

Interazione laser-polveri metalliche ed effetti sul riciclo di materiale in processi di Laser Powder Bed Fusion (LPBF)

E. Santecchia, S. Spigarelli, C. Paoletti, M. Cabibbo

La fusione a letto di polvere tramite laser (LPBF) è uno dei processi di additive manufacturing più diffuso ed utilizza, come materiale di partenza, polveri metalliche pure o pre-legate di dimensioni micrometriche. Durante questo tipo di processi un laser ad alta energia fonde selettivamente la polvere secondo un determinato modello CAD (computer aided design), strato su strato, fino ad ottenere l'oggetto tridimensionale completo. L'interazione tra il laser ad alta energia e le particelle metalliche può provocare la contaminazione del letto di polvere attraverso diversi fenomeni tra cui agglomerazione, fusione/ossidazione parziale o totale delle particelle, condensazione di vapore metallico e generazione di spatter. Questi fenomeni possono alterare sia le proprietà della polvere riutilizzata che quelle superficiali, microstrutturali e meccaniche della parte finale. Oggetto di questo studio è una strategia di mitigazione di questi effetti legata al miscelamento di polvere vergine e polvere riciclata nel caso dell'acciaio maraging MS1 (18Ni300).

PAROLE CHIAVE: ADDITIVE MANUFACTURING (AM), LASER POWDER BED FUSION (LPBF), CONTAMINAZIONE, METALLURGIA DELLE POLVERI, INTERAZIONE LASER-MATERIA

INTRODUZIONE

La fusione a letto di polvere con sorgente laser (laser powder bed fusion, LPBF) è una tecnologia di costruzione additiva (additive manufacturing) in grado di produrre parti metalliche con geometrie complesse [1-2]. Partendo da un modello CAD, l'oggetto finale viene realizzato grazie all'azione di un laser che fonde strati consecutivi di polveri metalliche dello spessore di alcune decine di micron [3]. L'intero processo ha luogo in una camera di costruzione con atmosfera controllata (riempita di un gas inerte come azoto o argon) così da limitare la formazione di ossidi metallici indesiderati e migliorare la qualità della parte stampata [4]. Le proprietà meccaniche e microstrutturali delle parti metalliche possono variare localmente all'interno dello stesso oggetto, in virtù dell'azione fortemente localizzata del laser avente uno spot con dimensioni nel range ~ 50-200 μm . Il laser realizza micro-saldature in un intervallo temporale tra nano e microsecondi, la cui reiterazione al fine di realizzare l'oggetto tridimensionale, richiede tipicamente ore o giorni, con una discrepanza in grado di consentire la formazione di difetti ed incongruenze all'interno dei componenti metallici realizzati [5].

**Eleonora Santecchia, Stefano Spigarelli,
Chiara Paoletti, Marcello Cabibbo**

DIISM, Università Politecnica delle Marche, Ancona, Italia

L'interazione tra la sorgente laser ad alta energia e lo strato di polvere vede la formazione di una pozza di fusione (melt pool) caratterizzata da velocità di raffreddamento dell'ordine di 10^5 K/s, con uno stress termico che va ad interessare le particelle di polvere circostante e, soprattutto, lo strato già precedentemente solidificato, il quale va di fatto a subire un trattamento termico [6]. Durante questa interazione si possono verificare alcuni fenomeni quali: (i) l'espulsione di particelle parzialmente o totalmente fuse dalla pozza di fusione (spatter), (ii) la condensazione dei vapori di metallo generati in prossimità della zona di interazione laser-materia, (iii) il movimento di polveri non fuse, a causa dell'azione del laser (denudation). Questo porta inevitabili modifiche all'integrità del letto di polvere, che dopo un processo completo di LPBF può presentare agglomerati di particelle, particelle parzialmente fuse o con ossidazione parziale/totale, condensazione di vapori metallici e spatter [7].

Sia le polveri che si muovono a causa dell'interazione con il laser (più o meno accentuata) che vapori metallici che condensano e spatter, vanno a rideposarsi sulla polvere circostante, andando a modificare localmente alcune proprietà tra cui morfologia superficiale, composizione chimica (compresa la possibile formazione di ossidi), la granulometria e la scorrevolezza (flowability) [8]. Questo va ad inficiare l'intero processo di fusione a letto di polvere, perché le particelle riemesse dalla zona di fusione e disperse dal flusso di gas inerte possono essere fuse negli strati successivi o in quello ancora in costruzione ed essere così presenti nel pezzo fabbricato; agendo potenzialmente come discontinuità e quindi siti preferenziali di nucleazione

MATERIALI E METODI

Una polvere di acciaio maraging MS1 di EOS GmbH, corrispondente alla classificazione statunitense 18% Ni Maraging 300 (18Ni300) ed europea 1.2709, prodotta per atomizzazione a gas è stata analizzata nel presente studio. Tre condizioni sono state selezionate per l'analisi della strategia di riuso: (i) polvere vergine (campionata direttamente dal contenitore), (ii) polvere riutilizzata in 5 processi consecutivi di LPBF e (iii) polvere mista, ottenuta mescolando 50% di polvere vergine con il 50% di polvere riutilizzata 5 volte (percentuali in peso). I processi di LPBF sono stati effettuati in una macchina a letto di polvere M270 di EOS GmbH con tecnologia DMLS (Direct Metal Laser Sintering). Le polveri non sono state setacciate prima di essere sottoposte alla caratterizzazione.

Le polveri micrometriche sono state ulteriormente

di cricche, possono portare le proprietà meccaniche del fabbricato ad essere inferiori (in alcuni casi di vita a fatica anche drammaticamente inferiori) rispetto a quelle del materiale metallico privo di tali impurezze [9-11].

Inoltre, affinché l'efficienza del processo LPBF sia massimizzata sia da un punto di vista dei costi che dell'impatto ambientale, la polvere non fusa al termine di un processo di fabbricazione, deve essere setacciata per poter poi essere utilizzata nuovamente [12]. Non c'è al momento una normativa che chiarisca come e quanta polvere sia possibile riutilizzare né quanti cicli la polvere di una certa lega sia in grado di sopportare, prima di degradarsi al punto da non poter più essere riciclata; tuttavia, standard interni vengono stabiliti da aziende che fanno produzione su macchine LPBF, come mettere un tetto al numero di ricicli e prevedere il mescolamento di polvere riciclata con una percentuale di polvere vergine (mai utilizzata in un processo LPBF), al fine di ottenere proprietà meccaniche, granulometriche, chimiche e microstrutturali che siano più vicine a quelle nominali, riducendo l'impatto del riuso sulle parti fabbricate.

Lo scopo di questa memoria è fare luce sugli effetti collaterali dovuti alla interazione tra la sorgente laser e la polvere metallica durante il processo di fusione a letto di polvere, con un focus particolare su ciò che avviene quando sono coinvolte polveri micrometriche in acciaio. Un esempio di strategia di riciclo nel caso dell'acciaio maraging MS1 (corrispondente al 18Ni300) è stato analizzato e descritto.

campionate secondo la normativa ASTM F3049-14 (standard B215) e adagiate su un foglio di alluminio. Le particelle sono state quindi disperse accuratamente con una spatola per evitarne la sovrapposizione e sono poi state fissate su uno stub con adesivo di grafite per essere analizzate tramite microscopia elettronica a scansione (SEM). Le osservazioni al microscopio elettronico a scansione (SEM) sono state eseguite su un Tescan Vega 3 dotato di microanalisi EDAX Element per la spettroscopia di dispersione di energia (EDS). Sono stati caratterizzati tre stub a dispersione per ciascuna condizione.

La composizione chimica dei campioni di polvere è stata analizzata acquisendo tre spettri EDS per ogni stub su aree allo stesso ingrandimento (200x), utilizzando una tensione di accelerazione di 20 keV. Per la caratterizzazione delle

dimensioni e della morfologia delle particelle, è stato utilizzato il segnale degli elettroni retrodiffusi e si è lavorato con una tensione di accelerazione di 15 keV mantenendo fissi i parametri di lavoro per tutti i campioni, ovvero ingrandimento 500x, apertura da 60 μm e distanza di lavoro 8.3 mm. È importante notare che la differenza nei valori di

tensione di accelerazione del fascio di elettroni è legata a considerazioni inerenti la tipologia di segnale utilizzato e la sua ottimizzazione [10]. Cinque micrografie per ogni stub sono state analizzate tramite il programma ImageJ [13] per ottenere i valori granulometrici rilevanti (D10, D50, D90).

RISULTATI E DISCUSSIONE

In Fig. 1 sono riportate tre micrografie SEM dei campioni di polvere considerati. Dal confronto visivo si può notare come l'effetto principale del riutilizzo (Fig. 1(b)) sia quello di generare satelliti (particelle molto piccole attaccate a particelle più grandi) e particelle aventi dimensioni inferiori rispetto a quelle visibili nella polvere vergine in Fig. 1(a). Inoltre, è possibile notare dopo i cinque processi di fusione a letto di polvere con laser, la presenza di particelle di polvere di forma irregolare e di agglomerati di particelle, riconducibili alla generazione di spatter in camera durante il processo ed alla loro rideposizione sul letto di polvere circostante.

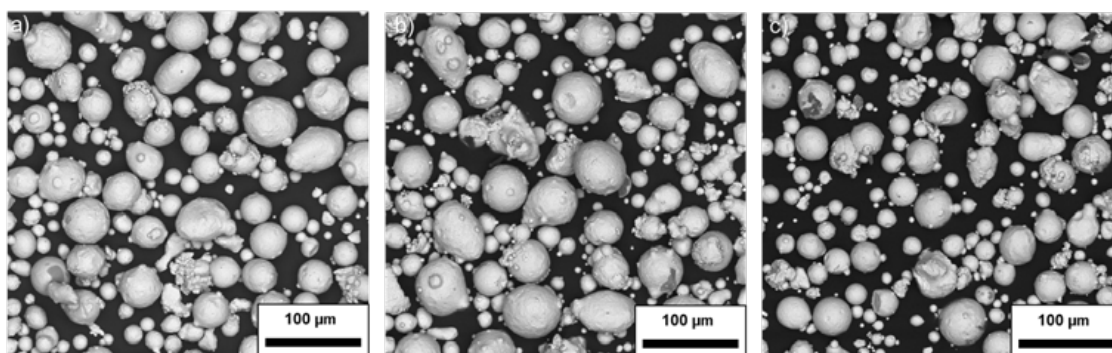


Fig.1 - Micrografie SEM dei diversi campioni di polvere analizzati: (a) polvere vergine, (b) polvere riutilizzata per 5 job, (c) polvere mista. / SEM micrographs of the analyzed powder samples: (a) virgin powder, (b) powder reused for 5 jobs, (c) mixed powder.

Tutte le micrografie acquisite sono state analizzate con il programma ImageJ, applicando un filtro passa banda che sfrutta la trasformata veloce di Fourier (FFT) per binarizzare le immagini; è stato poi utilizzato lo strumento di soglia (threshold) per isolare le particelle eliminando il fondo. I dettagli delle singole particelle di polvere sono stati ottenuti

utilizzando il plugin "analyze particles" che restituisce un valore di area per ciascuna particella. I dati riguardanti i diametri e la loro distribuzione sui diversi campioni sono stati elaborati a seguito della fondamentale ipotesi di sfericità delle particelle. I risultati dell'analisi dimensionale sono riportati in Tab. 1.

Tab.1 - Granulometrie (D10, D50, D90) dei tre campioni analizzati / Granulometry values (D10, D50, D90) of the analyzed samples.

| Granulometrie | | | |
|---------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | D10 [μm] | D50 [μm] | D90 [μm] |
| Vergine | 2.4 | 12.4 | 31.4 |
| 5 riutilizzi | 2.6 | 19.5 | 38.2 |
| Mista | 1.8 | 13.0 | 33.7 |

I risultati mostrati in Tab. 1 sono diversi rispetto a quelli tipicamente indicati nelle granulometrie di polveri metalliche per i processi di fusione a letto di polvere con laser, in quanto l'uso di micrografie SEM consente di quantificare in maniera più precisa le dimensioni delle particelle più piccole e di dare più peso alla quantità di satelliti e piccole particelle presenti nel lotto di polvere considerato. Pur non essendo il modo più indicato per definire con precisione le caratteristiche granulometriche di una polvere metallica, l'analisi di immagine consente di fare considerazioni interessanti riguardo ciò che ha luogo durante l'interazione laser-polvere durante il processo additivo. Infatti, è possibile osservare come il riutilizzo dello stesso lotto di polvere per 5 processi di LPBF generi un aumento marcato dei valori granulometrici D50 e D90 (Tab.1). L'aumento nella percentuale di particelle aventi grandi diametri e la copresenza di agglomerati di particelle sono effetti anche ben visibili in Fig. 1(b) e compatibili la rideposizione sul letto di polvere di spatter di varia natura,

come descritto in maniera esaustiva da Young et al. [14]. Inoltre, la presenza di piccoli satelliti sulle particelle più o meno grandi va a variarne il diametro andando ad aumentare anche il valore della mediana (D50) in Tab.1, in accordo con quanto riportato in letteratura [8]. Ancora più importante è il risultato ottenuto per la polvere mista, ovvero quella in cui la polvere riutilizzata per 5 job è stata mescolata con altrettanta polvere vergine. Infatti, i valori granulometrici in Tab. 1 mostrano che le dimensioni tornano ad essere più vicine a quelle della polvere vergine per tutti i percentili considerati e, soprattutto, per D50 e D90.

I risultati dell'analisi chimica effettuata tramite EDS sono riportati in Tab. 2. È importante sottolineare che per facilitare la lettura, soltanto i dati composizionali riguardanti gli elementi principali in lega sono stati riportati (ad eccezione del ferro che bilancia l'analisi quantitativa). Un esempio di spettro EDS e dell'area da cui è stato acquisito nel caso della polvere mista è riportato in Fig. 2.

Tab.2 - Composizione chimica dei campioni di polvere analizzati tramite EDS. / Chemical composition of the samples analyzed by EDS.

| Composizione | | | | |
|--------------|------------|------------|-----------|-----------|
| | Ni (wt.%) | Co (wt.%) | Mo (wt.%) | Cr (wt.%) |
| Vergine | 15.0 ± 0.1 | 9.7 ± 0.5 | 3.7 ± 0.1 | 0.8 ± 0.1 |
| 5 riutilizzi | 15.0 ± 0.5 | 10.0 ± 0.5 | 3.5 ± 0.5 | 1.0 ± 0.1 |
| Mista | 14.5 ± 0.5 | 9.0 ± 0.5 | 3.5 ± 0.5 | 1.0 ± 0.1 |

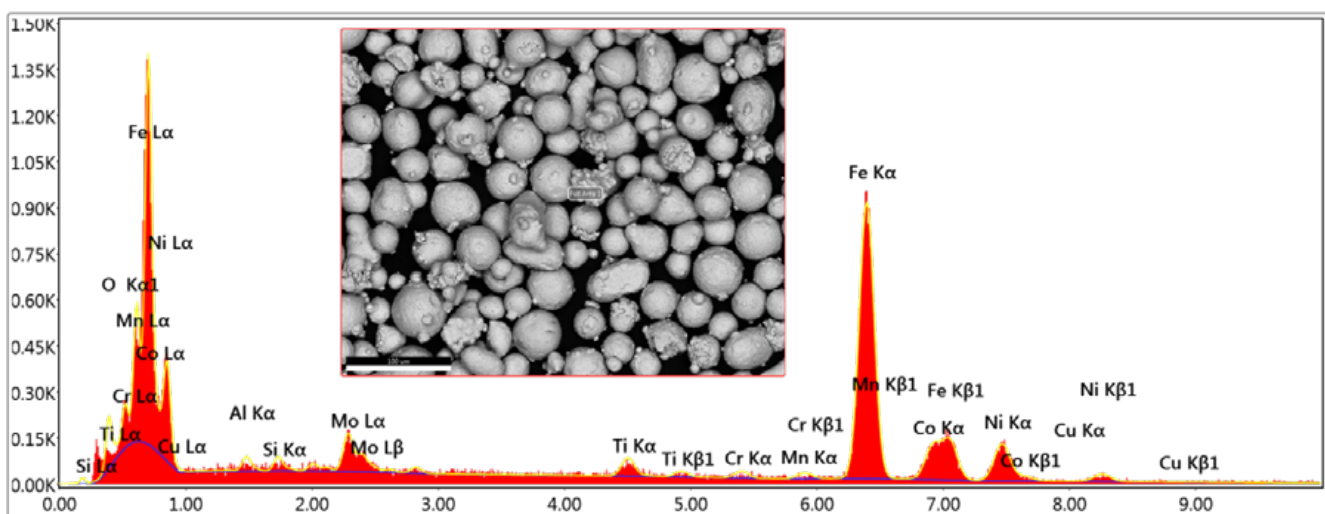


Fig.2 - Esempio di spettro EDS e dell'area da cui è stato acquisito nel caso della polvere mista (il marker è 100 µm). / Example of EDS spectrum and area from where it is acquired on the mixed powder sample (marker is 100 µm).

I risultati dell'analisi chimica non mostrano evidenti variazioni a livello composizionale a causa dell'interazione tra laser e polvere metallica, così come non è stato osservato alcun valore rilevante di ossigeno catturato (pickup) durante il processo e per questo i valori non sono stati considerati nella Tab. 2.

CONCLUSIONI

La presente memoria è incentrata sull'effetto dell'interazione tra sorgente laser e letto di polvere (in particolare acciaio maraging MS1 corrispondente al 18Ni300) durante il processo di additive manufacturing di fusione a letto di polvere. I dati raccolti mostrano variazioni di valori granulometrici di riferimento per la polvere riciclata, mentre il mescolamento con la polvere vergine genera

un lotto di polvere metallica con caratteristiche più vicine a quelle della polvere non utilizzata. Per ciò che concerne la composizione chimica non sono state rilevate variazioni marcate, neppure nei valori di ossigeno, tanto da portare ad escludere effetti di pickup [15-17].

È quindi possibile concludere che il mescolamento di polvere riutilizzata in 5 job consecutivi con una pari quantità di polvere vergine rappresenta una valida strategia per mitigare l'impatto dell'interazione laser-letto di polvere nei processi LPBF che coinvolgono l'acciaio maraging 18Ni300.

RICONOSCIMENTI

Questa ricerca è stata realizzata grazie al Fondo Dipartimenti di Eccellenza MIUR (ARTICOLO 1, COMMI 314-337 LEGGE 232/2016).

BIBLIOGRAFIA

- [1] Khairallah SA, Anderson AT, Rubenchik A, King WE. Laser powder-bed fusion additive manufacturing: physics of complex melt flow and formation mechanisms of pores, spatter, and denudation zones. *Acta Mater.* 2016;108:36-45.
- [2] DebRoy T, Wei HL, Zuback JS, Mukherjee T, Elmer JW, Milewski JO, Beese AM, Wilson-Heid A, De A, Zhang W. Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties. *Prog Mater Sci.* 2018;92:112-224.
- [3] Herzog D, Seyda V, Wycisk E, Emmelmann C. Additive manufacturing of metals. *Acta Mater.* 2016;117:371-392.
- [4] Gasper AND, Hickman D, Ashcroft I, Sharma S, Wang X, Szost B, Johns D, Clare AT. Oxide and spatter powder formation during laser powder bed fusion of Hastelloy X. *Powder Technol.* 2019;354:333-337.
- [5] King WE, Anderson AT, Ferencz RM, Hodge NE, Kamath C, Khairallah SA, Rubenchik AM. Laser powder bed fusion additive manufacturing of metals; physics, computational, and materials challenges. *Appl Phys Rev.* 2015;2:041304.
- [6] Cho JY, Xu W, Brandt M, Qian M. Selective laser melting-fabricated Ti-6Al-4V alloy: Microstructural inhomogeneity, consequent variations in elastic modulus and implications. *Opt Laser Technol.* 2019;111:664-670.
- [7] Simonelli M, Tuck C, Aboulkhair NT, Maskery I, Ashcroft I, Wildman RD, Hague R. A study on the laser spatter and the oxidation reactions during selective laser melting of 316L stainless steel, Al-Si10-Mg, and Ti-6Al-4V. *Metall Mater Trans. A* 46;2015:3842-3851.
- [8] Cordova L, Campos M, Tinga T. Revealing the Effects of Powder Reuse for Selective Laser Melting by Powder Characterization. *JOM* 2019;71:1062-1072.
- [9] Gatto A, Bassoli E, Denti L. Repercussions of powder contamination on the fatigue life of additive manufactured maraging steel. *Additive Manufacturing*, 2018;24:13-19.
- [10] Santeccchia E, Mengucci P, Gatto A, Bassoli E, Defanti S, Barucca G. Cross-contamination quantification in powders for additive manufacturing: A study on Ti-6Al-4V and maraging steel. *Materials* 2019;12:2342.

- [11] Nasab MH, Giussani A, Gastaldi D, Tirelli V, Vedani M. Effect of surface and subsurface defects on fatigue behavior of AlSi10Mg alloy processed by laser powder bed fusion (L-PBF). *Metals* 2019;9:1063.
- [12] Vock S, Klöden B, Kirchner A, Weißgärber T, Kieback B. Powders for powder bed fusion: A review. *Prog Addit Manuf.* 2019;4:383–397.
- [13] Rasband WS. *Image J*; National Institutes of Health: Bethesda, MD, USA, 2016.
- [14] Young ZA, Guo Q, Parab ND, Zhao, Qu M, Escano LI, Fezzaa K, Everhart W, Sun T, Chen L. Types of spatter and their features and formation mechanisms in laser powder bed fusion additive manufacturing process. *Additive Manufacturing* 2020;36:101438.
- [15] Quintana OA, Alvarez J, Mcmillan R, Tong W, Tomonto C. Effects of Reusing Ti-6Al-4V Powder in a Selective Laser Melting Additive System Operated in an Industrial Setting. *JOM* 2018;7:1863–1869.
- [16] Galicki D, List F, Babu SS, Plotkowski A, Meyer HM, Seals R, Hayes C. Localized Changes of Stainless Steel Powder Characteristics During Selective Laser Melting Additive Manufacturing. *Metall Mater Trans. A* 2019;50:1582–1605.
- [17] Santicchia E, Spigarelli S, Cabibbo M. Material reuse in laser powder bed fusion: Side effects of the laser—metal powder interaction. *Metals* 2020;10:341.

Laser-metal powder interaction and its effects on material reuse in Laser Powder Bed Fusion (LPBF) processes

Laser powder bed fusion (LPBF) is one of the most widespread additive manufacturing processes and it works with pure or pre-alloyed micrometric metal powder feedstocks. During this type of processes, a high-energy laser selectively melts the powder according to a specific CAD (computer aided design) model layer by layer, until the final three-dimensional object is fabricated. The interaction between the high-energy laser and the metal particles can result in the contamination of the powder bed through a variety of phenomena including agglomeration, partial melting, and oxidation of metal particles, condensation of the metallic vapor and generation of spatters. These phenomena can alter both the properties of the reused powder and the surface, microstructural and mechanical properties of the final part. The subject of study is a mitigation strategy for these effects through to the mixing of virgin and recycled powder in the case of MS1 maraging steel (18Ni300).

KEYWORDS: ADDITIVE MANUFACTURING (AM), LASER POWDER BED FUSION (LPBF), CONTAMINATION, POWDER METALLURGY, LASER-MATTER INTERACTION