



Processi di produzione di polveri metalliche per Additive Manufacturing: produzione di polveri

S. Galvagno, C. Borriello, S. Portofino, L. Tammaro, G. Pandolfi, G. Rametta, G. Sico, P. Iovane

PROCESSI DI PRODUZIONE DI POLVERI METALLICHE PER ADDITIVE MANUFACTURING: PRODUZIONE DI POLVERI

S. Galvagno, C. Borriello, S. Portofino, L. Tammaro, G. Rametta, G. Pandolfi, G. Sico, P. Iovane

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità 2021

Obiettivo: *Sistema Elettrico*

Progetto: *"1.3 Materiali di frontiera per usi energetici"*

Linea di attività: *LA3.6 Processi di produzione di polveri metalliche per AM: produzione di polveri*

Responsabile del Progetto: Ing. Daniele Mirabile Gattia, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	3
1 INTRODUZIONE	4
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 SPERIMENTAZIONE SU IMPIANTO PER LA PRODUZIONE DI POLVERI PER AM	5
2.2 TEST SU ALLUMINA	7
2.3 TEST SU ACCIAIO	18
2.4 CARATTERIZZAZIONE POLVERI PRODOTTE.....	33
2.5 INDAGINE PRODOTTI ESISTENTI ED UTILIZZO POLVERI.....	35
2.6 CONFRONTO UTILIZZO POLVERI COMMERCIALI.....	39
3 CONCLUSIONI.....	41
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	43

Sommario

Nell'ambito dell'Accordo di programma 2019-2021 WP3 intitolato "Sviluppo dei materiali per Additive Manufacturing, per la produzione di componenti metallici in sostituzione dei prodotti di fonderia" e più precisamente nella linea di attività LA 3.6, è stata condotta la sperimentazione per la produzione di polveri per AM impiegando l'impianto in scala pre-pilota sulla tecnologia del plasma termico a corrente continua (DC), installato presso il Centro Ricerche ENEA Portici, dopo upgrading condotto nella LA 3.5. I materiali selezionati, Allumina M45 e SS316L, sono stati trattati in diverse condizioni di processo al fine di esplorare ed individuare i giusti parametri di trattamento per la produzione di polveri per AM. Le attività sono state svolte in logica prosecuzione della LA 3.5, partendo quindi dalle condizioni di processo selezionate nei piani sperimentali predisposti e dalle prove preliminari condotte.

I materiali in ingresso e le polveri prodotte dal processo sono stati caratterizzati impiegando la strumentazione disponibile presso ENEA.

I risultati conseguiti sono stati confrontati con quanto disponibile in letteratura e sulle caratterizzazioni di materiali commerciali acquisiti nell'ambito del progetto, per individuare le migliori tecniche AM per l'utilizzo dei materiali prodotti.

Il presente report mostra i risultati dei test condotti su Allumina ed acciaio, analizzando i risultati delle prove svolte ed esaminando le criticità incontrate al fine di indirizzare ulteriori sviluppi ed approfondimenti proposti i successivi programmi di ricerca.

Alla fine dell'attività di ricerca è stata ottenuta una caratterizzazione del sistema processo/impianto, individuando le migliori condizioni di processo per il processamento delle polveri in oggetto.

In queste condizioni sono state quindi effettuate delle repliche dei test selezionati per produrre lotti di polvere in quantità necessaria a qualificare i materiali ed a valutare il loro potenziale utilizzo in tecnologie AM.

1 Introduzione

L'Accordo di programma 2019-2021 WP3 intitolato "Sviluppo dei materiali per Additive Manufacturing, per la produzione di componenti metallici in sostituzione dei prodotti di fonderia" ha purtroppo visto in Italia la comparsa di un nuovo coronavirus; da febbraio 2020 abbiamo vissuto un periodo di Emergenza Sanitaria Nazionale COVID-19 con annesso l'avvicinarsi di diversi provvedimenti restrittivi che hanno, tra l'altro, limitato fortemente lo svolgimento delle attività sperimentali. Già dal primo Lockdown nazionale, l'ENEA infatti, in accordo con i DPCM emanati, ha imposto ai dipendenti lo smart working come modalità di lavoro ordinaria dell'Agenzia; successivamente con l'evolversi dello stato di emergenza e l'adozione del "sistema delle zone" l'ENEA ha regolarizzato l'accesso ai centri in ragione dei "colori" delle Regioni, quindi in dipendenza del livello dell'emergenza sanitaria; questo ha determinato un accesso fortemente limitato ai laboratori soprattutto con la Regione Campania, sede delle attività su impianto, in zona Rossa o Arancione. Rigorosi protocolli di sicurezza nei laboratori, inoltre, hanno obbligato comunque a contingentare l'ingresso nei Centri di Ricerca, applicando una turnazione per gli accessi. L'emergenza sanitaria ha visto la propagazione del virus in ondate successive che a fasi alterne hanno limitato, in tempi e misura differente, la vita sociale e la normale attività lavorativa. Le norme che limitavano le attività in presenza nei Centri ENEA e che imponevano il rispetto dei protocolli di sicurezza e la turnazione del personale, sono rimaste in vigore fino alla fine dell'emergenza ad oggi fissata per il 30 Marzo 2022.

Tale situazione, sentita a livello Nazionale e Mondiale, ha naturalmente comportato dei ritardi nello svolgimento delle attività e problemi per le Ditte approvvigionatrici relativi alla fornitura di materiali ed apparecchiature.

Tutte le attività sperimentali previste, nonostante le enormi difficoltà, sono comunque state utilmente portate a termine.

Nello specifico, saranno descritti nel documento:

- La sperimentazione su impianto dopo upgrading per la produzione di polveri per AM, trattando i materiali selezionati in diverse condizioni di processo al fine di esplorare ed individuare i giusti parametri per la produzione di polveri per AM.
- La caratterizzazione dei materiali in ingresso e delle polveri prodotte dall'impianto, funzionale alla messa a punto del processo.
- Test di sintering di alcune polveri prodotte.
- Il confronto dei risultati conseguiti con quanto disponibile in letteratura e con i materiali commerciali acquisiti nell'ambito del progetto, per individuare il potenziale utilizzo dei materiali prodotti nelle tecniche AM disponibili sul mercato.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Sperimentazione su impianto per la produzione di polveri per AM

La sperimentazione è stata condotta sull'impianto prototipo, modificato come descritto nel precedente report RdS/PTR(2020)/279. Le polveri sono state iniettate in modo trasversale alla fiamma, utilizzando ugelli plasma conici da 8-12 mm con una iniezione esterna guidata. L'iniettore polveri era posto a una distanza compresa tra 1-2 cm dalla fiamma. La figura 1 mostra il reattore nella configurazione dopo modifica, mentre la figura 2 mostra il corrispondente flowsheet dell'impianto nella nuova configurazione.



Figura 1. Reattore dopo upgrading

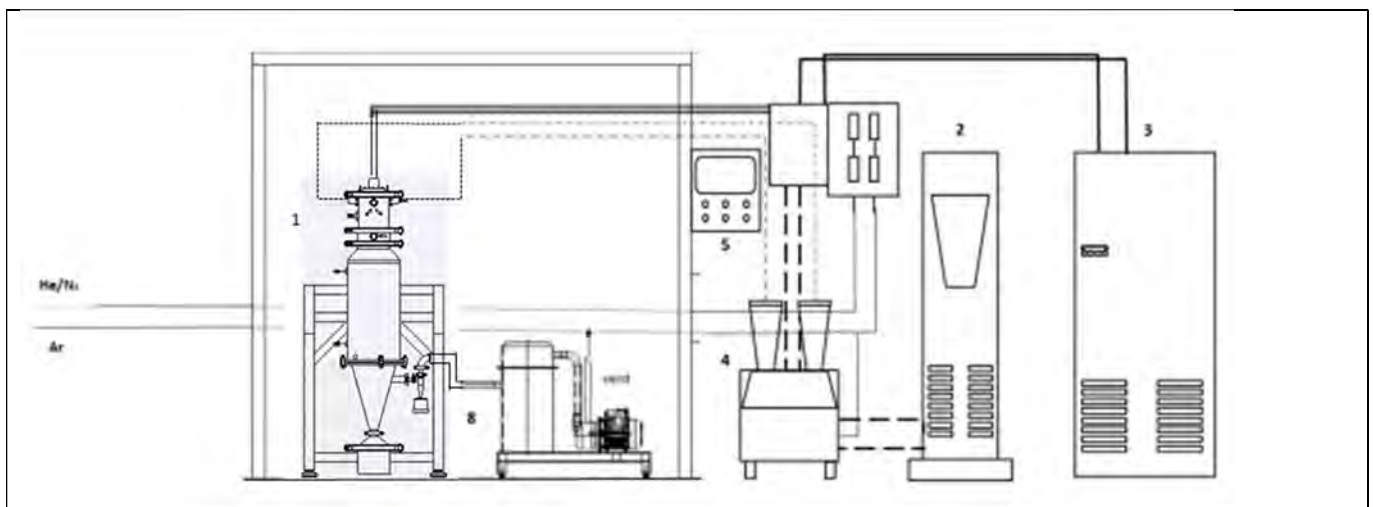


Figura 2. Plasma plant flowsheet: 1) Plasma Torch; 2) Power Supply; 3) Chiller; 4) Powder Feeder; 5) Control Unit; 6) Reactor; 7) Collection Tank; 8) Bag Filter.

Il sistema comprende un dosatore volumetrico di polveri, una torcia al plasma DC ad arco non trasferito (Praxair), un Generatore (GTV 80 kW), un filtro combinato a ciclone ed a maniche, una pompa ad anello d'acqua per il garantire il vuoto per il funzionamento del plasma (90-20 kPa). La torcia (modello Praxair surface Technologies F4) è costituita da un catodo di tungsteno raffreddato ad acqua e da un ugello anodico di rame. La torcia è montata nella parte superiore del reattore cilindrico in acciaio inossidabile di 15 cm di diametro interno e 183 cm di lunghezza; il reattore è incamiciato e raffreddato con acqua fredda circolante (circa 10°C in ingresso). Sotto il corpo centrale vi è un serbatoio, dove vengono raccolte le polveri prodotte insieme a eventuali materiali non reagiti. Nella parte superiore del reattore, un ugello alimenta la polvere ortogonalmente nella fiamma del plasma (alimentazione esterna). I test sono stati condotti utilizzando Argon (Ar) come gas principale del plasma ed Elio (He) come gas secondario per migliorare le condizioni di fiamma. Durante il trattamento al plasma, le particelle fondono e le più sottili evaporano con la formazione di depositi fini. Alla fine del processo sono stati raccolti i prodotti sia sul fondo (serbatoio di raccolta) che sulla parete fredda della camera del reattore.

Tutti i materiali sono stati analizzati mediante microscopia a scansione elettronica utilizzando un microscopio Thermo Fisher Scientific "Phenom Pure" con upgrade Phenom ProX [1].

L'analisi delle fasi cristalline dei campioni è stata condotta per diffrazione a raggi X (XRD) impiegando uno diffrattometro X'Pert MPD che usa una radiazione nickel-filtered Cu K α nell'intervallo $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$ con una step width di 0.050° ed un counting time di 5s per ogni step. L'identificazione delle fasi cristalline delle polveri è stata fatta per comparazione degli spettri registrati con i modelli di diffrazione del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) [2].

L'analisi termica è stata effettuata con una TGA/DSC simultanea della Netzsch instrument (Jupiter STA449 F3); i termogrammi sono stati registrati in azoto e/o aria alla velocità di riscaldamento di $10^\circ\text{C}/\text{min}$ da 30° a 1250°C .

Le polveri prodotte sono state setacciate impiegando una setacciatrice Retsch AS basic 200.

I test sono iniziati partendo dall'analisi della letteratura specializzata condotta nella LA3.5, che aveva permesso di predisporre per i due materiali i piani sperimentali (Tab.1), ovvero gli intervalli dei parametri di processo idonei al loro trattamento.

Tabella 1. Piani sperimentali per allumina ed acciaio

	Potenza (kW)	Carrier (slm)	Portata polvere (g/min)	Pressione camera (kPa)	Distribuzione granulometrica polveri (μm)
ALLUMINA	12-28	0,5-5	1-10	80-99	25-60
ACCIAIO	9-23	0,5-2	1-10	80-99	25-90

Inoltre, i test preliminari eseguiti sempre nella precedente LA avevano consentito di circoscrivere le condizioni di trattamento per il nostro sistema. Tutto il lavoro eseguito è stato descritto nel report RdS/PTR (2020)/279.

La sperimentazione è stata quindi condotta sui materiali di interesse partendo dai dati registrati durante queste esperienze.

2.2 Test su allumina

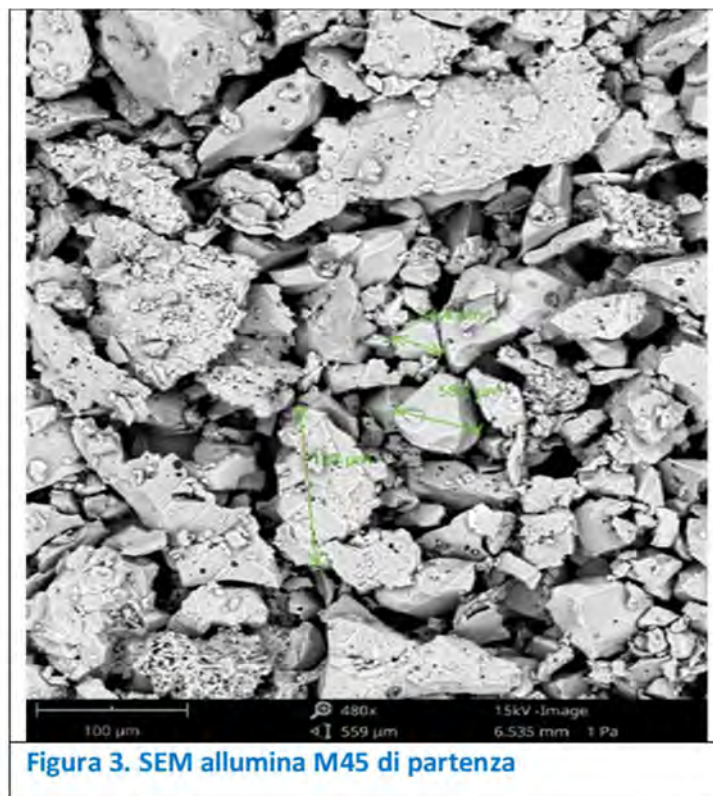
L'Allumina utilizzata per la sperimentazione è stata una Al_2O_3 calcinata M45 fornita dalla Società 2B MINERALS. Si riporta di seguito (Tab.2) le scheda tecnica del prodotto. La polvere ha una distribuzione granulometrica centrata su 45 micron.

Tabella 2. Dati tecnici allumina utilizzata nella sperimentazione

CARATTERISTICHE CHIMICHE M45	
Al_2O_3	99,50 %
Na_2O	0,30 %
SiO_2	0,04 %
Fe_2O_3 total	0,08 %
CaO	0,02 %
Fe magnetic	$\leq 0,025$ %
DISTRIBUZIONE GRANULOMETRICA STANDARD	
+0,063 mm	0-2%
-0,045 mm	95-100%

La polvere utilizzata è stata caratterizzata mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) (Fig.3) ed analisi di diffrazione a raggi X (XRD) (Fig.4).

L'analisi SEM mostra che il materiale è in forma angolare, con una distribuzione ampia dei diametri nelle due dimensioni: fino a 200 micron in una direzione con un diametro che raggiunge i 45 micron. Accanto alle polveri più grandi si notano anche molti residui di più piccole dimensioni (<25 micron), che abbiamo visto essere responsabili della formazione di una frazione nanometrica nelle polveri processate.



Lo spettro della polvere registrato mostra i segnali tipici della forma alpha della Allumina. Non sono presenti impurezze in quantità significativa rilevabili dallo spettro.

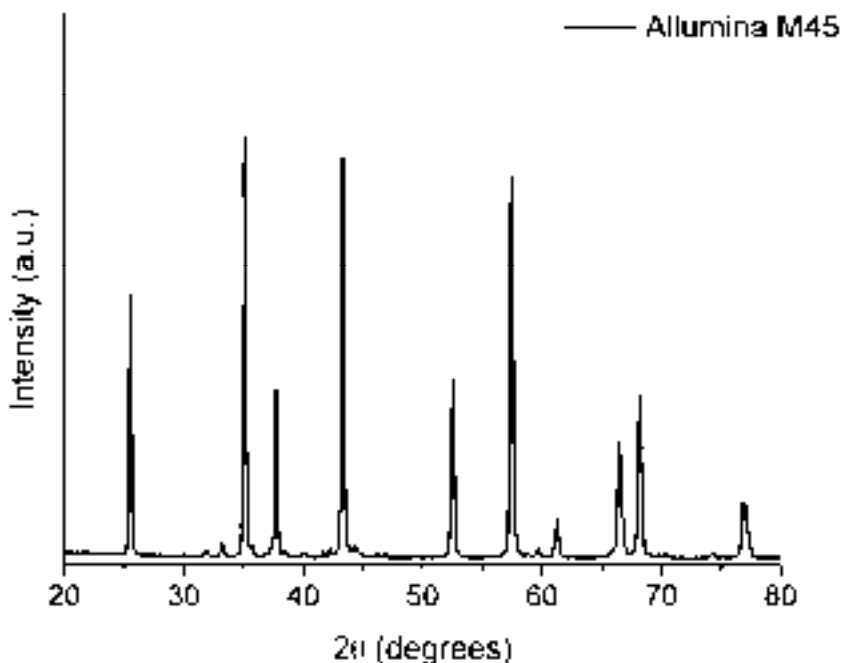


Figura 4. XRD allumina M45 di partenza

Per condurre le prove sperimentali è stata quindi utilizzata la configurazione con iniezione esterna supportata da ghiera. Inoltre, date le dimensioni delle polveri è stato utilizzato un ugello polveri da 2 mm ed un ugello speciale da 8 mm per il plasma. I test precedenti hanno evidenziato la difficoltà a trattare l'allumina, materiale con una temperatura di fusione non molto alta ma con una bassa conducibilità termica ($\sim 5.8 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) [3]. Poiché la potenza necessaria è influenzata anche dalle dimensioni del materiale trattato, si è cercato di selezionare la polvere di partenza setacciando l'alimentato in una frazione di diametro 25-40 micron. Alcuni test (ALPL29 e 30) sono stati condotti su una frazione sotto i 25 micron.

Per la natura della polvere utilizzata, fortemente irregolare e coesiva, anche se la procedura di setacciatura ha notevolmente migliorato l'iniezione, sono state comunque presenti nelle frazioni alimentate polveri di dimensioni maggiori, monodimensionalmente nel range di interesse, o inferiori adese e trascinate per la natura coesiva della polvere. Anche l'impiego di una procedura ad umido non è stata risolutiva nella separazione delle particelle piccole adese.

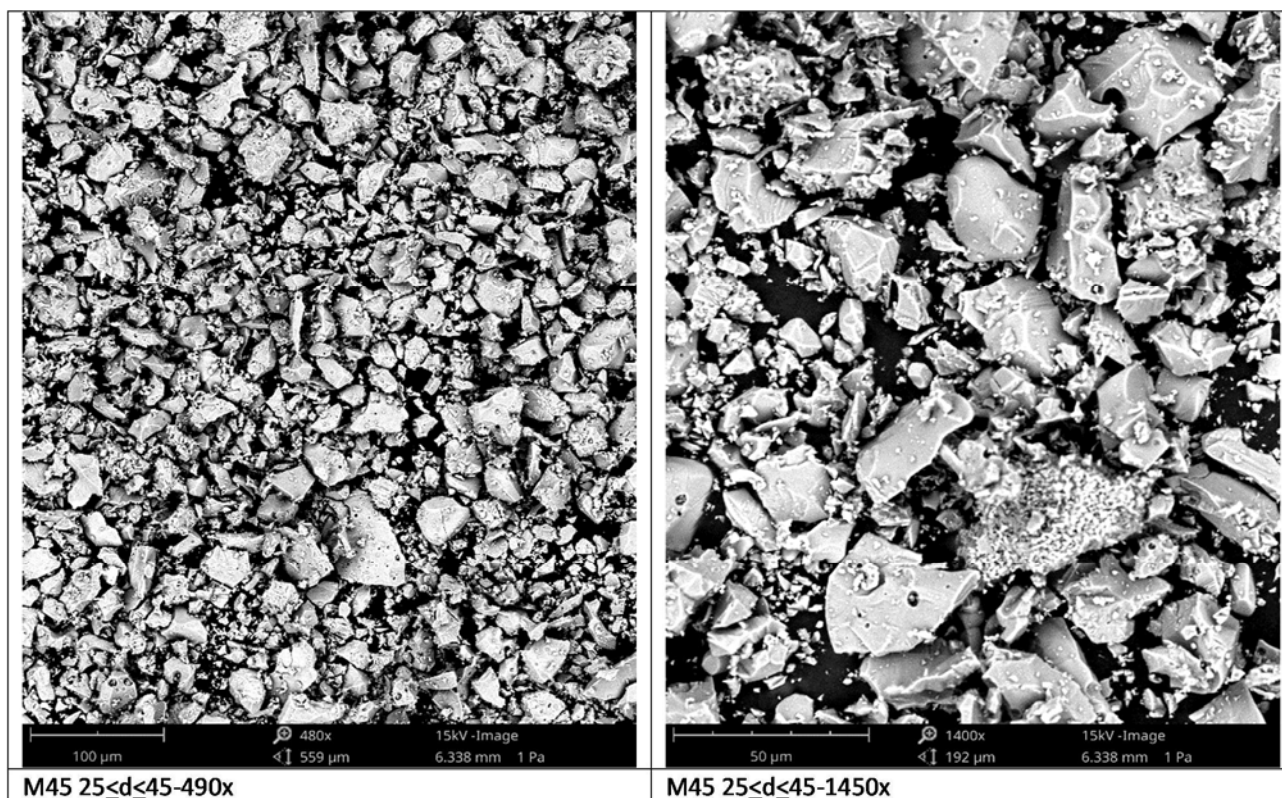
Il parametro principale considerato nei test è stato la potenza del plasma. Infatti, la scarsa trasmissione del calore all'interno della stessa particella ha comportato l'impiego di elevate energie, richiedendo quindi l'impegno della strumentazione (generatore) al limite delle sue potenzialità.

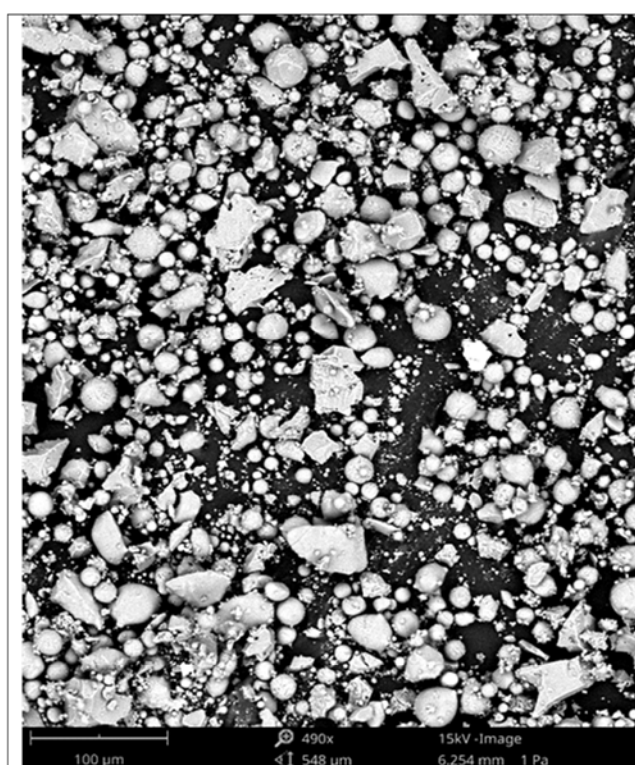
La tabella 3 riporta le condizioni di processo utilizzate: la potenza del plasma è stata variata tra 23-25 kW sia modificando la corrente che la quantità di gas secondario, per aumentare la conducibilità e lo scambio in fase gassosa.

Tabella 3. Condizioni sperimentali per i test su M45

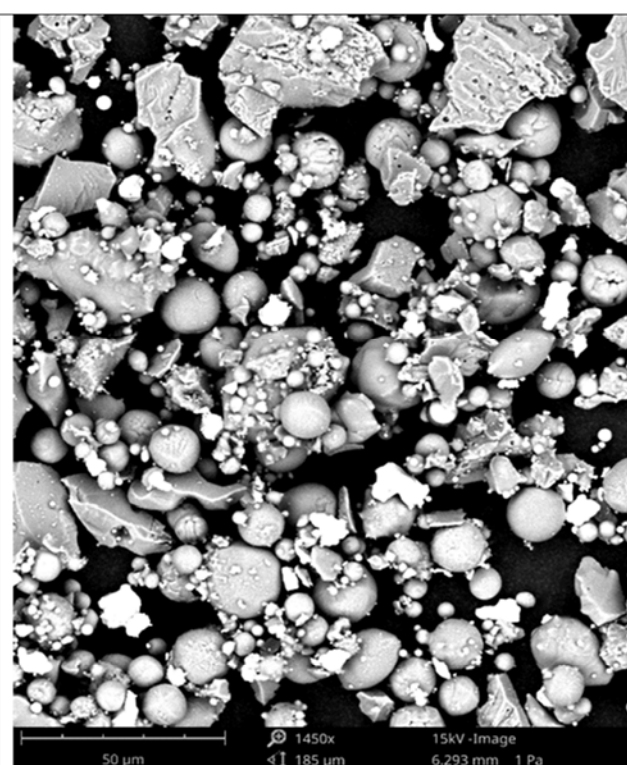
TEST	Ar (slm)	He (slm)	POTENZA (kW)	CARRIER (slm)	PORTATA POLVERE (g/min)	PRESSIONE PROCESSO (kPa)
ALPL23	35	15	23,5	2,5	2	86
ALPL24	35	15	24	2	2	96
ALPL25	35	20	24,5	2	2	95
ALPL26	40	15	24,5	2	2	96
ALPL27	40	15	24,5	1	2	94
ALPL28	40	40	25	1,5	2	101
ALPL29	40	15	20	2,5	3	98
ALPL30	40	15	17,5	2,5	3	96

La figura 5 mostra le immagini SEM dei campioni di Al_2O_3 M45 processate al plasma: è evidente che le polveri sono state sferoidizzate anche se sono sempre presenti sia particelle di più grandi dimensioni del campione di partenza che non ha subito il processo al plasma, sia particelle piccole, anche di tipo submicronico. Come detto precedentemente, Il materiale di partenza presenta particelle di forma angolare ed irregolare con una distribuzione abbastanza ampia delle dimensioni centrata intorno a 45 micron. La setacciatura quindi, aiuta sicuramente a selezionare un range più ristretto ma sono comunque presenti particelle di diametro più elevato, fino ad oltre 60 micron, ed anche particelle molto piccole di alcuni micron che, a causa della natura coesiva della polvere, restano adese o trascinate nel prodotto classificato. Durante il processo, quindi, in fase di alimentazione, la forma irregolare delle polveri e l'alimentazione ortogonale rispetto al plasma comportano il rimbalzo sulla fiamma di alcune particelle che incidono con forza e angolazione (momento) diversi causando la presenza di non reagito nel serbatoio di raccolta insieme al prodotto. Questo fenomeno può essere ridotto ma non completamente eliminato in fase di alimentazione.

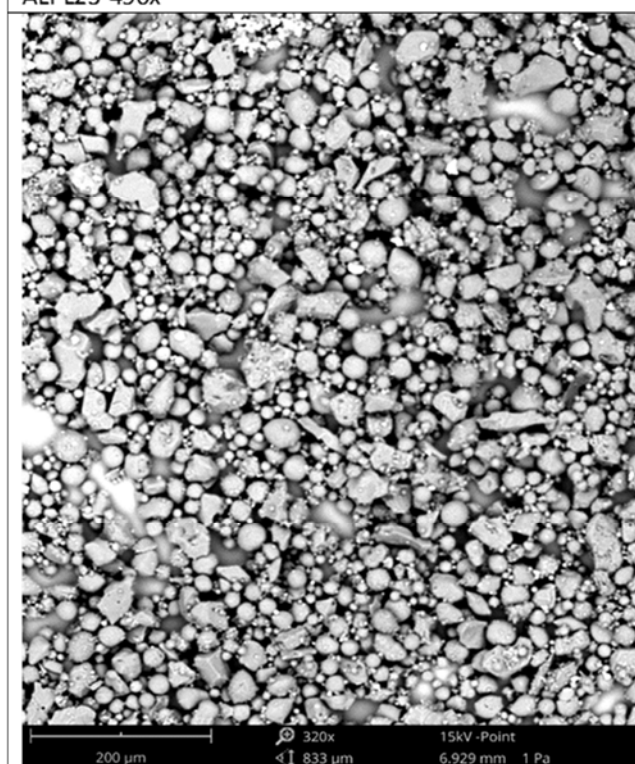




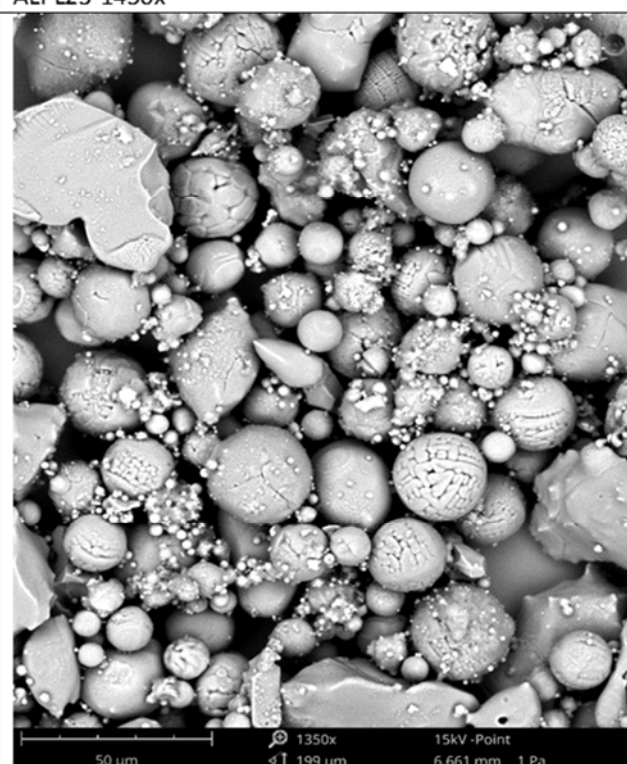
ALPL23-490x



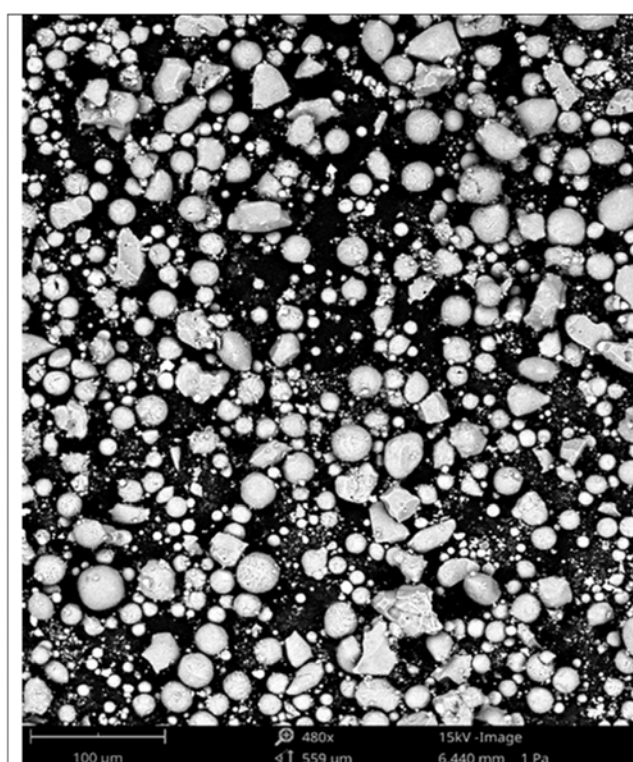
ALPL23-1450x



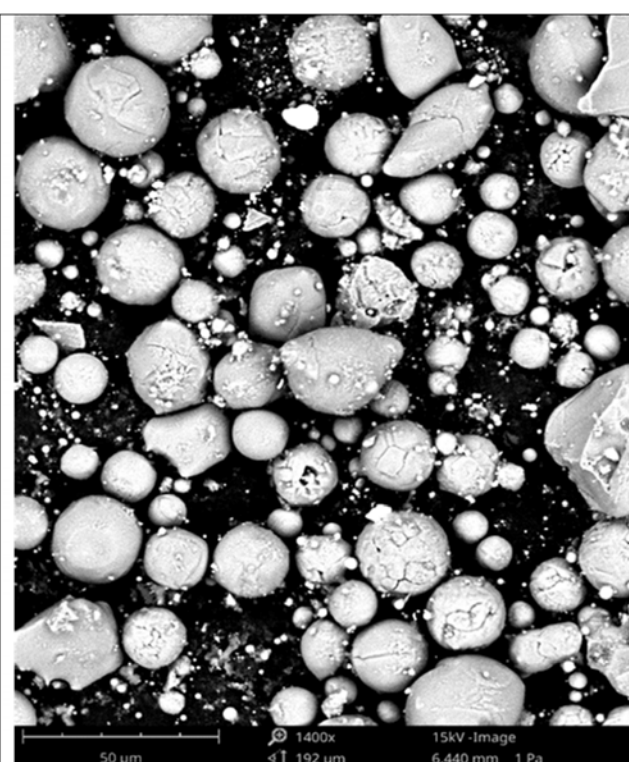
ALPL24-320x



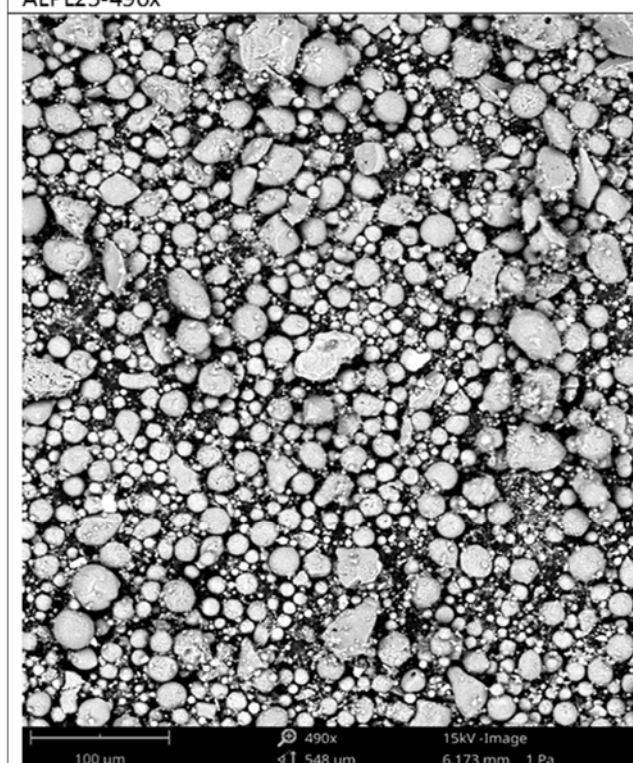
ALPL24-1350x



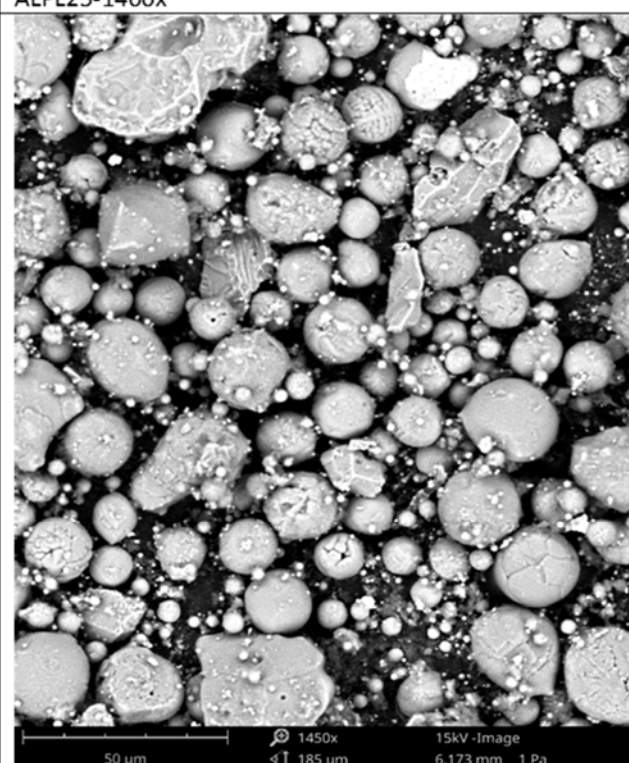
ALPL25-490x



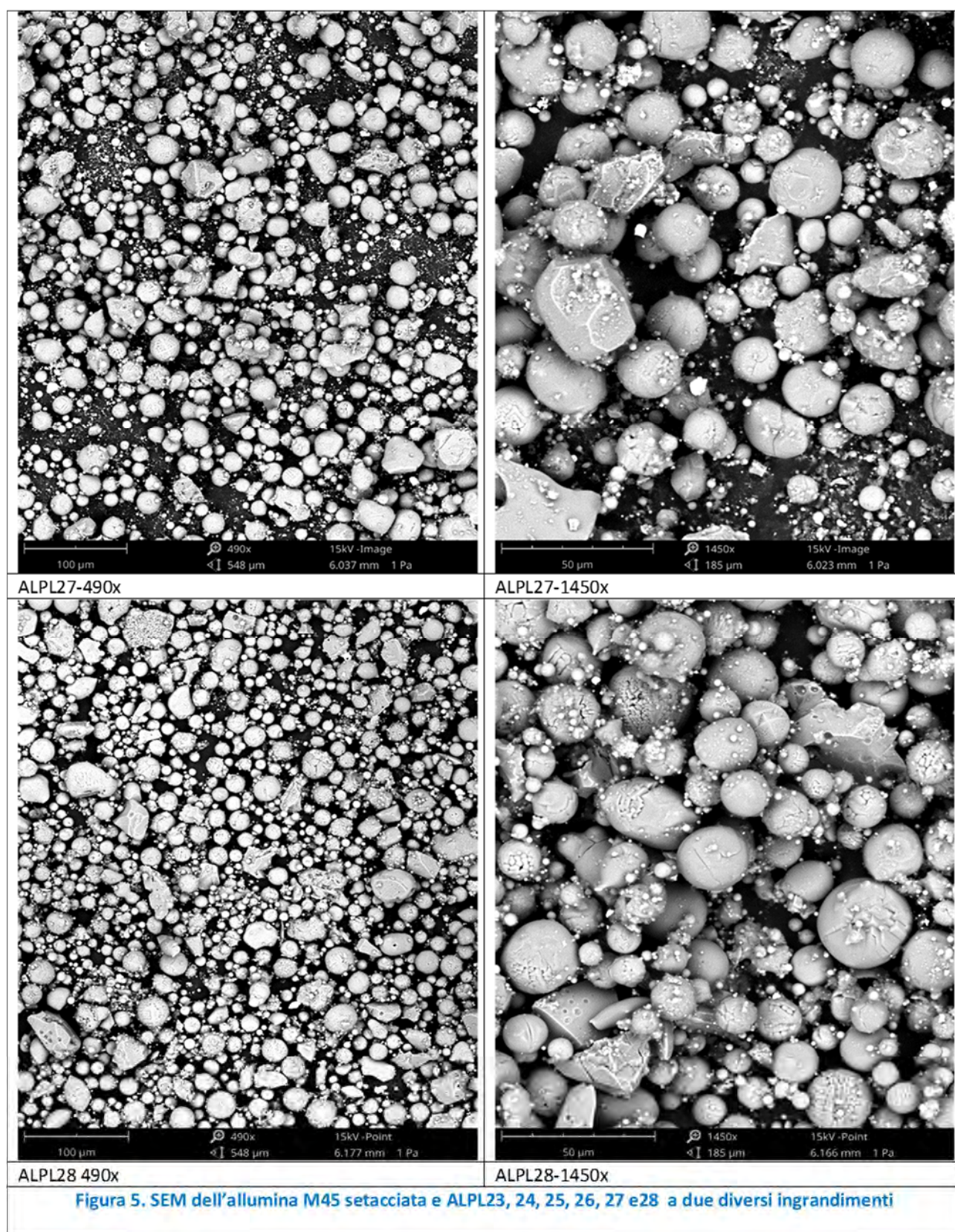
ALPL25-1400x



ALPL26-490x



ALPL26-1450x

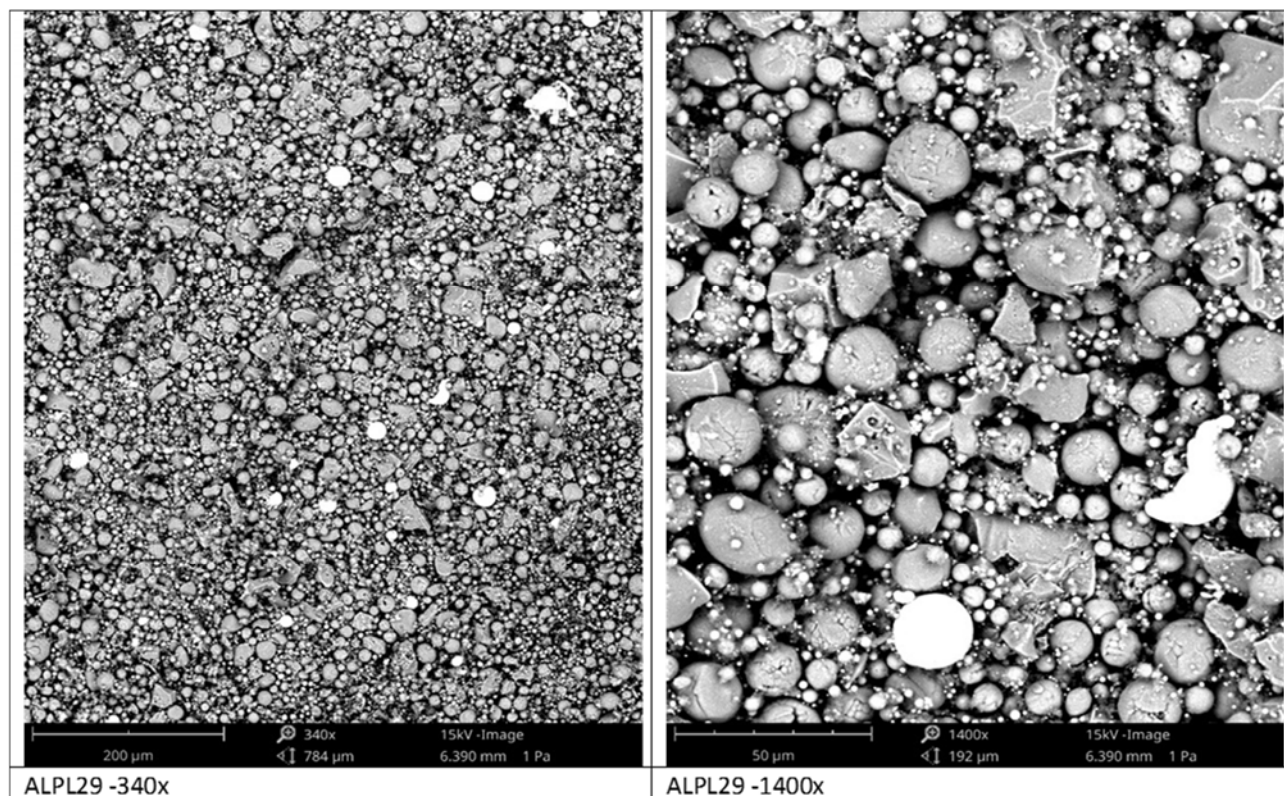


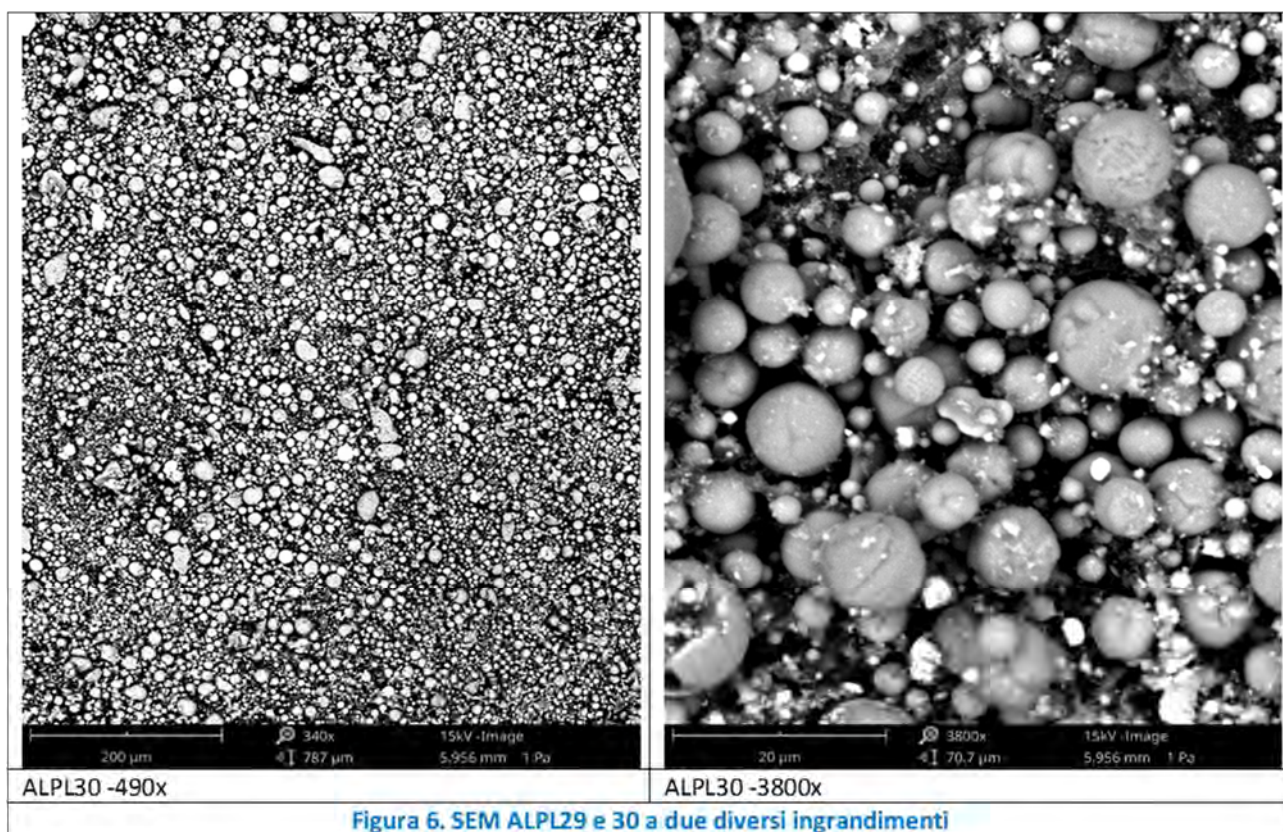
Dall'esame delle micrografie SEM si evince che i risultati migliori sono stati ottenuti alla potenza più alta (ALPL25-26 e 27), anche se data la larga distribuzione delle particelle, al crescere della potenza cresce anche la frazione fine (nanometrica) contenuta nella polvere. L'effetto del carrier non sembra essere rilevante nell'intervallo considerato.

In tutti i test si nota spesso sulle particelle più grosse una rugosità evidente; questo effetto è dovuto alla tensione superficiale del materiale, responsabile della sferoidizzazione in fase di raffreddamento, unito al rapido quenching delle polveri [4-5].

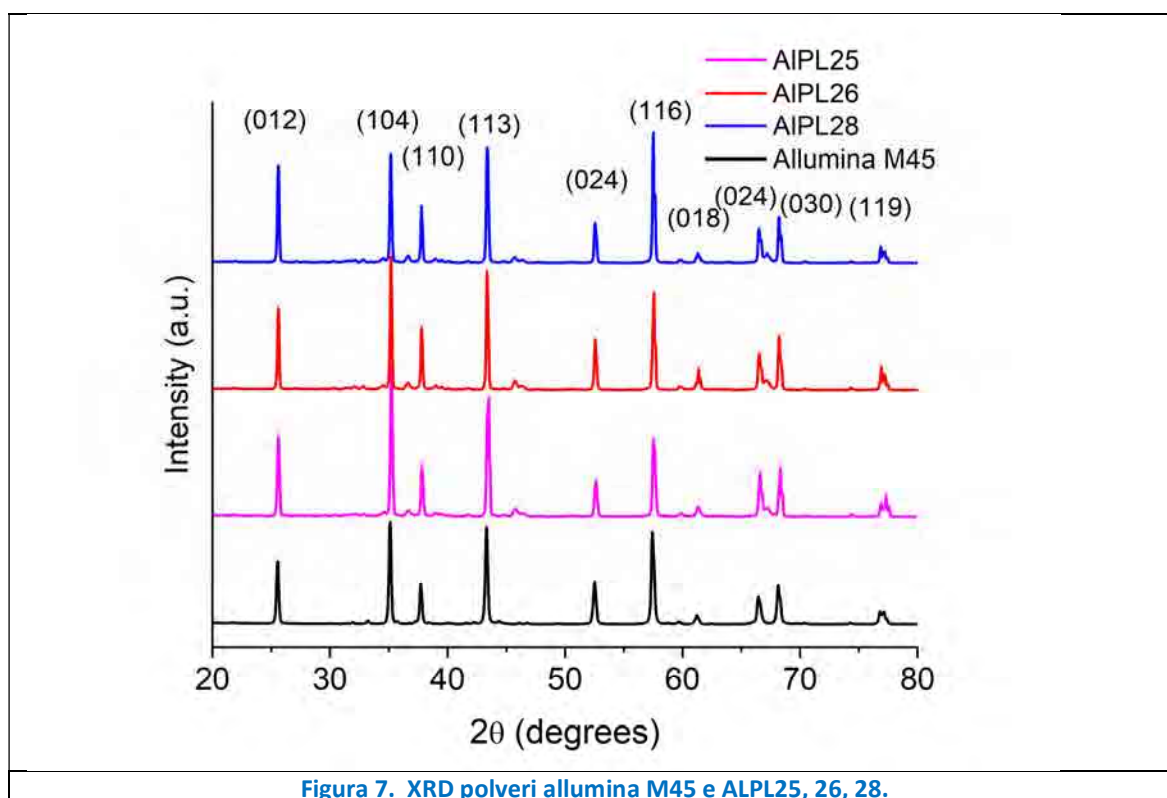
Sulla polvere < 25 micron sono stati condotti i test 29 e 30. Data la più bassa granulometria del materiale di partenza le potenze utilizzate, 20 e 18 kW rispettivamente, sono inferiori a quelle usate nelle altre prove. La figura 6 riporta le micrografie SEM registrate per queste prove. Dall'esame delle immagini si vede che il materiale è in massima parte sferoidizzato; il diametro delle particelle risulta essere inferiore ai 20 micron, risultato atteso date le dimensioni del materiale di partenza. Anche in questo caso sono presenti alcune particelle angolari. Questo richiederà ulteriori sforzi nel tuning dei parametri di iniezione, ma anche approfondimenti sui trattamenti di separazione post processing.

La frazione nanometrica è largamente presente per i fenomeni di evaporazione e ricondensazione già discussi in precedenza.





La figura 7 mostra gli spettri di diffrazione a raggi X dei campioni AIPL 25, 26, 28 di allumina trattati al plasma.



Gli spettri registrati non mostrano grandi differenze tra loro, né con lo spettro del materiale di partenza. Fondamentalmente l'allumina è presente nella fase alpha come fase principale; in Fig.7 sono indicati i riflessi principali. Sono però presenti anche alcuni segnali in tracce attribuibili alla formazione della fase metastabile γ .

La fusione ed evaporazione ad alta temperatura unite al rapido quenching possono stabilizzare anche fasi metastabili. La composizione di fase della polvere sferoidizzata è strettamente correlata all'entità della fusione. Maggiore è la potenza del plasma, maggiore è la temperatura e quindi la possibilità di arrivare alla fusione o alla vaporizzazione delle particelle. In generale, si osserva che nei processi che coinvolgono il materiale fuso, maggiore è la velocità di raffreddamento, maggiore è la frazione della fase metastabile (fase gamma per l'allumina). La formazione della fase γ metastabile non è insolita nella polvere di ossido di alluminio preparata con processi ad alta temperatura come plasma spray ed altri processi di raffreddamento rapido.

Tuttavia nei campioni processati, l' α -allumina è risultata essere la fase principale anche a potenza più alta, indicando che la fusione è limitata solo alla superficie delle particelle e l'interno è rimasto ancora nella fase solida. Ciò non è inaspettato poiché la conduttività termica dell'allumina è molto bassa (valore di $\sim 5,8 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), con conseguente sostanziale gradiente di temperatura all'interno della particella [3,6].

La presenza di fase γ è più pronunciata nei test condotti con polvere sotto i 25 micron.

Nella figura 8 è riportato lo spettro di diffrazione della polvere ALPL29. Anche in questo caso la fase principale è la fase alpha ma, come indicato dalle frecce si possono osservare alcuni dei principali segnali della fase gamma dell'allumina. La formazione di tale fase è più evidente in questo campione in quanto è stata utilizzata come polvere di partenza una frazione di allumina M45 più piccola, che quindi subisce maggiormente i fenomeni di fusione/evaporazione/quenching.

La presenza di particelle più piccole favorisce la fusione in fiamma non solo sulla superficie e consente quindi in fase di raffreddamento di ottenere una maggiore quantità di fase metastabile [7].

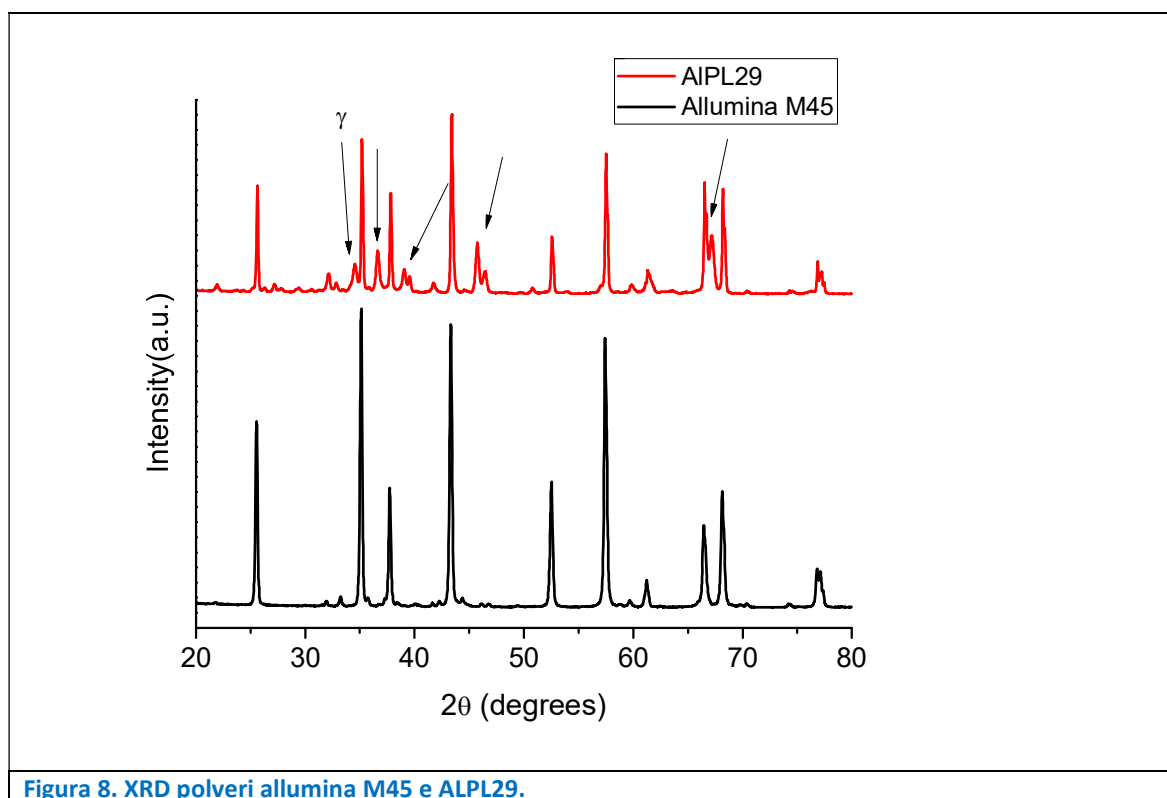


Figura 8. XRD polveri allumina M45 e ALPL29.

Per migliorare la qualità della polvere è stata messa a punto una procedura di purificazione mediante trattamento ad ultrasuoni in solvente. La figura 9 mostra la polvere ALPL28 dopo purificazione per sonicazione in etanolo. La polvere purificata (pur) risulta praticamente libera dalla frazione nanometrica che circondava le particelle. Quest'ultima è stata recuperata ed essiccata (sur). In ogni caso notiamo la presenza di alcune particelle angolari che non hanno reagito nel plasma, probabilmente rimbalzate sulla fiamma.

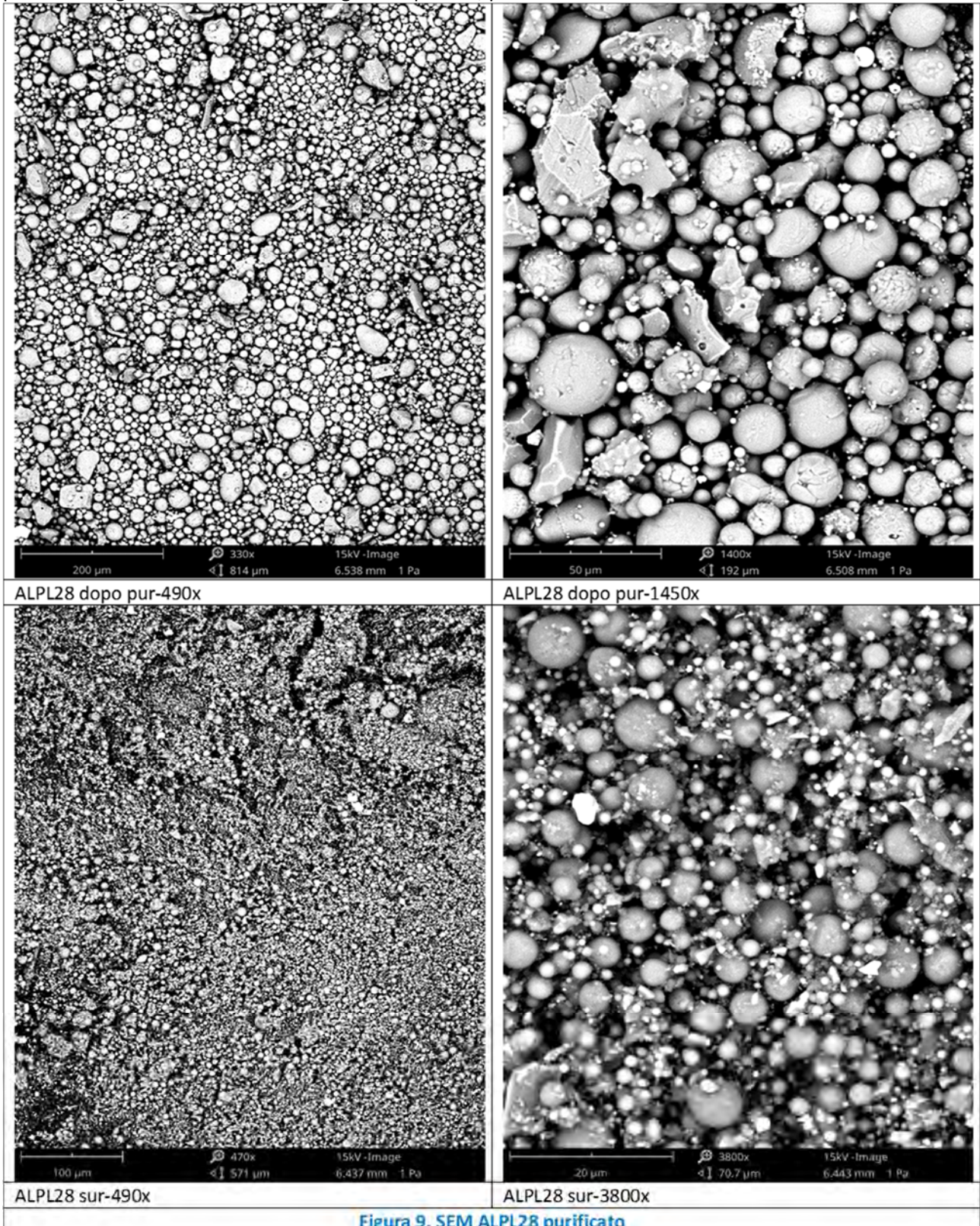


Figura 9. SEM ALPL28 purificato

Sulla base degli esperimenti effettuati sono state condotte delle repliche finalizzate alla produzione di polveri per test successivi nelle migliori condizioni di processo selezionate per le polveri di allumina M45 trattate ALPL27 e 28 per 25-40, ALPL29 per <25 micron). I test hanno evidenziato una buona riproducibilità.

Sulle polveri prodotte è stata condotta l'analisi termica TGA/DSC. Le analisi sono state condotte in atmosfera di azoto da 30 a 1250°C ad una velocità di salita di 10°/min. Le polveri di allumina non hanno mostrato significative variazioni percentuali in massa nella TGA, né trasformazioni di fase nella DSC. È stata pertanto riportata a titolo di esempio solo l'analisi condotta sulla polvere ALPL26 (Fig.10).

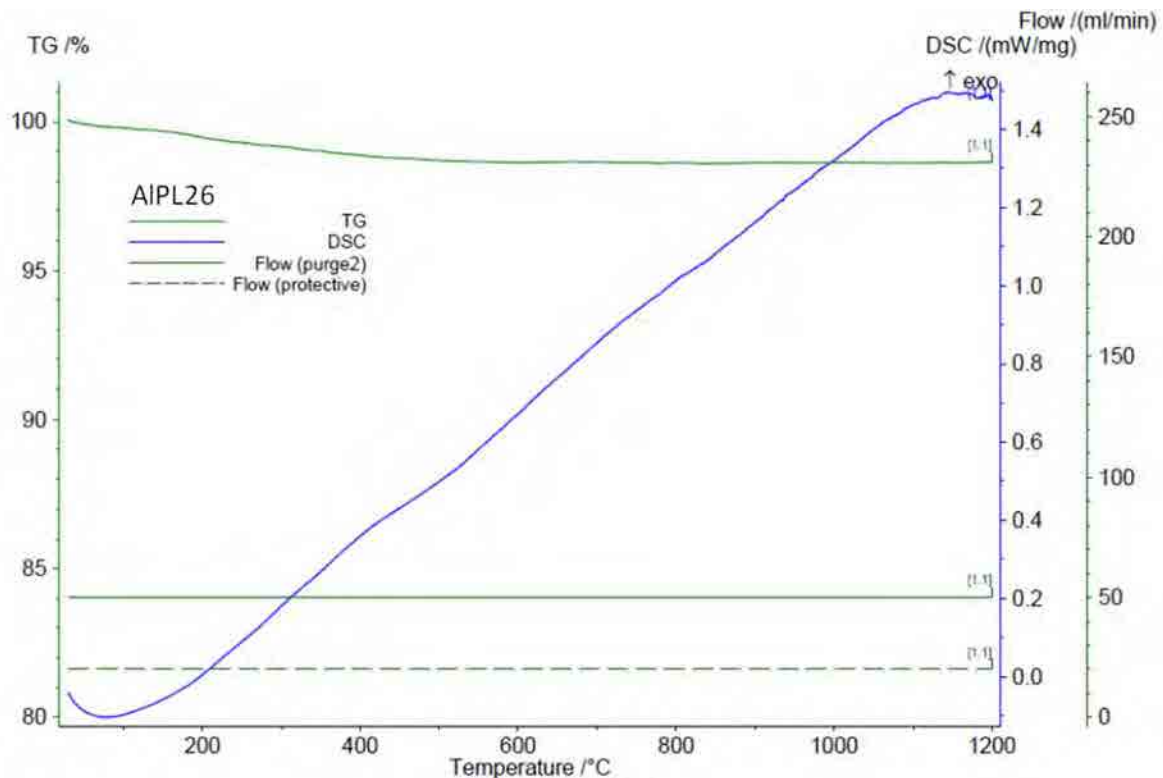


Figura 10. DSC/TGA ALPL26

Per valutare l'utilizzo delle polveri è stato misurato il grado di sferoidizzazione utilizzando le immagini registrate al SEM. I

Il calcolo della sfericità delle particelle è stato eseguito utilizzando il programma software ImageJ (public dominio, National Institutes of Health). Come parametro di riferimento principale del fattore di forma è stata assunta la circularity calcolata secondo la formula:

$$Circ = 4\pi A/P^2$$

dove P e A sono il perimetro e l'area della particella, rispettivamente.

Il valore varia da zero ad uno, con una particella perfettamente sferica avente circularity = 1.

La tabella 4 riporta i valori medi di circularity per le prove su allumina.

Tabella 4. Valutazione parametri di sferoidizzazione

TEST	Circularity
ALPL23-490x	0,81
ALPL24-320x	0,85
ALPL25-490x	0,92
ALPL26-490x	0,93
ALPL27-490x	0,92
ALPL28 490x	0,94
ALPL29 -340x	0,94
ALPL30 -490x	0,98
ALPL28 dopo pur-490x	0,94
ALPL28 sur-490x	0,95

I test mostrano come il calcolato sulle prove sia sempre superiore a 0,8, segno di una estesa sferoidizzazione delle polveri.

2.3 Test su acciaio

Per condurre il lavoro di ricerca sono state usate polveri di SS316L acquistate dalla ditta ThermoFisher. Due diversi lotti di polveri sono stati impiegati durante I test: SS316L <325 mesh (44 micron) e SS316L <100 mesh (149 micron).

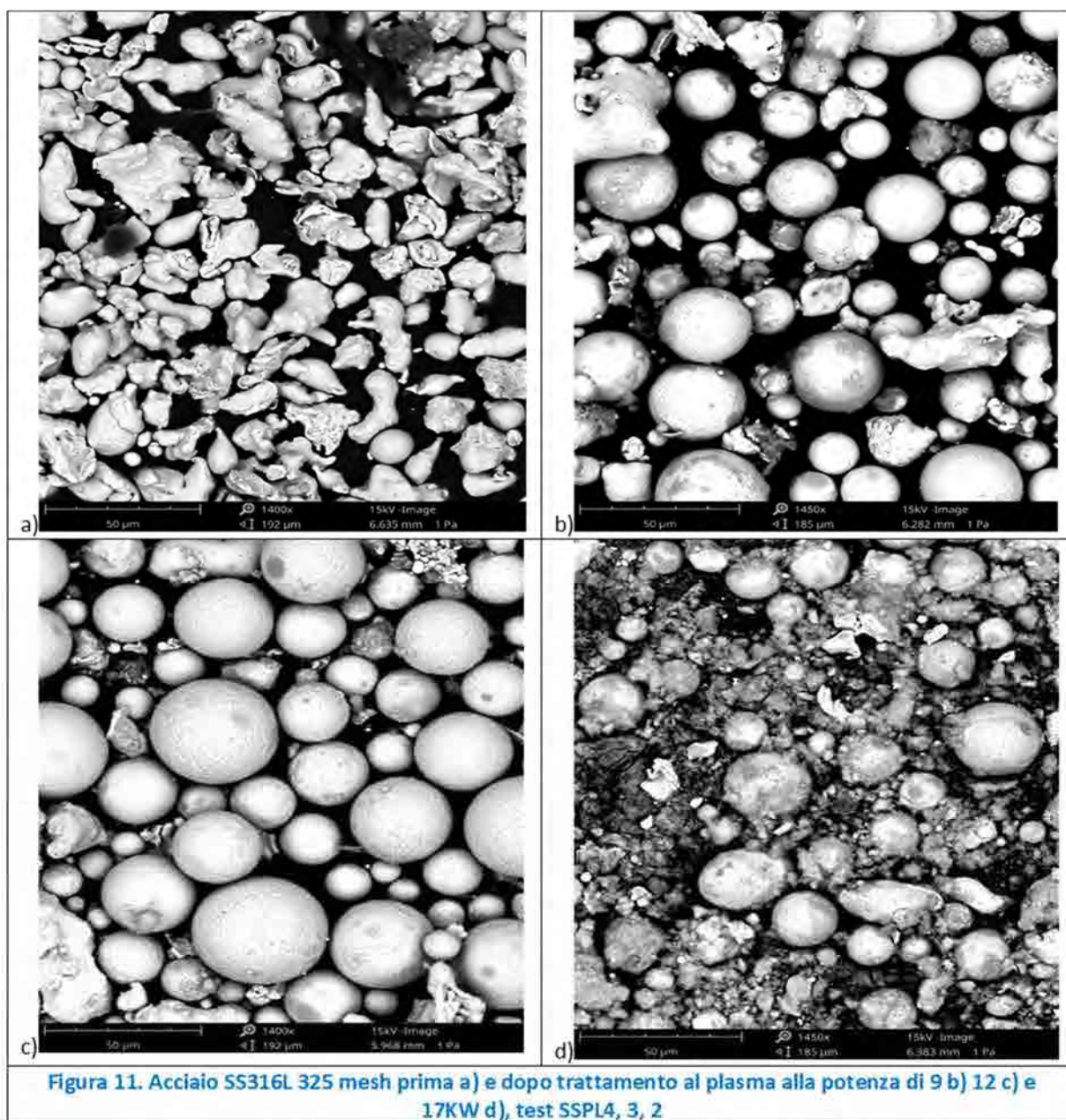
Un primo set di prove è stato condotto sulla polvere SS316L di granulometria <325mesh, variando principalmente la Potenza del plasma (9-17 kW) e mantenendo costanti gli altri parametri.

La tabella 5 riporta i parametri di processo utilizzati durante i test con SS316L con granulometria 325 mesh.

Tabella 5. Condizioni sperimentali per SS316L <325mesh

TEST	Ar (slm)	He (slm)	POTENZA (kW)	CARRIER (slm)	PORTATA POLVERE (g/min)	PRESSIONE PROCESSO (kPa)
SSPL2	40	10	17	1	3	93
SSPL3	40	10	12	1	3	91
SSPL4	40	10	9	1	3	91

La figura 11 mostra le immagini SEM del campione di acciaio 316L tal quale 2a) e delle polveri sferoidizzate variando la potenza del plasma da 9 a 17 kW (immagini b)-d)). Il materiale di partenza presenta particelle di forma angolare ed irregolare con una distribuzione abbastanza ampia delle dimensioni centrata intorno a 44 micron. Accanto ad aggregati di diametro più elevato, fino ad oltre 60 micron, sono presenti particelle molto piccole di alcuni micron.



Si osserva un elevato grado di sferoidizzazione già a potenza più bassa (9 kW), che cresce aumentando la Potenza a 12 kW. A 19 kW invece, accanto alle sfere, si osserva la formazione di una larga quantità di nanoparticelle probabilmente dovute alla larga vaporizzazione del materiale.

Infatti, durante il processo, le particelle iniettate assorbono energia durante il trasporto all'interno del plasma fino a fondere e, se l'energia è sufficiente, in ragione della temperatura del plasma, della loro grandezza e della temperatura di fusione, le particelle fuse sono accelerate lungo la piuma. Le forze di tensione superficiale determinano la loro forma sferica nella fase di raffreddamento. Se l'energia assorbita è tale da determinarne l'evaporazione, il rapido quenching nel reattore raffreddato, determina la ricondensazione delle polveri in forma di aggregati nanometrici. Questo è quanto si verifica al crescere della potenza impiegata per le particelle più piccole [2].

Tutte le polveri sono state caratterizzate anche mediante diffrazione a raggi X. La figura 12 mostra il confronto tra la polvere di partenza e le polveri processate a 9, 12 e 17Kw.

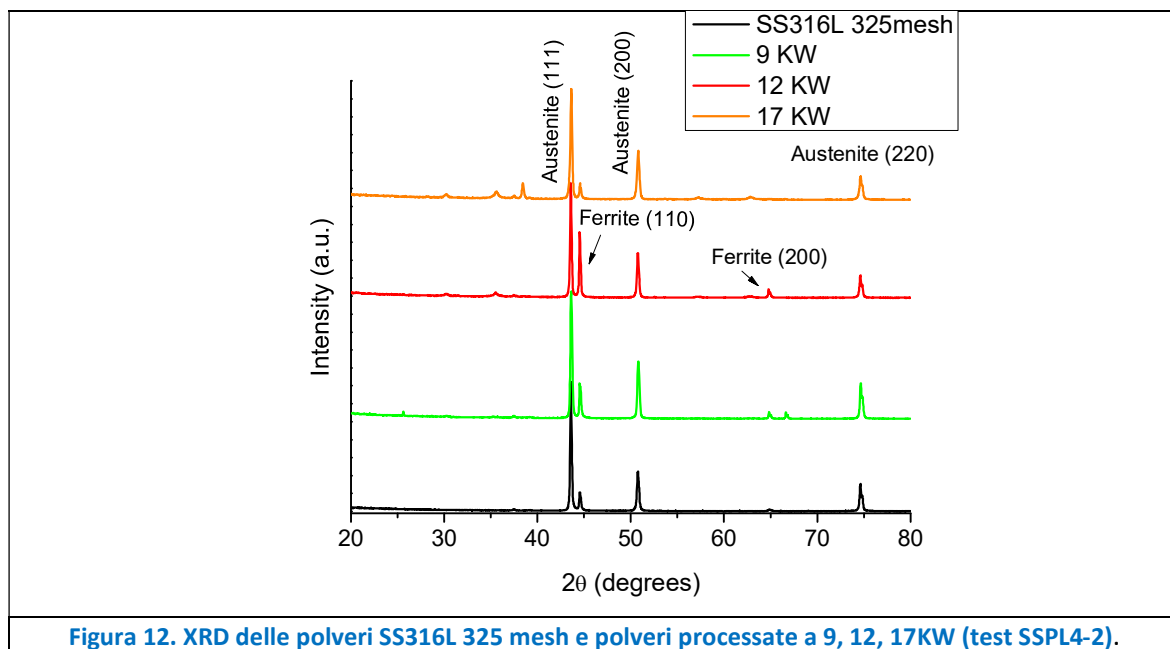


Figura 12. XRD delle polveri SS316L 325 mesh e polveri processate a 9, 12, 17KW (test SSPL4-2).

L'acciaio 316L di partenza mostra principalmente una struttura austenitica (struttura cubica a facce centrate); la ferrite, struttura cubica a corpo centrato è presente in minima quantità.

Nelle polveri trattate ritroviamo quindi l'austenite come fase principale, ma con una apprezzabile abbondanza di ferrite. La trasformazione tra austenite e ferrite avviene durante la fase di raffreddamento (rapido quenching) delle particelle trattate. La massima conversione avviene nella polvere processata a 12 kW.

Si osservano inoltre dei segnali di minore intensità dovuti alla presenza di ossidi formati nel processo di annealing dell'acciaio commerciale [8] o più largamente per ossidazione dei prodotti, attribuibili alla presenza di ossidi di Fe_2O_3 e Fe_3O_4 o di FeCr_2O_4 [9-10]. Generalmente anche la formazione degli ossidi può avvenire durante la fase di raffreddamento soprattutto a carico delle nanoparticelle che hanno una tendenza ad ossidarsi più pronunciata. Infatti, la polvere ottenuta a 17 kW, che contiene una quantità elevata di nanoparticelle, mostra evidenti segnali attribuibili alla presenza di ossidi.

La polvere ottenuta a 17KW è stata ripulita dalle particelle nanometriche attraverso sonicazione secondo la procedura messa a punto per l'allumina; in questo caso utilizzando come solvente HCl 1 M si ha anche la dissoluzione della componente ossidata durante la sonicazione. La figura 13 mostra le immagini SEM delle polveri dopo trattamento di purificazione.

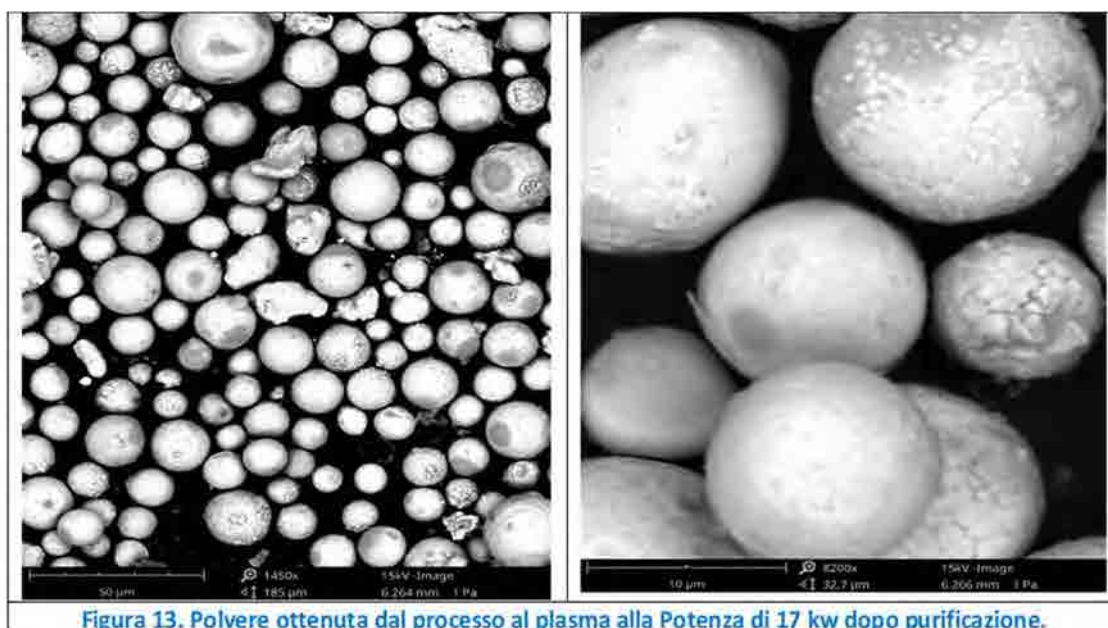


Figura 13. Polvere ottenuta dal processo al plasma alla Potenza di 17 kw dopo purificazione.

Dopo il trattamento le particelle sferiche risultano libere dai depositi nanometrici.

Ad ulteriore conferma di quanto detto, possiamo osservare che la polvere SSPL2 (17kW), purificata dalle nanoparticelle, mostra uno spettro a raggi X ripulito da tali segnali (Fig.14).

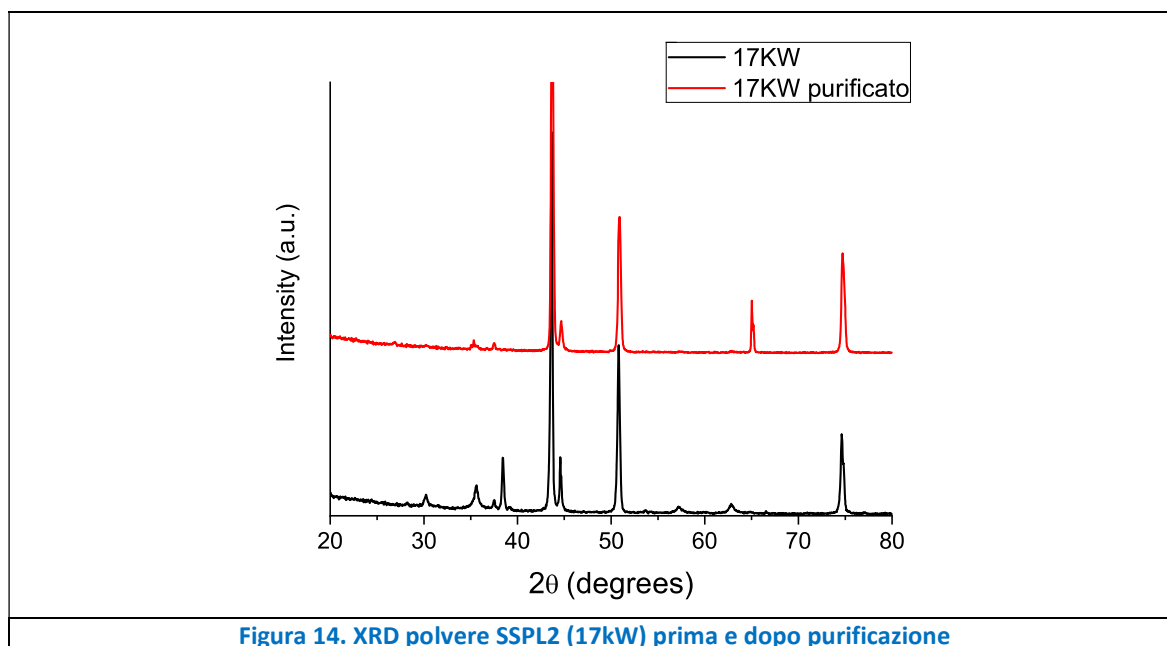


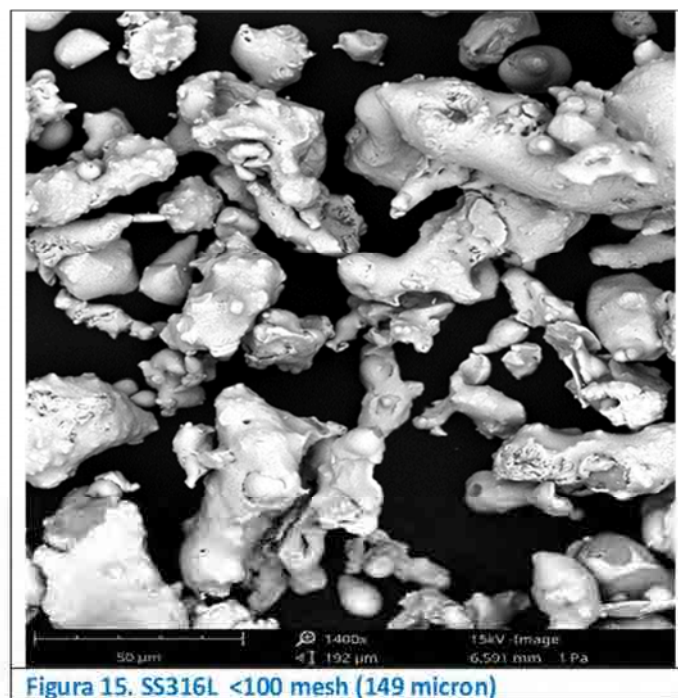
Figura 14. XRD polvere SSPL2 (17kW) prima e dopo purificazione

In particolare, il diffrattogramma prima della purificazione mostra i segnali a 2θ di 30° , 35° , 38° , 57° e 63° che indicano la presenza di Fe_3O_4 o di FeCr_2O_4 e che sono assenti dopo trattamento.

Un secondo set di prove è stato condotto impiegando la polvere SS316L <100 mesh (149 micron).

In figura 15 si riporta la micrografia SEM della polvere di partenza SS316L <100 mesh di questa mostra particelle di forma irregolare e con una distribuzione abbastanza ampia delle dimensioni. Sono presenti aggregati superiori ai 100 micron, ma anche particelle piccole intorno a 10 micron.

La polvere in esame è molto più grande rispetto a quella trattata nel set di prove precedente.



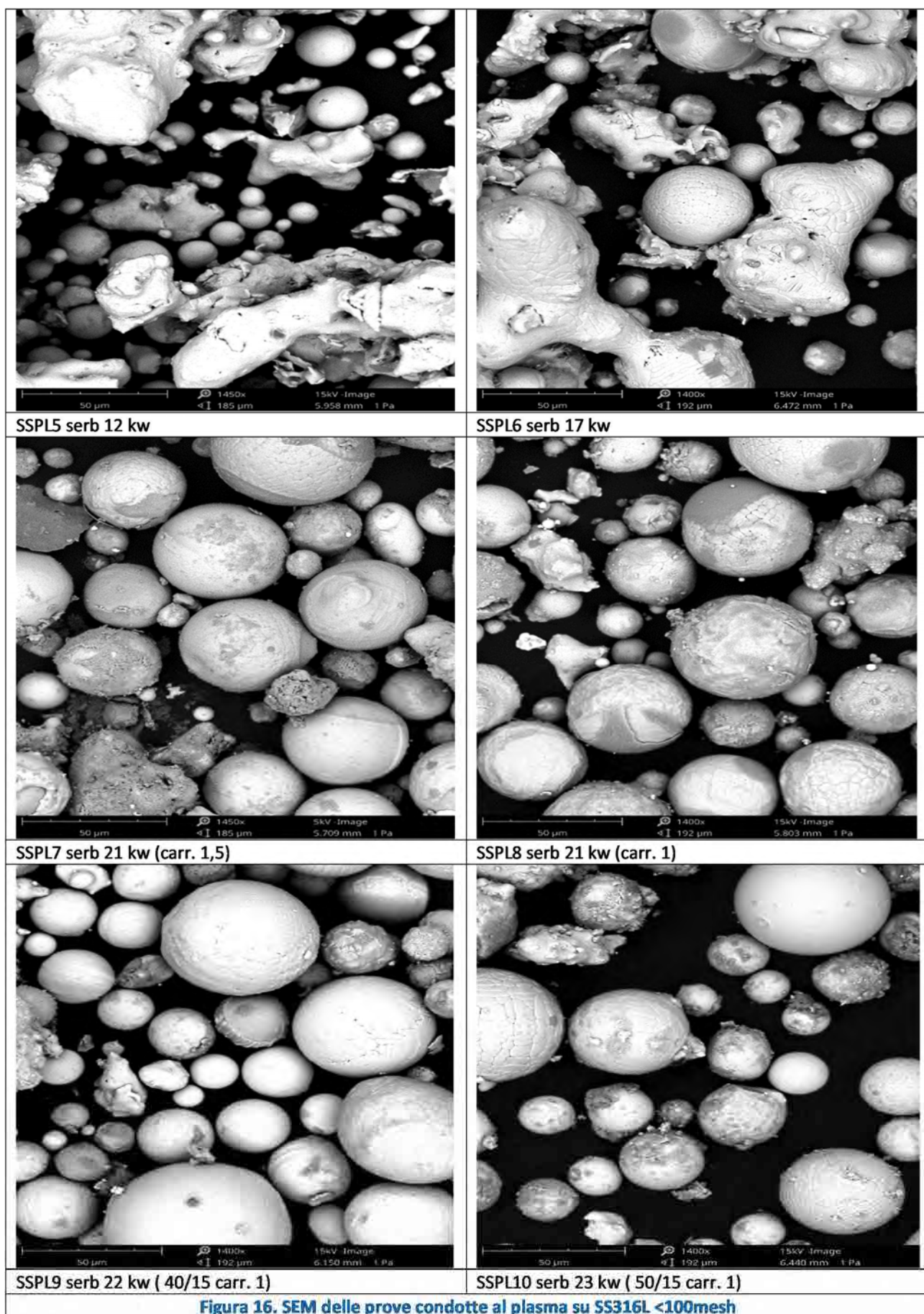
I test preliminari riportati nel report RdS/PTR(2020)/279, suggeriscono l'impiego di più alte potenze di trattamento.

La tabella 6 riporta i parametri di processo utilizzati durante i test con questa polvere.

Tabella 6. Condizioni sperimentali SS316L <100 mesh (149 micron)

TEST	Ar (slm)	He (slm)	POTENZA (kW)	CARRIER (slm)	PORTATA POLVERE (g/min)	PRESSIONE PROCESSO (kPa)
SSPL5	40	10	12,5	1	5	90
SSPL6	40	10	17	2	5	92
SSPL7	40	10	21	1,5	5	91
SSPL8	40	10	21	1	5	87
SSPL9	40	15	21,5	1	5	105
SSPL10	50	15	23	1	5	92

La figura 16 mostra le immagini SEM del campione di acciaio 316L 100 mesh trattato; le polveri sono state processate variando principalmente la potenza del plasma da 12 a 23 kW.



La sferoidizzazione inizia anche alla potenza più bassa, ma si ha la formazione di sfere di dimensioni limitate (sotto 30 micron). Le particelle più larghe sembrano solo debolmente toccate dalla fiamma (arrotondamento). Il grado di sferoidizzazione cresce al crescere della potenza impiegata, coinvolgendo già a 21 kW la gran parte del materiale. Aumentando la Potenza da 21 kW a 23 kW invece, accanto alle sfere, si osserva la formazione di una apprezzabile quantità di nanoparticelle probabilmente dovute alla vaporizzazione del materiale di pezzatura più piccola. Questo fenomeno si evidenzia soprattutto sulla frazione di materiale depositata sulle pareti fredde del reattore.

Anche in questo caso le polveri sono state caratterizzate mediante diffrazione a raggi X. La figura 17 mostra il confronto tra la polvere di partenza e le polveri processate.

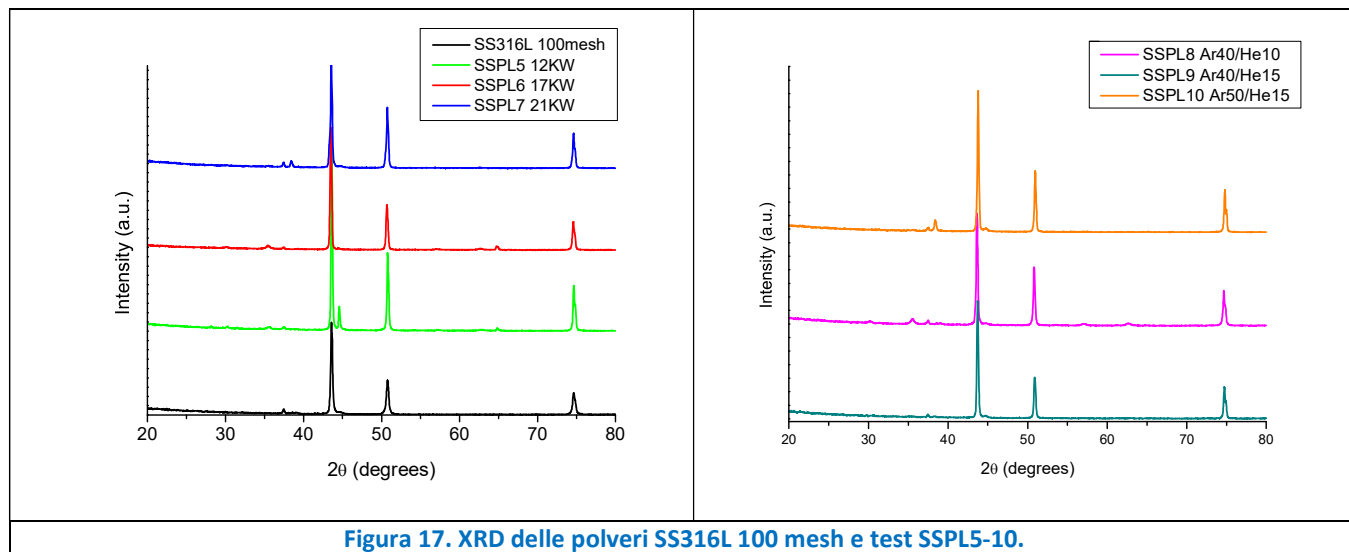


Figura 17. XRD delle polveri SS316L 100 mesh e test SSPL5-10.

Le polveri trattate presentano uno spettro quasi identico a quello di partenza. La fase principale della polvere di partenza è quella austenitica, e si ritrova come fase più abbondante nei prodotti di processo. La fase ferritica è quasi assente; si riscontra in modo apprezzabile solo nello spettro della polvere trattata a 12 kW, la potenza più bassa impiegata in questo set di prove. Anche in questo caso si evidenzia la formazione di ossidi; come per la polvere <325 mesh i segnali degli ossidi crescono al crescere della potenza e quindi della produzione di materiale nanoparticellare, più suscettibile all'ossidazione.

È stata condotta la setacciatura della polvere SSPL7 e SSPL8. La figura 18 e 19 mostrano i risultati in termini di separazione e sferoidizzazione delle frazioni.

La sferoidizzazione è pressoché completa per le polveri, 20-32 micron, 32-40 micron e 40-63 micron le frazioni 63-90 micron e >90 micron non sono sferoidizzate e devono essere ritratte. La SSPL7 sembra mostrare una sferoidizzazione più pronunciata per effetto di una maggiore penetrazione della polvere nella fiamma (maggior carrier gas).

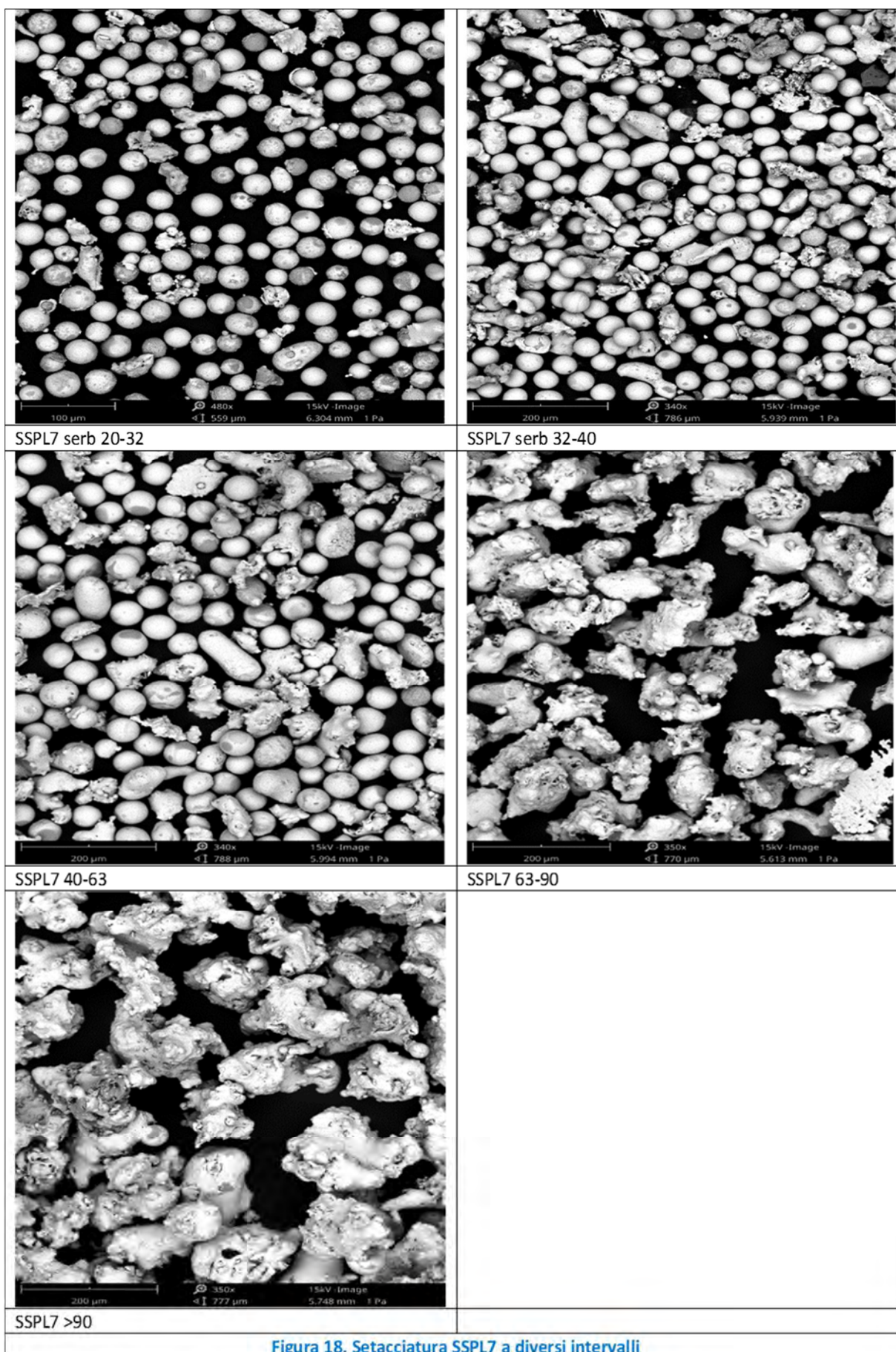


Figura 18. Setacciatura SSPL7 a diversi intervalli

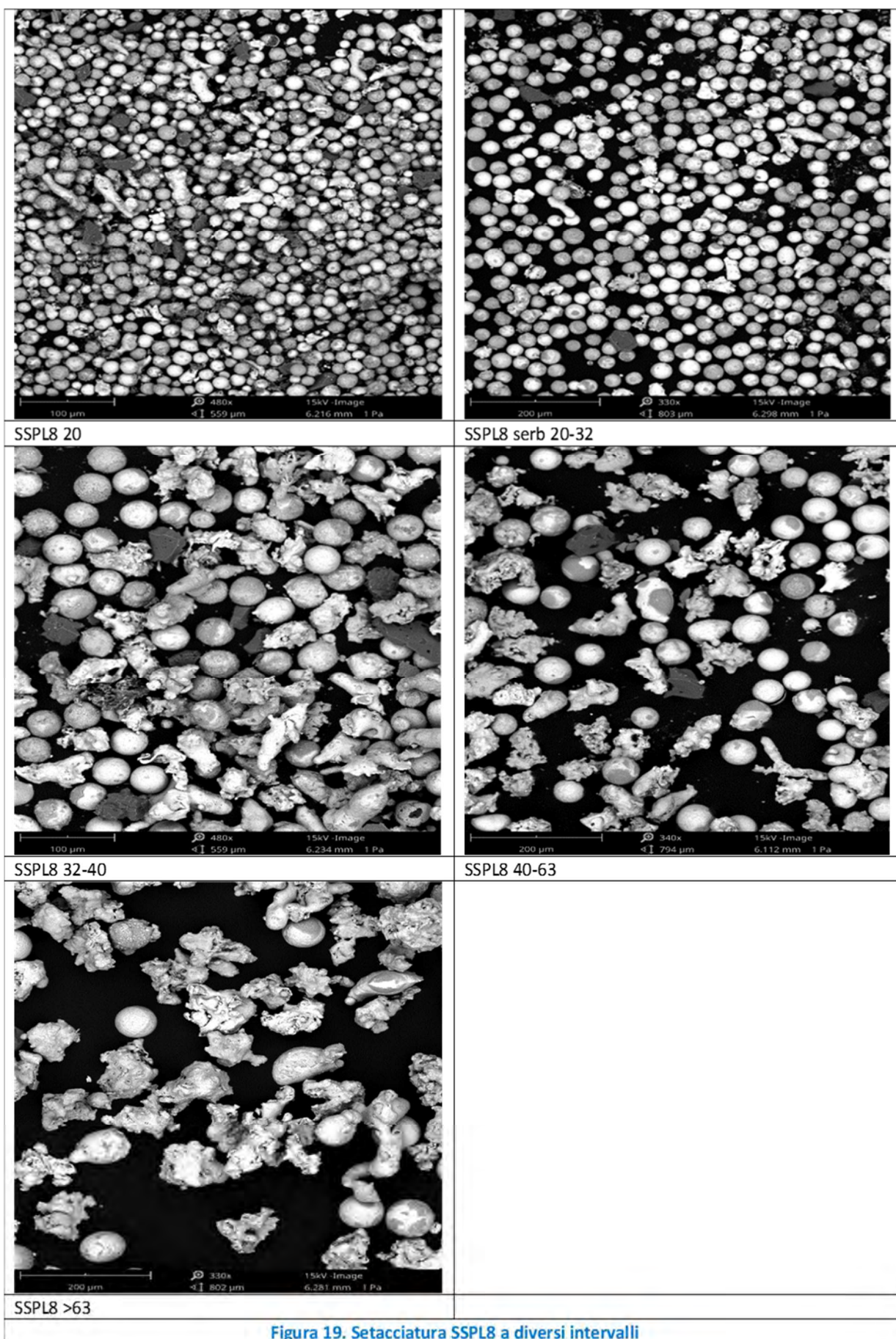


Figura 19. Setacciatura SSPL8 a diversi intervalli

Un ulteriore set di prove (SSPL11-18) è stato condotto impiegando un ugello ad iniezione esterna Laval della GTV del diametro di 12 mm. Il resto della configurazione di iniezione è stato mantenuto costante.

Inoltre, i test 11-13 sono stati effettuati in accordo con il brevetto ENEA D.N. 102015000018115 applicando il tutor al plasma per aumentarne il confinamento.

I primi due test (Tab.7) sono stati condotti sulla polvere SS316L <100 mesh non setacciata variando la potenza del plasma; l'altro test è stato condotto sulla polvere SS316L <100 mesh setacciata nell'intervallo 40-90 micron.

La potenza di trattamento è stata scelta sulla base dei risultati dei test precedenti.

Tabella 7. Condizioni sperimentali prove su SS316L <100mesh

TEST	Ar (slm)	He (slm)	POTENZA (kW)	CARRIER (slm)	PORTATA POLVERE (g/min)	PRESSIONE PROCESSO (kPa)
SSPL11	40	10	21	1	5	101
SSPL12	40	10	20	1	5	88
SSPL13	40	10	20	1	4	88
SSPL14	40	15	21	1	7	88
SSPL15	40	10	21	1	7	88
SSPL16	50	20	21	1	7	101
SSPL17	40	15	23	0,5	5	91
SSPL18	50	20	21	1	5	101

La figura 20 riporta le micrografie SEM registrate per i campioni prodotti.

Nei test 11-13 l'alimentazione è stata selezionata con un taglio a 90 micron; per effetto del confinamento le particelle prodotte risultano più grandi ma parallelamente vi è una più larga estensione della frazione nanometrica che si ritrova anche nel serbatoio. La frazione di materiale che si ritrova depositata sulla parete del reattore è più estesa che nelle altre prove. L'utilizzo del tutor ha quindi un effetto positivo sulla dimensione finale della polvere trattata, tuttavia presenta problemi di adesione (deposito) di materiale fuso e vaporizzato in fiamma (Fig.21) e viene anche attaccato durante il processo. Pertanto, sarà necessario approfondire questo tipo di configurazione in altri programmi sperimentali provando diversi design per il contenimento della fiamma.

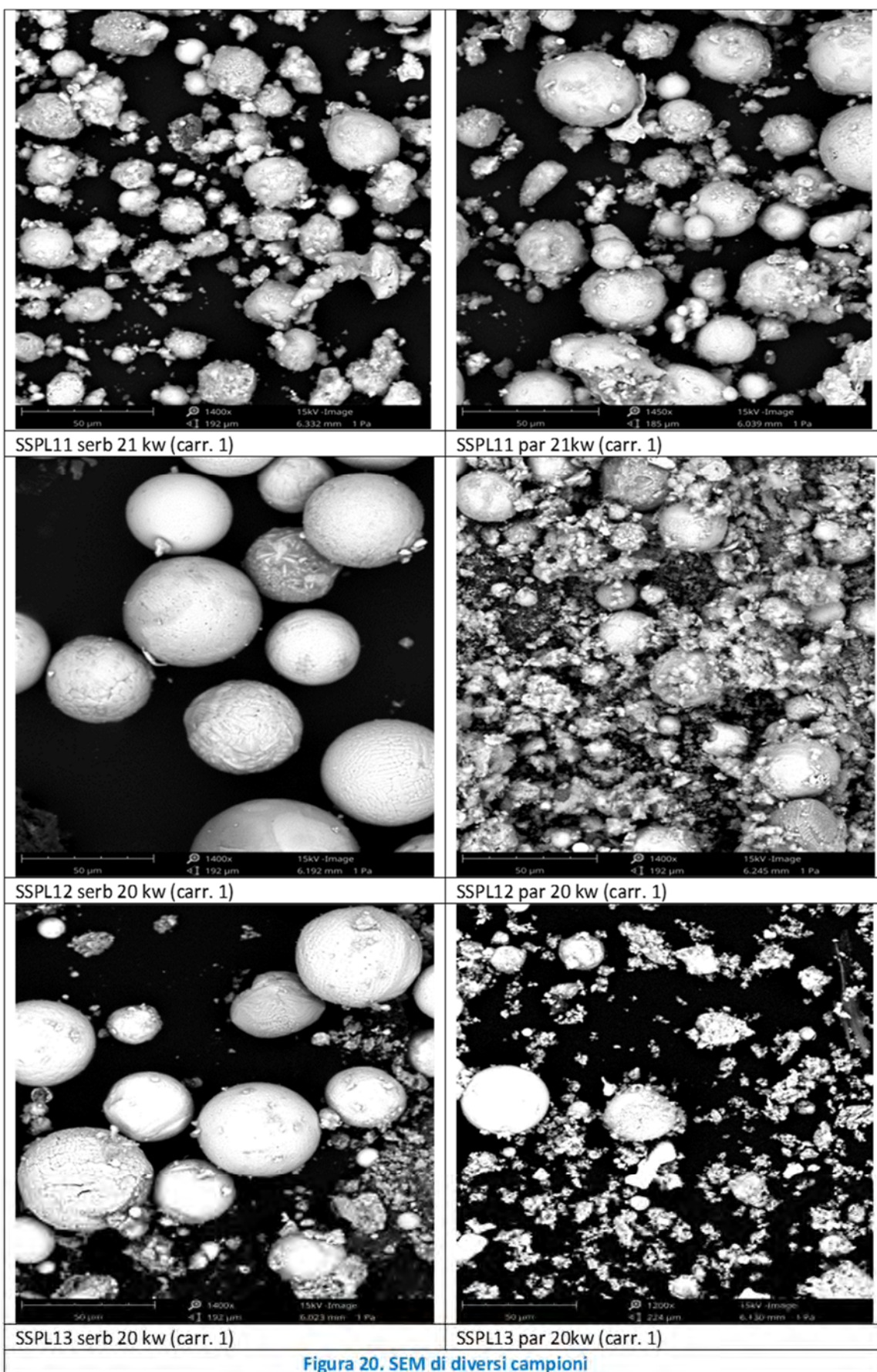
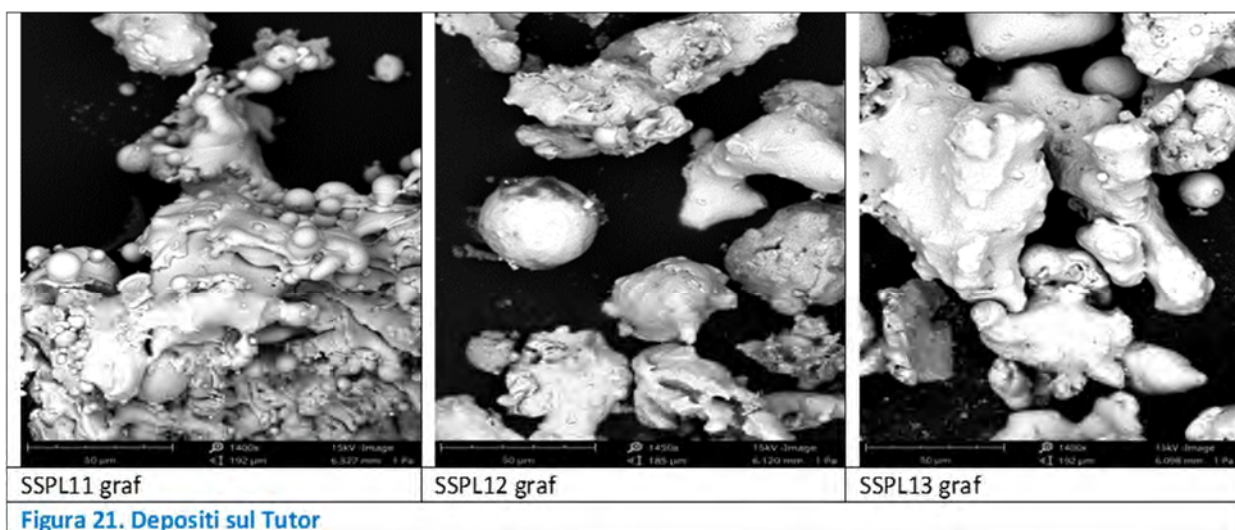
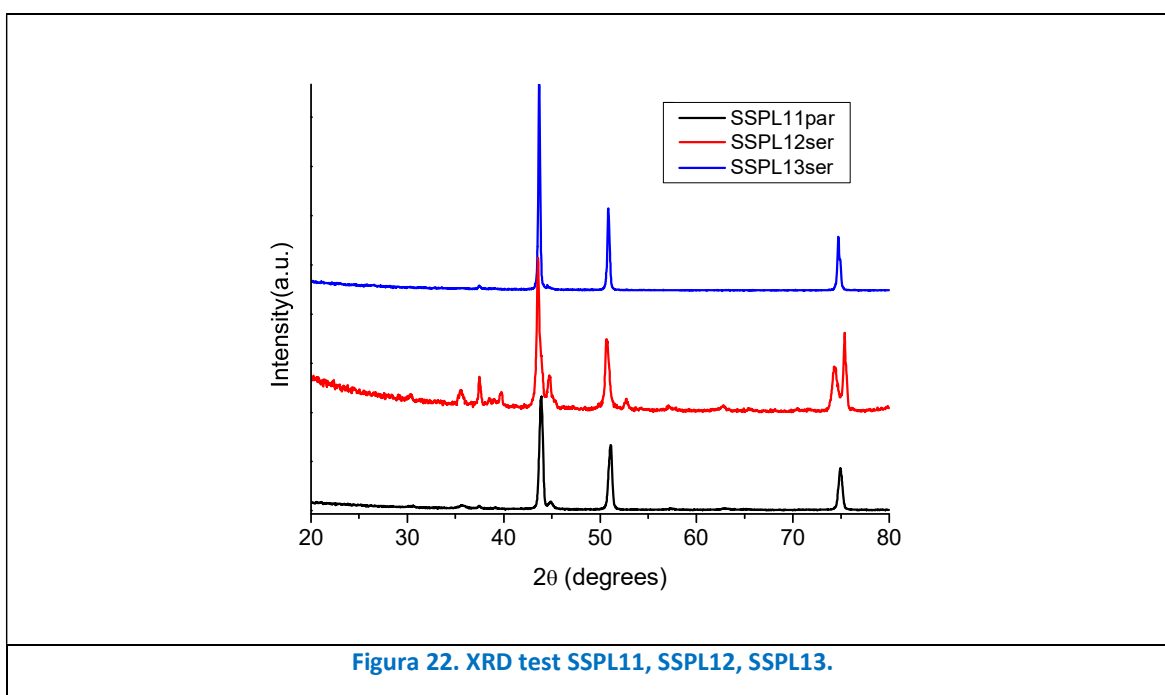


Figura 20. SEM di diversi campioni



Gli spettri XRD riportati nella figura 22 mostrano i segnali tipici già riscontrati per la polvere SS316L trattata al plasma.



L'ultimo set di prove è stato condotto impiegando la polvere SS316L <100 mesh setacciata nell'intervallo 40-90 micron senza tutor.

Le condizioni di processo utilizzate sono state variate leggermente rispetto a quelle precedentemente sperimentate per cercare di sferoidizzare una frazione più grande della polvere.

I test condotti mostrano (Fig.23) che, anche se nelle condizioni di processo adottate avviene una apprezzabile sferoidizzazione soprattutto per le prove 15 e 17, il procedimento non consente di ottenere un prodotto *ready-to-use*, richiedendo comunque affinamenti successivi. Pertanto, sembra consigliabile l'impiego della polvere di partenza SS316<100 mesh non setacciata prima dell'uso, concentrando l'attenzione sulla raffinazione del prodotto dopo il processamento (setacciatura e sonicazione), come del resto avviene nei processi industriali simili (es. Gas Atomization).

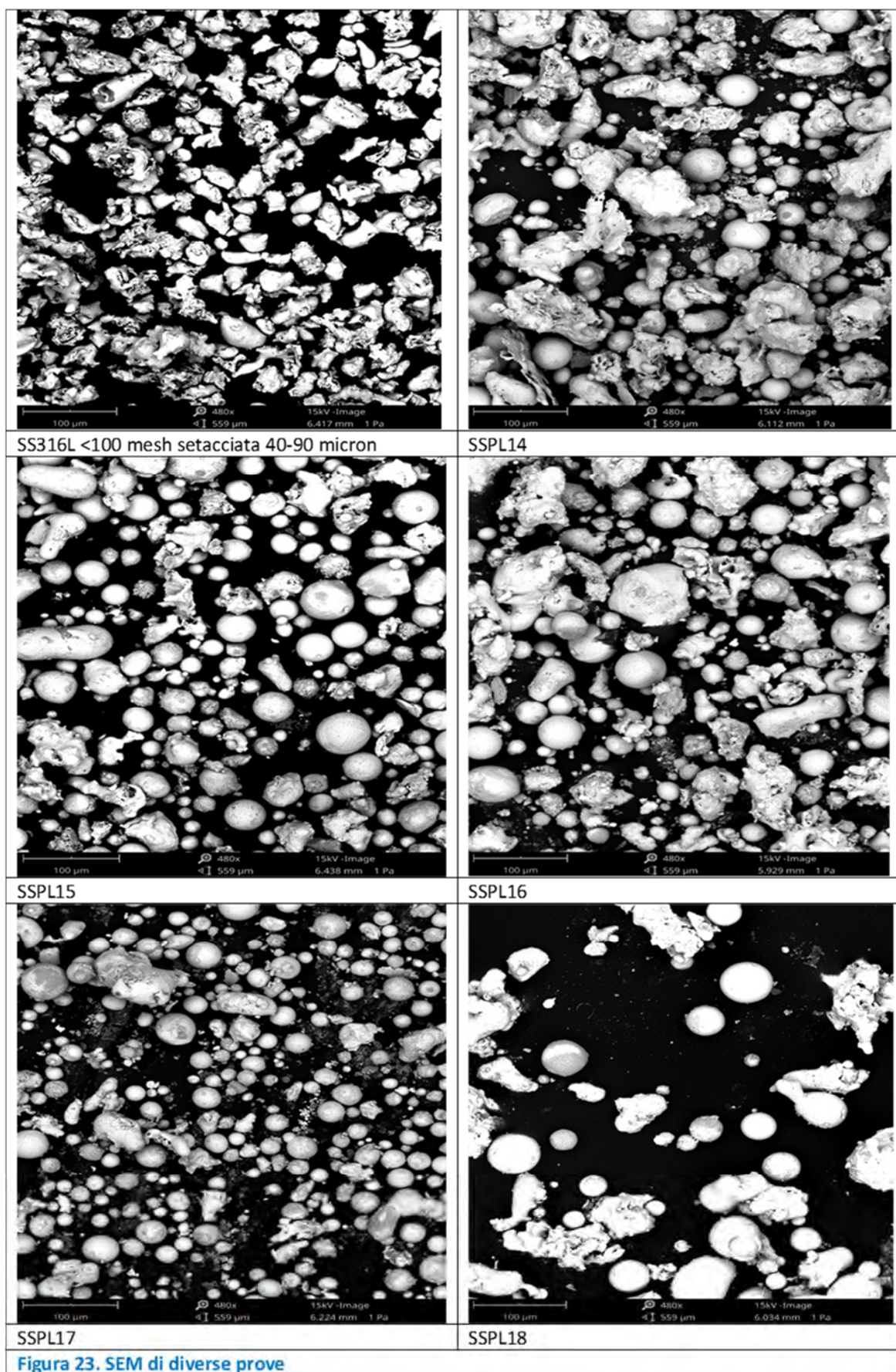
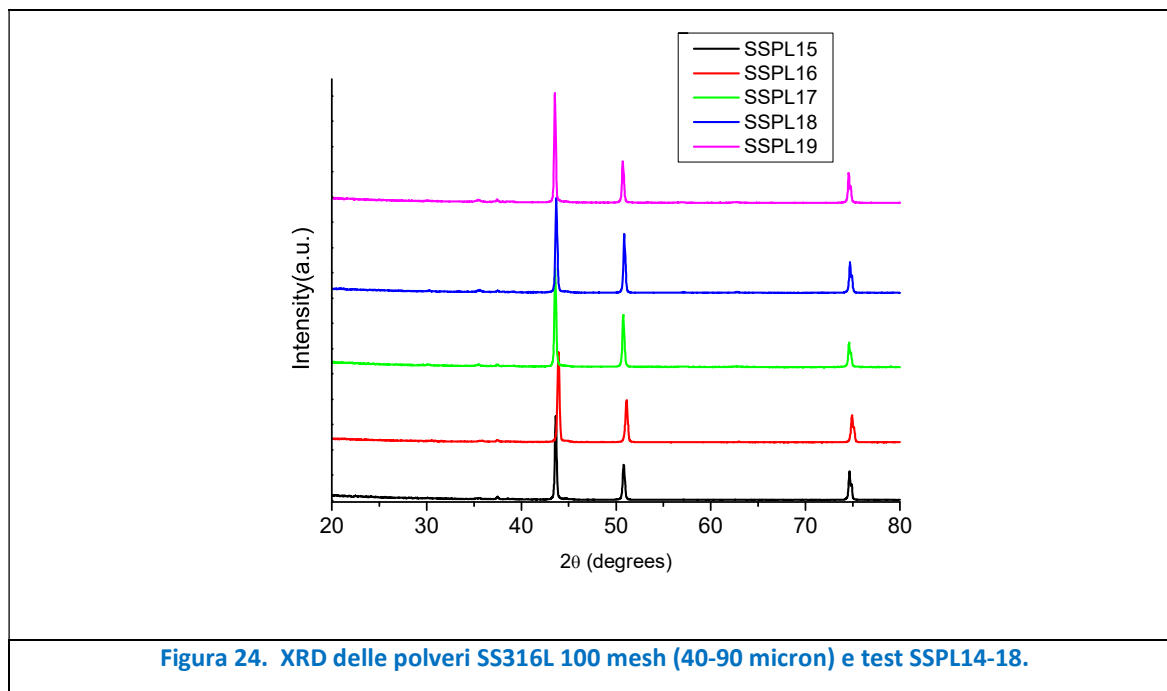


Figura 23. SEM di diverse prove

Anche su queste polveri sono stati registrati gli spettri XRD, riportati nella figura 24; gli spettri mostrano i segnali tipici già riscontrati per la polvere SS316L trattata al plasma senza sostanziali variazioni rispetto alla polvere di partenza.



Sulla base dell'analisi dei risultati ottenuti sulle polveri di acciaio, sono state selezionate le migliori condizioni di processo (SSPL9 per la polvere <100 mesh e SSPL3 per la polvere <325 mesh); sono state quindi eseguite delle repliche finalizzate alla produzione di polveri per test successivi (SSPL19-22 repliche SSPL9; SSPL23 replica SSPL3). I test hanno evidenziato una buona riproducibilità.

Anche per l'acciaio le polveri sono state analizzate termicamente, utilizzando una simultanea TGA/DSC della Netzsch modello Jupiter STA 449 F3. Le analisi sono state condotte in atmosfera di azoto da 30 a 1250°C ad una velocità di salita di 10°/min. La TGA non mostra alcuna variazione di percentuale in massa fino alla temperatura di circa 900°C, dove comincia ad incrementare. Probabilmente ciò è da attribuire alla formazione di nitruri. Dall'analisi DSC non si osservano trasformazioni di fase nell'intervallo di temperatura studiato.

Si riportano di seguito i termogrammi TGA/DSC dell'acciaio SSPL3.

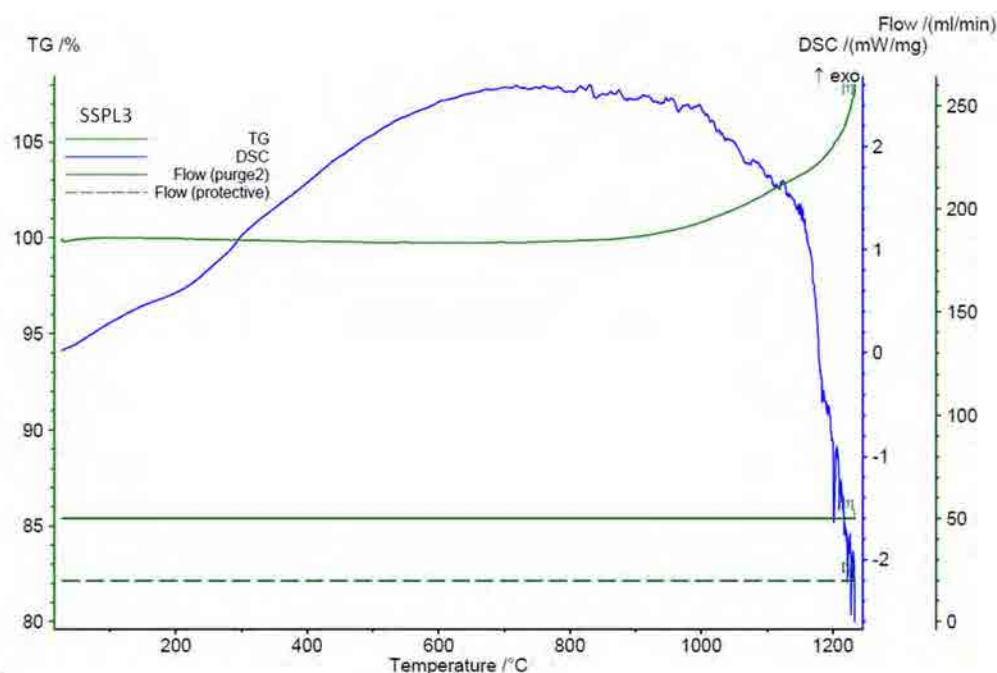


Figura 25. DSC/TGA SSPL3

Anche per l'acciaio, per valutare l'utilizzo delle polveri è stato misurato il grado di sferoidizzazione utilizzando le immagini registrate al SEM. Il calcolo della sfericità delle particelle è stato eseguito utilizzando il programma software ImageJ (public dominio, National Institutes of Health). Come parametro di riferimento principale del fattore di forma è stata assunta la circularity calcolata secondo la formula

$$Circ = 4\pi A/P^2$$

dove P e A sono il perimetro e l'area della particella, rispettivamente. Il valore varia da zero ad uno, con una particella perfettamente sferica avente circularity = 1. La tabella 8 riporta i valori medi di circularity per le prove su acciaio.

Tabella 8. Valutazione parametri di sferoidizzazione

TEST	Circularity
SSPL4	0,90
SSPL3	0,87
SSPL2	0,90
SSPL2 dopo purificazione	0,97
SSPL5	0,86
SSPL6	0,88
SSPL7	0,89
SSPL8	0,94
SSPL9	0,90
SSPL10	0,93
SSPL7 (20-32 µm)	0,92
SSPL7 (32-40 µm)	0,92
SSPL7 (40-63 µm)	0,91
SSPL7 (63-90 µm)	0,91
SSPL7 (>90 µm)	0,88

SSPL8 (<20 µm)	0,93
SSPL8 (20-32 µm)	0,97
SSPL8 (32-40 µm)	0,92
SSPL8 (40-63 µm)	0,88
SSPL8 (>63 µm)	0,91
SSPL11	0,89
SSPL12	0,96
SSPL13	0,89

I test mostrano come il valore medio della circularity calcolato sulle prove sia sempre superiore a 0.8, segno di una estesa sferoidizzazione delle polveri.

2.4 Caratterizzazione polveri prodotte

Un parametro importante per la classificazione delle polveri è la scorrevolezza. Per le polveri metalliche viene utilizzato un metodo basato su Hall & Carney flowmeter. Per le polveri di tipo ceramico, fortemente coesive si utilizzano metodi basati sulla misura della densità.

La caratterizzazione delle polveri di allumina è stata effettuata tramite la misura della densità sia *bulk* (BD) (ISO 23145-2:2016), sia *tapped* (TD) (ISO 23145-1:2016). La bulk density è la densità (massa/volume) del solido ammassato compresi gli spazi occupati dai vuoti tra le particelle; la tapped density è invece la massima densità della polvere ammassata, pressata senza deformare le particelle (vuoti tra le particelle ridotti al minimo).

I valori misurati sono serviti per calcolare Hausner's ratio (HR) e il Carr's index, definiti rispettivamente come:

$$HR = TD / BD;$$

$$CI = (TD-BD) / BD * 100$$

In tabella 9 sono riportati i risultati misurati e calcolati per le polveri prodotte.

Tabella 9. Proprietà derivate dei campioni di allumina ottenuti

TEST	BULK (g/cc)	TAPPED (g/cc)	HR	CI (%)
M45 TAL QUALE	1,51	2,09	1,39	28,0
ALPL23	1,69	2,03	1,20	16,7
ALPL24	1,50	1,82	1,21	17,2
ALPL25	1,48	1,85	1,25	20,0
ALPL26	1,34	1,75	1,30	23,1
ALPL27	1,62	1,92	1,19	15,8
ALPL28	1,53	1,87	1,23	18,5
ALPL29	1,49	1,76	1,18	15,0
ALPL30	1,32	1,65	1,25	20,0

I valori di HR e CI sono degli indici ingegneristici per il calcolo della scorrevolezza delle polveri. Relativamente a HR, valori minori di 1,25 indicano una buona flowability (=20% CI), valori più grandi di 1,5 indicano bassa flowability (33% CI), per valori compresi tra 1,25 e 1,5 è necessario aggiungere agenti scivolanti per migliorare

la flowability. Una tabella riepilogativa dei valori standard utilizzati per la flowability in funzione del Carr's Index e del Hausner's Ratio viene di seguito riportata [11-12].

Tabella 10. Flowability in funzione di CI e HR

Flowability	CI (%)	HR
Eccellente	5 - 15	1,00 - 1,11
Buona	16 - 18	1,12 - 1,18
Discreta	19 - 21	1,19 - 1,34
Bassa	22 - 35	1,35 - 1,45
Molto bassa	36 - 40	1,46 - 1,59
Estremamente bassa	>40	>1,60

Il campione di partenza M45 presenta una bassa flowability che migliora dopo successivo trattamento al plasma. Le prove migliori sono risultate essere ALPL27 e ALPL29.

Anche per le polveri prodotte a partire da SS316L è stata effettuata una caratterizzazione misurando la flowability. Tale parametro viene valutato con diversi indici e quindi con tecniche di misura, in cui le condizioni ambientali e la storia della polvere influenzano il comportamento in scorrevolezza [13-15]. In questo caso trattandosi di una polvere metallica è stata utilizzata la metodica del Hall & Carney Flowmeter [16] impiegando il kit POWEDRFLOW della Carpenter Additive. I valori ottenuti sono riportati nella tabella 11.

Tabella 11. Risultati Hall Flow su campioni SS316L e relative prove al plasma

TEST (T_{amb}= 15°C, Umidità= 75%)	RFH (s/50g)
<325 MESH TAL QUALE	nd
<100 MESH TAL QUALE	38,93
SSPL 16	34,31
SSPL 17	33,94
SSPL 18	30,62
SSPL 20	31,30
SSPL 21	33,35
SSPL 22	31,69
SSPL 23	32,26
SSPL20 pur	29,54
SSPL22 (32-40)	24,61
SSPL22 (40-63)	23,58

La polvere tal quale con granulometria <325 mesh (<44micron) ha mostrato un comportamento coesivo durante il test, ostruendo il foro di uscita sia dell'imbuto di Hall che del Carney ([17] non si è ottenuto quindi nessun valore di scorrevolezza. La stessa polvere trattata al plasma (SSPL23) presenta una buona scorrevolezza anche se con dimensioni medie sotto 40 micron (SS316L 325 mesh di partenza).

La polvere tal quale con granulometria <100mesh (<149micron) trattata al plasma migliora la propria scorrevolezza, passando da un valore di circa 39 s/50g a circa 30 s/50g. I valori migliori tra le polveri processate e non trattate, si sono registrati per la prova SSPL18 tal quale. La purificazione in solvente, eliminando le nanoparticelle che fanno da "ponte" con le particelle più grandi, migliora la scorrevolezza delle polveri. La SSPL20, infatti, purificata ha un RFH di 29,54 s/50g mentre la SSPL20 non purificata ha un RFH di 31,30 s/50g. Anche le frazioni SSPL22 setacciate mostrano buoni risultati rispetto alla polvere non setacciata:

la SSPL22 ha un RFH 31,69 s/50g mentre la SSPL22 (32-40) e la SSPL22 (40-63) hanno rispettivamente 24,61 e 23,58 s/50g di RFH.

L'effetto della setacciatura sull'accrescimento della scorrevolezza è maggiore di quello della purificazione. I valori registrati sono paragonabili, con i valori di riferimento che si trovano in letteratura e/o in rete per polveri commerciali. La Tabella 12 riporta i valori di flowability di una selezione di polveri SS316L commerciali trovate in letteratura e/o sulle schede tecniche di prodotto.

Tabella 12. Valori flowability per polveri SS316L commerciali

POLVERE COMMERCIALE	FORNITORE	PROCESSO DI PRODUZIONE	DISTRIBUZIONE GRANULOMETRICA (µm)	VALORE DI FLOWABILITY DI RIFERIMENTO (s/50g)
316L [18]	HOGANAS AB	GAS ATOMIZATION	20-53	18,1
316L [18]	HOGANAS AB	WATER ATOMIZATION	25-63	37,4
MARS 316L [19]	MIMETE METAL POWDERS	GAS ATOMIZATION	15-45	≤ 30

2.5 Indagine prodotti esistenti ed utilizzo polveri

Test filamenti commerciali ad alto carico di metallo

Un possibile utilizzo delle polveri prodotte è mediante produzione di filamenti caricati con materiali metallici per stampa FFF/FDM. Sui filamenti della Virtual Foundry acquistati, PLA /Cu e PLA/SS316L con contenuto in metallo >80% in peso, sono state condotte delle prove di dissoluzione con solvente della componente plastica per caratterizzare le particelle metalliche in essi contenute. L'analisi SEM (fig. 26) ha evidenziato la presenza di particelle sferoidali di Rame ed Acciaio di dimensioni comprese tra 5 e 70 micron.

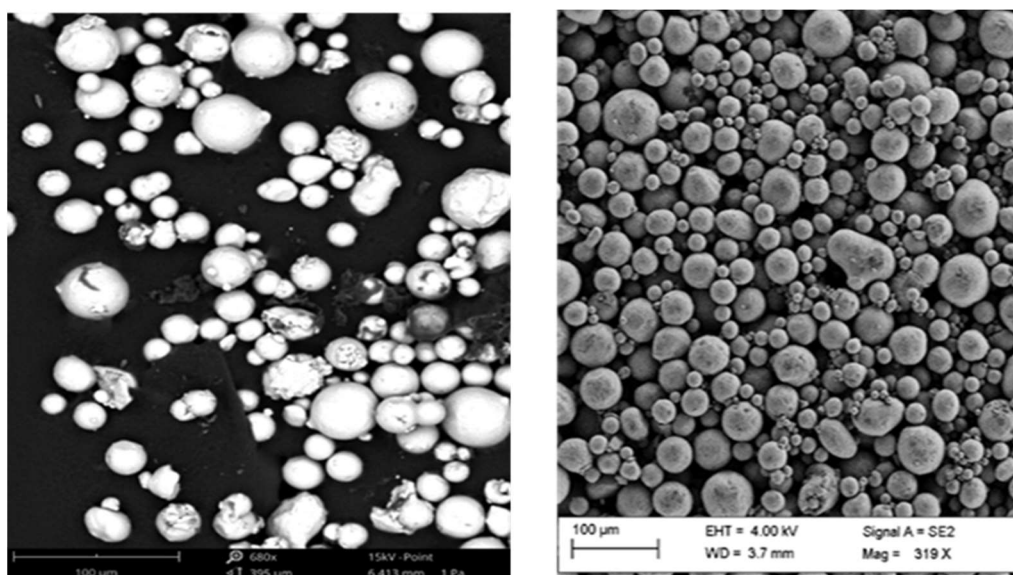


Figura 26. SEM filler filamento acciaio (sx) e rame (dx)

I filamenti caricati sono stati stampati utilizzando una stampante wasp 2040 in dotazione al laboratorio SSPT-PROMAS-NANO.

Per testare i filamenti sono stati realizzati dei cubetti 10 x 10 x 10 mm impiegando i parametri di stampa riportati in tabella 13, che sono stati scelti seguendo le indicazioni del produttore e migliorati durante diversi test.



Figura 27. Cubetto l=10 mm stampato con filamento VF caricato in rame

I filamenti hanno dimostrato una elevata fragilità, dovuta all'alto carico di metallo presente. La maneggiabilità del filo è migliorata scaldandolo in stufa prima della stampa.

Per testare le proprietà di sintering è stata stampata una barretta con il filamento VFSS316L delle dimensioni 7.0 x 1.5 x 0.3 cm.

La stampa è stata condotta con i parametri riportati in tabella.

Tabella 13. Parametri di stampa

Diametro ugello	0.7 mm acciaio
Temperatura ugello	220 °C
Temperatura piatto	50 °C
Infill	70%
Altezza layer	0.3 mm
Velocità deposizione	30 mm/s
Retraction	No
Filament flow rate	120%

Il sintering del verde è stato condotto seguendo le indicazioni del produttore ed impiegando la muffola Nabertherm ed il forno High Temp furnace Nabertherm acquistati.

Per garantire la protezione del pezzo è stata impiegata una miscela di polvere di sintering fornita dal produttore (miscela di Al_2O_3 e Carbone) per coprire il pezzo nella vaschetta di allumina impiegata nel processo. Il ciclo termico utilizzato è stato:

Tabella 14. Ciclo termico

Segmento	Rampa/isoterma
Debinding	
0 → 400 °C	60 °C/h
400 → 400 °C	120 min
end °C	free cooling
Sintering	
0 → 600 °C	120 °C/h
600 → 600 °C	60 min
600 → 1350 °C	180 °C/h
1380 → 1350 °C	180 min
1350 → 400 °C	180 °C/h
400 → Tamb °C	free cooling

La figura 28 mostra la Barretta in SS316L stampata e sinterizzata con filamento VF caricato in SS316L



Figura 28. Barretta sinterizzata

La densità misurata con il metodo geometrico ha riportato un valore pari a 7 g/cm³.

L'ottimizzazione dei parametri esula dagli obiettivi di questo report. I test condotti dimostrano come questi filamenti di tipo commerciale possono essere utilizzati per stampa FDM e successivamente densificati.

Test di sintering polveri prodotte al plasma

La sinterizzabilità delle polveri è un requisito importante per il loro utilizzo. A questo scopo è stata realizzata la formulazione di alcuni provini per verificare la successiva densificazione delle polveri. Il processo impiegato prevede: Miscelazione/Formatura/Debinding/Sintering. Per la miscelazione sono state testate diverse preparazioni delle polveri trattate al plasma, allo scopo di individuare il miglior compromesso tra un ridotto contenuto di organici e una buona stabilità meccanica dei preformati.

Di seguito, sono riportate le migliori preparative trovate per Allumina ed acciaio SS316L.

Preparazione polveri per pastiche di allumina

Per la formatura dei provini in Al₂O₃, è stata preparata una pasta miscelando polvere di Allumina 65% w/w con una soluzione, al 35% w/w dell'impasto, di acqua deionizzata e Polietilenglicole (PEG-200); quest'ultimo, utilizzato come plasticizzante, è stato aggiunto in quantità pari al 5% w/w rispetto all'Allumina. Dopo miscelazione manuale, l'impasto è stato sottoposto ad ulteriore mescolatura mediante mulino a palle per 3

h. Infine, l'impasto è stato asciugato in stufa a 100°C per 24 ore per rimuovere l'acqua di impasto. Per le preparazioni sono state impiegate la polvere di partenza, M45 setacciata 25-45 micron, e la polvere prodotta AIPL27.

Preparazione pasticche di allumina per prove di sintering

Le polveri preparate come sopra sono state sottoposte a processo di formatura mediante pressatura uniaassiale a freddo (temperatura ambiente), utilizzando un pastigliatore dedicato appositamente, acquistato della SPECAC, avente un *die* da 13 mm. Le pasticche sono state ottenute pressando per 30 min a 7 tonnellate, nello stampo le paste preparate. Seguendo questa procedura, sono state realizzate le pasticche necessarie a condurre i test.

Debinding e sintering delle pasticche di Allumina

Le pasticche sono state tutte sottoposte ad un processo di debinding in muffola Nabertherm; i campioni sono stati riscaldati a 450°C ad una velocità di 1°C/min e poi sono stati tenuti alla temperatura di processo per 1 h.

Il processo di sintering è stato successivamente effettuato nella muffola High Temp furnace Nabertherm in varie condizioni per ottimizzare il processo. La tabella 15 riporta le condizioni di sintering ed i migliori risultati ottenuti per i test con la polvere M45 di partenza (indicate con i nomi A e B) e due con la polvere AIPL27 (C e D).

Tabella 15. Test di debinding e sintering condotti sulle pasticche di Al_2O_3

Pasticca di Allumina	1ª rampa di riscaldamento		2ª rampa di riscaldamento		Isoterma (h)	ρ_g^1 g/cm ³	ρ_g/ρ_t^2 %
	T1 (°C)	V(°C/h)	T2(°C)	V(°C/h)			
A	1600	300	-	-	1	3,23	82
B	1400	300	1650	180	1	3,52	89
C	1400	300	1650	180	1	3,63	92
D	1400	300	1700	180	1	3,85	97

¹ ρ_g = densità geometrica; ² ρ_t = densità teorica

Come possiamo osservare dalla tabella, a parità di condizioni di processo, la polvere di allumina M45 di partenza consente di ottenere un rapporto tra densità geometrica sperimentale e densità teorica (ρ_g/ρ_t) dell'89%, mentre la polvere trattata al plasma migliora tale valore al 92%. Un aumento della temperatura finale del sintering a 1700°C, anziché 1650°C, avvicina ancora di più la densità ottenuta al valore teorico portando il rapporto al 97%.

Preparazione polveri per pasticche di acciaio

La pasta di Acciaio è stata preparata aggiungendo le polveri, in quantità pari al 64% w/w, ad una soluzione di acqua deionizzata, PEG-200 e carbossimetilcellulosa (CMC) pari al 36% w/w; in questo caso il PEG 200, 5% w/w rispetto all'Acciaio, e la CMC, 1% w/w rispetto all'acciaio, sono stati impiegati come plasticizzante e legante, rispettivamente.

Dopo miscelazione manuale, l'impasto è stato sottoposto ad ulteriore mescolatura mediante mulino a palle per 3 h. Infine, l'impasto è stato asciugato in stufa a 100°C per 24 h per rimuovere l'acqua. Sono state utilizzate la polvere di acciaio di partenza SS316L <325 mesh e <100mesh, la polvere trattata al plasma SSPL20 con e senza processo di purificazione, la polvere SSPL22 non purificata.

Preparazione pasticche di acciaio per prove di sintering

Le polveri, preparate come sopra, sono state sottoposte a processo di formatura mediante pressa uniassiale a freddo (temperatura ambiente) ed utilizzando un pastigliatore dedicato, appositamente acquistato della SPECAC, avente un *die* da 13 mm. Le pasticche di Acciaio sono state ottenute pressando per 5 min a 8 ton.

Debinding e sintering delle pasticche di Acciaio

I campioni sono stati tutti sottoposte ad un processo di debinding in muffola Nabertherm. Per i test 1-4 sono state riscaldate a 500°C ad una velocità di 2°/min e poi sono state tenuto alla temperatura di processo per 2 h; per i test 5 e 6 sono state tenute alla temperatura di 500° per 3 ore.

I processi di sintering sono stati effettuati secondo le condizioni indicate in tabella 16 in una muffola High Temp furnace Nabertherm. Il processo è stato realizzato in atmosfera inerte.

Tabella 16. Test di debinding e sintering condotti sulle pasticche di SS316L

Test	Campione	1 ^a rampa di riscaldamento		Isoterma (h)	2 ^a rampa di riscaldamento		Isoterma (h)	ρ_g^1 g/cm ³	ρ_g/ρ_t^2 %
		T1 (°C)	V(°C/h)		T2(°C)	V(°C/h)			
	316L 325 mesh	600	180	1	1430	180	3	7,25	91
1	316L <100 mesh	600	180	1	1430	180	3	7,22	90
2	SSPL20	600	180	1	1430	180	3	6,89	86
3	SSPL20 pur	600	180	1	1430	180	3	6,95	87
4	SSPL22	600	180	1	1430	180	3	6,54	82
5	SSPL20 pur	600	180	1	1450	180	3	7,10	89
6	SSPL20	600	180	1	1450	180	3	6,83	85
7	SSPL20 dub_pur	600	180	1	1450	180	3	7,52	94

I test hanno dimostrato che nelle condizioni di processo adottate le polveri provenienti dal plasma sono altamente influenzate dalla presenza di una frazione nanometrica ossidata. La rimozione di quest'ultima è fondamentale per migliorare la reattività della polvere. La purificazione condotta infatti migliora le proprietà della polvere ottenuta, anche spingendo le condizioni di trattamento adottate (vedi parag. 2.3) ha consentito di migliorare la qualità della polvere raggiungendo con il ciclo adottato un rapporto al 94% del valore teorico.

2.6 Confronto utilizzo polveri commerciali

Allo scopo di valutare la relazione tra il tipo di processo e la polvere adoperata, è stata effettuata una comparazione tra le tecnologie a polveri più comuni, i cui risultati sono contenuti in Tabella 17.

I dati riportati indicano che la distribuzione dimensionale delle polveri impiegate nei processi di “additive manufacturing” varia in funzione del processo adoperato ed è spesso funzionale al prodotto che si intende realizzare.

In generale per i processi “a letto” la produzione additiva dei manufatti richiede una distribuzione omogenea delle polveri adoperate, allo scopo di garantire lo stampaggio di strati omogenei di materiale. In realtà la presenza di una piccola percentuale di particelle di dimensioni ridotte, in grado però di occupare gli interstizi

tra le particelle più grandi, consente di ottenere risultati migliori. Tale compromesso bilancia il vantaggio derivante dal migliore impaccamento garantito dall'uso di particelle di dimensioni ridotte con il limite derivante dalla peggiore scorrevolezza.

Nel caso di tecnologie di potenza, uno dei vantaggi potenziali derivanti dalla presenza di particelle di ridotte dimensioni è la relativa riduzione dei consumi energetici: le particelle più piccole, infatti, fondono prima e possono agire da legante per le particelle più grandi, oltre che favorire la fusione/sinterizzazione. Di contro, in dipendenza dal materiale esse possono presentare una riflettività maggiore o una minore assorbanza del fascio laser rispetto a quelle più grandi [20-21].

Un altro parametro importante è costituito dalla geometria della polvere; in particolare una maggiore sfericità delle particelle e la minore rugosità delle superfici consente di migliorare la densificazione e di sovrapporre strati densi ed omogenei, evitando agglomerati e porosità derivanti dall'utilizzo di polveri di forma irregolare. È evidente infatti che geometrie omogenee, preferibilmente sferiche e senza satelliti, favorisca la compattazione delle polveri nel letto di fusione e diminuisca la formazione di difetti.

Tabella 17. Caratteristiche di processo delle tecnologie a letto di polveri più comuni

Processo	Sorgente di Energia	Materiali	Frazione di particelle (micron)	Spessore del layer (micron)	Pre-riscaldamento
SLM	Laser	Metalli	10-60	30-60	sopra 500°C
EBM	Electron Beam	Metalli	50-150	50-100	700-1100°C
SLS	Laser	Slurry	20-80	100-150	180-380°C
BJT	Riscaldamento in fornace	Metalli, slurry, ceramici	<25	50-100	no

Per l'acciaio in letteratura l'utilizzo in processi SLS o SLM raccomanda polveri con una distribuzione centrata intorno al range 10-45 micron con una morfologia sferica ovvero con una circularity $\geq 0,7$, ed un mantenimento della composizione della lega senza modifiche o formazione di precipitati [22].

L'esame dei test sperimentali riportati nei paragrafi precedenti suggerisce che la polvere trattata al plasma, in base ai dati raccolti, incontra queste specifiche minime.

La correlazione esistente tra il tipo di processo adoperato e la distribuzione dimensionale delle polveri impiegate può essere superata se si utilizza un mezzo per veicolarle, quale un polimero, uno slurry o un inchiostro. In questo caso, è necessaria una fase di preriscaldamento per diminuire le tensioni residue nel manufatto o diminuire la viscosità della pasta (nel caso degli slurry).

Recentemente si assiste sempre più spesso all'utilizzo di tecniche normalmente adoperate per l'AM dei materiali plastici, come la FDM, nel campo dell'AM dei metalli, per le quali vengono adoperati come materiali di partenza filamenti composti metallo/polimero o ceramico/polimero o filler a base di carbonio-polimero. In questi casi, le proprietà dei filler utilizzati influenzano fortemente le caratteristiche dei prodotti finali.

Ad esempio, esistono filamenti per FDM di diametri convenzionali che presentano un contenuto in metallo superiore all'80% che consentono di ottenere parti dense in metallo puro, oltre ad influenzare fortemente l'estetica.

Esempi di questi processi ormai sul mercato sono il MetalX, della Marketforged, che fornisce il sistema completo di stampa 3D (compresa la rimozione del legante e la densificazione), e i filamenti Ultrafuse 316X della BASF e Metalfil della VirtualFoundry (basati su acciaio, rame, titanio, ecc.) che possono essere processati con le normali macchine FDM disponibili in commercio.

Altre esperienze notevoli derivano dall'utilizzo di tecniche LDM o SLA/DLP per la stampa di materiali fluidodensi o di resine, in cui il materiale stampato è sotto forma di pasta ceramica o resina fotopolimerizzabile. Le paste possono essere formulate con l'aggiunta di un binder polimerico (circa 10-20%) e una grande quantità di filler (es. ceramico tecnico come allumina) e l'oggetto formato viene successivamente sottoposto ad operazione di debinding e sinterizzazione. Mentre la LDM sta aumentando la

sua importanza nel campo della ceramica, dell'edilizia e delle applicazioni legate ai ceramici tecnici, la SLA/DLP sta diventando rilevante in applicazioni nel campo del jewellery design, nel biomedicale (in particolare nel settore odontoiatrico), nell'ingegneria e nella meccanica. Anche in questo caso, lo sviluppo di materiali ad elevate prestazioni e la disponibilità di nuovi impasti e resine stanno diventando fondamentali, e la ricerca si sta muovendo verso nuove direzioni. Per quanto riguarda le caratteristiche dei materiali utilizzati, questo tipo di applicazioni preferiscono particelle di piccole dimensioni, submicroniche e nanometriche, in grado di aumentare il carico di materiale all'interno della matrice (paste, resine e filamenti); inoltre forme allungate facilitano una direzionalità nell'impiego di fibre come rinforzo e aumentano la struttura del manufatto [20, 23].

In base a quanto detto ed ai risultati delle prove condotte, i materiali prodotti al plasma si prestano sicuramente ad un utilizzo AM nelle tecniche di "potenza". In particolare, dopo trattamento di purificazione o setacciatura, l'acciaio prodotto ha caratteristiche che lo rendono idoneo per applicazioni SLS, SLM e DED (direct energy deposition). I valori di flowability riscontrati mediante imbuto di Hall sono paragonabili a quelli delle polveri GA utilizzati comunemente per queste tecniche.

L'allumina trattata invece, data la sua natura coesiva, si presta meglio all'utilizzo in slurry o nella formulazione di paste ceramiche per LDM.

La frazione più fine sia dell'acciaio o dell'allumina può essere utilizzata in tecniche BJT o nel caso delle polveri separate per sonicazione per la formulazione di resine per DLP/SLA. Infatti, il trattamento di polveri <25 micron o provenienti dal processo di purificazione per sonicazione potrebbe prestarsi bene per questo tipo di applicazioni in cui servono polveri sferoidali e submicroniche.

Inoltre, l'esame condotto sui filamenti commerciali ad alto carico metallico (con metallo >80% in peso), in particolare quelli della Virtual Foundry testati nei paragrafi precedenti, mostra una morfologia e distribuzione delle polveri molto simile a quelle prodotte dal plasma. Questa applicazione potrebbe essere interessante per un utilizzo quasi tal quale delle polveri prodotte.

I risultati dei test di sintering condotti sulle polveri, inoltre, mostrano come le polveri trattate al plasma ben siano processabili, rendendole quindi applicabili sicuramente nei processi che richiedono formatura, debinding e sintering e potenzialmente utilizzabili per processi laser-based. In quest'ultimo caso ulteriori test sono necessari per saggiare l'impiego sul campo delle polveri con queste tecniche.

3 Conclusioni

Nel presente lavoro sono state condotte delle prove di trattamento al plasma di Allumina e Acciaio SS316L impiegando l'impianto in scala pre-pilota basato sulla tecnologia del plasma termico a corrente continua (DC), installato presso il Centro Ricerche ENEA Portici, dopo upgrading.

I test hanno avuto lo scopo da un lato di esplorare le migliori condizioni di processo per le due tipologie di polveri utilizzate e dall'altro di produrre quantitativi sufficienti di polvere per le successive caratterizzazione e test di utilizzo.

Le prove effettuate hanno dimostrato che sia per l'allumina che per l'acciaio la granulometria del materiale trattato gioca un ruolo importante per la determinazione delle condizioni di processo.

I risultati migliori per l'allumina sono stati ottenuti sulle polveri ALPL27 e 28 nella frazione 25-40 micron e ALPL29 nella frazione <25 micron; per l'acciaio i risultati migliori sono stati ottenuti nelle condizioni SSPL9 e 10 per <100 mesh e SSPL3 per <325 mesh.

I trattamenti di preparazione del campione (setacciatura) e di "classificazione" della polvere post-processo sono molto importanti per l'ottenimento di prodotti utilizzabili. Infatti, una parte del lavoro ha riguardato, in analogia con i processi commerciali, i trattamenti di miglioramento dei prodotti mediante sonicazione, per allontanamento della frazione nanometrica, e setacciatura per la classificazione in frazioni della polvere. Data l'importanza di questo aspetto, il miglioramento delle tecniche di classificazione è un tema che sicuramente sarà approfondito durante lavori successivi.

Sono state effettuate repliche dei test migliori per produrre quantitativi di polvere da usare per le caratterizzazioni ed i test successivi.

Il valore medio della *circularity* delle polveri, misura condotta per misurare il grado di sferoidizzazione delle polveri, è risultata per i test migliori ≥ 0.8 . I valori misurati sono in linea con quelli disponibili in letteratura per polveri per SLS e SLM.

Sulle polveri di acciaio prodotte sono stati condotti i test di flowability. I risultati migliori sono stati apprezzati per le polveri classificate, ovvero setacciate e libere dalla frazione nanometrica. I valori misurati sono in linea con quelli disponibili in letteratura per polveri per SLS e SLM.

L'allumina ha confermato la sua natura coesiva, anche probabilmente a causa di difetti superficiali introdotti dal trattamento al plasma. Tuttavia, i test condotti calcolando HR ed il CI, parametri usati per la comparazione di queste polveri, hanno registrato valori che consentono un utilizzo in AM di queste polveri.

Tuttavia, in analogia con soluzioni commerciali adottate, probabilmente la polvere si presta meglio all'utilizzo in *slurry* o nella formulazione di paste ceramiche per LDM.

La frazione più fine sia dell'acciaio che dell'allumina, potrebbe essere utilizzata in tecniche BJT o nel caso delle polveri separate per sonicazione, per la formulazione di resine per DLP/SLA. Infatti, per questa applicazione in cui servono polveri sferoidali e submicroniche, il trattamento di polveri <25 micron o provenienti dal processo di purificazione per sonicazione potrebbe rappresentare un utile fonte di materiale. Ulteriori test sono comunque necessari per approfondire questi aspetti.

L'esame condotto sui filamenti commerciali ad alto carico metallico, in particolare su quelli testati della Virtual foundry, mostra una morfologia e distribuzione delle polveri molto simile a quelle prodotte dal plasma. Questa applicazione potrebbe essere interessante per un utilizzo quasi tal quale delle polveri ottenute dal processo al plasma.

Infine, le polveri prodotte sono state anche sottoposte a test di stampaggio e sinterizzazione. I materiali sono stati addizionati con opportuni plasticizzanti e leganti per produrre paste stampabili. In tal modo sono state prodotte per pressatura delle pasticche da sottoporre a successivi trattamenti di debinding e sintering. I test hanno consentito di verificare, nelle condizioni di processo adottate, la processabilità delle polveri dimostrando la possibilità di densificare i prodotti di processo.

4 Riferimenti bibliografici

1. C. Borriello, P. Iovane, S. Portofino, G. Rametta, L. Tammaro, S. Galvagno, Recovering of Carbon Fiber from PPS and PEKK Composites and their Valorization by Ceramization Process of their Surface *CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS*, 2021, 86:427-432
2. P. Iovane, C. Borriello, S. Portofino, A. De Girolamo Del Mauro, G. Magnani, C. Minarini, S. Galvagno, Thermal Plasma Synthesis of Zirconia Powder and Preparation of Premixed Ca-Doped Zirconia, 2019, 39:1397-141
3. V. Chaturvedi, P.V. Ananthapadmanabhan, Y. Chakravarthy, S. Bhandari, N. Tiwari, P. Avanasiaappan, A. Das, Thermal plasma spheroidization of aluminum oxide and characterization of the spheroidized alumina powder, *Ceramic International*, 2014, 40(6): 8273-8278
4. T. Laha, K. Balani, A. Agarwal, S. Patil, S. Seal, Synthesis of nanostructured spherical aluminium oxide powders by plasma engineering, *Metallurgical and Materials Transactions*, 2005, 36A:301-309
5. S. Zeng, M. Xiao, X. Liu, Y. Wu, K. Li, Z. Qiu, D. Zeng, Effect of process parameters on morphologies of titanium carbide powder by thermal plasma treatment, *Mater. Res. Express*, 2019, 6:1265
6. K. Suresh, V. Selvarajan, M. Vijay, Synthesis of nanophase alumina and spheroidization of alumina particles and phase transition studies through DC thermal plasma processing, *Vacuum*, 2008, 82(8): 814–820
7. J.S. Lee, H.S. Kim, N. Park, T.J. Lee, M. Kang, Low temperature synthesis of α -alumina from aluminium hydroxide hydrothermally synthesized using $[Al(C_2O_4)_x(OH)_y]$ complexes, *Chemical Engineering Journal*, 2013, 230: 351–360
8. M. Dadfar, M.H. Fathi, F. Karinzadeh, M.R. Dadfar, A. Saatchi, Effect of TIG welding on corrosion behavior of 316L stainless steel, *Materials Letters*, 2007, 61:2343–2346
9. Y. Behnamian, A. Mostafei, A. Kohandehghan, B. S. Amirkhiz, D. Serate, Y. Sun, S. Liu, E. Aghaie, Y. Zeng, M. Chmielus, W. Zheng, D. Guzonas, W. Chen, J.L. Luo, A comparative study of oxide scales grown on stainless steel and nickel-based superalloys in ultra-high temperature supercritical water at 800°C, *Corrosion Science*, 2016, 106:188–207
10. J. Yan, Y. Zhou, R. Gu, X. Zhang, W.M. Quach, M. Yan, A comprehensive study of steel powders (316L, H13, P20 and 18Ni300) for their selective laser melting additive manufacturing, *Metals*, 2019, 9(1):86
11. H.G. Merkus, G.M.H. Meesters, *Particulate Solids – Tailoring Properties for Optimal Performance*, Particle Technology Series, vol. 19, Springer, London, 2014
12. G. Bernand-Granger, M. Giraud, E. Pascal, L. Maihan, T. Larsson, C. Valot, C. Ablitzer, C. Gatumel, H. Berthiaux, Rheological properties of alumina powder mixtures investigated using shear test, *Powder Technology*, 2019, 345, 10.1016/j.powtec.2019.01.027
13. R. Freeman, Measuring the flow properties of consolidated, conditioned and aerated powders — a comparative study using a powder rheometer and a rotational shear cell, *Powder Technology*, 2007, 174:25-33, <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2006.10.016>
14. H.J. Finkers, A.C. Hoffmann, J.A.H. de Jong, Properly determine powder flowability to maximize plant output, *Chem. Eng. Prog.*, 199, 95(4), 25–34
15. S. Vock, B. Klöden, A. Kirchner, T. Weißgärber, B. Kieback, Powders for powder bed fusion: a review, *Progr. Addit. Manuf.*, 2019, 4:383-397
16. ASTM B213–17. Standard Test Methods for Flow Rate of Metal Powders Using the Hall Flowmeter Funnel, ASTM International. <https://doi.org/10.1520/B0213-17>
17. ASTM B964–16. Standard test methods for flow rate of metal powders using the carney funnel. ASTM Int. doi:<https://doi.org/10.1520/b0964-16>
18. D. Riabov, S. Bengtsson, Factors affecting printability of 316L powders using the DMLS process *World PM 2018 in Beijing, China – September 16 – 20, 2018*
19. Available from: https://www.mimete.com/wp-content/uploads/2019/04/scheda-mars316L_v03.pdf
20. A. Zhakeyev, P. Wang, L. Zhang, W. Shu, H. Wang, J. Xuan, “Additive Manufacturing: Unlocking the Evolution of Energy Materials”, *Adv. Sci.*, 2017, 4:1-44
21. J.P. Kruth, P. Mercelis, L. Froyen, M. Rombouts, “Binding Mechanisms in Selective Laser Sintering and Selective Laser Melting,” *Rapid Prototyping Journal*, 2018, 11: 26-36

22. S. M. Yusuf, E. Choo, N. Gao, *Comparison between virgin and recycled 316L SS and AlSi10Mg powders used for laser powder bed fusion additive manufacturing*, *Metals* 2020, 10 (12):1625
23. O. Ivanova, C. Williams, T. Campbell, *"Additive manufacturing (AM) and nanotechnology: promises and challenges," Rapid Prototyping Journal*, 2013, 19, 353-364.