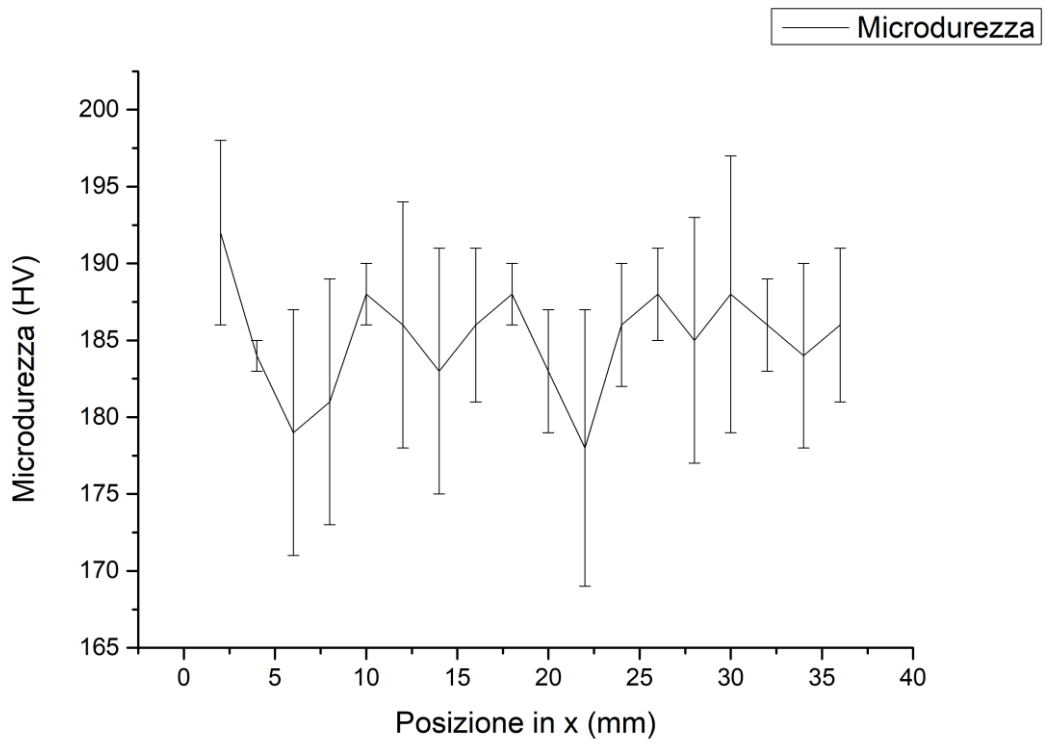


Figura 112: Andamento della microdurezza lungo il piano XY superiore.

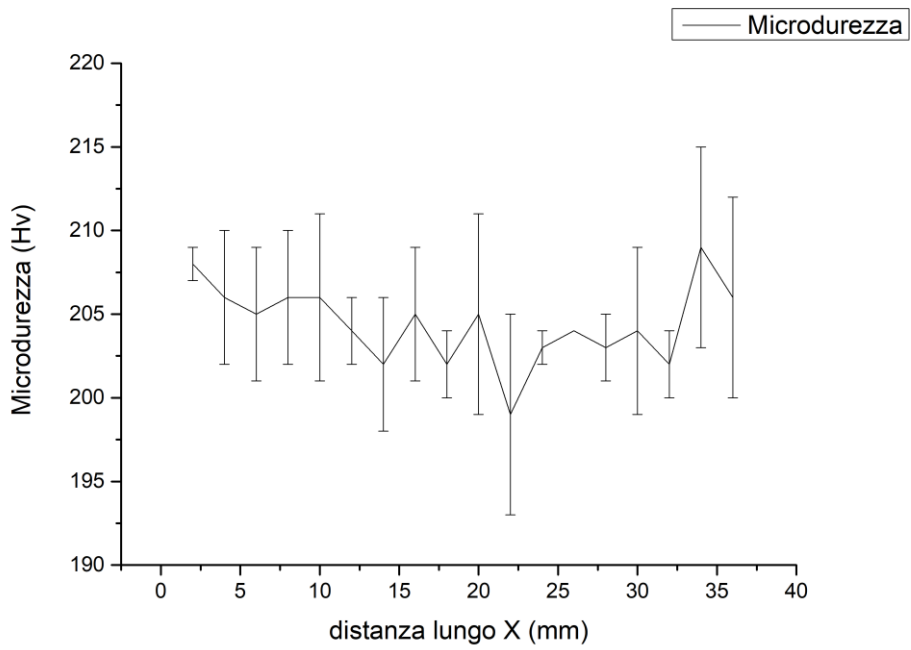


Figura 113: Andamento della microdurezza lungo il piano XY inferiore.

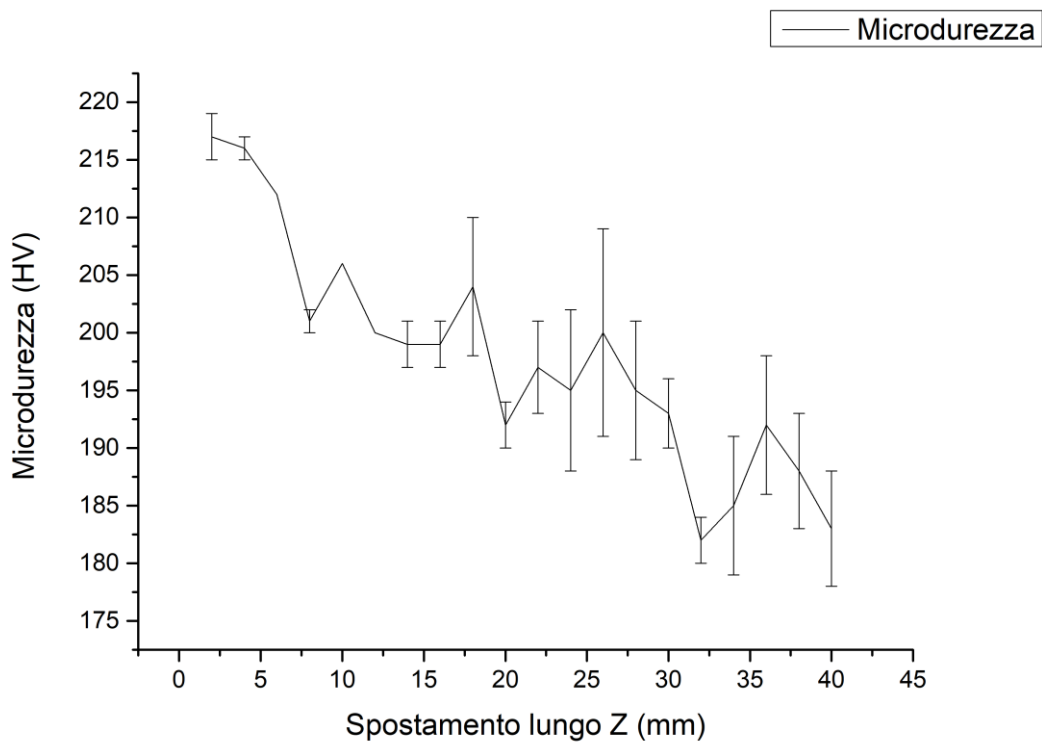


Figura 114: Andamento della microdurezza lungo il piano XY inferiore.

Per valutare l'omogeneità della distribuzione degli elementi alliganti, è stata condotta un'analisi al SEM con il Tescan Vega 3 equipaggiato con l'EDAX Element Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). In Figura 116 si può osservare una differenza nella distribuzione di Cromo e Molibdeno. Questa differenza si origina per l'elevata velocità di solidificazione che non permette la omogeneizzazione e distribuzione degli elementi in lega, cosa che avverrebbe se il raffreddamento fosse più lento o ci sia un trattamento termico successivo.



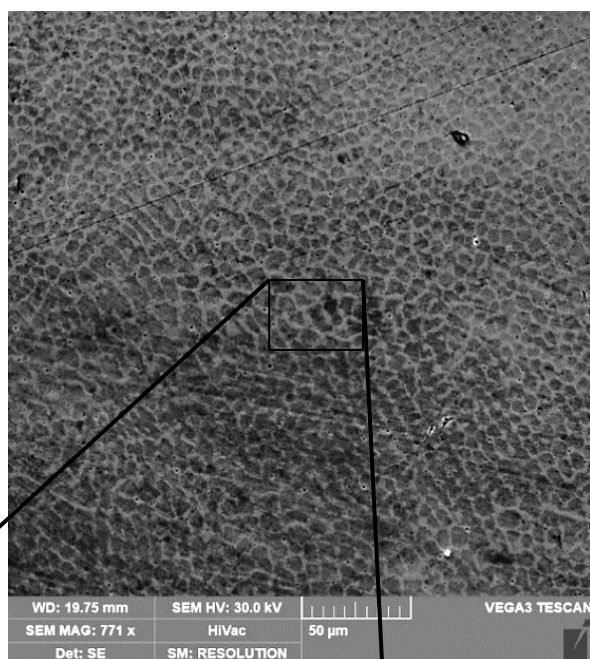
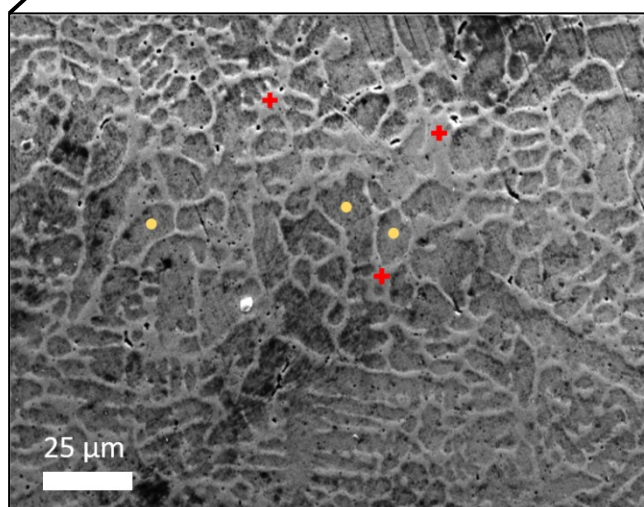


Figura 115: immagine al SEM della struttura cellulare sul piano XY.



	Cr (wt%)	Mo (wt%)
+	19.8 ± 0.4	2.9 ± 0.2
●	17.8 ± 0.1	1.62 ± 0.01

Figura 116: EDS della struttura cellulare.

Molte pubblicazioni in letteratura parlano dell'acciaio inossidabile AISI 316L come un materiale che ha una struttura  $\gamma$  austenitica per il 90-95% e una struttura  $\delta$  ferritica per il 5-10%. Come si può notare dalle Figura 117 e Figura 118 la struttura risulta essere completamente austenitica con assenza di ferrite  $\delta$ . Le acquisizioni sono state fatte attraverso una Bruker D8 Advance, geometria Bragg-Brentano, radiazione Cu-Kalfa.



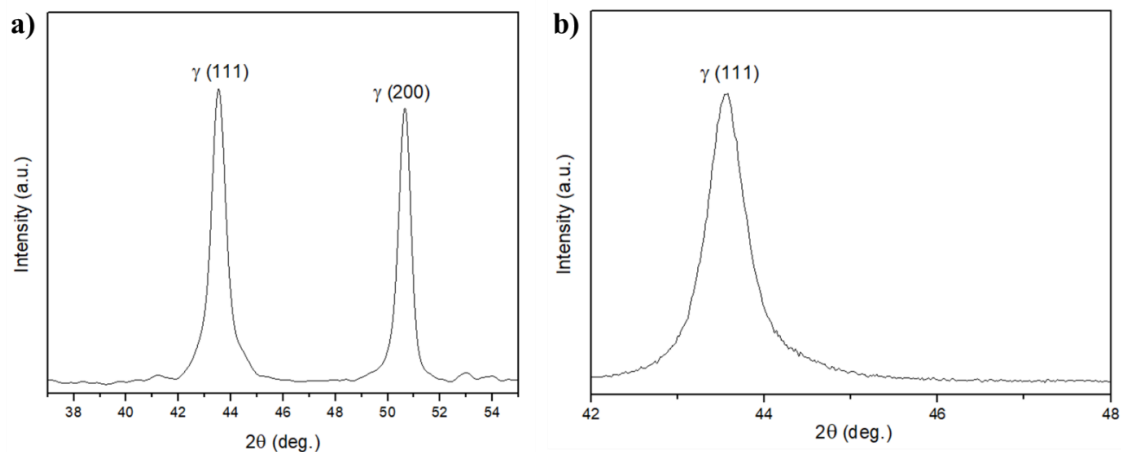


Figura 117: a) Diffrazione ai raggi X nel piano XY con tempo di sosta di 6s b) Diffrazione ai raggi X nel piano XY ma con angolo teta ridotto e tempo di sosta di 35 secondi.

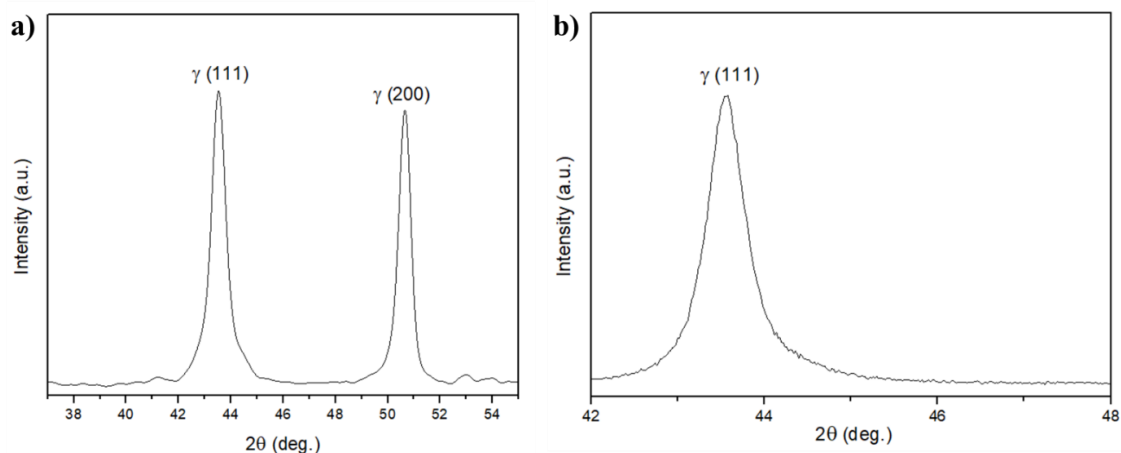


Figura 118: a) Diffrazione ai raggi X nel piano YZ con tempo di sosta di 6s b) Diffrazione ai raggi X nel piano YZ ma con angolo teta ridotto e tempo di sosta di 35 secondi.

A supporto delle analisi condotte con il microscopio ottico, le sottostrutture determinate dalle elevate velocità di raffreddamento, una successiva indagine è stata condotta dall'Università di Oulu (Finlandia) utilizzando un Tescan Vega 3 equipaggiato con EBSD. Dalla Figura 119, la microstruttura simmetrica del campione. Inoltre, si ha una variazione delle dimensioni del grano crescente dall'esterno verso l'interno. Questo comportamento è riconducibile alla velocità di solidificazione che è estremamente rapida all'esterno in quanto non ci sono masse adiacenti calde ma il contatto è diretto con l'ambiente esterno. Invece, al centro, grazie alla presenza di materiale caldo adiacente, i tempi di solidificazione e raffreddamento sono più alti con l'accrescimento delle dimensioni delle strutture cellulari. Infine, si può osservare che le strutture cellulari hanno una forma allungata verso destra, esattamente come succede nei cordoni di

saldatura. Questi effetti è legato al procedere del fronte di solidificazione [61]. Confrontando la microstruttura osservabile tramite microscopia ottica e SEM con quanto ottenibile da EBSD, si nota in quest'ultima la presenza di strutture assimilabili a grani cristallini non visibili chiaramente con le altre tecniche. In questo caso, infatti, le strutture cellulari aventi dimensioni variabili tra bordi esterni e zona centrale presentano dell'orientazione variabile dipendenti dalla direzione di estrusione e quindi di solidificazione. Queste informazioni sono visibili nella micrografia EBSD in Figura 119.

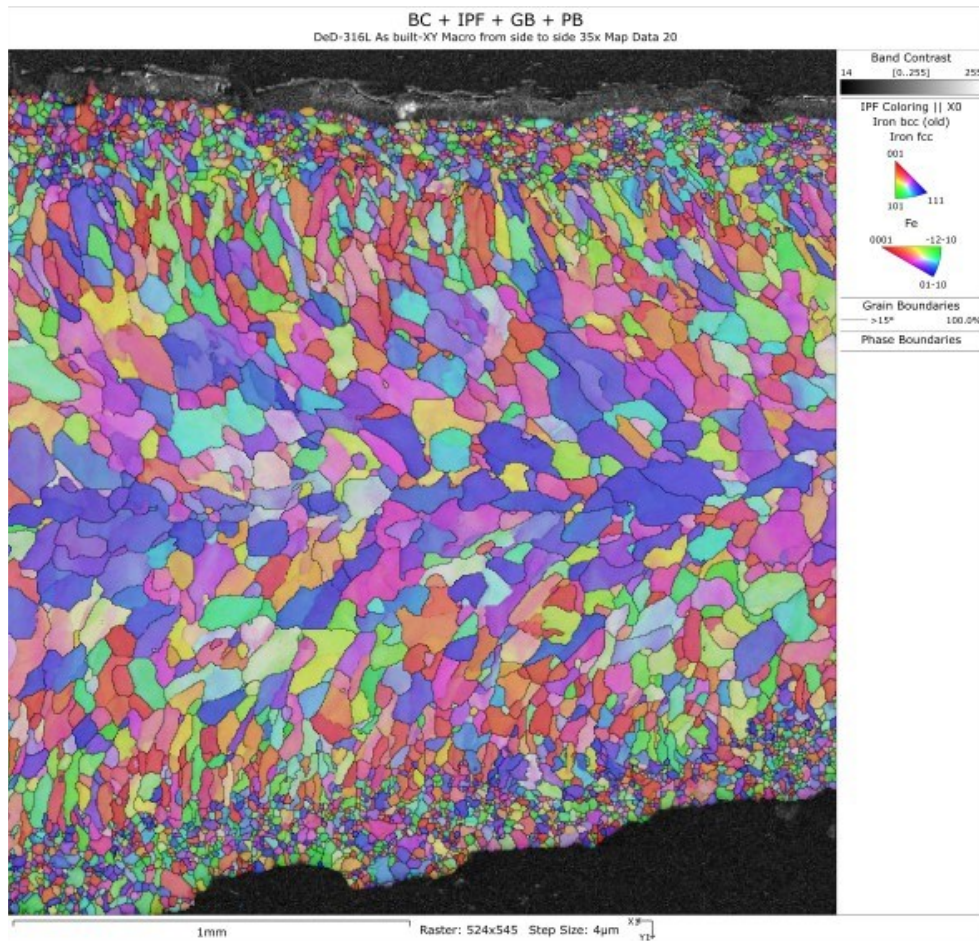


Figura 119: EBSD del provino non trattato termicamente lungo il piano XY.

## 11.2 Provini sottoposti a trattamento termico

Dopo aver studiato le caratteristiche microstrutturali dei provini prodotti tramite DED senza trattamenti di post-processing, come è stato fatto per la PBF, anche in questo caso i campioni sono stati trattati con un processo di omogenizzazione di 1150°C per 2 ore e raffreddamento in aria. Al contrario del caso precedente del materiale analizzato dopo deposizione, in cui la microstruttura e gli aspetti metallurgici potevano variare da una

zona e l'altra (piano XY superiore e inferiore), in questo caso sono stati individuati e studiati solo due piani XY e YZ proprio perché il trattamento termico andava ad uniformare la microstruttura nelle diverse zone.

Dopo aver dimostrato l'assenza di variazione del contenuto di vuoti o la coalescenza degli stessi, si è passati subito all'analisi della microstruttura. L'attacco chimico, come in precedenza, è stato fatto utilizzando l'attacco **15 ml di HCl + 10 ml HNO<sub>3</sub> + 1 ml di CH<sub>3</sub>COOH** per circa 10s.

Confrontando le Figura 120 e Figura 121 si può osservare come, anche nel caso della L-PBF, siano presenti geminati che si creano dopo il trattamento termico. Nello specifico, si può osservare come i geminati siano ben distribuiti nel piano XY mentre appaiono più localizzati nel piano YZ. In questo ultimo caso, la creazione di geminati può essere influenzata anche dalle tensioni residue che si generano tra i diversi layer. In Figura 121, la zona superiore è priva di geminati e presenta grani molto allungati, mentre la zona inferiore è ricca di grani caratterizzata dalla presenza di geminati. Proprio nella zona inferiore si può prevedere un'intensificazione delle tensioni residue.

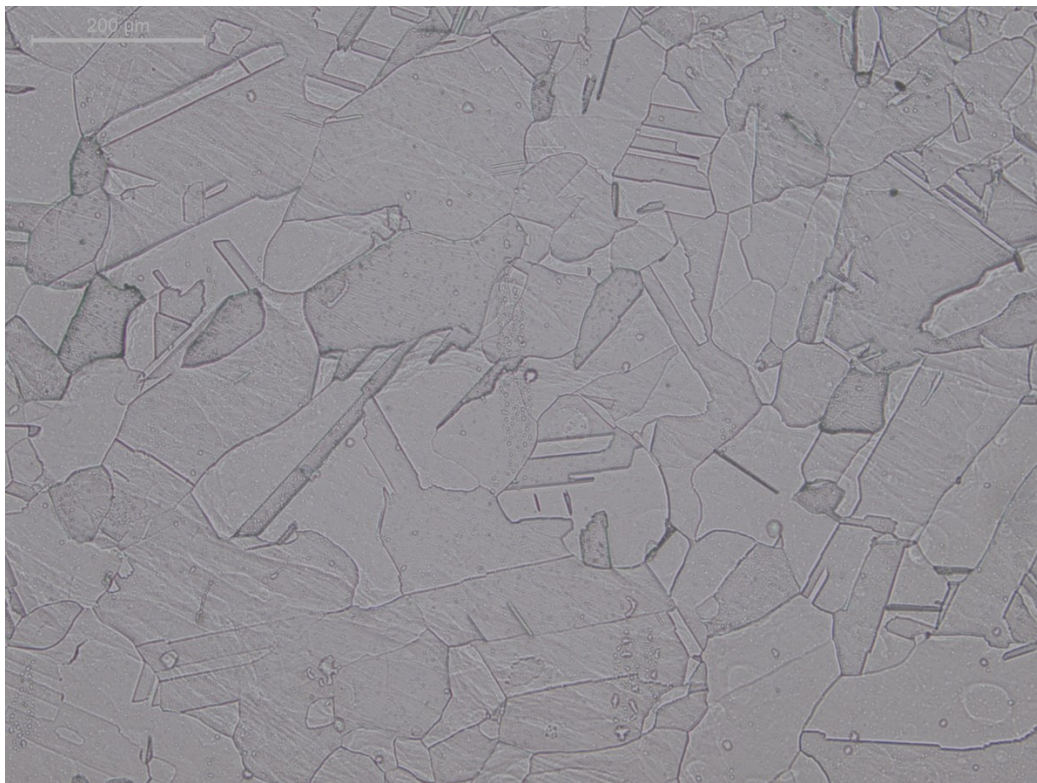


Figura 120: Microstruttura sul piano XY dopo trattamento termico.



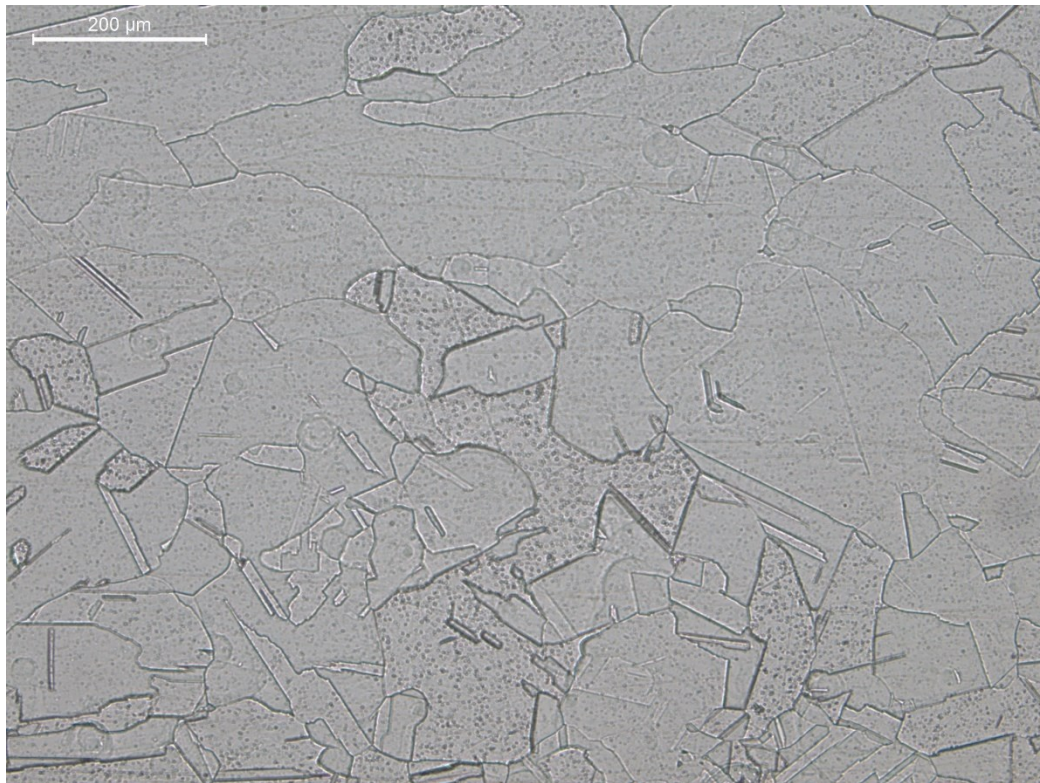


Figura 121: Microstruttura sul piano YZ dopo trattamento termico.

Dopo aver individuato la microstruttura è stata analizzata la microdurezza del materiale nei due piani in Figura 122 e Figura 123. I valori ottenuti sono costanti lungo tutta la zona presa in oggetto nonostante l'instabilità della microstruttura.

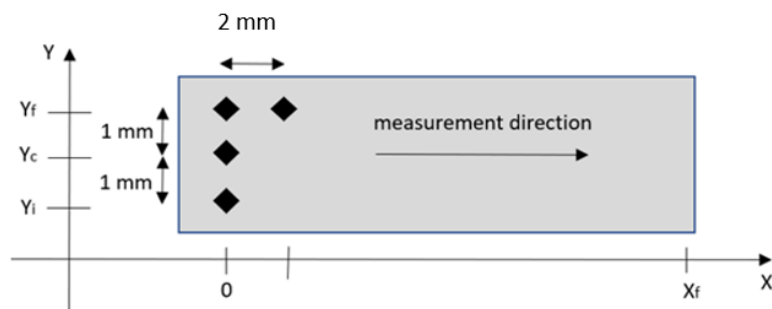


Figura 122: Schema di misurazione delle microdurezze sul piano XY.

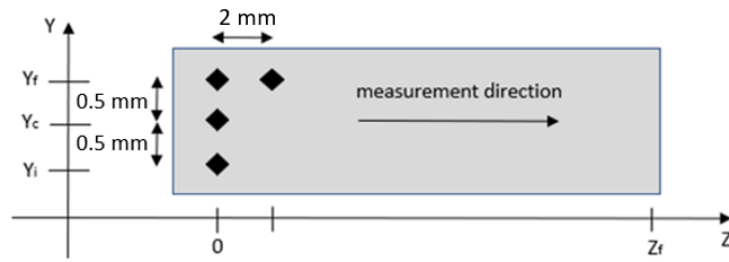


Figura 123: Schema di misurazione delle microdurezze sul piano YZ.

Dai valori osservati in Figura 124 e Figura 125, si può osservare come nel piano XY i valori si siano abbassati e il materiale si sia addolcito, come è accaduto con i provini realizzati tramite L-PBF. Nel piano YZ è presente, come nel provino non trattato, una variazione della durezza, che risulta essere ancora decrescente all'aumentare della quota lungo l'asse Z. La differenza rispetto al non trattato è che la variazione è molto più bassa.

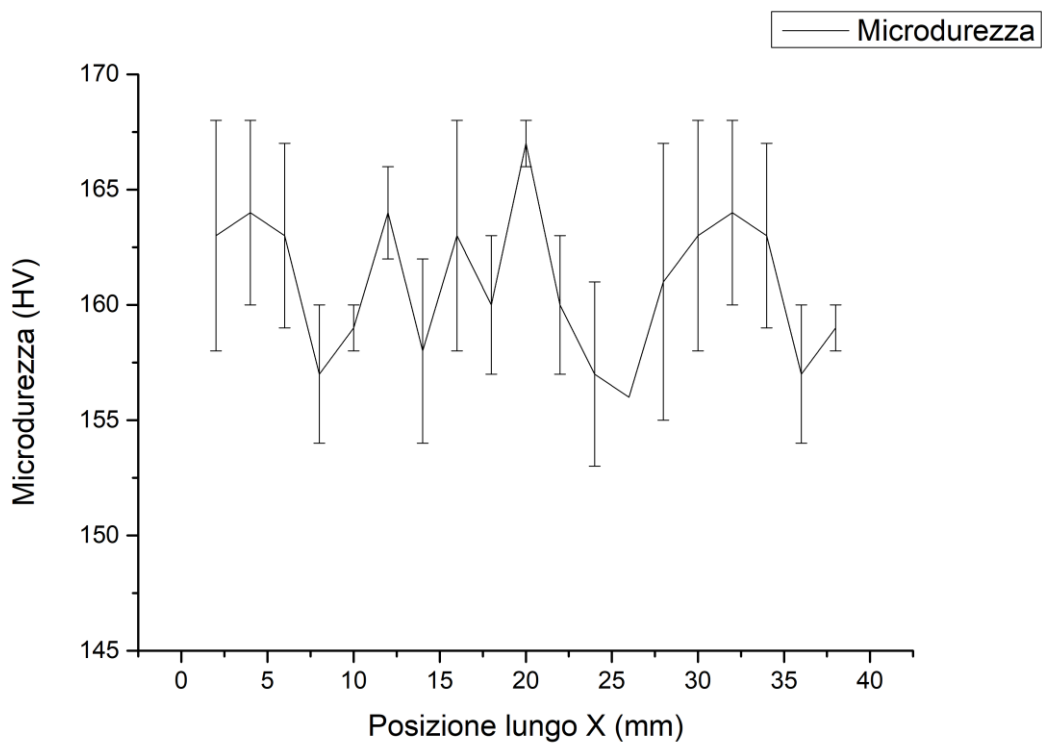


Figura 124: Andamento della microdurezza lungo il piano XY.

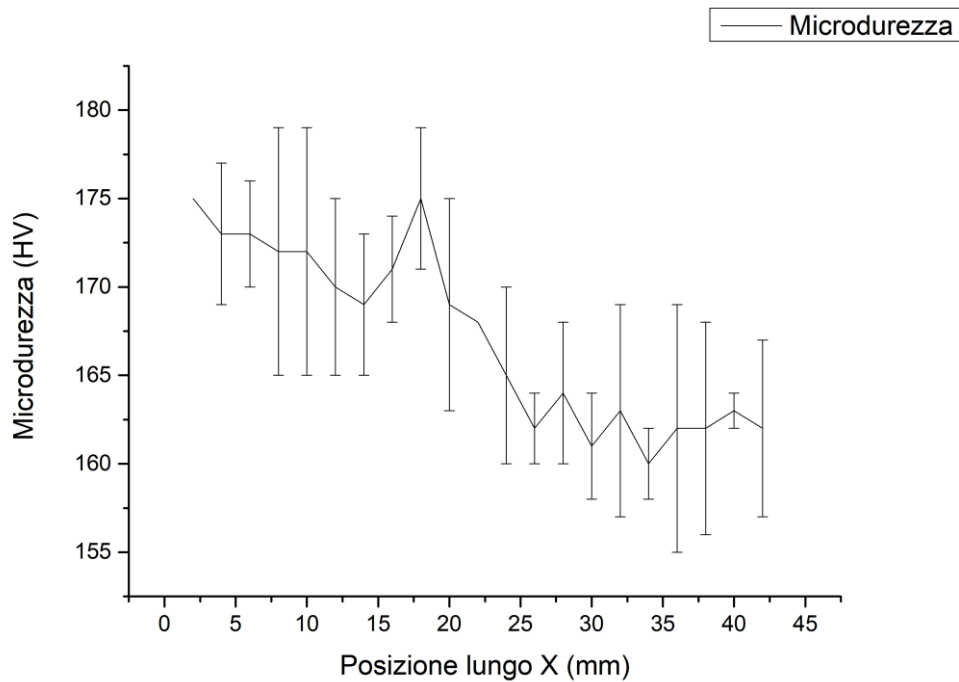


Figura 125: Andamento della microdurezza lungo il piano YZ.

Dopo aver analizzato la microstruttura, è stato importante individuare la tipologia di geminati prodotti e individuandone la tipologia. L'analisi è stata fatta dall'Università di Olus utilizzando il Tescan Vega 3 equipaggiato con terminale utile a svolgere L'EBS. Dalla Figura 126, si può osservare la microstruttura in bianco e nero e i geminati contornati in rosso. Come già detto in precedenza, questa tipologia di geminati si crea dal trattamento termico tipico dei materiali a struttura cubica a facce centrate. Dopo aver individuato e distinto i geminati dai grani attraverso la Figura 127, è stato possibile distinguere i *geminati coerenti*, cioè quelli in blu disposti sul piano  $\{1,1,1\}$ , mentre tutti altri geminati vengono definiti *incoerenti* proprio. Dalla Figura 127, l'orientazione dei geminati è presente in maniera randomica in tutte le direzioni con grande preponderanza di geminati coerenti o disposti sul piano  $\{1,0,1\}$ . Attraverso le immagini si è stati in grado di calcolare il numero di geminati presenti nell'immagine e il rapporto in area e in quantità degli stessi rispetto ai grani presenti (vedi Tabella 15).



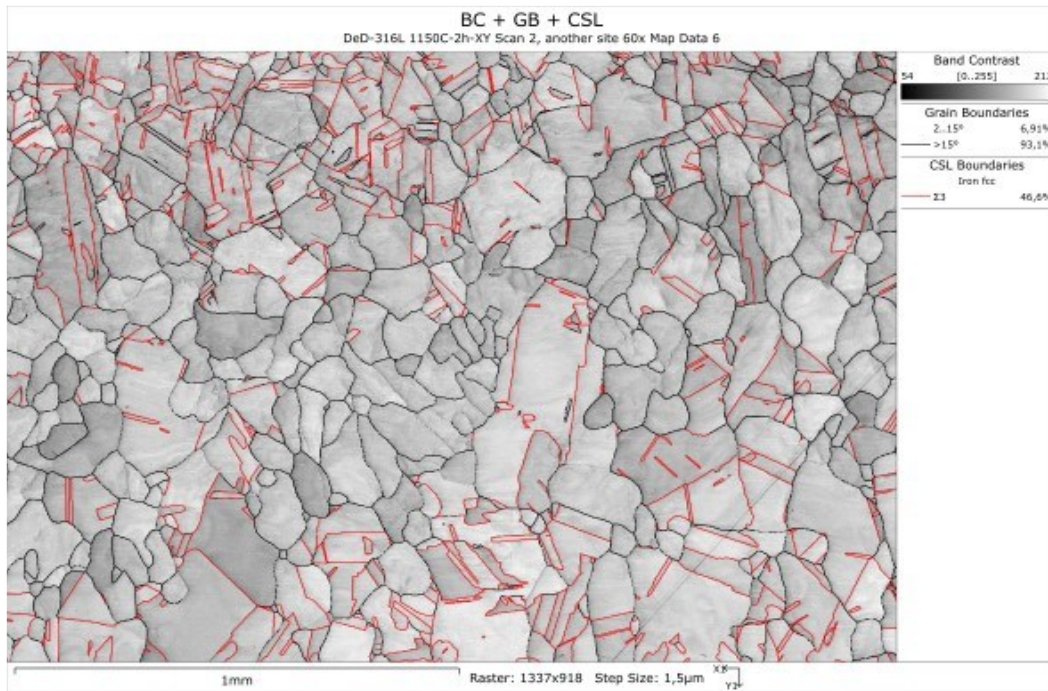


Figura 126: Individuazione dei grani e dei geminati lungo il piano XY.

Phase	Twinned Grains Count	Twinned Grain Fraction %	Twinned Grain Area Fraction %
Iron fcc	33	20.6	56

Tabella 15: Calcolo del numero e della presenza dei geminati nel il piano XY.

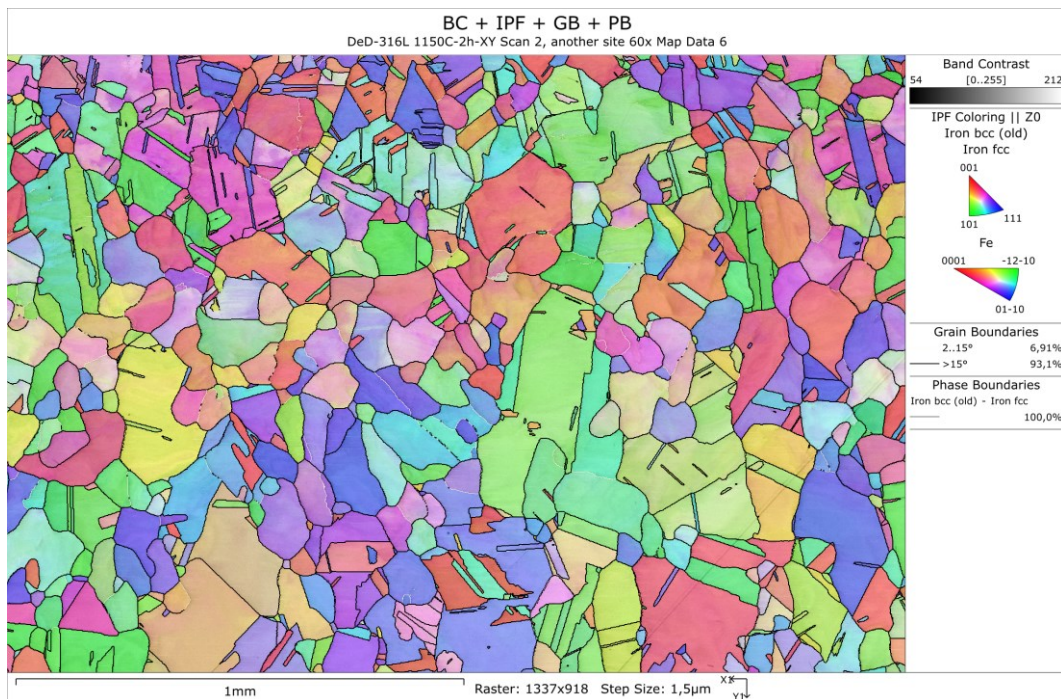


Figura 127: Orientazione dei grani e dei geminati lungo il piano XY.

## 12 MATERIAL EXTRUSION

Dopo aver caratterizzato l'acciaio inossidabile AISI 316L prodotto da L-PBF e DED che rappresentano, per i materiali metallici, i processi di produzione additiva più utilizzati e comuni, si è passati ad analizzare un processo meno comune che è il material extrusion. Nello specifico, la tecnologia utilizzata è denominata **Bound Metal Deposition (BMD)** brevettata dall'azienda americana Desktop Metal (vedi Figura 128). Questo particolare processo realizza i componenti attraverso una bacchetta di polvere metallica e legante termoplastico, che viene depositata tramite un estrusore caldo, per poi arrivare ad ottenere la parte definitiva attraverso un processo in fornace di post-processing (vedi Figura 129).



Figura 128: Desktop Metal Studio + [19].

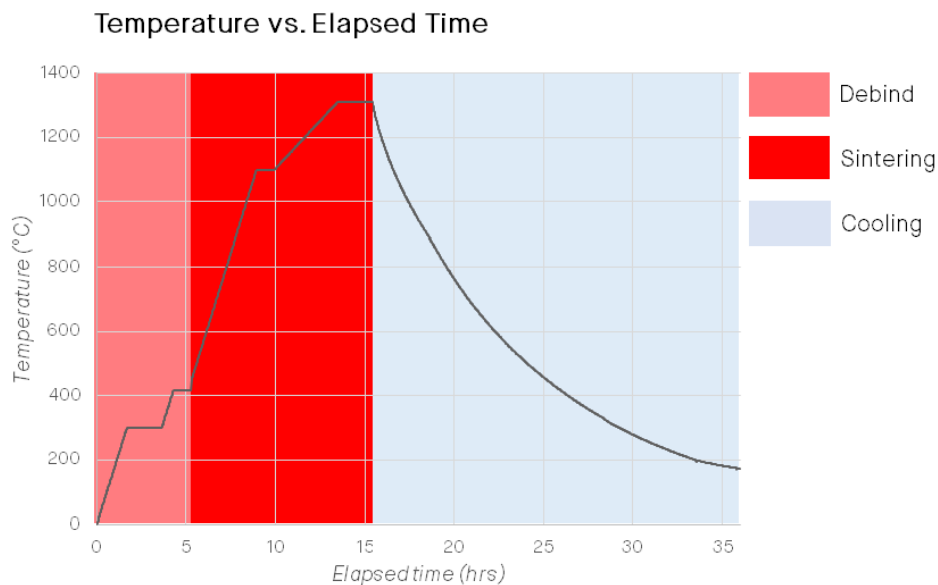


Figura 129: Curva per il debinding e sinterizzazione in fornace [19].

La composizione chimica del materiale utilizzato è indicata in Tabella 16; il produttore era Desktop Metal, che fornisce il materiale sottoforma di bacchette inserite



automaticamente nell'estrusore. È bene precisare che la composizione chimica indicata in tabella è quella finale cioè dopo il trattamento termico di sinterizzazione.

<i>Elementi</i>	<i>Fe</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>	<i>Mn</i>	<i>C</i>	<i>Si</i>
<b>Peso %</b>	Balance	16-18	10-14	2-3	2.0 (Max)	< 0.03	1.0 (Max)

Tabella 16: Composizione chimica dell'acciaio inossidabile AISI 316L.

Il lavoro svolto, come nelle precedenti tecnologie, ha riguardato la caratterizzazione microstrutturale e metallurgica del materiale, cioè l'analisi dei vuoti, l'analisi della microdurezza e della microstruttura dei provini prodotti. Al contrario delle altre due tecnologie descritte e analizzate in precedenza, in questo caso è stata trattata una sola condizione poiché il materiale dopo sinterizzazione risulta già trattato con una microstruttura stabile.

Prima di procedere all'analisi svolta, si allega al fine di rendere la caratterizzazione completa anche i valori di resistenza meccanica ottenuta dall'azienda paragonandoli con i valori meccanici ottenuti tramite processo tradizionale come la *Metal Injection Molding (MIM)* (vedi Figura 130)

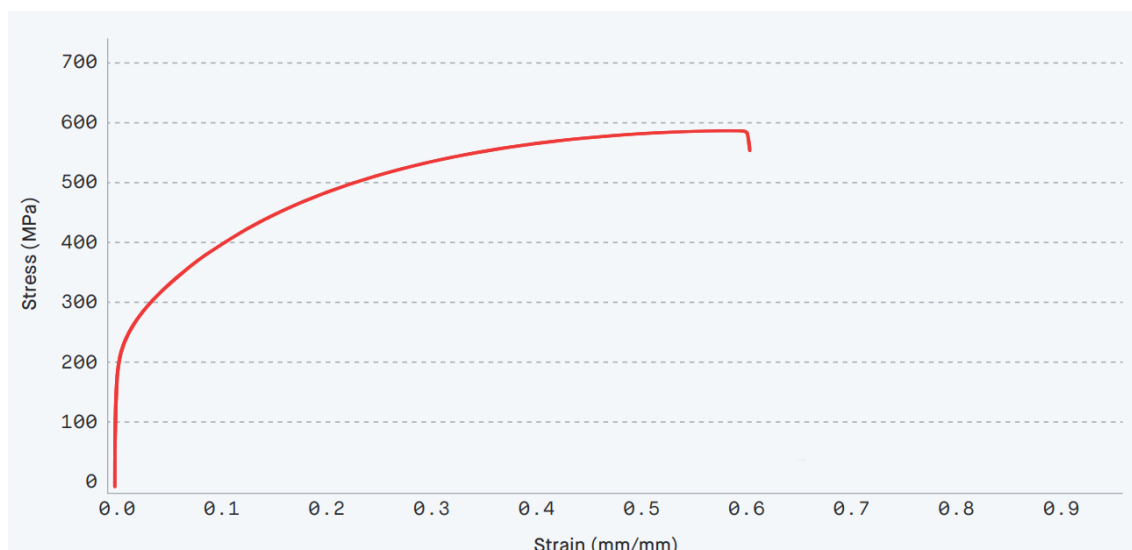


Figura 130: Curva deformazione-tensione del provino di trazione norma ASTM E8M.

MECHANICAL PROPERTIES

	Standard	Studio System™ 2 As-Sintered	MIM - MPIF 35 Min <sup>1</sup> As-Sintered	Wrought <sup>2</sup> For reference
Ultimate tensile strength (MPa)	ASTM E8M	533	450	485
Yield strength (MPa)	ASTM E8M	169	140	170
Elongation (%)	ASTM E8M	66	40	40
Young's modulus - xy (GPa)	ASTM E111	180		
Hardness (HRB)	ASTM E18	66	67 (typ)	95 (max)
Density (relative)	ASTM B311	97%	95%	100%

Tabella 17: Caratteristiche meccaniche ottenute dalla tecnologia BMD confrontandoli con il Wrought e la MIM.

Per la caratterizzazione del materiale è stato realizzato un cubo cavo rappresentato in Figura 131 utilizzando i parametri di processo descritti in Tabella 18.

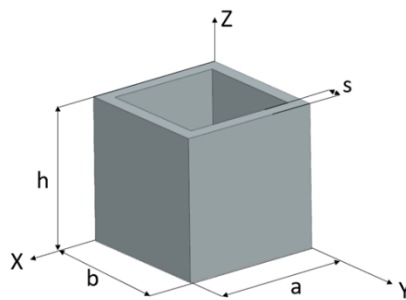


Figura 131: Provino utilizzato per la caratterizzazione.

Process Parameter	Value
Diametro del nozzle	400 [mm]
Velocità di stampa	30 [mm/s]
Riempimento	100%
Sovrapposizione del layer	0%
Larghezza del materiale estruso	0.48 [mm]
Altezza del layer	0.15 [mm]

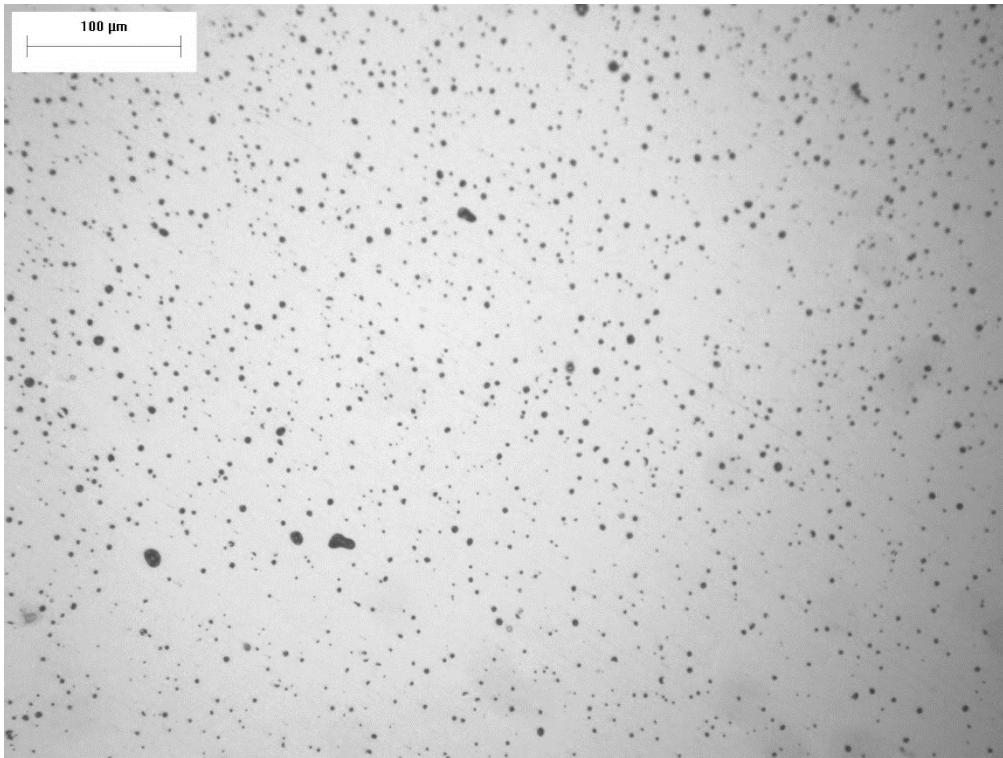
Tabella 18: Parametri di processo utilizzati per la realizzazione dei provini.

Dopo aver realizzato i campioni, averli tagliati ed inglobati sono stati analizzati al microscopio ottico. Attraverso il microscopio ottico è stata svolta l'analisi delle porosità tramite il programma ImageJ.

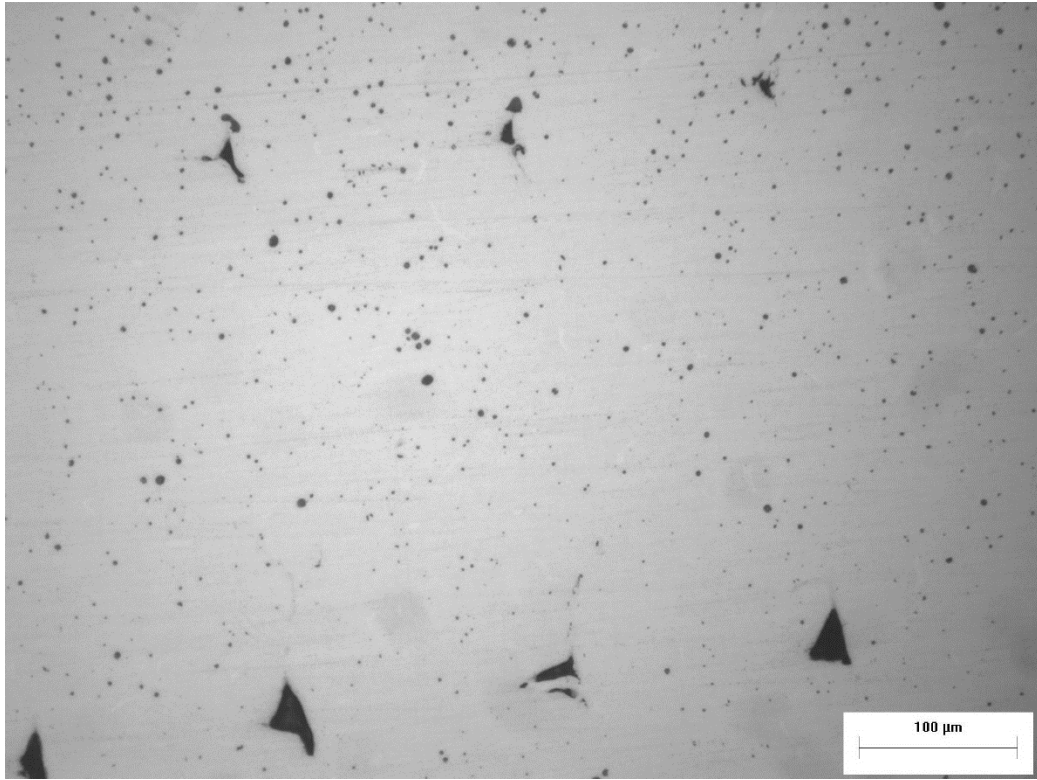
In Figura 132 e Figura 133 due foto della superficie analizzata al microscopio ottico in cui sono presenti delle microporosità generate dal processo. Attraverso l'analisi dei vuoti e dopo aver analizzato le immagini nei due piani si è individuato il quantitativo di vuoti

che è pari allo **3.98-3.96%** nei due piani XY e YZ. In definitiva il contenuto di materiale è pari al **96.03%** del volume totale, valore sensibilmente inferiore rispetto ai valori ottenuti con le due precedenti tecnologie.

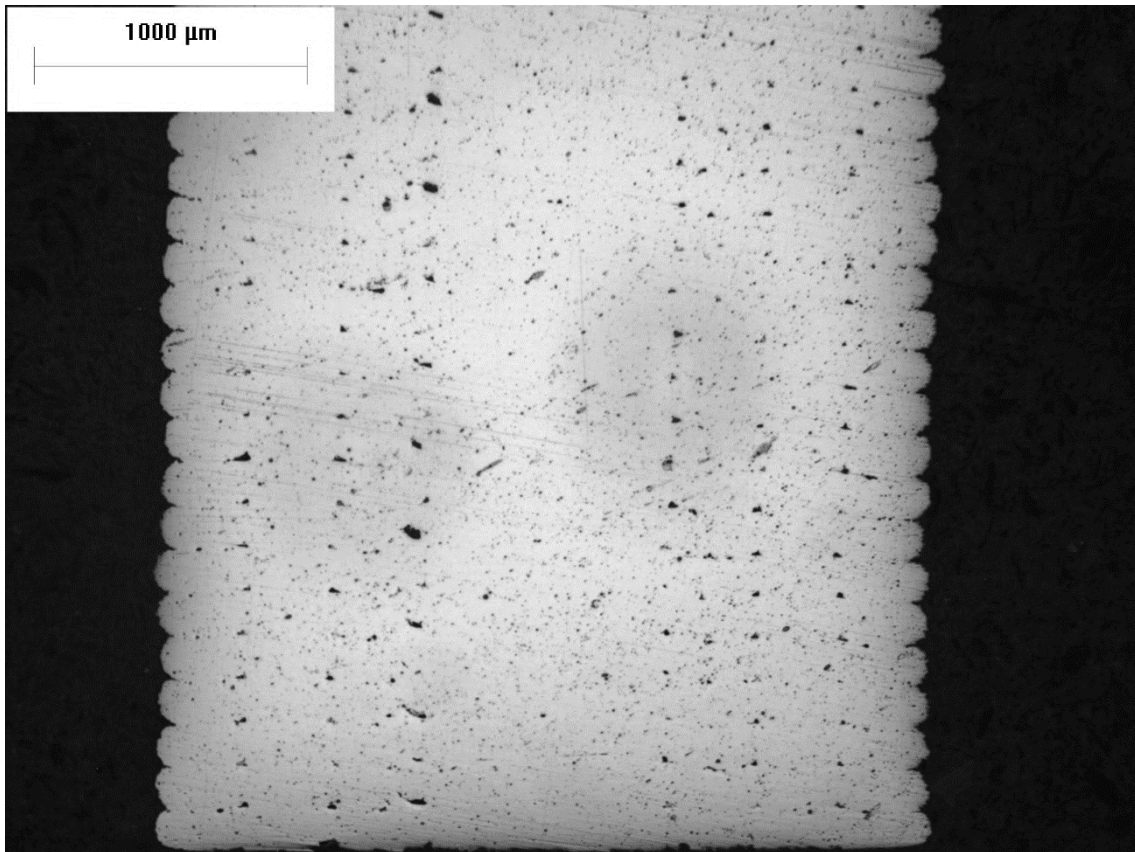
Se si osserva attentamente la Figura 134 si può osservare dei macro-pori a distanza ripetuta sul piano XY. Queste cavità sono generate a causa di due fattori: della strategia di deposizione e del ritiro tra 2 layer adiacenti.



*Figura 132: Contenuto di vuoti lungo il piano XY.*



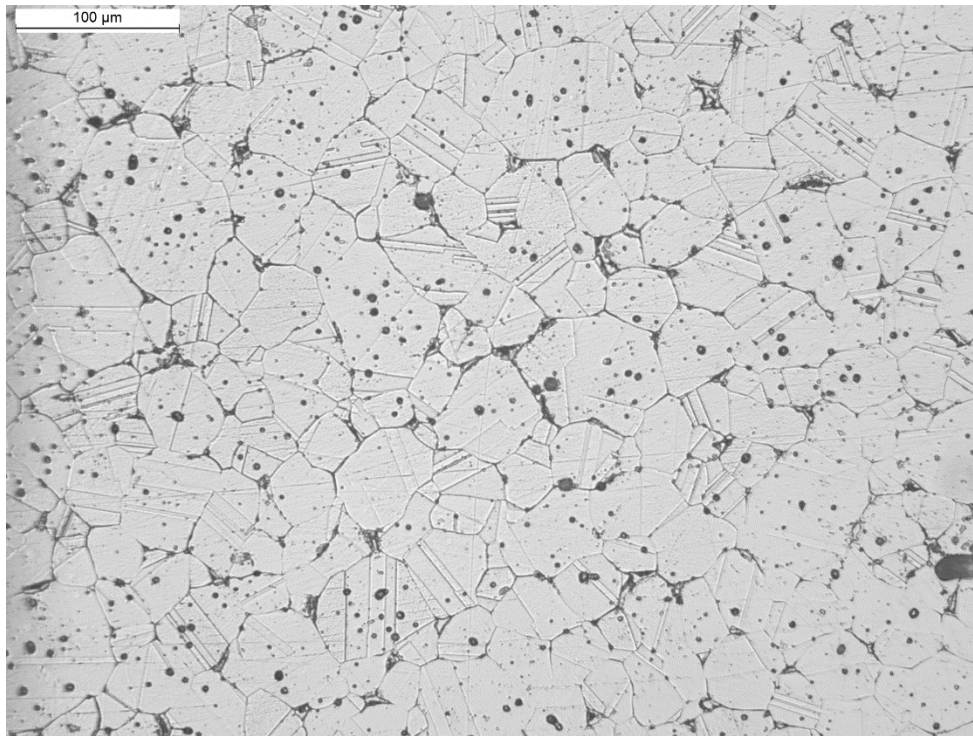
*Figura 133: Contenuto di vuoti lungo il piano YZ.*



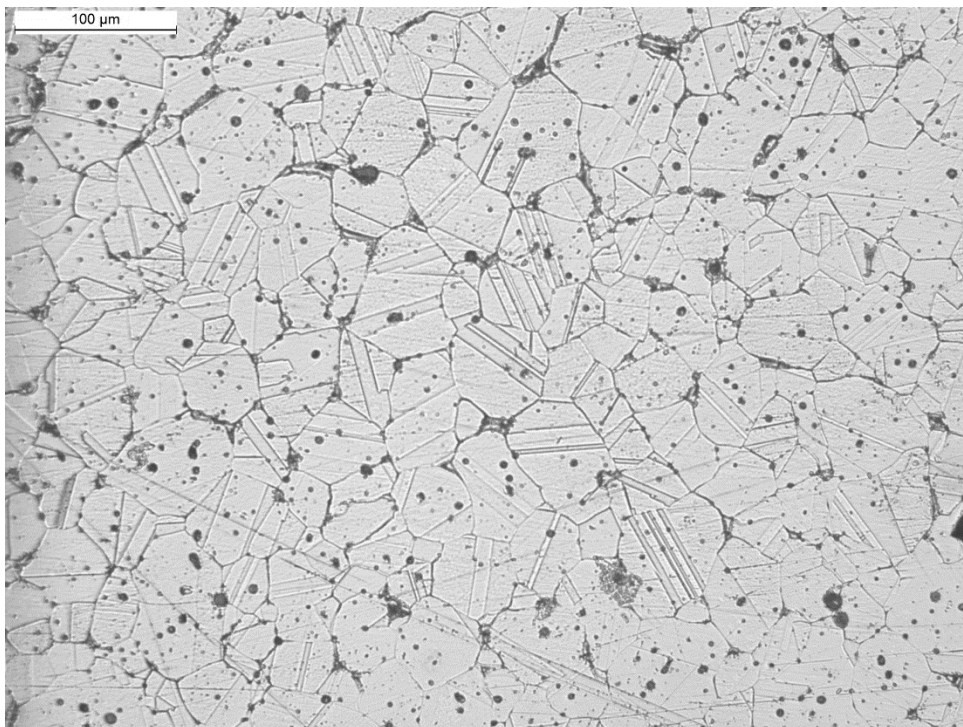
*Figura 134: Piano YZ con ingrandimento 2.5x.*

Dopo aver svolto l'analisi dei vuoti, è stata analizzata la microstruttura utilizzando l'usuale attacco chimico. Come si può osservare dalle Figura 135 e Figura 136, la microstruttura è colto simile a quella che si ottiene dopo trattamento dei materiali depositati con le altre tecnologie additive.





*Figura 135: microstruttura sul piano XY.*



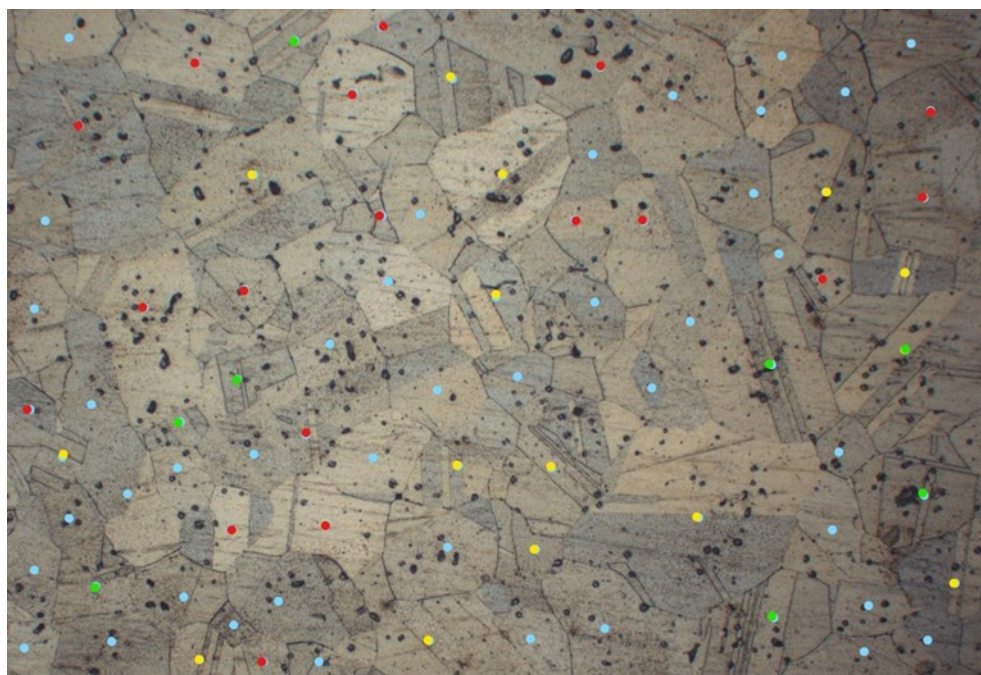
*Figura 136: microstruttura sul piano YZ.*

Dopo aver osservato la microstruttura è stato possibile fare un conteggio statistico dei geminati e investigando la formazione di uno o più geminati all'interno di uno stesso grano.

In seguito in ogni immagine è stato contato il numero dei grani  $N$  e il numero di geminati in ogni grano. Per semplificare il conteggio il numero di geminati è stato codificato con i colori riportati in tabella:

<b>Numero di Piani Geminati</b>	<b>Colore</b>
Grani senza piani geminati	Nero
Grani con 1 piano geminato	Rosso
Grani con 2 piani geminati	Giallo
Grani con 3 piani geminati	Verde
Grani con 4 piani geminati	Blu
Grani con 5 piani geminati	Grigio
Grani con 6 o più piani geminati	Viola

*Tabella 19: Numero di geminati in un grano.*



*Figura 137: Conteggio dei geminati nel piano XY.*

Dopo aver individuato la microstruttura è stata analizzata la microdurezza del materiale nei due piani con intervallo di misurazione individuate in Figura 122 e Figura 123. I valori ottenuti sono costanti lungo tutta la zona presa in oggetto nonostante l'instabilità della microstruttura. Dai valori osservati nei grafici sottostanti si può osservare un valore più o meno costante lungo i due piani.

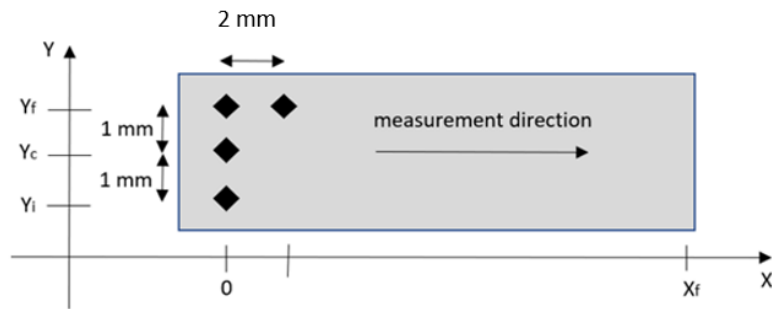


Figura 138: Schema di misurazione delle microdurezze sul piano XY.

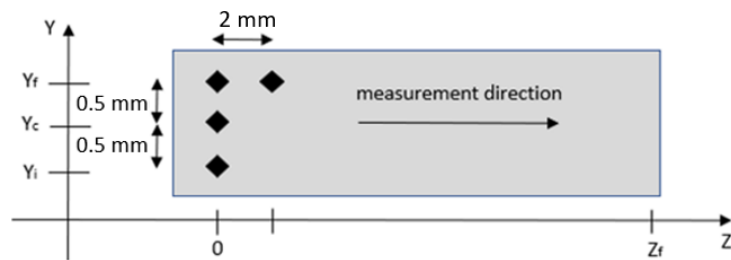


Figura 139: Schema di misurazione delle microdurezze sul piano YZ.



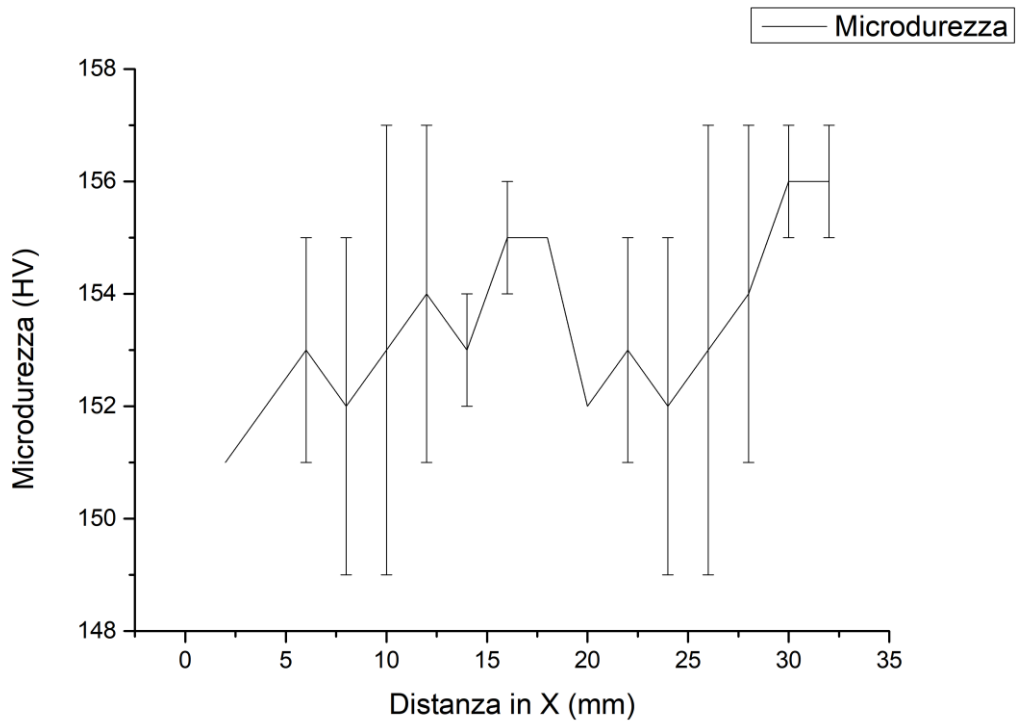


Figura 140: Microdurezza piano XY.

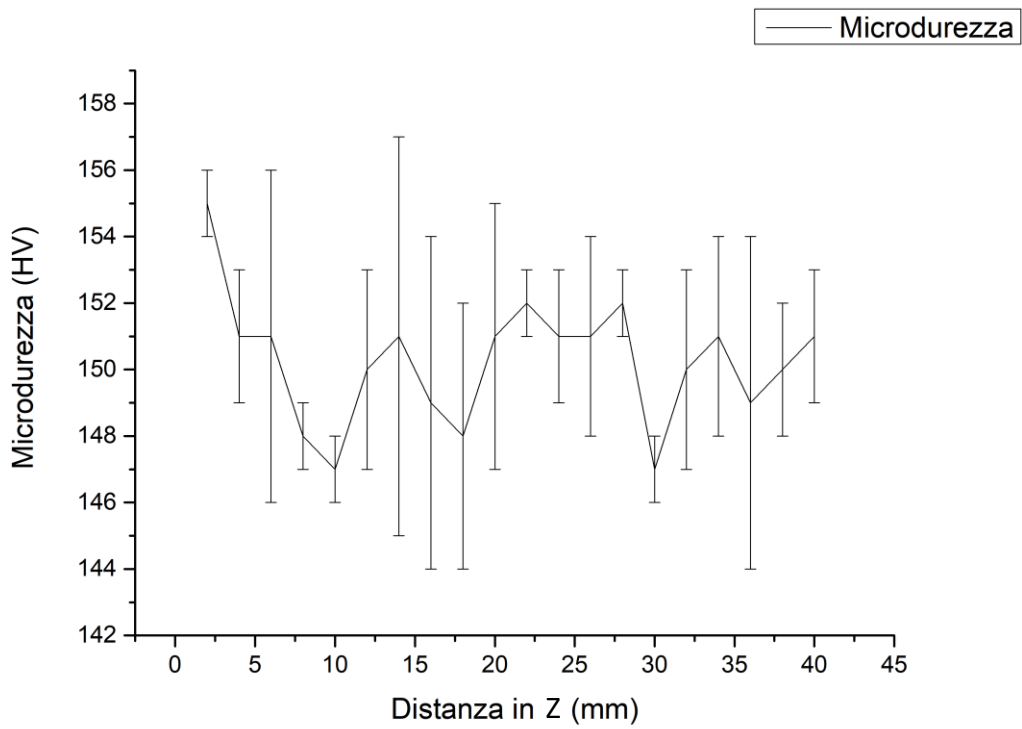
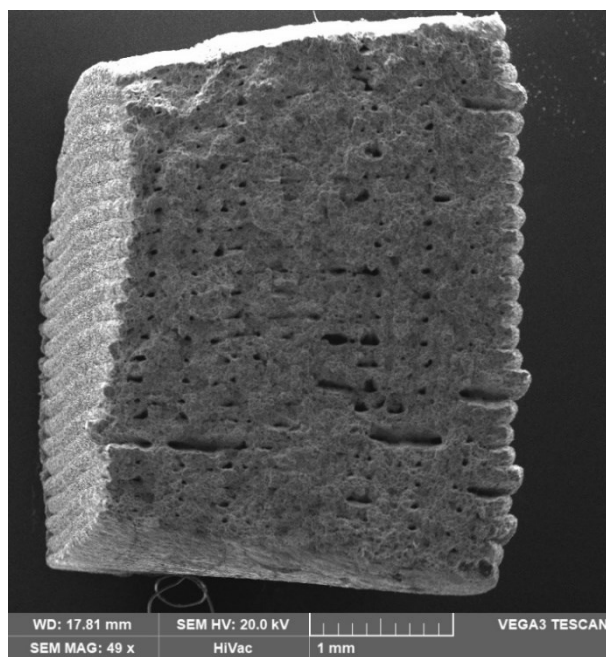
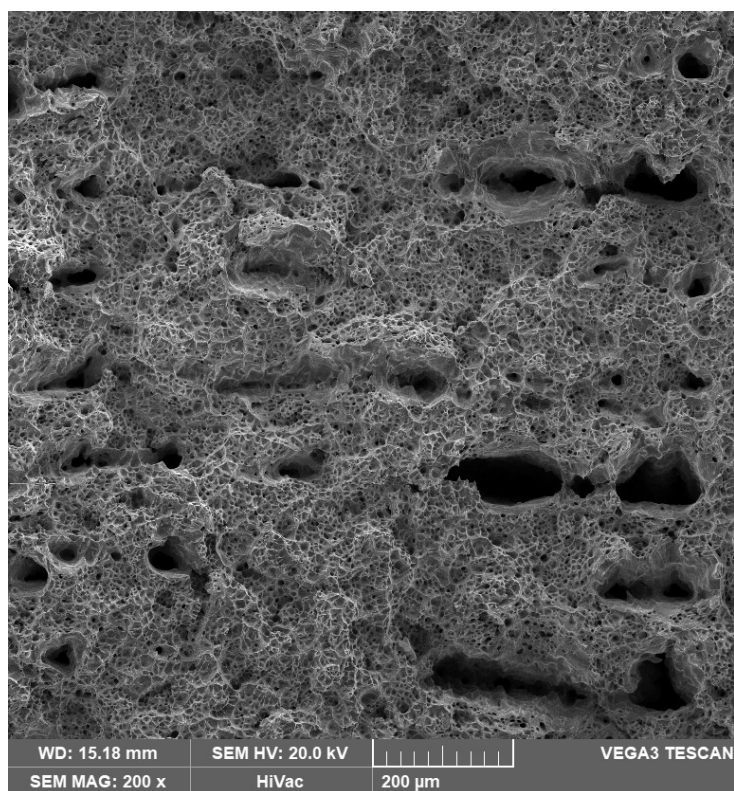


Figura 141: Microdurezza piano YZ.

Al fine di completare la caratterizzazione ed osservare ancor più da vicino le porosità che contraddistinguono i provini realizzati attraverso questo particolare processo additivo di seguito vengono riportate delle immagini al microscopio elettronico a scansione. Dalle immagini di Figura 142 e Figura 143 si possono osservare delle porosità ripetute causate dalla strategia di deposizione e dai ritiri che avvengono a causa dell'eliminazione del binder e della sinterizzazione. Inoltre, esternamente si riescono a notare i singoli layer depositati l'uno sopra l'altro.

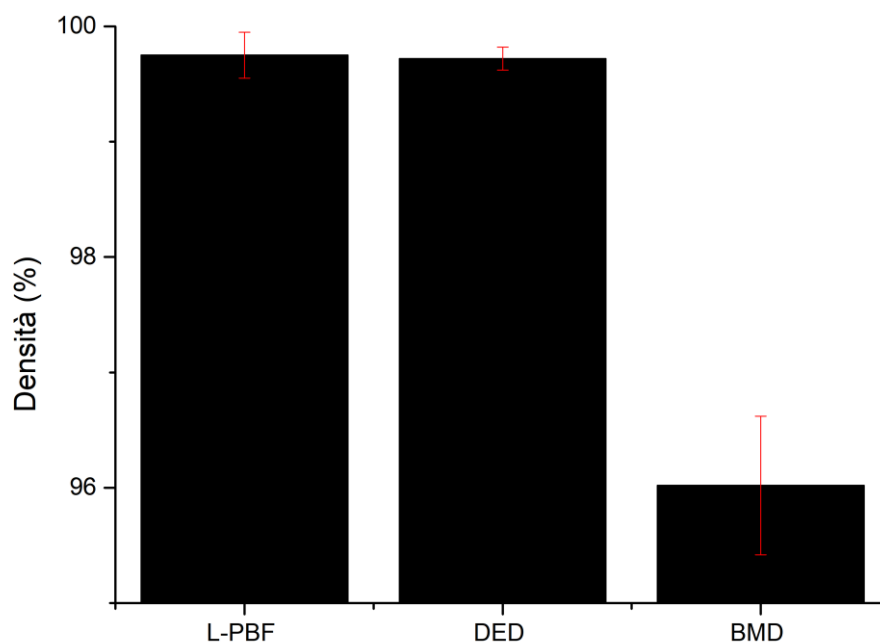


*Figura 142: Elemento del campione analizzato nel piano YZ.*



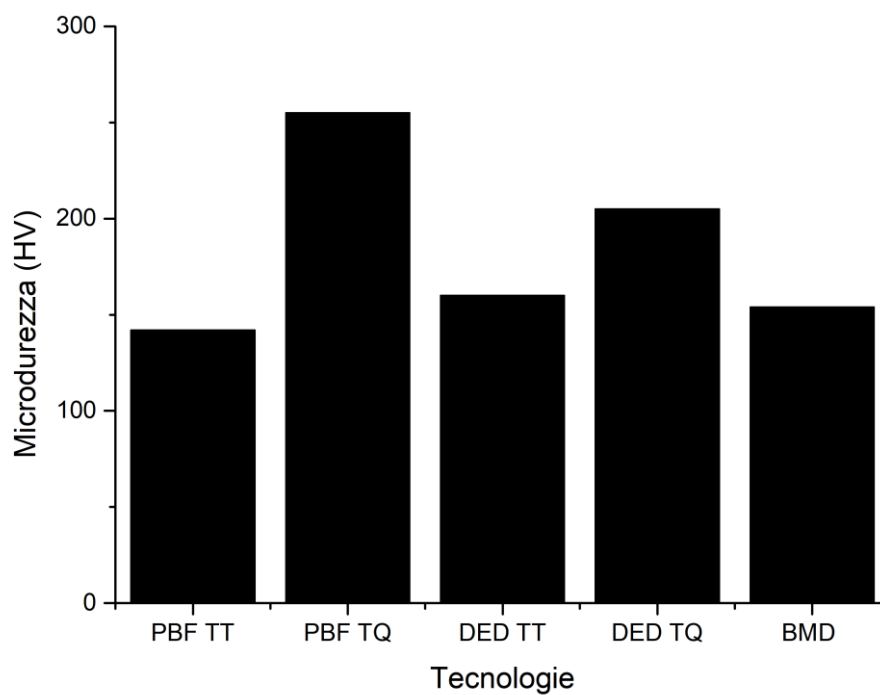
*Figura 143: Ingrandimento di una zona estremamente porosa.*

Dopo aver analizzato singolarmente le tre tecnologie è necessario compararle in termini di prestazioni di processo: attraverso il contenuto di porosità presente ed in termini meccanici attraverso la microdurezza. In Figura 144, è rappresentato un grafico che riassume i valori di densità in percentuale dei provini ottenuti attraverso le tre tecnologie. Dal grafico si può osservare come i valori di porosità siano comparabili tra la L-PBF e la DED con un valore leggermente migliore nella L-PBF influenzata dalla granulometria. Nella BMD, invece, a causa della modalità realizzativa della parte il quantitativo di vuoti è molto più elevato rispetto alle altre due tecnologie.



*Figura 144: Porosità delle tre tecnologie.*

Per quanto riguarda la comparazione delle prestazioni meccaniche, analizzando l'acciaio inossidabile AISI 316L è importante sottolineare che la qualità e stabilità microstrutturale non è collegata ad una maggiore durezza. Come si è osserva in Figura 145, quando la microstruttura non è in equilibrio si hanno valori di microdurezza più elevati. Nel trattato, invece, la microstruttura tende ad equilibrarsi, i valori di microdurezza ad abbassarsi andando a ridurre le oscillazioni dei valori da punto a punto. Inoltre, si può notare come nella PBF non trattato termicamente (TQ) si hanno valori medi di microdurezza maggiori rispetto le altre tecnologie. Il motivo principale è legato alla velocità di processo che risulta essere la più elevata. Inoltre, nella DED i valori risultano più bassi rispetto alla L-PBF perché le zone, specialmente quelle inferiori, subiscono il remelting o il riscaldamento a causa della deposizione degli strati superiori.



*Figura 145: Comparazione dei valori medi di microdurezza tra le 3 tecnologie trattati e non trattati.*

I valori di microdurezza nei provini trattati evidenziano un valore simile per tutte e tre le tecnologie (ribadendo che la BMD ha subito il processo di sinterizzazione senza ricottura di omogeneizzazione) (vedi Figura 146). Il valore più basso lo si ha con la tecnologia di PBF dove si riesce ad avere una migliore omogeneizzazione mentre il valore più alto si ottiene attraverso la DED poiché è necessario avere una maggiore permanenza ad alte temperature per poter omogeneizzare la microstruttura.

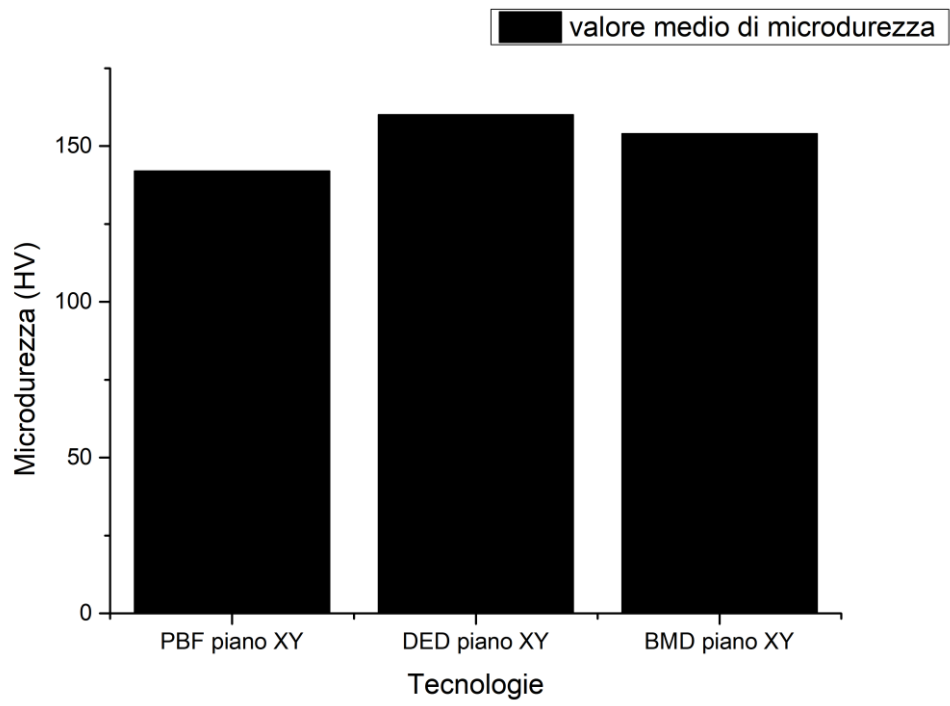


Figura 146: Comparazione dei valori medi di microdurezza tra le 3 tecnologie trattate.

## CONCLUSIONI

Il materiale oggetto di studio è stato l'acciaio inox AISI 316L, dove a meno di piccole variazioni, presenta la stessa composizione chimica nelle tre diverse tecnologie. Nonostante l'uguaglianza della composizione chimica si possono osservare alcune differenze intrinseche nei processi, piuttosto che nel materiale che vanno ad incidere nelle prestazioni del materiale ed eventualmente nella parte che verrà prodotta con quella specifica tecnologia.

Una differenza intuibile, causata dalle elevate velocità di deposizione e raffreddamento, specialmente nella DED, si ha nella stabilità microstrutturale delle parti realizzate in DED e L-PBF poiché necessitano di un trattamento termico di omogeneizzazione successivo a quello realizzativo.

Nella BMD, invece, la microstruttura risulta già stabile in quanto i grani e geminati sono presenti senza un eventuale trattamento di omogeneizzazione. Inoltre, per la DED è necessario svolgere un trattamento di omogeneizzazione più lungo rispetto al L-PBF perché i tempi di raffreddamento sono più bassi e la microstruttura risulta essere fortemente instabile. La variazione dei valori di microdurezza lungo la Z dopo il trattamento termico evidenzia questo aspetto al contrario della L-PBF in cui i valori risultano essere più o meno omogenei in tutta la zona.

Infine, si può osservare che la tecnologia sviluppata da Desktop Metal presenta una percentuale di vuoti di gran lunga maggiore rispetto alle altre due tecnologie oggetto di studio. Il motivo principale risiede nella mancata chiusura degli spazi lasciati dal binder nel momento in cui quest'ultimo viene eliminato durante il processo. Al contrario il quantitativo di vuoti presenti nella L-PBF e DED è inferiore e paragonabile ai processi tradizionali

Altre considerazioni che possono essere fatte sono le seguenti:

- La tecnologia L-PBF grazie ai bassi valori di vuoti presenti e l'ottima stabilità del processo risulta essere la tecnologia additiva più utilizzata per i materiali metallici nonostante ci siano ingenti costi di infrastruttura e manutenzione da dover affrontare. Per la stessa ragione l'additive manufacturing soddisfa alcune nicchie di mercato e si sta affacciando pian piano a mercati più grandi.
- La DED, invece, specialmente nel settore aerospace sta prendendo piede perché ha costi di gestione inferiori rispetto la L-PBF e permette di realizzare componenti di elevate dimensioni senza utilizzare tonnellate di polvere. Di contro, si hanno finiture e valori di tolleranza scadenti.



- La BMD, tecnologia sviluppata da Desktop Metal permette di realizzare componenti in metallo con costi di gestione inferiori. È bene precisare, però, che le prestazioni meccaniche e la ripetibilità delle parti prodotte limitano l'impiego delle stesse specialmente per componenti strutturali.

## Ringraziamenti

Il presente dottorato è stato finanziato attraverso il progetto denominato “Dipartimento di Eccellenza” ART. 1, 314-337 L.232/2016).

## BIBLOGRAFIA

- [1] Di Pompeo V, Santoni A, Santecchia E, Spigarelli S. On the Short-Term Creep Response at 482 °C (900 °F) of the 17-4PH Steel Produced by Bound Metal Deposition. *Metals (Basel)* 2022;12.
- [2] Gibson I, Rosen D, Stucker B. Additive manufacturing technologies: 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing, second edition. *Addit Manuf Technol 3D Printing, Rapid Prototyping, Direct Digit Manuf Second Ed* 2015:1–498.
- [3] Gibson I, Rosen DW, Stucker B. Additive manufacturing technologies: Rapid prototyping to direct digital manufacturing. Springer US; 2010.
- [4] ISO/ASTM52900-15. Standard Terminology for Additive Manufacturing – General Principles – Terminology (ASTM52900). *Int Organ Stand Geneva, Switz* 2015;i:1–9.
- [5] Regehly M, Garmshausen Y, Reuter M, König NF, Israel E, Kelly DP, et al. Xolography for linear volumetric 3D printing. *Nature* 2020;588:620–4.
- [6] AMFG. No Title n.d. <https://amfg.ai/2019/04/02/thinking-big-4-impressive-applications-of-large-scale-3d-printing/>.
- [7] Li J, Rossignol F, Macdonald J. Inkjet printing for biosensor fabrication: Combining chemistry and technology for advanced manufacturing. *Lab Chip* 2015;15.
- [8] P A. The Complete Guide to Material Jetting (PolyJet) in 3D Printing. 3D Nativ n.d.
- [9] Zapata A, Bernauer C, Hell M, Kriz H, Zaeh MF. Direction-independent temperature monitoring for Laser Metal Deposition with coaxial wire feeding. *Procedia CIRP* 2022;111:302–7.
- [10] Gunenthiram V, Peyre P, Schneider M, Dal M, Frederic C, Fabbro R. Analysis of laser–melt pool–powder bed interaction during the selective laser melting of a stainless steel. *J Laser Appl* 2017;29:22303.
- [11] Kumar S. Selective Laser Sintering/Melting. *Compr. Mater. Process.*, vol. 10, Elsevier Ltd; 2014, p. 93–134.
- [12] (2) Use-cases of different recoater configurations for DMLS®
- [13] Gunenthiram V, Peyre P, Schneider M, Dal M, Coste F, Fabbro R, et al. Analysis of laser–melt pool–powder bed interaction during the selective laser melting of a stainless steel. *J Laser Appl* 2017;29.
- [14] Matthews MJ, Guss G, Khairallah SA, Rubenchik AM, Depond PJ, King WE. Denudation of metal powder layers in laser powder bed fusion processes. *Acta Mater* 2016;114:33–42.
- [15] Bhavar V. (PDF) A review on powder bed fusion technology of metal additive manufacturing n.d.
- [16] Ruan J. A Review of Layer Based Manufacturing Processes for Metals n.d.
- [17] Schneider-Maunoury C, Weiss L, Acquier P, Boisselier D, Laheurte P. Functionally graded

- Ti6Al4V-Mo alloy manufactured with DED-CLAD<sup>®</sup> process 2017;17:55–66.
- [18] AMFG Autonomous Manufacturing. Is Hybrid Manufacturing Technology the Future of Additive Manufacturing? *Auton Manuf* 2018.
- [19] [www.desktopmetal.com](http://www.desktopmetal.com) n.d.
- [20] Liu F, Dong P, Khan AS, Zhang Y, Cheng R, Taub A, et al. 3D printing of fine-grained aluminum alloys through extrusion-based additive manufacturing: Microstructure and property characterization. *J Mater Sci Technol* 2023;139:126–36.
- [21] Kevin Slattery & Kirk Rogers. *What Metals Can You Print?* Digit Alloy n.d.
- [22] Yu Vasilyev A, Domrina ES, Kaufman S V., Maiorova AI. Classification of Atomization Devices. *J Phys Conf Ser* 2019;1359.
- [23] Cui C, Hu BM, Zhao L, Liu S. Titanium alloy production technology, market prospects and industry development. *Mater Des* 2011;32:1684–91.
- [24] Baskoro A, Supriadi S, Dharmanto D. Review on Plasma Atomizer Technology for Metal Powder. *MATEC Web Conf* 2019;269:5004.
- [25] O. Neikov VG. *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders*. Elsevier; 2019. <https://doi.org/10.1016/c2014-0-03938-x>.
- [26] Slotwinski JA, Garboczi EJ, Stutzman PE, Ferraris CF, Watson SS, Peltz MA. *Characterization of Metal Powders Used for Additive Manufacturing* 2014;119.
- [27] Hackley VA, Lum L-S, Gintautas V, Ferraris CF. *Particle size analysis by laser diffraction spectrometry*: Gaithersburg, MD: 2004.
- [28] POWDERLAB ANALYTICAL SERVICES *Hall Flow Testing Hall Flow Testing for Metal Powders*. n.d.
- [29] Santecchia E, Mengucci P, Gatto A, Bassoli E, Defanti S, Barucca G. Cross-Contamination Quantification in Powders for Additive Manufacturing: A Study on Ti-6Al-4V and Maraging Steel. *Materials (Basel)* 2019;12:2342.
- [30] Gatto A, Bassoli E, Denti L. Repercussions of powder contamination on the fatigue life of additive manufactured maraging steel. *Addit Manuf* 2018;24:13–9.
- [31] Marco Boniardi; Andrea Casaroli. *Gli acciai inossidabili.pdf* 2014.
- [32] Man J, Kuběna I, Smaga M, Man O, Järvenpää A, Weidner A, et al. Microstructural changes during deformation of AISI 300 grade austenitic stainless steels: Impact of chemical heterogeneity. *Procedia Struct Integr* 2016;2:2299–306.
- [33] A. John Sedriks. *Corrosion of stainless steels*. vol. 92. 1992.
- [34] Sedriks AJ. *Corrosion of stainless steel*, 2. edition. United States: John Wiley and Sons, Inc., New York, NY (United States); 1996.
- [35] ISO UE. *UNI EN 10088-2:2014*. 2014.
- [36] Lippold J, Kotecki D. *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steel*. *Weld Metall*

Weldability Stainl Steels, by John C Lippold, Damian J Kotecki, Pp 376

- [37] Pinto F, Aota L, Souza Filho I, Raabe D, Sandim H. Recrystallization in non-conventional microstructures of 316L stainless steel produced via laser powder-bed fusion: effect of particle coarsening kinetics. *J Mater Sci* 2022;57:1–23.
- [38] Zhang X, Mcmurtrey MD, Wang L, Brien RCO. Evolution of Microstructure , Residual Stress , and Tensile Properties of Additively Manufactured Stainless Steel Under Heat Treatments n.d.:1–20.
- [39] Aversa A, Piscopo G, Salmi A, Lombardi M. Effect of Heat Treatments on Residual Stress and Properties of AISI 316L Steel Processed by Directed Energy Deposition. *J Mater Eng Perform* 2020;29:6002–13.
- [40] Tucho WM, Hansen V. Studies of Post-Fabrication Heat Treatment of L-PBF-Inconel 718: Effects of Hold Time on Microstructure, Annealing Twins, and Hardness. *Metals (Basel)* 2021;11.
- [41] Masuo H, Tanaka Y, Morokoshi S, Yagura H, Uchida T, Yamamoto Y, et al. Effects of Defects, Surface Roughness and HIP on Fatigue Strength of Ti-6Al-4V manufactured by Additive Manufacturing. *Procedia Struct Integr* 2017;7:19–26.
- [42] Cegan T, Pagac M, Jurica J, Skotnicova K, Hajnys J, Horsak L, et al. Effect of Hot Isostatic Pressing on Porosity and Mechanical Properties of 316 L Stainless Steel Prepared by the Selective Laser Melting Method. *Materials (Basel)* 2020;13.
- [43] Li J, Dillon SJ, Rohrer GS. Relative grain boundary area and energy distributions in nickel. *Acta Mater* 2009;57:4304–11.
- [44] Jin Y, Bernacki M, Rohrer GS, Rollett AD, Lin B, Jin Y, et al. Formation of annealing twins during recrystallization and grain growth in 304L austenitic stainless steel To cite this version : HAL Id : hal-00821808 2013.
- [45] Spigarelli S. *Metallurgia Meccanica*. 2018.
- [46] Spigarelli S, Il ED, Recovery R. *Il comportamento dei metalli ad alta temperatura* n.d.
- [47] Spigarelli S, Cabibbo M, E E, Palumbo G. Analysis of the creep strength of a low-carbon AISI 304 steel with low- S grain boundaries 2003;352:93–9.
- [48] Rihan R, Al-Wakaa B, Tanoli N. Investigating the influence of flowing fluid on the resistance of materials to sulfide stress cracking. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 2020;770:12020.
- [49] Carpenter. *Carpenter 316L Datasheet* n.d.
- [50] Ahmed Obeidi M, Uí Mhurchadha SM, Raghavendra R, Conway A, Souto C, Tormey D, et al. Comparison of the porosity and mechanical performance of 316L stainless steel manufactured on different laser powder bed fusion metal additive manufacturing machines. *J Mater Res Technol* 2021;13:2361–74.
- [51] Santecchia E, Spigarelli S, Cabibbo M. Material Reuse in Laser Powder Bed Fusion: Side Effects of the Laser—Metal Powder Interaction. *Metals (Basel)* 2020;10.

- [52] Gordon J V, Narra SP, Cunningham RW, Liu H, Chen H, Suter RM, et al. Defect structure process maps for laser powder bed fusion additive manufacturing. *Addit Manuf* 2020;36:101552.
- [53] Liu J, Chen H. Nucleation and Grain Boundary Evolution in Dynamic Recrystallization of 316LN Steel During Hot Deformation. *Front Mater* 2019;6.
- [54] Kumar JG, Ganesan V, Vijayanand VD, Laha K, Mathew MD. Creep Behaviour of 316L L ( N ) SS in the Presence of Notch. *Procedia Eng* 2013;55:534–41.
- [55] Mohr G, Skrotzki B, Evans A. *Materials Science & Engineering A* Creep and creep damage behavior of stainless steel 316L manufactured by laser powder bed fusion 2022;830.
- [56] Williams RJ, Al-lami J, Hooper PA, Pham M, Davies CM. Creep deformation and failure properties of 316 L stainless steel manufactured by laser powder bed fusion under multiaxial loading conditions ☆. *Addit Manuf* 2021;37:101706.
- [57] Kloc L, Spigarelli S, Cerri E, Evangelista E, Langdon TG. Creep behavior of an aluminum 2024 alloy produced by powder metallurgy. *Acta Mater* 1997;
- [58] Spigarelli S. *Materials at High Temperatures A unified constitutive approach for creep response of AISI 316 steel produced by conventional technologies or additive manufacturing techniques. Mater High Temp* 2022;
- [59] Oerlikon site n.d.:Oerlikon. [www.oerlikon.com](http://www.oerlikon.com).
- [60] Tan ZE, Pang JHL, Kaminski J, Pepin H. Characterisation of porosity, density, and microstructure of directed energy deposited stainless steel AISI 316L. *Addit Manuf* 2019;25:286–96.
- [61] Wei HL, Mazumder J, DebRoy T. Evolution of solidification texture during additive manufacturing.