

**Ulrich E. Klotz, Dario Tiberto and Franz Held**

fem Research Institute for Precious Metals and Metals Chemistry

**Il dott. Ulrich E. Klotz** ha ottenuto la laurea in Ingegneria della Metallurgia Fisica (Università di Stoccarda, Germania) ed ha conseguito un PhD in Scienze dei Materiali presso la ETCH di Zurigo, Svizzera. È direttore del dipartimento di metallurgia fisica presso l'Istituto di Ricerca sui Metalli Preziosi e sulla Chimica dei Metalli (fem) presso Schwaebisch Gmuend, Germania.

*Questo documento descrive i risultati di un progetto di ricerca congiunto sulla fusione laser selettiva delle leghe di oro 18kt. Durante il progetto, sono stati perseguiti tre obiettivi principali: (1) analizzare l'effetto dei parametri di processo, (2) investigare il ruolo dei trattamenti in polvere e la composizione della lega e (3) individuare le norme di progettazione per i gioielli realizzati con manifattura additiva. La potenza del laser, lo spessore dello strato, la velocità di scansione e la sovrapposizione delle scansioni sono stati ottimizzati al fine di ridurre la porosità dei pezzi realizzati con lega di oro giallo 18K. La produzione di pezzi privi di difetti in leghe di oro, argento o rame è ardua a causa della loro alta conduttività termica e del loro elevato potere riflettente per la luce laser a infrarossi. Di conseguenza, la polvere di lega è stata leggermente ossidata per formare uno strato di ossido parziale di diverse decine di nm di spessore. Una riduzione sostanziale della porosità è stata ottenuta con le polveri ossidate rispetto alla polvere non trattata. Un altro modo per ridurre il potere riflettente e la conduttività termica della polvere è il legame con alcuni elementi. Una serie di leghe che contenevano aggiunte di Fe, Ti o Ge ha mostrato un potere riflettente e una conduttività termica più bassi.*

# “Manifattura additiva delle leghe di oro giallo 18kt”

Ulrich E. Klotz, Dario Tiberto and Franz Held

fem Research Institute for Precious Metals and Metals Chemistry

## 1 INTRODUZIONE

La manifattura additiva, volgarmente nota come stampa 3D, è un vasto campo con diverse tecnologie e materiali che vanno dai polimeri ai metalli alle ceramiche [1]. La manifattura additiva che utilizza il laser come fonte di calore trova sempre più riscontro nel settore dei gioielli e degli orologi come dimostrato dalle recenti presentazioni in occasione del Simposio di Santa Fe [2-10]. Diversi produttori realizzano macchinari per la manifattura additiva diretta dei metalli. La tecnologia è nota con diversi nomi come fusione laser selettiva (SLM™), sinterizzazione / fusione laser diretta dei metalli (DMLS / DMLM) o LaserCUSING®. In questo documento abbiamo usato il macchinario Concept Laser MLab80R. La polvere è applicata con una spazzola di gomma su una piattaforma 50x50 o 90x90mm con uno strato spesso 15-25µm. Il potere massimo del laser a fibra Nd:YAG in infrarossi è di 1000W (lunghezza d'onda 1064nm).

Il progetto si è prefissato di ottimizzare i parametri di processo per questo tipo di macchina per una lega di oro giallo standard (750Au-125Ag-125Cu). Ogni tecnologia manifatturiera presenta dei limiti di progettazione intrinseci. Nella manifattura additiva, si afferma spesso che le limitazioni di progettazione correnti possono essere superate, ma che esistono comunque nuove limitazioni di progettazione. Sono state quindi considerate queste limitazioni. Lo studio dei parametri si è concentrato sui parametri della qualità superficiale dei pezzi e la loro porosità. Tuttavia, l'ottimizzazione dei parametri della macchina non è sufficiente per ottenere pezzi privi di difetti con una buona qualità superficiale. I trattamenti in polvere sono stati necessari per ridurre il potere riflettente della lega. Ciò si è tradotto in una notevole riduzione della porosità. La porosità potrebbe essere ulteriormente ridotta con aggiunte di altri elementi leganti. Infine, sono state provate delle tecniche di finitura della superficie per ottenere una finitura levigata paragonabile ai gioielli realizzati con manifattura convenzionale.

## 2 PROPRIETÀ DELLE LEGHE E DELLE POLVERI

### 2.1 Potere riflettente, conduttività elettrica e termica

Le fonti laser nelle macchine per la fusione laser selettiva sono soprattutto laser Nd:YAG con una lunghezza d'onda di 1064 nm. Mentre il ferro, l'alluminio, il palladio e il platino presentano un potere riflettente relativamente basso del 60-70% a questa lunghezza d'onda a infrarossi l'oro, l'argento e il rame mostrano un potere riflettente quasi totale (Figura 1). La maggior parte dell'energia laser, quindi, è riflessa e questi metalli si fondono difficilmente nonostante la loro temperatura bassa di fusione. Di conseguenza, il pool di fusione è molto piccolo e il range di processo per le leghe di oro è molto più limitato rispetto alle leghe di acciaio o titanio [11].

L'obiettivo dello sviluppo di leghe sarà quello di ridurre il potere riflettente per aumentare l'energia laser assorbita. Dovrebbe essere ridotta anche la conduttività termica per evitare una rapida dissipazione dell'energia assorbita. Il potere riflettente, la conduttività termica e la conduttività elettrica delle leghe sono intercorrelati. La riduzione della conduttività elettrica e l'effetto sui risultati della fusione laser saranno descritti più avanti.

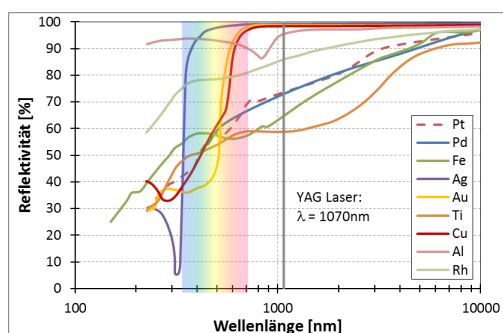


Figura 1:Potere riflettente di alcuni metalli come funzione della lunghezza d'onda.

## 2.2 Proprietà delle polveri

Le proprietà delle leghe in polvere sono principalmente stabilite dalla distribuzione delle dimensioni e dalla forma della polvere. Un range delle dimensioni da 10-30 $\mu\text{m}$  è considerato come ideale per la macchina utilizzata in questo studio. La polvere è stata fornita da diversi produttori e ottenuta tramite atomizzazione a gas. Tuttavia, non sono stati divulgati i dettagli del processo manifatturiero. Una determinata distribuzione delle dimensioni delle particelle è derivata dal processo di atomizzazione e ciò comporta la separazione del range di dimensioni di particelle utili [12]. La setacciatura è utilizzata per separare le particelle grezze e la classificazione a gas per la separazione di quelle fini. Le diverse polveri sono state analizzate con il microscopio elettronico a scansione (SEM) come illustrato in Figura 2. Il lotto della polvere classificata a gas mostra una distribuzione limitata di particelle sferiche. Sono presenti alcuni residui di particelle rotte, irregolari. Il secondo lotto di polveri che non è stato classificato a gas presenta delle dimensioni di particelle massime simili. Tuttavia, contiene molte particelle piccole con dimensioni ben al di sotto di 10 $\mu\text{m}$ . Entrambe le polveri servono al processo di fusione laser con diversi macchinari presenti sul mercato. Tuttavia, nel macchinario specifico usato in questo studio, la lavorazione del lotto di polveri n.2 non ha potuto fornire un letto di polvere omogeneo necessario per pezzi privi di difetti (Figura 3). È stato scoperto nel prosieguo dello studio che la fluidità della polvere poteva essere migliorata notevolmente con un processo di trattamento in polvere. Tuttavia, la MLabR sembra richiedere una polvere con un limite inferiore di dimensioni delle particelle di circa 5 $\mu\text{m}$  e un limite superiore di circa 40 $\mu\text{m}$ .

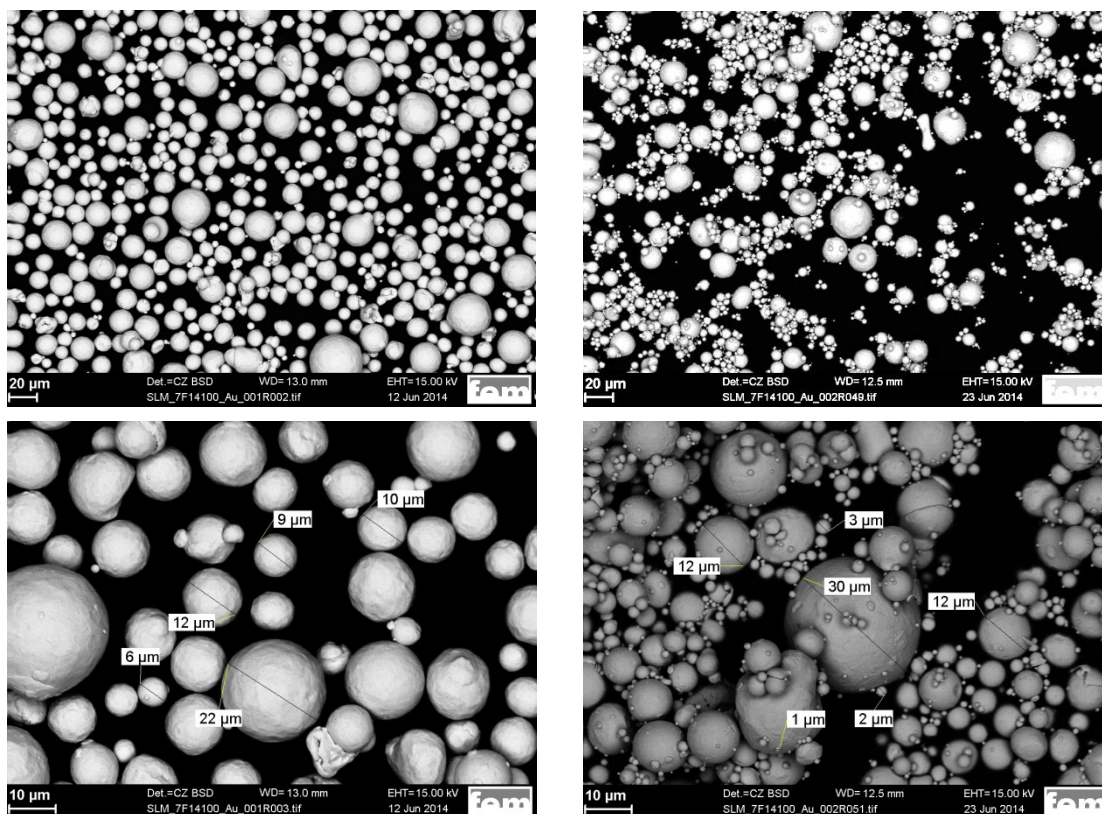


Figura 2: Immagini al SEM delle polveri usate in questo studio. Sinistra: frazione di polvere n.1 con classificazione a gas, dimensioni della polvere 10-30 $\mu\text{m}$ . Destra: frazione di polvere n.2 senza classificazione a gas, dimensioni della polvere >30 $\mu\text{m}$ .

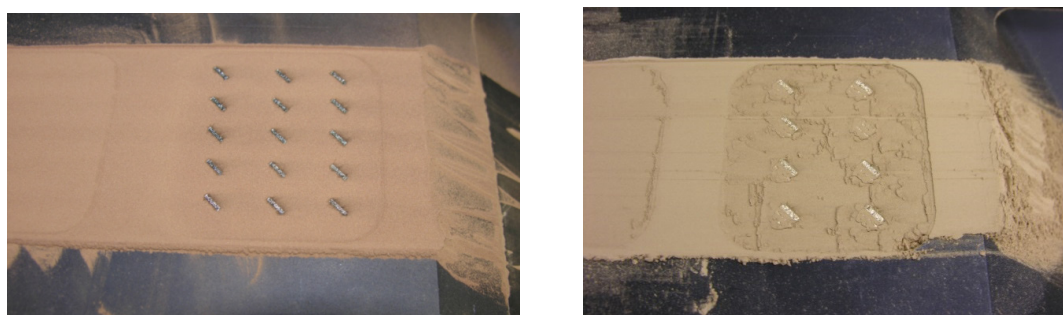


Figura 3: Letto di polvere omogeneo per la frazione di polvere n.1 (sinistra) e letto di polvere non omogeneo per la frazione di polvere n.2 (destra).

### 3 ASPETTI LEGATI ALLA PROGETTAZIONE

In qualsiasi tecnologia manifatturiera esistono delle limitazioni alla progettazione dei prodotti che possono essere determinate da quella particolare tecnologia. La manifattura additiva è famosa per la sua capacità di superare queste limitazioni, il che in realtà è vero, ma esistono altre limitazioni da considerare. Queste limitazioni sono le strutture di supporto dei pezzi. Soprattutto con i metalli preziosi, i supporti dovrebbero essere ridotti il più possibile. Alcune indicazioni di progettazione per i gioielli realizzati con manifattura additiva sono disponibili in letteratura [3, 4, 13].

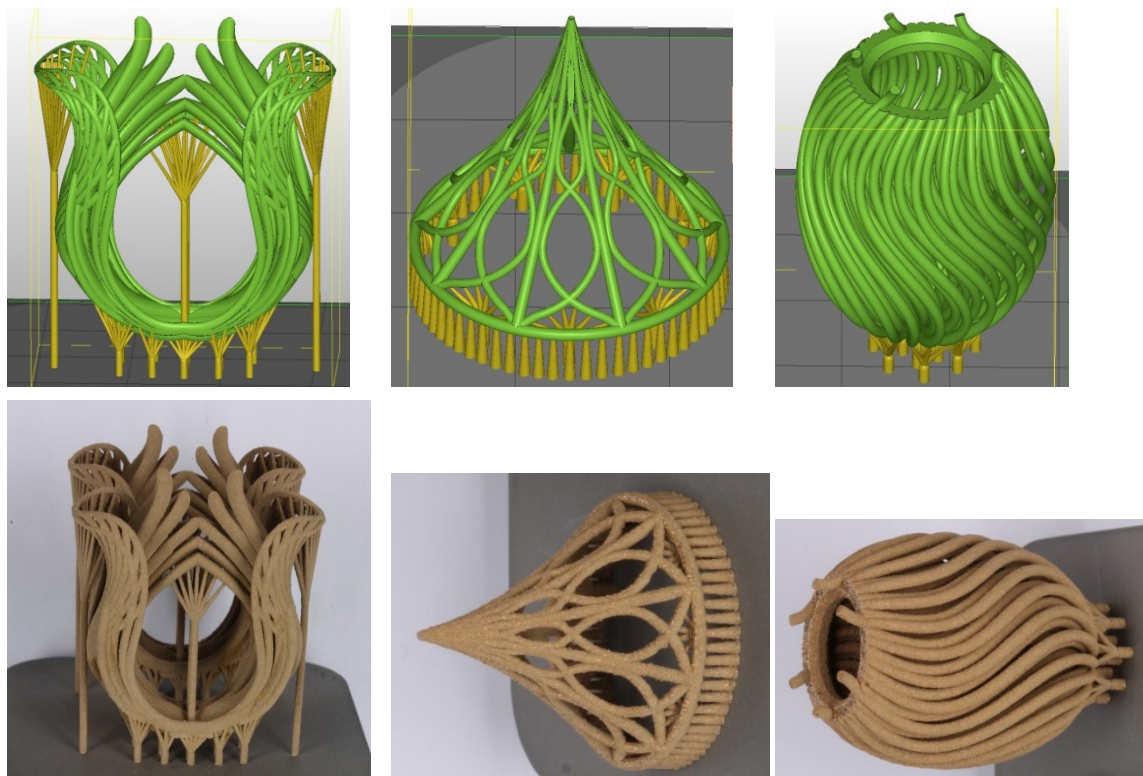


Figura 4: Linea superiore: Esempi di progettazione forniti dai partner di progetto. Sinistra: LC Köhler, centro: Janine Rall, destra: Klaus Zimmermann. Linea inferiore: progettazioni realizzate con lega di bronzo Cu-10Sn.

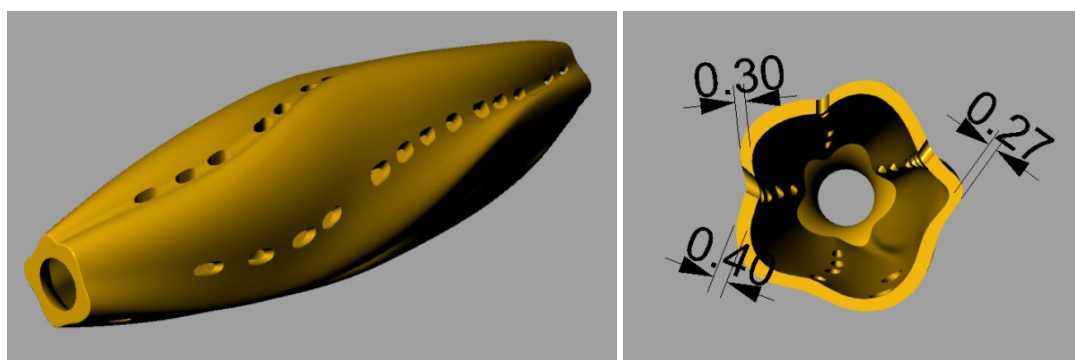


Figura 5: Esempio di progettazione fornito da Klaus Zimmermann con dimensioni in mm.

Per considerare queste indicazioni, i progettisti sono stati invitati a prendere parte allo studio e fornire degli esempi di progettazione. Alcuni di essi sono illustrati in Figura 4. Queste progettazioni considerano la minimizzazione delle strutture di supporto con una selezione di angolazioni corrette tra il pezzo e la piattaforma (maggiori di  $45^\circ$ ) e sfruttano la tecnologia per realizzare pezzi in filigrana difficili da fondere. La progettazione a forma di uovo è stata quella che ha sfruttato maggiormente questi vantaggi. Tuttavia, questi pezzi in filigrana sono difficili da lucidare, soprattutto le parti interne dei fili. Altre progettazioni, come quella in Figura 5 usano quindi superfici piatte. Ciò consente una facile lucidatura convenzionale combinata a pareti sottili e geometria complessa. L'avanzamento della manifattura additiva richiederà senza alcun dubbio una stretta collaborazione tra progettisti e produttori per sfruttare appieno il potenziale della tecnologia ed evitare progetti impossibili da realizzare [14].

#### 4 STUDI DEI PARAMETRI DI PROCESSO

I parametri di processo più importanti sono la velocità di scansione e la distanza tra i tratteggi, ossia la sovrapposizione di due linee di scansione laser parallele. Il potere laser e le dimensioni del punto laser sono stati impostati a un valore costante di 95W e 30 $\mu$ m, rispettivamente, nella maggior parte dei test. Per le dimensioni del punto scelto, la larghezza di una traccia laser è stata di circa 90 $\mu$ m. Lo studio dei parametri di processo è stato eseguito usando un pezzo di prova come nella Figura 6. Dopo il test, la porosità del pezzo è stata stabilita sulle sezioni metallografiche della parte inferiore del pezzo di prova usando un'analisi delle immagini (Figura 7). La porosità è stata definita misurando la frazione dell'area dei pori che è equivalente alla frazione di volume.

La preparazione metallografica impone una certa precisione. I pori dei pezzi prodotti con manifattura additiva sono nel range delle dimensioni delle particelle, ossia 5-30 $\mu$ m, e le leghe di oro sono relativamente dolci, in genere 130-160HV1. Dei pori così piccoli possono essere otturati durante la smerigliatura e lucidatura, il che causerebbe una porosità erroneamente bassa. La qualità della lucidatura è, quindi, di notevole importanza per il livello di porosità rilevabile. Questo punto è illustrato con due preparazioni metallografiche dello stesso campione (Figura 8). L'immagine a sinistra è stata presa dopo una corretta lucidatura del campione dove i pori sono chiaramente visibili. Se la pressione sul campione durante la smerigliatura e la lucidatura è troppo alta, il materiale dolce si spalma sui pori e li ottura. Il campione si presenta come se fosse privo di pori.

Sono state realizzate tre sezioni su ogni pezzo e le letture della porosità dall'analisi delle immagini sono state valutate tutte insieme per ottenere una buona statistica e dei valori di porosità affidabili. La dispersione standard dei livelli di porosità dati è pari a  $\pm 0,2\%$ .

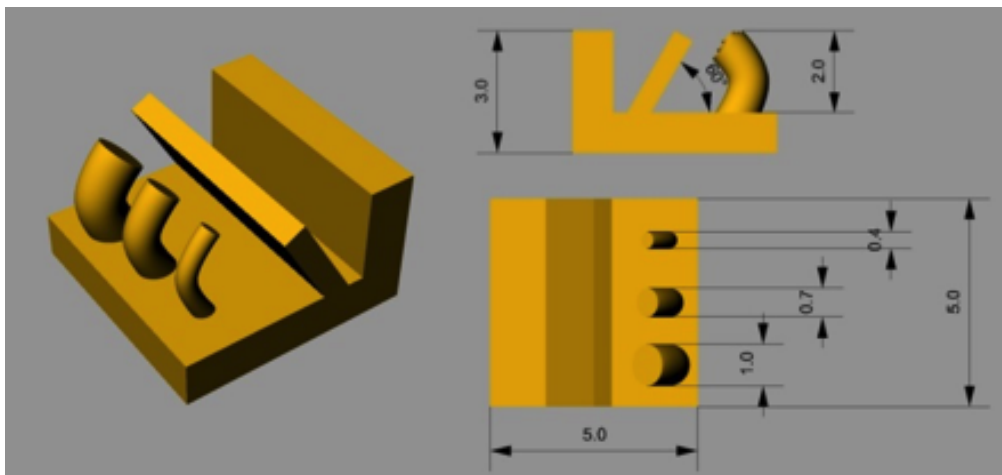


Figura 6: Geometria e dimensioni del pezzo di prova



Figura 7: Area rettangolare per la definizione della porosità con microscopio ottico e analisi delle immagini

Devono essere distinti due set di parametri macchina. Un set di parametri è usato per scansionare la superficie del pezzo ("scansione del contorno") e un altro per il volume del pezzo ("scansione tratteggio"). La sequenza di scansione, ossia il volume prima della superficie o viceversa ha una notevole influenza sulla qualità della superficie. In una prima fase dello studio il parametro del volume è stato ottimizzato con l'obiettivo di un pezzo idealmente denso per intero privo di pori. In una seconda fase, sono stati ottimizzati i parametri per la superficie e la sequenza di scansione.

## PARAMETRI DELLA SCANSIONE DI TRATTEGGIO

### 5.1 Polvere non trattata

I test iniziali sono stati eseguiti con la polvere essiccata all'aria senza trattamento. La porosità è stata stabilita come una funzione della velocità di scansione laser come illustrato in Figura 9. Per la polvere non trattata è stata osservata un'elevata porosità e una notevole dispersione. Con l'aumento della velocità di scansione, la porosità diminuisce, ma anche i campioni migliori presentano valori di circa il 3%. La Figura 10 mostra delle immagini metallografiche della polvere non trattata per due velocità di scansione. Per una velocità di scansione bassa, i pori sono molto larghi e gli strati non sono completamente saldati tra loro. Per le velocità di scansione più alte, i pori sono molto più piccoli e la distribuzione delle dimensioni dei pori è più ristretta. L'effetto della velocità di scansione sulla porosità può essere spiegato con le immagini metallografiche. Alla velocità di scansione bassa, la superficie scansionata è molto ondulata, perché il materiale tende a formare in piccole particelle sferoidali [11]. Questa ondulazione è molto più larga dello strato di polvere applicato ( $30\mu\text{m}$ ) e, quindi, restano dei vuoti tra gli strati di metallo fuso. Nel caso di una velocità di scansione più alta, il pool di fusione è allungato e la tendenza a formare piccole particelle sferoidali si riduce. La superficie più piatta consente un rivestimento completo con il successivo strato di polvere. Una superficie molto piatta dopo è, quindi, obbligatoria per una ridotta porosità. Per la particolare impostazione di questo studio, è necessaria una velocità di scansione laser di min.  $150\text{mm/s}$  per raggiungere livelli di porosità soddisfacenti. A una velocità di scansione superiore a  $500\text{mm/s}$ , la porosità comincia di nuovo ad aumentare leggermente (curva blu nella Figura 9) perché l'input di energia per lunghezza unitaria diventa troppo basso per un pool di fusione continuo.

La distanza di tratteraggio è definita come la distanza tra due linee di scansione parallele. I test hanno dimostrato che svolge un ruolo cruciale per la porosità finale. Nel caso di una distanza di tratteraggio limitata (elevata sovrapposizione di due linee di scansione) la porosità è molto alta, probabilmente perché la maggior parte dell'energia laser è riflessa dalla superficie già fusa. Nel caso di una distanza di tratteraggio alta, la sovrapposizione degli strati può essere troppo piccola per saldare completamente due scansioni parallele insieme. Sono state testate le distanze di tratteraggio tra  $54\mu\text{m}$  e  $27\mu\text{m}$  e sono stati ottenuti dei valori ottimali per una distanza di tratteraggio di  $36\mu\text{m}$ .

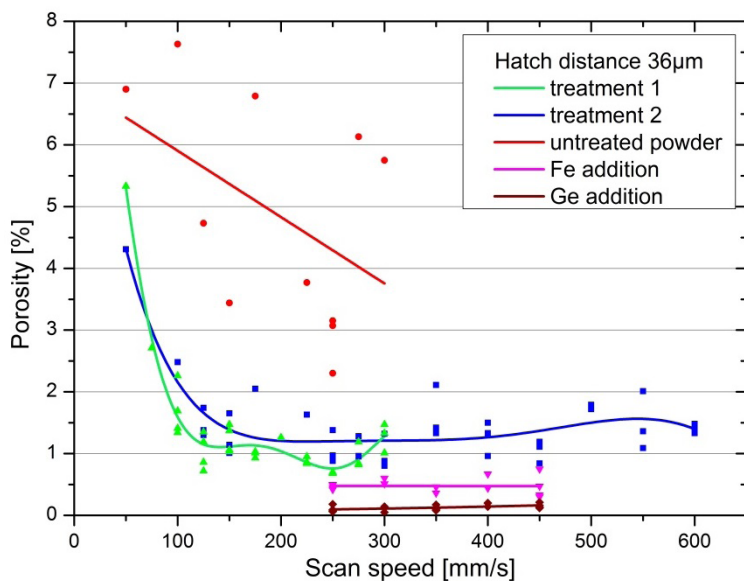


Figura 9: Effetto della velocità di scansione sulla porosità per diverse qualità di polvere.



Figura 10: campioni di oro giallo 18k con due set di temperature. Sinistra:  $v = 50\text{mm/s}$ , distanza di tratteraggio  $27\mu\text{m}$ , porosità risultante 7%. Destra:  $v = 250\text{mm/s}$ , distanza di tratteraggio  $36\mu\text{m}$ , porosità risultante 3,5%.

Per riassumere, per la polvere non trattata il livello di porosità è ancora troppo alto. La forza dei pezzi prodotti durante questi test iniziali è molto bassa e la qualità del pezzo è inaccettabile per la polvere non trattata. Di conseguenza, la polvere deve essere trattata in qualche modo per ridurre il suo potere riflettente. Un tale trattamento della polvere e le modifiche sono descritti nelle sezioni seguenti.

## 5.2 Trattamento della polvere

L'obiettivo del trattamento della polvere è stato quello di ridurre il potere riflettente della superficie per aumentare la quantità di energia laser assorbita dal campione. Il fattore di riflessione spettrale dei rivestimenti di argento è stato analizzato in [15]. Gli autori di questo studio hanno scoperto che il potere riflettente della superficie di argento è stato ridotto notevolmente con un processo di solforazione, molto conosciuto nel settore dei gioielli come opacizzazione. Tuttavia, nella gamma a infrarossi ( $\lambda=1000\text{nm}$ ), il potere riflettente è stato ridotto con un fattore di quattro rispetto alla luce verde ( $\lambda=500\text{nm}$ ). Risultati simili sono stati riscontrati per gli strati di ossido di rame [16]. Sulla base di queste informazioni, è stato elaborato un trattamento adeguato.

L'effetto di questo trattamento sulla porosità è illustrato in Figura 9. La Figura 11 mostra le immagini della microstruttura. Dopo il trattamento, la porosità diminuisce notevolmente al di sotto dell'1,5% per le velocità di scansione superiori a mm/s e poi rimane costante. Tenendo presente la dispersione dei diversi campioni, si ottiene ripetutamente una porosità di circa l'1%. L'effetto positivo del trattamento della polvere è stato osservato per diverse distanze di tratteraggio. Con la macchina usata in questo studio, la porosità più bassa è stata ottenuta per una distanza di tratteraggio di  $36\mu\text{m}$ . Un altro effetto positivo del trattamento della polvere è il miglioramento della fluidità della polvere. Sono soprattutto le polveri con frazioni fini scarsamente fluide a beneficiare del trattamento.

Le intersezioni metallografiche mostrano la porosità e la distribuzione dei pori all'interno dei pezzi (Figura 11). Altre informazioni interessanti riguardano la ruvidità della parete laterale e della superficie superiore del pezzo. La superficie superiore rappresenta la superficie fusa a laser che presenta una certa ruvidità come illustrato in Figura 16. L'irregolarità di questa superficie è una fonte della porosità nel pezzo finale. La superficie irregolare deve essere riempita con particelle di polvere applicata nello strato successivo, azione che può rivelarsi difficile, se la superficie diventa molto irregolare. Per ottenere una superficie regolare, quindi, è obbligatorio ridurre ulteriormente la porosità. Una superficie regolare impone che la colata rimanga liquida per più tempo in modo che sia possibile, per la superficie, appiattirsi con la colata che scorre. Ciò significa che l'energia assorbita deve essere ulteriormente incrementata o che l'energia assorbita dal campione debba dissiparsi più lentamente. Un modo per ottenere questo risultato è una modifica della composizione della lega.

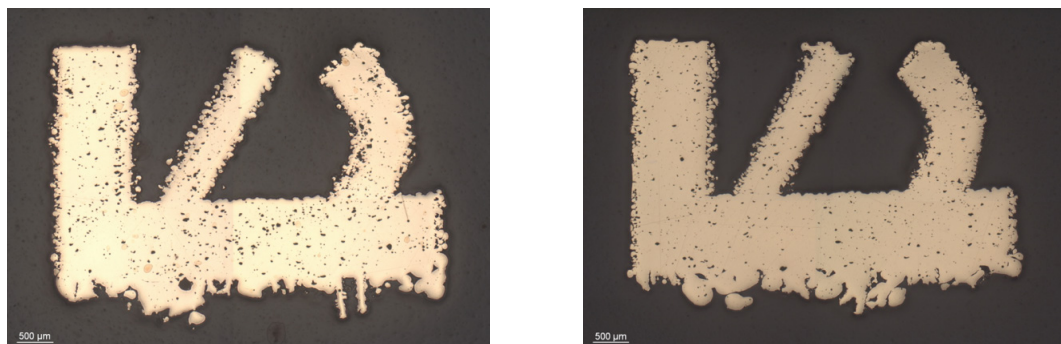


Figura 11: campioni di oro giallo 18k con due set di parametri. Sinistra:  $v = 150\text{mm/s}$ , sovrapposizione 50%, porosità risultante 1,5%. Destra:  $v = 250\text{mm/s}$ , sovrapposizione 60%, porosità risultante 0,7%.

## 6 MODIFICA DELLA LEGA

### 6.1 Selezione di elementi leganti

L'obiettivo della modifica della lega è stato quello di ridurre la conduttività termica e il potere riflettente per aumentare l'energia laser assorbita. La soluzione solida dell'elemento legante è famosa per la sua capacità di ridurre la conduttività termica. La conduttività termica ed elettrica dei metalli e delle leghe è direttamente associata al numero di Lorenz  $L$  nella legge di Wiedemann-Franz [17]. L'effetto di diversi elementi leganti sulla conduttività termica dell'oro puro può essere riscontrato nei libri di riferimento (Figura 12). Secondo i dati l'oro puro, il titanio, il vanadio, il ferro e il cobalto sono gli elementi più efficaci per ridurre la conduttività elettrica e, quindi termica. Il germanio ha un effetto simile e riduce anch'esso in maniera sostanziale la temperatura del solidus.

Legge di Wiedemann-Franz

$$\lambda = \sigma \cdot \Lambda \cdot T$$

$\lambda$ : conduttività termica

$\sigma$ : conduttività elettrica

$T$ : temperatura

$L = 2,1 - 2,9 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$  (numero di Lorenz)

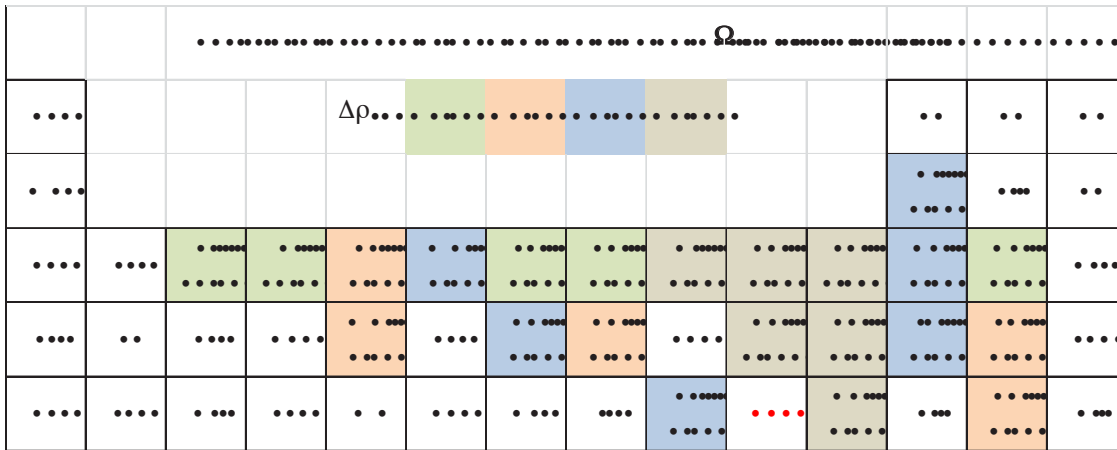


Figura 12: Aumento della resistenza elettrica dell'oro puro tramite lega [18].

Sulla base di simulazioni termodinamiche, sono state identificate delle composizioni di leghe promettenti. L'aggiunta di legante è stata scelta per tenere gli elementi in soluzione solida al fine di massimizzarne l'effetto. Le leghe selezionate sono state preparate tramite fusione e colata. Sono state create le bobine di campioni e le loro proprietà sono state caratterizzate e confrontate con una lega di oro giallo standard (3N). La lega 3N mostra una conduttività elettrica molto più bassa dell'oro puro a causa della presenza di rame e argento in soluzione solida (Figura 13). Gli elementi aggiuntivi mostrano un'ulteriore riduzione con l'effetto più forte per titanio e vanadio. Il germanio e il ferro presentano un effetto moderato che aumenta con l'aumento del contenuto (serie da Fe001 a Fe003).

Il fattore di riflessione spettrale è stato misurato usando uno spettrometro Avantes AvaSpec-2048 con una gamma di lunghezza d'onda di 200-1100nm. La Figura 14 mostra l'effetto delle aggiunte di leganti all'oro puro per l'oro giallo standard 3N e due leghe selezionate. Il potere riflettente cala notevolmente con il legame, perché il potere riflettente e la conduttività sono direttamente collegati al rapporto di Hagen-Rubens [17]. I leganti aggiuntivi ferro e germanio riducono ulteriormente il potere riflettente come atteso dai risultati di conduttività elettrica. Entrambe le leghe presentano un valore simile, ma la lega contenente germanio ha una temperatura di solidus molto più bassa.

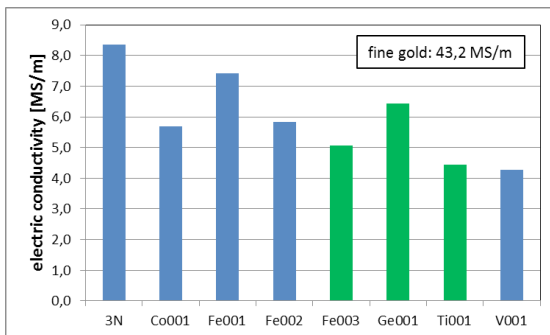


Figura 13: Conduttività elettrica in Mega Siemens per metro (MS/m) di una lega di oro giallo standard (3N) e di leghe con aggiunte di Co, Fe, Ge, Ti e V. Per confronto: la conduttività elettrica del titanio è di circa 1MS/m.

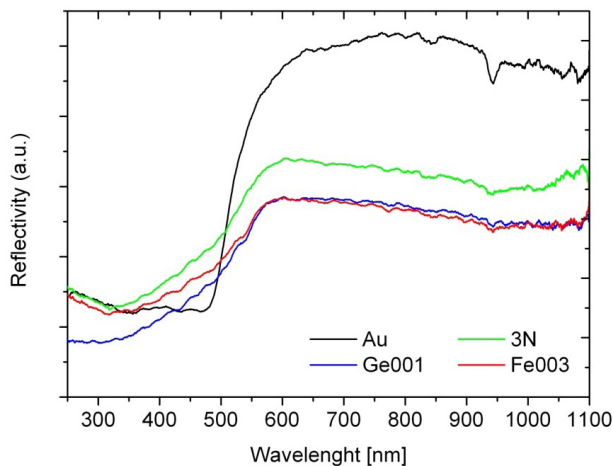


Figura 14: Fattore di riflessione spettrale dell'oro rispetto all'oro giallo standard (3N) e le leghe modificate.



## RISULTATI DELLA FUSIONE LASER CON L'USO DI LEGHE MODIFICATE

Le leghe contenenti germanio e ferro sono state scelte per altri test. Uno dei partner del progetto ha atomizzato 3000 grammi di ogni lega, ottenendo una polvere utilizzabile di circa 1500g. La lega contenente titanio presenta una conduttività anche più bassa, ma questa lega era troppo reattiva per essere atomizzata. Per la lega di ferro e germanio, la porosità è stata nuovamente analizzata come una funzione dei parametri laser. I risultati della porosità come una funzione della velocità di scansione sono illustrati in Figura 9. Rispetto alla lega in polvere standard trattata, è possibile ottenere un'ulteriore riduzione significativa della porosità. È stata ridotta anche la dispersione dei valori di porosità. Nel range analizzato la porosità è indipendente dalla velocità di scansione.

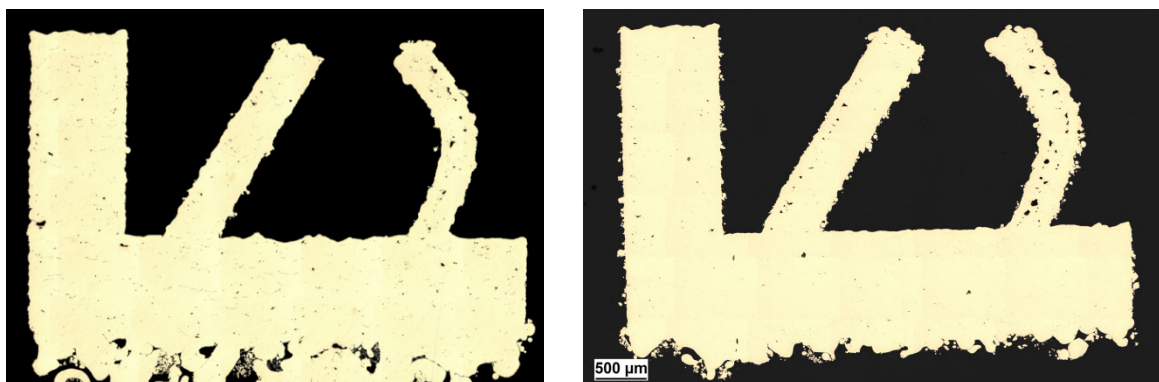


Figura 15: Porosità di leghe di oro modificate per gli stessi parametri laser. Sinistra: Lega contenente Fe; 0,3% di porosità. Destra: Lega contenente Ge; 0,1% di porosità.

Le immagini metallografiche mostrano la distribuzione dei pori in tutto il pezzo (Figura 15). Con il legame è stata ottenuta una notevole riduzione della porosità. In entrambi i casi, la porosità è al di sotto dello 0.5% e quindi confrontabile con i pezzi prodotti con fusione a cera persa. Come discusso in precedenza, il motivo per la porosità ridotta è la riflessione laser ridotta, la conduttività termica ridotta e nel caso di una lega contenente Ge, l'intervallo di fusione più ampio. Questa combinazione delle proprietà consente un maggiore assorbimento di energia e una più lenta dissipazione di calore. Di conseguenza il pool di fusione rimane liquido per più tempo e si allunga nella direzione del movimento laser. La Figura 16 mostra le immagini della superficie scansionata con il laser per diverse leghe. La superficie scansionata di tratteraggio della lega standard trattata mostra una certa ondulazione responsabile della porosità del pezzo come sopra descritto. Modificando la composizione della lega la superficie trattergiata diventa meno ondulata. La formazione di particelle sferoidali si riduce, la superficie è più piatta e la porosità diminuisce.

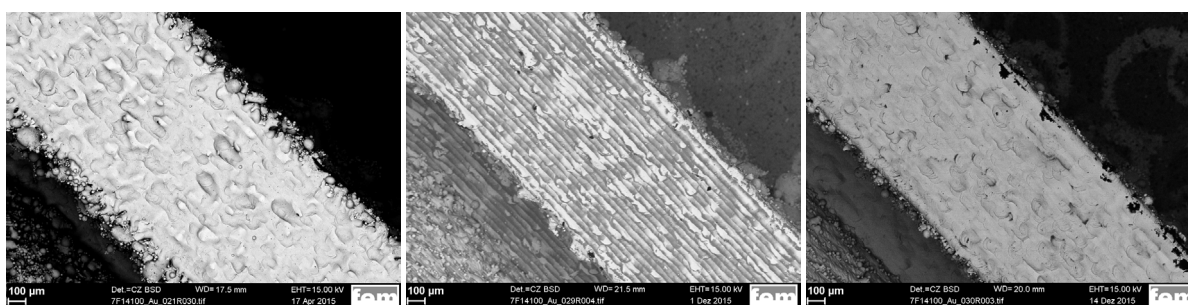


Figura 16: Superficie di pezzi fusi a laser con superficie scansionata a laser liscia. Velocità di scansione a tratteraggio 250mm/s, distanza di tratteraggio 36µm. Sinistra: Lega standard trattata, porosità 1,1%. Centro: Polvere legata con Fe, porosità 0,4%. Destra: Polvere legata con Ge, porosità 0,1%.

L'area di misura della porosità è la parte inferiore del pezzo come descritto in Figura 7. Sembra che la porosità sia più alta nei pezzi che sporgono dalla parte inferiore. Nel filo curvato, c'è un effetto della posizione del piano metallografico. Per la parte verticale e quella inclinata la strategia di scansione causa una certa porosità sotto la superficie. Ai bordi del pezzo il laser cambia direzione come illustrato in Figura 15. Le superfici verticali del pezzo sono, quindi, scansionate due volte: prima con la scansione del contorno e poi con la scansione per tratteraggio. Di conseguenza, i bordi del pezzo sporgono sempre un po' dalla superficie di tratteraggio. Queste "pareti laterali" dei campioni hanno una larghezza di circa 100µm. Le trincee dietro queste pareti laterali sono un po' più profonde dell'ondulazione del resto della superficie trattergiata. Come sopra descritto, queste trincee o depressioni sulla superficie sono una fonte di pori. Di conseguenza il rischio di pori è più alto in una profondità di circa 100µm sotto la superficie. Durante la finitura potrebbero formarsi questi pori, se viene rimosso troppo materiale durante la lucidatura.

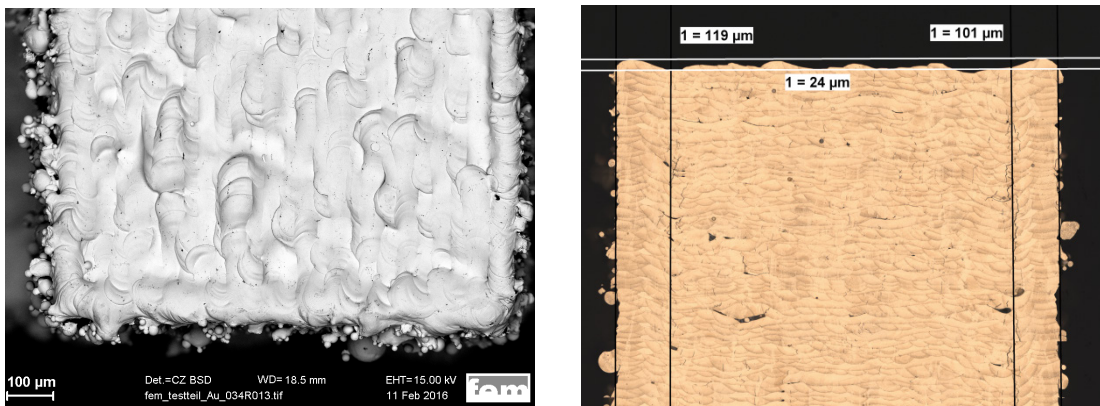


Figura 17: Origine della porosità sotto la superficie. Sinistra: Immagine al SEM della superficie che mostra la scansione del contorno e la scansione per tratteggio (test Au34\_A2). Destra: sezione metallurgica che indica la larghezza delle scansioni del contorno e l'ondulazione della superficie scansionata tratteggiata (test Au30\_A3).

## PARAMETRI DELLA SCANSIONE DEL CONTORNO

I risultati mostrati fino a ora si sono concentrati sui parametri di tratteggio della parte interna del pezzo per ridurre la porosità. La qualità della superficie del pezzo può essere ottimizzata con i parametri del contorno e la sequenza della scansione del contorno e di tratteggio. La Figura 18 mostra l'effetto dei parametri del contorno sulla ruvidità della superficie. La qualità più scarsa della superficie si ottiene per una lenta scansione del contorno dopo la scansione di tratteggio. L'incremento della velocità di scansione riduce drasticamente la ruvidità della superficie. Sono state testate velocità di scansione del contorno fino a 1200mm/s. Una velocità di 600mm/s rappresenta un valore ottimale. Per le velocità di scansione più alte, la ruvidità della superficie aumenta leggermente. L'elevata ruvidità della superficie è causata dalle particelle di polvere che si attaccano alla superficie per fusione parziale o sinterizzazione. Più è bassa la velocità di scansione più è alta la dissipazione di calore nel letto di polvere e più le particelle si attaccano alla superficie.

Nei primi test la scansione del contorno è stata effettuata dopo la scansione del tratteggio. Ciò si è tradotto in una scarsa qualità della superficie. Il motivo è la velocità di scansione relativamente bassa della scansione per tratteggio. La scansione del contorno successiva non può migliorare di molto la qualità della superficie. Tuttavia, se la scansione del contorno è eseguita prima della scansione per tratteggio la ruvidità della superficie si riduce notevolmente. In questo caso, la scansione del contorno è circondata da polvere su entrambi i lati con una conducibilità termica bassa. Se la velocità è sufficientemente alta, si attaccheranno al contorno meno particelle di polvere. La scansione per tratteggio successiva non può deteriorare la superficie.

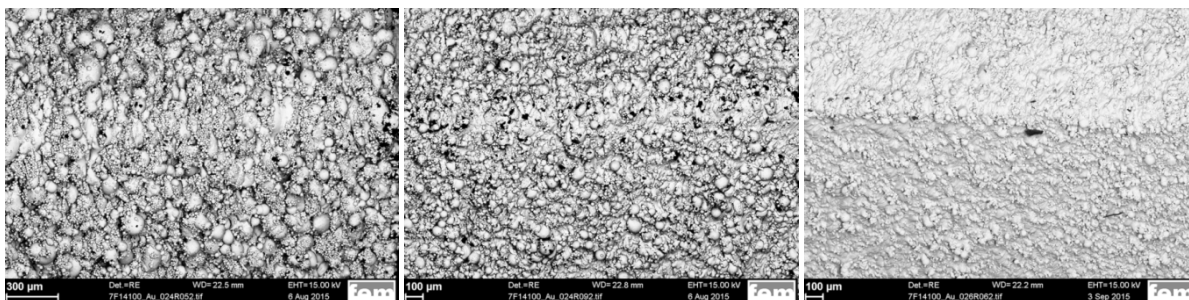


Figura 18: effetto dei parametri del contorno sulla ruvidità della superficie. Sinistra: velocità di scansione bassa (20mm/s), scansione del contorno dopo la scansione per tratteggio. Centro: velocità di scansione media (600mm/s), scansione del contorno dopo la scansione per tratteggio. Destra: velocità di scansione media (650mm/s), scansione del contorno prima della scansione per tratteggio.

Un'attenta osservazione della superficie mostra che la porosità è diversa sulle diverse facce di un campione. La polvere è applicata con una spazzola di gomma da un lato. La faccia della superficie orientata verso la spazzola è sempre leggermente più ruvida, ossia si attaccano a questa superficie più particelle di polvere rispetto alla superficie del lato opposto. Per valutare la qualità della superficie, è stato costruito un cilindro con 5mm di diametro usando i parametri di processo ottimali sopra descritti con una lega in polvere standard trattata. La ruvidità è stata misurata sul lato orientato verso la spazzola e sul lato opposto (Tabella 1). Si presume che l'origine di una tale differenza di ruvidità risieda nel modo in cui è applicata la polvere. La spazzola spinge la polvere verso i lati del pezzo che sono orientati verso la spazzola. Il contatto tra la polvere e il pezzo è quindi stretto. Sul lato opposto la spazzola di gomma scatta sulle "pareti laterali" del campione prodotte dalla scansione del contorno. In questo modo si ottiene un leggero gap

tra il pezzo e il letto di polvere. Nella successiva scansione laser il contatto termico tra la polvere e il pezzo è migliore sul lato della spazzola rispetto al lato opposto. In questo modo si ha più polvere attaccata al lato della spazzola e, quindi, una superficie più ruvida su quel lato.

Tabella 1: Ruvidità della superficie come una funzione dell'orientamento del campione rispetto alla spazzola e in diverse condizioni di finitura della superficie.  $R_a$  è la media aritmetica dei valori assoluti.  $R_z$  è la distanza media tra il picco più alto e la valle più bassa di ogni lunghezza di campionamento. La lunghezza totale di campionamento è stata di 12.5mm che è stata divisa in cinque segmenti per stabilire  $R_z$ .

Posizione	Lato spazzola		Lato opposto	
	$R_a$ [ $\mu\text{m}$ ]	$R_z$ [ $\mu\text{m}$ ]	$R_a$ [ $\mu\text{m}$ ]	$R_z$ [ $\mu\text{m}$ ]
Come prodotto	12,9	77,9	10,1	62,9
Sabbiato con corindone 120-200 $\mu\text{m}$	5,5	37,6	3,8	25,3
Pulitura con 120-200 $\mu\text{m}$ più sabbiatura con corindone 50 $\mu\text{m}$	4,7	31,3	3,0	19,4
Pulitura con 120-200 $\mu\text{m}$ più sabbiatura con corindone 50 $\mu\text{m}$ più pallini di vetro 50-100 $\mu\text{m}$	4,2	24,3	3,1	19,0
Pulitura con 120-200 $\mu\text{m}$ più sabbiatura con corindone 50 $\mu\text{m}$ più pallini di vetro 25 $\mu\text{m}$	4,2	25,1	2,7	17,9

## 8 TRATTAMENTO SUPERFICIALE

Il trattamento superficiale dei pezzi non trattati comprendeva diverse fasi. La pulizia a ultrasuoni è stata usata per rimuovere le particelle di polvere sparse. La Figura 19 mostra questa condizione denominata "come prodotto". La ruvidità della superficie consiste in particelle che sono sinterizzate liberamente o saldate alla superficie. Queste particelle possono essere rimosse quasi facilmente con la sabbiatura. A seconda delle dimensioni della sabbia di corindone la superficie presenta un livello di ruvidità che è determinato dalla mancata corrispondenza tra i diversi strati di metallo. Per eliminare questa ruvidità, la pallinatura con pallini di vetro è efficace. In questo modo si deforma lo strato superficiale e si aumenta la durezza della superficie. Una pallinatura con pallini di vetro eccessiva dovrebbe essere saltata per evitare che il pezzo si pieghi per le sollecitazioni residue indotte. La Figura 19 mostra l'effetto dei diversi processi di trattamento superficiale, a seconda delle dimensioni della sabbia usata. Dopo i processi di pulitura e pallinatura, la superficie è stata elettrolucidata e lucidata a mano. Alcuni pezzi di gioielli sono illustrati in Figura 20.

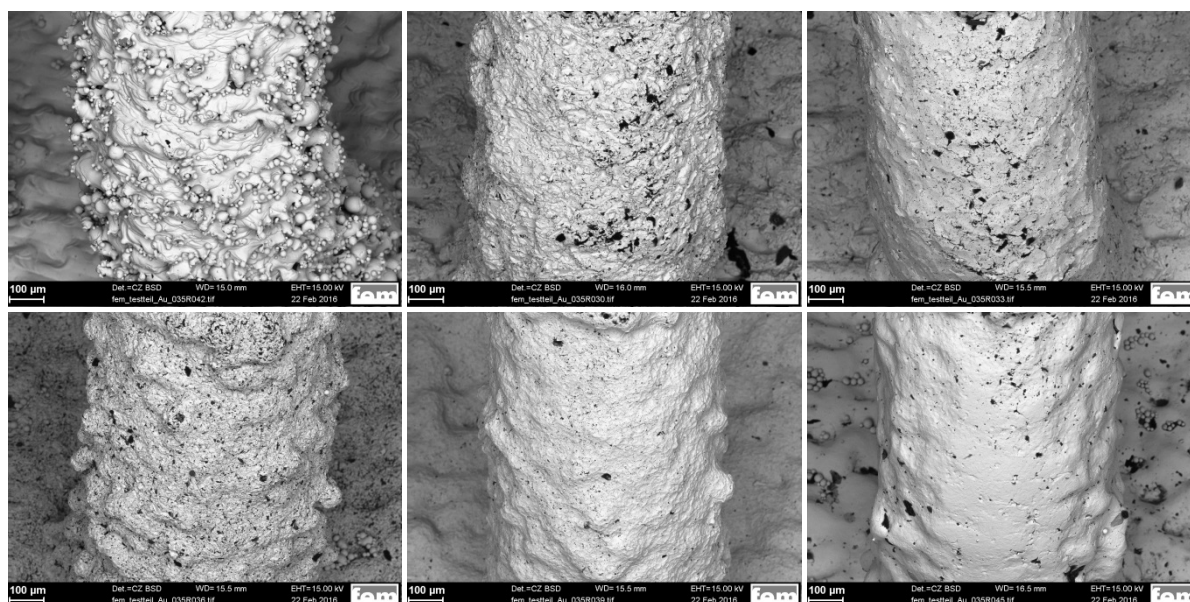


Figura 19: Superficie dopo diverse fasi di lavorazione (da sinistra a destra): come prodotto, sabbiato con corindone 120-200 $\mu\text{m}$ , come prima più pulitura con pallini di vetro 100-200 $\mu\text{m}$ , sabbiato con corindone 50 $\mu\text{m}$ , come prima più pulitura con pallini di vetro 25 $\mu\text{m}$ , come prima più elettrolucidatura.



Figura 20: Campioni di gioielli in oro giallo standard nelle diverse fasi di lucidatura. Da sinistra a destra: come prodotto, sabbiato, elettrolucidato, lucidato a mano

## 9 RIASSUNTO E CONCLUSIONI

È stato condotto uno studio di processo sulla manifattura additiva delle leghe di oro giallo usando una ConceptLaser MLab80R LaserCusing. I principali risultati di questo lavoro sono:

1. Le dimensioni ottimali della polvere sono 10-30 $\mu$ m. La frazione fine della polvere deve essere rimossa per ottenere un letto di polvere omogeneo nella specifica macchina usata in questo studio.
2. La velocità del laser delle scansioni per tratteggio è il parametro più importante per ridurre la porosità. La velocità laser ottimale è nell'intervallo compreso tra 200 e 500 mm/s.
3. La porosità minima usando una polvere non trattata, ossia atomizzata da poco, è di circa il 2.5%. Per ridurre la porosità, la polvere richiede un trattamento superficiale che riduce il potere riflettente della superficie e la conduttività termica. La porosità minima usando una polvere trattata in superficie è di circa lo 0.7%.
4. Le aggiunte di leganti causano una riduzione nel potere riflettente e nella conduttività termica della lega. Ciò si traduce in un'ulteriore riduzione della porosità allo 0.3-0.1% nel migliore dei casi.
5. La ruvidità della superficie è influenzata dall'orientamento del pezzo rispetto alla direzione della spazzola. I lati dei pezzi che sono orientati verso la spazzola presentano una ruvidità della superficie maggiore.
6. La finitura superficiale comprende diverse fasi a partire dalla pulizia a ultrasuoni alla sabbiatura e pallinatura con pallini di vetro fino all'elettrolucidatura o lucidatura a mano.

## 10 RINGRAZIAMENTI

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

Questo lavoro è stato finanziato dal Ministero tedesco per l'Economia e le Energie sulla base di una decisione del German Bundestag nell'ambito del programma AiF-IGF (N. 17729N). I partner del progetto industriale, in particolare ConceptLaser, Ehinger-Schwarz, C. Hafner, Heimerle+Meule, Idee Schmuckideen, Indutherm Erwärmungsanlagen, Kinzel&Rall, L.C. Köhler e OTEC Präzisionsfinish per il loro sostegno nel fornire metalli preziosi, materiali di consumo e attrezzature.

## NOTE

- [1] Gebhardt, A., *Generative Fertigungsverfahren*. 4th edition ed. 2013: Carl Hanser Verlag, Munich.
- [2] Cooper, F. Sintering and additive manufacturing: the new paradigm for the jewelry manufacturer. in *The Santa Fe Symposium on Jewelry Technology*. 2012. Albuquerque, NM, USA.
- [3] Cooper, F. DMLM support: are they the jewelry industry's new sprue, riser and gate feed? in *The Santa Fe Symposium on Jewelry Technology*. 2014. Albuquerque, NM, USA.
- [4] Dean, L.T. Creative approaches to design and manufacturing in the digital age. in *The Santa Fe Symposium on Jewelry Technology*. 2013. Albuquerque, NM, USA.
- [5] Dean, L.T. Precious: another layer of luxury. in *The Santa Fe Symposium on Jewelry Technology*. 2015. Albuquerque, NM, USA.
- [6] Fletcher, D. Use of manufacturing design software and DMLS in the jewelry industry. in *The Santa Fe Symposium on Jewelry Technology*. 2014. Albuquerque, NM, USA.
- [7] Zito, D. Laser developments in the selective laser melting production of gold jewelry. in *The Santa Fe Symposium on Jewelry Technology*. 2012. Albuquerque, NM, USA.
- [8] Zito, D. Optimization of the main selective laser melting technology parameters in the production of precious metal jewelry. in *The Santa Fe Symposium on Jewelry Technology*. 2013. Albuquerque, NM, USA.
- [9] Zito, D. Optimization of SLM technology main parameters in the production of gold and platinum jewelry. in *The Santa Fe Symposium on Jewelry Technology*. 2014. Albuquerque, NM, USA.
- [10] Zito, D. Definition and solidity of gold and platinum jewelry produced using selective laser melting (SLM). in *The Santa Fe Symposium on Jewelry Technology*. 2015. Albuquerque, NM, USA.
- [11] Khan, M. and Dickens, P., Selective Laser Melting (SLM) of pure gold. *Gold Bulletin*, 2010. 43(2): p. 114-121.
- [12] Fischer-Bühner, J. Optimierte Edelmetallpulverherstellung. 2015 [citato il 1 marzo 2016]; Disponibile su: [https://www.hs-pforzheim.de/De-de/Hochschule/Einrichtungen/STI/Teaser\\_Aktuelles/Documents/Indutherm%20Pulverherstellung.pdf](https://www.hs-pforzheim.de/De-de/Hochschule/Einrichtungen/STI/Teaser_Aktuelles/Documents/Indutherm%20Pulverherstellung.pdf).
- [13] Biagi, B., Jewels design using digital technologies, in *Jewelry Technology Forum (JTF)*. 2016, LEGOR GROUP S.p.A: Vicenza, Italia.
- [14] Adler, S. CAD/CAM follies. in *The Santa Fe Symposium on Jewelry Technology*. 2011. Albuquerque, NM, USA.
- [15] Barrera-Calva, E., Ortega-López, M., Avila-García, A., and Matsumoto-Kwabara, Y., Optical properties of silver sulphide thin films formed on evaporated Ag by a simple sulphurization method. *Thin Solid Films*, 2010. 518(7): p. 1835-1838.
- [16] Sabbaghan, M., Shahvelayati, A.S., and Madankar, K., CuO nanostructures: Optical properties and morphology control by pyridinium-based ionic liquids. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015. 135: p. 662-668.
- [17] Hummel, R.E., *Electronic properties of materials*. 1985: Springer.
- [18] Beck, G., *Edelmetall-Taschenbuch*. 2nd edition ed. 1995: Degussa AG, Frankfurt und Hüthig GmbH, Heidelberg.