



## **3D Direct Metal Printing: Un viaggio attraverso nuove opportunità e leghe innovative**

### **Autori:**

Damiano Zito, Valentina Allodi, Patrizio Sbornicchia, Stefano Rappo, Luca Fiorese

### **Abstract:**

La stampa diretta di metallo cambia le regole del gioco nella creazione di gioielli innovativi. La fusione selettiva laser (SLM™) permette ai ricercatori di diventare creative e di pensare a nuovi materiali. Questa ricerca mette alla prova prodotti nuovi e differenti, esplorando nuovi orizzonti per l'SLM™ utilizzando incredibili materiali per applicazioni orafe. La manifattura additiva effettuata tramite la fusione selettiva laser permette di avere l'opportunità di combinare materiali con proprietà profondamente diverse, in maniere altrimenti impossibili. Quali incredibili nuove possibilità ci aspettano mentre impariamo delle sorprendenti proprietà ottenute?

### **Introduzione:**

Il breve percorso storico intrapreso finora con la fusione laser selettiva (SLM™) ha portato a gestire con più sicurezza e versatilità questo processo di fabbricazione, a partire dai primi esperimenti di selezione dei parametri basilari e la scelta delle leghe [1, 2, 3] fino alle ultime sfide tra le prestazioni della microfusione a cera persa e quelle della fusione selettiva laser nella realizzazione di elementi decorativi complessi [4] ed infine al confronto con le esigenze produttive reali dei gioiellieri. Questi risultati promettenti hanno portato a intravedere la possibilità di usare la fusione selettiva laser nella produzione di materiali innovativi di potenziale interesse nella manifattura del gioiello.

Il panorama attuale del settore orafa è indubbiamente focalizzato su materiali dalle sorprendenti caratteristiche estetiche e meccaniche. Nel corso di questo studio, sono stati descritti alcuni esperimenti che mirano all'obiettivo di produrre vetri metallici e compositi a matrice

metallica per mezzo della fusione selettiva laser (SLM™). I vetri metallici sono un recente sviluppo nella metallurgia dei preziosi [5, 6] e forniscono delle leghe di estrema durezza caratterizzate da temperature di lavorazione molto basse. Tuttavia, la produzione di questi materiali tramite microfusione classica presenta dei limiti nella fabbricazione di oggetti di spessore elevato, a causa dell'elevata inerzia termica, che non permette il mantenimento della fase amorfa. La tecnica di fusione selettiva laser potrebbe aggirare efficacemente questo inconveniente termodinamico, grazie all'elevata cinetica di raffreddamento garantita dalle fusioni puntiformi del materiale.

I compositi metallici, ottenuti grazie all'aggiunta di metalli refrattari in polvere, possono esibire nuovi gradienti meccanici e cromatici in funzione delle particolari fasi estranee opportunamente introdotte nella matrice per la realizzazione di leghe a vari tenori aurei, incluse quelle ad elevato titolo. La tecnica di fusione selettiva laser potrebbe rappresentare una tecnica alternativa per la produzione di leghe con metalli refrattari, elementi estremamente difficili da legare con l'oro, a causa della loro elevata temperatura di fusione, della tendenza all'elevata formazione di scorie e alla elevata reattività con i crogioli comunemente utilizzati per le fusioni [7].

### **Procedura sperimentale**

Le leghe preziose sono state polverizzate in un atomizzatore a gas e protette mediante una atmosfera inerte di argon, realizzando una massa uniforme e asciutta di particelle sferiche. Queste condizioni sono molto importanti per ottenere una buona scorrevolezza della polvere sotto l'azione delle spazzole che la distribuiscono sulla piattaforma di costruzione. Gli articoli sperimentali sono stati stampati usando la medesima macchina di fusione selettiva laser delle precedenti ricerche (ReaLizer SLM50), dotata di un laser a fibra da 100 W di potenza, collimato in un raggio da 10  $\mu\text{m}$ .

La forma delle particelle di polvere è stata osservata con un microscopio elettronico a scansione (SEM) e la distribuzione delle particelle è stata determinata mediante un granulometro laser (Malvern, Hydro 2000S). La distribuzione effettiva delle particelle è stata ottenuta rimuovendo le

particelle più grandi con un setaccio in acciaio inossidabile avente delle maglie quadrate da 53  $\mu\text{m}$ .

Le materie prime per la sintesi dei vetri metallici sono state prelegate in una fonditrice aperta a 700°C, sotto la protezione di argon e versate in uno stampo freddo di ghisa per ottenere un lingotto omogeneo da usare in atomizzazione. La composizione della lega (1) per la stampa laser del vetro metallico è stata scelta tra quelle frequentemente citate in letteratura e nei brevetti [5] e contenente palladio, rame, argento e silicio legati con oro (Tabella 1). La presenza strutturale della fase non cristallina nella lega è stata determinata attraverso una bilancia per l'analisi termica differenziale (DTA) in crogioli di allumina (Seiko, Exstar 6300) e mediante diffrattometria ai raggi x (XRD, Philips PW3710/1830, geometria Bragg-Brentano). D'altra parte, le materie prime per la sintesi dei compositi in matrice preziosa ad eccezione del metallo refrattario sono state alligate per granigliatura in acqua e poi polverizzate in atomizzatore (Tabella 1). Il metallo refrattario in polvere è stato aggiunto in seguito ed omogeneizzato alla precedente con un miscelatore planetario (Glenn Mills, Turbula T2F), ottenendo una miscela uniforme pronta per la fusione laser.

La tipica procedura per la costruzione di un articolo reale di gioielleria, per esempio una fede matrimoniale in lega vetrosa, consiste essenzialmente nella selezione dei parametri laser migliori, come evidenziato nei primi lavori [1, 2, 3, 4].

| LEGA | Au    | Ag   | Pd   | Cu   | Si   | Nb   | Zn   | Ti   |
|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| 1    | 76,26 | 4,69 | 1,93 | 13,5 | 3,62 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 2    | 75,20 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 18,5 | 6,30 | 0,00 |
| 3    | 75,20 | 8,40 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 16,4 |

Tabella 1 Composizioni complessive delle leghe (%p) per la fusione selettiva laser.

Il modello usato per questa selezione primaria di parametri è stato il classico solido lamellare costituito da vettori prodotti da una singola scansione laser (Figura 1). Il modello

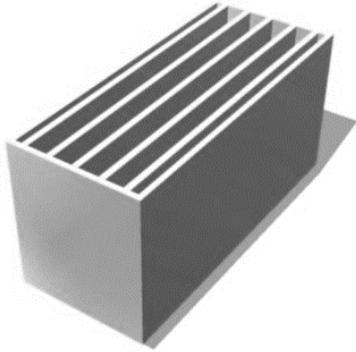


Figura 1 Campione lamellare ideale per il controllo di qualità dei vettori.

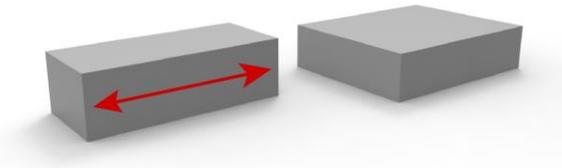


Figura 2 Schema dei campioni massivi e direzione di misura della rugosità.



Figura 3 Esempio di campioni con sollevamento delle estremità e distacco dei supporti.

lamellare è uno strumento molto utile per verificare la fusione regolare della linea laser e per rivelare pericolose porosità ed anomalie durante la solidificazione dei vettori. In altre parole, la solidità e la regolarità del singolo vettore in queste prove ideali sono le prime condizione essenziali per ottenere degli articoli densi ed affidabili in gioielleria. Inoltre, la stampa dei singoli vettori permette anche di rilevare la loro larghezza, fondamentale per una prima impostazione della distanza tra i vettori nella costruzione dei pezzi massicci.

D'altra parte, la costruzione dei modelli massicci (Figura 2), è stata usata per il perfezionamento della strategia di fusione, che include la distanza dei vettori, detta hatch distance e la modalità di scansione del laser. Nel corso della ricerca, due tipologie di modelli massicci sono stati scelti, in funzione della fase di lavoro a cui sono destinate. Il primo modello massiccio è un piccolo prisma rettangolare (10.0 x 4.5 x 3.0 mm) usato nella prima fase di ricerca, che permette di costruire un elevato numero di pezzi su una singola piattaforma e quindi accelerare la selezione dei parametri di stampa migliori.

Inoltre, la forma allungata di questo modello permette di mettere in risalto un'eventuale tendenza della lega al ritiro dimensionale, che solitamente è manifestato con un sollevamento delle estremità del pezzo e distacco dei supporti (Figura 3).

Una volta individuate le combinazioni di parametri laser più promettenti, il secondo modello massiccio più grande (10.0 x 8.0 x 2.5 mm) è stato utilizzato nella seconda parte della sperimentazione per la determinazione del colore delle leghe. La rugosità degli articoli stampati è stata misurata per mezzo di un profilometro (Taylor Hobson®, Form Talysurf Intra2) equipaggiato con un tastatore a punta di diamante da 2.0 µm. Le misure di rugosità sono state eseguite lungo la direzione orizzontale delle due facce più lunghe dei modelli massicci (Figura 2). La durezza è stata misurata sui prismi più grandi per mezzo di un durometro Vickers (Future-Tech, Microhardness tester FM), con un'incertezza di misura intono ai ±15HV, mentre il colore è stato determinato grazie ad un colorimetro digitale (Gretag MacBeth, Color i5).

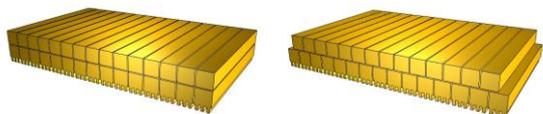


Figura 4 Modalità di scansione con vettori impilati X (sinistra) e spostati nel mezzo  $X\frac{1}{2}$  (destra).

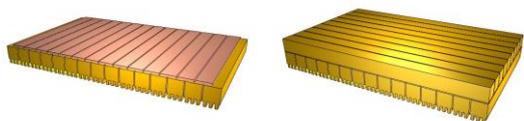


Figura 5 Modalità di scansione con passata centrale XX (sinistra) e rotazione normale delle scansioni XY (destra).

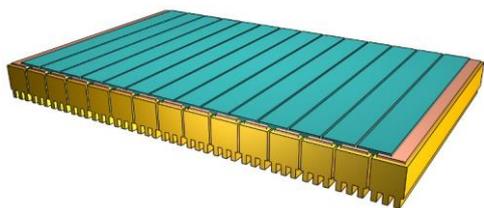


Figura 6 Modalità di scansione con tripla passata del laser XXX su ogni strato di costruzione.

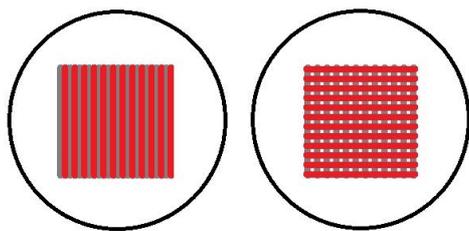


Figura 7 Vista superiore della scansione spostata nel mezzo XX (sinistra) e di quella ruotata XY (destra).

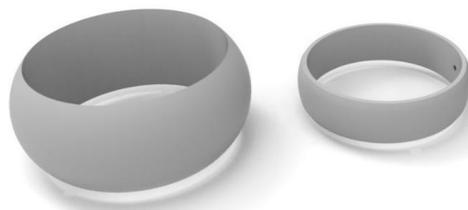


Figura 8 Schema dei modelli degli anelli di fidanzamento e matrimoniale.

Il numero e la direzione delle passate laser definiscono la modalità di scansione del fascio lungo il piano e tra uno strato e l'altro di costruzione. Nella presente ricerca sono state esaminate cinque diverse tipologie di scansione del laser. La prima modalità di scansione è data dalla semplice sovrapposizione delle scansioni laser lungo la direzione verticale (Figura 4), indicata con il simbolo X, per cui il raggio laser scansiona sempre la medesima posizione lungo tutti gli strati di costruzione. La seconda tipologia prevede la scansione del laser nel mezzo dei vettori dello strato precedente, indicata con  $X\frac{1}{2}$ . La terza prevede una doppia scansione all'interno dello stesso layer, con la seconda passata nel mezzo dei vettori della prima passata, indicata con XX (Figura 5). La quarta tipologia prevede la rotazione perpendicolare della scansione laser rispetto alla direzione di scansione dello strato precedente ed è indicata con XY (Figura 5), mentre la quinta ed ultima tipologia di scansione è realizzata con tre passate consecutive del laser sullo stesso strato di costruzione, due delle quali sulla stessa posizione e l'ultima in mezzo alle precedenti, che è indicata con il simbolo XXX (Figura 6).

La continua rotazione delle scansioni potrebbe assicurare una significativa riduzione delle tensioni termiche e delle deformazioni geometriche dei modelli (Figura 7), mentre le scansioni multiple assicurano generalmente una minore porosità dei pezzi. Una volta realizzata la serie di modelli previsti dal piano sperimentale, la migliore combinazione di parametri costruttivi in termini di maggiore densità e durezza dei pezzi è stata impiegata per la stampa di alcuni articoli reali di gioielleria.

Gli articoli di gioielleria prescelti sono un anello cavo per la lega vetrosa e un anello pieno per le leghe composite (Figura 8). In Figura 9 è riportato il diagramma di flusso generale delle operazioni svolte nella presente ricerca, in cui ogni processo di selezione è seguito da un controllo di qualità dei pezzi stampati al fine di ottenere per esclusione, la serie di parametri laser più idonei alla produzione di articoli orafi reali.

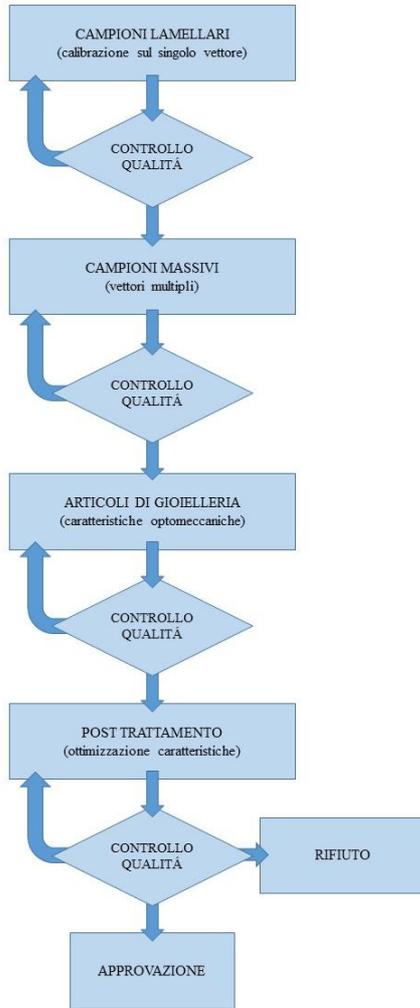


Figura 9 Diagramma di flusso generale della ricerca.

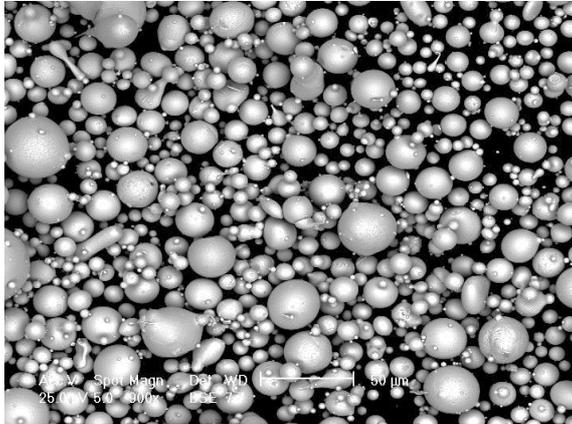


Figura 10 Microscopia a scansione elettronica della polvere di Au<sub>76.26</sub>Ag<sub>4.69</sub>Pd<sub>1.93</sub>Cu<sub>13.5</sub>Si<sub>3.62</sub>.

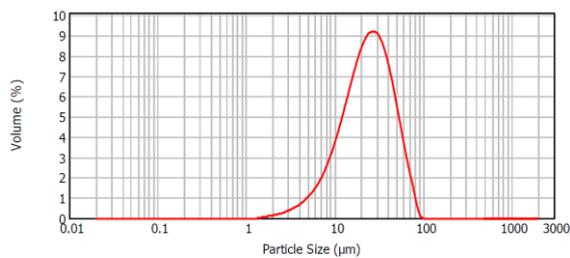


Figura 11 Distribuzione dimensionale delle particelle nella lega vetrosa Au<sub>76.26</sub>Ag<sub>4.69</sub>Pd<sub>1.93</sub>Cu<sub>13.5</sub>Si<sub>3.62</sub>.

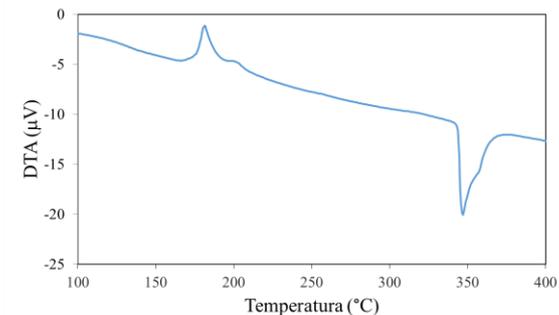


Figura 12 Analisi termica differenziale della polvere di lega vetrosa Au<sub>76.26</sub>Ag<sub>4.69</sub>Pd<sub>1.93</sub>Cu<sub>13.5</sub>Si<sub>3.62</sub>.

## RISULTATI SPERIMENTALI E DISCUSSIONE

### Legga amorfa.

L'atomizzazione della composizione di vetro metallico ha portato alla formazione della tipica distribuzione di particelle sferiche derivate dalla polverizzazione gassosa di una lega fusa, insieme alla presenza di sporadiche particelle dalla forma allungata (Figure 10, 11), probabilmente dovute al rapporto non perfettamente corretto tra la temperatura di atomizzazione (600°C) e la rimarchevole viscosità della lega fusa (1) causata dall'elevato tenore in silicio. Le particelle che rappresentano metà del volume della polvere (D50) hanno una dimensione inferiore ai 24 µm, mentre il novanta per cento del volume della polvere è costituito da particelle di diametro inferiore ai 51 µm (D90).

L'analisi termica differenziale (DTA) ha confermato la persistenza del vetro metallico nella polvere appena atomizzata (Figura 12). Il picco esotermico a circa 180°C rappresenta il processo di cristallizzazione della fase amorfa ed il picco endotermico attorno ai 350°C indica la temperatura di liquidus della lega (1). Inoltre, la temperatura di transizione vetrosa della lega (T<sub>g</sub>), individuabile dal cambio di pendenza del segnale, avviene attorno ai 130°C e permette al materiale di essere facilmente deformato. Il rapporto tra l'area del primo picco di cristallizzazione ed l'area del picco di fusione, che chiameremo fattore di disordine (e<sub>f</sub>), è correlato con il disordine reticolare e con la frazione vetrosa della lega dopo l'atomizzazione: più alto è il suo valore e maggiore è la frazione della fase amorfa. Nella polvere di lega vetrosa appena atomizzata e<sub>f</sub> è approssimativamente pari a 0.63, un valore che dalle fonti bibliografiche [8] risulta appartenere ad una lega all'incirca completamente amorfa. L'incertezza di misura su questo fattore di disordine è circa del 10%, in base a prove ripetute sullo stesso campione.

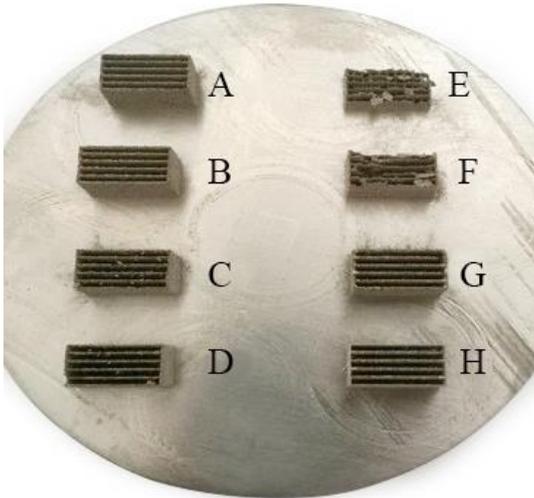


Figura 13 Vettori lamellari in funzione della potenza laser.

I test iniziali sono stati eseguiti con una velocità di scan pari a 0.25 m/s, mentre la potenza laser è stata variata tra 50 e 20 W (Figura 13).

I pezzi di aspetto e completezza accettabili sono stati costruiti con una potenza laser compresa tra 37.5 e 50 W. La potenza laser e la percentuale approssimativa di completamento dei pezzi lamellari ottenuti dalla piattaforma migliore sono riportati in Tabella 2.

| CAMPIONE | POTENZA LASER (W) | COMPLETAMENTO (%) |
|----------|-------------------|-------------------|
| A        | 37,5              | 100               |
| B        | 37,5              | 100               |
| C        | 25,0              | 90                |
| D        | 25,0              | 90                |
| E        | 20,0              | 20                |
| F        | 20,0              | 20                |
| G        | 50,0              | 100               |
| H        | 50,0              | 100               |

Tabella 2 Parametri laser e livello di completamento dei pezzi in funzione della potenza laser.

Al fine di mantenere una significativa frazione di fase vetrosa nella lega e una percentuale di completamento al massimo livello, la velocità di scansione è stata gradualmente aumentata da 0.25 a 5 m/s. Questi tentativi sono stati suggeriti dal minore trasferimento energetico che può essere apportato alle particelle di vetro metallico e dalla conseguente riduzione del surriscaldamento generale responsabile del maggiore fenomeno di cristallizzazione.

I risultati complessivi hanno indicato che per una potenza laser di 50 W, il completamento dei vettori lamellari è sempre al massimo (100%), mentre per potenze di 37.5 W, il completamento dei pezzi è riscontrato solo per velocità uguali o inferiori a 0.5 m/s. D'altra parte, il fattore di disordine diminuisce conseguentemente all'aumentare della durata di irradiazione del laser, come indicato dall'analisi termica differenziale per mezzo della progressiva riduzione relativa dell'area del primo

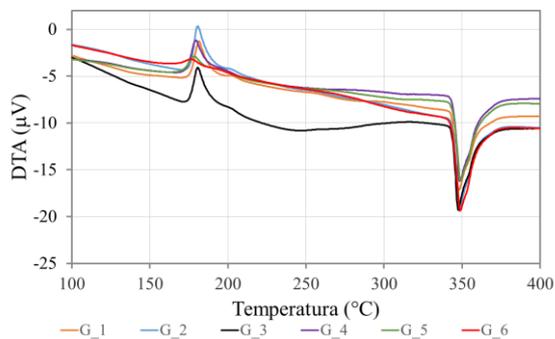


Figura 14 Riduzione del picco di cristallizzazione in funzione del tempo di esposizione.

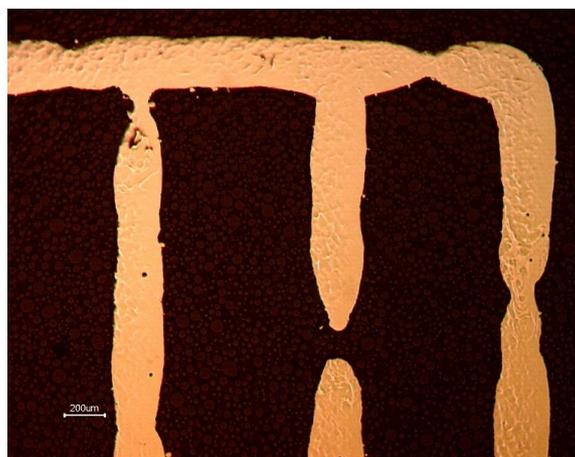


Figura 15 Tipiche anomalie dei vettori con potenza laser di 50 W.

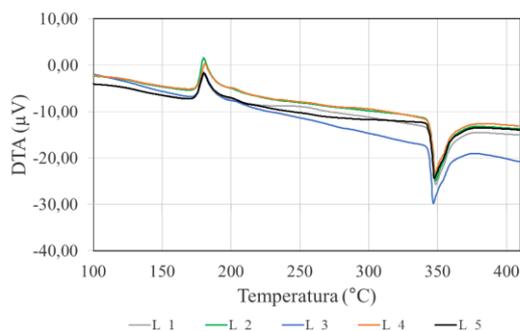


Figura 16 Analisi termica differenziale dei campioni stampati con potenza laser di 62.5 W.

picco di cristallizzazione (Figura 14). Nel caso di una potenza laser di 50 W, la riduzione del fattore di disordine e la corrispondente durata di irradiazione sono indicate in Tabella 3.

| CAMPIONE | VELOCITÀ DI SCANSIONE (m/s) | $e_r$ |
|----------|-----------------------------|-------|
| G_1      | 5                           | 0,52  |
| G_2      | 2,5                         | 0,57  |
| G_3      | 1                           | 0,54  |
| G_4      | 0,5                         | 0,45  |
| G_5      | 0,33                        | 0,39  |
| G_6      | 0,25                        | 0,14  |

Tabella 3 Fattore di disordine in funzione della velocità di scansione.

La conservazione di un fattore di disordine per la fase vetrosa prossimo a quello della polvere atomizzata ed il massimo completamento geometrico dei modelli lamellari, tuttavia, non garantiscono in ogni caso l'adeguata solidità e regolarità dei vettori stampati. La sezione metallografica ha rivelato le tipiche imperfezioni dei vettori non perfettamente solidificati, ovvero aventi profili ondulati ed interruzioni (Figura 15).

La condizione migliore per evitare le anomalie dei vettori e mantenere una adeguata frazione di fase vetrosa è stata trovata aumentando la potenza laser a 62.5 W con una velocità di scansione di 1 m/s come evidenziato in Tabella 4. In questa tabella sono elencati anche campioni con identica velocità di scansione, derivante però da diverse combinazioni dei parametri costituenti. La significativa persistenza della fase vetrosa è stata rivelata misurando un segnale di cristallizzazione abbastanza forte in analisi termica differenziale (Figura 16) e la regolarità dei singoli vettori è stata confermata dalla sezione metallografica del rispettivo pezzo lamellare (Figura 17).

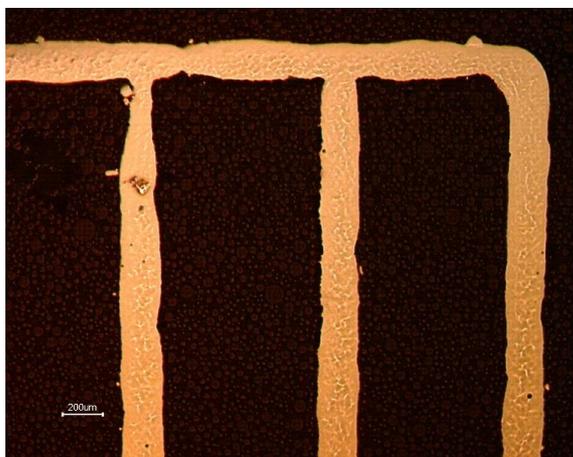


Figura 17 Tipico aspetto di vettori lamellari uniformi del campione 3 (Tabella 4).

| CAMPIONE | POTENZA LASER (W) | VELOCITÀ DI SCANSIONE (m/s) | $\epsilon_f$ |
|----------|-------------------|-----------------------------|--------------|
| L_1      | 62,5              | 5                           | 0,54         |
| L_2      | 62,5              | 3,3                         | 0,59         |
| L_3      | 62,5              | 1,6                         | 0,47         |
| L_4      | 62,5              | 2,5                         | 0,53         |
| L_5      | 62,5              | 1,6                         | 0,51         |

Tabella 4 Parametri di stampa e fattore di disordine per una potenza laser di 62.5 W.

Una volta conseguita l'adeguata regolarità dei singoli vettori, gli stessi parametri di costruzione, i.e. potenza laser 62.5 W e velocità di 1 m/s, sono stati impiegati come parametri di partenza per la produzione di modelli massivi (Figura 2), aventi la forma di un prisma rettangolare (10.0 × 4.5 × 3.0 mm).

Le prove di costruzione dei prismi massivi effettuate con una modalità di scansione a vettori continuamente spostati nel mezzo degli strati precedenti oppure nel mezzo del medesimo strato di costruzione (X $\frac{1}{2}$ , XX) hanno condotto a risultati migliori in termini di porosità generale (Tabelle 5 e 6). La riduzione della distanza di hatch parimenti tende a ridurre la porosità del materiale. Tuttavia, nel momento in cui questa distanza scende intorno ai 130  $\mu$ m, delle fratture fragili cominciano ad apparire, portando il pezzo ad una frammentazione spontanea, probabilmente a causa delle forti tensioni dovute alla cospicua cristallizzazione del materiale. I campioni massivi costruiti con le quattro tipologie di parametri considerate migliori sono stati inoltre analizzati tramite DTA e XRD per il calcolo della frazione vetrosa. Le variazioni nei valori del fattore di disordine, determinato tramite tecnica DTA sono in buon accordo con le differenze nella percentuale di fase amorfa stimate dalla diffrazione a raggi X, considerando l'incertezza sperimentale ( $\pm 10$  % DTA,  $\pm 5$  % XRD) e la grande differenza nel quantitativo di campione analizzato con le due tecniche, pari a 20 mg per l'analisi termica differenziale e a 2000 mg per la diffrazione a raggi X, equivalenti in quest'ultimo caso all'intero campione. Questa differenza nelle masse analizzate può spiegare la



Figura 18 Anello cavo dopo la stampa laser.

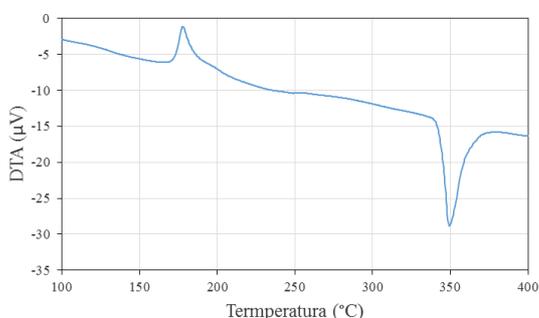


Figura 19 Analisi termica differenziale dell'anello prodotto con parametri (B)

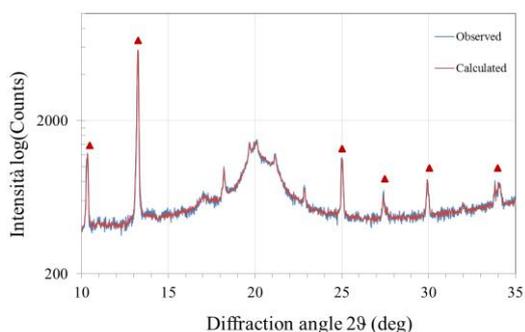


Figura 20 Diffrazione a raggi x dell'anello (B). Indicati con un triangolo i picchi dello standard interno.

cristallinità maggiore rivelata dall'analisi termica nel caso dei campioni (D) rispetto ai valori misurati dalla diffrazione: la differenza osservata probabilmente è dovuta alla disomogeneità del campione. Entrambe le tecniche rivelano una buona persistenza della fase amorfa nei campioni stampati, tranne che nel caso dell'ultima combinazione di parametri (D), in cui si osserva un aumento rilevante della cristallinità (Tabella 6).

| LEGA | CAMPIONE | POTENZA LASER (W) | VELOCITÀ DI SCANSIONE (m/s) | DISTANZA VETTORI (µm) | SCANSIONE        |
|------|----------|-------------------|-----------------------------|-----------------------|------------------|
| 1    | A        | 62,5              | 1                           | 200                   | X <sub>1/2</sub> |
|      | B        | 62,5              | 3,3                         | 200                   | X <sub>1/2</sub> |
|      | C        | 62,5              | 3,3                         | 200                   | XX               |
|      | D        | 62,5              | 3,3                         | 180                   | XX               |

Tabella 5 Combinazioni migliori dei parametri laser per la fusione selettiva laser della lega vetrosa.

| LEGA | CAMPIONE | L*    | a*   | b*    | Y.I.  | R <sub>tot</sub> (µm) | DUREZZA (HV) | e <sub>r</sub> | FASE AMORFA (% p) |
|------|----------|-------|------|-------|-------|-----------------------|--------------|----------------|-------------------|
| 1    | A        | 83,27 | 1,25 | 8,45  | 18,51 | 69                    | 415          | 0,48           | 85,1              |
|      | B        | 81,38 | 1,04 | 7,75  | 17,27 | 48                    | 401          | 0,55           | 83,2              |
|      | C        | 70,04 | 2,32 | 10,00 | 25,70 | 76                    | 381          | 0,50           | 91,2              |
|      | D        | 80,52 | 0,94 | 7,85  | 17,51 | 39                    | 441          | 0,21           | 70,6              |

Tabella 6 Caratteristiche optomeccaniche della lega vetrosa in funzione dei parametri laser.

Tra i gioielli stampati, anelli cavi simili ad una fedina di fidanzamento (Figura 8), il campione stampato con una potenza laser di 62.5 W, una velocità di scansione a 3,3 m/s, hatch distance a 200 µm ed utilizzando una modalità di scansione X<sub>1/2</sub> (B), ha rivelato la migliore persistenza della fase amorfa. In questo caso infatti l'analisi DTA mostra un alto valore del fattore di disordine ( $e_f = 0.54 \pm 0.05$ , Figure 19), confermato dalla diffrattometria a raggi X, che indica una alta percentuale in peso di fase amorfa ( $92 \pm 5\%$ , Figure 20).

L'aspetto estetico di questo anello è caratterizzato da una buona coerenza di forma rispetto al modello digitale, anche se si evidenzia una significativa rugosità generale (Figure 18) e la porosità è risultata ancora importante, ma minore rispetto a quella ottenuta con altri parametri.



Figura 21 Anello cavo in lega vetrosa dopo la lucidatura.



Figura 22 Anello cavo in lega vetrosa dopo la prova in sudore artificiale.

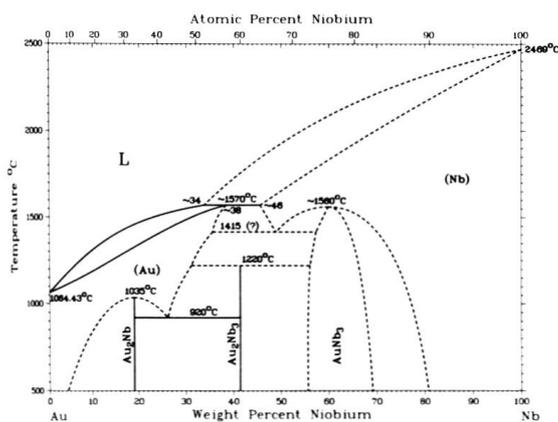


Figura 23 Diagramma di fase binario per il sistema oro niobio.

Sfortunatamente, il problema più serio nella fabbricazione con questo tipo di leghe vetrose giace nel processo di finitura e nella stabilità cromatica.

Infatti, è stato generalmente osservato che la smerigliatura e la lucidatura possono facilmente portare alla deformazione localizzata dei pezzi, a causa del surriscaldamento sotto le spazzole di processo e del basso punto di rammollimento del materiale. In questo caso, potrebbero essere preferiti dei sistemi di finitura che mantengano il pezzo a temperatura relativamente bassa, quali ad esempio la burattatura e l'elettropulitura.

La lega vetrosa è stata esaminata anche in termini di stabilità cromatica, poiché in genere questo tipo di materiali soffrono di una resistenza all'ossidazione molto bassa. La prova di resistenza all'ossidazione è stata condotta in sudore artificiale costituito da cloruro di sodio, urea ed acido lattico per sette giorni in base a quanto stabilito dalla procedura standard (UNI EN 1811:2015), in modo da apprezzare qualsiasi alterazione ottica. La differenza di colore tra l'anello appena lucidato e l'anello esposto al sudore sintetico è risultata molto grande (Figure 21 e 22).

### Leghe composite

La fusione selettiva laser è stata successivamente adoperata per la sintesi di leghe d'oro con metalli refrattari. Questa famiglia di metalli possiede un elevato punto di fusione e notevole resistenza all'usura e l'attuale definizione estesa include quattordici elementi (Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir), ciascuno dei quali presenta delle serie difficoltà d'impiego in oreficeria a causa della loro scarsa solubilità nell'oro e dell'elevata reattività con l'ossigeno, l'azoto e il crogiolo di fusione. Il niobio ed il titanio, per esempio, sono generalmente impiegati in funzione di additivi di indurimento e rinforzo nelle leghe strutturali, quali l'acciaio inossidabile e le leghe aerospaziali. La loro solubilità nelle matrici preziose è relativamente limitata in condizioni normali, tuttavia, questi metalli presentano un notevole potere sbiancante ed indurente, aspetto che li rende molto appetibili in gioielleria (Figure 23, 24).

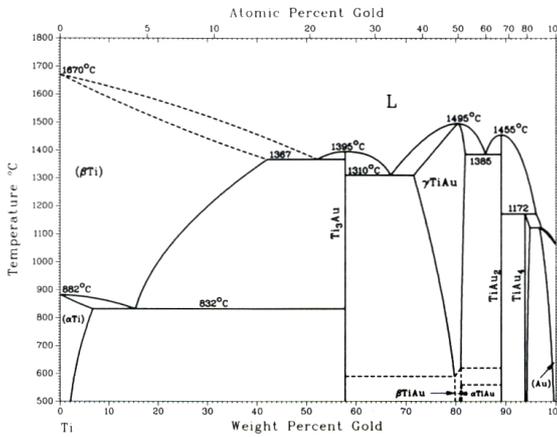


Figura 24 Diagramma di fase binario per il sistema oro titanio.

Al fine di superare questi problemi e conservare le prestazioni vantaggiose di questi due elementi, una serie di fusioni selettive laser è stata condotta per ciascun metallo refrattario su miscele di due diverse tipologie di polveri. Il primo tipo di polvere è ottenuto legando l'oro tramite atomizzazione con un metallo ausiliario (Ag, Zn) e costituisce la matrice preziosa della miscela finale, mentre il secondo tipo è costituito dall'elemento refrattario puro. Le due tipologie di polveri sono poi opportunamente mescolate in un rapporto specifico per mezzo dell'omogeneizzatore planetario, in modo da ottenere le composizioni definitive della lega (Tabella 1).

Il metallo ausiliario ha la funzione di limitare l'aggiunta di metallo refrattario, che potrebbe ostacolare la fusione oppure formare critiche quantità di intermetallici fragili e di regolare il titolo legale del materiale stampato, mentre la matrice preziosa ha la funzione di disperdere in modo uniforme il metallo refrattario e permetterne la solubilizzazione più quantitativa possibile.

La prima lega composita (2) analizzata si basa su una matrice preziosa formata dal 932.5%p in oro e del 7.5%p in zinco (Figura 25), a cui è stata poi aggiunta polvere di niobio in modo che questo abbia rispettivamente il tenore finale 18,5%p. Lo zinco utilizzato in lega in funzione di metallo ausiliario potrebbe inficiare la qualità di produzione nella tecnica di fusione selettiva laser, tuttavia, grazie al suo basso punto di fusione (420°C) e di ebollizione (907°C), potrebbe apportare dei vantaggi inattesi, una volta calibrata la potenza del laser. La composizione di questa lega non ha arrecato particolari problemi di atomizzazione, infatti la morfologia della polvere (Figura 25) e la distribuzione dimensionale delle particelle (Figura 26) ottenute rientrano in caratteristiche di processo standard, con un D50 uguale a 19,3 µm ed un D90 di 40,3 µm. La morfologia della miscela di polveri della matrice preziosa mostra una buona omogeneizzazione del metallo refrattario e una comparabilità dimensionale accettabile, sebbene le particelle di niobio utilizzate per questa ricerca preliminare siano di aspetto poligonale, piuttosto che sferiche (Figura 27). In generale è risaputo che particelle di forma sferica sono migliori per la

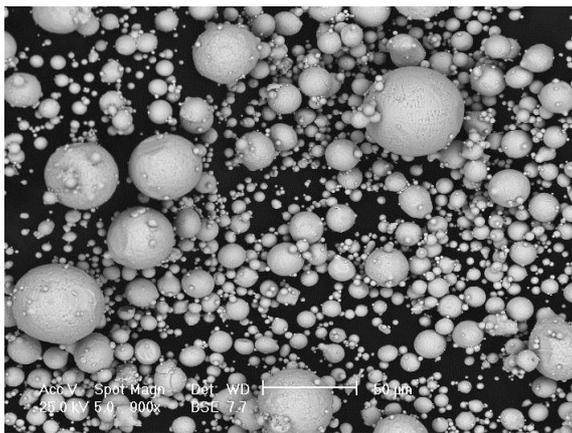


Figura 25 Microscopia a scansione elettronica della matrice di oro zinco.

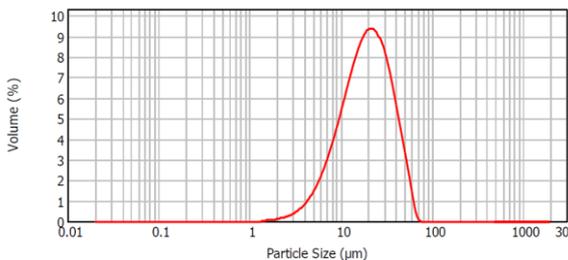


Figura 26 Distribuzione granulometrica della matrice oro zinco.

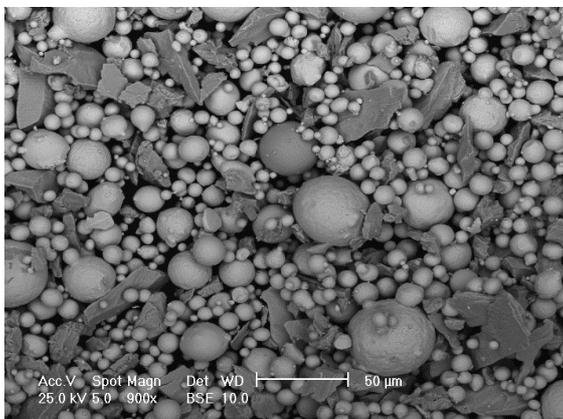


Figura 27 Microscopia a scansione elettronica della miscela di polveri per la lega (2).

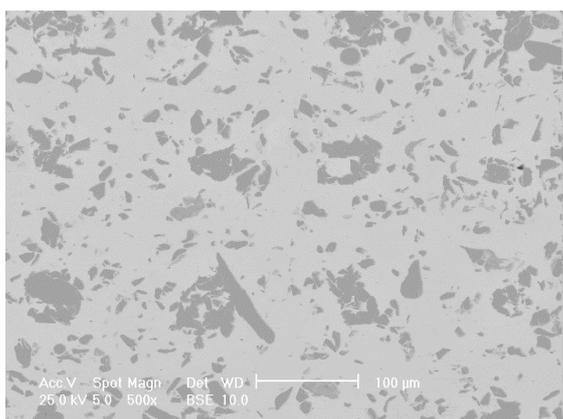


Figura 28 Microscopia a scansione elettronica della lega (2) dopo la stampa laser (B).

fusione selettiva laser, comunque per questo lavoro introduttivo sono state usate particelle poligonali per la loro maggiore reperibilità sul mercato. La presenza di particelle non sferiche non ha comunque avuto ripercussioni sulla scorrevolezza della miscela, sia al test di Carney (ASTM B417-89) che di Hall (ASTM B213-03), con valori rispettivamente di 2.3 s e di 8.8 s per la caduta di una massa di 50 g di polvere. Ulteriori analisi con particelle di niobio sferiche sono in fase di realizzazione per una valutazione dell'impatto della morfologia del refrattario sui risultati di stampa. In modo analogo alla lega vetrosa, le migliori combinazioni dei parametri di stampa sono stati scelti a partire dai modelli lamellari e massicci. Le quattro combinazioni di parametri laser e le proprietà dei relativi campioni sono elencati nelle tabelle 7 e 8.

| LEGA | CAMPIONE | POTENZA LASER (W) | VELOCITÀ DI SCANSIONE (m/s) | DISTANZA VETTORI (μm) | SCANSIONE |
|------|----------|-------------------|-----------------------------|-----------------------|-----------|
| 2    | A        | 37,50             | 0,25                        | 130                   | XY        |
|      | B        | 37,50             | 0,25                        | 150                   | XY        |
|      | C        | 37,50             | 0,33                        | 130                   | XY        |
|      | D        | 43,75             | 0,33                        | 150                   | XY        |

Tabella 7 Combinazioni migliori dei parametri laser per la fusione selettiva di Au-Zn-Nb 750‰ (2).

| LEGA | CAMPIONE | L*    | a*   | b*    | Y.I.  | R <sub>tot</sub> (μm) | DUREZZA (HV) |
|------|----------|-------|------|-------|-------|-----------------------|--------------|
| 2    | A        | 77,92 | 1,39 | 11,15 | 24,94 | 62                    | 266          |
|      | B        | 80,43 | 1,73 | 11,69 | 24,38 | 63                    | 292          |
|      | C        | 72,62 | 1,64 | 11,85 | 27,99 | 58                    | 272          |
|      | D        | 76,32 | 1,31 | 10,04 | 23,08 | 59                    | 274          |

Tabella 8 Caratteristiche optomeccaniche in funzione dei parametri laser per la lega (2).

Nel caso dei materiali compositi con niobio, le caratteristiche generali degli oggetti stampati

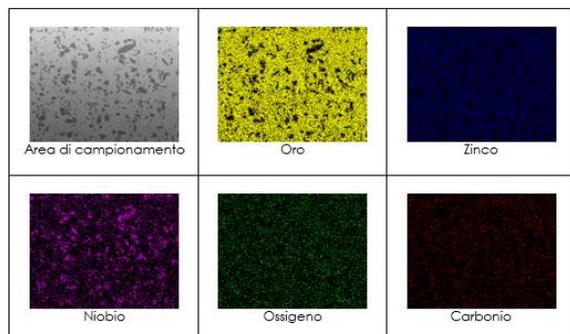


Figura 29 Mappa degli elementi per la lega (2) dopo la stampa laser.

evidenziano una matrice preziosa costituita da una soluzione solida di oro e zinco ospitante delle particelle di niobio.

Queste particelle poligonali di niobio (Figura 28) sono dovute molto probabilmente alla sua incompleta solubilizzazione nei campioni appena stampati, a sua volta legata all'intrinseca rapidità del processo di fusione selettiva laser, che non fornisce l'adeguato tempo di dissoluzione all'intera massa refrattaria di niobio. D'altra parte, l'atmosfera di argon relativamente pura (<0.1% O<sub>2</sub>) e la velocità del processo locale di fusione aiutano ad evitare l'ossidazione del niobio.

La mappa degli elementi ha mostrato la distribuzione dei singoli metalli nella lega (Figure 29), rivelando la presenza di niobio anche nella matrice preziosa oltre che di particelle in niobio pressoché puro, confermando quindi almeno una parziale solubilizzazione del metallo refrattario.

Queste particelle di niobio (10 – 50 µm) costituiscono un rinforzo strutturale per la matrice di oro zinco, sebbene impediscano di realizzare una vera e propria soluzione allo stato solido. La matrice preziosa bagna le particelle di niobio aderendovi in modo solido senza soluzione di continuità. A livello ottico, la presenza di queste particelle di niobio uniformemente distribuite può alterare la lucentezza dei gioielli finali. Il relativo svantaggio del disturbo ottico dovuto alla presenza delle particelle di niobio potrebbe essere ridotto promuovendo ulteriormente la diffusione atomica del niobio nella matrice preziosa.

Sugli articoli stampati sono state effettuate analisi del titolo aureo, per indagare sull'accuratezza e l'omogeneità del contenuto di oro. Queste analisi, condotte con tecniche di fluorescenza ai raggi X (Bruker Tiger 8, Thermo Scientific Niton XL2 800P) e coppellazione (UNI EN ISO 11426:2000), hanno rivelato una notevole disuniformità del titolo aureo, con tenori di oro variabili tra circa il 70% e il 78%. Questa ampia variabilità potrebbe essere dovuta all'utilizzo di particelle non sferiche di niobio, che possono avere favorito in qualche modo una non omogenea distribuzione degli elementi della miscela sulla tavola di stampa. Inoltre la differente ampiezza della distribuzione granulometrica delle polveri

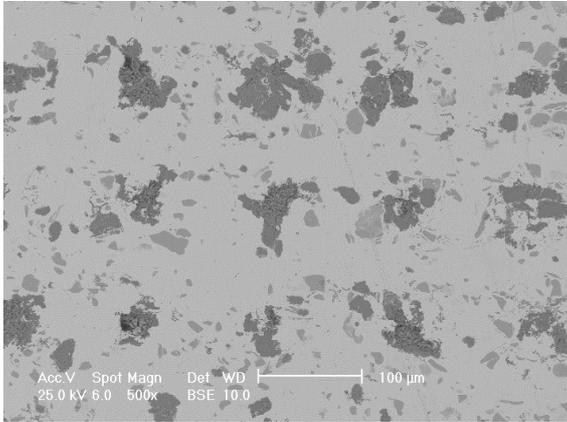


Figura 30 Microscopia a scansione elettronica della lega (2) dopo solubilizzazione a 680°C per 30 minuti (N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>).

utilizzate potrebbe avere giocato un ruolo importante in questo risultato, data la tendenza delle particelle della frazione dimensionalmente più piccola, presenti solo nella matrice preziosa, a sedimentare durante il processo di stampa. Al fine di risolvere questo inconveniente, oltre alle già pianificate prove con particelle di niobio sferiche, gli studi successivi saranno orientati anche verso l'impiego di polveri con granulometria depurata dalla frazione più piccola e di uguale distribuzione dimensionale tra matrice preziosa e metallo refrattario.

Una migliore diffusione del niobio delle particelle insolte è stata tentata mediante dei trattamenti di solubilizzazione. Il primo tentativo di solubilizzare le particelle di niobio è stato effettuato a partire da una temperatura di (680°C) (Figura 30), ma il trattamento si è rivelato non sufficiente per una completa diffusione del metallo refrattario.

Le solubilizzazioni a temperature più alte (750°C, 800°C) hanno invece comportato una notevole riduzione delle particelle di niobio puro inizialmente incluse negli articoli appena stampati (Figura 31, 32), verosimilmente per il fenomeno di assorbimento del metallo refrattario da parte della matrice preziosa. Inoltre, alla temperatura di 750°C è riscontrato un aumento della porosità interna del materiale, dovuta alle cavità residue lasciate dalla scomparsa delle particelle di niobio puro. Alla temperatura di 800°C invece questa tendenza è nettamente minore, probabilmente a causa di una maggiore densificazione del materiale. La porosità a sua volta è responsabile della riduzione della durezza osservata nei campioni solubilizzati a 750°C rispetto ai valori ottenuti con il trattamento di solubilizzazione a temperatura più bassa (Tabella 8). Nel caso del campione trattato a 750 °C in N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> è stato inoltre osservata una variazione importante nell'indice di giallo, che potrebbe essere dovuta ad una parziale reazione del niobio con l'azoto presente in camera. In aggiunta, data l'alta percentuale di niobio, anche piccole quantità di ossigeno presenti durante il processo di solubilizzazione possono portare alla formazione di ingenti quantità di ossido di niobio, visibili al microscopio elettronico come masse scure già con trattamento a 680°C (Figura 30). Queste particelle

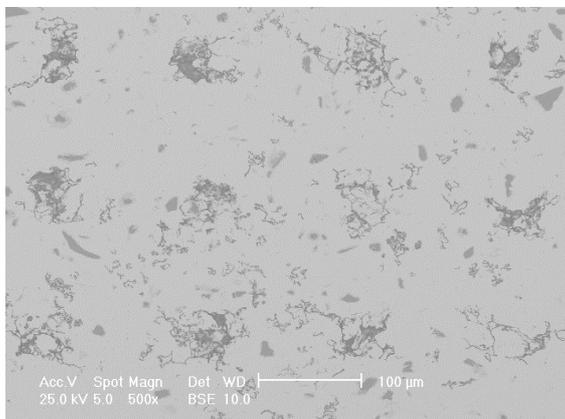


Figura 31 Microscopia elettronica della lega (2) dopo solubilizzazione a 750°C per 30 minuti (Ar).

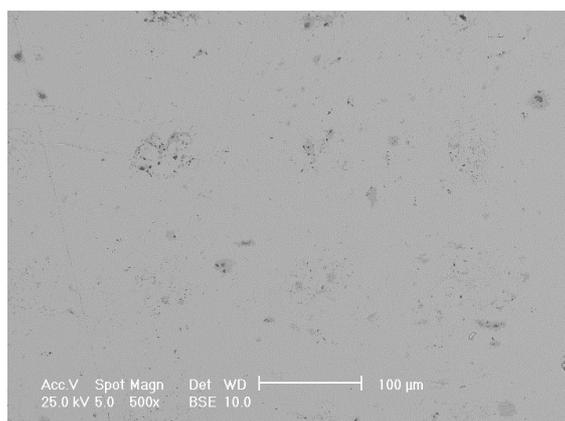


Figura 32 Microscopia elettronica della lega (2) dopo solubilizzazione a 800°C per 30 minuti (Ar).

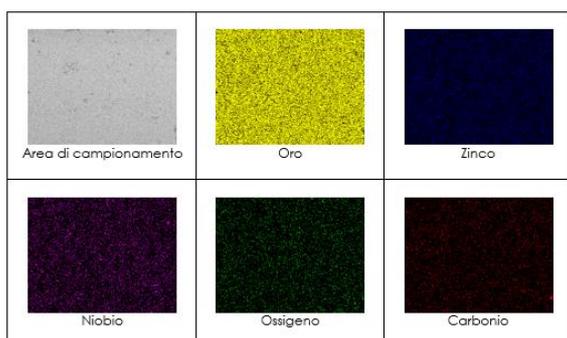


Figura 33 Mappa degli elementi per la lega (2) dopo solubilizzazione a 800°C (Ar).

possono contribuire ad aumentare la durezza del campione, ma si rivelano problematici per la successiva lucidatura dei pezzi.

Il trattamenti a 750°C e 800°C in argon sono perciò stati eseguiti in un sistema chiuso e in atmosfera protetta con ripetuti lavaggi del gas inerte ed hanno dato risultati migliori sotto questo punto di vista, con una incidenza di ossidi molto minore (Figura 31, 32). La notevole solubilizzazione del niobio a 750°C fornisce un indice di giallo pari a 17,08, corrispondente ad un colore bianco premium, aumentando contemporaneamente la durezza del pezzo a 319 HV (Tabella 9). Nel caso del trattamento ad 800°C la solubilizzazione ottenuta è stata pressochè completa, come confermato anche dalla mappa (Figura 33), tuttavia la durezza e l'indice di giallo sono leggermente peggiorati probabilmente per una riduzione della quantità di composti intermetallici nel materiale per effetto della temperatura più alta.

| TEMPERATURA (°C)   | GAS                            | L*    | a*   | b*    | Y.I. (D1925) | DUREZZA (HV) |
|--------------------|--------------------------------|-------|------|-------|--------------|--------------|
| dopo la stampa (A) | Ar                             | 77,92 | 1,39 | 11,15 | 24,94        | 266          |
| dopo la stampa (B) | Ar                             | 80,43 | 1,73 | 11,69 | 24,38        | 292          |
| 680°C 30 min (A)   | N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> | 77,19 | 0,86 | 6,04  | 14,29        | 366          |
| 750°C 30 min (A)   | N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> | 78,40 | 1,49 | 13,43 | 29,25        | 210          |
| 750°C 30 min (B)   | Ar                             | 75,31 | 1,23 | 7,60  | 17,08        | 319          |
| 800°C 30 min (B)   | Ar                             | 83,88 | 0,8  | 8,83  | 18,55        | 278          |

Tabella 9 Caratteristiche optomeccaniche della lega (2) dopo solubilizzazione a varie temperature.



Figura 34 Anello massiccio stampato con lega (2) e potenza di 37.5 W (A).



Figura 35 Anello massiccio della lega (2) appena stampato dopo lucidatura.



Figura 36 Anello massiccio della lega (2) dopo solubilizzazione e lucidatura.

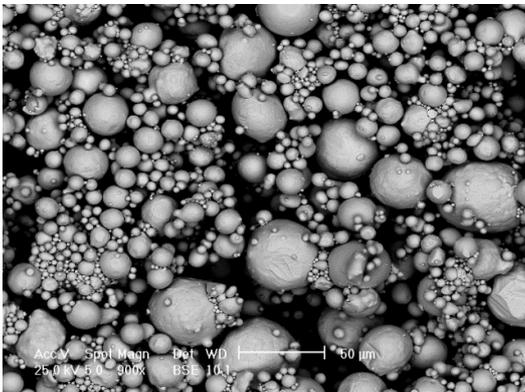


Figura 37 Microscopia a scansione elettronica della matrice di oro argento.

Per la costruzione dell'anello massiccio è stata scelta la combinazione di parametri (A) con una potenza di 37.5 W, una velocità di 0.25 m/s ed una hatch distance di 130  $\mu\text{m}$ . Una volta lucidati, gli anelli costruiti presentano un colore bianco (Figure 34, 35). La lucidatura della fede matrimoniale di riferimento appena stampata, tuttavia, mostra ancora un certo grado di satinatura a causa delle fasi eterogenee ricche in niobio, sebbene molto uniforme. Una riduzione della finitura satinata della superficie di questo tipo di anelli è stata ottenuta con un trattamento termico di solubilizzazione, il quale ne ha perciò esaltato la lucentezza (Figura 36).

L'ultima lega con metalli refrattari utilizzata in fusione selettiva laser contiene il titanio e l'argento in funzione di elemento ausiliario, il quale va a sostituire lo zinco. La matrice atomizzata è costituita dal 90%p di oro e dal 10%p d'argento, la quale è stata aggiunta alla polvere di titanio affinché il tenore finale di questo elemento refrattario risulti del 16.4%p e quello di oro 750‰ della lega (3).

La morfologia (Figura 37) e la distribuzione granulometrica della polvere di prelega binaria oro argento (Figura 38) sono coerenti con la prima matrice (Au-Zn), anche se la moda è centrata su valori dimensionali leggermente più grandi (30  $\mu\text{m}$ ). L'aspetto della miscela delle polvere di matrice preziosa e titanio è molto più uniforme rispetto ai casi precedenti, poiché le particelle del metallo refrattario presentano una forma sferica di analoga dimensione rispetto alla matrice (Figura 39).

A differenza del niobio ( $T_m = 2477^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 152 \text{ n}\Omega \cdot \text{m}$ ), il titanio tende a solubilizzare in modo molto migliore in fusione selettiva laser, probabilmente per la sua temperatura di fusione decisamente più bassa e la resistività elettrica circa tre volte più grande ( $T_m = 1668^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 420 \text{ n}\Omega \cdot \text{m}$ ), la quale comporta un più efficace assorbimento della radiazione laser. La microstruttura degli articoli presenta dunque una minore presenza di inclusioni di particelle di titanio già dallo stato grezzo appena stampato. In questo caso, il materiale stampato è molto più simile ad una vera e propria soluzione allo stato solido piuttosto che ad un composito a matrice metallica, poiché la quantità di particelle

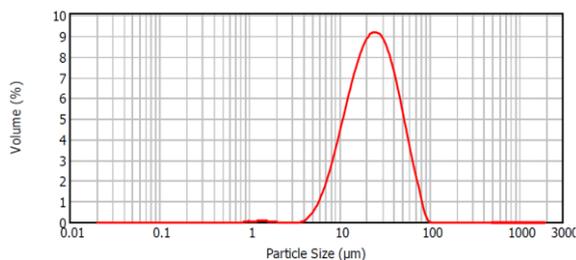


Figura 38 Distribuzione granulometrica della matrice oro argento.

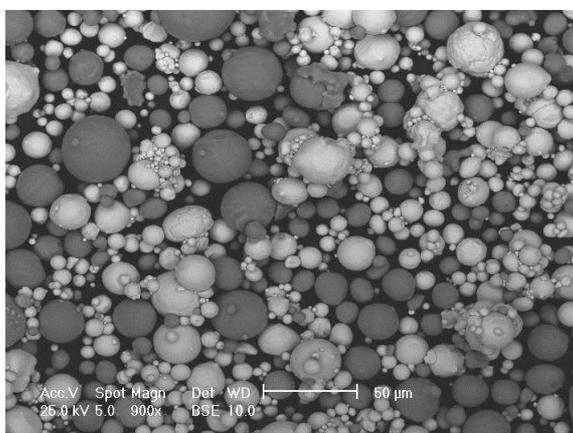


Figura 39 Microscopia a scansione elettronica della miscela di polveri per la lega (3).

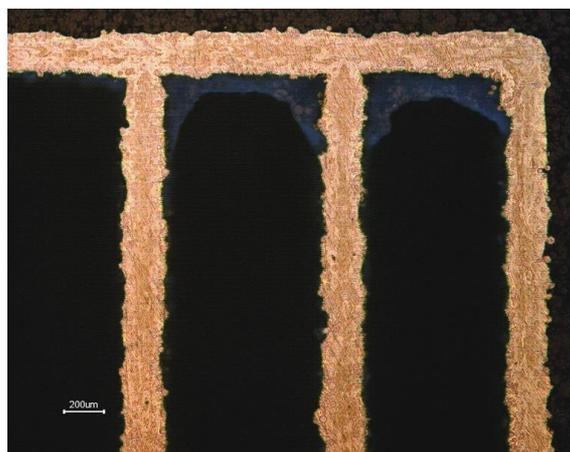


Figura 40 Sezione metallografica di un modello lamellare (A).

di rinforzo in titanio puro può essere veramente esigua, secondo la combinazione di parametri laser adoperati.

Le fusioni preliminari dei vettori e dei prismi massicci hanno evidenziato un fenomeno abbastanza singolare con le polveri d'oro contenenti elevati tenori di titanio. L'irraggiamento del laser nel punto di contatto con la polvere produce un notevole spargimento di lapilli fusi, che va a sporcare le altre zone in crescita dei pezzi. Nonostante questo, i migliori tra i modelli lamellari usati per il controllo di qualità della fusione lineare dei singoli vettori mostrano una buona continuità dei cordoni di materiale (Figura 40), sebbene il profilo dei vettori sia piuttosto increspato. I singoli vettori appaiono costituiti da porzioni irregolari di materiali a composizione variabile, dovute alla parziale omogeneizzazione del titanio con la matrice preziosa.

Nel caso dei modelli massicci, il fenomeno dei lapilli ha obbligato a limitare la potenza laser a 50 W oppure ad usare una modalità di scansione plurima (XXX), che cominci con una prima scansione da una potenza molto bassa (20 W) e poi proceda con altre due molto più energetiche. In modo del tutto analogo ai casi precedenti, un gruppo di quattro combinazioni laser è stato scelto per la lega al titanio (3), per ottenere le migliori condizioni di solubilizzazione del metallo ed integrità microstrutturale. La distanza di hatch è stata tenuta costante a 150 µm, parimenti alla velocità di scansione, la quale però scaturisce da valori diversi di tempo d'esposizione e di distanza degli impulsi laser (Tabella 10 e 11). Le modalità di scansione adoperate sono la XX e la XXX.

| LEGA | CAMPIONE | POTENZA LASER (W) | VELOCITÀ DI SCANSIONE (m/s) | DISTANZA VETTORI (µm) | SCANSIONE |
|------|----------|-------------------|-----------------------------|-----------------------|-----------|
| 3    | A        | 50                | 0,25                        | 150                   | XX        |
|      | B        | 20 - 75 - 50      | 0,25                        | 150                   | XXX       |
|      | C        | 20 - 62,5 - 45    | 0,25                        | 150                   | XXX       |
|      | D        | 50                | 0,25                        | 150                   | XX        |

Tabella 10 Combinazioni migliori dei parametri laser per la fusione selettiva di Au-Ti-Ag 750‰ (3).

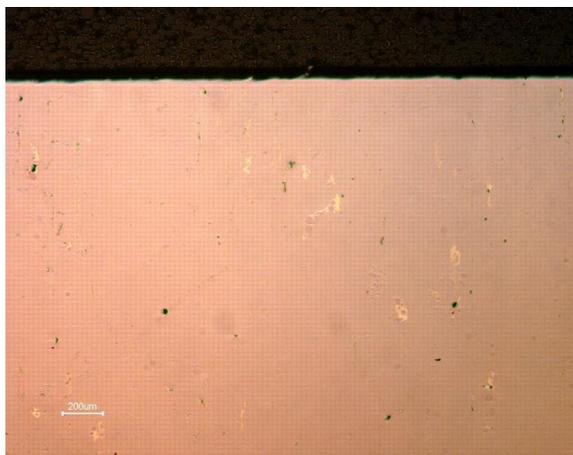


Figura 41 Esempio di sezione metallografica dei prismi massicci in lega AuAgTi (B).

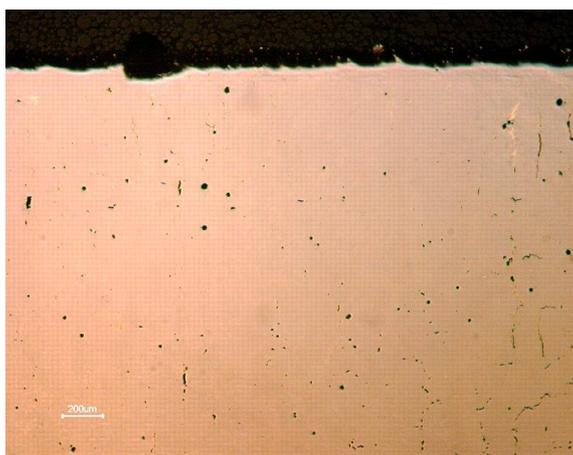


Figura 42 Sezione metallografica del prisma massiccio (D), con evidente formazione di cricche.

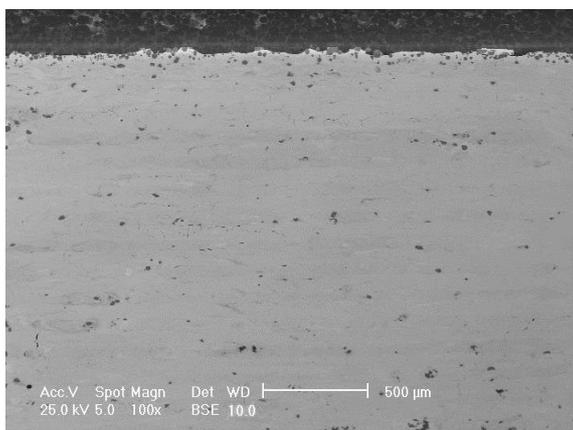


Figura 43 Microscopia elettronica del prisma massiccio (A).

| LEGA | CAMPIONE | L*    | a*   | b*   | Y.I.  | R <sub>tot</sub> (µm) | DUREZZA (HV) |
|------|----------|-------|------|------|-------|-----------------------|--------------|
| 3    | A        | 78,85 | 0,67 | 5,98 | 13,72 | 53                    | 274          |
|      | B        | 78,80 | 0,55 | 5,50 | 13,22 | 54                    | 288          |
|      | C        | 78,83 | 0,74 | 5,59 | 12,60 | 61                    | 293          |
|      | D        | 78,78 | 0,70 | 6,50 | 14,83 | 56                    | 279          |

Tabella 11 Caratteristiche optomeccaniche in funzione dei parametri laser per la lega (3).

La durezza misurata su questi campioni può arrivare a valori prossimi ai 300 HV ed essere quindi significativamente più alta di una classica lega in oro bianco 750‰ con un tenore analogo di nichel pari al 12‰ (240 HV), nelle condizioni appena fuso (Tabella 11). Inoltre l'indice di giallo può scendere a valori eccezionalmente bassi (Y.I. D1925 = 12,60), inferiori a quello del palladio puro (Y.I. D1925 = 13,63).

L'analisi metallografica dei prismi massicci costruiti con i parametri migliori (Tabella 10) ha rivelato in generale la presenza di una buona giunzione laterale dei vettori, con una discreta porosità localizzata prevalentemente al bordo vettore e rare zone a bande chiare e scure che seguono l'andamento delle scansioni laser, indice di una disomogeneità locale nel tenore di titanio (Figura 41). La porosità media rilevata dall'analisi digitale delle sezioni metallografiche è risultata paragonabile per tutti i campioni, con un valore medio di  $0.22 \pm 0.04\%$  dell'area analizzata. Nel caso del campione (D) (Figura 42) è stata inoltre riscontrata una rilevante presenza di cricche, le quali sono principalmente di tipo intervettoriale, ma non mancano alcune che tagliano perpendicolarmente il vettore. Questa disposizione suggerisce che la formazione delle cricche dipenda dalle tensioni termiche sviluppate durante la stampa, piuttosto che da una incompleta giunzione laterale dei vettori per effetto di parametri di stampa imperfetti. Questo può indicare una scarsa duttilità intrinseca del materiale dovuta alla sua composizione, infatti sebbene il tenore in titanio sia stato scelto in modo da portare il sistema lega più vicino alla regione di stabilità

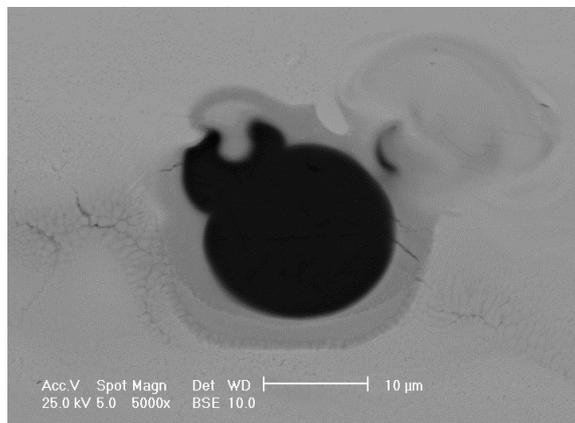


Figura 44 Microscopia elettronica di una delle particelle di titanio.

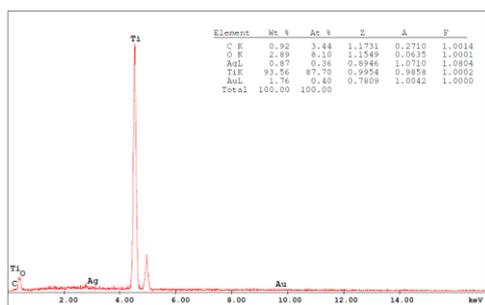


Figura 45 Microanalisi (EDX) della particella di titanio inclusa nella massa metallica (A).

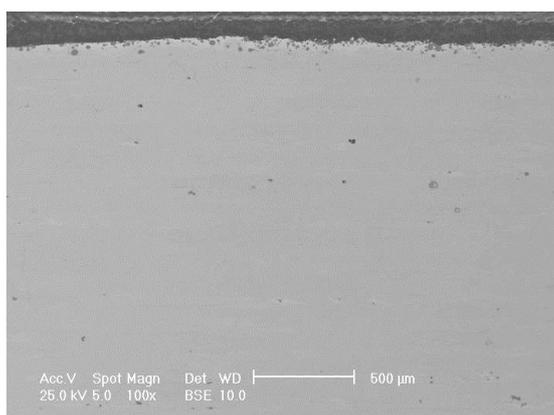


Figura 46 Tipica microscopia elettronica dei prismi B, C e D.

della fase YAuTi (Figura 24), il quale è dotato di una certa duttilità [9], la presenza dell'argento in funzione di metallo ausiliario potrebbe essere responsabile della riduzione di plasticità della lega per formazione di intermetallici (AgTi<sub>2</sub>) con il titanio.

I medesimi prismi osservati al microscopio elettronico hanno confermato quanto stabilito dall'analisi metallografica, mettendo in evidenza anche la presenza di particelle di titanio rimaste intrappolate nella matrice, in particolare nel campione (A) (Figura 43). L'ingrandimento di una di queste particelle è presentata in Figura 45. La microanalisi EDX conferma una composizione costituita da titanio pressoché puro nel centro della particella (Figura 45) ed un alone di transizione con composizione intermedia tra particella e matrice. Nel caso dei campioni stampati con parametri B, C e D la presenza di particelle di titanio è molto più ridotta (Figura 46). In tutte le immagini elettroniche è inoltre visibile uno strato superficiale di poche decine di micrometri in cui sono presenti numerose particelle di titanio insolite e semplicemente inglobate dalla matrice preziosa.

La conferma della solubilizzazione pressoché completa del titanio può essere data anche dalla mappa degli elementi in una sezione lucidata di un prisma massiccio (Figura 47). Il titanio appare disperso abbastanza uniformemente, sebbene sia visibile una particella rimasta inalterata oltre che una porosità. L'ossigeno presente non sembra concentrato nelle particelle refrattarie, ma uniformemente diffuso nel materiale e questo significa che le condizioni di stampa sono caratterizzate da un tenore di ossigeno sufficientemente basso da evitare l'ossidazione del titanio.

Grazie alla quasi totale solubilizzazione del titanio a seguito della semplice stampa i valori di indice di giallo per la lega (3) possono scendere a valori inferiori rispetto a quelli osservati per la lega al niobio (2) prima della solubilizzazione.

L'attacco metallografico di una sezione orizzontale di un prisma massiccio rivela la presenza di una microstruttura abbastanza omogenea a lungo raggio, tuttavia a livello locale esistono delle evidenti zone a concentrazione di fase (Figura 48). L'esame metallografico mette in evidenza anche le

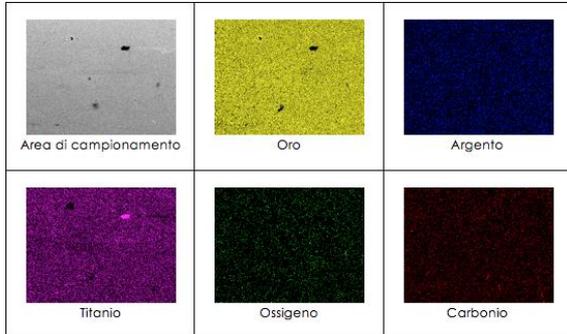


Figura 47 Mappa degli elementi per la lega (3) dopo stampa.

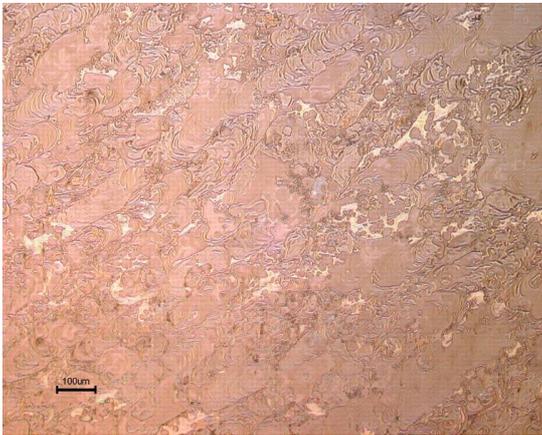


Figura 48 Sezione metallografica dopo attacco chimico (100X) del campione massiccio (A)

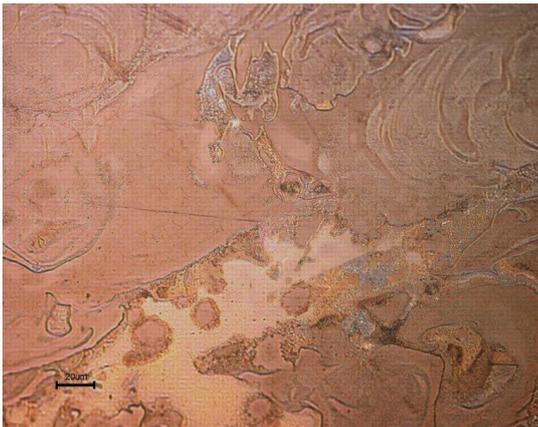


Figura 49 Sezione metallografica dopo attacco chimico (500X) del campione massiccio (A)

tracce del passaggio laser e un certo grado di intermescolamento dei vettori, che favorisce il consolidamento del pezzo. La struttura granulare è apprezzabile solo in alcune piccole zone a forte ingrandimento (500X, Figura 48 e 49) evidenziando una dimensione dei cristalli intorno ai 10 µm, poiché la cinetica di solidificazione e la localizzazione della zona fusa non permettono la crescita di grani visibili con il microscopio ottico metallografico.

In modo analogo al niobio, il titolo aureo delle leghe in titanio misurato mediante le stesse tecniche analitiche ha evidenziato un intervallo di variazione complessivo molto simile, cioè vale a dire tra circa 700‰ e 780‰ in oro. Questa forte somiglianza lascia pensare che il fenomeno di eterogeneità del titolo aureo non sia imputabile solamente alla forma delle particelle, irregolari di niobio e sferiche di titanio, bensì alla possibile sedimentazione delle particelle preziose sulla tavola di lavoro, la quale può avvenire in entrambe le situazioni.

Nonostante nel caso del titanio la microstruttura di partenza sia molto più omogenea di quella osservata con il niobio, alcuni trattamenti termici di solubilizzazione sono comunque stati operati sui prismi massicci per promuovere la completa omogeneizzazione del materiale. I risultati ottenuti non hanno purtroppo dato un esito soddisfacente. La riduzione della durezza e l'aumento dell'indice di giallo rispetto alla condizione appena stampata (Tabella 12) indicano un comportamento contrario a quanto accade generalmente per il niobio.

Il trattamento di solubilizzazione a 900°C per 30 minuti mostra una sostanziale tendenza del titanio in particelle a restare confinato ed inalterato nelle particelle iniziali, come indicato dalle micrografie elettroniche effettuate nelle medesime posizioni precedenti (Figure 50 e 51). D'altra parte, a seguito di questo trattamento termico è già apprezzabile un discreto aumento delle cricche ed un leggero incremento della diffusione del titanio verso la matrice, visibile dall'ispessimento della corona grigio scura attorno alla medesima particella di titanio puro (Figure 44 e 54).

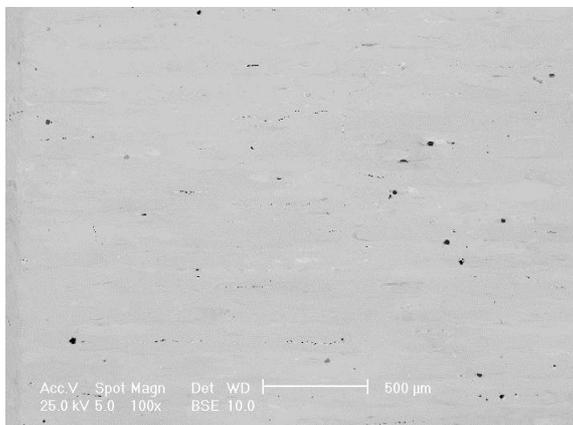


Figura 50 Microscopia a scansione elettronica (100X) della lega (5) dopo la stampa (C).

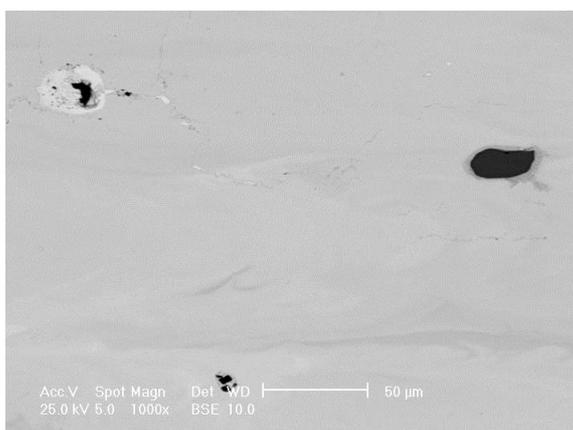


Figura 51 Microscopia a scansione elettronica (1000X) della lega (5) dopo la stampa (C).

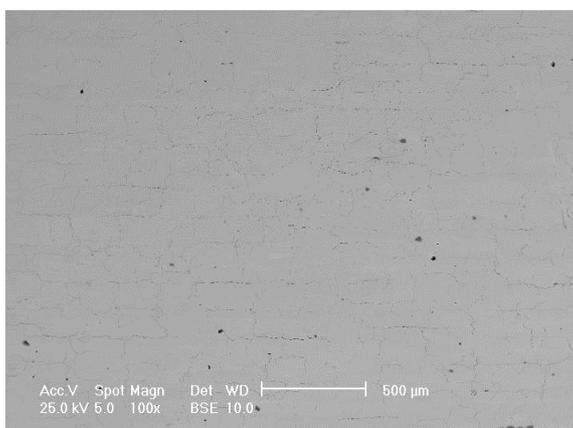


Figura 52 Microscopia a scansione elettronica (100X) della lega (5) dopo solubilizzazione a 900°C.

| TEMPERATURA (°C)   | GAS | L*    | a*   | b*   | Y.I. (D1925) | DUREZZA (HV) |
|--------------------|-----|-------|------|------|--------------|--------------|
| dopo la stampa (C) | Ar  | 78,83 | 0,74 | 5,59 | 12,60        | 293          |
| 900°C 30 min       | Ar  | 79,20 | 0,67 | 6,43 | 14,37        | 271          |
| 1100°C 30 min      | Ar  | 78,66 | 1,07 | 6,49 | 15,02        | 274          |

Tabella 12 Caratteristiche optomeccaniche della lega (5) dopo solubilizzazione a varie temperature.

La formazione di cricche è un altro fattore che tende ad incrementare in funzione della temperatura di solubilizzazione. Infatti, il trattamento a 1100°C ha dato un rilevante incremento di cricche e della diffusione del titanio, il quale però tende a reagire con l'argento in prossimità delle sue particelle originali (Figure 55 e 56).

Gli aloni grigio scuro (Figura 54) intorno alle cricche sono di fatto costituite da una percentuale relativamente alta di argento, rispetto al valore nominale della lega (5). La solubilizzazione a temperatura più alta è riuscita a provocare il riassorbimento pressochè completo delle particelle di titanio da parte della matrice, infatti le puntature scure visibili nella microscopia elettronica in Figura 55 appartengono solo a porosità del materiale, sebbene ne abbia anche determinato la reazione prossimale con l'argento.

Una conferma di questa concentrazione dell'argento e del titanio in prossimità delle cricche è osservabile anche dalla mappa degli elementi dopo la solubilizzazione a 1100°C (Figura 58). I rapporti fra le percentuali atomiche indicano verosimilmente la formazione dell'intermetallico  $Ti_2Ag$ , il quale può costituire l'elemento meno duttile del materiale e quindi essere sede della formazione più facile di cricche.

A seguito dei risultati metallografici, l'anello di controllo è stato stampato con una modalità di scansione plurima (XXX) in modo da ridurre la formazione di porosità (B). Il completo riassorbimento delle particelle del metallo refrattario da parte della matrice preziosa è preferibile, poiché in fase di finitura la superficie assume un aspetto più lucido e brillante, sebbene sia possibile considerarlo un difetto naturale, poiché nella definizione di materiale composito è implicita la presenza di fasi estranee alla matrice.

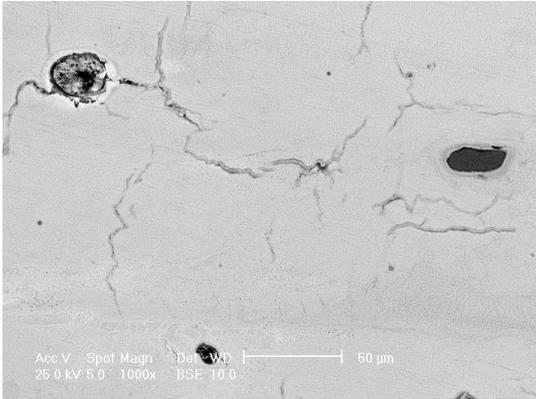


Figura 53 Microscopia a scansione elettronica (1000X) della lega (5) dopo solubilizzazione a 900°C.

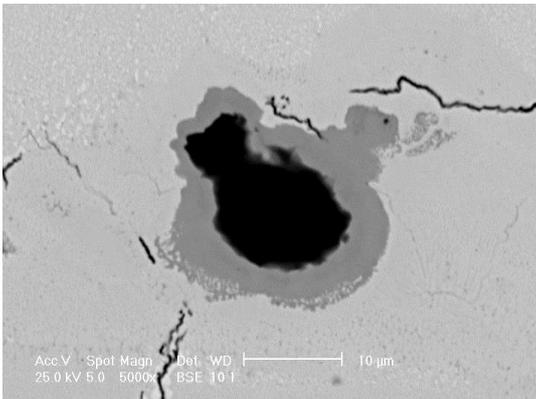


Figura 54 Microscopia a scansione elettronica (5000X) della lega (5) dopo solubilizzazione a 900°C.

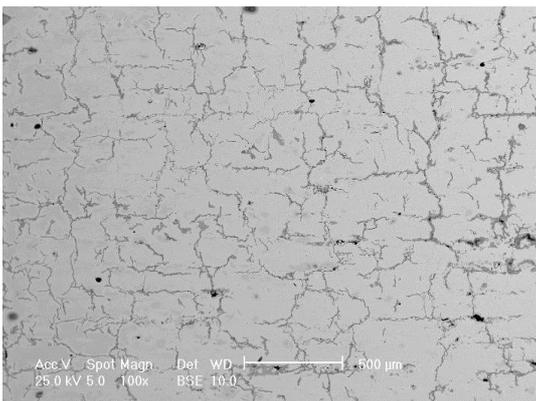


Figura 55 Microscopia a scansione elettronica (100X) della lega (5) dopo solubilizzazione a 1100°C.

Il colore giallo dell'anello appena stampato (Figura 59) può essere spiegato con la presenza di uno strato superficiale spesso alcune decine di micrometri ricco di particelle di titanio indissolto e semplicemente immerso nella matrice preziosa di colore giallo, analogamente a quanto osservato nei prismi massicci (Figura 43 e 46). Come atteso, il colore dell'anello lucidato in oro bianco al titanio è decisamente più bianco di quello dell'anello in lega d'oro al niobio (Figure 60) [10]. Misure di densità effettuate sugli anelli prodotti hanno confermato una caratteristica notevole attesa per questa lega, cioè il basso valore di densità. I valori ottenuti si aggirano infatti intorno ai  $12.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , vale a dire circa il 18% in meno rispetto alla medesima lega classica al nichel (circa  $14.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) e addirittura il 25 % in meno rispetto ad una lega equivalente con palladio, la cui densità è circa di  $16.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . La possibilità di avere una lega a titolo legale 750‰ (18 kt) in oro con una densità molto bassa permette di ridurre il peso dei gioielli, a parità di volume.

Gli anelli sono stati sottoposti ad un trattamento di anodizzazione per verificare se le straordinarie proprietà di colorazione del titanio sotto l'azione della tensione elettrica possono essere trasferite anche alla lega preziosa e quindi realizzare un materiale dalle caratteristiche ottiche innovative. Un anello stampato secondo una modalità di scansione multipla (B) e sottoposto ad un classico processo di anodizzazione industriale (Figura 61) non ha purtroppo mostrato colorazioni interessanti. La gradazione di verde ambra ottenuta non è dotata di uniformità anche se la lucentezza del pezzo originale lucidato è parzialmente conservata. Il colore risultante potrebbe dipendere in parte dalla diluizione del titanio nella matrice di oro, che non permette la formazione del film di ossido di titanio colorato, ma anche da altri fattori dovuti all'elevata tensione elettrica applicata (30-150V) che potrebbero portare all'ossidazione dell'oro, e sicuramente richiedono un ulteriore approfondimento.

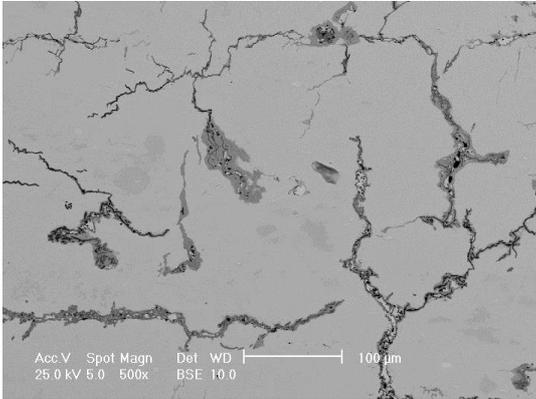


Figura 56 Microscopia a scansione elettronica (500X) della lega (5) dopo solubilizzazione a 1100°C.

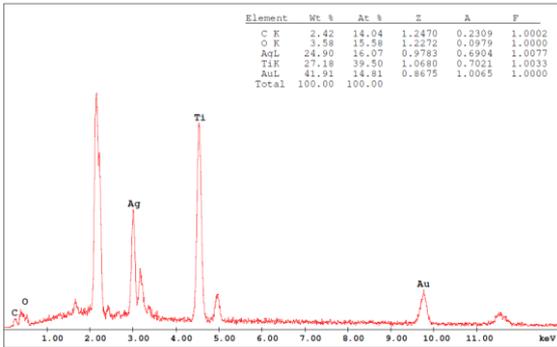


Figura 57 Microanalisi (EDX) della particella di titanio inclusa nella massa metallica (A).

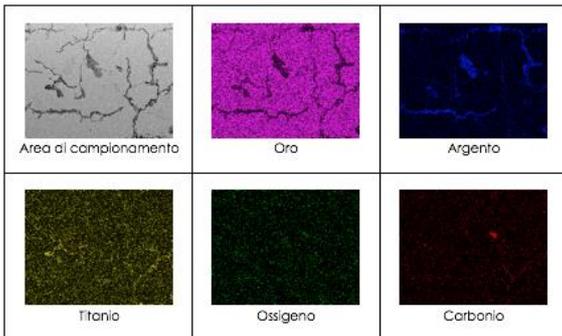


Figura 58 Mappa degli elementi per la lega (5) dopo la solubilizzazione a 1100°C.



Figura 59 Anello massiccio (B) stampato con lega (3).



Figura 60 Anello massiccio della lega (3) appena stampato dopo lucidatura.



61 Anello (B) prima e dopo il trattamento di anodizzazione industriale.



## CONCLUSIONI

La fusione selettiva laser (SLM™) ha rivelato molte potenzialità nella fabbricazione di articoli di gioielleria costituiti da materiali innovativi. I metalli amorfi possono preservare una rilevante frazione della loro fase vetrosa dopo il processo di stampa laser e quindi continuare a mostrare le loro sorprendenti prestazioni meccaniche, quali elevata durezza e resistenza. La superficie e la qualità interna degli articoli soffrono ancora di considerevoli rugosità e porosità, ma considerando la novità del loro debutto con la tecnica di fusione selettiva laser, il risultato può essere ritenuto degno di menzione. La fusione selettiva laser ha anche dimostrato la possibilità di alligare matrici preziose a metalli refrattari, realizzando leghe molto dure e bianche, la cui fabbricazione sarebbe altrimenti molto ardua con un sistema tradizionale. Il niobio, ad esempio, è stato dapprima inglobato uniformemente in una matrice preziosa di oro e zinco per mezzo della fusione selettiva laser, poi il metallo refrattario è stato omogeneizzato per mezzo di un trattamento termico di solubilizzazione, fino ad ottenere dei manufatti che possono raggiungere 320 HV ed indice di giallo (D1925) di 17.08. Il titanio è stato introdotto in lega (16.4%p) usando una matrice di oro ed argento in modo del tutto simile al niobio, fornendo dei valori eccezionali di indice di giallo (12.60) e delle durezza quasi altrettanto elevate, unite ad una densità notevolmente ridotta, inferiore di circa un quarto rispetto ad una lega equivalente con palladio e pari al 18% in meno rispetto ad una lega classica di oro bianco al nichel. Il complesso dei difetti residui osservati nei campioni prodotti è soprattutto di natura microstrutturale e include microcricche intervettoriali e transvettoriali, porosità da fusione parziale della polvere metallica ed in seconda istanza, residui diffusi di particelle dei metalli refrattari puri non dissolti nella matrice, che in fase di finitura possono ridurre la lucentezza della lega in favore di una superficie satinata.



## **BIBLIOGRAFIA**

### **SFS Papers**

[1] D. Zito et al., "Latest developments in Selective Laser Melting production of gold jewellery", *The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2012*, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2012).

[2] D. Zito et al., "Optimisation of the Main Selective Laser Melting Technology Parameters in the Production of Gold Jewellery", *The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2013*, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2013).

[3] D. Zito et al., "Optimization of SLM Technology Main Parameters in the Production of Gold and Platinum Jewelry", *The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2014*, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2014).

[4] D. Zito et al., "Definition and solidity of gold and platinum jewels produced using Selective Laser Melting SLM™ technology", *The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2015*, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2015).

[5] B. Lohwongwatana, J. Schroers, W. L. Johnson, "Liquidmetal – Hard 18K and 850 Pt Alloys That Can Be Processed Like Plastics or Blown Like Glass", *The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2015*, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2015).

[6] U. E. Klotz, M. Eisenbart, "Gold based bulk metallic glasses - hard like steel, moldable like plastics", *The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2013*, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2013).

[7] U. E. Klotz, T. Heiss, "Investment Casting of titanium alloys by induction melting", *The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2015*, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2015).



#### **Article journals**

[8] J. Schroers, B. Lohwongwatana, W. L. Johnson, A. Peker, "Gold based bulk metallic glass" *Applied Physics Letters* 87, 061912 (2005).

[9] Hyunbo Shim, Masaki Tahara, Tomonari Inamura, Kenji Goto, Yoko Yamabe-Mitarai, Hideki Hosoda, "Oxidation Behavior of Au-55 mol%Ti High Temperature Shape Memory Alloy during Heating in Ar-50 vol%O<sub>2</sub> Environment" *Materials Transactions*, Vol. 56, No. 4 (2015) pp. 600 to 604.

[10] S. Henderson, D. Manchanda aWhite Gold Alloys: Colour Measurement and Gradingu *Gold Bulletin* 2005, 38/2.