



Ricerca di Sistema elettrico

**Materie prime di apporto alla stampa
metallica. Definizione di sistemi
metallo/legante aventi requisiti idonei per lo
sviluppo di compositi mediante processi non
proprietary.**

Marzia Pentimalli

Materie prime di apporto alla stampa metallica. Definizione di sistemi metallo/legante aventi requisiti idonei per lo sviluppo di compositi mediante processi non proprietari.

Marzia Pentimalli (ENEA, SSPT PROMAS MATPRO)

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: Tecnologie

Progetto: 1.3 Materiali di frontiera per usi energetici

Work package: WP3 "Sviluppo dei materiali per Additive Manufacturing per la produzione di componenti metallici in sostituzione dei prodotti di fonderia"

Linea di attività: LA3.1 - Materie prime composite basate su cariche metalliche e paste ceramiche per AM

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia, ENEA

Responsabile del Work package: Daniele Mirabile Gattia, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
INTRODUZIONE.....	5
1 MATERIALI COMPOSITI PER LA STAMPA METALLICA	7
1.1 CENNI SULLA TECNOLOGIA DI STAMPA METAL INJECTION MOULDING	7
1.2 LA COMPONENTE METALLICA	8
1.3 LA COMPONENTE LEGANTE	14
1.4 METODI DI CARATTERIZZAZIONE	18
1.5 METODI DI PREPARAZIONE	21
1.6 RISULTATI. SELEZIONE MATERIALI E DEFINIZIONE DEI REQUISITI	27
2 CONCLUSIONI.....	30
3 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	31
4 ABBREVIAZIONI E ACRONIMI	33
5 APPENDICE	34
5.1 COMPOSITI METALLO/LEGANTE COMMERCIALI	34
5.2 STRUMENTAZIONI PER STAMPA METALLICA MEDIANTE TECNOLOGIA ADAM/BDM	37

Sommario

Il presente documento descrive le attività svolte nell'ambito della linea LA3.1 del work package WP3 per lo sviluppo di compositi metallici per processi di manifattura additiva.

L'obiettivo della prima annualità consiste nella selezione di materiali metallici e leganti con requisiti chimici e morfologici idonei allo sviluppo di compositi di apporto alla stampa ADAM/BDM mediante processi non proprietari. A tale scopo, è stato condotto un lavoro di studio e rassegna sulle proprietà tipiche dei compositi metallo/legante già sviluppati per applicazioni di stampa tradizionale e su alcuni metodi per la caratterizzazione e la preparazione dei compositi. Lo studio ha portato all'individuazione di un set di materiali aventi caratteristiche nominali idonee per la preparazione di nuovi compositi non proprietari mediante metodi *compounding* basati su tecniche di *mixing* e di estrusione.

Introduzione

I processi di produzione additiva o *Additive Manufacturing* (AM) consistono nello sviluppo di manufatti mediante aggiunte controllate di materiale e, a differenza degli usuali processi di lavorazione meccanica, consentono una enorme libertà a livello progettuale. Per questa caratteristica stanno rapidamente rivoluzionando l'approccio per la progettazione e la realizzazione di prodotti e componenti. Rispetto ai primi esempi di sistemi per la prototipazione rapida, oggi le macchine per AM subiscono rapidissimi miglioramenti con una tendenza verso lo sviluppo di sistemi sempre più efficienti per la produzione in serie di prodotti con caratteristiche personalizzate.

Nel caso dei componenti metallici, di specifico interesse della presente attività, l'attenzione del settore sta crescendo in maniera esponenziale [1], in particolare grazie alla possibilità dell'AM di ottenere parti dense cosiddette *near-net-shaped* aventi strutture complesse e realizzate con materiali avanzati [2]. Il vantaggio principale dell'AM rispetto ai metodi convenzionali da fonderia o sottrattivi è la possibilità di ottenere prodotti con funzionalità molto spinte [3,4].

I processi AM sviluppati per la realizzazione di componenti metallici sono generalmente basati sull'utilizzo di una fonte di energia che fonde selettivamente il materiale in forma di letto di polvere. A causa della scarsa efficienza e bassa potenza delle fonti energetiche, le prime macchine AM metalliche erano sistemi di produzione indiretta. Infatti, per ottenere una parte con prestazioni meccaniche relativamente buone era necessario sottoporre le parti metalliche a una serie di post-trattamenti. In quei primi tipi di processi, tra cui il *Selective Laser Sintering* (SLS), la polvere metallica era miscelata con un legante polimerico che aveva la funzione di aggregare le particelle di metallo tra loro. Una sorgente laser era tipicamente utilizzata come fonte di energia per fondere il legante e ottenere la parte stampata cosiddetta verde (*green part*), che conteneva sia il legante sia i materiali metallici. Il legante veniva poi eliminato dalla parte stampata mediante dei post trattamenti termici. La porosità residua, a volte raggiungeva valori fino al 40%, e veniva gestita mediante infiltrazioni di altri materiali quali ad esempio il rame o il bronzo [5,6]. Differentemente il *Direct Metal Laser Sintering* (DMLS) grazie all'impiego di una sorgente laser, a potenza più elevata, consentiva di sinterizzare leghe a basso punto di fusione in modo diretto, evitando l'uso del legante. Le porosità residue in questo caso erano inferiori, dell'ordine del 20% [5]. In seguito, l'utilizzo di fonti energetiche con potenze più elevate (raggi laser, elettroni), ha consentito notevoli sviluppi tecnologici e oggi è possibile ottenere per AM parti metalliche dense (dell'ordine del 99,9%) a partire da una vasta gamma di materiali tra i quali anche leghe con alto punto di fusione e/o elevato contenuto di ossigeno [7]. Nonostante gli innegabili progressi dimostrati, tuttavia, i processi AM basati sul letto di polvere AM presentano ancora alcuni limiti dovuti, in primo luogo alle complicazioni tecnologiche e di sicurezza legate alla gestione dei letti di polveri, ma anche alla presenza nelle parti stampate di cavità chiuse inaccessibili ai necessari trattamenti post processo. Questo costituisce un limite, ad esempio, per la realizzazione di parti alleggerite mediante strutture reticolari cave interne.

Per superare questi limiti, sono stati recentemente sviluppati processi AM basati sull'estrusione e sui processi di saldatura a filo e *Fused Deposition Modeling* (FDM), già ampiamente utilizzati per la produzione a strati di parti polimeriche e composite. I sistemi basati sull'estrusione risultano di più semplice utilizzo rispetto alla gestione del materiale che viene usato in forma composita consolidata e le attrezzature sono generalmente meno costose rispetto a quelle basate su altre tecniche AM. Nel sistema *Electron Beam Additive Manufacturing* (EBAM), utilizzato per la produzione di pezzi metallici su vasta scala, un filo metallico viene estruso mentre viene fuso da un fascio di elettroni [7].

Recentemente le società americane Desktop Metal Inc. e Markforged Inc. hanno lanciato sul mercato più o meno contemporaneamente, due nuove macchine per la stampa 3D di parti metalliche (vedi Appendice, paragrafo 5.2). Le strumentazioni sono basate sulla combinazione di due processi, il processo FDM già utilizzato per la stampa di polimeri [8], e il *Metal Injection Moulding* (MIM), un processo tradizionale per ottenere una parte in metallo complessa a densità elevata [9-10]. Il processo brevettato da Desktop Metal si chiama *Bound Metal Deposition* (BMD), mentre Markforged Inc. ha battezzato il suo processo *Atomic Diffusion Additive Manufacturing* (ADAM), (vedi Appendice, paragrafo 5.2).

Il processo si svolge in tre fasi: la stampa mediante FDM con materiali appositamente sviluppati, costituiti da un legante polimerico (*binder*) altamente caricato di particelle metalliche e/o ceramiche, è seguita da una fase di rimozione del legante in eccesso (lavaggio o *debinding*) e ultimata con una fase di sinterizzazione in forni ad atmosfera controllata. In funzione del setup strumentale utilizzato, il materiale viene caricato in forma di fili o barrette con evidenti vantaggi in termini di gestione (manipolazione, conservazione, intercambiabilità) rispetto ai sistemi che fanno uso diretto di polveri. Tale tecnologia consente nominalmente di sinterizzare l'intera parte stampata in un unico *step*, consentendo alle particelle metalliche di passare in uno stato consolidato di forma voluta, ottenendo un oggetto metallico denso completamente pieno. Questa metodologia apre nuove possibilità per lo sviluppo di materiali per applicazioni specifiche nei più vari ambiti, classicamente in campo automobilistico e aerospaziale e data la varietà di componenti realizzabili, anche in specifici settori specialistici quali ad esempio quelli della fabbricazione creativa, del recupero del patrimonio artistico e biomedicale.

I vantaggi sono essenzialmente dovuti a una gestione del processo di stampa molto semplificata, che non richiede apparecchiature accessorie. Inoltre, mentre i sistemi esistenti per la stampa in metallo richiedono lavorazioni post-processo (elettroerosione, tipicamente), per rimuovere le parti stampate dai supporti, con tale tecnologia (di qui in avanti indicata come ADAM/BDM), è possibile rimuovere manualmente i supporti senza dover ricorrere a lavorazioni con macchine utensili. Un altro vantaggio rispetto ai sistemi che si basano sull'uso di polveri e del laser, consiste nel notevole abbattimento delle problematiche di sicurezza e dei costi associati. Pertanto, anche considerata la velocità con la quale i processi di AM si stanno evolvendo, è ragionevole affermare che in previsione di un imminente, rapido e vasto sviluppo della nuova tecnologia ADAM/BDM si potrà ottenere un risparmio dei costi per la produzione di parti metalliche di un fattore stimabile dell'ordine di 5-10 rispetto al mercato attuale [11].

A fronte di tali potenzialità si contrappone la criticità costituita dalla natura proprietaria dei materiali di apporto necessari all'alimentazione del materiale. Allo stato attuale, infatti, solo un ridotto numero di compositi da processi proprietari è commercializzato, dagli stessi produttori dei sistemi ADAM/BDM. Con la presente attività ci si propone di affrontare quest'aspetto limitante studiando e sviluppando processi non proprietari per preparare anche in autonomia i compositi da utilizzare per la stampa di tipo ADAM/BDM. In particolare, ove possibile, saranno utilizzate materie prime seconde per recuperi di materia e recuperi economici con vantaggi in termini di sostenibilità. A tale scopo, a partire dalle conoscenze di base disponibili per i materiali MIM, saranno sviluppate metodologie di processo per ottenere alcune composizioni metallo/legante con caratteristiche morfologiche nominali idonee alla stampa. Alcuni materiali commerciali saranno acquisiti e utilizzati come materiali di riferimento. Le caratteristiche dei provini sviluppati saranno analizzate e confrontate con quelle dei materiali di riferimento con l'obiettivo di ottenere minimi discostamenti. Lo sviluppo di materiali compositi di apporto alla stampa metallica e ottenuti mediante metodi non proprietari potrà contribuire a favorire la diffusione della tecnologia ADAM/BDM intrinsecamente vantaggiosa in termini energetici rispetto ad altre metodiche di produzione di parti per fusione, specie nel caso di parti uniche o quasi uniche e/o di particolare complessità geometrica. Tale vantaggio potrebbe, in linea di principio, anche estendersi ad altre metodologie di stampa metallica 3D.

Obiettivo della presente annualità consiste nella selezione di materiali metallici e leganti con requisiti chimici e morfologici idonei allo sviluppo di compositi di apporto alla stampa ADAM/BDM mediante processi non proprietari. A tale scopo è stato condotto un lavoro di studio e di rassegna sulle proprietà tipiche dei materiali già utilizzati per altre metodologie di stampa metallica, in particolare per la tecnologia MIM, e sui metodi per la caratterizzazione e la preparazione di compositi metallo/legante per AM. Lo studio è mirato all'individuazione delle caratteristiche, dei vantaggi e delle criticità dei materiali rispetto al loro impiego in forma composita e rispetto alla possibilità di ottenimento degli stessi mediante processi che utilizzano metodologie di *compounding* basate su tecniche di *mixing* e di estrusione.

1 Materiali compositi per la stampa metallica

Il paragrafo 1.1 del presente capitolo descrive sommariamente il principio di funzionamento della tecnologia di stampa a iniezione di metallo MIM, che è alla base dei recenti sviluppi delle nuove metodiche di stampa di tipo ADAM/BDM. Nei successivi paragrafi 1.2 e 1.3 è presentata una rassegna sulle caratteristiche principali di materiali metallici e leganti già utilizzati per la preparazione di compositi di apporto alla stampa metallica. Nel seguito si descrivono alcuni metodi per la caratterizzazione (paragrafo 1.4) e la preparazione (paragrafo 1.5) dei compositi metallo/legante. Nel paragrafo 1.6 sono riportati i risultati dello studio.

1.1 Cenni sulla tecnologia di stampa Metal Injection Moulding

Lo stampaggio a iniezione di polvere (PIM, *Powder Injection Moulding*), che comprende lo stampaggio a iniezione di metallo (MIM, *Metal Injection Moulding*) e lo stampaggio a iniezione di ceramica (CIM, *Ceramic Injection Moulding*), è una delle principali tecnologie di produzione di parti stampate con vendite stimate di oltre 2 miliardi di dollari l'anno e in crescita. La produzione di pezzi stampati a iniezione di metallo rappresenta circa il 90% del mercato totale dei prodotti PIM, che continua a registrare una crescita annuale tra il 10-20% in tutto il mondo. Lo stampaggio a iniezione di polveri è un business globale, con oltre 500 produttori di parti in tutto il mondo, la maggior parte dei quali localizzati in Asia, seguita da Europa e Nord America.

L'idea di plastificare materie prime in polvere con l'aiuto di additivi termoplastici e successivamente utilizzare lo stampaggio ad iniezione per formare componenti complessi è stata inizialmente sviluppata per i componenti ceramici. Lo statunitense Raymond Wiech che per primo già negli anni '70 ha sviluppato questo processo per la lavorazione di polveri metalliche, è considerato l'inventore del processo di stampaggio a iniezione di metalli [12]. Lo schema in Figura 1.1 mostra la sequenza delle fasi di lavorazione.

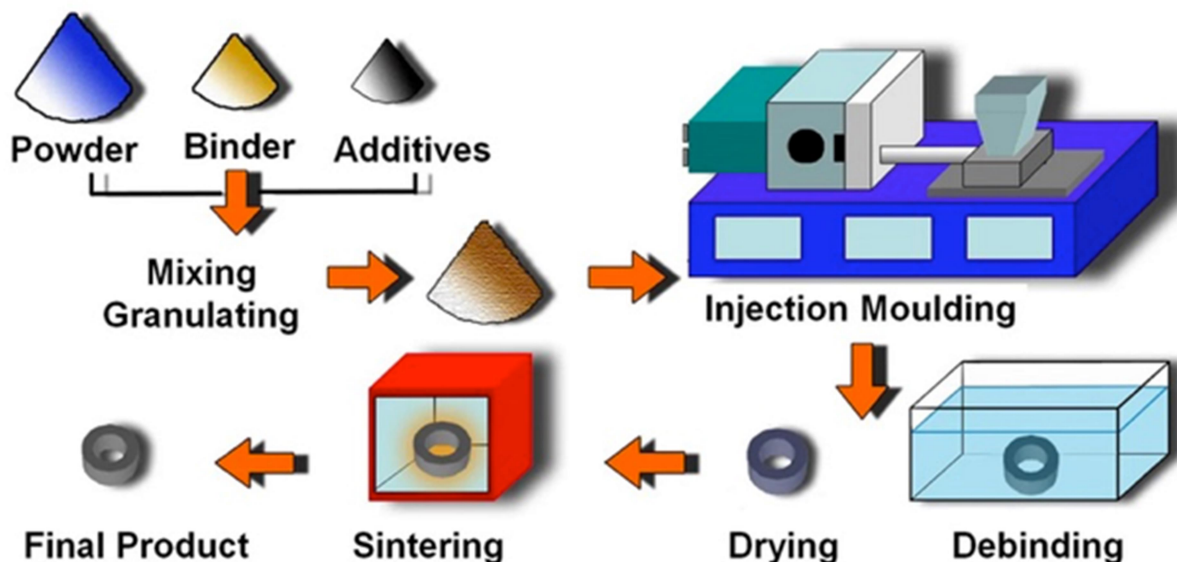


Figura 1.1. Schema del processo di stampaggio a iniezione di metalli. Tratto da "Powder Injection Moulding (PIM) Market - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, and Forecast 2018 – 2026".

Le principali problematiche tecnologiche che sono state affrontate per l'industrializzazione del processo hanno riguardato:

- la produzione di una miscela omogenea legante-polvere con un elevato carico di metallo e una viscosità sufficiente per lo stampaggio a iniezione;

- lo sviluppo di processi di rimozione di leganti economici e che consentissero di mantenere le forme stampate;
- lo sviluppo di processi di sinterizzazione in grado di ottenere parti ad alta densità con elevata precisione dimensionale.

Lo stampaggio a iniezione di metallo offre la possibilità di ottenere parti metalliche a partire da una varietà di materiali, dagli acciai inossidabili al titanio fino alle cosiddette superleghe¹.

Le materie prime principali per lo stampaggio a iniezione di metallo sono polveri metalliche e leganti termoplastici. Il legante è un ausilio agli stadi di lavorazione intermedi e deve essere rimosso dai prodotti dopo lo stampaggio. La miscela di polvere viene lavorata con il legante a una temperatura elevata usando un impastatore o un estrusore. Il prodotto intermedio è la cosiddetta materia prima o *feedstock*. Di solito è prodotta in forma granulata con granuli di diversi millimetri, come si usa comunemente nel settore dello stampaggio a iniezione delle materie plastiche. Le materie prime pronte per essere stampate sono disponibili oggi da numerosi fornitori presenti in tutto il mondo, oppure possono essere fabbricate in autonomia possedendo le competenze e le conoscenze necessarie.

Le parti MIM verdi sono ottenute mediante un processo di stampaggio equivalente a quello utilizzato per la formazione di parti di plastica. Anche la varietà di geometrie delle parti che possono essere prodotte da questo processo è simile alla grande varietà dei componenti stampati in plastica.

Il successivo processo di rimozione del legante serve per ottenere la formazione, all'interno delle parti, di una rete di pori interconnessa senza che questa comporti modifiche della forma delle parti stesse. I tipi di processo per la rimozione del legante sono spiegati più avanti in questo paragrafo. Solitamente, al termine di tale processo, c'è ancora qualche traccia del legante, ma la rete dei pori consente l'evaporazione rapida del legante residuo nella fase iniziale della sinterizzazione. Durante la sinterizzazione, tra le particelle metalliche cominciano a formarsi i colli finché si ottiene l'eliminazione della maggior parte del volume dei pori precedentemente occupato dal legante. Di conseguenza, le parti MIM sinterizzate presentano un sostanziale restringimento, il cosiddetto ritiro, che solitamente è lineare e generalmente compreso tra il 15 e il 20% del volume iniziale. Se necessario, le parti MIM sinterizzate possono essere ulteriormente trattate mediante processi convenzionali di lavorazione dei metalli come trattamenti termici o superficiali. Per alcune applicazioni, tipicamente nei settori automobilistico, medico e aerospaziale, la stampa isostatica a caldo (HIP, Hot Isostatic Pressing) può essere utilizzata quale trattamento finale per rimuovere completamente qualsiasi porosità residua.

1.2 La componente metallica

La tecnologia MIM è stata sviluppata utilizzando ferro carbonilico² e nichel in forma di polvere molto fine. Si tratta di polveri costituite da particelle sferiche con dimensioni inferiori a 10 µm e caratterizzate da una buona scorrevolezza. Inoltre, la polvere di ferro carbonilico ha eccellenti proprietà di sinterizzazione. La piccola dimensione delle particelle fornisce un'alta densità sinterizzata, un'eccellente resistenza e una buona qualità della trama superficiale nella parte finale. La forma uniforme delle particelle sferiche consente di ottenere un'elevata precisione dimensionale. Molte leghe MIM ferrose sono a base di ferro carbonilico e nichel. Le polveri vengono miscelate con polveri elementari o di lega madre (*pre-alloyed*) per ottenere la composizione di lega (*alloy*) desiderata³. Le polveri *pre-alloyed* sono utilizzate principalmente (ma non esclusivamente) per acciai altolegati⁴, leghe a base di nichel e cobalto.

¹ Classe di leghe metalliche progettate ad hoc per avere caratteristiche aumentate di resistenza meccanica, al calore, all'ossidazione, ecc. Sono utilizzate in applicazioni speciali, quali la produzione di componenti chiamati ad assicurare elevate caratteristiche meccaniche a temperature di esercizio notevolmente alte, come s'incontrano per es. in turbine a gas, in veicoli spaziali, in attrezzature nucleari, in particolari impianti chimici, ecc. Ad esempio le superleghe a base nichel sono indurite da una fase secondaria di formula Ni₃Al o Ni₃Ti (presente sotto forma di precipitati coerenti e attraverso soluzione solida di metalli pesanti e refrattari e le superleghe a base di cobalto indurite anch'esse per soluzione solida e attraverso la precipitazione di carburi metallici.

² Il ferro carbonilico – inventato da BASF nel 1925- è un ferro altamente puro (grado S, 97,5%), preparato per decomposizione chimica del pentacarbonile di ferro purificato. Le principali impurezze sono carbonio, ossigeno e azoto. Si presenta come una polvere grigia composta da micro particelle sferiche.

³ Le polveri utilizzate per lo stampaggio di elementi metallici possono essere elementari, pre-legate o parzialmente legate. Le polveri elementari, come ferro e rame, sono facili da comprimere a densità relativamente elevate, producono compatti pressati con resistenza adeguata per la

Le polveri di grado MIM possono essere prodotte mediante differenti tecniche, tra cui principalmente l'atomizzazione a gas, l'atomizzazione a acqua, la decomposizione termica, la riduzione chimica e la macinazione meccanica⁵. In tabella 1.1 sono riportate alcune indicazioni sulle caratteristiche morfologiche e i costi per alcuni tipi di polveri metalliche MIM ottenute con diverse metodiche.

Metodo di produzione	Costo	Metallo o lega	Dimensioni particelle (μm)	Forma particelle
Macinazione	Basso	Acciai, leghe di Nichel, ossidi,...	5-45	Irregolare
Atomizzazione gas	Alto	Acciai inossidabili, super leghe F75 (CoCr), MP35N (NiCoCr), Titanio, additivi ...	5-45	Sferica/quasi-sferica
Atomizzazione acqua	Moderato	Stessi materiali atomizzazione a gas eccetto Titanio e sue leghe	5-45	Semisferica/Irregolare
Decomposizione termica	Moderato	Ferro, Nichel	0.2-20	Sferica
Riduzione chimica	Alto/moderato	Tungsteno, Molibdeno	0.1-10	Sferica

Tabella 1.1. Metodi di produzione di polveri metalliche di grado MIM: caratteristiche morfologiche e costi per alcuni tipi di metalli e leghe.

La maggior parte delle polveri metalliche possono essere prodotte per comminazione del minerale raffinato. Per produrre polveri di qualsiasi grado di finezza da metalli malleabili o friabili (es. titanio o acciaio) esistono differenti metodi di fresatura, frantumazione e macinazione che fanno uso di mulini a sfere, mulini rotanti, planetari, mulini a getto, smerigliatrici vibranti [13]. Tipicamente, i metodi di macinazione producono polveri di forma irregolare su una scala di dimensioni variabili dalle decine di micron, ai micron e fino ai nanometri. In alcune applicazioni (*micro-MIM*) effettivamente si utilizzano particelle sub-micrometriche con le quali è possibile ottenere migliore densità di impaccamento e lavorare con temperature di sinterizzazione più basse [14]. Tuttavia, in questi casi è necessario usare particolare cautela in quanto le polveri fini hanno elevata superficie specifica e quindi sono molto reattive, si ossidano facilmente e possono essere esplosive.

Più comunemente per la produzione delle leghe MIM vengono utilizzate le tecnologie di produzione fisiche di atomizzazione ad acqua e atomizzazione gas [15-16]. Nell'atomizzazione ad acqua la vena metallica fusa viene disintegrata dall'impatto di getti d'acqua a pressione elevata, le particelle che si staccano dalla vena si urtano tra di loro, vengono ripetutamente colpite da altre particelle d'acqua (atomizzazione secondaria), e vengono raccolte sul fondo della camera. Il processo genera particelle di polvere con un'ampia

manipolazione durante la sinterizzazione, ma non producono parti sinterizzate ad altissima resistenza. Le polveri pre-legate sono più dure, meno comprimibili e quindi richiedono carichi di pressione più elevati per produrre compatti ad alta densità. Tuttavia, sono in grado di produrre materiali sinterizzati ad alta resistenza. La pre-lega viene utilizzata anche quando la produzione di un materiale omogeneo da polveri elementari richiede temperature molto elevate e lunghi tempi di sinterizzazione. I migliori esempi sono gli acciai inossidabili, il cui contenuto di cromo e nichel deve essere pre-legato per consentire la produzione economica mediante metallurgia delle polveri. Le polveri parzialmente legate sono un approccio di compromesso. Polveri elementari, ad es. il ferro con il 2% in peso di rame viene miscelato per produrre una miscela omogenea che viene quindi parzialmente sinterizzata per fissare le particelle di rame alle particelle di ferro senza produrre una polvere completamente diffusa ma mantenendo la forma della polvere. In questo modo le compressibilità delle polveri separate nella miscela vengono mantenute e la miscela non si segregherà durante il trasporto e l'uso. Una tecnica simile è quella di "incollare" la piccola percentuale di elemento legante sulla polvere di ferro. Questa tecnica di "incollaggio" viene utilizzata con successo per introdurre il carbonio nelle miscele, una tecnica che impedisce la segregazione e la spolveratura del carbonio, producendo le cosiddette polveri "pulite".

⁴ Gli acciai legati hanno caratteristiche chimico-fisiche migliorate grazie al contenuto di altri elementi aggiuntivi oltre a ferro e carbonio. Per convenzione si suddividono in altolegati e bassolegati quando contengono almeno un elemento in concentrazione maggiore e minore del 5%, rispettivamente.

⁵ Per altri approfondimenti sui metodi di preparazione e produzione di polveri metalliche per AM si faccia riferimento alla linea WP3-LA3.4 "Processi di produzione di polveri metalliche per AM: ricerca e sviluppo".

distribuzione granulometrica e l'elevata velocità di raffreddamento (10^5 °C/s) fa sì che le particelle prodotte siano rugose e di forma irregolare. Per ragioni di economicità ed efficienza questa tecnica è tipicamente impiegata per la produzione di polveri di ferro e rame, è ideale per la produzione di polveri da pressatura in stampo, mentre non è utilizzabile con materiali altamente ossidabili come il titanio. Nei casi in cui è necessario aumentare ulteriormente l'irregolarità delle particelle si utilizzano piccole aggiunte di elementi ossidanti quali rame o magnesio che rallentano il processo di sferoidizzazione grazie alla creazione di un film di ossido superficiale.

L'atomizzazione a gas è utilizzata per produrre materiali molto reattivi quali ad esempio leghe di titanio e, in generale è la tecnica preferita quando sono necessari elevati livelli di purezza. In questo caso, la vena metallica fusa viene disintegrata da getti di gas (aria, azoto, argon) ad alta pressione con produzione di particelle di polvere con ampia distribuzione delle dimensioni. Essendo la velocità di raffreddamento (10^3 °C/s) circa 100 volte inferiore a quella dell'atomizzazione ad acqua, la forma delle particelle risulta sferica o quasi-sferica. In condizioni ossidanti, come ad esempio per l'atomizzazione di alluminio in aria, le particelle risultano irregolari. In figura 1.2 sono mostrati degli esempi di particelle atomizzate ad acqua e gas, rispettivamente.

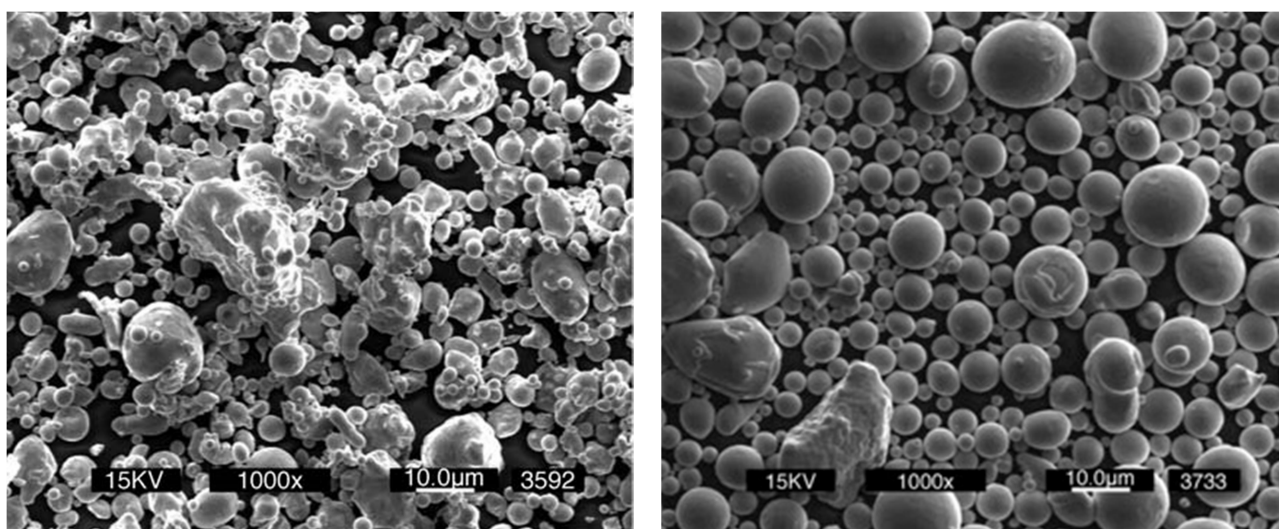


Figura 1.2. Polveri di Ecosint ($Fe_{1,4}Cr_{0,8}Mo_{0,4}Ni$) atomizzato ad acqua (sinistra), e acciaio inox atomizzato a gas (destra). Immagini tratte da [9].

Entrambi i processi di atomizzazione producono particelle con un'ampia distribuzione granulometrica che vengono comunemente separate e classificate mediante setacciatura o separazione ad aria. La setacciatura utilizza piatti setacciatori di varie dimensioni che consentono di dimensionare le particelle, più numericamente grande è la *mesh*, più piccola è la dimensione delle particelle da separare. I separatori ad aria usano una colonna di aria che sale verticalmente per separare il materiale, le particelle più grandi e pesanti oppongono una maggiore resistenza nel flusso d'aria e rimangono negli strati bassi, le particelle più fini vengono sollevate dal flusso negli strati più alti e sono così separate. Al fine di garantire che la distribuzione delle dimensioni delle particelle sia corretta, la polvere viene caratterizzata usando un analizzatore delle dimensioni delle particelle e i lotti di materiali vengono sottoposti ad una serie di controlli di qualità. In genere, più piccola è la dimensione delle particelle, più costosa è la polvere, tuttavia alcuni produttori di polveri hanno perfezionato il loro processo consentendo rese elevate per particelle di piccole dimensioni. Infatti, con la crescente domanda di polveri di metallo fine, i produttori hanno migliorato le loro tecniche di atomizzazione e oggi, si producono molti tipi di polveri di acciaio altamente legato con una dimensione media delle particelle inferiore a $10\ \mu m$. Esistono numerose aziende affermate che forniscono polveri atomizzate per lo stampaggio a iniezione di metalli, inclusi produttori in Europa, Nord America e Asia.

Le caratteristiche ideali per una polvere metallica di grado MIM sono le seguenti:

- dimensione delle particelle D_{90}^6 inferiore a $22\ \mu\text{m}$ per la maggior parte delle leghe
- elevata densità di impaccamento per consentire alto caricamento in polimero
- elevata purezza superficiale per un'interazione uniforme con polimeri e per promuovere la sinterizzazione
- polvere non agglomerata
- particelle di forma sferica anche se, in alcuni casi, si utilizzano polveri di forma irregolare (bassa capacità di carico nei leganti e maggior ritiro)
- sufficiente attrito interparticellare per mantenere la forma durante il *debinding*; il numero di contatti particella-particella per unità di volume diminuisce con l'aumentare della dimensione delle particelle, quindi particelle grandi possono dare fenomeni di distorsione
- particelle non porose per realizzare parti sinterizzate integre e con alta densità
- livelli di esplosività e tossicità minimi

La distribuzione delle dimensioni delle particelle è il primo parametro importante che caratterizza una polvere di grado MIM. In Figura 1.3 è mostrata una tipica curva di distribuzione granulometrica. La curva riportata è caratterizzata da $D_{10} \approx 2\ \mu\text{m}$, $D_{50} \approx 5\ \mu\text{m}$ e $D_{90} \approx 10\ \mu\text{m}$, a indicare che il 10% delle particelle ha dimensioni inferiori a $2\ \mu\text{m}$, il 50% ha dimensioni $< 5\ \mu\text{m}$ e il 90% delle particelle ha dimensioni $< 10\ \mu\text{m}$.

Nella scelta del materiale bisogna considerare che lotti di polveri aventi, ad esempio, lo stesso valore di D_{50} , ma diversi valori di D_{10} e D_{90} , potranno esibire comportamenti anche molto diversi allo stampaggio e durante la sinterizzazione, quindi per ridurre al minimo la variabilità è importante utilizzare lotti con distribuzioni dimensionali coerenti.

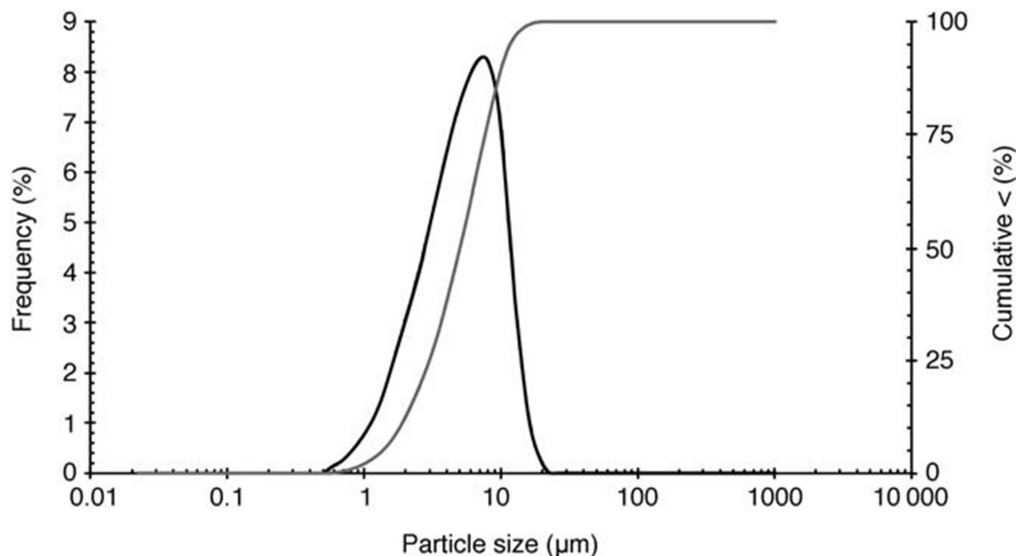


Figura 1.3. Tipica distribuzione delle dimensioni di una polvere MIM [9].

Per favorire il processo di densificazione delle parti durante la *sintering* è preferibile utilizzare particelle di piccole dimensioni e perciò tipicamente vengono utilizzate particelle di dimensioni medie inferiori a $22\ \mu\text{m}$. Tuttavia per ottenere caratteristiche migliori in termini di proprietà meccaniche o anche solo per una migliore finitura superficiale, si possono utilizzare particelle di dimensioni inferiori, con D_{90} pari a $5\ \mu\text{m}$ o $10\ \mu\text{m}$. L'effetto della dimensione delle particelle sulla finitura superficiale è illustrato nella Figura 1.4 per un acciaio inossidabile 17-4PH da *master alloy* (lega madre tal quale) in confronto con la polvere ottenuta tramite atomizzazione a gas. In entrambe i casi, la finitura superficiale è migliore (rugosità inferiore) per le

⁶ In una curva di distribuzione delle dimensioni delle particelle, il valore della distribuzione cumulativa percentuale $D_{90} = 22\ \mu\text{m}$ indica che il 90% delle particelle di quel lotto ha dimensioni inferiori a $22\ \mu\text{m}$.

particelle da 5 μm , con valori leggermente migliori per i materiali gas atomizzati rispetto a quelli da *master alloy*.

Quando è necessario considerare aspetti legati ai costi dei materiali si può valutare l'uso di particelle con dimensioni maggiori ($> 30 \mu\text{m}$) tenendo presente che in questo caso la resistenza della parte verde durante il *debinding* sarà ridotta (poiché le particelle grandi hanno un numero di contatti particella-particella per unità di volume più basso rispetto a particelle più piccole), con possibile distorsione della parte e formazione di difetti.

Per quanto riguarda la forma dei materiali MIM, generalmente si preferiscono le polveri con particelle sferiche che consentono elevate densità d'impaccamento e buone caratteristiche di scorrevolezza. In figura 1.5 è mostrato l'effetto della forma sulla densità d'impaccamento delle particelle, che risulta decisamente maggiore per particelle sferiche. Di conseguenza, con particelle sferiche è possibile ottenere *feedstock* altamente carichi. Per particelle prodotte mediante gas atomizzazione si arriva a carichi massimi pari a 60-67% in volume, mentre nel caso di polveri ottenute per precipitazione o altri trattamenti chimici si lavora in un intervallo pari a 50-60%.

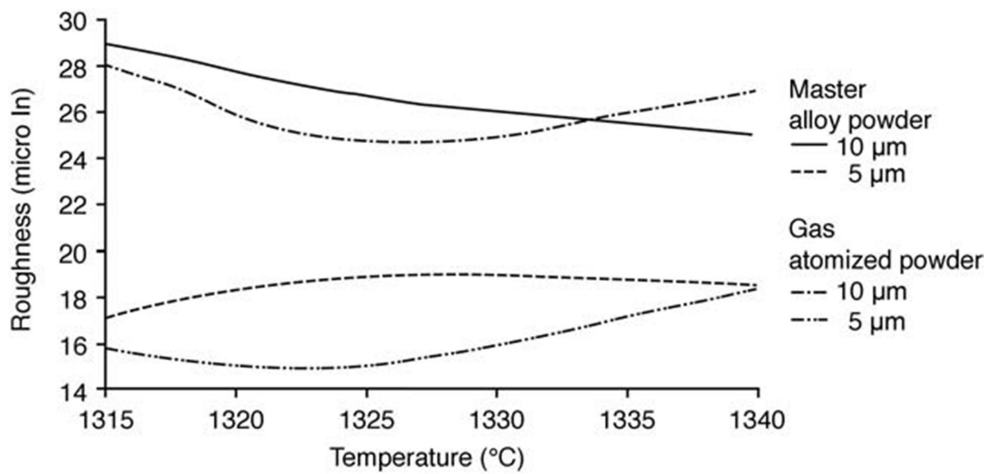


Figura 1.4. Effetto della dimensione delle particelle sulla finitura superficiale per una lega 17-4PHSS da *master alloy* e ottenuta mediante gas atomizzazione [9].

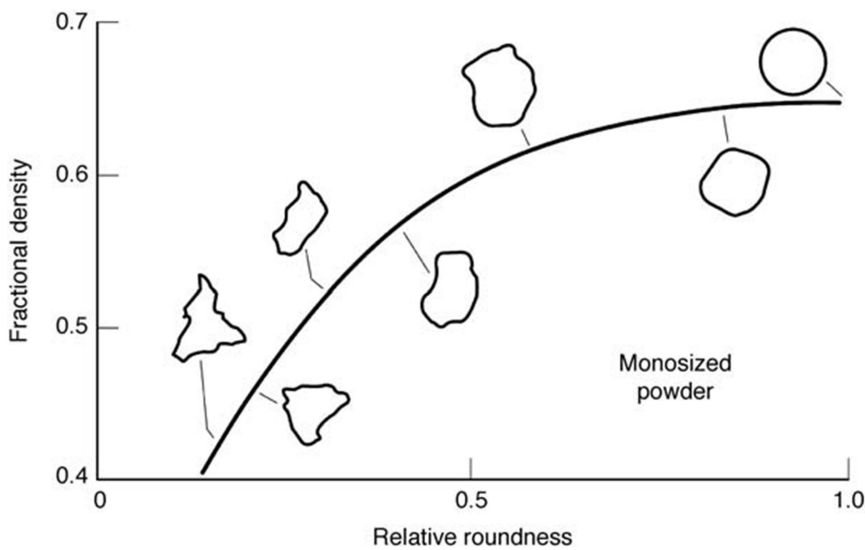


Figura 1.5. Andamento della densità d'impaccamento in funzione della forma delle particelle [9].

Tra i metalli più comunemente utilizzati per la stampa 3D ci sono gli acciai per i quali è disponibile un'ampia mole di dati su proprietà, vantaggi e criticità rispetto all'utilizzo come materiali d'apporto in forma composita. Per tali motivi, in prima analisi, si ritiene di focalizzare il presente lavoro di studio e rassegna sugli acciai.

Come noto, gli acciai inossidabili sono leghe ferrose caratterizzate da un contenuto di cromo di almeno il 12% in peso e sono caratterizzati da una maggior resistenza all'ossidazione e alla corrosione rispetto ai cosiddetti "acciai al carbonio". Sono anche denominati *Stainless Steel* (SS) secondo la nomenclatura anglosassone, dove *stainless* sta per "senza macchia" riferito alla capacità di questi materiali di passivarsi ma non arrugginirsi negli ambienti atmosferici e naturali. Tale proprietà è principalmente dovuta alla presenza del cromo che è in grado di passivarsi (cioè di ossidarsi), con la formazione di uno strato di ossidi che protegge la lega sottostante dall'azione dell'ossigeno e degli agenti chimici esterni. Il fenomeno della passivazione avviene per reazione del metallo con l'ambiente ossidante (aria, acqua, soluzioni varie, ecc.) e lo strato passivante può essere più o meno resistente in funzione della concentrazione di cromo nella lega e in relazione all'eventuale presenza di altri elementi leganti quali il nichel, il molibdeno, il titanio.

Gli acciai inossidabili sono stati sviluppati nei primi anni del 1900 e i primi brevetti risalgono al periodo 1910-1919. Queste leghe sono classificate in varie tipologie in base alla loro composizione o alle proprietà ma tradizionalmente si dividono, secondo la loro microstruttura, in tre grandi famiglie gli acciai ferritici, austenitici e martensitici. Alcune leghe sono sensibili all'indurimento per precipitazione, gli acciai inossidabili martensitici induriti per precipitazione contengono percentuali in peso di cromo che vanno dal 12 al 17%, di nichel dal 4 all'8% e di rame da 0 a 4% con possibili aggiunte di molibdeno, silicio, manganese, titanio e niobio. Tra questi, l'acciaio 17-4 PH è un materiale molto comunemente usato nelle applicazioni MIM grazie alla combinazione delle sue proprietà di robustezza, durezza e resistenza alla corrosione. In conseguenza del suo successo nel MIM, questo materiale ha attirato l'interesse per l'uso nel crescente numero di processi di produzione additiva *MIM-like* tra cui le tecnologie ADAM/BDM di specifico interesse della presente attività. Nel seguito sono descritte le principali caratteristiche di questa lega e le problematiche legate al suo uso per la realizzazione di manufatti.

L'acciaio 17-4PH, che può essere anche identificato con altre nomenclature tra cui UNS S17400, AISI 630, ASTM A564, MIM-17-4PH e AMS 5643, è una lega a base ferro contenente cromo e una serie di altri elementi nelle quantità tipiche riportate in tabella 1.2.

Le specifiche di composizione non includono l'ossigeno e tuttavia, l'ossigeno si ritrova in quantità significative nei prodotti sinterizzati. In una lega metallica in polvere la gran parte della superficie delle particelle è rivestita da uno strato di ossidi con un contenuto di ossigeno variabile in funzione del processo produttivo della polvere. La presenza dello strato di ossidi impedisce la funzione del cromo d'inibizione dei fenomeni corrosivi e perciò a elevati livelli di ossigeno generalmente corrispondono basse proprietà meccaniche e scarsa resistenza alla corrosione [17, 18]. Sebbene il ruolo dell'ossigeno nell'acciaio inossidabile 17-4 PH sinterizzato sia un argomento che richiede ulteriori studi e approfondimenti, l'acciaio 17-4 PH è comunque largamente utilizzato per le sue proprietà di forza, durezza e resistenza alla corrosione. Infatti, pur non essendo il miglior acciaio inossidabile in assoluto, in seguito ai trattamenti di *sintering* la combinazione di proprietà risultante è attrattiva per numerose applicazioni nei settori aerospaziale, medico, dentale, nucleare.

	Cr	Ni	Cu	Si	Mn	Nb+Ta	C
lavorato	15.5	4.5	3.5	0.5	0.4	0.3	0.04
polvere	16.5	4.0	4.0	1 max	1 max	0.3	0.07 max

Tabella 1.2 Acciaio 17-4PH: composizione nominale in peso % per la lega lavorata e in polvere . Adattata da [19].

1.3 La componente legante

A partire dalla fine degli anni '70, quando il potenziale dell'invenzione di base del processo MIM di Raymond Wiech fu riconosciuto dalla comunità di metallurgia delle polveri, fino ai primi anni '90, quando iniziò la vera industrializzazione della tecnologia, lo sviluppo della tecnologia di stampaggio a iniezione di metalli è progredito di pari passo con lo sviluppo di varie composizioni di leganti e delle corrispondenti tecnologie di *debinding*. L'utilizzo dei leganti miscelati con polveri metalliche per la fabbricazione materie prime (*feedstock*), consente di modellare il componente durante la stampa e fornisce resistenza al componente stampato, tenendo insieme le particelle di metallo fino all'inizio della sinterizzazione. In seguito, dopo lo stampaggio e prima della sinterizzazione della parte, i leganti vengono rimossi.

Generalmente, i leganti sono miscele multicomponente di diversi polimeri costituite da un componente primario a cui vengono aggiunti vari additivi come disperdenti, stabilizzanti e plastificanti. Le proprietà dei leganti influenzano la distribuzione delle particelle di metallo, il processo di stampa, le dimensioni e le proprietà finali del componente sinterizzato. I requisiti principali dei leganti sono riassunti nella Tabella 1.3.

Tipo	Caratteristiche desiderabili
Interazione con i metalli	<ul style="list-style-type: none"> • Basso angolo di contatto • Buona adesione con le particelle metalliche • Inerte chimicamente
Proprietà reologiche	<ul style="list-style-type: none"> • Bassa viscosità alla temperatura di stampaggio • Bassa variazione di viscosità durante lo stampaggio • Aumento della viscosità al raffreddamento
Comportamento al <i>debinding</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura di degradazione maggiore delle temperature dei processi di miscelazione/stampa • Temperature di degradazione e proprietà differenti per i diversi componenti della miscela legante • Basso contenuto di carbonio residuo dopo degradazione • Prodotti di combustione non corrosivi e non tossici
Caratteristiche generali	<ul style="list-style-type: none"> • Facilmente disponibile ed economico • Lunga durata • Sicuro e accettabile per l'ambiente • Non degradato a causa del riscaldamento ciclico • Elevata resistenza e rigidità • Basso coefficiente di dilatazione termica • Solubile in solventi comuni

Tabella 1.3. Principali caratteristiche dei sistemi leganti per *feedstock* MIM.

Per ottenere una bagnatura ottimale della superficie delle particelle metalliche e quindi una buona miscelazione legante/metallo, il legante non deve reagire con il metallo (che a sua volta non deve polimerizzare o degradare il legante), e deve avere basso angolo di contatto con le particelle metalliche e buona capacità di adesione.

Affinché lo stampaggio dei componenti non comporti formazione di difetti, la miscela di polveri leganti deve avere proprietà reologiche definite. Tra queste, i valori di viscosità devono stare in un intervallo definito e non devono essere troppo bassi per non avere la separazione di polveri e leganti, né troppo alti per non compromettere i processi di miscelazione e stampaggio. Molto importante è la caratteristica per cui si ha un aumento della viscosità durante il raffreddamento, in modo da favorire il mantenimento della forma durante il raffreddamento.

Durante il *debinding* il legante dovrebbe essere facilmente rimovibile in modo da non favorire la formazione di difetti nel componente stampato. L'assenza di porosità aperte durante le fasi iniziali del *debinding* termico si traduce in formazione di difetti come screpolature, formazione di vesciche, ecc. a

causa della presenza dei prodotti di degradazione derivanti della combustione del polimero che possono rimanere intrappolati. Per evitare queste problematiche, le miscele leganti sono realizzate utilizzando componenti caratterizzati da temperature di degradazione differenti in modo che il processo di *debinding* avvenga in due fasi. Nella prima fase, uno dei componenti viene rimosso con la conseguente creazione di pori aperti nel verde. Durante questa fase i restanti componenti del legante forniranno resistenza alle particelle metalliche e contribuiranno a mantenere la forma del verde. Gli altri componenti vengono successivamente rimossi durante la seconda fase del *debinding*. In aggiunta, il legante dovrebbe degradarsi senza la formazione di residui di carbonio e gli eventuali prodotti di degradazione dovrebbero essere non corrosivi né tossici. Infine, i leganti dovrebbero essere facilmente disponibili, a basso costo, lunga durata, riciclabili. Dovrebbero avere alti valori di conducibilità termica e bassi coefficienti di dilatazione termica per prevenire difetti dovuti a stress termici. È chiaramente molto difficile per un singolo legante soddisfare tutte le suddette caratteristiche e per questo motivo il sistema legante contiene un costituente principale e altri componenti che vengono miscelati come additivi per ottenere le caratteristiche desiderate.

Descriviamo nel seguito i tipi di componenti generalmente utilizzati per la preparazione di miscele leganti da utilizzare per il *feedstock* MIM. I materiali polimerici sono generalmente il risultato della reazione di polimerizzazione di una quantità di molecole base (monomeri) per formare catene più o meno lunghe. I polimeri d'interesse specifico per la preparazione di miscele leganti appartengono alle famiglie dei polimeri classificati come termoplastici e termoindurenti, rispettivamente. In Tabella 1.4 sono riassunte le principali caratteristiche per queste due classi di materiali.

I polimeri termoplastici sono formati da catene lineari o poco ramificate di varia lunghezza costituite dalla ripetizione di unità monomeriche senza presenza di reticolazione. Per questi polimeri è sufficiente aumentare la temperatura per portarli a uno stato viscoso e poterli quindi formare. Alcuni esempi sono il polietilene, il polipropilene, il polistirolo e le cere. I polimeri termoplastici possono essere amorfi o semicristallini. Al di sotto della temperatura di fusione, i polimeri amorfi hanno catene intrecciate, sono elastici, resistenti e mantengono la forma. I polimeri semicristallini sono invece costituiti da zone cristalline (le catene polimeriche sono disposte in maniera ordinata, con la stessa orientazione), intervallate da zone amorfe e pertanto sono meno elastici e resistenti rispetto ai polimeri amorfi, con tendenza a perdere la forma. A causa della loro natura intrinseca i polimeri amorfi e semicristallini esibiscono comportamenti diversi in funzione della temperatura. I polimeri si rammolliscono e diventano viscosi al di sopra della temperatura di transizione vetrosa (T_g , *glass transition temperature*) e sono fragili al di sotto della T_g . Varie proprietà come volume, coefficiente di espansione termica, entalpia subiscono grandi variazioni in prossimità della T_g . La viscosità è direttamente proporzionale al peso molecolare del polimero.

Per l'utilizzo come leganti MIM sono preferiti i polimeri termoplastici a catena corta a causa del loro basso peso molecolare. Le cere sono ampiamente utilizzate anche per il loro basso peso molecolare, la natura termoplastica e la bassa temperatura di fusione. Alcuni esempi di cere sono la paraffina, la cera d'api, e la cera carnauba. Il punto di fusione di tutte e tre le cere è inferiore a 100 °C.

I polimeri termoindurenti sono ottenuti mediante un processo in temperatura che provoca la reticolazione delle unità polimeriche con formazione di una struttura rigida tridimensionale stabile (non reversibile). Durante il riscaldamento i polimeri termoindurenti vaporizzano direttamente senza sciogliersi o rammollirsi. Questa proprietà può essere sfruttata per evitare perdita della forma della parte verde durante il *debinding*. Tuttavia, i polimeri termoindurenti sono raramente utilizzati sia perché difficilmente si riesce a bruciarli completamente durante il *sintering*, con conseguente presenza di residui carboniosi nella parte sinterizzata (cosa questa generalmente indesiderata), sia poiché la formazione di una struttura rigida irreversibile impedisce la possibilità di riciclare gli scarti di lavorazione.

Diversi tipi di additivi sono aggiunti alla miscela legante con funzioni di disperdenti, plastificanti, stabilizzanti e lubrificanti inter-molecolari. I disperdenti hanno la capacità di sostituire le interfacce tra le particelle metalliche e tra le particelle e l'aria con interfacce particella metallica/legante contribuendo così a migliorare la distribuzione della polvere metallica e migliorandone il caricamento omogeneo. Lo stearato di zinco è un disperdente comunemente usato. I plastificanti vengono aggiunti al sistema legante per

migliorarne la scorrevolezza, grazie alla presenza di gruppi atomici ad anello in grado di ridurre l'attrito inter-molecolare tra le molecole di legante. Canfora, dimetil-ftalato e dibutil-ftalato sono alcuni esempi di plastificanti. Gli stabilizzanti sono aggiunti per prevenire l'agglomerazione delle particelle. L'agente stabilizzante si lega alla superficie delle particelle metalliche e ricoprendole interamente, evita la formazione di agglomerati. I lubrificanti inter-molecolari aumentano il flusso del *feedstock*. Avendo un peso molecolare molto più basso rispetto a quello della componente polimerica principale della miscela legante, hanno corrispondentemente anche una viscosità molto più bassa alla temperatura di lavorazione, riducendo così l'attrito tra lo strato adsorbito sulle particelle e le molecole del legante. Alcuni esempi comuni di lubrificanti inter-molecolari sono l'acido stearico e le cere.

	Polimeri termoindurenti	Polimeri termoplastici
Caratteristiche	In opportune condizioni di temperatura e/o in presenza di particolari sostanze si trasformano in materiali rigidi, insolubili e infusibili. Questa trasformazione si verifica in seguito a reazioni di reticolazione che avvengono fra le catene polimeriche con formazione di legami forti covalenti o ionici.	Quando riscaldati presentano forti decrementi di viscosità, conservano la proprietà di scorrere a temperature elevate per un tempo relativamente lungo. Cessata l'azione del calore, per raffreddamento al di sotto del punto di rammollimento, riacquistano lo stato rigido e conservano la forma impartita: la trasformazione è reversibile anche se c'è sempre una certa degradazione che limita il numero di cicli possibili.
Vantaggi	<ul style="list-style-type: none"> • Alta resistenza alle sostanze chimiche • Elevata stabilità termica • Elevata rigidità • Resistenza allo scorrimento e alla deformazione sotto carico • Basso peso • Elevate proprietà d'isolamento termico e elettrico 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevata durezza • Resistenza ai solventi • Rapidi tempi di ottenimento • Elevati volumi di produzione • Possibilità di essere riciclati
Svantaggi	<ul style="list-style-type: none"> • Non possono essere riciclati • Scarsa flessibilità • Relativamente fragili 	<ul style="list-style-type: none"> • Degradazione alla luce • Sotto sforzo possono fratturarsi piuttosto che deformarsi • Costo generalmente elevato
Esempi	<ul style="list-style-type: none"> • Poliesteri • Resine epossidiche • Resine melamminiche • Poliuretani 	<ul style="list-style-type: none"> • Polietilene • Polipropilene • Cere • Polistirolo • Polivinilcloruro • Polietilentereftalato • Politetrafluoroetilene

Tabella 1.4. Caratteristiche principali dei polimeri termoplastici e termoindurenti.

In generale, i leganti sviluppati nel processo MIM originale sono miscele costituite da un polimero a catena più o meno lunga, da una cera sintetica o naturale e da uno o più additivi con funzione lubrificante. Le materie prime basate su questo tipo di legante sono relativamente facili da modellare, la fase di *debinding* richiede un processo di riscaldamento molto accurato di una certa durata (12-24 ore) per creare una rete di porosità interconnessa, attraverso la quale il rimanente legante può facilmente evaporare senza compromettere la forma della parte.

Per i vari tipi di miscele leganti senza catalizzatore sono state sviluppate diverse tecniche di rimozione, tra cui la più efficace è il *debinding* con solvente. Questa può essere applicata quando la composizione legante include un componente che può essere sciolto in un liquido a bassa temperatura in modo tale che una frazione della porosità interconnessa si formi nella parte mentre è immersa nel solvente.

L'acetone o l'eptano sono talvolta usati come solvente, sebbene siano preferite composizioni leganti idrosolubili poiché la manipolazione di solventi acquosi è più facile di quella dei solventi organici. Il solvente utilizzato per il *debinding* viene contaminato con il legante e può essere distillato e riciclato.

Una volta selezionati i tipi di componenti metallo/binder per la preparazione del *feedstock*, vale la pena sottolineare che è necessario assicurarsi che la materia prima abbia una consistenza lotto-lotto assoluta, per evitare difetti nello stampaggio e distorsioni nella sinterizzazione.

In Tabella 1.5 sono riportati alcuni esempi di miscele utilizzate in processi MIM come leganti di diversi tipi di acciai.

Composizione miscela legante (% in peso)	Metallo	Referenza
Amido (41.3) - Glicerolo (23.3) – LDPE (28.5) - Acido citrico (1.9) - Acido stearico (5)	Acciaio inox 316L	[20]
LDPE (45) - Cera paraffinica (55) - Acido stearico (5)		[21]
LDPE (45) - Cera paraffinica (45) - Acido stearico (10)		[22]
Cera paraffinica (30) - Cera carnauba (10) - Cera d'api (10) - EVA (45) - Acido stearico (5)		
Cera paraffinica (30) - Cera carnauba (10) - Cera d'api (10) - PP (45) - Acido stearico (5)		
Cera paraffinica (25) - Cera carnauba (20) - Cera d'api (20) - EVA (25) - PP (5) - Acido stearico (5)		
Cera paraffinica (85) – EVA (15)		
Cera paraffinica (65) – EVA (35)		[23]
Cera paraffinica (70) – PE (25) – Acido stearico (5)		
Cera paraffinica (75) – PE (20) – EVA (5)		
Cera paraffinica (75) – PE (15) – EVA (10)		
Cera paraffinica (64) - Cera paraffinica microcristallina (16) – EVA (15) – HDPE (5)	Acciaio inox 17-4 PH	[24]
Cera paraffinica (63) - Cera paraffinica microcristallina (16) – EVA (15) – HDPE (5) – acido stearico (1)		
Cera paraffinica (59) - Cera paraffinica microcristallina (16) – EVA (15) – HDPE (5) – Acido stearico (5)		
Cera paraffinica (55) - Cera paraffinica microcristallina (16) – EVA (15) – HDPE (5) – Acido stearico (9)		
HDPE (50) – Cera paraffinica (50)	Acciaio HS12-1-5-5	[25]

Legenda: LDPE, polietilene a bassa densità; EVA, etilene vinile acetato; PP, polipropilene; PE, polietilene; HDPE, polietilene ad alta densità.

Tabella 1.5. Composizione di alcuni tipi di miscele leganti utilizzate per la preparazione di *feedstock* MIM a base acciaio. Adattata da [9].

Per completezza di informazione è qui necessario citare l'approccio alternativo che è stato introdotto con il Catamold prodotto dalla BASF. Si tratta di un sistema legante cosiddetto poliacetale a base di polioossimetilene (POM), in grado di garantire una buona modellabilità e un'eccellente ritenzione della forma. Il processo di *debinding* viene eseguito in un ambiente acido gassoso costituito da acido nitrico o ossalico altamente concentrato, a una temperatura di circa 120 °C, che è inferiore alla temperatura di rammollimento del legante. L'acido agisce da catalizzatore nella decomposizione del legante polimerico. I prodotti di reazione vengono bruciati in una fiamma di gas naturale a temperature superiori a 600 °C e il

processo produce parti con porosità interconnesse in tempi dell'ordine di circa 3 ore. Oggi questo processo è utilizzato in particolare nel settore dell'elettronica di consumo, e numerosi produttori di materie prime sono in grado di offrire vari tipi di sistemi catalitici.

1.4 Metodi di caratterizzazione

In questo paragrafo sono elencati e brevemente illustrati i principali metodi utilizzati per la caratterizzazione chimico-fisica, morfologica e strutturale dei materiali per la stampa metallica. In particolare, si focalizza l'attenzione sulla componente metallica le cui proprietà chimico-fisiche sono direttamente correlate alla qualità della parte stampata. Per la descrizione dei metodi di caratterizzazione della componente legante, si rimanda invece all'ampia letteratura di base sulle tecniche di caratterizzazione delle materie plastiche.

La morfologia delle polveri metalliche di grado MIM viene generalmente caratterizzata in termini di densità e distribuzione delle dimensioni delle particelle. La densità è un parametro fondamentale che identifica il materiale, diamo qui brevemente alcune definizioni che saranno utilizzate nel seguito.

La densità apparente è la densità cosiddetta di *bulk* della polvere. Fornisce la massa per volume unitario delle polveri impaccate sfuse. Questo valore costituisce una prima valutazione a basso costo per valutare la coerenza tra lotti diversi dello stesso materiale. Un valore basso può essere indicazione di particelle fini, un valore alto di particelle più grossolane, o della presenza di particelle agglomerate, una variazione della densità apparente può essere associata a variazioni della rugosità superficiale.

La densità picnometrica fornisce la densità teorica della polvere e per i solidi si misura con il picnometro⁷. La densità picnometrica è utilizzata per determinare il rapporto polvere/legante per ottenere il corretto caricamento dei solidi in una miscela e calcolare il ritiro aspettato.

La cosiddetta *tap density* si riferisce al valore di densità raggiunto da un campione di polvere in seguito a compattazione, ottenuta per mezzo di vibrazioni meccaniche. Questa densità è sempre maggiore della densità apparente (misurata dopo aver riempito un contenitore di volume noto, senza aver agevolato la compattazione in alcun modo), la differenza essendo dovuta alla capacità delle particelle di polvere di scorrere le une sulle altre riempiendo tutti gli spazi disponibili, per cui in uno stesso volume sarà contenuta una massa di polvere maggiore.

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

Il rapporto di Hausner HR e il *Compressibility Index* CI in percentuale si trovano a partire dalle seguenti equazioni:

$$HR = V_0/V$$

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

Dove V_0 è il volume relativo alla densità apparente e V il volume relativo alla *tap density*.

La scorrevolezza o *flowability* delle polveri è una conseguenza della combinazione di vari effetti di tipo fisico, chimico e ambientale. Le dimensioni delle particelle, la forma, la composizione della superficie, la distribuzione dimensionale, il contenuto in umidità, le condizioni di compattamento ecc. hanno un impatto

⁷ Il picnometro è uno strumento per la misura della densità reale tramite il principio dello spostamento di gas. Il gas utilizzato per la misura è l'elio, che avendo una dimensione atomica ridotta, consente di occupare tutta la superficie del materiale in esame, anche i pori più piccoli. Il rapporto tra peso a secco del campione e il volume misurato dal picnometro consente di ottenere la densità reale del materiale. L'utilizzo dell'elio come gas di analisi è la scelta migliore per la sua alta conducibilità termica, che in ambiente termicamente regolato consente di ottenere risultati molto precisi in maniera veloce.

sullo scorrimento della polvere. Le prove di scorrevolezza⁸ hanno lo scopo di valutare la facilità con cui le particelle di polvere scorrono le une sulle altre e quindi la fluidità complessiva della polvere, che influenza la velocità di produzione e l'uniformità e la compattezza del prodotto realizzato. Le proprietà di scorrevolezza delle polveri non sono direttamente determinabili e non esiste un metodo universale ma generalmente le polveri MIM si classificano indirettamente come più o meno scorrevoli in base a misure di densità. Nella Tabella 1.6 la scorrevolezza della polvere è riportata in relazione con il rapporto di Hausner e il *Compressibility Index*.

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

Tabella 1.6. Relazione tra scorrevolezza, rapporto di Hausner e il *Compressibility Index*.

La distribuzione delle dimensioni delle particelle (*Particle size distribution*, PSD), come quella mostrata per una tipica polvere MIM nella Figura 1.3 viene in genere misurata utilizzando la spettroscopia di diffusione laser. L'angolo formato del raggio di luce diffusa rispetto al raggio laser incidente è inversamente proporzionale alla dimensione delle particelle: particelle grandi disperdono la luce ad angoli piccoli, particelle piccole disperdono la luce ad angoli grandi. Pertanto, misurando la variazione angolare dell'intensità della luce dispersa mentre un raggio laser passa attraverso un campione di particolato disperso, è possibile calcolare (utilizzando la teoria di Mie per lo *scattering* della luce), la dimensione delle particelle responsabili della creazione del cosiddetto *halo*, l'alone prodotto dalla luce laser diffusa. La dimensione delle particelle è riportata come il diametro di una sfera di volume equivalente.

La metodica permette di ottenere la PSD per dispersioni di polveri in un ampio intervallo di dimensioni, dai nanometri ai millimetri.

Le tecniche di microscopia tra cui la microscopia elettronica a scansione SEM, consentono di ottenere informazioni sulla morfologia delle particelle metalliche. In un apparato SEM il fascio di elettroni generati dalla sorgente (ad esempio un filamento di tungsteno), viene fatto spazzolare (scansione) su una regione del campione da analizzare. Gli elettroni interagiscono con la superficie del campione e dall'interazione vengono generate numerose altre particelle, tra cui i cosiddetti elettroni secondari ed i raggi X. Gli elettroni secondari, derivando dagli strati superficiali più esterni del campione, portano le informazioni morfologiche: vengono raccolti dal rivelatore che li converte in segnali elettrici per poi essere successivamente trasformati in immagini tridimensionali della superficie. Il microscopio solitamente è equipaggiato con una microsonda EDS (rilevatore a dispersione di energia), che consente di conoscere la composizione chimica, ovvero gli elementi presenti nel campione. Ciò avviene grazie alla raccolta dei raggi X che vengono generati in seguito all'interazione tra gli elettroni incidenti ed il campione e che essendo tipici per ogni elemento, consentono di individuare ad esempio, la presenza di ossido sulla superficie delle particelle analizzate.

Ai fini della caratterizzazione morfologica delle particelle, diverse tecniche di analisi delle immagini (o *imaging* morfologico), sono state sviluppate ed esistono alcuni *software* specifici che consentono di ricavare dalle immagini in maniera automatica alcune caratteristiche delle particelle tra cui dimensione,

⁸ Il test si esegue inizialmente usando il flussometro di Hall (norma ASTM B213), un semplice recipiente conico con un foro di 2.54 mm sul fondo che va riempito con la polvere da analizzare avendo cura di tappare il fondo. Eliminando il tappo, se la polvere non dovesse scorrere il test si considera non superato. Quando il test di Hall fallisce si ricorre al flussometro Carney (norma ASTM B964), che presenta un foro di 5,08.

forma, trasparenza e altre proprietà fisiche come la convessità, la rugosità, l'elongazione, etc. Grazie all'analisi e la classificazione rapida di centinaia di migliaia di particelle, l'*imaging* morfologico garantisce, a differenza di un microscopio manuale, un risultato statisticamente rappresentativo e robusto, e permette di confermare e quantificare la presenza di agglomerati o particelle indesiderate all'interno di un campione.

In alcuni casi specifici, informazioni sull'area superficiale specifica BET⁹ e la porosità delle particelle vengono ricavate dalla misura delle isoterme di adsorbimento di azoto a 77K.

La diffrazione di raggi X viene utilizzata per la determinazione qualitativa e semiquantitativa delle fasi cristalline presenti nel materiale esaminando i rispettivi pattern di diffrazione che sono unici e caratteristici di ogni composto. L'identificazione delle fasi viene realizzata facendo riferimento a un database che cataloga gli spettri di diffrazione di migliaia di sostanze [26].

Le analisi termogravimetriche misurano la variazione di peso di un materiale in funzione dell'aumento della temperatura oppure, isotermicamente, in funzione del tempo; le misure vengono effettuate in atmosfera controllata di azoto, elio, aria, altri gas. Con quest'analisi è possibile determinare la presenza di reazioni di decomposizione al variare della temperatura, misurare il contenuto di acqua o solventi residui nel materiale e permette di monitorare le reazioni che avvengono in presenza di aria, ossigeno o altri gas reattivi. Per le polveri MIM è utilizzata principalmente per valutare la presenza di eventuali contaminanti, in particolare per determinare la sensibilità delle polveri all'umidità che può causare la formazione di ossidi indesiderati. Questo tipo d'informazioni è utile anche a definire il modo migliore per stoccare le polveri.

Infine, la caratterizzazione delle proprietà reologiche delle miscele metallo/legante, in particolare della viscosità, è cruciale per la riuscita dei processi di stampa. La reologia (dal greco "ῥέω" scorrere e "λογία" studio) è la scienza che studia lo scorrimento e la deformazione dei fluidi sotto l'azione di forze deformanti. Definisce la relazione fra lo sforzo interno del materiale e la sua deformazione, tenendo conto del modo di applicazione delle forze, dello stato della materia e dei procedimenti meccanici, fisici e chimici che questa ha subito. In generale, lo studio della reologia dei materiali permette di prevedere il loro comportamento in determinate condizioni di utilizzo, e di poter selezionare e modulare le loro caratteristiche.

Per quanto riguarda i polimeri, la reologia risulta essere complessa, le proprietà reologiche si discostano notevolmente dal comportamento ideale e dipendono da numerose variabili, come la velocità di taglio¹⁰ (*shear rate*), il peso molecolare, la struttura della catena, il tipo e la concentrazione degli additivi, la temperatura, la pressione e il tempo. D'altra parte, la reologia delle polveri riveste anch'essa grande importanza nei processi di *mixing* e durante le prime fasi di un'estrusione o di un processo a iniezione.

Esistono diversi tipi di strumenti che possono essere utilizzati per misurare le caratteristiche reologiche del *feedstock* metallo/legante sia su banco sia on-line nel processo.

In un viscosimetro capillare, il *feedstock* allo stato fluido-viscoso viene spinto ad una determinata temperatura attraverso un capillare, generalmente cilindrico e di dimensione e lunghezza variabili. La velocità di scorrimento, la forza di spinta e, facoltativamente, la pressione all'ingresso del capillare vengono misurate in continuo; il risultato sono curve reologiche in cui generalmente viene rappresentata la viscosità in funzione del gradiente della velocità di taglio.

In un viscosimetro rotazionale viene misurato lo sforzo di torsione, cioè la coppia richiesta per la miscelazione del *feedstock* in funzione del tempo e vengono ricavate le curve di viscosità in funzione dello *shear rate*.

Generalmente, il reometro capillare è preferito e più ampiamente usato poiché le condizioni (velocità di taglio, viscosità) approssimano molto bene le condizioni operative del processo di stampa, in particolare, il

⁹ L'equazione BET (dal nome degli autori Brunauer-Elmet-Teller) consente di ricavare l'area superficiale specifica (misurata in m²/g) del materiale dalle isoterme di adsorbimento di gas misurate per lo stesso materiale preliminarmente sottoposto a trattamento termico in vuoto per allontanare contaminanti.

¹⁰ La velocità di taglio è la velocità relativa con la quale un macchinario affronta il materiale da trattare (tagliare, asportare, miscelare...), cioè la velocità del moto di taglio. Si esprime in metri al minuto.

flusso della materia prima attraverso il reometro capillare è simile a quello con il quale viene riempito lo stampo durante il processo MIM.

La viscosità può anche essere misurata su macchine pilota (ad esempio su estrusori pilota), che simulano il processo o addirittura on-line su macchine di processo. Tuttavia, pur essendo questo tipo di misura il più vicino a quello che succede nel processo reale, in funzione delle complicazioni sperimentali, le misure a volte non sono effettuabili o non hanno la stessa precisione e accuratezza di misure fatte con un viscosimetro da banco di tipo capillare.

1.5 Metodi di preparazione

Per la preparazione dei materiali compositi esistono diverse tecnologie cosiddette di *compounding* che consentono di miscelare e mescolare polveri e componenti leganti.

La tecnica del *compounding* consiste nell'applicare contemporaneamente sul materiale calore e forze di taglio. A tale scopo si può utilizzare un macchinario impastatore riscaldato e dotato di lame di forma sigma o Z, del tipo mostrato in figura 1.6. Gli impastatori possono essere dotati anche di una vite di scarico che consente l'estrusione della materia prima e il suo taglio in *pellet* di forma più o meno regolare.

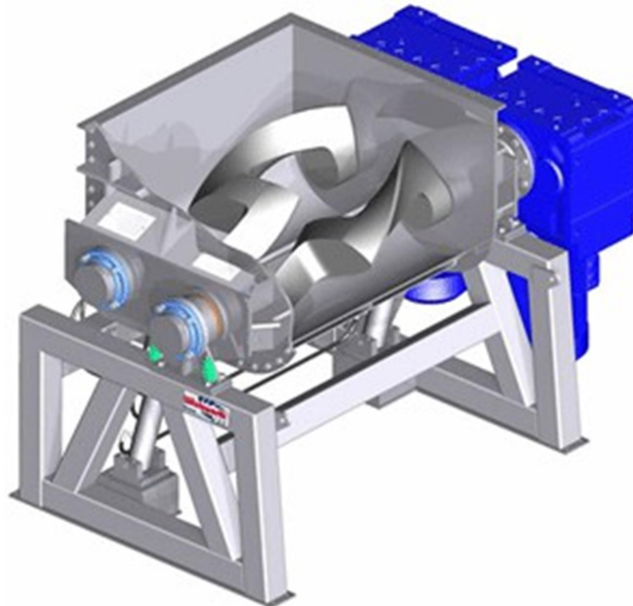


Figura 1.6. Un tipico miscelatore a lama z per la produzione di materie prime per stampaggio ad iniezione di metalli. Immagine tratta da Winkworth Mixers, UK.

Tale tecnica è un processo di tipo batch che funziona in modalità discontinua per la produzione di lotti definiti di materiale. Sono disponibili impastatrici di varie dimensioni, anche molto piccole per lotti di dimensioni inferiori a 1 kg. La possibilità di ridurre il processo alle esigenze di laboratorio ha costituito un vantaggio nella fase di sviluppo della tecnologia MIM e potrebbe essere vantaggioso anche nell'attuale fase di sviluppo di nuovi compositi metallo/binder specifici per la stampa metallica 3D. Tuttavia, va considerato che gli impastatori possono avere angoli morti in cui viene esercitato un taglio minimo o nullo, per cui per scalare i processi per la produzione di maggiori quantità di materia prima, sarà comunque necessario passare ad altri metodi con maggiore efficienza.

Tra questi, ad esempio l'estrusione è un metodo di mescolazione molto efficiente e con un alto rendimento. I sistemi più adeguati alla miscelazione di componenti diversi sono gli estrusori bivate con varie possibili geometrie delle viti. La materia prima viene tranciata e trasportata in avanti da due viti poste in un cilindro riscaldato. Il materiale attraversa tutto il cilindro e all'uscita viene estruso attraverso un ugello,

raffreddato e ridotto in *pellet*. Il processo è continuo e consente la produzione di grandi quantità in un'unica fase di produzione. In figura 1.7 è mostrato un estrusore bivate da banco in grado di processare lotti di materiale da 0.3-5 kg/ora.



Figura 1.7. Estrusore bivate da banco Collin ZK 25T, Dr. Collin GmbH, installato presso il laboratorio ENEA MATPRO del centro ricerche Casaccia. L'estrusore è stato già utilizzato per preparare un composito metallo/polimero ad alto carico di metallo (progetto europeo HP-ACS). Negli inserti sono mostrate la fase di carico della miscela metallo/polimero e il materiale finale estruso e ridotto in pellet per mezzo di una taglierina automatica posizionata a valle dell'estrusore.

In alcuni casi, come quello relativo alla precedente figura 1.7, per la preparazione di un composito metallo/polimero ad alto carico di metallo, per evitare fenomeni di segregazione delle componenti a diversa densità e migliorare l'omogeneità del composito, può risultare conveniente pretrattare la miscela preventivamente al processo di estrusione. Tale approccio è stato sviluppato nei laboratori ENEA e consiste nel preparare la miscela metallo/legante più eventuali additivi, nella composizione fissata e trattarla utilizzando un mulino a biglie. I mulini a biglie sono sistemi tipicamente utilizzati per la metallurgia delle polveri convenzionali e consentono di miscelare e omogeneizzare materiali con caratteristiche anche molto diverse. La tecnica è generalmente efficace, rapida e relativamente a basso costo, con basse perdite. La gamma di attrezzature si divide, approssimativamente, in due categorie: piccoli dispositivi da laboratorio in grado di trattare quantità dell'ordine di qualche grammo e fino alle centinaia di grammi e macchinari più grandi in grado di macinare quantità dell'ordine del chilogrammo, delle decine e centinaia di kg. In figura 1.8 è mostrato un mulino a biglie tipicamente utilizzato per il *compounding* di miscele in scala laboratorio. L'apparato, disponibile nel laboratorio ENEA MATPRO del centro ricerche Casaccia, è un sistema di *ball milling* con asse di rotazione orizzontale dotato di pale che agiscono sulle sfere (generalmente in acciaio inossidabile) all'interno di un contenitore cilindrico anch'esso in acciaio inossidabile, che può essere

flussato con gas per trattamenti in atmosfera inerte. Sulla base di un precedente lavoro di caratterizzazione del mulino [27], è possibile scegliere i parametri di trattamento ad hoc per il caso specifico, utilizzando i dati caratteristici del sistema che correlano l'energia cinetica E_b delle biglie con il fattore di riempimento N_v (volume biglie/volume giara) e con la velocità di rotazione delle pale del mulino.

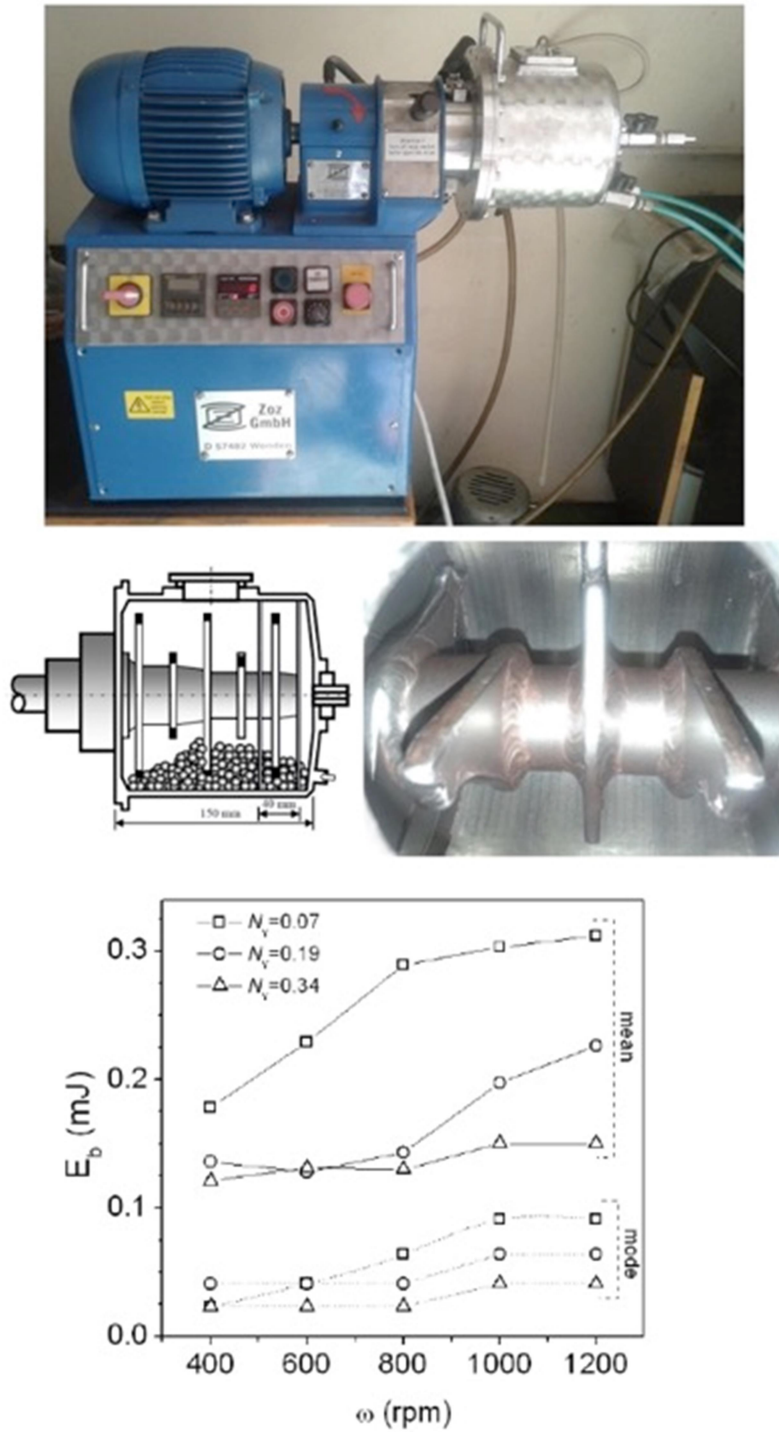


Figura 1.8. Apparato ball milling ZOX Simoloyer CM01 (alto); schema e immagine interna (centro); curve rappresentative dell'energia trasferita dalle sfere in funzione della velocità di rotazione delle pale e del coefficiente di riempimento (basso), [27].

Una tecnologia di *compounding* relativamente nuova è l'estrusione a rulli di taglio o *shear roller*. In figura 1.9 è mostrato un estrusore a rullo di taglio in cui due rulli paralleli riscaldati con scanalature elicoidali ruotano mentre la miscela di polvere/legante viene alimentata su uno dei due rulli. La fessura tra i rulli può essere regolata, di solito tra 5 e 7 mm, in modo che l'intera massa venga forzata nelle scanalature. Il rullo di trascinamento viene ruotato un po' più velocemente del rullo che trasporta la materia prima per aumentare l'intensità di taglio. A causa della geometria della scanalatura, la massa viene trasportata verso l'uscita dove viene estrusa e ridotta in *pellet* da una lama rotante.

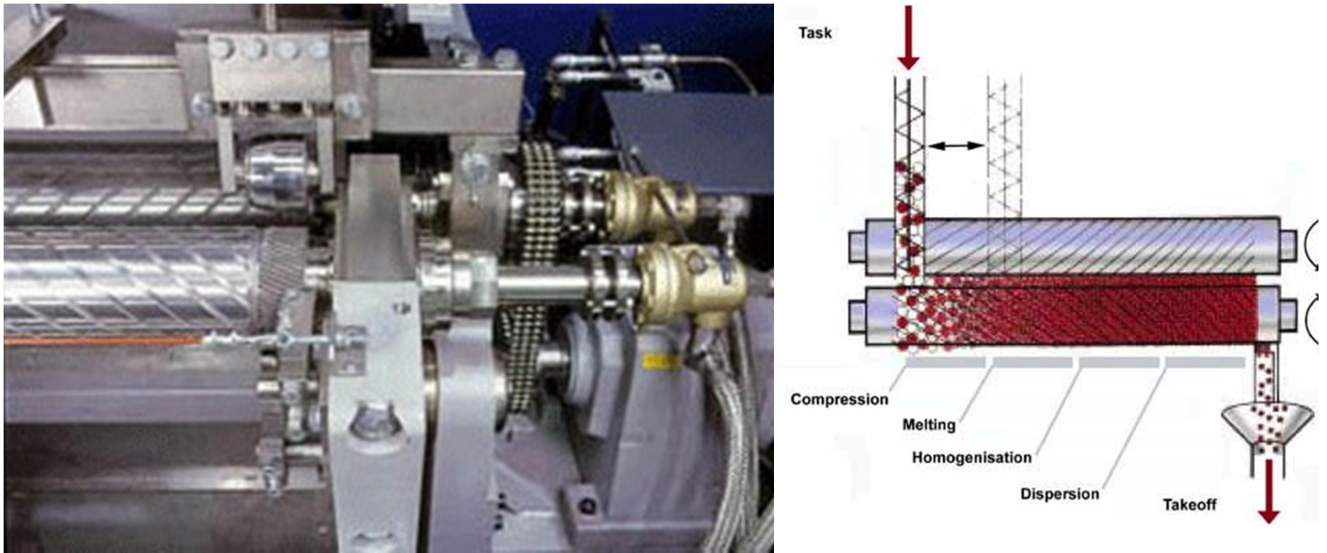


Figura 1.9. Esempio di sistema estrusore a rulli di taglio utilizzato nella produzione di grandi volumi di materie prime per lo stampaggio ad iniezione di metalli. Immagine tratta da Bellaform GmbH, Germania.

Nella preparazione della miscela metallo/legante gli obiettivi principali sono miscelare uniformemente tutti i componenti del sistema legante (polimero, agenti bagnanti, materiali attivi in superficie), ottenere un rivestimento (*coating*) uniforme di legante sulla superficie delle particelle metalliche evitando la formazione di agglomerati di polvere e la segregazione di frazioni sia della componente metallica sia del legante. Vari fattori influenzano il comportamento del *feedstock* durante la miscelazione, tra cui la dimensione, la forma e la distribuzione delle dimensioni delle particelle e le proprietà del legante. Durante la miscelazione sono i cluster più grandi di particelle a essere inizialmente ridotti di dimensione e man mano che la miscelazione continua, al diminuire delle dimensioni dei cluster, il legante si disperde nelle cavità inter-particellari. L'omogeneità M della miscela può essere stimata in base alla relazione:

$$M = M_0 + \exp(kt + K)$$

dove M_0 è l'omogeneità iniziale della miscela, t è il tempo di miscelazione e k , K sono costanti che dipendono dalle caratteristiche della polvere metallica e del legante, dal grado di agglomerazione e dalle condizioni superficiali della polvere metallica.

Generalmente, la prima fase del processo di *compounding* prevede il mescolamento e il riscaldamento del componente legante avente il più alto punto di fusione. Quindi si procede aggiungendo le polveri metalliche e, in tempi successivi, gli altri componenti della miscela in funzione (al diminuire) dei rispettivi punti di fusione. Quest'approccio consente di ottenere un rivestimento uniforme del legante sulle particelle metalliche. Per ridurre la presenza d'aria, che può provocare la formazione di difetti durante lo stampaggio, si può effettuare lo *step* di miscelazione finale in vuoto e infine scaricare il *feedstock* ottenuto dal macchinario di miscelazione o estrusione.

La temperatura del processo di miscelazione va accuratamente scelta in modo da massimizzare l'omogeneizzazione dei componenti, rimanendo al di sotto di valori che possano provocare degradazione

del legante, ma operando a temperature sufficientemente elevate da non provocare eccessivo abbassamento della viscosità e separazione della polvere metallica dal binder.

Infatti, le principali cause di disomogeneità del *feedstock* sono dovute a due fenomeni principali, la separazione del legante dalla superficie delle particelle metalliche e la segregazione delle particelle metalliche nel legante. Nel caso in cui la componente metallica abbia una distribuzione delle dimensioni ampia, le particelle più piccole tenderanno a occupare gli spazi interstiziali tra le particelle più grandi e come conseguenza si avrà un certo grado di segregazione della polvere metallica. Per ridurre il fenomeno sono preferite particelle di piccole dimensioni con distribuzioni delle dimensioni strette e forme irregolari (che producono maggiore attrito interparticellare). Inoltre leganti con alta viscosità contribuiscono a ridurre la segregazione. E tuttavia particelle più piccole e irregolari mostrano maggiore tendenza all'agglomerazione e richiedono tempi di miscelazione più lunghi per ottenere materie prime omogenee. In aggiunta, l'agglomerazione provoca un effetto negativo sulla possibilità di ottenere *feedstock* ad alto caricamento di metallo (dell'ordine del 60% in peso) e per questo motivo la miscela legante è additivata di agenti tensioattivi che limitano l'agglomerazione.

Per valutare quantitativamente le condizioni in cui la miscela può essere ritenuta omogenea, si consideri che in un sistema di *compounding* la forza applicata al sistema di miscelazione (lame o viti) produce una coppia torcente che varia in funzione del tempo di miscelazione. All'inizio del processo il valore della coppia torcente è dovuto al mescolamento del solo legante che viene mescolato a una certa temperatura. L'aggiunta delle particelle metalliche (che possiedono elevata conducibilità termica), provoca una diminuzione della temperatura del *feedstock* e, corrispondentemente, un brusco aumento della coppia torcente fino a un certo valore massimo. In seguito, all'aumentare del tempo di miscelazione, la temperatura del batch di materiale si stabilizza, i cluster metallici vengono ridotti e l'omogeneità della miscela aumenta in funzione dell'aumento della quantità di legante che fonde. Di conseguenza, la coppia richiesta per la miscelazione diminuisce fino a raggiungere un valore costante quando il *rate* di miscelazione uguaglia il *rate* di smiscelazione. Pertanto, una miscela potrà essere considerata omogenea quando mostrerà una coppia costante con il tempo di miscelazione.

Un altro parametro che influenza l'omogeneità del *feedstock* è la velocità di taglio o *shear rate*. Come detto in precedenza, esistono diversi tipi di miscelatori con moto planetario, con lama a Z, estrusori mono-vite, bi-vite, ecc. ciascuno caratterizzato da diverse velocità di taglio. Tra questi l'estrusore bi-vite è tra i sistemi più efficaci in quanto combina elevata velocità di taglio e breve tempo di sosta ad alta temperatura.

Per ottimizzare il processo di stampa, il materiale composito metallo/legante deve avere un alto contenuto metallico senza detrimento delle proprietà reologiche del *feedstock*. Infatti, le caratteristiche reologiche, in particolare la viscosità della materia prima (che aumenta con l'aggiunta di particelle metalliche), giocano un ruolo critico durante il processo di stampa metallica.

In generale, le formulazioni con alto contenuto di solidi presentano i seguenti vantaggi:

- ridotta crescita del grano
- migliore integrità strutturale
- riduzione dei tempi di *debinding*
- ridotta probabilità di distorsione durante il *debinding*
- migliore resistenza alla manipolazione dopo il *debinding*
- riduzione di temperatura e tempo di *sintering*
- minore ritiro dopo sinterizzazione
- migliore controllo dimensionale della parte sinterizzata
- tolleranze più strette

In particolare, riducendo la percentuale di legante è possibile ottenere vantaggi in termini di riduzione del tempo di *debinding* e miglior controllo dimensionale della parte. Infatti, con una minor quantità di legante, l'impaccamento delle particelle di metallo sarà più stretto il che comporterà una ridotta possibilità di movimento delle particelle durante il *debinding*. Di conseguenza si avrà un minor ritiro durante la sinterizzazione e le dimensioni finali della parte avranno tolleranze più strette.

Il livello massimo di carica metallica che può essere utilizzato senza che il materiale perda le proprietà di flusso è determinato dalle caratteristiche fisico-chimiche del sistema particolato-legante.

Generalmente per il *feedstock* MIM, il carico metallico massimo è intorno al 60% per polveri ottenute via atomizzazione a gas e un po' inferiore fino a circa il 55% nel caso di polveri derivanti da processi di atomizzazione a acqua. E livelli analoghi sono previsti per sistemi di Additive Manufacturing a estrusione. Per le polveri atomizzate a acqua, livelli di caricamento più bassi implicano la necessità di una maggiore densificazione via *sintering* [28, 29, 30].

1.6 Risultati. Selezione materiali e definizione dei requisiti

Come descritto nei precedenti paragrafi, lo sviluppo di compositi specificatamente disegnati come materiali di apporto per la stampa metallica, è andato di pari passo con i progressi tecnologici che hanno determinato la veloce evoluzione dei metodi per realizzare parti metalliche stampate con caratteristiche ottimizzate. L'interesse verso queste metodiche alternative ai metodi convenzionali di metallurgia delle polveri quali, ad esempio, la realizzazione di componenti per fusione o *press-and-sinter*, ha costituito a sua volta un forte impulso per lo sviluppo di metodi per la produzione delle materie prime metalliche che, sempre più, hanno caratteristiche tagliate su misura in funzione della specifica applicazione. Nel caso di specifico interesse della presente attività, le nuove tecnologie di stampa metallica di tipo ADAM e BDM utilizzano materiali compositi metallo/legante ad alto carico metallico e ottenuti mediante processi tipicamente utilizzati per la produzione del *feedstock* di grado MIM.

Ai fini della selezione dei materiali da utilizzare nella successiva annualità per sviluppare compositi di questo tipo mediante processi non proprietari, si considerano i criteri di scelta qui di seguito definiti e illustrati.

- **Componente metallica.** Almeno in via preliminare, si utilizzerà il tipo di metallo più comunemente usato nelle applicazioni di stampa e cioè l'acciaio. Questa scelta è dettata dal fatto che esistono molti differenti tipi di acciaio a diversa composizione già noti da letteratura come idonei alla stampa e che, per i vari tipi, è disponibile un'ampia scelta di combinazioni delle proprietà chimiche e morfologiche. Tra i vari tipi di acciaio idonei alla stampa, sarà testato, in prima istanza, l'acciaio inossidabile 17-4 PH che è uno dei materiali più largamente utilizzati per la stampa MIM grazie a una combinazione di caratteristiche positive in termini di resistenza, durezza e resistenza alla corrosione (vedi paragrafo 2.1.2). Inoltre, per questo tipo di acciaio è disponibile un materiale commerciale per stampa di tipo ADAM da utilizzare come riferimento.
- **Proprietà composizionali.** La scelta delle proprietà chimiche dell'acciaio è riferita essenzialmente alla composizione del metallo. Allo scopo saranno scelte composizioni caratterizzate da un'elevata omogeneità composizionale ed elevato livello di purezza, in particolare rispetto al contenuto di ossigeno e carbonio che possono comportare problematiche durante il consolidamento in forma dei materiali. La lega 17-4 PH è disponibile in varie forme, la polvere pre-legata è costituita da particelle che hanno la stessa composizione chimica e danno i migliori risultati dal punto di vista delle prestazioni della parte, mentre la polvere mista è costituita da particelle di diversa composizione (ferro, cromo, nichel,...), e costituisce un compromesso tra le polveri pre-legate e quelle da *master alloy* (lega madre) che sono le meno costose. Quindi, per minimizzare problematiche dovute a disomogeneità composizionali, saranno preferite composizioni pre-legate.
- **Processi di ottenimento.** Le polveri metalliche pre-legate possono essere ottenute mediante procedimenti di atomizzazione a gas (GA) o acqua (WA). Le polveri da atomizzazione a acqua sono caratterizzate da forma irregolare con densità di impaccamento minori e di conseguenza i compositi ottenibili con esse possono essere caricati fino a un valore massimo intorno al 50-55% in peso di metallo. Inoltre hanno un maggior contenuto di ossigeno a causa dell'esposizione del metallo fuso all'acqua ad alta pressione. Le polveri ottenute per atomizzazione a gas hanno minor contenuto di ossigeno e forma sferica. A meno della presenza di piccole particelle satellitari sulla superficie, pure possibili per alcuni *batch* con caratteristiche meno raffinate, queste polveri hanno alte densità di impaccamento e permettono livelli di caricamento dei compositi fino al 60%.
- **Morfologia.** Per quanto riguarda i requisiti morfologici, come prima scelta per la preparazione dei compositi saranno preferite polveri metalliche preparate mediante atomizzazione a gas. Inoltre, allo scopo di comparare i risultati ottenibili, sarà individuato, se possibile, un tipo di polvere pre-legata che a parità di composizione nominale sia disponibile in entrambe le forme, cioè ottenuta attraverso i due metodi di atomizzazione a gas e a acqua, rispettivamente. Per quanto riguarda i requisiti morfologici, inoltre, saranno scelte polveri costituite da particelle di dimensioni medie inferiori a 22 μm che, come descritto in precedenza, costituisce un valore soglia al di sotto del quale è favorito il processo di densificazione delle parti stampate. In particolare, per ridurre l'insorgenza

di eventuali problematiche legate a effetti negativi (disomogeneità, rugosità...) della finitura superficiale, si ritiene opportuno prescindere -in prima approssimazione e nei limiti del budget- da considerazioni legate al costo dei materiali (che generalmente cresce al diminuire delle dimensioni medie). Per tali ragioni saranno scelte preferibilmente polveri metalliche con dimensioni medie D50 intorno a 5-15 μm e distribuzioni delle dimensioni quanto più strette disponibili.

- **Riciclabilità.** Lotti di materiali metallici recuperati da altri processi, trattati e forniti da altre unità di ricerca ENEA coinvolte in altre linee di attività del presente WP3, potranno essere considerati per lo sviluppo di materiali compositi da materie prime seconde. I materiali eventualmente forniti allo scopo dovranno essere corredati delle relative prove di caratterizzazione chimico-fisica e morfologica con proprietà quanto più approssimabili a quelle dei materiali definiti dal presente studio o comunque con discostamenti minimi ammissibili da queste, entro il 5-10%.
- **Polimeri base.** Per quanto riguarda la scelta della miscela legante che sarà utilizzata per la preparazione dei compositi, si esclude l'utilizzo di polimeri termoindurenti che in processi di mixing ed estrusione, a causa di incrementi locali della temperatura, sarebbero soggetti al fenomeno della reticolazione con formazione di strutture rigide stabili. Questo potrebbe introdurre problematiche indesiderate (e difficilmente gestibili almeno nella prima fase di messa a punto del protocollo sperimentale), di disomogeneità della miscela metallo/legante. Si considera piuttosto l'utilizzo di materiali termoplastici di differente tipo. In particolare, sarà utilizzato il polipropilene che è uno dei costituenti dei campioni commerciali scelti come materiali di riferimento (vedi appendice 6). Tale scelta sarà utile per valutare anche quantitativamente i risultati ottenuti per i compositi in via di sviluppo le cui proprietà saranno confrontate con quelle dei campioni di riferimento con composizione simile. In aggiunta e per confronto con quanto ottenibile utilizzando il polipropilene, sarà utilizzato anche il polietilene che è già riportato in letteratura come componente legante tipicamente usato per la preparazione di *feedstock* di grado MIM a base di acciaio.
- **Componenti adiuvanti e fluidificanti.** In combinazione con i polimeri scelti, la miscela legante sarà preparata utilizzando cere paraffiniche con punto di fusione dell'ordine di 50-60°C, inferiore a quello di polipropilene ($T_f \approx 160^\circ\text{C}$) e del polietilene ($T_f \approx 115-130^\circ\text{C}$). Lo stearato di zinco e l'acido stearico saranno utilizzati nella preparazione delle miscele leganti come additivi lubrificanti e distaccanti.

La tabella 1.7 riassume i risultati della selezione di materiali e requisiti per lo sviluppo di compositi da processi non proprietari da utilizzare come apporto per stampa metallica di tipo ADAM/BDM. Al tipo di materiale e ai requisiti chimici e morfologici sono associati i criteri di scelta utilizzati per la selezione.

Criterio di scelta		
Tipo di Metallo*	Acciaio inossidabile	- Metallo più usato nelle applicazioni di stampa - Ampia scelta combinazioni proprietà chimiche/morfologiche
	Acciaio 17-4 PH	- Tipo di acciaio più utilizzato nel MIM - Disponibilità di materiale commerciale per stampa ADAM
Requisiti chimici	Polvere metallica pre-legata	- Limitare problematiche di disomogeneità composizionale
	Elevata purezza Ossigeno 0.1-0.5% Carbonio 0.03-0.07%	- Limitare problematiche nel consolidamento compositi
Requisiti morfologici	Polveri GA/WA	- Polveri GA sono preferite per forma sferica, alta densità impaccamento, alto carico nei compositi, basso contenuto ossigeno - Polveri WA saranno acquisite per confronto con GA se disponibili a parità di composizione nominale
	D50: 5-15 µm	- Prescindendo da criteri costo (inversamente proporzionali alle dimensioni delle particelle), nei limiti del budget, si preferiscono distribuzioni di dimensioni tra le più piccole disponibili in commercio per limitare disomogeneità ed effetti negativi della superficie
Componenti miscela legante	Polimeri termoplastici	- Preferiti rispetto a polimeri termoindurenti per limitare possibili disomogeneità della miscela metallo/legante dovute a formazione di strutture reticolate
	Polipropilene	- Disponibilità di materiale commerciale per stampa ADAM con legante a base PP
	Polietilene	- Tipicamente usato per la preparazione di <i>feedstock</i> di grado MIM a base di acciaio - da confrontare in alternativa al polipropilene
	Cere paraffiniche	- Tipicamente utilizzate nelle miscele leganti per il punto di fusione inferiore rispetto a quello della componente a catena lunga (PP, PE)
	Stearato di zinco Acido stearico	- Tipicamente utilizzati come additivi lubrificanti e distaccanti
*Per lo sviluppo di compositi da materie prime seconde potranno essere utilizzati lotti metallici recuperati da altri processi, trattati e corredati di analisi chimico-fisiche con proprietà approssimabili a quelle qui indicate per l'acciaio.		

Tabella 1.7 Materiali e requisiti selezionati per lo sviluppo di compositi da processi non proprietari da utilizzare come apporto per stampa metallica di tipo ADAM/BDM.

2 Conclusioni

Nell'ambito della linea di attività LA3.1 focalizzata sui compositi metallo/legante per la stampa metallica mediante la nuova tecnologia di tipo ADAM/BDM, è stato condotto un lavoro di studio e rassegna sui materiali già utilizzati per altre metodologie di stampa metallica tradizionali. Lo studio ha consentito di individuare i materiali già riconosciuti idonei per processi tradizionali di stampa metallica e, allo stesso tempo, di evidenziarne le caratteristiche vantaggiose e le criticità rispetto all'utilizzo in forma composita. In base alle evidenze riportate, sono stati definiti alcuni criteri per selezionare un set di materiali idonei per avviare, nella successiva annualità, lo sviluppo mediante processi non proprietari di nuovi compositi per la stampa di tipo ADAM/BDM. A tale scopo sarà utilizzato un acciaio inossidabile in quanto è il tipo di metallo più comunemente impiegato nelle applicazioni di stampa e anche per la disponibilità di un'ampia scelta di combinazioni di proprietà chimiche e morfologiche. In via prioritaria si utilizzerà un acciaio di tipo 17-4 PH, di uso consolidato nella tecnologia MIM e per il quale è già disponibile un materiale commerciale specifico per la nuova tecnologia di stampa di tipo ADAM. La materia prima metallica avrà requisiti chimici e morfologici tali da limitare eventuali problematiche di disomogeneità composizionale, di consolidamento dei compositi, di disomogeneità ed altri effetti negativi della superficie. Per la componente legante saranno utilizzate e confrontate miscele a base sia di polipropilene sia di polietilene, in combinazione con cere paraffiniche e additivate con additivi lubrificanti e distaccanti. Le caratteristiche chimico-fisiche nominali dei materiali selezionati sono compatibili con trattamenti di *compounding* mediante tecnologie di *mixing/milling* e di estrusione.

Durante la seconda annualità i materiali individuati saranno acquistati e, fissando alcune composizioni metallo/miscela legante, saranno preparati alcuni provini su scala laboratorio. I provini saranno caratterizzati e le proprietà risultanti saranno confrontate con quelle dei materiali commerciali similari acquisiti durante la presente annualità. Dai risultati del confronto sarà possibile affinare la selezione dei requisiti qui definiti e valutare l'efficacia dei metodi di preparazione utilizzati in vista di un eventuale successivo scale-up dei metodi.

Lo sviluppo di metodologie non proprietarie per la preparazione dei materiali compositi per la stampa di tipo ADAM/BDM potrà contribuire ad ampliare le possibilità di utilizzo di questa nuova tecnologia che solo recentemente è stata lanciata sul mercato come intrinsecamente vantaggiosa in termini energetici rispetto a metodi di produzione di parti per fusione, specie nel caso di parti uniche o quasi uniche e/o di particolare complessità geometrica. Tale vantaggio potrebbe, in linea di principio, anche estendersi ad altre metodologie di stampa metallica 3D. In aggiunta, lo sviluppo di processi non proprietari potrà essere convenientemente applicato per preparare compositi a partire da materie di scarto con conseguenti benefici anche in termini di economia circolare.

3 Riferimenti bibliografici

1. H. Lee, C.H.J. Lim, M.L. Low, N. Tham, V.M. Murukeshan, Y.-J Kim, "Lasers in additive manufacturing: A review", *Int. J. Precis. Eng. Manuf. Green Technol.* vol. 4 (2017), pp. 307–322.
2. S. Biamino, A. Penna, U. Ackelid, S. Sabbadini, O. Tassa, P. Fino, M. Pavese, P. Gennaro, C. Badini, "Electron beam melting of Ti–48Al–2Cr–2Nb alloy: Microstructure and mechanical properties investigation", *Intermetallics* vol. 19 (2011), pp. 776–781.
3. I. Gibson, D.W. Rosen, B. Stucker, "Additive Manufacturing Technologies" (2015), Springer: New York, NY, USA.
4. Y. Saadlaoui, J.-L. Milan, J.-M. Rossi, P. Chabrand, "Topology optimization and additive manufacturing: Comparison of conception methods using industrial codes", *J. Manuf. Syst.* vol. 43 (2017), pp. 178–186.
5. J.-P. Kruth, M.-C. Leu, T. Nakagawa, "Progress in additive manufacturing and rapid prototyping", *CIRP Annals*, vol. 47, 2 (1998), pp. 525–540.
6. K. McAlea, "Materials and applications for the Selective Laser Sintering", *Proceedings of the 7th International Conference on Rapid Prototyping*, 31 March–3 April 1997 San Francisco, CA, USA, 1997, pp. 23–33.
7. M. Galati, L. Iuliano, "A literature review of powder-based electron beam melting focusing on numerical simulations", *Addit. Manuf.* vol. 19 (2018), pp. 1–20.
8. "Comprehensive materials processing", M.S.J. Hashmi Ed., Vol. 10, "Advances in Additive Manufacturing and Tooling" (2014), Elsevier, Amsterdam, Netherlands.
9. "Handbook of Metal Injection Molding", D.F. Heaney Ed., Second Edition (2012), Elsevier - Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering.
10. R.M. German, "Metal Injection Molding. A Comprehensive MIM Design Guide" (2011), Metal Powder Industries Federation Publisher.
11. R.I. Campbell, T. Wohlers, "Markforged: Taking a Different Approach to Metal Additive Manufacturing", *Metal AM 3*, vol. 2 (2017), pp. 113-117. Published by Inovar Communications Ltd (available at <https://www.metal-am.com/wp-content/uploads/sites/4/2017/06/MAGAZINE-Metal-AM-Summer-2017-PDF-sp.pdf>).
12. R.E. Wiech Jr, US patent number 4197118, Manufacture of Parts for Particulate material, Apr 8 1980.
13. G. F. Schrader, A.K. Elshennawy, L.E. Doyle, "Powder Metallurgy". In "Manufacturing Process and Materials", (2000), pp. 199-209, Society of Manufacturing Engineers, Dearborn, Michigan, USA.
14. C. Shearwood, Y. Q. Fu, L. Yu, K. A. Khor, "Spark plasma sintering of TiNi nanopowder", *Scripta Materialia*, vol. 52, 6 (2005), pp. 455-460.
15. R. M. German, A. Bose, "Injection Molding of Metals and Ceramics", (1997), MPIF, Princeton, NJ, USA.
16. R. M. German, "Powder Metallurgy and Particulate Materials Processing" (2005), pp. 55–90, MPIF, Princeton, NJ, USA.
17. R. M. German, "The Production of Stainless Steels by Injection Molding Water Atomized Prealloy Powders," *Journal of Injection Molding Technology*, vol. 1 (1997), pp. 171-180.
18. "ASM speciality handbook: Stainless Steels", (1994), J. R. Davis ed., ASM International, Materials Park, Ohio, USA.
19. R. M. German, "MIM 17-4 PH Stainless Steel: Processing, properties and best practice", *Powder Injection Moulding International* vol. 12, 2 (2018), pp. 49-76.
20. H. Abolhasani, N. Muhamad, "A new starch-based binder for metal injection molding", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 210, (2010), pp. 961–968.
21. P. Setasuwon, A. Bunchavimonchet, S. Danchaivijit, "The effects of binder components in wax/oil systems for metal injection molding", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 196, (2008) pp. 94–100.

22. S. Supriadi, E. R. Baek, C. J. Choi, B. T. Lee, "Binder system for STS 316 nanopowder feedstocks in micro-metal injection molding", *Journal of Materials Processing Technology* vol. 187–188 (2007), pp. 270–273.
23. T. Shimizu, A. Kitazima, M. Nose, S. Fuchizawa, T. Sano, "Production of large size parts by MIM process", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 119 (2001), pp.199–202.
24. Y. Li, X. Liu, F. Luo, J. We, "Effects of surfactant on properties of MIM feedstock", *Transaction of the Nonferrous Metals Society of China*, vol. 17 (2007), pp. 1–8.
25. L. A. Dobrzanski, G. Matula, G. Herranz, A. Va´ rez, B. Levenfeld, J. M. Torralba, "Metal injection moulding of HS12-1-5-5 high-speed steel using a PW-HDPE based binder", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 175 (2006), pp. 173–178.
26. J. A. Slotwinski, E. J. Garboczi, P. E. Stutzman, C. F. Ferraris, S. S. Watson, and M. A. Peltz, "Characterization of Metal Powders Used for Additive Manufacturing ", *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, vol. 119 (2014), pp. 460-493.
27. A. Boschetto, M. Bellusci, A. La Barbera, F. Padella, F. Veniali, "Kinematic observations and energy modeling of a Zoz Simoloyer high-energy ball milling device" *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 69 (2013), pp. 2423–2435.
28. D. T. Whychell, J. Stevenson, J. Peltier, M. Goldenberg, J. Lasalle, "Thermal Debind Studies on a Water Based Gel System in Stainless Steel 17-4 PH," *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, (2002) pp. 10.129-10.136, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ.
29. R. M. German, D. Kubish, "Evaluation of Injection Molded 17-4 PH Stainless Steel Using Water Atomized Powder," *International Journal of Powder Metallurgy*, vol. 29 (1993), pp.47-62.
30. H. O. Gulsoy, S. Ozbek, T. Baykara, "Microstructural and Mechanical Properties of Injection Moulded Gas and Water Atomized 17-4 PH Stainless Steel Powder," *Powder Metallurgy*, vol. 50 (2007), pp. 120-126.

4 Abbreviazioni e acronimi

AM, Additive Manufacturing
SLS, Selective Laser Sintering
DMLS, Direct Metal Laser Sintering
EBAM, Electron Beam Additive Manufacturing
FDM, Fused Deposition Modeling
MIM, Metal Injection Moulding
BDM, Bound Metal Deposition
ADAM, Atomic Diffusion Additive Manufacturing
HIP, Hot Isostatic aPressing
PIM, Powder Injection Moulding
CIM, Ceramic Injection Moulding
CNC, Computer Numerical Control
PP, polipropilene
PE, polietilene
EVA, etilene vinil acetato
PMMA, polimetilmetacrilato

5 Appendice

5.1 *Compositi metallo/legante commerciali*

Allo scopo di confrontare le caratteristiche dei compositi che saranno sviluppati con metodi non proprietari nelle successive annualità con quelle di materiali già testati e idonei alla stampa metallica mediante tecnologie ADAM/BDM, sono stati acquisiti alcuni materiali commerciali da utilizzare come campioni di riferimento.

Al momento le strumentazioni basate sulle tecniche di stampa di tipo ADAM e BDM prevedono esclusivamente l'utilizzo di materiali proprietari e le ditte Markforged e Desktop Metal (produttrici delle strumentazioni attualmente disponibili in commercio, per la cui descrizione si rimanda al successivo paragrafo 5.2), sono esse stesse fornitrici di diversi tipi di materiali compositi per la stampa di parti metalliche e degli opportuni supporti a base ceramica. Questi, secondo il tipo di strumentazione, sono prodotti e forniti all'utilizzatore in forma di fili (Markforged) o barrette (Desktop Metal).

A valle di una serie d'interlocuzioni e incontri dimostrativi sul funzionamento dei due tipi di strumentazioni, anche in vista del futuro acquisto da parte di ENEA di una strumentazione di questo tipo (l'acquisto è previsto nell'ambito del progetto infrastrutture MAIA), solo uno dei due produttori si è reso disponibile a fornire alcuni materiali in via preliminare all'acquisto della strumentazione.

La ditta Energy Group rivenditore in Italia del sistema Studio System+ prodotto da Desktop Metal, dichiara la possibilità di stampare con una gamma di materiali metallici che comprende varie leghe di ferro e acciaio, rame e superleghe. Il materiale per queste stampanti è confezionato in cartucce intercambiabili a loro volta contenenti una serie di barrette di materiale in forma composita. Tale ditta non è stata disponibile alla fornitura dei materiali se non in via subordinata all'acquisto della strumentazione.

La ditta 3DZ s.r.l. rivenditore di Markforged in Italia ha risposto positivamente alla richiesta d'acquisto fornendo un set di bobine di materiali in forma di fili idonei per la stampa mediante la strumentazione Metal X. Nelle seguenti Tabella 5.1 e Tabella 5.2 sono riportate le caratteristiche generali e la composizione dei materiali acquisiti, così come da specifiche del fornitore.

Materiale (Sigla)	Quantità (cm ³)	Prezzo IVA esclusa (€)	Proprietà e usi tipici
Acciaio inox 17-4 PH	400	260	<ul style="list-style-type: none"> • Alta durezza e resistenza, eccellente resistenza alla corrosione • Molto versatile, ampiamente utilizzato nell'industria manifatturiera, aerospaziale, petrolifera e medica • Trattato termicamente, ha una resistenza alla trazione massima di 1250 MPa e una durezza Rockwell¹¹ di 36 HRC
Acciaio per utensili H13	200	230	<ul style="list-style-type: none"> • Ottimizzato per applicazioni alta temperatura/elevati livelli di usura • Utilizzato per stampi e pressofusioni, inserti di usura e utensili, formatura di punzoni e stampi • Trattato termicamente, ha una resistenza alla trazione di 1500 MPa e una durezza Rockwell fino a 46-50 HRC
Acciaio per utensili A2	200	205	<ul style="list-style-type: none"> • Temprato ad aria, eccellente resistenza agli urti • Utilizzato per punzoni, stampi e utensili di formatura
Materiale ceramico	200	99	<ul style="list-style-type: none"> • Utilizzato per la realizzazione dei supporti di stampa

Tabella 5.1. Caratteristiche generali dei materiali commerciali acquisiti da Markforged per stampa metallica mediante tecnologia ADAM.

¹¹ La prova di durezza Rockwell dei materiali si realizza con penetratori di forma conica (realizzati in diamante) oppure sferica (realizzati in carburo di tungsteno). Il metodo è stato ideato da Hugh M. Rockwell e Stanley P. Rockwell e consiste nel sottoporre il materiale a stadi successivi di carico per determinarne la durezza in base alla deformazione elasto-plastica. La misurazione può essere fatta con diversi metodi (scale), contrassegnati da diverse sigle in funzione della forma e del materiale del penetratore e delle forze di precarico e carico applicate. La scala HRC (*Hardness Rockwell Cone*) è riferita a prove in cui il penetratore è un cono di diamante con un angolo di apertura di 120° e raggio di raccordo 0.2 mm; è usata di preferenza per materiali molto duri con valore di durezza Brinell HB>200 (Il metodo Brinell si basa sulla misura del diametro dell'impronta lasciata dal penetratore).

Materiale	Componenti miscela	Contenuto* % in peso	Identificatore del prodotto
Acciaio inox 17-4 PH	Ferro	59.81 - 74.85	(CAS). 7439-89-6 (CE-No.) 231-096-4
	Cromo	15 - 17.5	(CAS). 7440-47-3 (CE-No.) 231-157-5
	Cere di paraffina e cere di idrocarburi	2 - 6	(CAS). 8002-74-2 (CE-No.) 232-315-6
	Nichel	3 - 5	(CAS). 7440-02-0 (CE-No.) 231-111-4 (Numero indice CE) 028-002-00-7
	Rame	3 - 5	(CAS). 7440-50-8 (CE-No.) 231-159-6
	Polipropilene	2 - 4	(CAS). 9003-07-0 (CE-No.) 618-352-4
	Silicio	≤1	(CAS). 7440-21-3 (CE-No.) 231-130-8;240-968-3
Acciaio per utensili H13	Ferro	69.34 – 90.03	(CAS). 7439-89-6 (CE-No.) 231-096-4
	Cere di paraffina e cere di idrocarburi	1.5 - 11	(CAS). 8002-74-2 (CE-No.) 232-315-6
	Polipropilene	0.5 – 7.5	(CAS). 9003-07-0 (CE-No.) 618-352-4
	Cromo	4.75 – 5.5	(CAS). 7440-47-3 (CE-No.) 231-157-5
	Molibdeno	1.1 – 1.75	(CAS). 7439-98-7 (CE-No.) 231-107-2
	Silicio	0.8 – 1.2	(CAS). 7440-21-3 (CE-No.) 231-130-8;240-968-3
	Vanadio	0.8 – 1.2	(CAS). 7440-62-2 (CE-No.) 231-171-1
	Manganese	0.2 – 0.5	(CAS). 7439-96-5 (CE-No.) 231-105-1
	Grafite	0.32 – 0.45	(CAS). 7782-42-5 (CE-No.) 231-955-3
	Fosforo elementale	≤0.03	(CAS). 7723-14-0 (CE-No.) 231-768-7;918-594-3 (Numero indice CE) 015-002-00-7
	Zolfo	≤0.03	(CAS). 7704-34-9 (CE-No.) 231-722-6 (Numero indice CE) 016-094-00-1
	Anidride maleica	≤0.001	(CAS). 108-31-6 (CE-No.) 203-571-6 (Numero indice CE) 607-096-00-9
Acciaio per utensili A2	Ferro	69 – 91.5	(CAS). 7439-89-6 (CE-No.) 231-096-4
	Cere di paraffina e cere di idrocarburi	1.5 - 11	(CAS). 8002-74-2 (CE-No.) 232-315-6
	Polipropilene	0.5 - 7	(CAS). 9003-07-0 (CE-No.) 618-352-4
	Cromo	4.75 – 5.5	(CAS). 7440-47-3 (CE-No.) 231-157-5
	Molibdeno	0.9 – 1.4	(CAS). 7439-98-7 (CE-No.) 231-107-2
	Grafite	0.95 – 1.05	(CAS). 7782-42-5 (CE-No.) 231-955-3
	Manganese	≤1	(CAS). 7439-96-5 (CE-No.) 231-105-1
	Silicio	≤0.5	(CAS). 7440-21-3 (CE-No.) 231-130-8;240-968-3
	Vanadio	0.15 – 0.5	(CAS). 7440-62-2 (CE-No.) 231-171-1
	Fosforo elementale	≤0.03	(CAS). 7723-14-0 (CE-No.) 231-768-7;918-594-3 (Numero indice CE) 015-002-00-7
	Zolfo	≤0.03	(CAS). 7704-34-9 (CE-No.) 231-722-6 (Numero indice CE) 016-094-00-1
	Anidride maleica	≤0.001	(CAS). 108-31-6 (CE-No.) 203-571-6 (Numero indice CE) 607-096-00-9
Materiale ceramico per supporti di stampa	Ossido di alluminio (Al ₂ O ₃)	57.5 - 58	(CAS). 1344-28-1 (CE-No.) 215-691-6
	Polipropilene	6.5 – 8.5	(CAS). 9003-07-0 (CE-No.) 618-352-4

Tabella 5.2. Composizione percentuale nominale riportata nelle schede di sicurezza dei materiali commerciali acquisiti da Markforged per la stampa metallica mediante tecnologia ADAM.

5.2 Strumentazioni per stampa metallica mediante tecnologia ADAM/BDM

Le tecnologie di stampaggio ADAM e BDM sono state sviluppate molto recentemente negli ultimi 2-3 anni da due diverse società Markforged e Desktop Metal, rispettivamente, le quali propongono un nuovo metodo di lavorazione per la veicolazione delle polveri tramite un vettore/legante plastico da ripulire e solidificare nelle fasi successive. Ispirato alla logica del processo MIM, le tecniche ADAM e BDM modificano il metodo di solidificazione a laser/fascio su letto di polveri grazie a un sistema composto da tre componenti separate (*print/wash/sinter*) che lavorano in sequenza per realizzare prima un modello transitorio ad estrusione, per poi passare alla lavorazione della parte ottenuta tramite un solvente chimico e, infine, alla sinterizzazione della stessa.

Per comprendere in quale contesto è stato sviluppato il metodo e i motivi dell'esistenza di due diverse nomenclature ADAM e BDM, vale la pena dare un breve cenno sulla storia dell'interazione tra Desktop Metal e Markforged che è piuttosto complicata, come descrive Beau Jackson, vice direttrice della rivista HR Magazine nel suo primo articolo sull'argomento "*Desktop Metal files alleged IP infringement lawsuit against Markforged*" pubblicato nel marzo 2018 sul sito di 3D Printing Industry. Quando l'amministratore delegato dell'azienda Greg Mark ha fondato Markforged nel 2013, Ric Fulop è stato nominato membro fondatore mentre ancora lavorava come General Partner del fondo di venture capital North Bridge. Tramite North Bridge, Fulop ha contribuito a guidare le attività di finanziamento di Markforged. Fulop è rimasto nel consiglio di amministrazione di Markforged fino a settembre 2015 e ha fondato formalmente Desktop Metal nell'ottobre 2015. Prima di questa fondazione, Fulop ha espresso le sue intenzioni di avviare una nuova società e ha arruolato una terza parte, CEO di Onshape e Markforged advisor, per valutare i suoi piani per Desktop Metal e determinare eventuali violazioni della proprietà intellettuale (IP) che, in quel momento, non furono sollevate.

Nel 2016 Desktop Metal ha affermato che il suo tecnico Matiu Parangi (fratello di Abraham Parangi, direttore della tecnologia e della creatività di Markforged) era responsabile della fuoriuscita d'informazioni proprietarie che non competevano al suo ruolo di tecnico. Poco dopo, a gennaio 2017, Markforged ha annunciato la sua stampante Metal X per la stampa 3D di metallo in occasione della fiera CES 2017 (CES, Consumer Electronics Show è la mostra annuale organizzata dalla *Consumer Technology Association* americana). In quel momento Desktop Metal individua l'esistenza di una sovrapposizione tra i due approcci di stampa 3D. Markforged dichiarava che la stampante 3D Metal X utilizzava come materia primaria polvere metallica del tipo usato per lo stampaggio a iniezione di metalli (MIM) e dichiarava che i supporti delle parti potevano essere facilmente rimossi grazie alla presenza di uno strato d'inchiostro ceramico che veniva bruciato nel processo di sinterizzazione. L'accusa di Desktop Metal, che in quel momento iniziava a vendere il suo sistema Studio, era che Markforged stesse cercando di competere con il suo sistema di stampa 3D Metal X utilizzando la tecnologia di Desktop Metal protetta da brevetto. Desktop Metal ha presentato in tribunale una serie di richieste tra cui un risarcimento del danno monetario prodotto dalle pratiche commerciali di Markforged. I reclami erano correlati a presunte violazioni di brevetti, appropriazione indebita di segreti commerciali, violazione del contratto e pratiche commerciali sleali. I due brevetti in causa erano il brevetto USA n. 9815118 (noto come brevetto 118), intitolato "*Fabricating Multi-Part Assemblies*" e il brevetto USA n. 9833839 (noto come brevetto 839), intitolato "*Fabricating an Interface Layer for Removable Support*". Il brevetto 118 si riferisce al processo di produzione additiva di Desktop Metal: la parte viene stampata, lavata, sinterizzata, subisce un ritiro e può essere rimossa manualmente dal supporto. Il brevetto 839 si riferisce al metodo di post-elaborazione sviluppato dalla Desktop Metal e descrive il metodo per gettare uno strato sacrificale tra una parte stampata in 3D e il materiale di supporto. A seguito di questa situazione, con la sentenza del tribunale le due società sono riuscite a raggiungere un accordo riconoscendo che né la società, né i soggetti citati nel contenzioso, si erano appropriatamente sottratti qualsiasi segreto commerciale o informazione confidenziale appartenente all'altro e stabilendo di cessare di denigrare le reciproche attività e i prodotti.

E tuttavia dopo circa un anno dall'accordo, nella seconda metà del 2019, Markforged e Desktop Metal sono stati di nuovo al centro di una nuova disputa legale. Questa volta Markforged ha intrapreso un'azione denunciando Desktop Metal per aver violato il precedente contratto, accusando anche il CEO di Desktop

Metal Ric Fulop di aver incorporato la sua società nell'agosto del 2015 mentre era ancora attivo come direttore del consiglio di amministrazione di Markforged. Desktop Metal è stato accusato inoltre di condotta ingiusta e ingannevole e di diffondere false informazioni su Metal X.

Come raccontato da Beau Jackson suo secondo articolo *"The fight isn't over yet: Markforged files civil complaint against Desktop Metal"*, pubblicato nell'agosto 2019 sul sito di 3D Printing Industry, nella nuova denuncia, Markforged fa riferimento a una serie di volantini che Desktop Metal avrebbe inviato ai suoi rivenditori. Nei volantini, Desktop Metal presenta confronti tra il suo Studio System e il Metal X, che gli avvocati di Markforged hanno ritenuto "falsi" e una "violazione" del loro accordo. Pertanto, il team legale ha inviato lettere a Desktop Metal, richiedendo danni per centomila dollari per ciascun rivenditore e potenziale cliente che avesse visto il volantino contenente le dichiarazioni false.

In una comunicazione Markforged ha dichiarato: "La stampa 3D in metallo è in procinto di cambiare la produzione come la conosciamo e Markforged sta guidando la sfida. Riteniamo che una sana concorrenza sia positiva per l'industria, l'innovazione e, soprattutto, per i clienti. Sfortunatamente, come affermato nella nostra denuncia, Desktop Metal ha scelto di competere diffondendo informazioni false. Markforged sta facendo questo passo necessario per garantire che i clienti prendano le loro decisioni di acquisto su fatti, non bugie".

La risposta di Desktop Metal alle accuse è stata la seguente: "Siamo a conoscenza del deposito della denuncia di MarkForged e riteniamo che le affermazioni siano prive di merito. Affronteremo le accuse nel forum appropriato."

Questa fase di dispute legali, a conoscenza di chi scrive, è ancora in corso mentre entrambe le compagnie sono fortemente impegnate a promuovere sul mercato le loro rispettive strumentazioni che nel frattempo, vengono continuamente aggiornate e migliorate. Nel seguito i due sistemi sono brevemente descritti con le loro principali specifiche.

Il sistema Metal X di Markforged

Il sistema Metal X prodotto dalla Markforged è proposto come una soluzione di produzione end-to-end che consente di passare dal design alle parti metalliche completamente funzionali in meno di 24 ore. Il produttore dichiara che il sistema Metal X è fino a 10 volte meno costoso rispetto alle altre tecnologie di produzione di additivi metallici e fino a 100 volte inferiori alle tecnologie di fabbricazione tradizionali, come la lavorazione o la fusione. La stampa basata sulla tecnologia ADAM è gestita mediante un software proprietario su *cloud*, mediante un'interfaccia *touchscreen* incorporata e il monitoraggio automatico dei materiali. Si comincia caricando il file di stampa e scegliendo tra diversi tipi di materiali, quindi il software gestisce la prima fase del processo stampando la polvere di metallo legata alla plastica uno strato alla volta. Le dimensioni delle parti vengono automaticamente aumentate per compensare il processo di ritiro che naturalmente avviene durante la sinterizzazione. In seguito le parti verdi stampate passano attraverso un lavaggio per rimuovere alcuni residui del legante. La stazione di lavaggio automatica immerge la parte green in un fluido opportuno che rimuove il legante primario, lasciando la parte semi porosa in modo che il legante rimanente possa facilmente bruciare durante la sinterizzazione. Questa fase di deceraggio purifica la parte metallica finale e aiuta a mantenere pulito il forno di sinterizzazione. Il forno Sinter-1 ha 4760 cm³ di volume di lavoro e trasforma le parti marroni (dopo il lavaggio) nella loro forma metallica finale quasi completamente densa. Il forno è stato progettato e costruito sulla base dell'esperienza legata alla tecnologia MIM e permette di sinterizzare parti di medie dimensioni e piccole produzioni mediante cicli di trattamento termico con temperatura di picco 1300 °C. Le parti metalliche sinterizzate sono costituite da metallo puro e denso fino al 99,7% (dichiarato dal produttore), le unità finali sono pronte per l'uso e possono essere trattate come qualsiasi altra parte metallica. In figura 5.1 è mostrato il sistema Metal X.

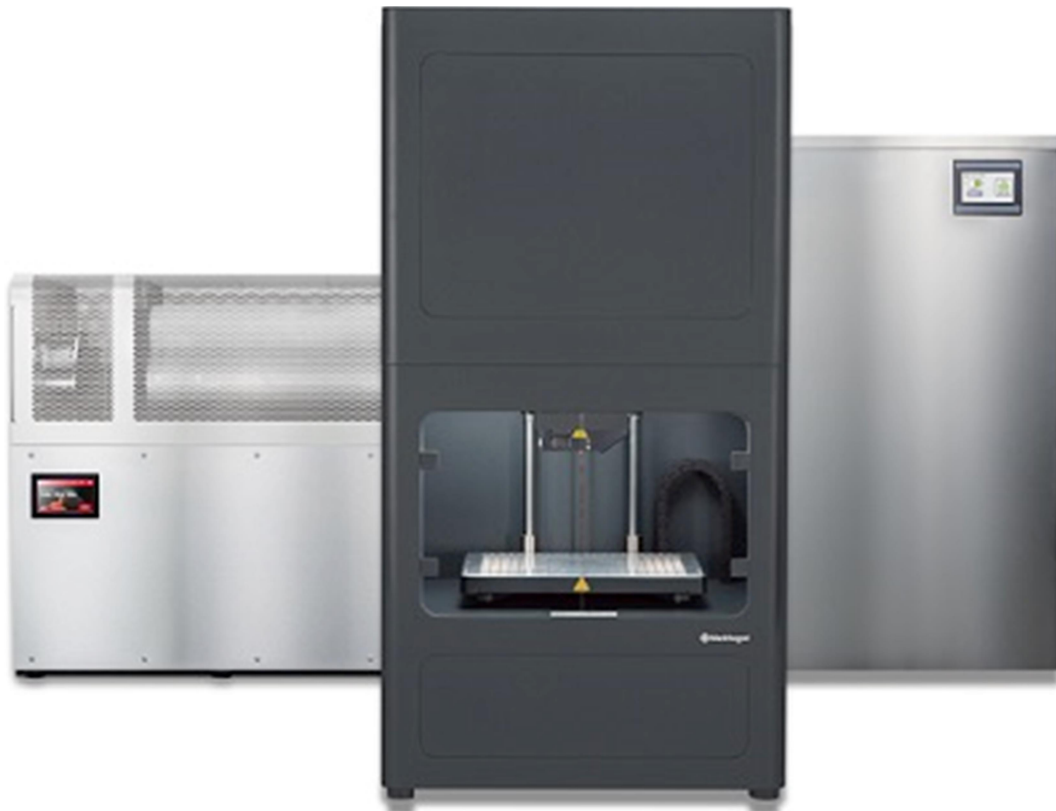


Figura 5.1. Metal X, sistema prodotto dalla Markforged per la stampa metallica 3D basata sulla tecnologia Atomic Diffusion Additive Manufacturing. Le immagini da sinistra si riferiscono alla fornace, alla stampante e al debinder, rispettivamente. Tratto da <https://markforged.com/metal-x/>.

Il sistema Metal Studio System+ di Desktop Metal

La strumentazione è basata sulla tecnologia BDM, molto simile alla FDM, che riscalda ed estrude le barre di materiale, depositando strati successivi di metallo sul piano di stampa. Il sistema Desktop Metal Studio System+ è pensato per l'utilizzo senza la necessità di strutture speciali o operatori dedicati. Nominalmente necessita solo di alimentazione e connessione internet e poiché non prevede l'utilizzo di laser né di polveri, non sono necessarie apparecchiature di terze parti, sistemi di ventilazione esterna né strutture speciali.

Tipicamente i sistemi esistenti oggi per la stampa di metallo saldano le parti ai supporti, richiedendo la lavorazione meccanica o l'elettroerosione a filo per rimuovere il pezzo. Il sistema Desktop Metal Studio System+ invece consente di stampare la parte su supporti separabili proprietari (*Separable Supports™*) costituiti da uno strato di polimero a base di ceramica che viene depositato in fase di stampa tra il modello e la struttura di supporto. In questo modo è possibile rimuovere facilmente a mano le strutture di supporto, riducendo così il tempo necessario per ottenere il pezzo finito.

Il produttore dichiara che il sistema Studio System+ permette di ottenere parti con caratteristiche paragonabili alle lavorazioni tradizionali (CNC a 5 assi)¹², aventi densità tra 96 e 99% a seconda della lega metallica. Il produttore dichiara inoltre che la metodica risulta fino a 10 volte meno costosa rispetto ai sistemi basati su laser comparabili e che questo lo rende economicamente vantaggioso per la prototipazione. Il sistema Studio System+ è costituito da tre moduli separati ciascuno dedicato a una fase del processo di produzione della parte metallica: la stampante 3D, il *debinder* e la fornace, figura 5.2.

¹² Le macchine CNC (Computer Numerical Control) sono macchine utensili i cui movimenti sono controllati da un dispositivo elettronico integrato nella macchina detto controllo numerico. I movimenti e le funzioni di queste macchine sono prestabiliti, ovvero vengono pre-impostati a tavolino attraverso dei software specifici. Le macchine CNC a 3 assi consentono di lavorare simultaneamente in altezza, larghezza e profondità. Le macchine a 5 assi uniscono sia la rotazione della testa porta utensile che del pezzo in lavorazione agli altri 3 assi.



Figura 5.2. Studio System+, sistema prodotto dalla Desktop Metal per la stampa metallica 3D basata sulla tecnologia *Bound Metal Deposition*. Le immagini da sinistra si riferiscono alla stampante, al *debinder* e alla fornace, rispettivamente. Tratto da <https://www.desktopmetal.com/products/studio>.

A differenza dei sistemi basati su laser che fondono selettivamente la polvere metallica, la stampante 3D estrude barrette di polvere metallica legata con un polimero, con un processo analogo alla tecnologia FDM. Ciò si traduce in due diversi vantaggi, da una parte elimina i requisiti di sicurezza spesso associati alla stampa 3D in metallo, e dall'altra consente la possibilità di realizzare alcune funzionalità come il riempimento a celle chiuse che conferiscono alla parte metallica una maggiore resistenza e leggerezza. Il sistema di controllo del movimento è realizzato mediante viti a ricircolo di sfere piuttosto che cinghie, l'area di costruzione è riscaldata e il letto è dotato di un sistema di livellamento automatico per ottenere ottime caratteristiche di accuratezza geometrica e dimensionale. La stampante è dotata di due estrusori, uno per i materiali metallici e uno per l'interfaccia in ceramica dei supporti. Le cartucce di materiale sono sostituibili a caldo e maneggevoli, facilitando il cambio rapido dei materiali. Il processo di stampa è completamente automatizzato (i parametri sono preimpostati), e connesso a un *cloud* per il monitoraggio e per ricevere gli avvisi in tempo reale. La stampa del green avviene direttamente per estrusione del *feedstock*. La stampa con alta risoluzione permette di ottenere piccole parti stampate grazie alla risoluzione di 250 micrometri e una deposizione strato su strato inferiore a 50 micrometri. Il *debinder* ha la funzione di allontanare il legante dalla parte grezza stampata. Questa fase prevede l'uso di opportuni solventi (proprietary) in grado di sciogliere il legante durante cicli di lavaggio a certe condizioni di temperatura a pressione (i cicli sono preimpostati). Rimuovendo il legante primario si crea una struttura dei canali a poro aperto su tutta la parte che poi dovrà essere sinterizzata nella fase successiva. Il sistema di *debinding* è pensato per essere a basse emissioni, non richiede ventilazione esterna ed è dichiarato sicuro anche per un ambiente d'ufficio. Il solvente viene riciclato e distillato automaticamente e pertanto non è necessario ricaricarlo tra un ciclo e l'altro ma può essere utilizzato per un certo numero di cicli di *debinding*. La fornace è completamente automatizzata con controllo termico a ciclo chiuso, i profili integrati sono tarati appositamente su ogni costruzione e materiale per garantire un riscaldamento e un raffreddamento uniformi. Il forno riscalda le parti appena al di sotto del punto di fusione (fino a 1400°C), rimuovendo il legante rimasto e facendo fondere le particelle di metallo per fornire parti con densità dichiarate fino al 96-99,8%.