



DAMIANO ZITO

CEO PROGOLD S.P.A. - TRISSINO VI - IT

Damiano Zito è il CEO di Progold S.p.A. a Trissino, Italia ed è un membro del consiglio dell' Associazione Orafa Italiana come delegato per le Norme ed Innovazione. Grazie alla sua esperienza di 25 anni nel settore e alla prolifera attività di ricerca è stato fregiato con il titolo di ambasciatore del Santa Fé Symposium e il Dipartimento di Ricerca e Sviluppo della sua azienda è stato due volte vincitore del premio per la ricerca.

L'anno scorso abbiamo cercato di ottenere con la fusione selettiva laser una qualità più simile possibile agli oggetti realizzati con la tecnica di microfusione a cera persa, studiando e migliorando la qualità delle singole unità costruttive (vettori) dei gioielli.

Questo studio ha permesso di raggiungere dei livelli di accuratezza più alti rispetto agli anni precedenti per le leghe a base di oro impiegando scansioni esclusivamente parallele dei fasci laser, inserendo una scansione laser secondaria, selezionando i migliori parametri laser per evitare il classico difetto di rigonfiamento del gioiello in costruzione e confermando l'effetto deleterio di alcuni elementi (Ga) che favoriscono questo inconveniente.

D'altra parte, in questo nuovo lavoro valutiamo sia il ruolo dell'architettura del sistema di supporto, in termini di forma, densità ed inclinazione delle pareti dei gioielli, utilizzando i migliori parametri dedotti dalle ricerche passate, sia l'azione di alcuni elementi che favoriscono l'assorbimento della radiazione laser (Ge, Si, Pt), riducendo il rigonfiamento delle superfici, la proiezione di particelle metalliche e la rugosità complessiva dei pezzi.

Ottimizzazione dei principali parametri della tecnologia SLM nella produzione di gioielli di oro e platino

DAMIANO ZITO

CEO PROGOLD S.P.A. - TRISSINO VI - IT

INTRODUZIONE

L'anno scorso abbiamo cercato di ottenere con la fusione selettiva laser una qualità più simile possibile agli oggetti realizzati con la tecnica di microfusione a cera persa, studiando e migliorando la qualità delle singole unità costruttive (vettori) dei gioielli.

Questo studio ha permesso di raggiungere dei livelli di accuratezza più alti rispetto agli anni precedenti per le leghe a base di oro impiegando scansioni esclusivamente parallele dei fasci laser, inserendo una scansione laser secondaria, selezionando i migliori parametri laser per evitare il classico difetto di rigonfiamento del gioiello in costruzione e confermando l'effetto deleterio di alcuni elementi (Ga) che favoriscono questo inconveniente.

D'altra parte, in questo nuovo lavoro valutiamo sia il ruolo dell'architettura del sistema di supporto, in termini di forma, densità ed inclinazione delle pareti dei gioielli, utilizzando i migliori parametri dedotti dalle ricerche passate, sia l'azione di alcuni elementi che favoriscono l'assorbimento della radiazione laser (Ge, Si, Pt), riducendo il rigonfiamento delle superfici, la proiezione di particelle metalliche e la rugosità complessiva dei pezzi.

PROCEDURA SPERIMENTALE.

La realizzazione dei pezzi è stata effettuata con un apparato SLM 50 (Realizer) dotata di un laser a fibra ($W_{max} = 100$ Watt) avente uno spot da 10 μ m ed una tavola di costruzione circolare (70 mm), inserita in una camera ad atmosfera protetta con gas inerte (Ar). Le polveri sono state prodotte nel nostro laboratorio impiegando un atomizzatore a gas, che opera in ambiente completamente protetto con argon e pressione atmosferica, che assicura la formazione di polveri asciutte e costituite da particelle di forma prevalentemente sferica. La forma delle particelle e l'umidità assorbita sono di fatto aspetti molto importanti ai fini della scorrevolezza della polvere (flowability) sotto l'azione della spazzola di distribuzione sulla tavola di lavoro. Il controllo della scorrevolezza della polvere è stato eseguito attraverso un Hall Flowmeter Funnel (ASTM B213-03) e un Carney Flowmeter Funnel (ASTM B417-89), la densità apparente è stata rilevata utilizzando una tazza a volume normato (ASTM B212, B329 e B417).

Le polveri studiate in questo lavoro sono una lega d'oro rosso 750‰ (lega 1) e una lega di platino 950‰ (lega 2). La morfologia delle polveri (figg. 1, 2), nonché la loro distribuzione granulometrica (figg. 3, 4) sono controllate mezzo della microscopia a scansione elettronica (SEM, EDS) e di un granulometro laser Malvern (Hydro 2000S). Le polveri utilizzate hanno una dimensione delle particelle compresa tra pochi micron e circa cinquanta micron, ottenuta mediante un setaccio Giuliani a maglia quadrata con taglio da 53 micron. Le particelle più piccole sono state mantenute nella polvere, poiché, sebbene diminuiscano sensibilmente la scorrevolezza della polvere sotto le spazzole della piattaforma di costruzione, la loro presenza assicura una densità maggiore dei pezzi prodotti e quindi una minore porosità, verificato dagli studi precedenti [1, 2, 3].

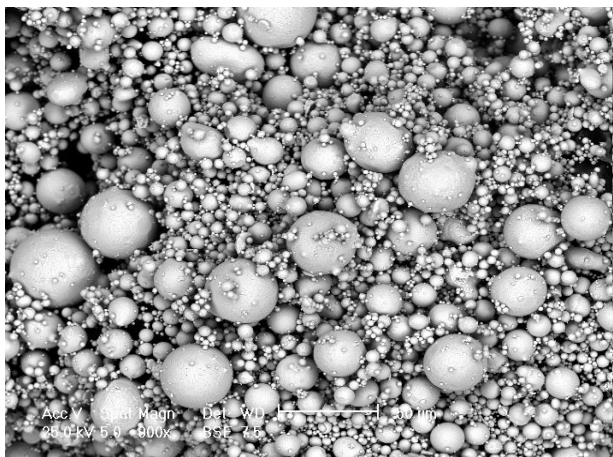


Fig. 1. Lega in polvere d'oro Au 750%.

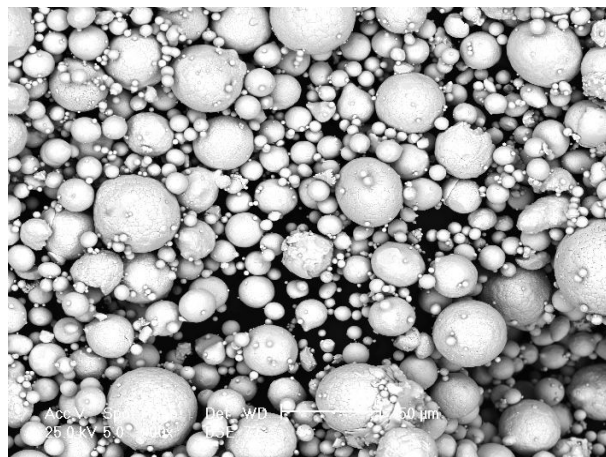


Fig. 2. Lega in polvere in platino 950%.

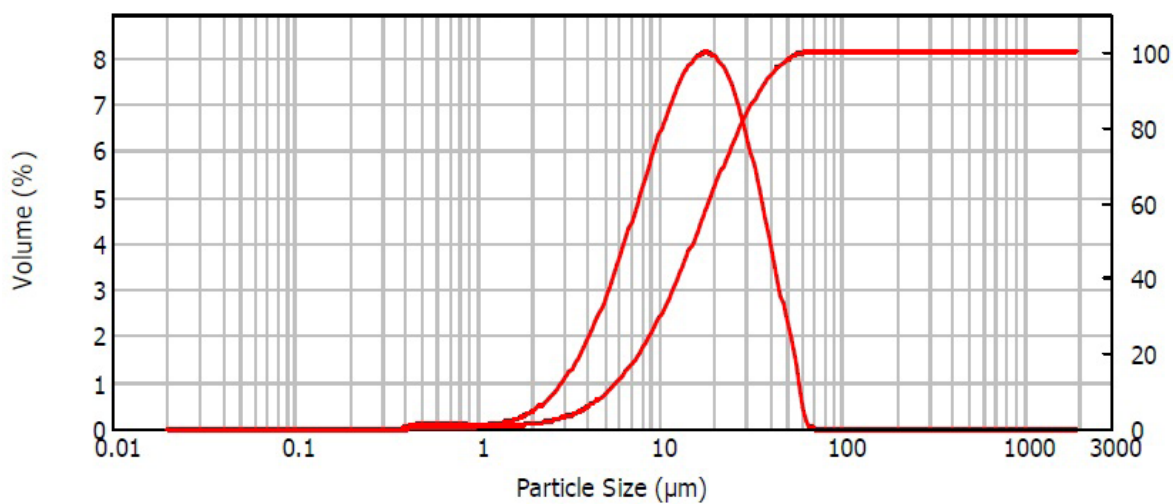


Fig. 3. Distribuzione granulometrica della lega in polvere d'oro 750%.

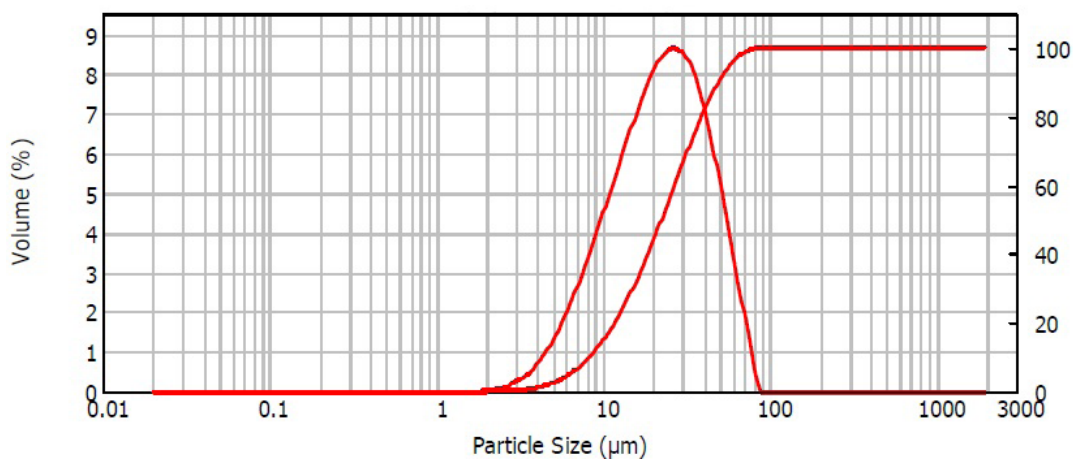


Fig. 4. Distribuzione granulometrica della lega in polvere di platino 950%.

LEGA	Intervallo granulometrico (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)	Scorrevolezza da Hall Flowmeter (s/50 g)	Scorrevolezza da Carney Flowmeter (s/50 g)	Densità apparente (g/cm^3)
1	0-53	15.44	35.90	Not flow	5.5	8.70 ± 0.05
2	0-53	22.37	48.90	15.0	2.5	11.5 ± 0.05

Tab. 1. Scorrevolezza, dimensioni granulometriche e densità apparente in funzione della distribuzione granulometrica.

Le prove di scorrevolezza della polvere hanno messo in evidenza che la polvere in oro presenta un attrito interno più elevato rispetto quella in platino e questo comportamento può essere associato principalmente ad una notevole differenza nella distribuzione granulometrica, che in questo caso presenta un'elevata frazione di particelle piccole le quali ostacolano la mobilità della polvere. La composizione chimica delle leghe è stata scelta in modo da accentuare l'assorbimento della radiazione laser e quindi impiegando degli elementi capaci di trattenerla nel materiale, riducendo la sua riflessione e la sua diffusione da parte delle particelle di polvere, processi che tipicamente riducono il fenomeno della fusione. L'assorbimento laser di un materiale metallico (eqn. 1) è proporzionale alla radice quadrata della sua resistività elettrica [4] e questo ha condotto alla ricerca di elementi che potessero aumentarla in modo rilevante, senza compromettere le principali caratteristiche di colore e resistenza meccanica delle leghe per oreficeria. La presenza di elementi basso bollenti, come lo zinco, è stata ancora una volta evitata per ridurre la porosità da gas dovuta alla sua vaporizzazione all'interno della lega fusa.

$$A = k\sqrt{x_r} \quad (\text{eqn. 1})$$

L'analisi della superficie dei pezzi grezzi è stata effettuata mediante uno stereoscopio ottico, un microscopio metallografico e la microscopia a scansione elettronica. La rugosità superficiale secondo gli assi di costruzione è stata misurata per mezzo di un rugosimetro Taylor Hobson (Form Talysurf Intra2) dotato di un tastatore in fibra di carbonio con punta di diamante avente un raggio $2.0 \mu\text{m}$. D'altra parte, la porosità interna è stata valutata sulle sezioni metallografiche per mezzo del software ImageJ 1.48B.

In modo analogo alla precedente pubblicazione [2,5], in un primo momento abbiamo realizzato il caratteristico solido lamellare in modo da perfezionare la configurazione laser in base alla tipologia di lega metallica. Questo campione ha la forma di un parallelepipedo solido avente una lunghezza di 10.0 mm , larghezza di 5.0 mm e spessore di 5.0 mm ed una interdistanza nominale uniforme tra le singole lamelle di $500 \mu\text{m}$ (fig. 5 e 6).

L'analisi delle singole unità costruttive, dette vettori, dei pezzi di collaudo ha messo in evidenza la necessità di dover lavorare con parametri laser per la lega di platino differenti da quelli della lega in oro per raggiungere dei risultati qualitativamente simili (tab. 2).

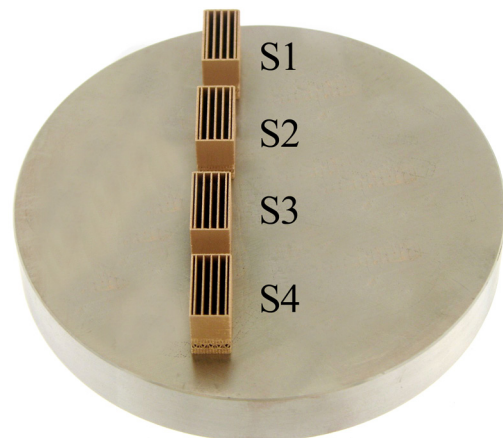
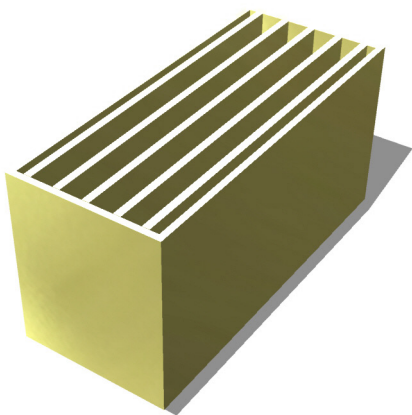


Fig. 5. Modello del parallelepipedo realizzato con Magics (Materialise). Fig. 6. Gruppo di parallelepipedi in oro 750%.

Numero test	Potenza (W)	Esposizione (μ s)	Distanza Spot del Contorno (μ m)	Distanza Spot dei Vettori (μ m)	Velocità Scansione Contorno (m/s)	Velocità Scansione Vettori (m/s)
S1	92,5	120	30	40	0,25	0,33
S2	82,5	120	30	40	0,25	0,33
S3	72,5	120	30	40	0,25	0,33
S4	62,5	120	30	40	0,25	0,33

Tab. 2. Elenco dei parametri laser adottati nella prima serie di prototipazioni pilota.

In un secondo momento abbiamo realizzato un solido massivo al fine di raggiungere il livello di qualità richiesto nel settore della gioielleria usando i parametri laser individuati con i pezzi lamellari per le due differenti leghe. La lega in platino ha richiesto una densità di energia laser inferiore per ottenere la stessa qualità dell'oro.

Per quanto riguarda lo studio sui supporti, gli oggetti sperimentali sono stati disegnati con il software Rhinoceros 4.0 (McNeel) ed hanno una forma geometrica molto semplice in modo da controllare con elevata affidabilità qualsiasi modifica dimensionale dovuta al processo di costruzione. I pezzi con le quote nominali hanno la forma di un parallelepipedo solido avente una lunghezza di 10.0 mm, larghezza di 4.50 mm e spessore di 3.00 mm (fig. 7). In realtà, lo spessore dei campioni sarebbe di 2.80 mm, ma esso è stato intenzionalmente sovradimensionato a 3.00 mm, perché questa è la dimensione che viene modificata da un successivo processo di smerigliatura e lucidatura, per il controllo della qualità della lega. L'eccesso di 0.20 mm è stato scelto in modo da raggiungere la base nominale del pezzo evitando le asperità generate dal distacco dei supporti e anche eliminare lo strato spugnoso che tipicamente è presente alla base dei supporto. In genere nella pratica produttiva, oltre questo valore di asportazione il pezzo è scartato oppure sottoposto ad un significativo intervento di riparazione, se il difetto non ha una grande estensione.

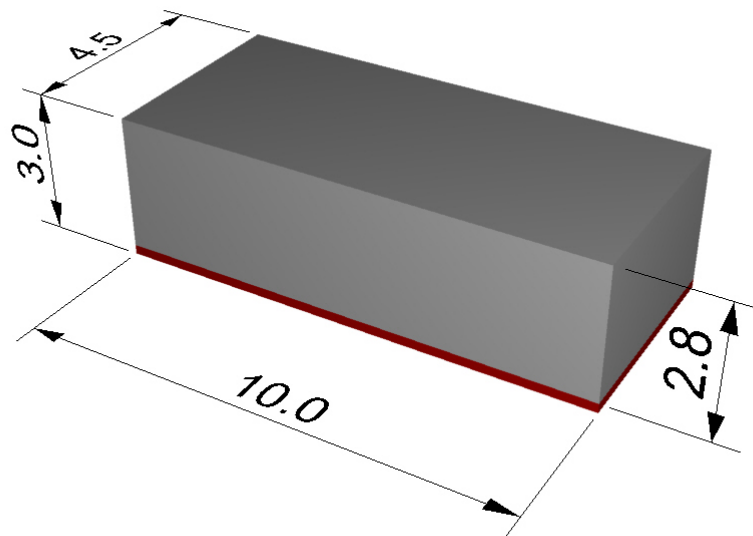


Fig. 7. Quote nominali e spessore finale dei pezzi.

Una volta staccati dalla piattaforma di costruzione, gli oggetti (bricks) sono sottoposti ad un processo particolare di inglobatura in resina epossidica (VariDur 200, Buehler), che ne lascia visibile un fianco (figg. 8, 9), al fine di poter controllare la variazione dello spessore durante la fase di smerigliatura e finitura per mezzo della microscopia ottica. La superficie longitudinale (A) è dunque usata per la misura dello spessore dei pezzi al fine di sospendere la smerigliatura e la finitura esattamente ai valori specifici del progetto. Il primo valore nominale dello spessore è alla misura di 3.00 mm, livello al quale termina la costruzione dei supporti e comincia quella del solido, mentre il secondo valore nominale è 2.80 mm, livello al quale sarebbe condotto lo spessore al termine di un intenso processo di smerigliatura per eliminare una significativa presenza di difetti superficiali. D'altra parte, la superficie trasversale (B) è usata per la determinazione della qualità superficiale dei pezzi a seguito del processo di finitura. La superficie longitudinale (A) può essere utile anche per valutare l'estensione di eventuali difetti lungo la direzione di crescita dei pezzi.

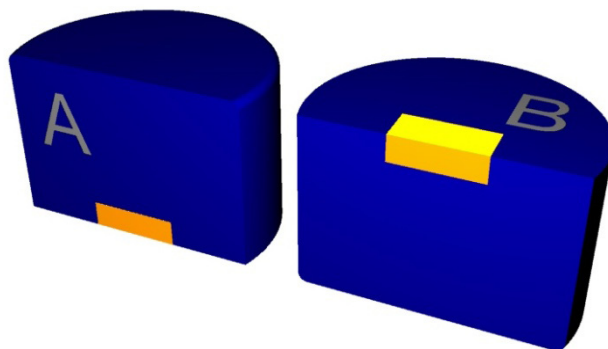


Fig. 8. Superfici longitudinale (A) e trasversale (B) per valutazione dei difetti.

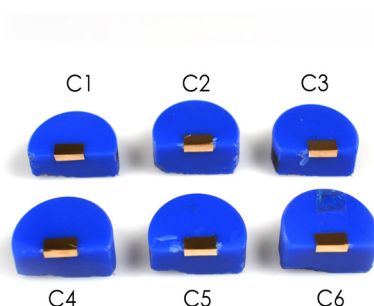


Fig. 9. Campioni C inglobati per valutazione dei difetti.

La costruzione dei pezzi è stata eseguita senza l'impiego del parametro di compensazione (beam compensation), in modo che lo spot laser segua il profilo geometrico del progetto senza considerare l'ampiezza del vettore generato. L'effetto dell'assenza del beam compensation è la produzione di oggetti con quote leggermente superiori rispetto di valori nominali. Questo potrebbe essere un vantaggio perché con la successiva asportazione del materiale dovuta alla finitura è possibile essere più fedeli alle quote di progetto. La qualità della lega metallica è stata valutata in termini di rugosità superficiale lungo le facce non sottoposte a smerigliatura ed in termini di porosità interna sulla faccia in cui è stata praticata asportazione di materiale.

Le variabili considerate nella determinazione della qualità della lega sono molteplici e riguardano la composizione chimica delle particelle metalliche, la tipologia dei supporti e la loro distribuzione, l'inclinazione della parete del pezzo a contatto con il supporto. La composizione chimica della lega metallica è stata modificata inserendo degli elementi ad elevata resistività elettrica, quali ad esempio il germanio ed il silicio, in una classica lega per fusione laser selettiva (Au-Ag-Cu). La concentrazione di questi elementi è relativamente bassa, nell'ordine delle migliaia di parti per milione, in modo da non compromettere troppo le caratteristiche generali di una lega classica per gioielleria.

Tuttavia, grazie all'elevata resistività elettrica di questi elementi (tab. 2), l'assorbimento della radiazione laser sembra aumentare in modo rilevante. L'altra opportunità di modificare la composizione chimica concerne l'impiego di una matrice ad assorbimento laser relativamente più alto e quindi lo studio di una lega preziosa diversa dall'oro. Nel caso delle leghe di platino ad elevato titolo (950‰), ad esempio, senza l'impiego di elementi semiconduttori droganti ad elevata resistività elettrica, è comunque possibile ottenere una migliore fusione laser, poiché questo elemento ha una resistività intrinseca più elevata rispetto all'oro, che generalmente implica una conducibilità termica più bassa (tab. 3).

Una minore conducibilità termica delle polveri metalliche significa una migliore conservazione dell'energia laser nella zona d'impatto, che produce quindi una fusione locale più efficace, probabilmente con un innalzamento della temperatura più accentuato ed aumento della bagnabilità del fuso, cioè una riduzione degli angoli di contatto e della rugosità finale della superficie dei pezzi.

Nel caso di una lega di platino 950‰, la matrice è costituita quasi esclusivamente da platino puro, quindi la conducibilità termica della lega è praticamente uguale a quella del metallo elementare (71 W/mK), mentre nel caso di una classica lega d'oro 750‰, data la più elevata conducibilità termica dell'oro elementare (tab. 3) ed il contributo minoritario degli altri metalli in percentuale nettamente inferiore (Cu, Ag), la conducibilità termica della lega assume un valore circa cinque volte più alto e quindi una minore capacità di fondere localmente la polvere metallica per effetto della più accentuata dispersione di energia termica nelle zone limitrofe.

Tuttavia, l'aggiunta di piccole percentuali di semiconduttori (Ge, Si, B) nelle leghe di oro ha giocato un ruolo fondamentale nel miglioramento della fusione laser selettiva ed il loro effetto è stato apprezzato sia in termini di rugosità superficiale più bassa, sia di porosità interna analoga rispetto ai pezzi caratterizzati da qualità più alta realizzati nelle ricerche passate. Il meccanismo chimico fisico del loro effetto nel processo di assorbimento della radiazione laser deve essere ancora chiarito in modo esauriente, ma probabilmente la loro azione è espletata sia a livello di modulazione della riflessione laser, sia a livello strutturale della trasmissione dell'energia termica. Nell'ipotesi che l'interazione laser lega sia nei primi istanti di tipo esclusivamente ottico, la presenza o meno di determinati film sottili nanometrici di specie chimiche ossidiche (GeO, SiO) oppure di nanorugosità, può già indirizzare il destino dell'energia trasmessa dal laser verso una riflessione oppure un assorbimento più o meno efficiente da parte delle particelle metalliche. Negli istanti successivi, l'energia termica può restare più o meno confinata nella zona d'impatto laser in funzione della conducibilità termica della lega e produrre una fusione più o meno efficace delle polveri.

La composizione di una classica lega d'oro usata nei lavori precedenti è stata dunque modificata con una semplice aggiunta di germanio per determinare le variazioni indotte da questo elemento in termini di rugosità superficiale e di porosità interna. Un confronto analogo è stato effettuato impiegando una lega di platino 950‰, per valutare l'azione di un elemento a conducibilità termica inferiore (i.e. resistività elettrica maggiore) nel caso costituisca la stragrande maggioranza della massa di lega. In questo modo è stato messo a confronto sia l'effetto del drogaggio di leghe classiche, sia il comportamento di leghe ad elevato titolo di elementi metallici più refrattari.

Elementi chimici	Resistività elettrica (mΩ·m)	Conducibilità termica (W/mK)
Argento	0.01587	429
Rame	0.01678	401
Oro	0.02214	318
Palladio	0.10540	71.8
Platino	0.10500	71.6
Nichel	0.06849	90.7
Cobalto	0.06240	100
Zinco	0.05900	116
Stagno	0.11500	66.8
Indio	0.08370	81.8
Gallio	0.27000	40.6
Germanio	5.7×10^5	60.2
Silicio	6.4×10^8	149
Rutenio	0.071	117
Rodio	0.0433	150
Iridio	0.0471	147
Carbonio (diamante)	10^{20}	1600
Carbonio (grafite)	$370 - 3 \times 10^5$	25 - 470
Carbonio (amorfo)	6.5×10^4	10
Boro	6.5×10^8	27.4
Fosforo (bianco)	10^{17}	0.236
Fosforo (nero)	10^{17}	12.1
Berillio	0.03699	200
Manganese	1.43000	7.82

Tab. 3. Resistività elettrica e conducibilità termica dei principali elementi utilizzati in gioielleria.

Al fine di valutare il ruolo del sistema dei supporti dei pezzi è stato pianificato un gruppo di esperimenti, impiegando il software Materialise (Magics 17.02) per la loro creazione ed applicazione ai pezzi. Questo studio prevede due tipologie fondamentali di struttura dei supporti denominate a *blocco* in un caso e nel secondo dette a *volume*. La prima tipologia di supporto è costituita da un reticolo di elementi di sostegno, nella quale è stata modificata sia la densità (spaziatura) secondo due valori (1.00, 1.50 mm), sia la larghezza delle punte lungo il piano del loro innesto alla base del pezzo (figg. 10, 11). Un reticolo è rappresentato da una distribuzione dei singoli supporti, indipendentemente dalla forma della loro sezione, caratterizzato dalla distanza reciproca degli elementi di innesto sul pezzo.

La caratteristica principale di questa tipologia di supporti è la presenza di connessioni laterali tra le palizzate verticali principali, che svolgono la vera funzione di piedistallo per la crescita dei primi strati dei pezzi. Questa struttura più ramificata permette di avere dei supporti più sottili e più facilmente distaccabili.

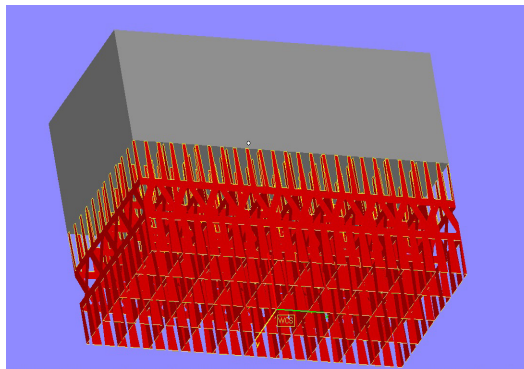


Fig. 10. Tipologia di supporto a blocco con punte da 0.10 mm.

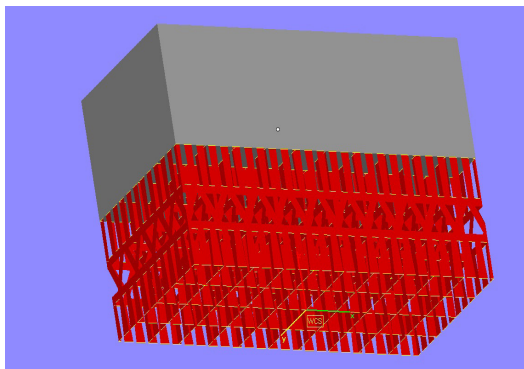


Fig. 11. Tipologia di supporto a blocco con punte da 0.25 mm.

La seconda tipologia di supporto è costituita da un reticolo di pilastri isolati (figg. 12, 13), con la possibilità di variare la loro spaziatura, modificandone la distanza reciproca in modo analogo al caso precedente (1.00, 1.50 mm). Ogni singolo elemento di supporto a volume ha un'area di contatto nominale di circa 0.69 mm² sia per il reticolo da 1.00 mm, sia per il reticolo da 1.50 mm, soltanto che per quest'ultimo la loro sezione è rettangolare, anziché quadrata.

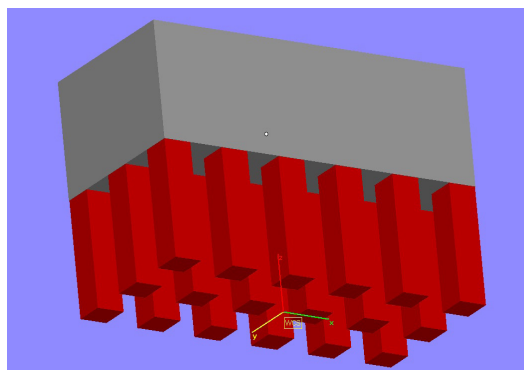


Fig. 12. Tipologia di supporto a volume con ampiezza 1.0mm.

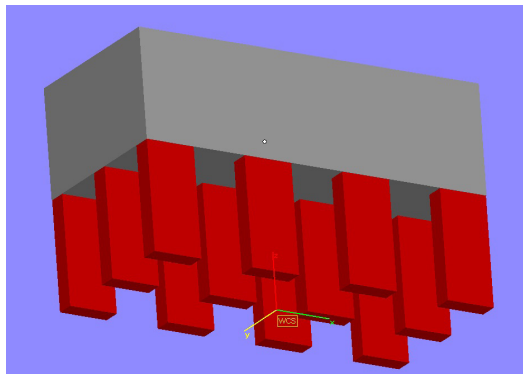


Fig. 13. Tipologia di supporto a volume con ampiezza 1.5mm.

Ognuna delle configurazioni descritte è stata poi applicata sui pezzi con tre diverse inclinazioni rispetto alla piattaforma orizzontale di costruzione, vale a dire zero, venti e quaranta gradi (figg. 14, 15, 16). L'insieme delle costruzioni è stato impostato secondo uno schema di progettazione sperimentale (DOE), suddiviso essenzialmente per la tipologia a blocco e per la tipologia a volume dei supporti (tab. 4). Lo stesso schema è stato seguito per ciascun tipo di lega.

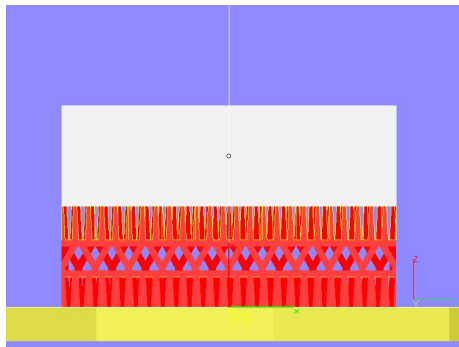


Fig. 14. Campione con inclinazione di 0°.

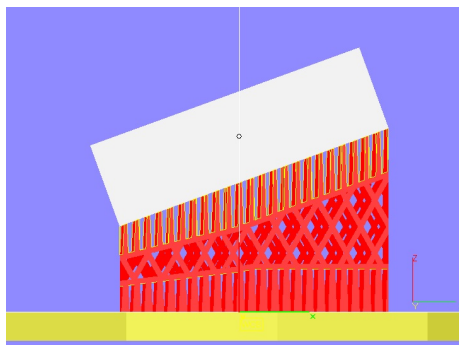


Fig. 15. Campione con inclinazione di 20°.

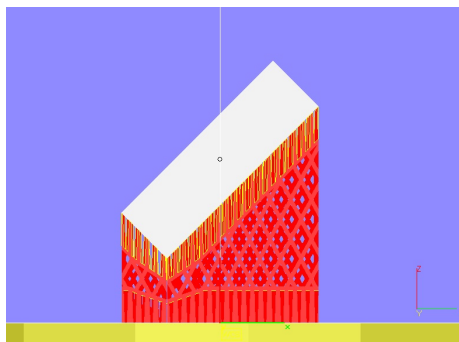


Fig. 16. Campione con inclinazione di 40°.

La variazione delle dimensioni relativamente alle quote del progetto (10.00, 4.50, 3.00 mm) è stata determinata mediante un calibro digitale centesimale (Mitutoyo) e risulta sempre positiva, cioè le dimensioni dei pezzi costruiti è sempre maggiore dei valori nominali, prevedibilmente in accordo con la mancanza del beam compensation nel metodo di costruzione. Questo fenomeno è dovuto sia all'espansione laterale della fase liquida (100 mm) rispetto alla dimensione dello spot laser (10 µm), sia alla rugosità superficiale dovuta all'adesione di particelle parzialmente fuse.

Tipo	Ampiezza (mm)	Angolo (°)	Punte (mm)	Numero test
Blocco	1.00	0	0.25	A1
			0.10	A2
		20	0.25	A3
			0.10	A4
		40	0.25	A5
			0.10	A6
	1.50	0	0.25	B1
			0.10	B2
		20	0.25	B3
			0.10	B4
		40	0.25	B5
			0.10	B6
Volume	1.00	0	0.83	C1
		20	0.83	C2
		40	0.83	C3
	1.50	0	1.38	C4
		20	1.38	C5
		40	1.38	C6

Tab. 4. Parametri e valori caratteristici per la lega d'oro drogata con germanio e per la lega di platino.

Risultati e discussione

Dagli esperimenti eseguiti con la lega di oro drogata con piccole percentuali di elementi semiconduttori e quelli eseguiti con una matrice dotata di una conducibilità termica distintamente più bassa, cioè la lega ad alto titolo di platino (Pt 950‰), è emersa una differenza significativa del loro comportamento in fusione selettiva a parità di parametri laser.

Questo comportamento ha confermato il ruolo preponderante svolto da una matrice a conducibilità termica più bassa rispetto a una matrice più conduttiva modificata solo con piccole quantità di elementi semiconduttori. Una potenza di 62.5 Watt, che tipicamente è considerata insufficiente nel caso delle leghe d'oro (fig. 17), è stata più che soddisfacente nella fusione della polvere in lega di platino. L'ampiezza più elevata dei vettori e la loro maggiore regolarità sono una prova di questo fenomeno (fig. 18). Al fine di ottenere un risultato qualitativamente paragonabile alla lega di platino in termini di porosità, per la lega di Au 750‰, la potenza del laser è stata aumentata di 17.5 Watt mantenendo la medesima velocità di scansione (tab. 2).

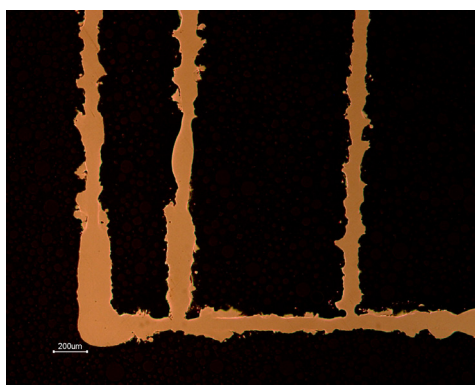


Fig. 17. Vettori in oro con potenza di 62.5 Watt e velocità di scansione di 0.33 m/s

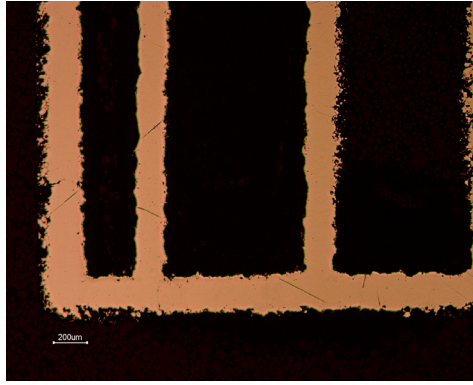


Fig. 18. Vettori in platino con potenza di 62.5 Watt e velocità di scansione di 0.33 m/s.

Nel caso della lega d'oro drogata con germanio, l'aumento dell'angolo d'inclinazione dei pezzi implica un aumento della percentuale in peso dei supporti, sia nel caso della tipologia a blocco, sia per quella a volume e questo è abbastanza attendibile, poiché una maggiore inclinazione implica una maggiore quantità di materiale per sostenere le parti più alte del pezzo. La tipologia a volume registra percentuali in peso più alte rispetto alla tipologia a blocco, a causa dello spessore più grande dei singoli elementi di supporto. Inoltre, l'incidenza dei distacchi dei supporti dal pezzo per ritiro termico è meno marcata per la tipologia a volume per la medesima ragione. Il problema del distacco dei supporti è presente in genere per gli angoli più bassi (0° , 20°) e diminuisce all'aumentare dell'inclinazione della parete in costruzione, poiché la sezione del pezzo fusa dal laser è di lunghezza inferiore. L'entità del ritiro termico è di fatto proporzionale alle dimensioni della sezione di materiale fuso.

Dopo la realizzazione dei test vettoriali e dei solidi massivi, al fine di raggiungere il livello di qualità richiesto nel settore della gioielleria, la ricerca è stata concentrata sullo studio dei supporti, per stabilire se la scelta della loro struttura può migliorare ulteriormente la qualità dei pezzi ed eventualmente ridurre il calo di lavorazione. Le tavolate di costruzione sono state effettuate ciascuna con un angolo costante cambiando soltanto la struttura dei supporti (fig. 19). L'origine non casuale di alcuni difetti macroscopici, dovuti per esempio alla frattura dei supporti oppure al cedimento di particelle parzialmente fuse, dipende proprio dalla struttura del sistema di supporto e questo è stato dimostrato ripetendo più volte la medesima costruzione.

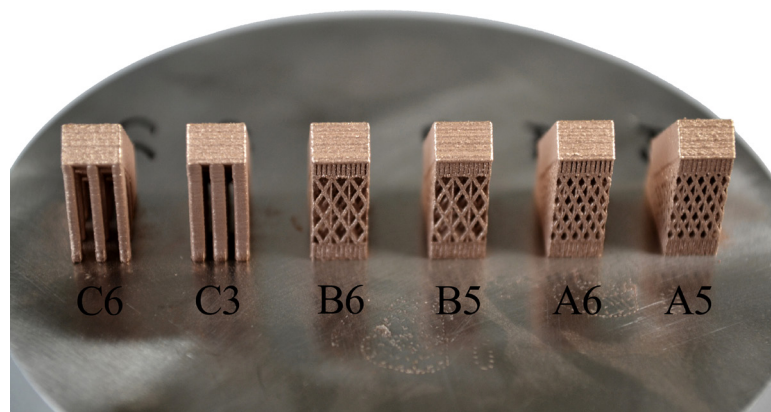


Fig. 19. Tavola di costruzione di pezzi in oro con inclinazione di 40° cambiando la struttura dei supporti.

Il distacco dei campioni è stato eseguito manualmente per mezzo di una pinza plastificata al fine di valutare il grado di resistenza dei supporti e la loro capacità di lasciare meno residui possibili attaccati ai pezzi, senza compromettere la qualità superficiale del metallo. Nel caso della tipologia di supportazione a blocco, a parità di angolo e di ampiezza del reticolo, quei campioni realizzati con una punta da 0.10 mm presentano meno residui rispetto i campioni realizzati con una punta da 0.25 mm, sia nei campioni realizzati in oro, sia in quelli realizzati in platino. D'altra parte, nel caso della tipologia di supporto a volume, a parità di angolo, quei campioni realizzati con un'ampiezza del reticolo di 1.5 mm presentano meno residui rispetto ai campioni realizzati con l'ampiezza di 1.0 mm. Il confronto tra diversi campioni in funzione dell'inclinazione denota che all'aumentare dell'angolo il quantitativo di residui rimasti legati ai campioni tende a diminuire (fig.20). Questo implica una finitura superficiale migliore caratterizzata da una rugosità nettamente più bassa.

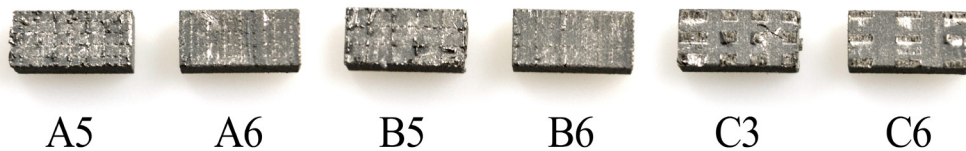


Fig. 20. Campioni A5, A6, B5, B6, C3 e C6 realizzati in platino con angolo di 40°, dopo la rimozione dei supporti.

Nella fase successiva alla rimozione dei supporti abbiamo determinato le variazioni dimensionali dei grezzi di costruzione rispetto le quote nominali del progetto e la percentuale in peso dei supporti (%W) rispetto alla massa totale di materiale fuso (tab. 5). La lunghezza nominale risulta accresciuta mediamente di circa 0.35 mm sia nei campioni con i supporti a volume sia con i campioni con supporti a blocco. Questo allungamento (DL) tende ad aumentare per effetto della presenza di supporti su una faccia laterale dei pezzi (fig. 16). La larghezza nominale registra un'espansione (DW) costante di 0.20 mm in ogni caso, sia per la costante assenza dei supporti, sia per l'inclinazione dei pezzi che è presente soltanto lungo una sola direzione. Un discorso a parte merita l'altezza dei pezzi, ovvero il loro spessore, che inizialmente, per effetto del distacco manuale dei pezzi risulta molto variabile ed elevato, in un intervallo (DH) che può andare dagli 0.20 mm agli 0.90 mm. Un primo sommario controllo di qualità è stato effettuato a partire dallo spessore di 3.00 mm nominali, ottenuti inglobando il pezzo in resina epossidica e controllando la quota mediante microscopia ottica ad ogni ciclo di smerigliatura automatica. Una volta che il pezzo raggiunge l'altezza di 3.00 mm questo è stato osservato e comparato agli altri per stabilire l'entità generale dei difetti (fig.21).

Tuttavia, un secondo e più dettagliato controllo dei vari campioni è stato effettuato dopo l'asportazione di altri 0.20 mm. Allo spessore di 2.80 mm è stata effettuata una misura automatica della porosità interna per la valutazione della densificazione della lega (fig.22).

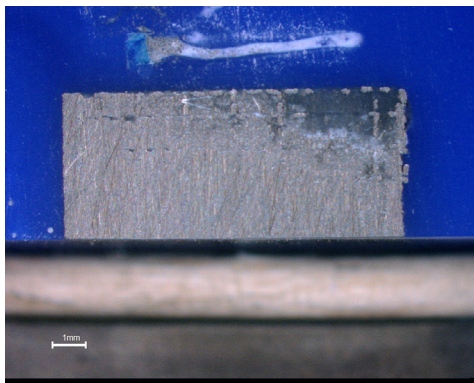


Fig. 21. Campione A5 a spessore nominale di 3.00 mm.

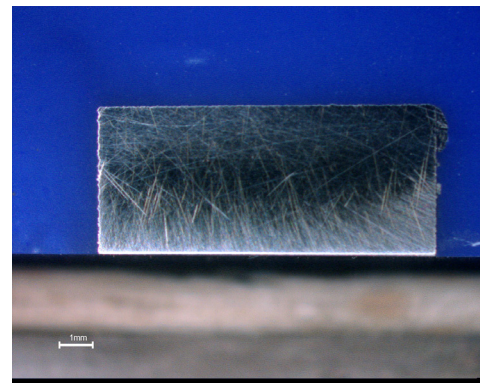


Fig. 22. Campione A5 a spessore di 2.80 mm.

Tipo	Ampiezza (mm)	Angolo (°)	Punte (mm)	Numero test	%W	DL (mm)	DW (mm)	DH (mm)	%POR
Blocco	1.00	0	0.25	A1	29	+0.30	+0.20	+0.70	0.14
			0.10	A2	16	+0.30	+0.20	+0.65	0.21
		20	0.25	A3	28	+0.30	+0.20	+0.50	0.10
			0.10	A4	30	+0.30	+0.20	+0.20	0.05
		40	0.25	A5	57	+0.40	+0.20	+0.45	0.06
			0.10	A6	44	+0.40	+0.20	+0.45	0.09
	1.50	0	0.25	B1	17	+0.30	+0.20	+0.90	0.63
			0.10	B2	13	+0.30	+0.20	+0.80	0.58
		20	0.25	B3	21	+0.30	+0.20	+0.50	0.10
			0.10	B4	26	+0.30	+0.20	+0.30	0.10
		40	0.25	B5	31	+0.60	+0.20	+0.50	0.03
			0.10	B6	22	+0.50	+0.20	+0.40	0.23
Volume	1.00	0	0.83	C1	34	+0.30	+0.20	+0.75	0.10
		20	0.83	C2	49	+0.30	+0.20	+0.70	0.12
		40	0.83	C3	89	+0.40	+0.20	+0.75	0.13
	1.50	0	1.38	C4	24	+0.30	+0.20	+0.90	0.05
		20	1.38	C5	36	+0.30	+0.20	+0.75	0.06
		40	1.38	C6	59	+0.30	+0.20	+0.50	0.04

Tab. 5. Parametri e valori caratteristici per la lega d'oro drogata con germanio.

Il valore elevato di porosità registrato per il campione B1 deriva probabilmente da una grave frattura dei supporti che ha provocato una seria alterazione del processo di costruzione anche all'interno del pezzo e non è localizzata in prossimità della superficie di innesto delle punte (fig. 23). La frattura dei supporti è avvenuta a circa metà della loro altezza in una zona di minore densità, per effetto del ritiro termico del metallo.

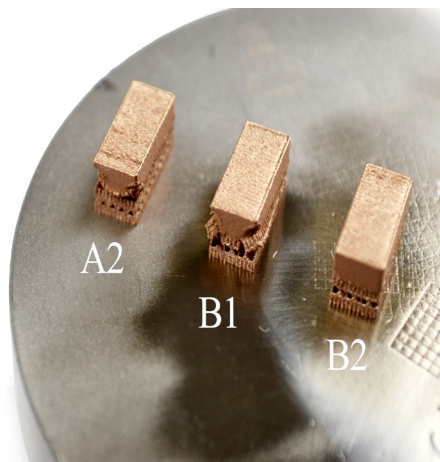


Fig. 23. Campione B1 con supporti fratturati.

La tipologia dei supporti a blocco registra una diminuzione della porosità interna all'aumentare dell'inclinazione della parete dei pezzi, poiché in questo modo aumenta l'area di sovrapposizione tra il materiale già solidificato e quello liquido in fase di solidificazione. La porosità interna diminuisce anche all'aumentare della densità dei supporti a blocco per la stessa ragione, soltanto che in questo caso il materiale già solidificato è in parte costituito dai supporti. La porosità interna nel caso dei supporti a volume è meno sensibile all'inclinazione delle pareti dei pezzi e mediamente più bassa rispetto ai supporti a blocco, tuttavia al contrario di questi, la porosità sembra diminuire al diminuire della densità dei supporti, probabilmente perché questa lega essendo molto più termicamente conduttiva, nel caso di una minore area di supporto dissipa meno calore e l'energia del laser può essere utilizzata per fondere più efficientemente le particelle metalliche.

Nel caso della lega di platino 950‰ l'andamento delle variazioni dimensionali e delle porosità interne è analogo al caso dell'oro, ma in misura meno rilevante (tab. 6). La minore percentuale in peso di supporti rispetto alla lega d'oro può essere attribuito alla più elevata temperatura di fusione della lega di platino, che provoca la fusione di vettori più sottili e quindi di supporti più leggeri, che infatti, sono anche più facilmente distaccabili dai pezzi. La maggiore definizione dei vettori permette di avere anche un migliore rispetto delle quote nominali e quindi una variazione dimensionale inferiore.

Tipo	Ampiezza (mm)	Angolo (°)	Punte (mm)	Numero test	%W	DL (mm)	DW (mm)	DH (mm)	%POR
Blocco	1.00	0	0.25	A1	13.5	+0.15	+0.09	+1.00	0.01
			0.10	A2	15.0	+0.15	+0.12	+0.41	0.05
		20	0.25	A3	21.5	+0.18	+0.08	+0.40	0.02
			0.10	A4	24.0	+0.38	+0.11	+0.22	0.02
			0.25	A5	26.0	+0.58	+0.12	+0.52	0.02
			0.10	A6	27.3	+0.30	+0.12	+0.32	0.06
	1.50	0	0.25	B1	11.2	+0.18	+0.12	+0.71	0.05
			0.10	B2	10.2	+0.18	+0.11	+0.65	0.03
		20	0.25	B3	17.1	+0.18	+0.14	+0.34	0.01
			0.10	B4	16.1	+0.20	+0.12	+0.28	0.03
			0.25	B5	18.8	+0.48	+0.15	+0.50	0.03
			0.10	B6	18.5	+0.40	+0.12	+0.33	0.01
Volume	1.00	0	0.83	C1	22.5	+0.18	+0.12	+0.50	0.02
		20	0.83	C2	32.3	+0.15	+0.12	+0.55	0.02
		40	0.83	C3	41.7	+0.52	+0.12	+0.58	0.05
	1.50	0	1.38	C4	17.3	+0.15	+0.11	+0.76	0.03
		20	1.38	C5	27.0	+0.20	+0.13	+0.57	0.01
		40	1.38	C6	32.6	+0.38	+0.12	+0.40	0.01

Tab. 6. Parametri e valori caratteristici per la lega di platino 950‰.

La porosità interna nettamente inferiore della lega di platino può essere giustificata dalla migliore fusione dei vettori di costruzione dovuta alla minore dissipazione termica dell'energia laser per effetto della minore conducibilità termica del materiale. Le analisi della porosità interna nei campioni A4, B4 e C2, caratterizzati anche dalla presenza di difetti macroscopici, sono state eseguite nelle aree di massima qualità microstrutturale, in modo da escludere l'interferenza di queste imperfezioni localizzate dovute a cause indipendenti dalla modalità di fusione del materiale (figg. 24, 25).

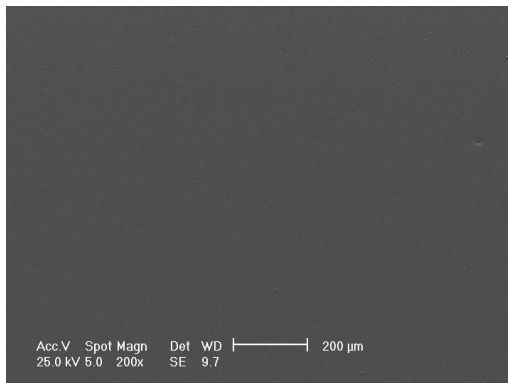


Fig. 24. Sezione SEM campione A4 realizzato con il platino. Fig. 25. Esempio di un'analisi porosimetrica digitale.

In base ai risultati ottenuti nei lavori precedenti, uno dei potenziali problemi legati alle leghe d'oro è la formazione di rigonfiamenti sulle pareti a basso angolo, un inconveniente che è in parte ascrivibile alla presenza di gallio [2].

Il risultato della presente sperimentazione ha dimostrato sia la possibilità di migliorare la fusione selettiva di una lega classica mediante l'aggiunta di piccole quantità di semiconduttori (Si, Ge, B), sia evidenziato la differenza di qualità tra pezzi ottenuti dalle leghe drogate e le leghe con matrice a ridotta conducibilità termica (Pt, Pd). La fusione più efficiente di una lega d'oro drogata con germanio ha condotto alla formazione di superfici parallele alla tavola di costruzione con una rugosità totale di circa $R_t = 55 \text{ mm}$, vale a dire di circa il 30% in meno rispetto alla medesima lega priva di germanio (figg. 26 e 27). Tuttavia, aumentando la potenza a 80 W il valore di rugosità, nel campione realizzato con la lega 1, è stato ulteriormente ridotto a circa $R_t = 40 \text{ mm}$ (fig. 28). Questo vantaggio permette di ridurre la durata dei tempi di finitura ed il calo di lavorazione. La rugosità totale della lega di platino è pari a $R_t = 78 \text{ mm}$, ma questo valore non dipende soltanto dalla diversa potenza laser adoperata (62.5 Watt), ma anche dalla diversa natura della lega, che è dotata di una diversa tensione superficiale allo stato fuso, rispetto a quella delle leghe d'oro.

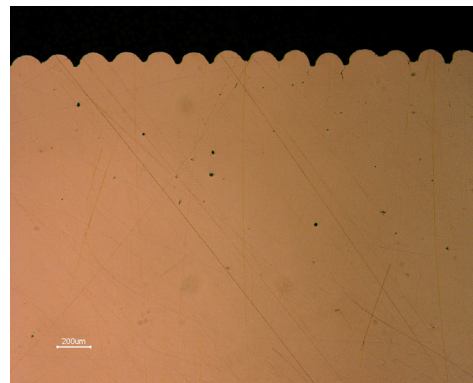
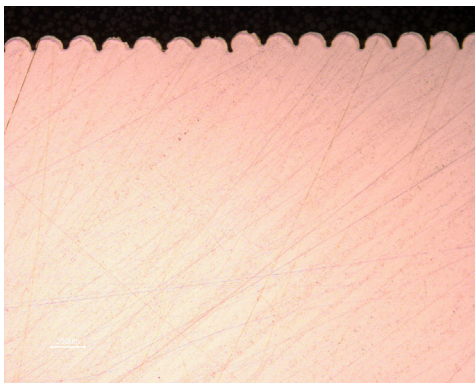


Fig. 26. Lega d'oro senza Ge a 72.5W.

Fig. 27. Lega d'oro con Ge a 72.5W.

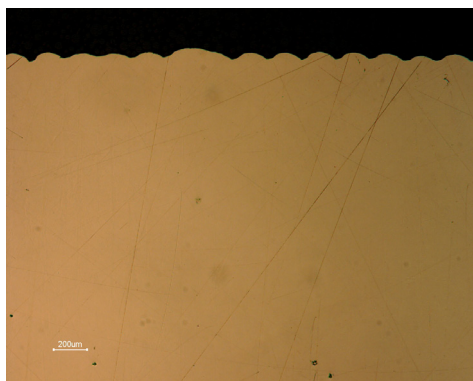


Fig. 28. Lega d'oro con Ge a potenza di 80W.

La qualità dei pezzi è stata valutata anche in termini di fedeltà e coerenza del sistema di supporto rispetto alle sua costruzione software. L'analisi al microscopio elettronico ha evidenziato delle differenze dimensionali sia in funzione della lega adoperata, sia in funzione delle dimensioni nominali dei supporti.

Nel caso dei campioni realizzati con la polvere di platino, l'ampiezza delle punte, il cui valore nominale è pari a 250 μm (0.25 mm), risulta mediamente di circa 320 μm e di circa 190 μm per le punte nominali di 100 micron (0.10 mm), per la serie di campioni orizzontali, per cui questo parametro non è influenzato dall'angolo d'inclinazione (figg. 31, 32). Le punte più sottili (190 μm) sono chiaramente più facili da staccare dalla base del pezzo e grazie alla breve distanza tra un elemento di supporto e l'altro, la zona appena fusa trova sempre una buona quantità di materiale solido su cui saldare le particelle fuse delle scansioni successive (fig. 29), attraverso un processo di giunzione di materiale solido e trasmissione di calore a ponte (bridge effect). Infatti, riteniamo che questo meccanismo è molto efficiente quando la distanza g tra le punte è minore della larghezza del vettore fuso w . Inoltre, al fine di creare un buon collegamento tra un vettore e l'altro è necessario che anche la distanza tra i vettori d (hatch distance) sia minore della larghezza del vettore fuso w . Questi vantaggi, a seguito del distacco dei supporti, permettono di avere una deformazione della lega meno rilevante nella zona di innesto ed anche uno spessore più ridotto h (150 μm) della zona spugnosa del pezzo.

Nel caso dei supporti a volume la distanza g tra un elemento di supporto e l'altro è più grande della larghezza del vettore fuso w e quindi lo spessore h della regione spugnosa è più elevato (450 μm) ed anche l'altezza del pezzo grezzo risulta notevolmente più alta di quella nominale (tab. 6). In questo caso, il meccanismo di giunzione e trasmissione dell'energia termica è decisamente meno attivo, rendendo l'effetto ponte meno efficiente, perciò il laser tende a penetrare in profondità, disperdendo la sua capacità di fondere il metallo (fig. 30) e creando uno strato spugnoso più importante. Inoltre lo spessore più consistente dei supporti provoca in ogni caso una deformazione ed un residuo di materiale più rilevante, fenomeno che accade anche nei supporti a blocco dotati di punte più ampie (0.25mm).

Per alti angoli (40°) il fenomeno della zona spugnosa è ridotto al minimo per effetto dell'elevata quantità di materiale solido che il laser incontra man mano che costruisce il pezzo. Il contributo principale alla rugosità ed al materiale residuo rimasto attaccato al pezzo in questo caso dipende sostanzialmente dalla robustezza dei supporti, maggiore è il loro spessore di innesto maggiore è l'irregolarità superficiale.

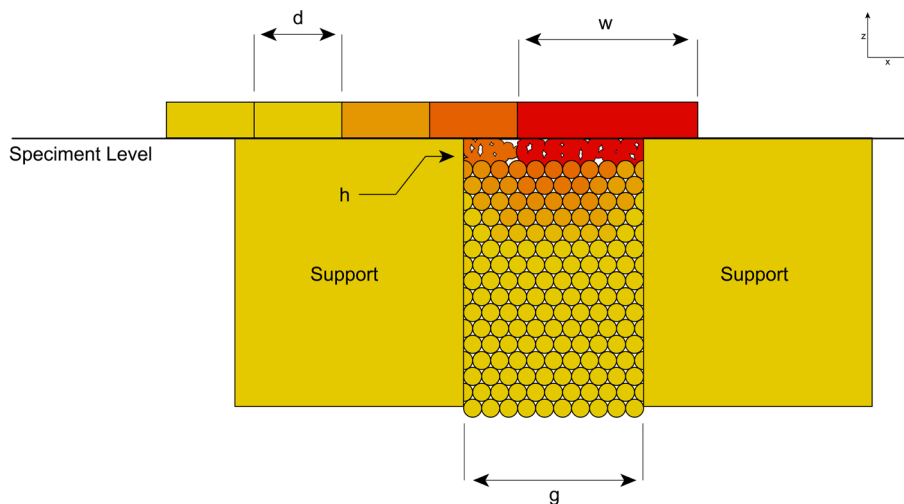


Fig. 29. Meccanismo di dissipazione termica con effetto ponte (bridge effect).

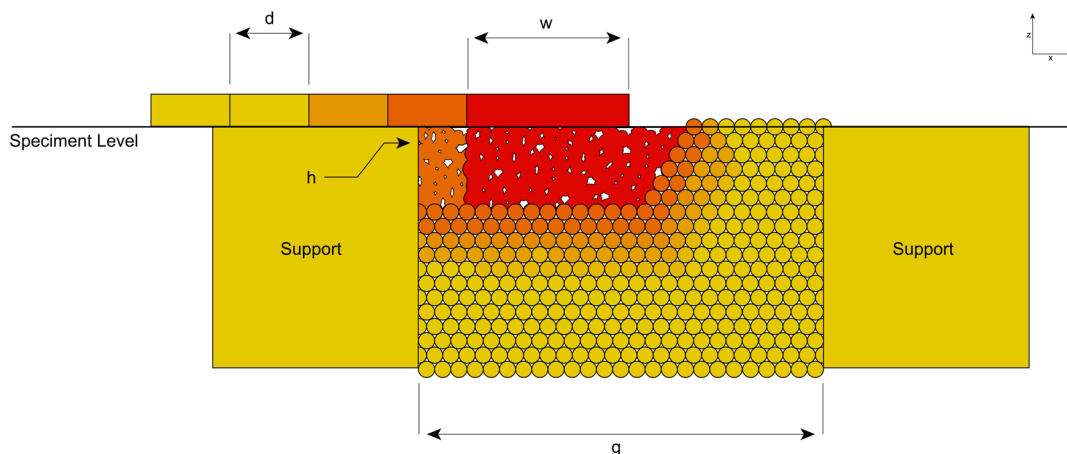


Fig.30. Meccanismo di dissipazione termica senza effetto ponte (bridge effect).

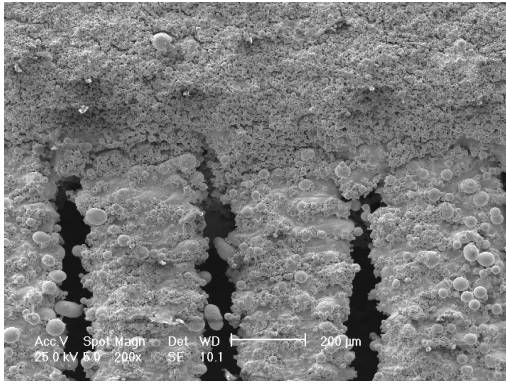


Fig. 31. Supporti A1 realizzato in platino, angolo 0°.

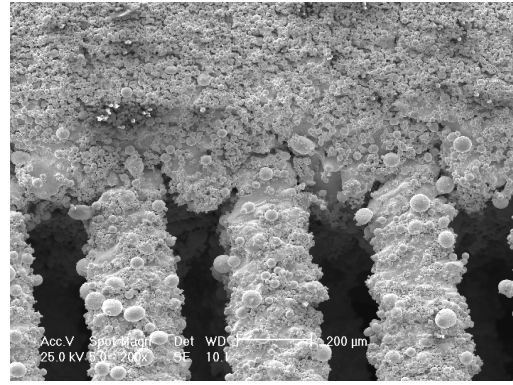


Fig. 32. Supporti A2 realizzato in platino, angolo 0°.

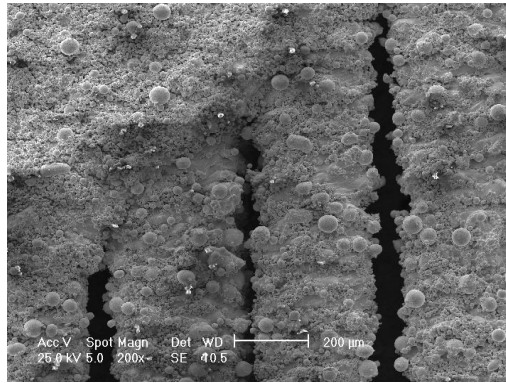


Fig. 33. Supporti A5 realizzato in platino, angolo 40°.

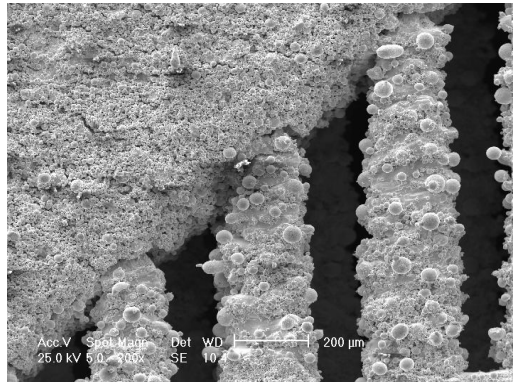


Fig. 34. Supporti A6 realizzato in platino, angolo 40°.

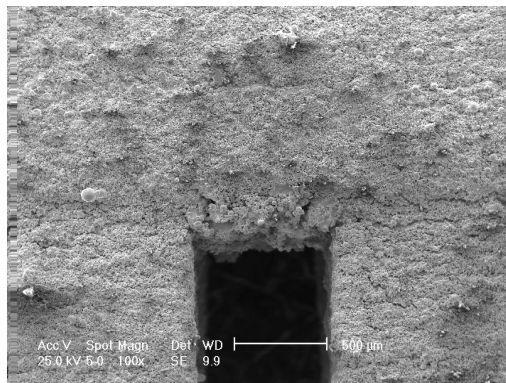


Fig. 35. Supporti C1 realizzato in platino, angolo 0°.

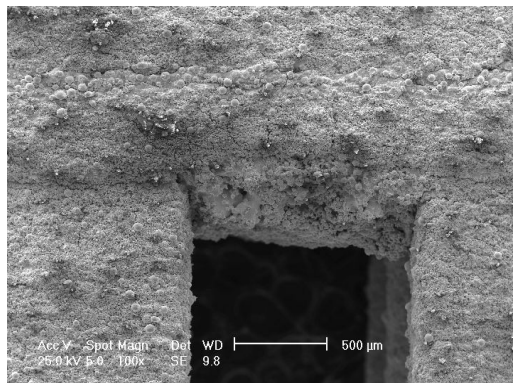


Fig. 36. Supporti C4 realizzato in platino, angolo 0°.

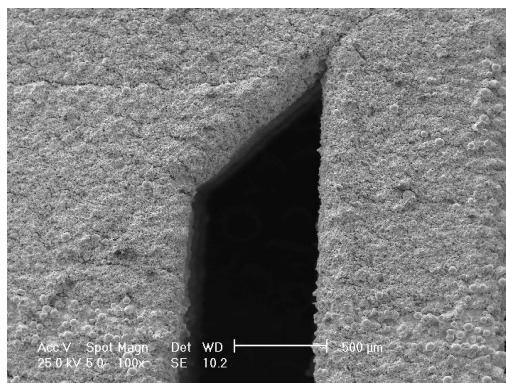


Fig. 37. Supporti C3 realizzato in platino, angolo 40°.

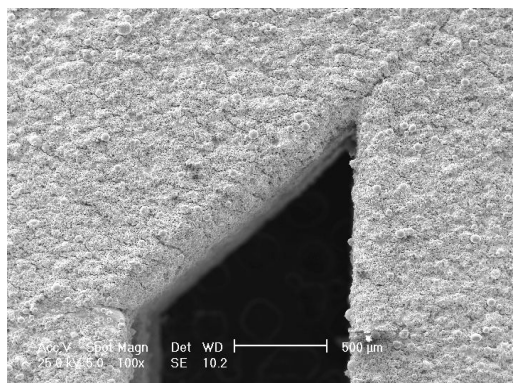


Fig. 38. Supporti C6 realizzato in platino, angolo 40°.

In alcuni campioni realizzati, sia con la polvere di lega in oro che con la polvere di lega in platino, sono stati osservati dei difetti macroscopici. Nei campioni in oro sono presenti difetti solo nei campioni A2, A4 e B4. In particolare, questi campioni presentano un'angolazione di 0° e 20° e punte da 0.10mm. L'origine del problema nasce probabilmente da un legame tra il sistema di supporto ed il campione troppo debole, che non riesce a sostenere gli sforzi di ritiro termico. Questo fenomeno, tuttavia, non si è verificato nei campioni ad angoli di 40° poiché la sezione coinvolta nella fusione laser ad ogni strato di costruzione ha delle dimensioni più piccole e quindi il ritiro termico complessivo è più ridotto. Nello specifico nel campione A2 si osservano delle microfratture mentre nel campione A4 si denota una deformazione ad uno spigolo causata dalla frattura dei supporti durante la fase di costruzione (figg. 39, 40).

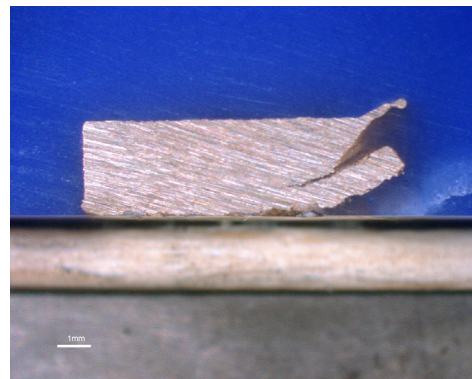
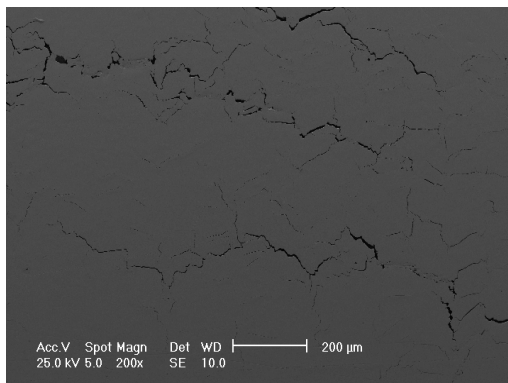


Fig. 39. Campione A2 in oro, superficie trasversale. Fig. 40. Campione A4 in oro, superficie longitudinale.

Nei campioni realizzati in platino si sono osservati difetti macroscopici solo nei per i campioni A4, B4 e C5. In particolare, questi campioni presentano un'angolazione di 20° e quelli con tipologia a blocco punte da 0.10mm.

Nel campione C5, il difetto è localizzato nelle aree prive di supportazione a volume (1.5mm), ovvero tra un supporto e l'altro e pertanto è possibile che abbia origine da una discontinuità durante la costruzione dello spigolo sotto particolari condizioni di inclinazione del pezzo. Nel tentativo di costruire il bordo inclinato del pezzo tra un supporto e l'altro, il laser tende a fonderlo eccessivamente a causa della sua sottigliezza e creare una interruzione di materiale tra il bordo e la polvere non fusa (fig. 41). I successivi passaggi delle spazzole possono riempire queste mancanze con nuova polvere, ma il passaggio successivo del laser avviene con un fuoco spostato rispetto allo strato precedente, perciò meno energetico e questo provoca una riduzione della fusione della polvere, con eventuale cedimento di materiale lungo un interno cordone tra un supporto e l'altro. La profondità del difetto nel campione C5 è pari a circa $550 \mu\text{m}$ (figg. 42, 43, 44).

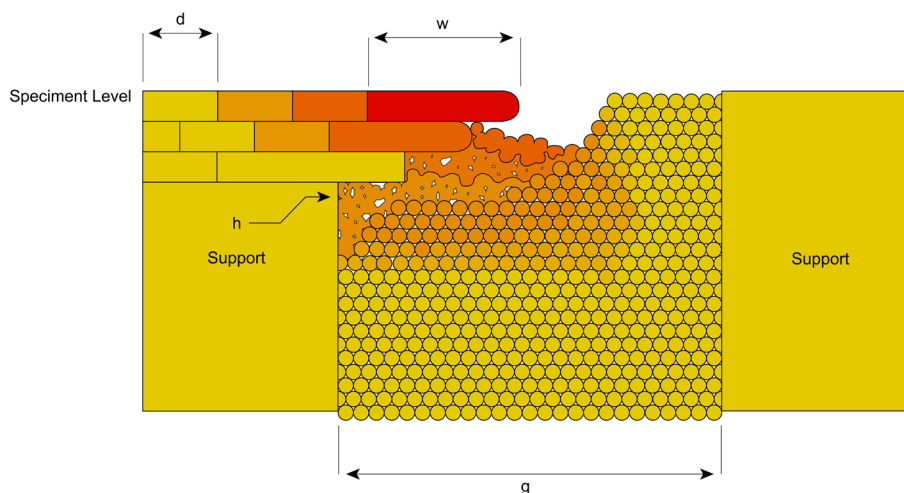


Fig. 41. Meccanismo di cedimento delle pareti inclinate.

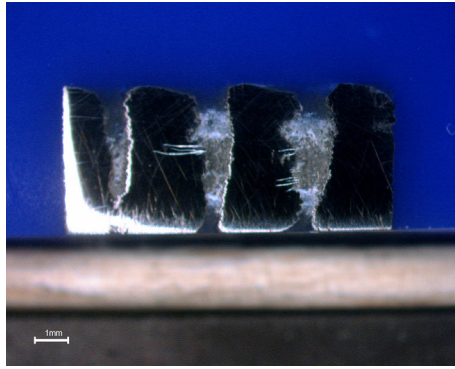


Fig. 42. Campione C5 grezzo realizzato in platino.

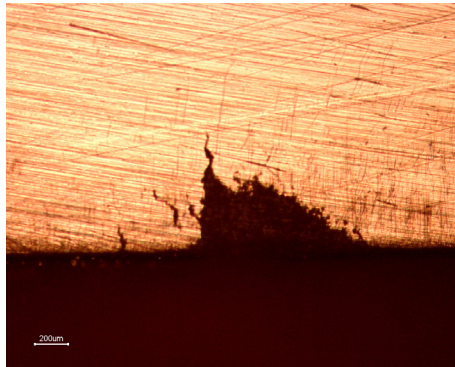


Fig. 43. Sezione longitudinale del campione C5 in platino.

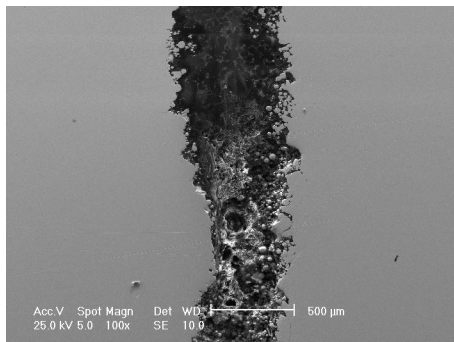


Fig. 44. SEM della sezione superficiale del campione C5 in platino.

Infine, altre tipologie minoritarie di difetti sono state osservate dopo aver raggiunto lo spessore nominale finale di 2.80 nei campioni ad angolazione di 0°, che possono essere classificate in termini di rugosità residua profonda, ma che tuttavia richiedono un processo di finitura leggermente più intenso. Questo tipo di rugosità ha origine in alcune zone dove la fusione è stata particolarmente difficile ed ha impedito la formazione di uno strato compatto di lega (figg. 45, 46).

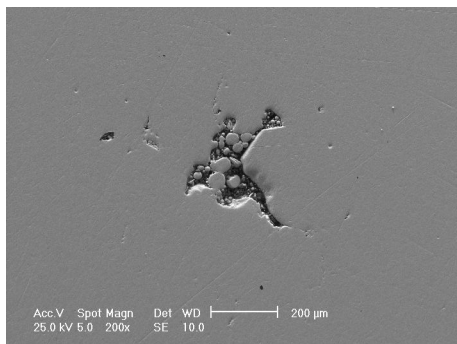


Fig. 45. Campione A1 lappato, 200X

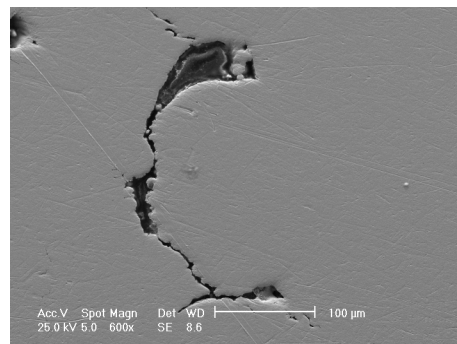


Fig. 46. Campione A2 lappato, 200X

CONCLUSIONI

In questo lavoro è stata dimostrata la possibilità di incrementare l'assorbimento della radiazione laser per indirizzarlo verso un processo di fusione più efficiente delle particelle metalliche, diminuendo il fenomeno della riflessione e della dispersione della sua energia. L'obiettivo è stato raggiunto sia impiegando una matrice metallica preziosa a conducibilità termica significativamente più bassa rispetto alle leghe in oro, ad esempio in platino ad elevato titolo (950‰), sia introducendo una piccola quantità di elementi semiconduttori (Si, Ge), che grazie alla loro elevata resistività elettrica, sono in grado di migliorare la fusione selettiva del laser a causa della corrispondente diminuzione di conducibilità termica, che provocano all'interno della leghe con matrice aurea. La presenza di elementi semiconduttori, in ragione di poche migliaia di parti per milione, ha permesso di ottenere una drastica diminuzione della rugosità superficiale dei pezzi (30%), una riduzione delle particelle proiettate per effetto dell'impatto laser, che è una delle principali cause responsabili del fenomeno di rigonfiamento, mantenere inoltre un buon livello di qualità microstrutturale con bassi livelli di porosità (0.03%) anche in prossimità del sistema di supporto ed apre la strada ad un nuovo tipo di approccio per la fusione selettiva laser basata non esclusivamente sulla selezione dei parametri laser, bensì sulla capacità della lega metallica di convertire in modo più efficiente la radiazione in calore latente di fusione all'interno delle particelle. In generale, una matrice metallica ad elevato titolo (Pt950) avente una conducibilità più bassa dell'oro produce dei risultati migliori in termini di porosità, ma una lega in oro addizionata di un basso tenore di elementi semiconduttori, è migliore di una che ne è priva, in termini di rugosità e stabilità di processo. Il ruolo del sistema di supporti è stato anche esaminato variando la loro morfologia, densità ed inclinazione di innesto, mettendo in evidenza alcune caratteristiche suscettibili di fornire ulteriori miglioramenti nella costruzione dei pezzi. In generale, dei supporti più sottili sono consigliabili per pareti molto inclinate e sono di facile distacco, mentre supporti più massicci sono indicati per le pareti più orizzontali, in modo da resistere agli sforzi di ritiro termico più accentuati. Inoltre, la giusta proporzione tra la quantità di supporti sottili e massicci può permettere di ottimizzare sia la qualità superficiale dei pezzi, sia il calo di lavorazione.

Bibliografia

- 1) D. Zito et al., *Optimisation of the Main Selective Laser Melting Technology Parameters in the Production of Gold Jewellery, Proceedings of Santa Fe Symposium, 2013 pp. 383-402.*
- 2) Kruth, J., Mercelis, P., Froyen, L. and Rombouts, M. (2004), "Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting", *Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium*, pp. 44-59.
- 3) D. Zito et al., *Latest developments in Selective Laser Melting production of gold jewellery, Proceedings of Santa Fe Symposium, 2012 pp. 537-562.*
- 4) Y. Yadroitsev et al., *Factor analysis of selective laser melting process parameters and geometrical characteristics of synthesized single tracks, Rapid Prototyping Journal, 3(18)(2012)201-208.*
- 5) J. P. Kruth and S. Kumar, *Advanced Engineering materials 7(8)(2005)750.*