



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
Dipartimento di Ingegneria Industriale DII
Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Aerospaziale

**Electrochemical Polishing per la
finitura superficiale di
componenti Ti6Al4V ottenuti per
Additive Manufacturing:
un'indagine sull'efficacia e sui
parametri ottimali di questo
processo innovativo**

Relatrice:
Stefania Bruschi

Candidato:
Matteo TOGNAZZO
Matricola:
1242721



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
Dipartimento di Ingegneria Industriale DII
Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Aerospaziale

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

**Electrochemical Polishing per la finitura superficiale di
componenti Ti6Al4V ottenuti per Additive Manufacturing:
un'indagine sull'efficacia e sui parametri ottimali di questo
processo innovativo**

ANNO ACCADEMICO 2022/2023

Relatrice:
Stefania BRUSCHI

Candidato:
Matteo TOGNAZZO

Abstract

L'Electrochemical Polishing è un processo di finitura superficiale innovativo per quanto riguarda la lavorazione di componenti prodotti tramite Additive Manufacturing (AM). Consiste in un processo elettrochimico in cui un catodo metallico e il pezzo da lavorare (anodo) sono immersi in un elettrolita e vengono sottoposti ad una differenza di potenziale. Il processo porta alla dissoluzione dell'anodo (pezzo da lavorare) che, se eseguita in maniera controllata, permette di ottenere la lucidatura del componente. L'efficacia del processo dipende da numerose variabili, le quali concorrono, in maniera interdipendente, al meccanismo di rimozione di particelle dall'anodo e al processo di passivazione, che incide sul processo di lucidatura. Il tentativo di questa ricerca è quindi quello di trovare la combinazione di ottimo dei parametri termo-elettrici coinvolti nel processo, in modo tale che le lavorazioni eseguite si avvicinino come risultati a quelli dello stato dell'arte per quanto riguarda componenti in Ti6Al4V prodotti per AM. L'elaborato mostra come è stato individuato il setup sperimentale più efficace per effettuare i test sui campioni a disposizione, e in che modalità è stata affrontata una campagna sperimentale in cui sono stati

esplorati gli effetti dei diversi parametri di questo processo. I risultati, in termini di caratteristiche di rugosità superficiale (e.g. Sa, Ra), topografia e morfologia della superficie, sono stati raccolti tramite appositi strumenti, quali microscopi SEM (Scanning Electron Microscope) e profilometri ottici. A seguire, viene illustrata l'analisi dati, con la quale è stato possibile evidenziare che tipo di effetto sul componente ha avuto quello specifico range di parametri, in modo tale da arrivare alla conclusione su quale sia la soluzione ottimale dei parametri di processo per ottenere una lucidatura del componente.

Indice

Introduzione	1
1 Manifattura Additiva	3
1.1 Additive Manufacturing	3
1.1.1 La Catena di Processo	4
1.1.2 Caratteristiche della <i>Additive Manufacturing</i>	5
1.1.3 I Limiti della Manifattura Additiva	6
1.1.4 La <i>Direct Metal Laser Sintering</i>	7
1.2 L'Electrochemical Polishing	14
1.2.1 Il principio chimico della EP	14
1.2.2 I parametri partecipanti al processo	18
1.2.3 L' <i>Electrochemical Polishing</i> e lo Stato dell'Arte	20
2 Materiali, Strumentazione e Metodo	29
2.1 Il Ti6Al4V	29
2.2 La logica del processo sperimentale	32
2.3 <i>Setup</i> e preparazione dei campioni	36
2.3.1 Il <i>setup</i>	36
2.3.2 I campioni	40
2.4 Gli strumenti di misura	44
3 Risultati	47
3.1 Risultati della prima campagna sperimentale: Serie 1	48
3.1.1 Analisi profilometriche: Serie 1	53
3.1.2 Analisi morfologiche: Serie 1	59
3.2 Risultati della seconda campagna sperimentale: Serie 2	63
3.2.1 Analisi profilometriche: Serie 2	67
3.2.2 Analisi morfologiche: Serie 2	74
3.3 Risultati della seconda campagna sperimentale: Serie 3	78
3.3.1 Analisi profilometriche: Serie 3	80
3.3.2 Analisi morfologiche: Serie 3	82

4	Conclusione e Prospettive Future	85
4.1	Osservazioni sui risultati	86
4.2	Conclusione	91
4.3	Limiti e Prospettive Future di questa Ricerca	92
	Bibliografia	93

Introduzione

L'ingegneria industriale è un settore in continua evoluzione. Anno dopo anno l'innovazione tecnologica, espressa tramite la ricerca scientifica, viene utilizzata per migliorare il livello, la qualità e praticità della produzione industriale, in un gran numero di ambiti: meccanico, automotive, biomedico o aerospaziale, e molti altri. La ricerca porta allo sviluppo di nuovi materiali e nuovi metodi di composizione e lavorazione di questi ultimi, permettendoci di assemblare componenti in maniera più intelligente, più economicamente e ambientalmente sostenibile e rendendo il prodotto maggiormente adatto e ottimizzato per svolgere i compiti per i quali è stato concepito. Nei tempi più recenti, si hanno molti esempi di questa continua "rivoluzione industriale", che coinvolge le tecnologie di lavorazione dei materiali e che un po' alla volta cambia ed evolve i processi produttivi. Tra questi, particolare rilevanza hanno tutte quelle tecnologie che ricadono sotto il nome comune di "Additive Manufacturing", ossia semplicemente la Manifattura Additiva. Questo termine fa riferimento a tutti quei processi che intervengono nella produzione di oggetti tridimensionali, strato dopo strato, in maniera additiva, in opposizione al metodo sottrattivo tipico delle tecniche di rimozione di truciolo. Colloquialmente parlando, si parla di "stampare" il prodotto, stampa che avviene secondo diverse strategie, macchinari e caratteristiche. A seconda del tipo di tecnica utilizzata, il prodotto finito possiede delle caratteristiche differenti, tra cui: tensioni residue, direzione delle fibre, porosità interne, e via dicendo. Nonostante ciò, vi è un aspetto che gli accomuna tutti quanti: la scarsa finitura superficiale. Ovvero, se si guarda ad un pezzo formato tramite AM, si osserverà nella quasi totalità dei casi che la sua superficie sarà particolarmente scabra, con delle rugosità particolarmente pronunciate. Questo aspetto può anche essere irrilevante per alcune applicazioni, tuttavia nella maggior parte degli utilizzi previsti per questo tipo di componenti non è una caratteristica accettabile, che si tratti ad esempio delle lame di un turbofan di un aereo oppure delle protesi biomediche come impianti dentali o valvole cardiache. Si intuisce, quindi, che solitamente i componenti prodotti tramite AM

devono essere sottoposti a delle lavorazioni post-lavorazione, che sono indicate per rifinire le superfici, ovvero dargli delle caratteristiche (e conseguentemente un aspetto) che siano adatte al lavoro per il quale sono intesi. Si conoscono molte tecniche per le lavorazioni di finitura superficiale, come ad esempio la tornitura, la foratura o la fresatura. Tuttavia, alcune tecniche innovative si stanno facendo avanti per il trattamento superficiale di componenti AM. Lo scopo di questa ricerca è quindi quello di prendere in considerazione una di queste tecniche, ossia l'Electrochemical Polishing, e di studiarne gli effetti. Specificatamente, si vuole testare questo processo su campioni composti in lega di Titanio, ossia il Ti6Al4V, al fine di ricercare quali sono i parametri termoelettrici di ottimo che permettano di ottenere tramite questa procedura dei risultati di finitura superficiale, identificati tramite diversi fattori (S_a , S_z , S_q , S_v , e via dicendo), che siano in linea con la letteratura scientifica del settore e che siano soddisfacenti dal punto di vista delle performance raggiungibili. Nel corso di questa tesi, sono stati quindi condotti diversi esperimenti, cercando di riprodurre il processo dell'Electrochemical Polishing, a seguito di una analisi in letteratura, misurando prima e dopo i parametri di interesse ed eseguendo analisi sulla topografia e sulla morfologia delle superfici lavorate, con lo scopo di individuare le condizioni ottimali per le quali questa procedura ha degli effetti positivi sul materiale testato. Inoltre, questa ricerca ha anche l'intento di aprire nuove strade per lo studio e l'approfondimento di questa tecnica innovativa.

Capitolo 1

Manifattura Additiva

In questo capitolo introduttivo, che apre l'esposizione di questa tesi, saranno introdotti ed approfonditi l'ambito nel quale questa ricerca si inserisce, ovvero la produzione industriale per Additive Manufacturing e quale tipo innovativo di procedura di finitura superficiale si vuole studiare, ossia l'electrochemical polishing, per analizzarne gli effetti sui elementi fabbricati tramite la metodologia additiva.

1.1 Additive Manufacturing

In questo capitolo si intende illustrare in maniera generale, seppur esaustiva, il principio di funzionamento e le principali caratteristiche di tutte quelle diverse tecnologie che rientrano all'interno del termine Additive Manufacturing. Innanzitutto, cos'è la Additive Manufacturing? La Additive Manufacturing, che può essere tradotto in italiano come Manifattura Additiva, è quel termine che fa riferimento a tutti questi processi che, a differenza delle più canoniche forme produttive, le quali si basano sul principio di rimozione di truciolo (come ad esempio la tornitura, la foratura e via dicendo), mirano alla creazione di un oggetto tridimensionale addizionando strato dopo strato il materiale di cui è composto [Da "International Committee F42 for Additive Manufacturing Technologies, ASTM – American Society for Testing and Materials"]. Semplificando la precedente definizione, si parla di AM (abbreviazione per Additive Manufacturing) ogni qual volta il processo produttivo prevede di "stampare" il componente in esame. In effetti, vi sono diverse nominazioni per quanto riguarda l'AM, che tuttavia condividono tutte lo stesso principio: fabbricazione solida a forma libera, manifattura stratificata, "rapid prototyping", industrial 3D printing, e molte altre. Tutte queste ricadono all'interno della AM. Nel

seguito di questo capitolo, si scenderà più in dettaglio rispetto alle varie tecnologie che rendono possibile questo particolare processo produttivo.

1.1.1 La Catena di Processo

Come menzionato precedentemente, esistono diverse tecnologie manifatturiere che rientrano all'interno della famiglia della AM, ma tutte sono caratterizzate da una stessa catena di processo, che ne individua il percorso produttivo, la quale è identificata attraverso i seguenti passaggi:

- **CAD**
Il generico processo AM inizia con un progetto CAD 3D, in cui si crea il design del componente.
- **Conversione al formato STL**
Successivamente, si converte il CAD in formato STL, termine che prende il nome da STereoLitography, ossia la stereolitografia del componente. In poche parole, si tratta di un file che immagazzina in memoria esclusivamente la geometria del progetto, tramite una serie di superfici triangolari. Il numero di queste superfici è identificabile a partire dal CAD, e l'obiettivo è quello di fissarne un quantitativo minimo tale per cui non siano presenti evidenti geometrie triangolari sulla superficie del componente una volta prodotto.
- **Trasferimento file alla macchina**
Successivamente alla conversione al formato STL, il file viene trasferito alla macchina AM. Il software delle macchine AM ha, solitamente, la possibilità di manipolare il file STL, in modo tale da poterne modificare la vista, l'orientazione e la posizione di quest'ultimo sul piano di lavoro, permettendo di costruire più di un componente con la stessa lavorazione, che siano gli stessi componenti oppure anche componenti diversi tra loro.
- **setup della macchina**
In questa fase, si comunica al macchinario quali valori di set-up utilizzare per il processo, tra questi si menzionano il percorso di stampa (ad esempio, il percorso del laser), la velocità di stampa, lo spessore tra i diversi strati, la potenza del fascio, e via dicendo. Ogni macchina poi avrà le sue specifiche, considerando anche che alcune sono specificatamente designate per lavorare con specifici materiali, e che quindi adottano strategie specifiche, oppure altre sono prive della possibilità di variare alcuni parametri di assemblaggio.

- **Costruzione**
Una volta impostati i parametri alla macchina, inizia la lavorazione vera e propria, che è una fase interamente controllata dal computer e dal software del macchinario, che procede quindi in maniera totalmente automatica, avanzando layer dopo layer alla produzione del componente.
- **Rimozione e pulitura**
Terminata la costruzione del pezzo, esso viene rimosso dalla macchina, ossia dalla piattaforma di lavorazione, e si esegue una pulitura del pezzo (e talvolta anche del macchinario) tramite processi meccanici o chimici, al fine di rimuovere materiale di costruzione residuo in eccesso non lavorato dalla macchina. A questo punto, raramente un componente è pronto all'utilizzo, e necessita di ulteriori lavorazioni.
- **Post Processing**
Le lavorazioni menzionate sopra sono necessarie alla finitura del pezzo, e possono consistere ad esempio in operazioni per la rifinitura superficiale (machining/abrasive finishing) o l'applicazione di un coating.
- **Applicazione**
A seguire del *post processing*, il componente è pronto all'utilizzo.

1.1.2 Caratteristiche della *Additive Manufacturing*

La Additive Manufacturing, al di là del principio di funzionamento che la distingue dai processi produttivi più tradizionali, si differenzia da questi ultimi in particolare per le seguenti caratteristiche, che la rendono inoltre un'ottima strategia produttiva, a seconda dei casi:

- **Produzione "netshape" 3D**
Il processo AM consente la produzione di componenti che sono in pratica già pronti all'utilizzo, senza lavorazioni particolari tipiche dei processi tradizionali che sono volte alla realizzazione di quelle geometrie tridimensionali che spesso richiedono passaggi aggiuntivi rispetto alla AM. Questo si traduce in una catena di processo ridotta, che comporta quindi un abbattimento di costi ed eventualmente di utensili/macchinari.
- **"Complexity for Free"**
Legandosi al punto precedente, la "complexity for free" è quel detto

che spiega che, tramite la AM, si possono produrre componenti di geometrie anche molto complesse (e.g. strutture reticolari) che altrimenti non sarebbero a prescindere possibili con altri metodi di produzione.

- **Riduzione degli scarti**
è strutturato il processo stesso, si ha una quasi nullificazione degli scarti. Ad esempio, se un macchinario funziona tramite fusione di una polvere metallica, che costituisce il materiale di costruzione (in seguito, vi saranno ulteriori dettagli sul funzionamento di varie tecnologie AM), allora si avrà che la polvere in eccesso non utilizzata per la realizzazione diretta del componente potrà essere “riciclata” e sfruttata per la realizzazione futura di altri componenti, senza che debba essere lavorata in nessun modo, ma sarà già pronta all’uso.
- **Tempo ridotto al mercato**
I tempi di produzione sono tipicamente inferiori rispetto ad altre tecniche produttive, rendendo possibile un accesso più veloce al mercato e al cliente.
- **Alta personalizzazione**
Sempre derivando dalla natura della AM e della sua particolare caratteristica di poter produrre componenti dalla geometria anche estremamente complessa, è possibile produrre componenti specifici e personalizzabili, a seconda della richiesta del cliente, potendo soddisfare virtualmente una qualsiasi esigenza.

1.1.3 I Limiti della Manifattura Additiva

Fin qui, sono stati esposti i principali valori aggiunti delle tecnologie AM. Tuttavia, nessuna tecnologia è perfetta, e anche queste ultime presentano delle limitazioni più o meno importanti. Si possono riassumere in linea generale nei seguenti punti:

- **Dimensioni del componente**
Per quanto complicate possano essere le parti costruite tramite AM, queste hanno dei limiti nei confronti delle dimensioni che possono avere. Infatti, queste sono limitate dalle dimensioni raggiungibili della camera di produzione della tecnologia utilizzata.
- **Produzione di massa**
Le tecnologie AM non sono adatte, attualmente, alla produzione di

massa. Generalmente, sono indicate per lotti con singolo componente o per piccole serie di produzione. In ogni caso, già oggi si è in grado di produrre 25000 parti/anno per componenti di ridotte dimensioni.

- **Scelta dei materiali**

Non tutti i materiali possono essere lavorati tramite AM. Quelli non saldabili sono esclusi a priori, mentre quelli che sono difficili da saldare richiedono approcci specifici. Per fare alcuni esempi, l'alluminio è uno di quelli difficili da stampare, a causa del fatto che è altamente riflettente, o anche il magnesio, poiché infiammabile. Pertanto, si ha una scelta limitata dei materiali lavorabili.

- **Proprietà materiali del prodotto**

Le proprietà meccaniche ottenute sono fortemente dipendenti dal processo costruttivo eseguito. Innanzitutto, le componenti prodotte per AM sono caratterizzate dall'anisotropia, ossia le proprietà meccaniche della microstruttura, che è determinata dalla direzione di stampa data alla macchina, variano a seconda della direzione considerata. Inoltre, nonostante sia fattibile raggiungere una densità del 99,9%, all'interno del componente possono rimanere delle porosità o dei residui di materiale non lavorato. Infine, le proprietà meccaniche ottenibili possono essere superiori a quelle di componenti colate, ma generalmente inferiori ai corrispettivi componenti forgiate.

Si può dedurre quindi che, seppur le tecnologie AM abbiamo dei grandi punti di forza, nella loro applicazione vanno tenuti in considerazione questi aspetti, e dirigere la produzione a seconda delle specifiche esigenze del mercato/cliente. Inoltre, bisogna considerare anche un ulteriore aspetto critico estremamente importante: la AM è una tecnologia nuova, e di conseguenza scarseggiano le normative per determinare la qualità del prodotto finito.

1.1.4 La Direct Metal Laser Sintering

A seconda della tecnologia di Additive Manufacturing utilizzata, il prodotto finito avrà delle caratteristiche differenti. In questa sezione si vuole illustrare la tecnologia di cui si vogliono studiare gli effetti dell'electrochemical polishing sul componente generico da essa ricavato, e da cui derivano i campioni analizzati nel corso di questo progetto di tesi. Si sta parlando della *Direct Metal Laser Sintering*, o DMLS, che è conosciuta anche con altri nomi, come *Power Bed Fusion* (PBF) o *Selective Laser Melting* (SLM).

La DMLS è una tecnologia che sfrutta un fascio laser per fondere polveri metalliche, sinterizzandole lungo le sezioni del componente. Il principio di funzionamento è molto semplice: le diverse sezioni del componente sono create l'una sopra l'altra, in un ciclo iterativo in cui la polvere metallica viene stesa uno strato sopra l'altro. La figura di seguito (1.1) illustra quanto spiegato.

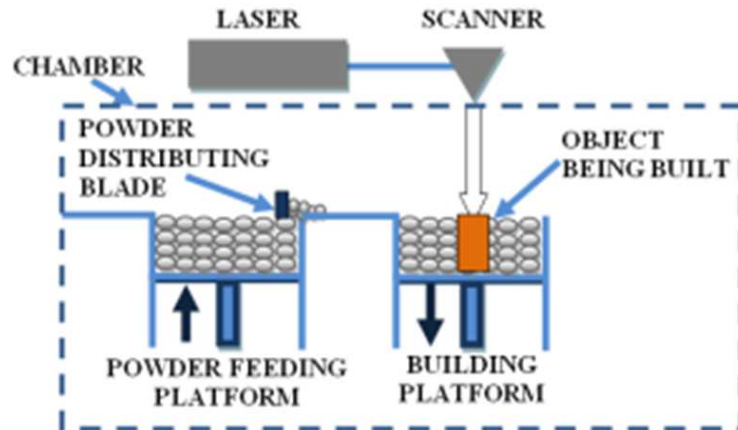


Figura 1.1: Schema illustrativo del funzionamento della DMLS, immagine da [10]

In poche parole, vi è un contenitore (quello a sinistra nella Figura 1.1) che stiva la polvere metallica che verrà utilizzata nel processo, e tramite una piattaforma che può muoversi lungo la direzione z (verticale), spinge la polvere sul piano di lavoro. Essa viene poi stesa sul piano di lavoro, in maniera uniforme, grazie ad una piastra o ad un cilindro, chiamato cilindro di costruzione, creando un sottile strato al di sopra di quella che è la piattaforma di costruzione, anch'essa capace di spostarsi lungo la direzione z. A questo punto, il laser, proiettato sul piano di lavoro tramite uno scanner, procede a fondere la polvere. Una volta terminata la passata su quella specifica sezione di componente, la *building platform* si abbassa, permettendo ad un nuovo strato di farsi spazio sulla nuova sezione da creare, procedendo a costruire "verso l'alto" il pezzo. Si intuisce che non tutta la polvere sul piano di lavoro viene utilizzata per realizzare il componente. Tuttavia, non è materiale sprecato: infatti, la polvere non fusa che rimane sulla piattaforma di costruzione assolve a due compiti molto importanti, ossia fornisce supporto fisico al materiale durante la lavorazione e aiuta a dissipare il calore in eccesso (fattore critico in questo tipo di costruzioni, come verrà spiegato in seguito). Inoltre, può essere riutilizzata per lavorazioni future. La polvere in eccesso viene chiamata

Powder Bed, ovvero letteralmente letto di polveri; per questo motivo, ci si riferisce a questo tipo di tecnologia anche con il nome di *Powder Bed Fusion*. Tutto il procedimento avviene in atmosfera inerte. I principali parametri caratteristici di questa tecnologia, che ne determinano il funzionamento e la qualità del prodotto, sono i seguenti:

- **Potenza del laser P [W]:** è la potenza del fascio laser incidente
- **Velocità di scansione S [mm/s]:** è la velocità di scansione del laser sulla superficie
- **Hatch Spacing h [mm]:** è la distanza tra due fuochi successivi del laser
- **Spessore dello strato t [mm]:** è la profondità dei *layer* che il laser fonde

È fondamentale che questi parametri vadano ottimizzati a seconda del materiale lavorato, poiché da questi dipendono le caratteristiche meccaniche del componente, la sua microstruttura, la sua densità e pertanto la qualità globale dell'oggetto. Per determinare la giusta correlazione tra questi ultimi, ci si avvale dell'osservazione diretta dei difetti presenti sul componente, e si sfrutta la conoscenza riportata all'interno delle cosiddette Mappature di Processo, specifiche per ogni materiale. Le Mappature di Processo vengono create a partire dall'osservazione sperimentale, per l'appunto dall'analisi dei difetti riscontrabili nei componenti costruiti, tenendo in considerazione le caratteristiche del processo adottate. In questo modo, dopo una certa raccolta di informazioni, si possono costruire grafici come il seguente (fig. 1.2):

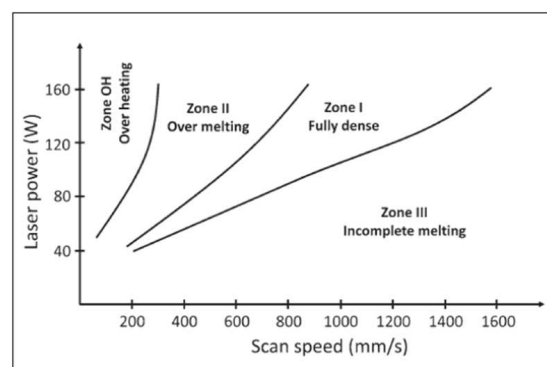


Figura 1.2: Esempio di Mappatura di Processo per campioni di Ti6Al4V, dal Corso di Tecnologie per la Lavorazione di Materiali Aerospaziali

Ovvero, per una data coppia di parametri, si possono individuare delle zone in cui il componente presenta delle particolari caratteristiche o difetti, a seconda delle condizioni di processo. Nella Figura 1.2 qui sopra, ad esempio, si possono distinguere quattro zone principali, entro le quali il pezzo costruito sarà caratterizzato da specifiche caratteristiche superficiali:

- **Zona I:** "*Fully Dense zone*", è l'insieme di parametri che rendono il componente privo di porosità.
- **Zona II:** "*Over Melting Zone*", il componente in questa zona contiene un certo numero di porosità, a causa del calore eccessivo subito dal processo, che ha causato la creazione non desiderata di gas all'interno dello stesso, che scappano verso la superficie.
- **Zona III:** "*Incomplete Melting Zone*", come per la Zona II, ma in questo caso si ha poca energia rilasciata al pezzo, che ha come conseguenza la parziale o incompleta fusione delle polveri.
- **Zona IV:** "*Over Heating Zone*", zona che si riscontra per basse velocità di scansione e alta potenza del fascio laser, l'energia rilasciata è troppo eccessiva, creando un estremo degassing e causando cricche a caldo sul componente.

Si può definire, a partire dai parametri precedenti, la densità di energia E [J/mm^3], che rappresenta l'energia media rilasciata dal laser sul volume di un singolo *layer* lavorato:

$$E = \frac{P}{S * h * t} \quad (1.1)$$

E si può indicare anche come *fluenza*, e restituisce una visione generale di come sono collegati tra loro i diversi parametri, e a facilitare la comprensione delle Mappature. Tuttavia, non sono solamente i quattro parametri espressi in precedenza (P , S , h , t) a determinare la buona resa del processo della DMLS, ma vi sono altri fattori molto importanti, spesso ad essi collegati. In primis, vi è la *Strategia di Scansione*. Ovvero, è la logica con cui avviene la scansione sul *layer* che viene lavorato. In pratica, è il percorso che si vuole far seguire al fascio laser sul *layer*, e comprende anche la possibilità di variare la direzione o l'orientamento di tale percorso strato dopo strato. È molto importante, poiché quest'ultima influisce moltissimo sulla storia termica durante la stratificazione del materiale. Di conseguenza, impatta anche su tutti quei fattori che implicitamente dipendono dalla

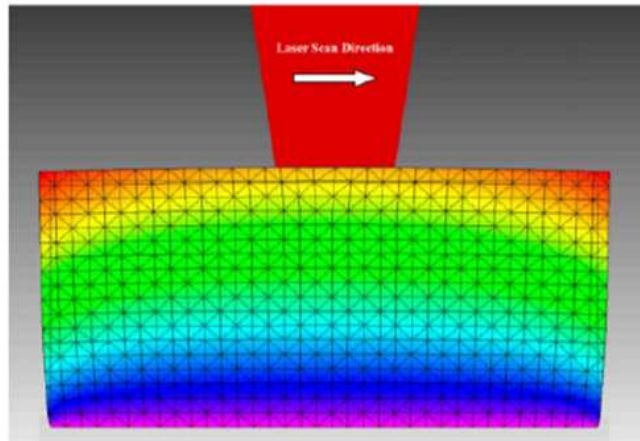


Figura 1.3: Esempio di analisi FEA per la deformazione. Si evidenzia la diffusione dello stress tra i diversi layer di materiale: in basso, in condizioni termiche di raffreddamento, si evolvono stress di compressione, mentre salendo verso l'alto e avvicinandosi al laser (che produce e diffonde calore) si hanno stati di trazione sempre più importanti

temperatura, come la densità, la microstruttura, le eventuali deformazioni del componente.

Particolarmente interessati dai cicli termici sono gli stress residui. Questi dipendono fortemente dai vari stati di raffreddamento e fusione cui sono soggetti gli strati di materiale durante la lavorazione. Infatti, ogni strato affronterà ripetuti stati di solidificazione e fusione, tramite uno scambio termico che non sarà consistente. Questa condizione causa differenze sostanziali tra stati di compressione e trazione, che interessa il componente lungo la sua altezza, come rappresentato nella Figura 1.3. Tuttavia, parte di queste tensioni di trazione presenti negli strati più superficiali di materiale è smorzata dalla presenza degli strati sottostanti alla pozza di fusione (la porzione fusa direttamente sottostante al laser), i quali raffreddandosi e solidificandosi aiutano a limitare questo inconveniente inevitabile. Se non si presta attenzione, gli stress superficiali residui possono portare alla formazione di cricche, e pertanto vanno valutati dei rimedi. Il principale tra questi, è la ricerca della strategia di scanning più appropriata, ossia quella che è in grado di appianare il gradiente degli stress residui. La letteratura scientifica evidenzia come le strategie di scansione più appropriate siano quelle che permettono di ottenere un campo termico uniforme lungo il pezzo. Tra le diverse opzioni esplorate e possibili, quelle che prevedono una variazione strato dopo strato di percorso di scansione

(roteando sul piano il percorso) sono le più efficaci in tal senso. Valori totalmente sperimentali di rotazione di 45° e 67° del percorso sono quelle più adottate, poiché generano il minor quantitativo di stress residui. Nella Figura 1.4, si vogliono rappresentare diverse possibilità per il percorso del laser nelle strategie di scansione, mentre nella Figura 1.5 si intende visualizzare la rotazione del percorso su strati successivi.

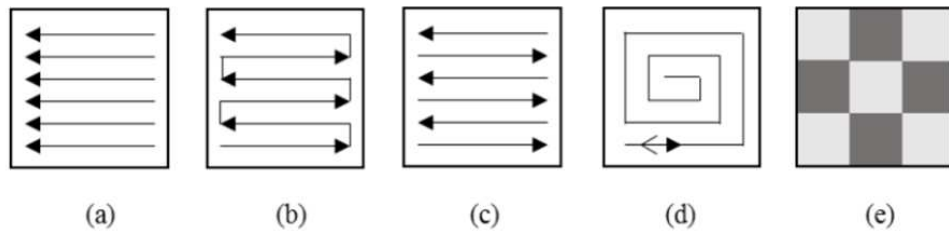


Figura 1.4: Rappresentazione di strategie di scansione alternative: (a) unidirezionale, (b) bidirezionale a percorso continui, (c) bidirezionale, (d) a spirale, (e) a scacchiera.

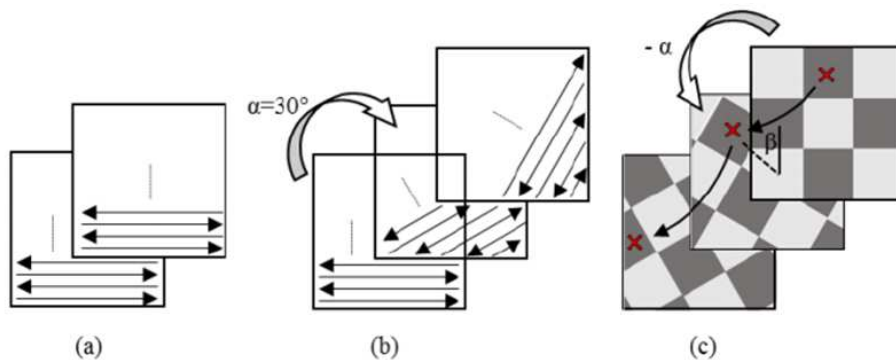


Figura 1.5: (a) nessuna rotazione, ripetitivo, (b) rotazione della direzione, (c) rotazione della direzione e spostamento del punto di inizio del laser

Non solo gli stress residui sono influenzati dalla temperatura (e quindi intrinsecamente dalla strategia di scanning e da tutti gli altri parametri di processo), ma anche la microstruttura ne è particolarmente coinvolta. Si può vedere la DMLS come un processo di solidificazione molto rapido, il quale può portare alla formazione di martensite: è una situazione che si vuole evitare. Tipicamente, il processo di solidificazione segue l'andamento del gradiente termico, e nel caso della DMLS ha un andamento che si allinea con la direzione di costruzione, tipicamente con le zone più

calde che si estendono verso la superficie del materiale. Ciò comporta che nel processo di raffreddamento, se non ottimizzato, si possano formare delle strutture colonnari martensitiche, che rendono il componente più fragile lungo il loro asse, alternate a zone equiassiali. Questo fatto impatta tutte i materiali lavorati tramite DMLS, che pertanto mostrano tutti una significativa anisotropia, nello specifico nelle proprietà di trazione (proprio a causa dell'alternarsi delle strutture martensitiche a quelle equiassiali). L'anisotropia inoltre inficia anche le macro-proprietà meccaniche. In tal senso, si cercano delle soluzioni per ottenere dei componenti che abbiano la loro microstruttura il più equiassiale possibile. Se da un lato quindi la strategia di scansione aiuta nel mitigare i gradienti termici, dall'altro anche l'orientazione di costruzione migliora la distribuzione delle strutture colonnari. Nella fattispecie, a titolo esemplificativo, i componenti prodotti lungo la loro direzione longitudinale sono meno resistenti di quelli costruiti nella loro direzione orizzontale. In ogni caso, un trattamento termico post-produzione è sempre necessario. Infine, si vogliono illustrare le caratteristiche di finitura superficiale dei componenti prodotti tramite DMLS. In comune con tutte le tecnologie AM, i pezzi prodotti tramite questa tecnica sono caratterizzati da una povera finitura superficiale. L'insieme di tutti i fattori visti in precedenza, e la natura del processo stesso, portano ineluttabilmente a delle finiture superficiali che sono almeno di un ordine di grandezza inferiori rispetto a quelle ottenibili con i processi produttivi tradizionali. La potenza del fascio laser, la velocità e la strategia di scansione, la natura delle polveri metalliche, la presenza o meno di supporti (necessari a sostenere il pezzo se questo ha delle geometrie particolari o viene costruito in direzioni non convenzionali) e in particolare i gradienti termici tra i diversi *layer* o tra il componente e il letto di polveri incidono tutte sulla qualità della superficie, in quanto si possono ottenere strati caratterizzati da una fusione non omogenea delle polveri o addirittura incomplete, lasciando residui granulari parzialmente fusi, ma anche una forte irregolarità della superficie (se paragonate a prodotti di altre tecnologie). Si comprende quindi che questi componenti richiedono delle operazioni di finitura per migliorare la qualità della superficie, soprattutto se la loro applicazione ricade in ambiti quali quello aerospaziale o biomedico, per i quali si hanno richieste di qualità del prodotto particolarmente spinte. L'intento appunto di questa tesi è quello di esplorare una delle tecniche innovative e potenzialmente una delle più efficaci (soprattutto per componenti geometricamente complessi, come si vedrà in seguito) per la rifinitura superficiale dei componenti AM, ossia l'*electrochemical polishing*.

1.2 L'Electrochemical Polishing

In questa sezione, si vogliono illustrare il principio fisico/chimico e il funzionamento teorico dell'*electrochemical polishing* (EP), ossia il processo di lucidatura elettrochimica. La premessa è che non si vuole esporre una letteratura estensiva e oltremodo dettagliata di questo processo e delle sue dinamiche, ma piuttosto si vuole dare al lettore una più chiara comprensione di come ciò ha influenzato la ricerca corso di questa tesi, evidenziandone le peculiarità e le complessità che questo processo porta con sé, al fine non di determinare in sé la natura del processo, ma di valutare le condizioni ottimali per la sua applicabilità per ottenere dei risultati soddisfacenti in termini di finitura superficiale.

1.2.1 Il principio chimico della EP

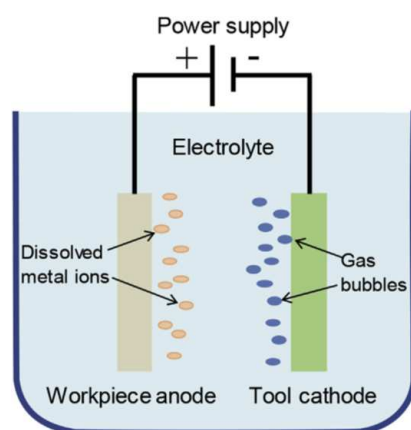


Figura 1.6: Rappresentazione schematica di una cella elettrolitica, durante il processo elementare della dissoluzione anodica. Da [6]

La EP è un processo di elettrolisi che si basa sui principi di Faraday. Pertanto, l'EP è un processo non spontaneo, attivo (quindi richiede energia elettrica da una sorgente esterna) e che avviene all'interno di una cella elettrolitica, in cui si forza una tensione tra due elettrodi. In pratica, il pezzo da lavorare viene collegato al capo positivo della sorgente, e costituisce l'anodo (ossia, l'elettrodo che si ossida), mentre il catodo, costituito dall'utensile, viene collegato al polo negativo, ed entrambi sono immersi in una soluzione elettrolitica. Quando viene imposto una tensione elettrica dalla sorgente esterna, si assiste ad una corrente elettrolitica, attraverso l'elettrolita e tra i catodi. Pertanto, all'interno della cella elettrolitica

avvengono reazioni di ossidoriduzione, in cui le particelle del pezzo da lavorare, perdendo elettroni, si ossidano, si accumulano sulla superficie e infine si disciolgono in soluzione, entrando in contatto con gli anioni che migrano verso l'anodo. Al contrario, al catodo si assiste alla semireazione di riduzione, e, a causa di questo processo, solitamente, si ha generazione di idrogeno (dipende poi dal tipo di soluzione utilizzata). Lo schema di quanto espresso finora è rappresentato nella Figura 1.6:

Scendendo più nel dettaglio riguardo al meccanismo con cui avviene l'asportazione di materiale dal pezzo, si osserva che la natura di questo è abbastanza complicata e tuttora non si hanno delle teorie complete su come avvenga. In ogni caso, si basa sulle leggi di Faraday sull'elettrolisi:

1. **Prima legge di Faraday:** Il quantitativo di materiale che si dissolve o si deposita in una reazione di elettrolisi è direttamente proporzionale alla corrente che circola nella cella elettrolitica.
2. **Seconda legge di Faraday:** Il quantitativo di materiale che si deposita o si dissolve in presenza della stessa quantità di corrente ma in diverse celle elettrolitiche è proporzionale ai rispettivi equivalenti elettrochimici.

Basandosi su queste leggi, è possibile esprimere il volume di materiale rimosso teorico, controllando la corrente nell'elettrolita e il tempo di processo, secondo la seguente formula [6]:

$$V = \frac{M * I * t}{n * F * \rho} [mm^2] \quad (1.2)$$

in cui:

- M: peso atomico
- I [A]: corrente all'interno della cella elettrolitica
- t [s]: tempo di processo
- n: valenza atomica
- F [C * mol⁻¹]: costante di Faraday
- $\rho \frac{g}{mm^3}$: densità del materiale
- $\frac{n * F}{M}$ [C]: corrente necessaria a rimuovere 1 g di materiale

- $\frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot F}$ [g]: materiale rimosso dalla corrente I per un tempo t

Seppur a livello teorico il volume di materiale rimosso è facilmente ricavabile, non è altrettanto facile eseguire il processo in maniera controllata, in funzione dell'obiettivo di finitura superficiale che si vuole raggiungere. Infatti, l'EP stesso è un processo che dipende da molti parametri, e la variazione di questi ultimi può determinare il funzionamento di questo.

La curva Voltaggio-Densità di corrente

Come detto in precedenza, la quantità di materiale rimosso è direttamente proporzionale alla corrente che circola nel processo di elettrolisi. Tuttavia, in genere, si usa considerare la *densità di corrente*, piuttosto che la misura diretta della stessa, per unità di area (m^2 o cm^2). Si può quindi ricondurre la quantità di materiale rimosso a quest'ultima. Si è ormai capito che, se si vuole rimuovere una certa quantità di materiale, è necessario indurre un certo livello di densità di corrente. Essa dipende da svariati fattori, quali la temperatura, il tipo di elettrolita, ecc. (in seguito verranno illustrati più nel dettaglio). Ma in particolare, a prescindere da tutto, se si vuole ottenere il processo di dissoluzione anodica è necessario imporre una certa differenza di potenziale tra gli elettrodi. Di conseguenza, tipicamente si fa utilizzo di una curva per analizzare il processo EP, ovvero la curva *Voltaggio-Densità di Corrente* (Figura 1.7).

Questa curva, inizialmente utilizzata da Jacquet [8], serve appunto a individuare le caratteristiche del processo. È da chiarire fin dal principio che tale curva non è unica, ma dipende dai materiali utilizzati, nonché dalle condizioni sotto cui la lavorazione avviene. Rappresenta l'evoluzione della densità di corrente in funzione della differenza di potenziale applicata, e la suddivide in zone per ognuna delle quali il processo di dissoluzione anodica ha degli effetti differenti sulla superficie dell'anodo (da notare che, a prescindere dalla zona, si ha sempre una certa rimozione di materiale, come descritto dalle leggi di Faraday):

- **Etching**: nella zona di *etching*, si raggiungono correnti elevate anche a bassi voltaggi, e prevalentemente a causa della natura iniziale della superficie metallica, si generano alcune cavità (*pitting*).
- **Passivating**: in questa regione, si vede la curva decrescere, nonostante l'aumento del valore della d.d.p., poiché si genera uno strato passivato (ossia, in breve, uno strato passivo di ossido) sulla superficie del materiale, che limita il passaggio di corrente.

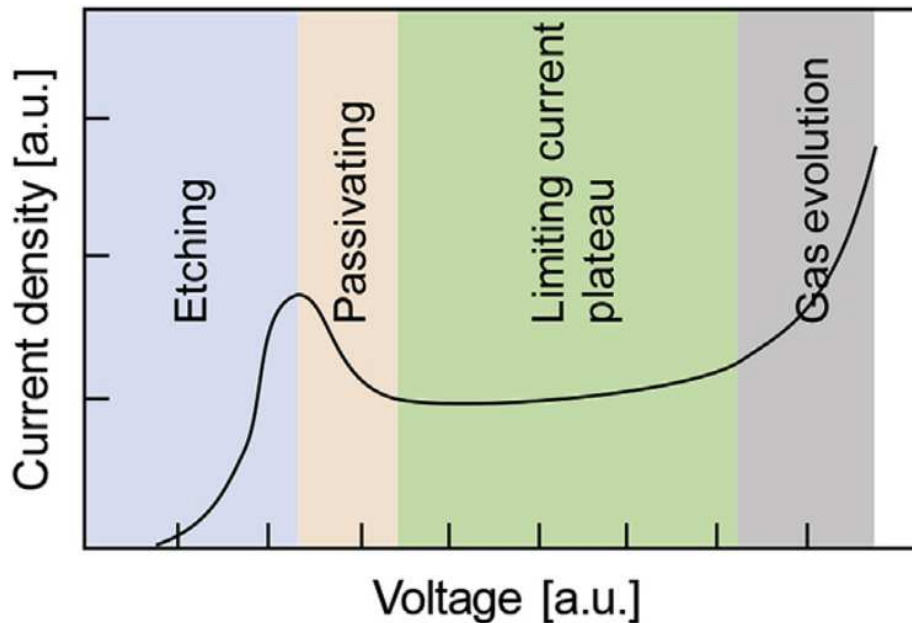


Figura 1.7: Grafico che raffigura un generico andamento della densità di corrente rispetto al voltaggio applicato in un processo di Electropolishing. Immagine da [6]

- **Limiting Current Plateau:** qui, si osserva che il valore della corrente al crescere del voltaggio rimane fondamentalmente costante. Ciò accade perché lo strato passivato si è completamente instaurato e, come una sorta di filtro, limita il passaggio di cariche attraverso di esso.
- **Gas Evolution:** l'ultima regione, raggiunta alle tensioni più elevate, si ha la rottura dello strato passivato, le cariche sono libere di scorrere attraverso l'elettrolita e la dissoluzione anodica è accompagnata dall'evoluzione di gas (ossigeno). A causa delle particelle di gas intrappolate sulla superficie, si ha nuovamente la formazione di cavità, in maniera molto più spontanea.

In genere, l'EP avviene con successo prevalentemente nella zona del plateau della corrente limite, in cui a voltaggi moderatamente alti si ha la formazione dello strato passivato e la superficie anodica soggetta all'elettropulitura tende a levigarsi e, eventualmente, a lucidarsi [6]. Il meccanismo chimico per il quale questo è possibile è attualmente spiegato tramite la teoria dello *strato viscoso*.

La Teoria Dello Strato Viscoso

Questa teoria, che non verrà approfondita in questa sede, è stata formulata sempre da Jacquet, e seppur di per sé semplificativa, propone un'idea di ciò che accade durante il processo. È stato espresso nel precedente paragrafo che, sotto certi livelli di differenza di potenziale, si ha la creazione di uno strato passivato. Quest'ultimo è, in breve, uno strato di ossido metallico, molto stabile, che isola la matrice metallica dall'ambiente circostante, prevenendo eventuali corrosioni e ossidazioni cui il metallo stesso può essere soggetto [12]. Questo strato passivato ("viscoso") si estende lungo tutta la superficie dell'anodo soggetta all'elettrolisi, e ne limita i passaggi di corrente, rendendo il percorso per i cationi metallici verso l'elettrolita più difficoltoso. Pertanto, la corrente viene limitata (come visto in precedenza) proprio per questo motivo. Tuttavia, lo spessore di questo strato non è costante lungo tutta la superficie sulla quale si pone. Infatti, se si considera la superficie ruvida del materiale, vi saranno zone in cui lo strato sarà più spesso (ovvero le zone in cui si hanno delle cosiddette "vallate"), mentre in altre zone sarà più sottile (ossia, dove vi sono i "picchi"). Di conseguenza, è facile intuire come lo scambio di cariche, e quindi la dissoluzione anodica, nella soluzione non sarà costante lungo l'estensione di tutta la superficie, ma sarà più pronunciata nella prossimità di quelle zone in cui lo strato viscoso è più sottile, poiché il potenziale locale sarà più intenso. Ecco perché, sotto certe condizioni ottimali, è possibile levigare la superficie del componente [6].

1.2.2 I parametri partecipanti al processo

Diversi sono i fattori che partecipano al processo EP, e che ne determinano la densità di corrente che si riesce ad instaurare nella cella elettrolitica, oltre che a incidere sulla qualità della lavorazione. Quelli elencati qui di seguito sono i principali:

- **Temperatura**

La temperatura dell'elettrolita influenza i meccanismi di trasporto di massa durante il processo. Infatti, in generale, le basse temperature riducono il trasporto degli ioni metallici in soluzione lontano dalla superficie dell'elettrodo, e ne riduce la solubilità, diminuendo la densità di corrente. Alte temperature, al contrario, favoriscono gli effetti del processo, poiché diminuisce la viscosità e migliora il rifornimento di elettrolita fresco all'anodo. Inoltre, si pensa che le alte temperature influenzino anche lo strato viscoso, riducendone le capacità

“filtranti” [6]. È da considerare che il range di temperature “troppo basse” e “troppo alte” varia dalla natura della cella elettrolitica (coppia di elettrodi, tipo di elettrolita, . . .).

- **Composizione dell'elettrolita**

La funzione principale dell'elettrolita è quella di favorire il trasporto di corrente, la diffusione della temperatura e dei prodotti di reazione. Generalmente, possono essere utilizzati diversi tipi di elettrolita, come miscele organiche, inorganiche o un mix di entrambe (e.g. può essere una miscela di un acido, acqua deionizzata e alcool, tra le altre). I rapporti di volume (e quindi di concentrazione) di una miscela elettrolitica sono cruciali nell'operazione di EP, e dipende dal tipo di materiale lavorato [6]. Ad esempio, elettroliti con una concentrazione troppo alta di acidi possono corrodere l'anodo prima ancora che inizi l'elettrolisi, o viceversa possono non essere abbastanza efficaci nella diffusione degli ioni metallici.

- **Tempo di processo**

Generalmente, la finitura superficiale del componente lavorato tende a migliorare con l'aumentare del tempo di esposizione all'elettrolisi. Tuttavia, maggiore è il tempo di esposizione, e più decresce l'effetto dell'elettropulitura, in quanto, se si considera la distribuzione di potenziale lungo la superficie del pezzo ancora intatto, questa all'inizio dell'operazione sarà al suo massimo. Pertanto, l'efficacia dell'EP sarà la migliore. Ma col procedere del tempo di processo, questa differenza si riduce, diminuendo di conseguenza l'effetto che l'elettrolisi ha sulla dissoluzione anodica [6].

- **Condizioni iniziali della superficie**

Le condizioni iniziali di superficie del pezzo hanno un'influenza molto importante sull'efficacia dell'EP. Solitamente, superfici con una scarsa finitura superficiale (valori di Sa e Ra bassi) sono quelle più soggette alla lavorazione, sempre per il fatto che la distribuzione della differenza di potenziale, e che quindi riportano i risultati migliori. Di contro, superfici caratterizzate già di partenza da una buona condizione superficiale, faranno più fatica a ricevere giovamento da questo processo [6].

- **Spaziatura tra gli elettrodi**

Il *gap* che si instaura tra gli elettrodi incide sul livello di densità di corrente che si instaura tra di questi. Tuttavia, anche in questo

caso, deve esistere una condizione di ottimo. Una distanza troppo breve può produrre densità troppo elevate in specifiche aree della superficie, che conducono pertanto ad una più pronunciata attività di pitting, ossia di formazione di cavità durante il processo [6].

- **Microstruttura del pezzo**

Uno dei fattori più importanti e forse meno controllabili in sede di lavorazione è proprio la microstruttura dell'anodo (ossia del pezzo da lavorare). La sua composizione e le eventuali preparazioni che questo può aver subito in precedenza incidono molto sulle prestazioni dell'EP. Non solo ma anche la modalità costruttiva influisce sull'effetto dell'EP. Nella fattispecie, componenti prodotte tramite AM sono quelle che possono risentire di risultati molto differenti tra loro. Infatti, se le condizioni superficiali di un prodotto di AM sono molto povere (come detto nella sezione precedente), favoriscono la dissoluzione anodica, è altresì vero che la presenza di porosità all'interno di questo causa un peggioramento della lavorazione. Questo perché, in presenza di tali zone, o se queste vengono esposte durante la lavorazione, l'elettrolita tende a concentrarsi, aumentando l'attività in queste e peggiorando le performance, corrodendo in maniera non omogenea la superficie. Non solo, la presenza di pori può sventuratamente portare a dell'*outgassing* di gas eventualmente intrappolati all'interno, che naturalmente rompono l'equilibrio del processo di dissoluzione.

L'elenco di cui sopra non è esaustivo nell'esplorare tutti i possibili fattori che partecipano al processo, ve ne sono anche altri. Tuttavia, per l'ambito di questa tesi, quelli descritti sono quelli che sono stati presi maggiormente in esame.

1.2.3 L'Electrochemical Polishing e lo Stato dell'Arte

L'Electrochemical Polishing è una tecnica sottrattiva promettente, che è in grado (da quanto visto fin qui) di lavorare componenti con un insieme di caratteristiche di processo molto interessanti, poiché di fatto non necessita di contatto tra componente e utensile, non induce stress residui, non è limitata dal fattore geometrico del componente da lavorare, non danneggia le superfici, può lavorare porzioni locali o globali, e tipicamente possiede dei parametri di processo che sono facilmente controllabili [12], seppur non facilmente ricavabili per ottimizzare il processo. L'unico requisito richiesto è che il pezzo da lavorare sia conduttivo, il che include una larga

serie di materiali e di leghe che possono essere lavorate tramite questo processo. Per quanto riguarda i prodotti derivati da AM, essi (come visto in precedenza nel corso di questa trattazione) sono caratterizzati da alcune problematiche molto rilevanti, in particolare per quanto riguarda la finitura superficiale. È stato infatti illustrato come le superfici ricavate da tali tecnologie produttive (DMLS nello specifico di questa tesi) sono caratterizzate da una scarsa finitura, e possono presentare difetti anche importanti, come la presenza di particolato non completamente fuso rimasto intrappolato nella matrice. Non solo, ma i componenti ricavati da AM possono anche possedere delle geometrie relativamente complesse, che rendono difficili lavorazioni successive o, anche, impossibili tramite tecniche più tradizionali. Ecco, quindi, come l'EP entra nel mondo delle lavorazioni di finitura superficiale di componenti prodotti per via additiva, per le caratteristiche che lo caratterizzano.

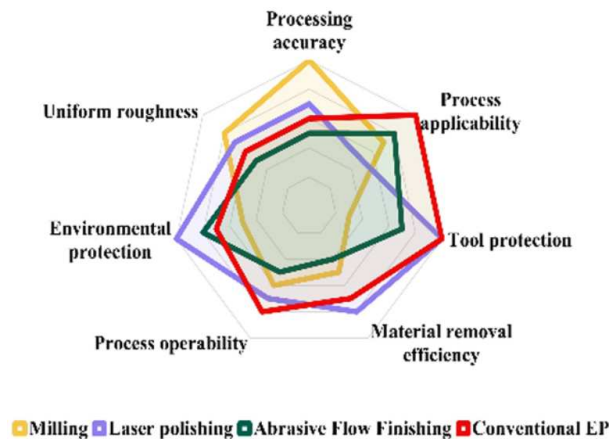


Figura 1.8: Grafico che mette in evidenza, allo stato attuale, le caratteristiche dell'electrochemical polishing in relazione alle altre tipologie di lavorazione attualmente in uso. Immagine da [12]

Il grafico di cui sopra, sviluppato da J. Mu et al. [12], mette in relazione l'EP con altre metodologie di lavorazione convenzionali. Se ne può dedurre come, dal punto di vista dell'applicabilità, sia in buona misura superiore alle altre, e si pone allo stesso livello del *laser polishing* per quanto riguarda la protezione dell'utensile, efficienza di rimozione di materiale e operabilità del processo. Per quanto riguarda tuttavia l'accuratezza del processo e la possibilità di ottenere una rugosità uniforme sul componente, attualmente sembra essere nella media. Questo soprattutto perché la letteratura scientifica del settore ha iniziato da poco a sviluppare ricerche che si

rivolgono al perfezionamento di questa procedura, e sono stati compiuti solamente i primi passi verso l'ottimizzazione di questa tecnologia, per quanto concerne la configurazione dei parametri rispetto alla moltitudine di materiali che è possibile lavorare con l'EP. Infatti, i risultati ottenuti dall'applicazione dell'EP come unico processo di finitura superficiale su un componente AM sono ancora lontani dai requisiti commerciali [12]. In ogni caso, è possibile passare in rassegna alcuni dei risultati più significativi ottenuti dalla ricerca del settore. Allo stato attuale, nelle lavorazioni del Ti6Al4V prodotto per DMLS, sono stati ottenuti dei risultati promettenti, rispetto alla finitura superficiale risultante dal processo di EP. Zhang et al. [18] è riuscito a ridurre l'indice di rugosità media lineare Ra da un valore iniziale pari a $6.33 \mu m$ ad un valore di $1.132 \mu m$, tramite una lavorazione di 15 min adottando una soluzione elettrolitica composta da acido perclorico, acido acetico glaciale e acqua distillata con un rapporto di volume di 1:10:1.2, mantenuto ad una temperatura di $30^\circ C$, con una distanza tra gli elettrodi pari a $5 cm$. Impose inoltre una densità di corrente pari a $300 \frac{mA}{cm^2}$.

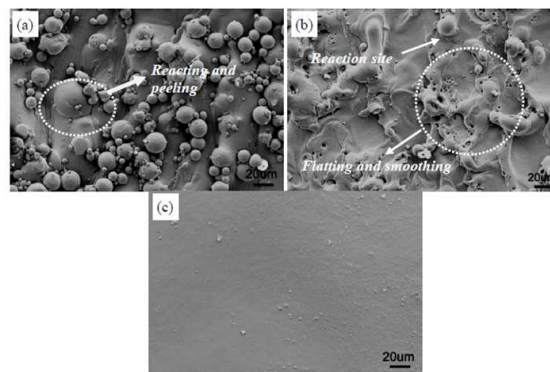


Figura 1.9: Morfologia di un componente in Ti6Al4V, lavorato per EP, prima del processo (a), dopo 5 minuti di processo (b) e dopo 15 minuti di processo (c).
Immagine da [18]

Nella figura 1.9, sono visibili gli stati della morfologia della superficie di un componente in Ti6Al4V lavorato da Zhang et al. Si osservano i diversi effetti del tempo di processo sul componente derivato da DMLS, e come la morfologia iniziale tipica di prodotti di questa natura influenzi gli effetti della dissoluzione anodica. Si evidenziano infatti, sempre in Figura 1.9, i siti di reazione, che combaciano principalmente con le aree in cui si concentrano le maggiori imperfezioni superficiali (Figura 1.9 (a) e (b)). Infine, in Figura 1.9 (c), si osserva come la superficie ottenuta dopo un tempo di processo di 15 minuti sia stata finita con relativo successo. In

Figura 1.10, invece, si vuole esporre un'immagine di indagine topografica, sempre proveniente dalla ricerca di Zhang [18].

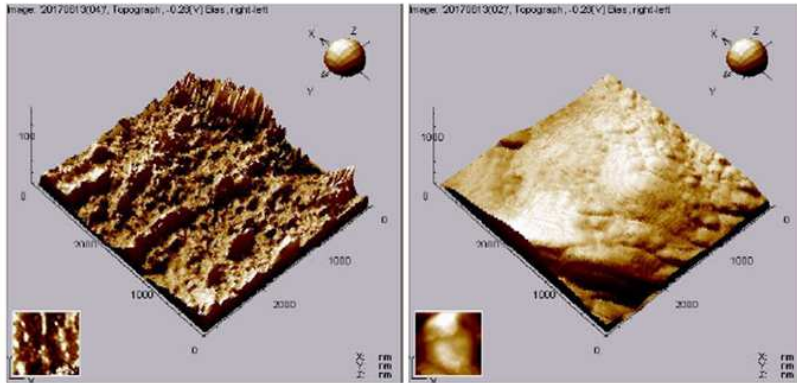


Figura 1.10: Immagine AFM (Atomic Force Microscope) per la rilevazione topografica di una superficie. Si osservano gli stati della superficie del Ti6Al4V dopo (a sinistra) 5 minuti di processo e (a destra) dopo 15 minuti di processo. Immagine da [18]

Nella figura precedente, è possibile appurare nuovamente come gli esperimenti condotti da Zhang et al. Siano stati efficaci da un punto di vista di levigazione superficiale. Invece, Urlea et al. [15] studiò il comportamento e l'efficacia dell'EP su diversi campioni, ognuno dei quali costruiti sotto diversi angoli di orientamento nella fase produttiva, i quali presentarono differenti valori di Ra e di Sa (rugosità media areale), da valori minimi di $3.93 \mu m$ (Ra, per un angolo di costruzione di 0°) e $3.95 \mu m$ (Sa, angolo di costruzione 0°) a valori massimi di $22.68 \mu m$ (Ra, angolo di costruzione 135°) e $37.14 \mu m$ (Sa, angolo di costruzione 135°). Dopo le lavorazioni, riuscì ad ottenere per ogni campione una rugosità Ra all'interno dell'intervallo $[1 - 3] \mu m$ e una Sa all'interno dell'intervallo $[2 - 4] \mu m$. Per le sue operazioni, ha adottato una temperatura di processo pari a $23^\circ C$, un elettrolita composto da acido perclorico ed acido acetico glaciale in un rapporto volumetrico 1:9, e impose una densità di corrente all'interno del range $[160 - 320] \frac{mA}{cm^2}$. Nel corso della ricerca, Urlea et al. [15] ha inoltre ricavato per punti una curva voltaggio applicato – densità di corrente (Figura 1.11) misurata sui campioni a disposizione, in cui ha evidenziato le densità di corrente applicate e i voltaggi richiesti per ottenerle rispetto ai parametri di processo utilizzati nella sua sperimentazione:

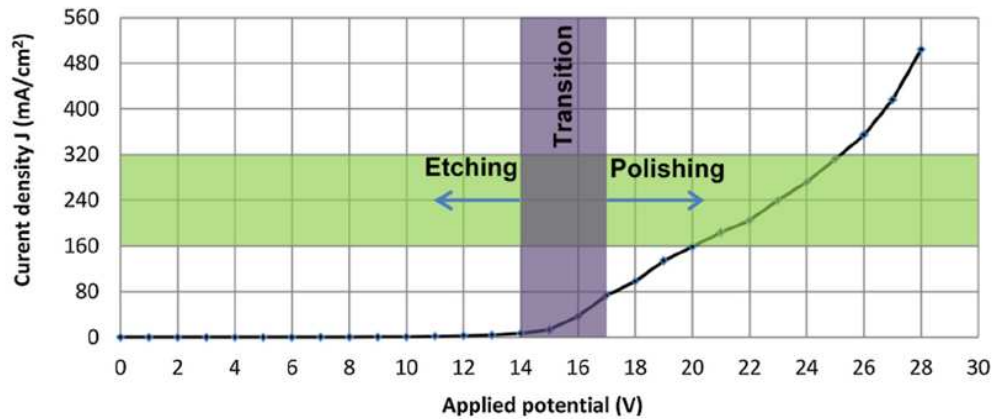


Figura 1.11: Curva voltaggio - densità di corrente ricavata per punti da Urlea et al. Viene quindi evidenziata in verde il range di densità di corrente testate nel corso di tale ricerca, con annessi i valori di potenziale necessari per ottenerle. Immagine da [15]

In seguito, si illustrano alcuni grafici che mostrano la riduzione del parametro Ra su tali campioni, in funzione dei diversi parametri di processo, quali il tempo e la densità di corrente indotta (Figure 1.12 e 1.13):

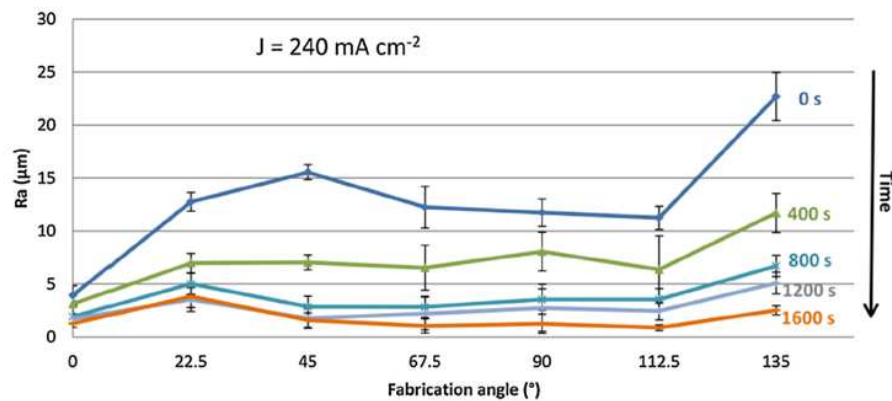


Figura 1.12: Grafico che mette in evidenza l'efficacia del processo di EP in funzione del tempo di esposizione, dell'angolo di fabbricazione e della densità di corrente applicata. Risulta evidente che l'efficacia del processo dipenda da molteplici fattori, alcuni dei quali derivanti direttamente dal processo produttivo, che determina la qualità iniziale delle superfici lavorate e di conseguenza il livello della lavorazione. Immagine da [15]

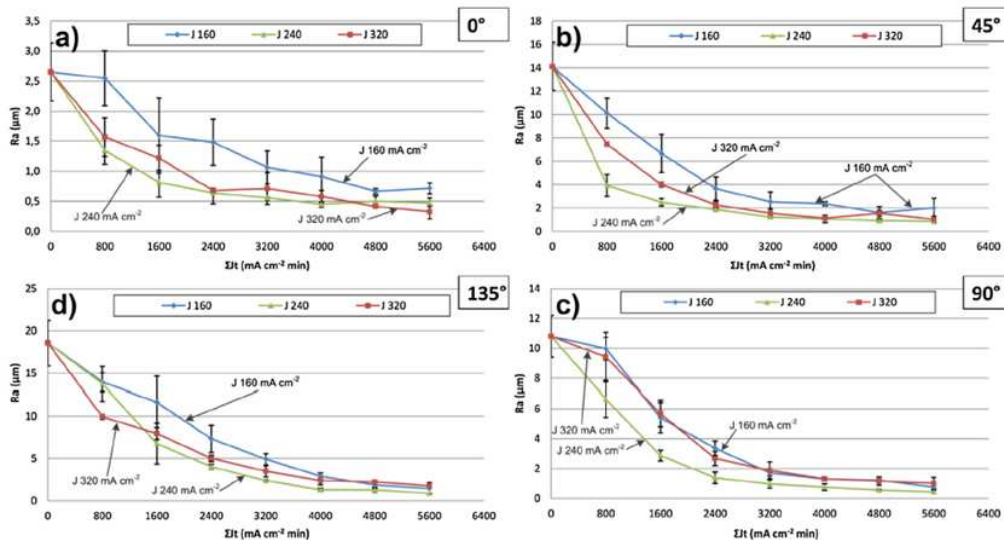


Figura 1.13: Quattro grafici illustrano gli effetti sulla riduzione di Ra di differenti densità di corrente indotte su quattro campioni costruiti ognuno con un angolo di orientazione differente: (a) 0° , (b) 45° , (c) 90° e (d) 135° , in funzione del tempo. Immagine da [15]

Per concludere, si vogliono esporre anche i risultati di una ricerca che ha esplorato gli effetti dell'EP su strutture complesse, ottenuti da Fayazfar et al [4]. Le strutture analizzate sono rappresentate nella Figura 1.14, e sono state ottenute per LBP (Laser Bed Powder Fusion) da polveri di Ti6Al4V.

Nella loro ricerca, sono stati svolti diversi esperimenti, differenziati tra loro sulla base del tempo di esposizione. Per ogni struttura, sono state svolte diverse lavorazioni selezionando intervalli di tempo che spaziavano tra i 60 s e i 700 s, con incrementi di 60 s. All'interno di ogni intervallo temporale, è stata suddivisa la lavorazione in tempi di 20 s di EP e 10 s a tensione nulla.

Infine, è stata imposta una tensione pari a 70 V per ogni set, utilizzando un elettrolita a base di alcol, e mantenendo la temperatura ambiente. Nelle Figure 1.15 e 1.16 sono mostrati i risultati in termini di evoluzione della Sa (μm) e della morfologia superficiale.

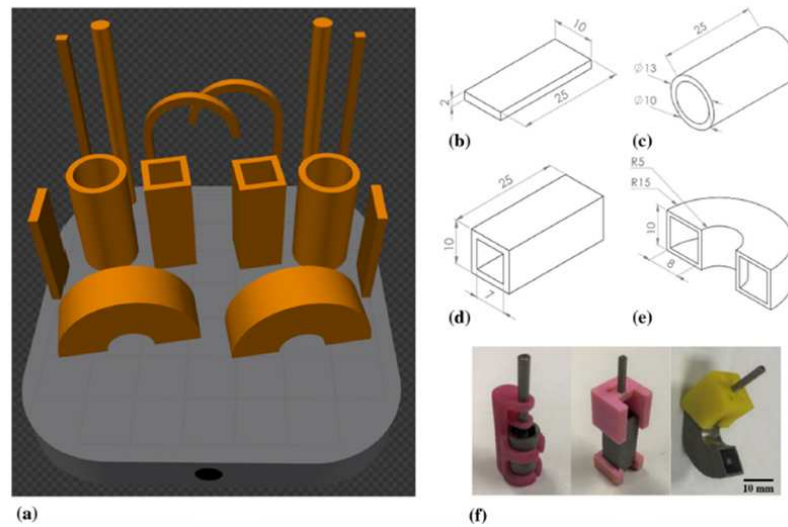


Figura 1.14: Geometrie e misure (in mm) dei campioni utilizzati nella ricerca di Fayazfar et al. Si presentano 4 geometrie differenti: lastra piana (b), cilindrica (c), quadrata (d) e tubo a U con sezione quadrata (e). (f) vengono mostrate le strutture con annessi ancoraggi predisposte alla lavorazione. Immagine da [4]

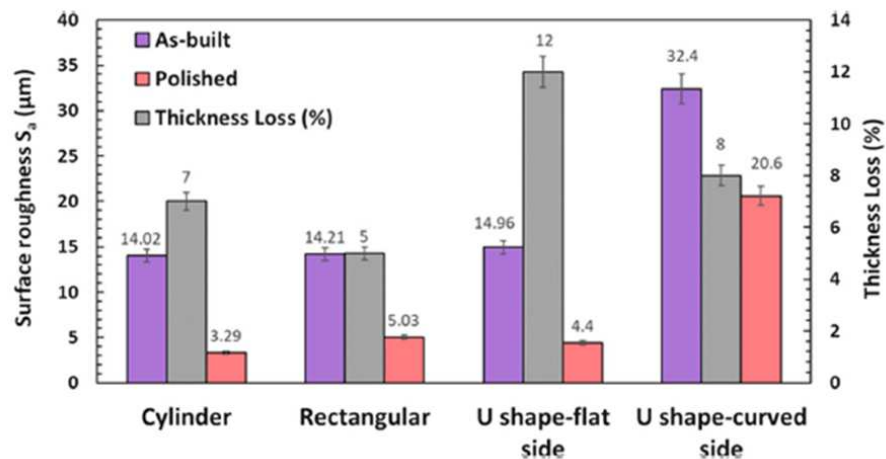


Figura 1.15: Evoluzione di S_a (μm) delle superfici interne per ogni campione, dopo 350 s di EP, tranne che per il campione a U, per il quale è stata eseguita l'EP per 800 s. Inoltre, viene mostrata anche la riduzione percentuale di spessore. Da [4]

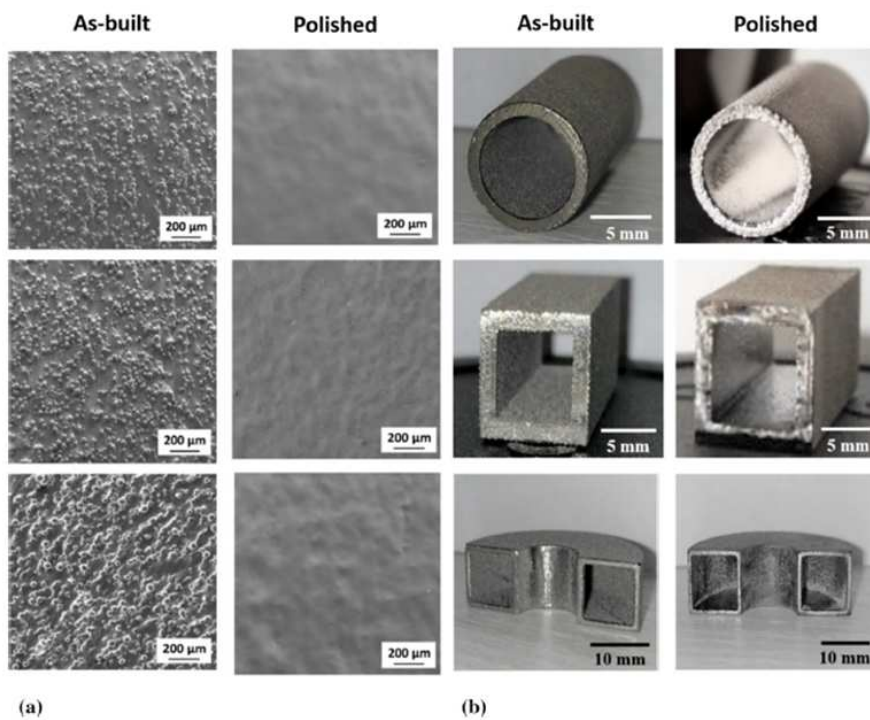


Figura 1.16: (a) Immagini SEM prima e dopo la lavorazione sui diversi campioni. (b) Immagini ottiche dei corrispettivi campioni. Le lavorazioni sulle geometrie cilindriche e quadrate sono state condotte per 350 s, mentre per la geometria a tubo per 800 s. Da [4]

Capitolo 2

Materiali, Strumentazione e Metodo

Nel presente capitolo, verranno illustrati: la metodologia sperimentale, ossia la logica con la quale si sono susseguiti i diversi test; il setup, comprensorio quindi degli strumenti atti a svolgere la sperimentazione sui campioni e la preparazione di questi ultimi, affinché potessero sostenere le diverse lavorazioni in modo utile alla misurazione dei dati di interesse; ed infine gli strumenti di misura, con i quali sono state effettuate le misure e le rilevazioni importanti ai fini dello scopo di questa tesi. Il capitolo inizierà con una breve presentazione e descrizione del titanio e della lega di Ti6Al4V, ossia il materiale che è stato analizzato e di cui sono composti i campioni utilizzati in questa ricerca.

2.1 Il Ti6Al4V

La ricerca esposta in questo elaborato ha studiato l'effetto che ha la procedura di dissoluzione anodica su campioni in lega di titanio, ovvero il Ti6Al4V, prodotti per additive manufacturing, al fine di determinare quali sono i parametri ottimali di questo fenomeno indotto elettrochimicamente per attuare con successo una lavorazione innovativa per la finitura superficiale di prodotti del tipo analizzato, ossia l'electrochemical polishing, il cui funzionamento verrà illustrato in seguito nella prossima sezione. È doveroso, quindi, spendere qualche parola sul titanio e le sue leghe, specificatamente la Ti6Al4V, per fornire una conoscenza del tutto generale al lettore su che tipo di materiale che si sta studiando. Il titanio è il ventiduesimo elemento della tavola periodica (numero atomico 22), e il

suo simbolo è Ti. Facente parte del blocco d, è un elemento di transizione, a carattere metallico. Questo materiale gode di buone proprietà meccaniche, ed è inoltre caratterizzato dall'aver un buon rapporto rigidità-peso. Si vogliono elencare alcune delle sue caratteristiche, in via del tutto generale ed espositiva:

- **Densità:** $4500 \frac{kg}{m^3}$
- **Conducibilità termica:** $17 \frac{W}{m \cdot ^\circ C}$
- **Modulo di Young:** $116 \cdot 10^9 \frac{N}{m^2}$
- **Struttura cristallografica:** HCP (α -esagonale) fino a $880^\circ C$; BCC (β -cubica) oltre

Un'altra delle sue peculiarità, che lo rende molto versatile, è che risulta essere estremamente resistente alla corrosione. Questa proprietà si spiega perché, in via del tutto naturale, il titanio sviluppa lungo la sua superficie un piccolo strato ossidato, chiamato *strato passivato*, che impedisce alla corrosione eventualmente presente di penetrare all'interno del materiale. Inoltre, è un elemento non tossico per la vita e, grazie alle sue proprietà meccaniche, è ampiamente utilizzato in campo biomedicale, per la realizzazione delle protesi. Il titanio puro (o comunque addizionato a piccole quantità di altri elementi interstiziali) è, come scritto pocanzi, altamente resistente alla corrosione; ma rispetto alle leghe che può creare assieme ad altri metalli, possiede delle caratteristiche meccaniche medio-basse. Per questo motivo, il titanio puro (100%) è raramente utilizzato in campo industriale e biomedico (per quanto lo si vorrebbe). Al contrario, le sue leghe sono ampiamente sfruttate. I materiali che vengono miscelati assieme al titanio fungono da stabilizzanti nei riguardi delle sue possibili strutture cristallografiche, ossia HCP e BCC, e si distinguono in stabilizzanti α (se tendono a stabilizzare la struttura HCP nella lega) e stabilizzanti β (se invece stabilizzano la BCC). È possibile classificare le leghe di titanio basandosi sulla percentuale in massa contenuta all'interno della lega dei materiali aggiuntivi ivi presenti, e si possono condensare nel seguente modo:

- **Leghe α :** contengono esclusivamente elementi α stabilizzanti, e sono caratterizzate dall'aver più alte caratteristiche meccaniche, ma una minore resistenza alla corrosione e non possono sostenere trattamenti termici.

- **Leghe β** : contengono un certo quantitativo di stabilizzanti β , e sono caratterizzate dalle più alte proprietà meccaniche tra tutte le leghe possibili, ma sono poco duttili.
- **Leghe $\alpha + \beta$** : quando contengono una combinazione di stabilizzanti sia α che β . Hanno alte caratteristiche meccaniche elevate grazie alla possibilità di andare incontro a trattamenti termici e termo-meccanici. Inoltre, in relazione alle leghe β , hanno un rapporto rigidità-peso più elevato. Sono le leghe di titanio maggiormente utilizzate, sia in campo aerospaziale che in quello biomedico.

Solitamente, il nome che viene dato alle diverse leghe di titanio deriva dalla combinazione degli elementi presenti e della loro quantità in peso percentuale. Pertanto, è possibile ora comprendere cosa vuol dire Ti6Al4V: è una lega $\alpha + \beta$, composta da titanio, dal 6 % in peso di alluminio (Al) e dal 4 % in peso di vanadio (V). In basso, è presentata un'immagine complementare che può rappresentare come si possono distinguere le leghe di titanio, facendo riferimento alle leghe con alluminio e vanadio (Figura [2.1]).

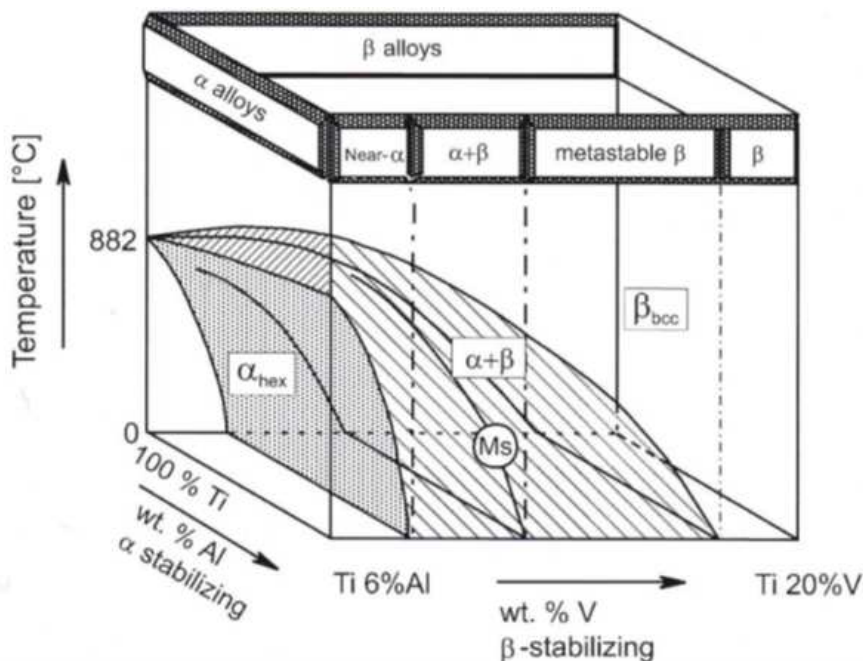


Figura 2.1: Grafico rappresentativo delle possibili classificazioni delle leghe di titanio, facendo riferimento, come esempio, ai contenuti in peso (%) di alluminio e vanadio

2.2 La logica del processo sperimentale

Lo scopo di questa tesi, tenendo in considerazione quanto espresso nel corso del Capitolo 1 di questo elaborato, è quello di cercare di avvicinarsi il più possibile alle condizioni di processo che consentano di effettuare con successo la lavorazione di componenti in Ti6Al4V prodotti tramite DMLS (Direct Metal Laser Sintering). Ciò significa trovare il range di parametri termo-elettrici che possono portare al miglioramento della qualità superficiale del componente sotto esame. A tale scopo, è stato necessario introdurre un parametro che facesse da linea guida per consentire di capire se la direzione intrapresa era quella corretta o meno. Il parametro cui si è fatto maggiormente riferimento è quello che esprime la differenza in altezza di ogni punto in comparazione con la media aritmetica dell'altezza dell'intera superficie, in valore assoluto, indicato con Sa [μm]. La formulazione formale di questo parametro è la seguente:

$$Sa = \frac{1}{A} \iint_A |Z(x, y)| dx dy \quad (2.1)$$

In poche parole, esprime la rugosità dell'intera superficie. È regolamentata dalla guida *ISO 25178: Geometrical Product Specification (GPS) – Surface Texture: areal*. Naturalmente, questo coefficiente non è l'unico rilevante, ma è quello che permette di avere l'idea più generale possibile sulla natura della finitura superficiale. Ad esso, chiaramente, si affiancano anche ulteriori elementi, quali il forse più noto Ra [μm], ovvero la media aritmetica dello scostamento delle altezze dei punti di un profilo (lineare) rispetto al suo valore medio, in pratica la media aritmetica della rugosità:

$$Sa = \frac{1}{A} \int_A |Z(x)| dx \quad (2.2)$$

Questo parametro è anche molto utilizzato nella letteratura scientifica consultata nel corso di questa tesi, pertanto, oltre ad essere già di per sé un valore che è importante per definire le connotazioni di una superficie e della sua finitura, è utile anche per avere un riscontro con la ricerca del settore. Fissati quindi i parametri di "controllo qualità", ci si è rivolti al processo EP in sé, e si sono valutate le condizioni di processo controllabili, ossia i parametri termo-elettrici. Quelli maggiormente di rilievo per il controllo del processo di EP sono i seguenti:

- Differenza di Potenziale [V], imposta agli elettrodi
- Temperatura di processo [$^{\circ}C$], ovvero la temperatura dell'elettrolita

- Tempo di processo [s]

Per poterli esplorare, sono stati impostati due set sperimentali, in cui questi ultimi sono stati fatti variare inizialmente all'interno degli intervalli di riferimento che sono stati ricavati dalla letteratura scientifica. I set sperimentali di cui sopra sono suddivisi in due gruppi distinti. Il primo di questi è servito per analizzare l'intero intervallo di parametri, al fine di restringerne il campo per un'analisi maggiormente approfondita tramite il secondo set sperimentale, con cui sono state svolte prove più approfondite. A valle poi di questi ultimi test, sono stati ripresi tre tra i campioni che riportavano i migliori risultati, ed è stata effettuata una terza ed ultima campagna sperimentale per valutare l'effetto di lavorazioni eseguite in successione.

La prima serie di campioni è stata ricavata da precedenti lavorazioni di tipo meccanico, e pertanto presentano delle caratteristiche superficiali maggiormente raffinate rispetto alla seconda serie di campioni, la quale si compone invece di elementi as-built, che nello specifico sono dei pin dentali, con le note caratteristiche dei pezzi prodotti per AM. Per poter validare quali test, e quindi quale combinazione di fattori, sono stati i più efficaci, sono state fatte effettuate misurazioni topografiche sui profili, con profilometro ottico, per ogni campione della popolazione, prima e dopo la lavorazione, oltre che ad aver ricavato delle immagini morfologiche tramite microscopio SEM (strumenti che verranno approfonditi in seguito). Inoltre, è stata valutata anche la densità di corrente per ogni singolo test, la quale dipende anch'essa dai parametri adottati. Si vedrà in seguito come questa sia poi uno dei fattori chiave, in linea con la teoria della curva Voltaggio – Densità di Corrente, per poter determinare i fattori termo-elettrici di processo ottimali per l'EP. Di seguito, l'impostazione dei test per la prima e la seconda serie di campioni è illustrata tramite delle Tabelle [2.1] e [2.2]:

Infine, nella Tabella [2.3] si presentano i parametri e i campioni utilizzati per la terza campagna sperimentale:

Campione	Diff. di potenz. (V)	Tempo (s)	Temperatura (°C)
1	35	120	29,5
2	45	120	30,0
3	50	120	30,0
4	35	240	30,2
5	45	240	30,0
6	50	240	30,0
7	35	120	50,0
8	40	120	50,0
9	40	120	29,8
10	35	300	30,2
11	35	300	24,9
12	40	300	24,2
13	50	300	21,6
14	30	300	23,8

Tabella 2.1: Insieme dei parametri termo-elettrici di controllo per la prima serie di campioni. Il parametro della Temperatura è stato impostato nell'intorno dei valori di 30, 50 e 24 °C, con una tolleranza di $\pm 1^\circ\text{C}$. L'unica eccezione è rappresentata dal campione 13, per la quale è stata scelta una temperatura più bassa, intorno ai 21°C

Campione	Diff. di potenz. (V)	Tempo (s)	Temperatura (°C)
1	35	180	29,8
2	30	180	22,9
3	35	180	19,7
4	35	240	30,8
5	35	300	30,4
6	30	240	22,6
7	35	300	20,5
8	35	240	19,5
9	30	300	22,8

Tabella 2.2: Insieme dei parametri termo-elettrici di controllo per la seconda serie di campioni. Il parametro della Temperatura è stato impostato nell'intorno dei valori di 30, 23 e 20°C , con una tolleranza di $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

Campione	Diff. di potenz. (V)	Tempo (s)	Temperatura (°C)
2	30	300	19,3
3	30	300	19,0
7	30	300	19,6

Tabella 2.3: Insieme dei parametri termo-elettrici di controllo per la terza serie di campioni. Il parametro della Temperatura è stato impostato nell'intorno di 19,5 °C, con una tolleranza di $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$.

Riassumendo, quindi, la sperimentazione si è svolta con la seguente logica:

1. Sono state ricavate le informazioni relative al processo EP per il Ti6Al4V
2. È stata impostata la campagna sperimentale, istituendo una serie di test (si vedano le tabelle 1 e 2 a pagina precedente)
3. Sono stati preparati i campioni e l'equipaggiamento sperimentale (come si vedrà in seguito)
4. Sono state effettuate le misurazioni prima dei test sulla prima serie di campioni
5. Si sono svolti gli esperimenti
6. Si sono eseguite le conseguenti misurazioni post lavorazione
7. Sono state tratte delle osservazioni riguardo ai risultati della prima serie e si sono successivamente ripetuti gli step 4, 5, 6 sulla seconda serie di campioni, con le dovute accortezze
8. Per ultimo, sono stati svolti dei test successivi su alcuni dei campioni "migliori" della seconda famiglia di campioni

2.3 *Setup* e preparazione dei campioni

In questa sezione si vuole mostrare al lettore come, nella pratica, sono avvenuti gli esperimenti e come è stato possibile ricavare le diverse misurazioni sulle superfici di rilievo (S_a , R_a , densità di corrente). In una prima parte verrà illustrata la strumentazione adoperata per gli esperimenti e come si è giunti a tale configurazione, mentre nella seconda si vuole rendere nota la famiglia di campioni adottata, e anche qui come si è giunti alla loro preparazione al fine di ricavarne i dati utili.

2.3.1 Il *setup*

Il *setup* utilizzato per realizzare la fase sperimentale è stato determinato in maniera definitiva dopo una serie di prove preliminari in cui si sono andate a testare le capacità del sistema di riprodurre nella maniera più appropriata possibile i parametri richiesti dai test. In tal senso, sono state provate diverse configurazioni, e quella che verrà esposta in seguito è quella definitiva con la quale si sono condotti gli esperimenti esposti in questa sede. L'apparecchiatura utilizzata consiste di due elementi principali: una pulitrice elettrochimica e una piastra riscaldante provvista di agitatore magnetico. Inoltre, in questa sezione verrà illustrato anche il tipo di elettrolita utilizzato.

- **Pulitrice elettrochimica**

Tale dispositivo è composto di due componenti separate: un'unità di controllo e una cella per la lucidatura. L'unità di controllo (visibile nella Figura 2.2) consiste di un generatore di tensione, il quale è in grado di imporre una differenza di potenziale ai capi della cella (visibile nella Figura 2.3, di seguito). Tramite la manopola che è situata sulla faccia superiore del dispositivo (in alto a destra) è possibile regolare il valore di tensione da imporre, che può essere variato entro un range di [0.1 – 100] V con un'accuratezza di 0.1 V (in corrente continua). sulla faccia frontale, in centro a sinistra, sono presenti due display digitali, i quali possono visualizzare i valori della tensione (in alto) e quello della corrente (in basso) che scorre all'interno della cella, il secondo dei quali con una precisione di 0.01 A. in centro a destra, invece, vi è una pulsantiera analogica (anch'essa provvista di display digitale) con la quale è possibile regolare i tempi di processo, in termini di secondi, minuti o ore, a seconda delle esigenze. Infine, in basso, vi risiede una pulsantiera analogica con



Figura 2.2: Unità di controllo della pulitrice elettrochimica. Sono visibili i due display per il monitoraggio del voltaggio e della corrente (a sinistra) e di un'interfaccia per impostare i tempi di processo, tramite pulsantiera analogica (a destra). Visibile in alto a destra, inoltre, è la manopola per regolare il valore di tensione

la quale avviare e controllare il processo preimpostato dall'utente. L'unità di controllo è collegata alla cella per la lucidatura da un cavo.

La cella di lucidatura è comprensiva di una piastra con elemento di sicurezza magnetico (in blu, a sinistra del serbatoio) e provvista di agitatore magnetico; di un serbatoio (in nero) nel quale è contenuto l'elettrolita, e una maschera per l'interfaccia tra gli elettrodi e l'elettrolita (nella Figura 2.3, appoggiata sopra il serbatoio). La maschera consente di immergere i campioni e l'elettrodo (catodo, consistente di una lastra in acciaio), collegandoli rispettivamente al capo negativo e positivo, tramite due cavi di collegamento (rispettivamente, rosso e nero). Inoltre, per permettere l'immersione dei campioni, è stata adottata una piccola vite, che attraversa la maschera, e sulla quale è stato possibile avvitare i diversi sample, collegandoli al resto del circuito, ossia al capo negativo. La piastra in questione non è stata utilizzata negli esperimenti, in quanto, seppur equipaggiata con un miscelatore magnetico (controllabile dalla manopola analogica in basso a destra), è sprovvista di un elemento riscaldante, e quindi

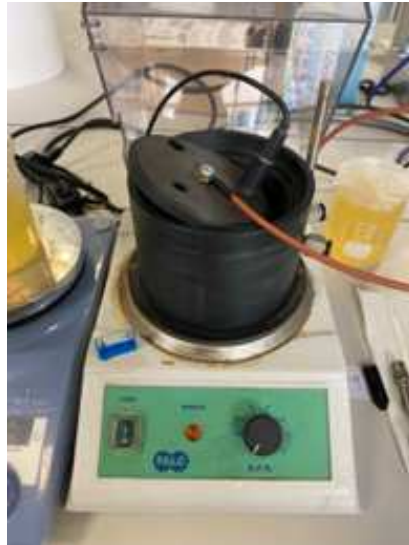


Figura 2.3: Cella per la lucidatura. Sono visibili la maschera di interfaccia con l'elettrolita con annessi i cavi di collegamento al polo positivo (nero) e quello negativo (rosso).

inutilizzabile per regolare la temperatura. Ecco quindi perché, in aggiunta alla pulitrice elettrochimica, è stata adottata una piastra riscaldante separata.

- **Piastra riscaldante**

La piastra riscaldante (visibile nella Figura 2.4, con disposto al di sopra il becher utilizzato come recipiente per le operazioni in cui è visibile anche l'elettrolita parzialmente esausto) è costituita di una piattaforma metallica e di un elemento di controllo, in basso, consistente di uno schermo digitale e di due manopole analogiche. Quella di sinistra ha lo scopo di regolare la temperatura a cui si vuole portare la piastra d'appoggio (range di temperatura [0 – 310] °C, con step di 1 °C); mentre quella di sinistra permette di regolare la velocità dell'agitatore magnetico (range [0 – 1500] rpm, con step di 10 rpm).

Il serbatoio previsto dalla lucidatrice non è stato utilizzato come sede diretta per la campagna sperimentale, poiché scadente dal punto di vista del controllo termico (soprattutto per mantenere le temperature più alte cui si è andati incontro). Come alternativa, è stato scelto di utilizzare un becher, con capacità di 300 mL, sul quale è stata appoggiata la maschera della cella, con annessi collegamenti.

Tuttavia, il tank, inizialmente scartato, è stato successivamente utilizzato per la seconda fase sperimentale (quella in cui è stata testata la seconda famiglia di campioni) per attuare una funzione di controllo termico. In pratica, all'interno del tank è stata versata dell'acqua a bassa temperatura e successivamente vi è stato riposto il becher, sede del processo (ossia, la nuova cella). In questo modo, si è potuta svolgere un'azione di estrazione/mantenimento del calore, per gli esperimenti da condurre a temperature al di sotto dei 25 °C. Il setup, illustrato nel modo precedente, è visibile nella Figura 2.5.

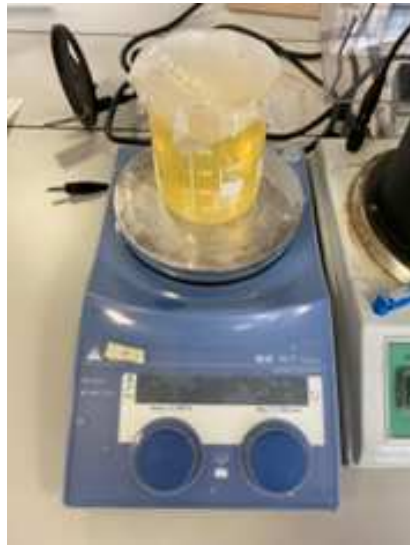


Figura 2.4: Piastra riscaldante con agitatore magnetico. Nell'immagine è presente anche il becher nel quale si sono svolte le sperimentazioni.

- **Elettrolita**

L'elettrolita utilizzato, specifico per il titanio, ha la seguente composizione:

- 60 cc di acido perclorico (70 % P.S. 1,67) ($ClHO_4$)
- 590 cc di alcool (C_2H_5OH)
- 350 cc di cellosolve di butile-2-butoxyethanol ($C_6H_{12}O_2$)

Infine, poichè sono parametri rimasti invariati per tutti gli esperimenti, la distanza tra gli elettrodi è stata mantenuta a 38 mm, e il volume di elettrolita utilizzato è di circa 270 mL.



Figura 2.5: Configurazione finale del setup. Il becher è inserito all'interno del serbatoio e immerso nell'acqua.

2.3.2 I campioni

Come espresso nella Sezione 2.2, sono state previste due famiglie di campioni da testare, ognuna delle quali con un differente intento. La prima, di restringere il campo dei valori utili per i parametri di processo, la seconda per la raffinazione del processo stesso una volta individuati i range di interesse. In tal senso, sono state selezionate due tipologie differenti di campioni. La prima di queste è composta di elementi in Ti6Al4V, costruiti tramite DMLS, provenienti da precedenti prove di forza meccaniche e successivamente scartati. Tali campioni hanno subito già in precedenza dei processi di raffinazione termica e superficiale, e quindi non presentano le classiche connotazioni dei componenti provenienti da AM. Di contro, la seconda famiglia si articola di un insieme di pin dentali (sempre in Ti6Al4V) as-built, ossia sono stati costruiti anch'essi per DMLS, ma non hanno subito alcun tipo di lavorazione o trattamento. Si vuole sottolineare che questa differenziazione porterà a delle diversità peculiari nei risultati, che verranno però approfondite in seguito. Tuttavia, si vuole anche ricordare che lo scopo primario della prima famiglia non è quello di fornire i risultati finali di questa campagna sperimentale, ma piuttosto di fare una scrematura dei parametri fondamentale per la seconda famiglia di campioni. I campioni così rinvenuti, non sono stati utilizzati direttamente nel processo, ma hanno subito degli aggiustamenti, per rendere la raccolta

dati consistente e maggiormente facilitata. Innanzitutto, i campioni della prima famiglia sono stati tagliati lungo una loro sezione. Questo per due motivi: il primo, la loro geometria non si adattava al setup sperimentale, e il secondo, per esporre un'area di interesse facilmente misurabile, così da poter ricavare a posteriori la densità di corrente che si instaura nel processo. Nella Figura 2.6 vi è un esempio della sezione ritagliata.



Figura 2.6: Esempio di taglio (linea tratteggiata in giallo) lungo una sezione. La porzione in alto è stata successivamente scartata.

In questo modo, è stato possibile ricavare una superficie circolare, di cui è facilmente calcolarne l'area. Infine, per entrambe le famiglie, si è ricercato un modo per isolare le aree di interesse. Questo perché all'interno della cella elettrolitica tutte le superfici del campione (collegato al capo del circuito) immerse nell'elettrolita sono interessate dalle reazioni elettrochimiche durante la fase di processo, e pertanto è stato necessario preservare quelle superfici delle non erano previste nella lavorazione, le quali avrebbero potuto partecipare e portare ad un processo non controllato e ad una lettura errata dei parametri (corrente in primis). Sono stati compiuti diversi tentativi, considerando la chimica dell'elettrolita e la natura del processo, (il quale, inoltre, porta a sviluppare calore), per trovare un metodo che fosse efficiente e che non subisse variazioni durante la lavorazione. Quello più efficace tra quelli testati è stato quello di rivestire i campioni con del silicone, nello specifico quello per applicazioni automotive (Figura 2.7):

In questo modo, è stato possibile isolare la superficie di lavoro (visibile nella Figura 2.7). Allo stesso modo, anche i campioni della seconda famiglia sono stati rivestiti, isolandone la porzione di interesse. Nella figura 2.8 vi sono rappresentati due generici campioni adatti alla lavorazione.



Figura 2.7: Motorsil D, il silicone utilizzato per l'isolamento dei campioni. È un elastomero monocomponente di tipo acetico.



Figura 2.8: Campioni adattati alla sperimentazione. A sinistra, un esemplare della prima famiglia. A destra, uno della seconda (pin dentali). Sono visibili, in alto per entrambi i campioni, le aree esposte al processo di EP.

Infine, è opportuno indicare che è stato possibile ancorare entrambe le tipologie di campioni alla maschera d'interfaccia grazie ad un foro filettato alla base, per la prima famiglia di campioni (quelli a sinistra nell'immagine sopra), e alla filettatura "naturale" della seconda famiglia (a destra nell'immagine sopra), caratteristiche che hanno consentito il collegamento al circuito tramite una vita passante attraverso la maschera, messa in contatto con il capo negativo tramite un anello metallico (terminazione del filo conduttore) posto tra la testa di quest'ultima e la maschera (allestimento visibile in Figura 2.5). Per allacciare i pin dentali, è stato usato un dado metallico che facesse da "ponte" tra i pin e la vite. I campioni così preparati sono adatti all'immersione nell'elettrolita, esponendo solamente la superficie di interesse. Le aree delle superfici sono state determinate, per entrambe le famiglie di campioni, a partire da una misurazione del

Campione	Diametro (cm)	Area frontale (cm^2)
1	1,040	0,849
2	0,950	0,709
3	0,940	0,694
4	0,985	0,762
5	0,915	0,658
6	1,025	0,825
7	0,950	0,709
8	1,150	1,039
9	0,970	0,739
10	0,965	0,731
11	0,965	0,731
12	0,940	0,694
13	0,970	0,739
14	0,970	0,739

Tabella 2.4: Misurazioni del diametro e dell'area frontale delle superfici di interesse per la prima famiglia di campioni

loro diametro, avvenuta tramite un calibro analogico con accuratezza pari a 0,005 cm (per la prima) e un calibro digitale con accuratezza pari a 0,001 cm (per la seconda). I risultati delle precedenti misurazioni sono esposti nella Tabella 2.4, per i campioni ricavati "a mano", e quindi con sezione variabile; i pin dentali (i quali hanno la "testa" a sezione cilindrica), essendo una produzione in serie, presentano tutti la stessa misurazione, ossia 0,508 cm, che porta ad un'area frontale pari a 0,203 cm^2 .

2.4 Gli strumenti di misura

In questa ultima sezione del Capitolo 2, verranno brevemente esplorati gli strumenti di misura, che hanno permesso di effettuare le rilevazioni concernenti i parametri superficiali e la natura morfologica delle superfici prima e dopo le sperimentazioni. Gli strumenti in questione sono due: un profilometro ottico e un microscopio SEM.

- **Profilometro**

Il profilometro utilizzato nel corso di questa ricerca è proveniente dall'azienda SENSOFAR, e si presenta come in Figura 2.9:



Figura 2.9: Profiometro ottico SENSOFAR "S Neox", situato alla sede di Rovigo dell'Università degli Studi di Padova.

Questo è un profilometro ottico, che possiede un sensore 3 in 1 capace di combinare tecnologie Confocali, Interferometriche e a Variazione di Focus per la rilevazione topografica dei profili. Non verrà esplorata la natura di questa tecnologia, in quanto non facenti parte del tema di questa ricerca. Tuttavia, si vuole evidenziare che la precisione di questo strumento di misura arriva fino al nanometro di risoluzione, consentendo quindi di prelevare misurazioni estremamente precise

ed accurate. Questo strumento è stato utilizzato per prelevare i parametri superficiali (S_a , R_a , e via dicendo).

- **Microscopio SEM**

Il microscopio SEM (*Scanning Electron Microscope*) è un microscopio elettronico a scansione, che sfrutta l'emissione di elettroni provocata da un filamento di Tungsteno attivato elettronicamente come fonte di radiazioni al posto di un fascio di luce. Anche qui, senza entrare nei dettagli, si vuole solo esporre che tramite questo strumento è possibile scansionare l'oggetto di misura, prelevando immagini molto dettagliate ad ingrandimenti molto spinti. Lo strumento è visibile nell'immagine sottostante (Figura 2.10). Questo è servito per procurare le immagini che servissero a caratterizzare la natura morfologica delle superfici osservate.



Figura 2.10: Microscopio SEM, situato alla sede di Rovigo dell'Università degli Studi di Padova

Capitolo 3

Risultati

Verranno esposti, nel presente capitolo, i risultati e le analisi relative agli esperimenti compiuti con le modalità discusse al Capitolo 2. Il Capitolo 3 verrà disposto come segue: si suddivideranno i risultati in tre sezioni distinte, una riguardante la prima famiglia di campioni studiata, la seconda riguardante invece la seconda famiglia, ed infine la terza, incentrata sui test in successione, in modo tale da tenere separate le significatività dei risultati ottenuti per ogni campagna sperimentale. Ognuna di queste tre sezioni riporterà delle tabelle in cui vi saranno inseriti i parametri ricavati negli esperimenti per ogni campione analizzati e inoltre una tabella con i relativi risultati in termini di caratteristiche superficiali. Inoltre, saranno messi in evidenza i risultati più significativi in termini di topografia e morfologia delle superfici lavorate, evidenziandone l'evoluzione prima e dopo la prova sperimentale. Tali risultati saranno raggruppati, per ogni campagna sperimentale, in due sezioni dedicate, quindi una per le analisi profilometriche e una per quelle morfologiche per ogni famiglia di campioni. Per semplicità, le tre famiglie di campioni verranno denominate *Serie 1*, *Serie 2* e *Serie 3*.

3.1 Risultati della prima campagna sperimentale: Serie 1

Come detto in precedenza, sempre al 2, il primo *set* di campioni si compone di un insieme di elementi che sono stati precedentemente trattati (e quindi non sono grezzi) e che hanno sostenuto una serie di prove di forza meccaniche. Tale famiglia di campioni è stata quindi utilizzata per restringere ed affinare il *range* di parametri con cui sono stati eseguiti i test sulla seconda famiglia di campioni. Quanto riportato nella Tabella 3.1 espande quanto illustrato nella Tabella [] al Capitolo 2, mostrando per ogni campione i valori di densità di corrente [$\frac{A}{cm^2}$] (da qui in avanti, denominata *CD* per brevità, ossia *Current Density*) calcolati in base all'area della superficie lavorata dei singoli campioni e della corrente sviluppata in sede di esperimento, sotto le condizioni riportate sempre in Tabella [].

Campione	Area Sup. [cm^2]	Corrente [A]	CD [$\frac{A}{cm^2}$]
1	0,849	0,34	0,40
2	0,709	0,38	0,54
3	0,694	0,67	0,97
4	0,762	0,30	0,39
5	0,658	0,28	0,43
6	0,825	0,50	0,61
7	0,709	0,50	0,71
8	1,039	0,80	0,77
9	0,739	0,40	0,54
10	0,731	0,26	0,36
11	0,731	0,26	0,36
12	0,694	0,36	0,52
13	0,739	0,55	0,74
14	0,739	0,24	0,32

Tabella 3.1: Tabella in cui si riportano, in ordine da sinistra a destra, i valori di superficie lavorata, corrente misurata e densità di corrente ricavata per ogni campione della Serie 1 nella prima fase della sperimentazione

Nella Tabella 3.2, vengono riportati invece i dati riguardanti le rugosità superficiali (S_a , espressa in [μm]) prima e dopo le lavorazioni, sia in termini di risultato numerico, che in termini di riduzione percentuale, misurata basandosi sulla S_a iniziale prelevata dal campione.

Campione	Sa iniziale [μm]	Sa finale [μm]	Rid. Percentuale [%]
1	1,1989	0,4263	64,44
2	2,3160	0,8617	62,79
3	1,3754	0,6065	55,90
4	1,5876	0,3674	76,86
5	2,1334	0,5986	71,94
6	1,6483	0,6225	62,23
7	1,1447	0,4762	58,40
8	1,0724	0,4718	56,01
9	1,3685	0,5807	57,57
10	2,0675	0,7463	63,90
11	1,2741	0,3163	75,17
12	1,7973	0,5376	70,09
13	3,7128	0,6951	81,28
14	1,8314	0,2843	84,48

Tabella 3.2: Tabella in cui vengono riportati i valori di rugosità superficiale Sa (μm) iniziali e finali e l'annessa riduzione percentuale.

Ai dati riportati nelle Tabelle [3.1] e [3.2], si aggiungono anche dei grafici, che consentono una visione globale dei risultati ottenuti. Nella Figura [3.1], il grafico a linee mostra, per ogni singolo campione, il valore di Sa prima e dopo la lavorazione, mentre nella Figura [3.2] si vuole evidenziare la riduzione percentuale ottenuta, sempre per ogni singolo campione.

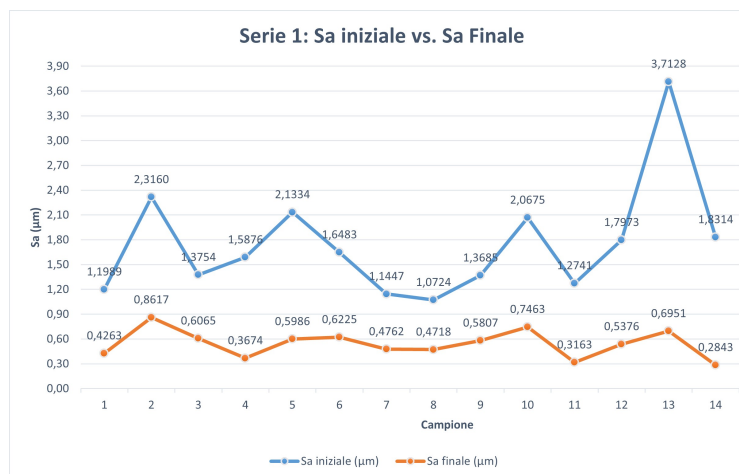


Figura 3.1: Rappresentazione grafica della Tabella 3.2



Figura 3.2: Variazioni percentuali di Sa della Serie 1 di campioni, come illustrati in Tabella [3.2]

A seguire, è stata condotta un'analisi sui dati ottenuti, ottenuta da fogli di calcolo, in modo tale da rendere evidenti quali fossero le diverse influenze dei parametri applicati sia sulla densità di corrente indotta che sull'efficacia del processo, misurata basandosi sul miglioramento della qualità di finitura superficiale, e quindi sulla riduzione percentuale di Sa. Le osservazioni compiute durante le analisi dei risultati della Serie 1 si sono incentrate nel dedurre a che CD si riuscivano ad ottenere dei risultati ottimali, e quindi procedere ad analizzare come la CD fosse influenzata dai parametri quali Temperatura e Tensione. Tale studio ha prodotto dei risultati che sono visibili nelle Figure [3.3] e [3.4], a pagine seguente.

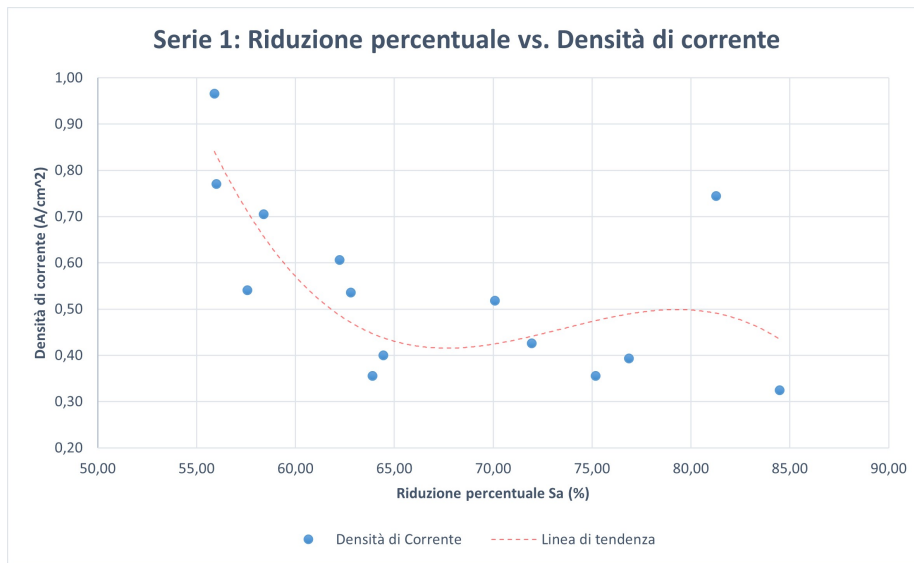


Figura 3.3: Riduzione percentuale di Sa ottenuta in relazione alla CD misurata. In tale grafico è visibile la linea di tendenza (tratteggiata in rosso, polinomiale di terzo grado).

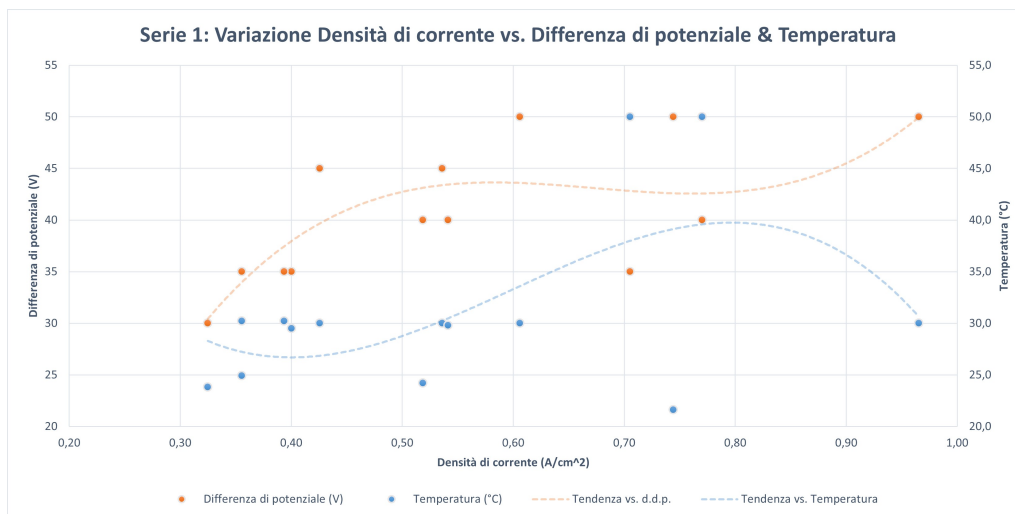


Figura 3.4: Distribuzione dei valori della corrente indotta rispetto alle variazioni dei parametri di Temperatura e Tensione. Anche in questo grafico, sono presenti delle linee di tendenza (sempre polinomiali di terzo grado) che illustrano in che modo la CD sia influenzata dai valori dei parametri suddetti, utilizzati negli esperimenti della Serie 1. Si evince, da queste curve, che i valori ipoteticamente ottimali di CD ricavati dal grafico in Figura[3.3] si ottengano per valori di Tensione inferiori ai 35 V e a temperature non superiori ai 30°C.

Infine, per quanto riguarda l'analisi dati della Serie 1, si vuole mostrare l'effetto del tempo di processo nei riguardi dell'efficacia della lavorazione. In Figura [] è quindi mostrata come, al crescere del tempo di processo, anche il miglioramento della Sa (espresso sempre in termini di riduzione percentuale) incrementi. Tuttavia, il tempo di processo non incide sulla densità di corrente in condizioni di regime.

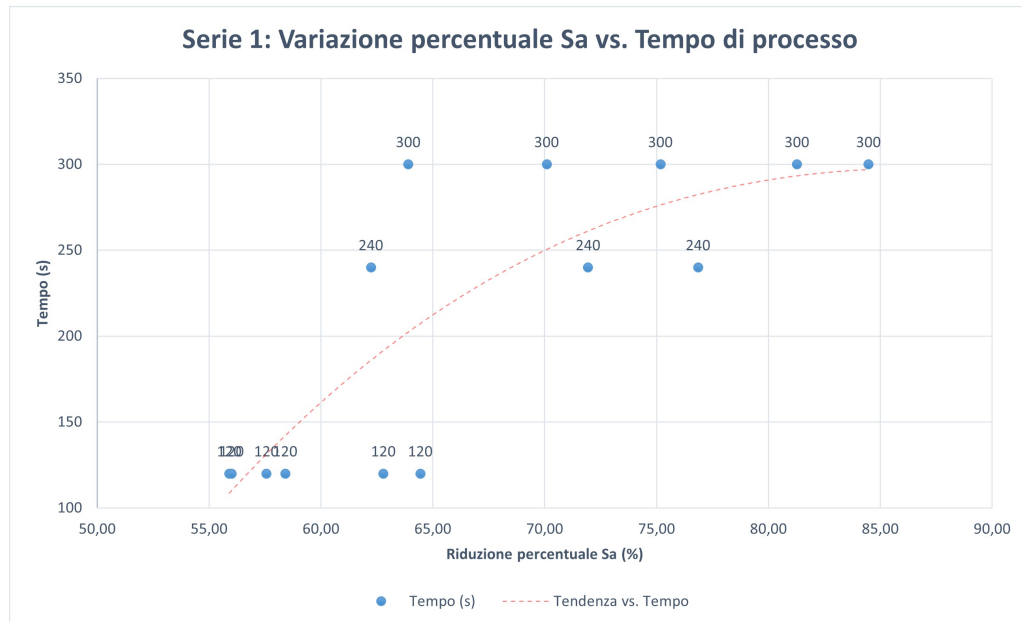


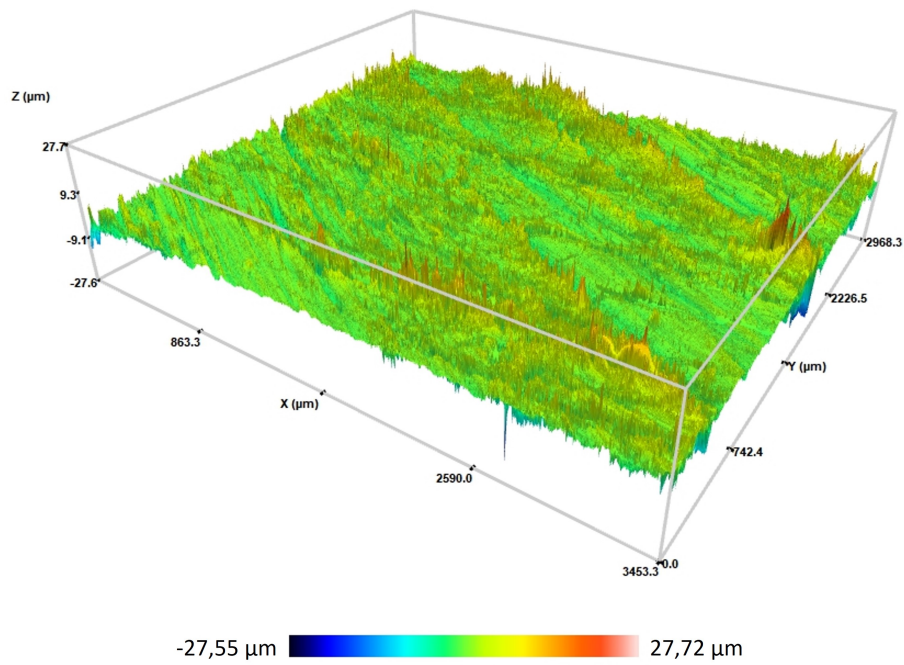
Figura 3.5: Influenza del tempo di processo sulla riduzione percentuale di Sa. Come per gli altri grafici in questo Capitolo, è mostrata la linea di tendenza che indica l'andamento della riduzione di Sa rispetto alla quantità di tempo per la quale si esegue la lavorazione. Si evidenzia quindi che più si lavora il campione, e migliori saranno i risultati.

3.1.1 Analisi profilometriche: Serie 1

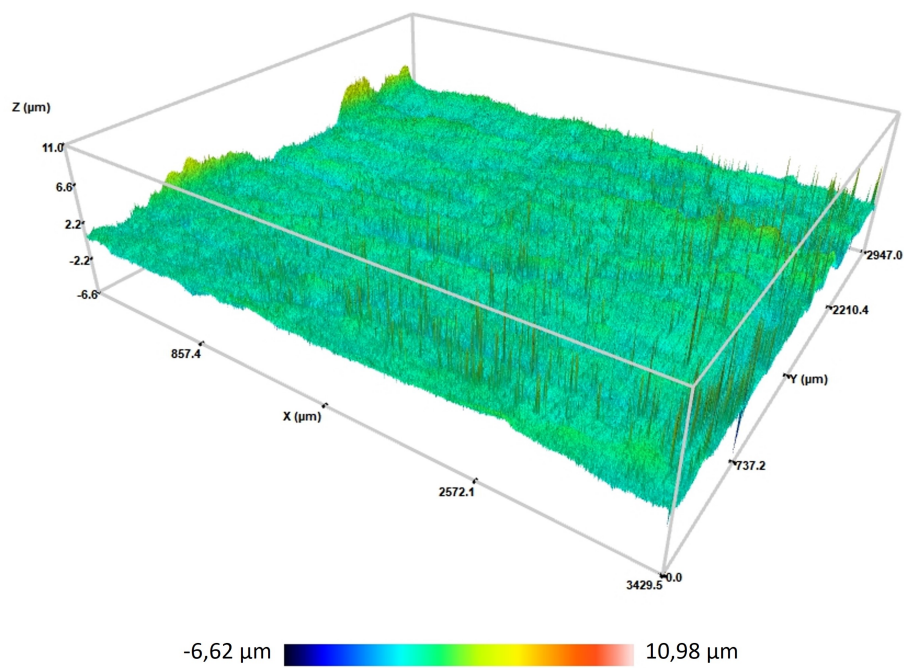
Segue una serie di immagini che riprendono le analisi topografiche eseguite sui campioni della Serie 1. Tali immagini sono state ricavate tramite il software SENSOFAR, che accompagna il microscopio SENSOFAR illustrato nel Capitolo 2. Le immagini così proposte hanno l'intento di mostrare l'effetto delle lavorazioni compiute sui campioni, mettendo a confronto la topografia prima e dopo l'esperimento. L'elenco di immagini non è esaustivo ma, come detto all'inizio di questo capitolo, è ridotto a quelle che hanno rappresentato i risultati più significativi, in particolare per la Serie 2. Si vuole inoltre annotare che le immagini proposte sono state raccolte su un'area della superficie del campione pari a [3,52 x 3,16] mm, e i filtri usati all'interno del software per l'analisi delle superfici includono:

- *Leveling*, per portare la rilevazione sul livello del piano
- *Restore*, per ricostruire per punti i dati mancanti
- *Despiking*, per rimuovere i valori di picco causati dal rumore dello strumento
- *ISO filter 25178*, per applicare la normativa che regola il parametro Sa

Le immagini seguenti si riferiscono ai campioni 4, 5, 11, 13, 14 della Serie 1.

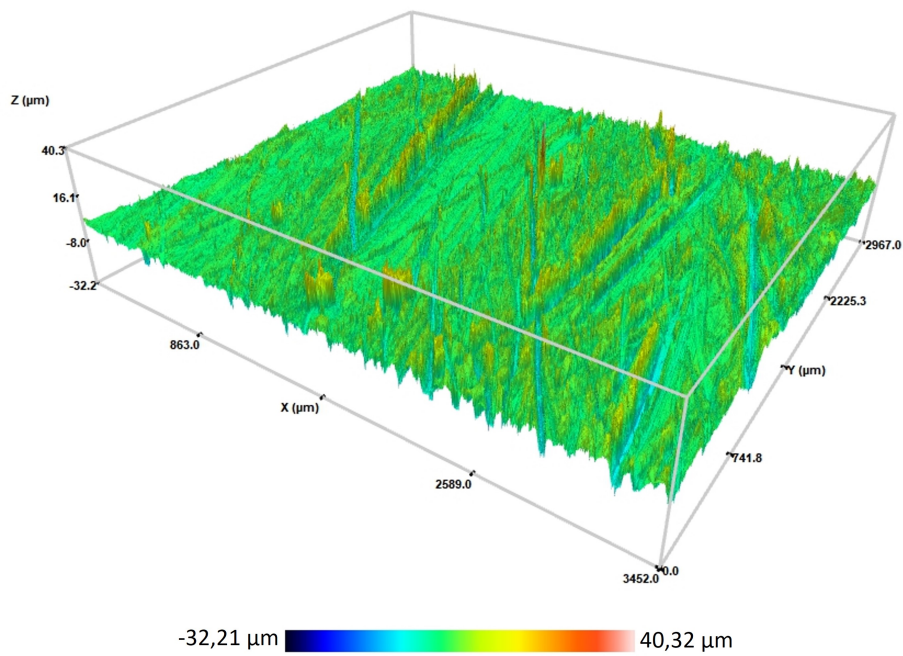


(a) Campione 4 pre lavorazione

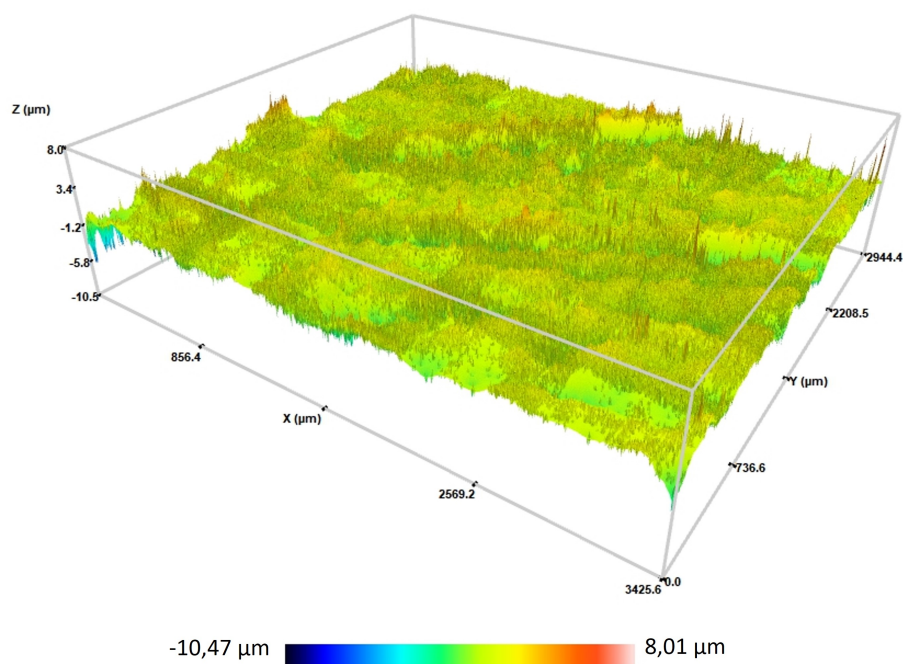


(b) Campione 4 post lavorazione

Figura 3.6: Profilometria Campione 4 della Serie 1

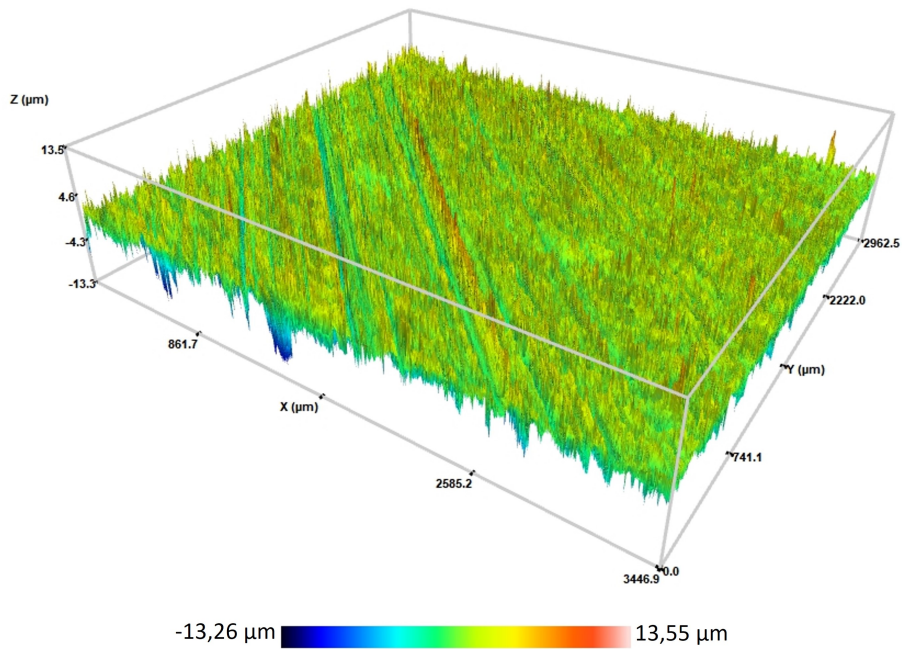


(a) Campione 5 pre lavorazione

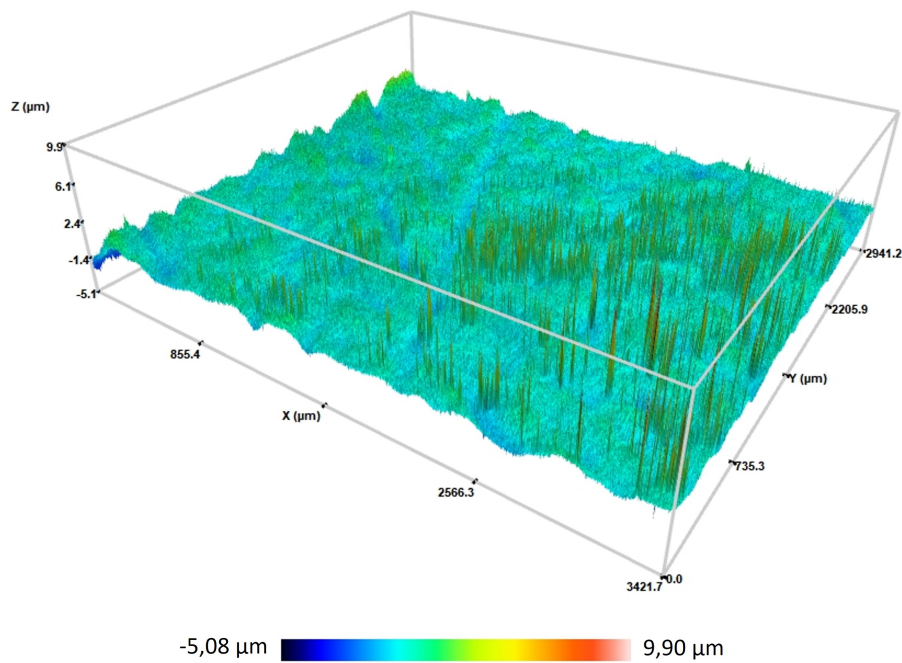


(b) Campione 5 post lavorazione

Figura 3.7: Profilometria Campione 5 della Serie 1

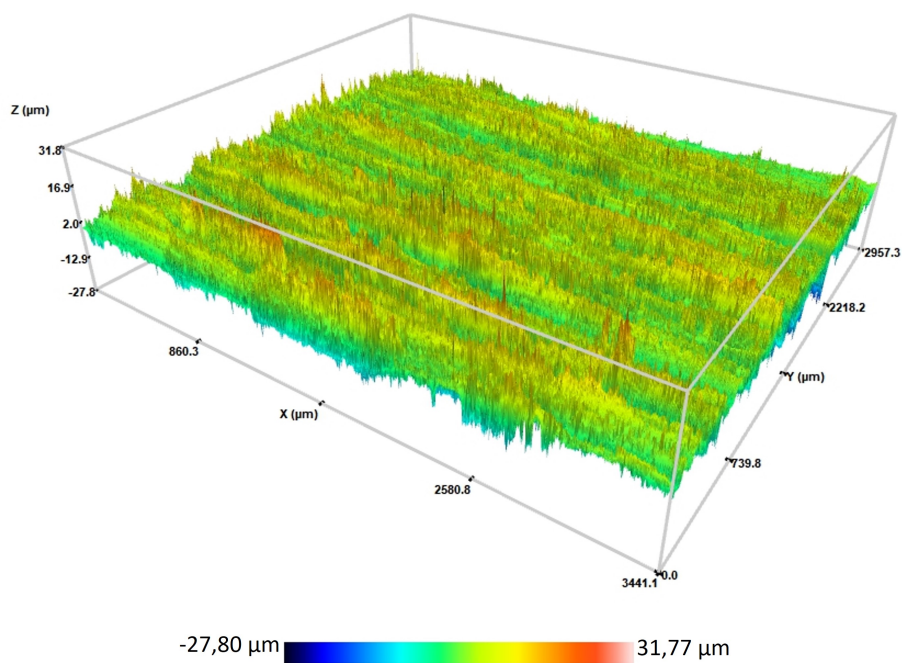


(a) Campione 11 pre lavorazione

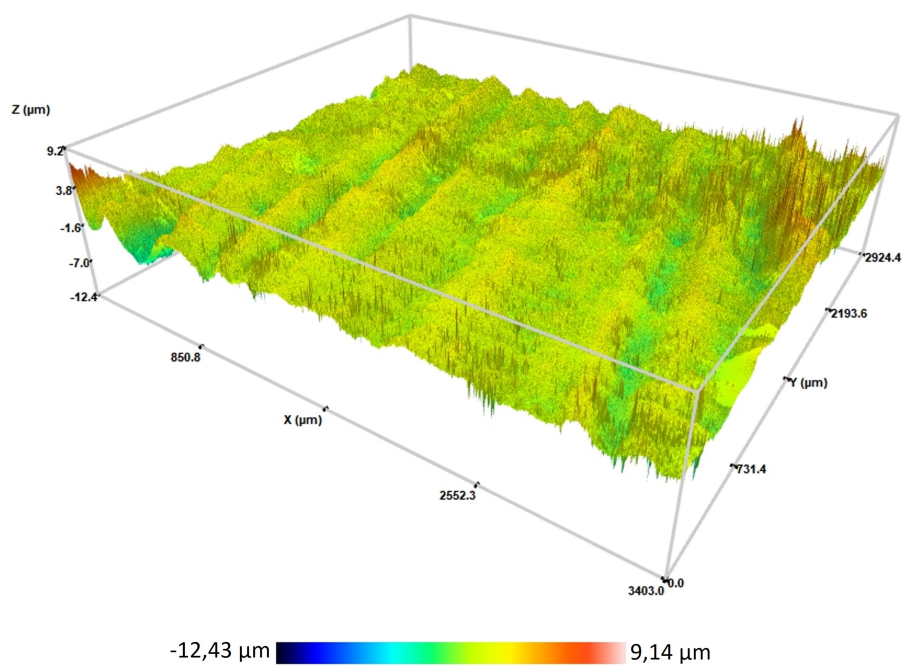


(b) Campione 11 post lavorazione

Figura 3.8: Profilometria Campione 11 della Serie 1

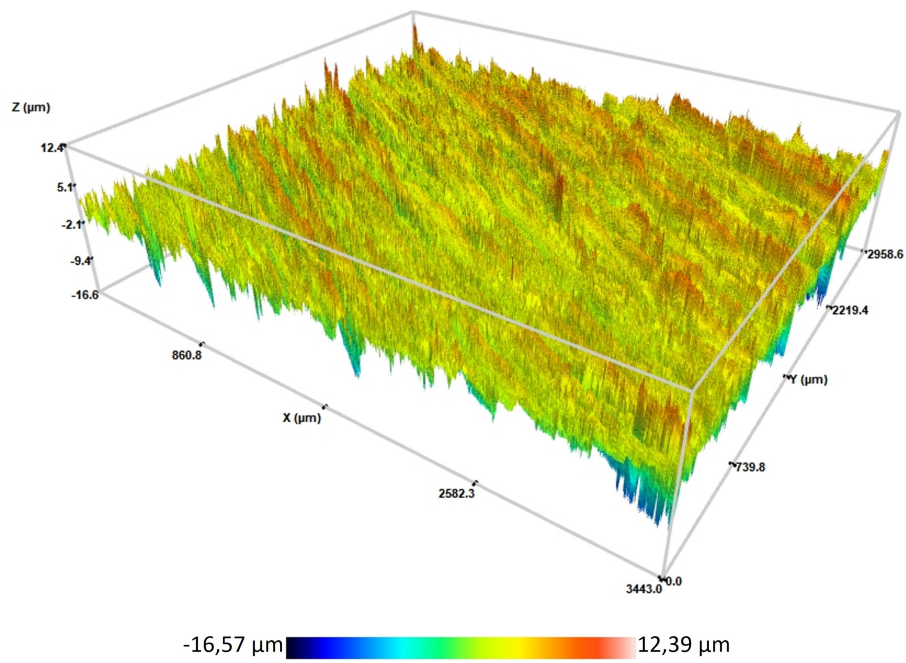


(a) Campione 13 pre lavorazione

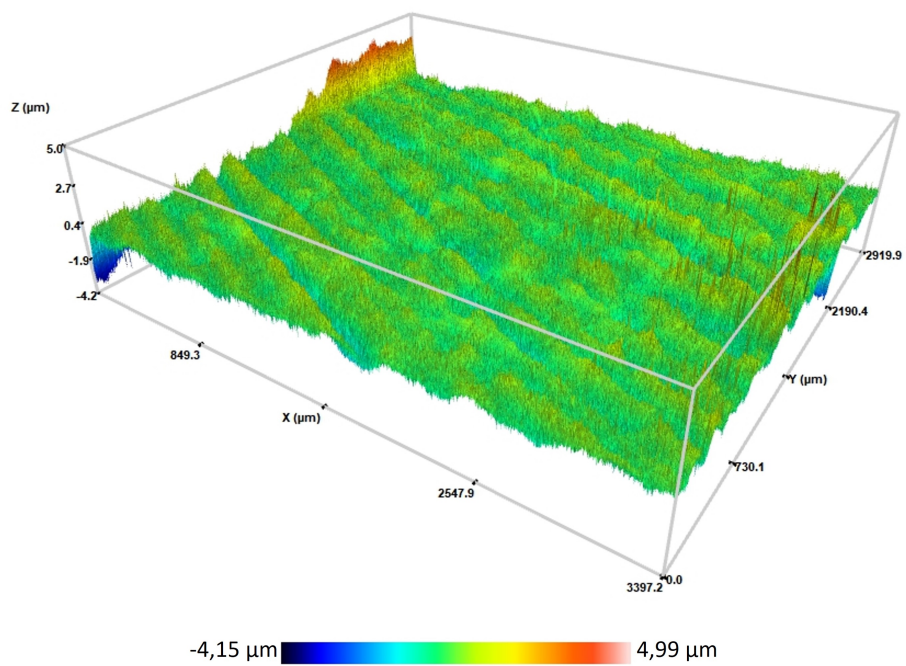


(b) Campione 13 post lavorazione

Figura 3.9: Profilometria Campione 13 della Serie 1



(a) Campione 14 pre lavorazione



(b) Campione 14 post lavorazione

Figura 3.10: Profilometria Campione 14 della Serie 1

3.1.2 Analisi morfologiche: Serie 1

Nelle pagine che seguono, come per la sezione precedente, si propongono alcune immagini, prelevate tramite microscopio SEM, che fotografano la superficie dei campioni ad elevati ingrandimenti, consentendo di analizzare la natura della superficie, ossia appunto la sua morfologia, comprensiva pertanto di peculiarità ed eventualmente difetti rilevanti. Le immagini che seguono, nuovamente, non sono esaustive rispetto all'intera famiglia di campioni, e soprattutto si vuole far notare dal principio al lettore che le fotografie SEM della Serie 1 hanno poco a che fare con quelle della Serie 2, in quanto lo stato stesso dei campioni prima delle lavorazioni è completamente differente. Questo, si vedrà in seguito nel Capitolo 4, è un aspetto estremamente rilevante che influenza molto il risultato della lavorazione. Per ogni figura, vi saranno due immagini una a fianco all'altra. Quella a sinistra rappresenta la superficie prima della lavorazione, quella a destra il dopo. In ogni immagine, vi sono i parametri del microscopio SEM adottati per prelevarle, che per inciso sono, se non dichiarato diversamente, i seguenti:

- Potenza del fascio di elettroni: 20,00 kV
- Ingrandimento: 200x
- HFW (*Horizontal Field of View*): 1.49 mm

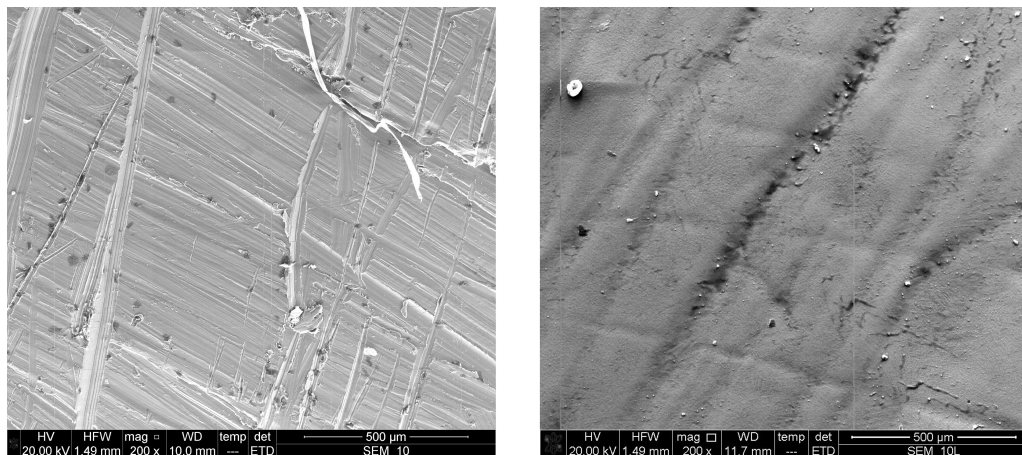


Figura 3.11: Analisi SEM del campione 9 della Serie 1. Il campione, seppur non mostrando un particolare miglioramento della superficie, è interessante da osservare in quanto mostra come la lavorazione non abbia portato a degli ottimi risultati, fallendo nel riuscire a ridurre i "graffi" e i solchi che questo presentava in principio.

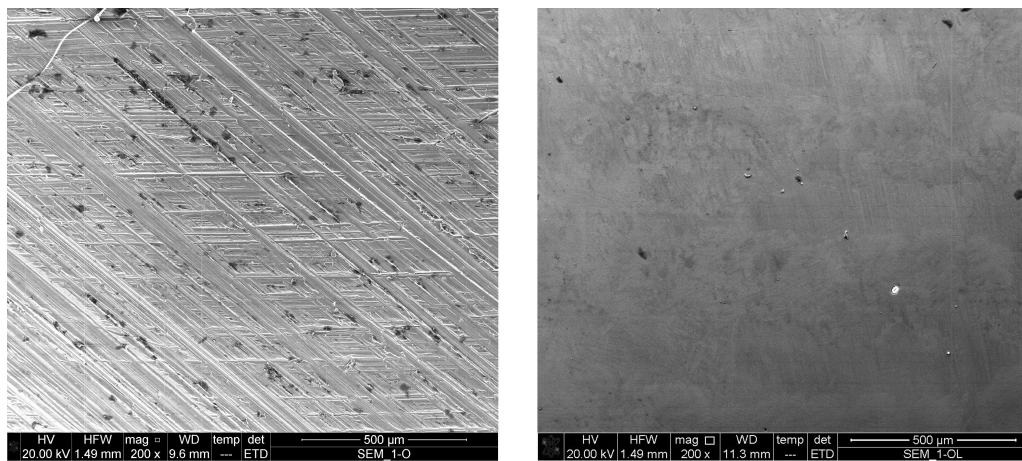


Figura 3.12: Analisi SEM del campione 11 della Serie 1. Uno dei campioni che presenta una delle lavorazioni più efficaci, come si evince dalla mancanza di difetti rilevanti sulla superficie alla fine della lavorazione

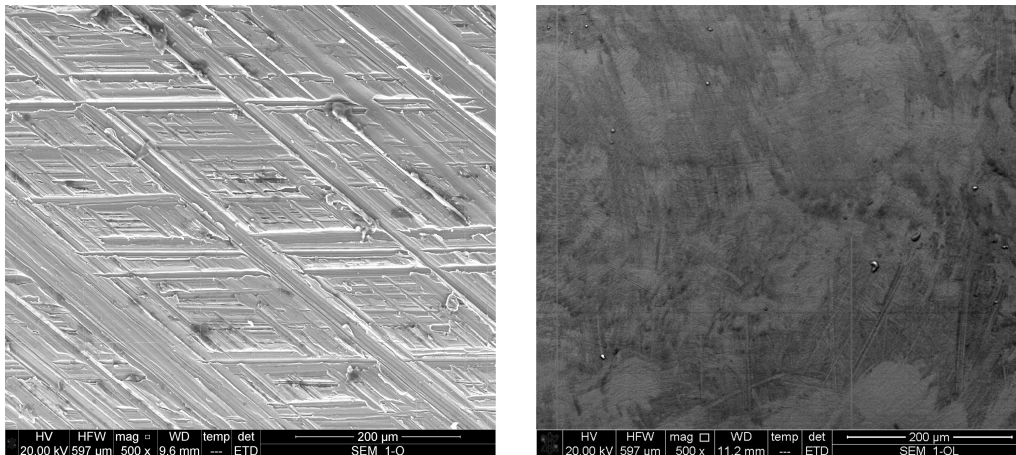


Figura 3.13: Analisi SEM del campione 11 della Serie 1. L'immagine è un dettaglio raccolto a 500x di ingrandimento, per appurare maggiormente il dettaglio della lavorazione e mostrare come si ha avuto una chiara lucidatura.

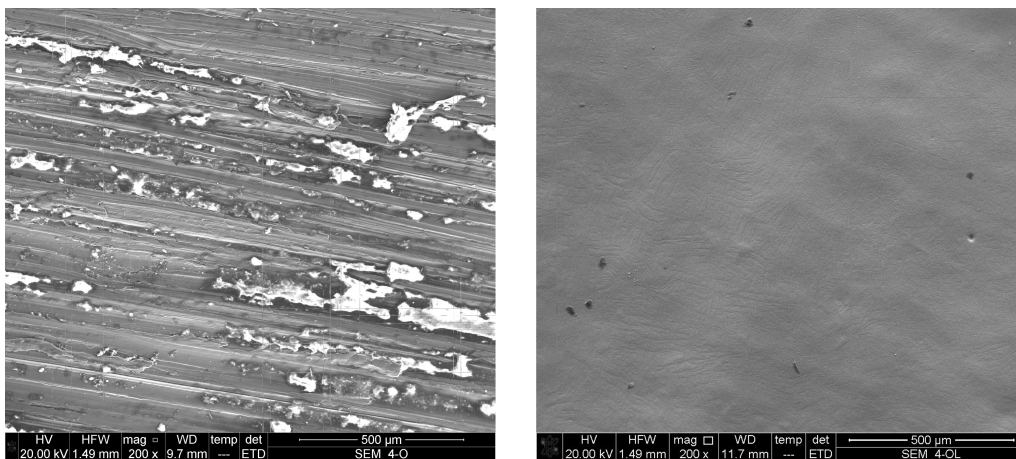


Figura 3.14: Analisi SEM del campione 13 della Serie 1. Nonostante la densità di corrente per questo campione fosse fuori scala, le sue condizioni di partenza pessime in termini di S_a hanno fatto sì che tale corrente fosse sufficiente a compiere una buona lucidatura della superficie.

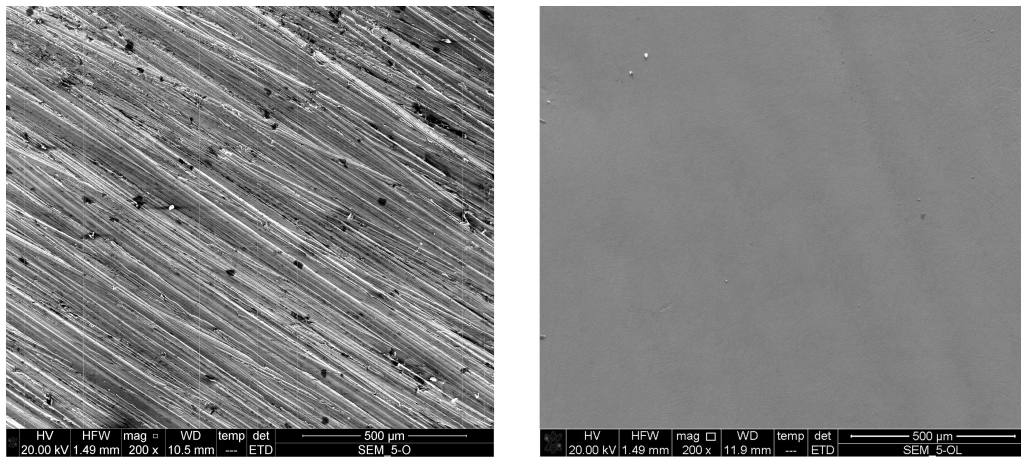


Figura 3.15: Analisi SEM del campione 14 della Serie 1. Il campione che ha mostrato il risultato migliore, che a livello morfologico si può osservare in questa immagine, che mostra una superficie esente da difetti.

3.2 Risultati della seconda campagna sperimentale: Serie 2

In questa sezione, passiamo ai risultati riscontrati per la seconda famiglia di campioni, quelli *As-Built*. Si seguirà un'impostazione del tutto identica alla precedente sezione, procedendo per ordine mostrando pertanto dapprima i risultati numerici, la conseguente analisi dei dati suddetti, le rilevazioni topografiche e quindi quelle morfologiche. Poi, nel Capitolo 4, si andranno a delucidare tutte quelle osservazioni tratte dai risultati seguenti, che sono rilevanti dal punto di vista dell'obiettivo di questo elaborato. Riprendendo i procedimenti illustrati nella Tabella [] del Capitolo 2, la seguente Tabella [3.3] riporta i parametri riscontrati durante la sperimentazione sui campioni della seconda serie, sempre in termini di corrente misurata e densità ricavata. In questo caso, bisogna tenere a mente che l'area di lavoro di questi campioni è la medesima (pari a $0,203\text{cm}^2$), quindi non comparirà nella tabulazione.

Campione	Corrente [A]	CD [$\frac{A}{\text{cm}^2}$]
1	0,24	1,18
2	0,07	0,34
3	0,06	0,30
4	0,09	0,44
5	0,26	1,28
6	0,04	0,20
7	0,06	0,30
8	0,07	0,34
9	0,07	0,34

Tabella 3.3: Tabella in cui si riportano, in ordine da sinistra a destra, i valori di corrente misurata e densità di corrente ricavata per ogni campione della Serie 2 nella seconda fase della sperimentazione

A seguire, nella Tabella [3.4], i valori di rugosità superficiale S_a prima e dopo la lavorazione, con annessa riduzione percentuale. Tale tabella è accompagnata da un grafico, visibile nella Figura [3.16], con cui è possibile farsi un'idea visiva dei dati così esposti.

Inoltre, ancora una volta, così come per l'esposizione dei risultati della Serie 1, si propone un istogramma in Figura [3.17] per la rappresentazione delle riduzioni percentuali (%) per ogni campione della Serie 2.

Campione	Sa iniziale [μm]	Sa finale [μm]	Rid. Percentuale [%]
1	3,4139	2,6751	21,64
2	4,7830	1,6805	64,87
3	4,1667	1,4959	64,10
4	2,8176	1,4102	49,95
5	3,7558	2,5947	30,91
6	2,7819	1,4070	49,42
7	3,4368	1,4216	58,64
8	4,1087	1,8324	55,40
9	2,9470	0,5284	82,07

Tabella 3.4: Tabella in cui vengono riportati i valori di rugosità superficiale Sa (μm) iniziali e finali e l'annessa riduzione percentuale per la Serie 2.

A questo punto, viene esposto il grafico costruito a partire dall'analisi dei dati ricavati dagli esperimenti (Figura [3.18]), condotta tramite fogli di calcolo, in cui si possono osservare, diversamente da prima, le curve di tendenza che segue la riduzione percentuale rispetto alla densità di corrente e alla temperatura di processo. Le deduzioni infatti sull'influenza dei parametri di lavorazioni quali tensione e temperatura, sono state tratte dalla Serie 1, il cui scopo era proprio questo. Piuttosto, si vuole porre l'accento sui parametri complessivi che incidono sull'efficacia della lavorazione elettrochimica, visualizzando in che modo i parametri di processo, nel loro insieme, producano i risultati sperati. Infine, per concludere la parte sui dati raccolti, viene inserito il grafico che mostra l'effetto del tempo di processo sulla bontà del processo (Figura [3.19]). In questo caso si può osservare come la riduzione di Sa possa beneficiare da tempi di processo sempre più allungati, se le condizioni delle variabili termo-elettriche sono gestite favorevolmente, ma si nota anche che per tempi brevi è possibile ottenere degli ottimi risultati.

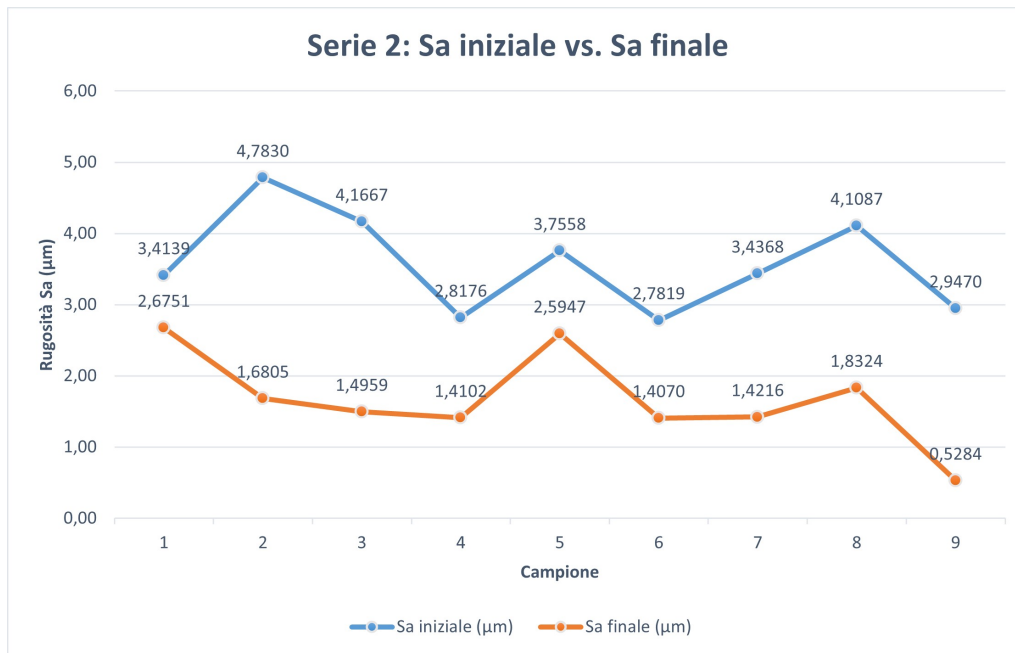


Figura 3.16: Grafico che riprende gli andamenti di Sa pre e post lavorazione per la Serie 2, come per il grafico in Figura [3.1]

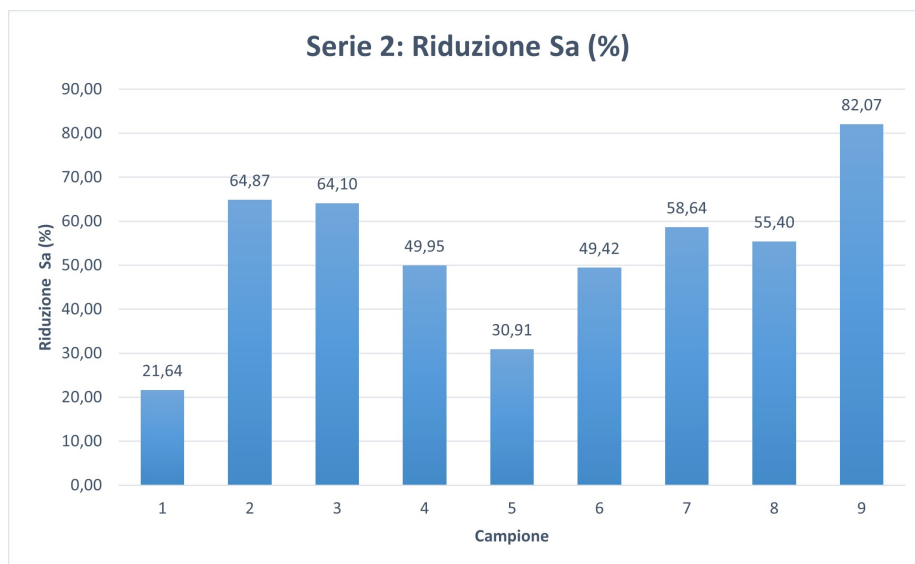


Figura 3.17: Istogramma con le variazioni percentuali di Sa per i campioni della Serie 2 dopo le sperimentazioni sui campioni

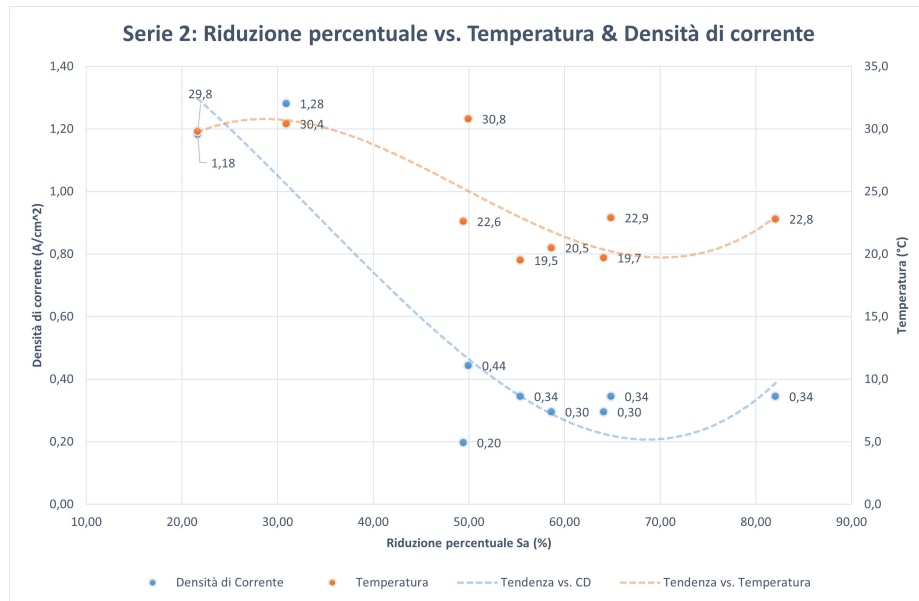


Figura 3.18: Grafico a dispersione, che illustra le curve di tendenza della risultante riduzione percentuale rispetto ai parametri di densità di corrente e temperatura per la Serie 2

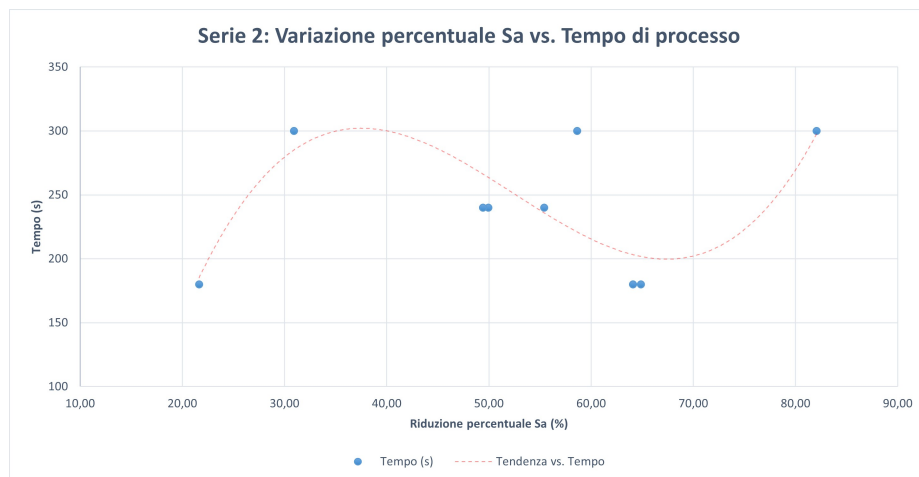


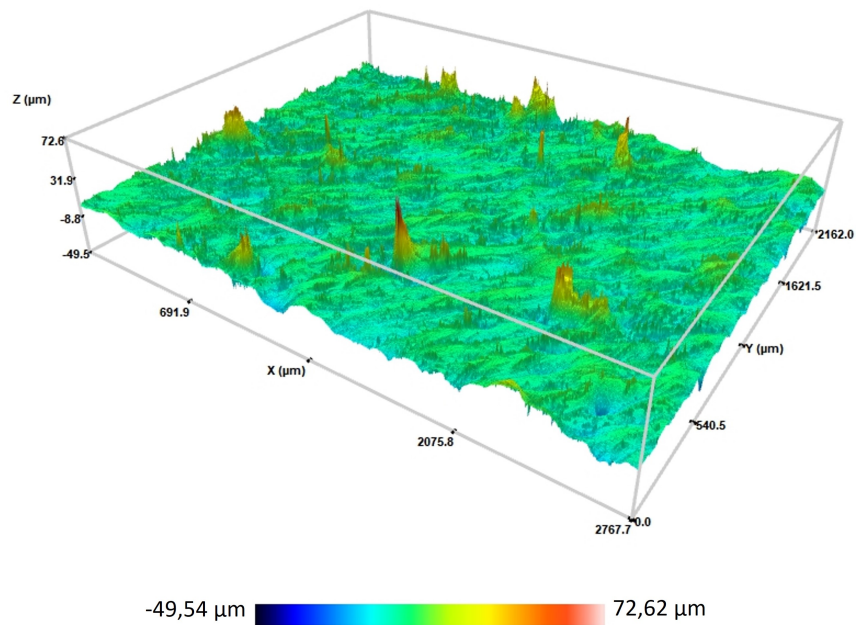
Figura 3.19: Grafico a dispersione, in cui si rappresenta la curva di tendenza (polinomiale di terzo grado) della riduzione percentuale rispetto al tempo per la Serie 2

3.2.1 Analisi profilometriche: Serie 2

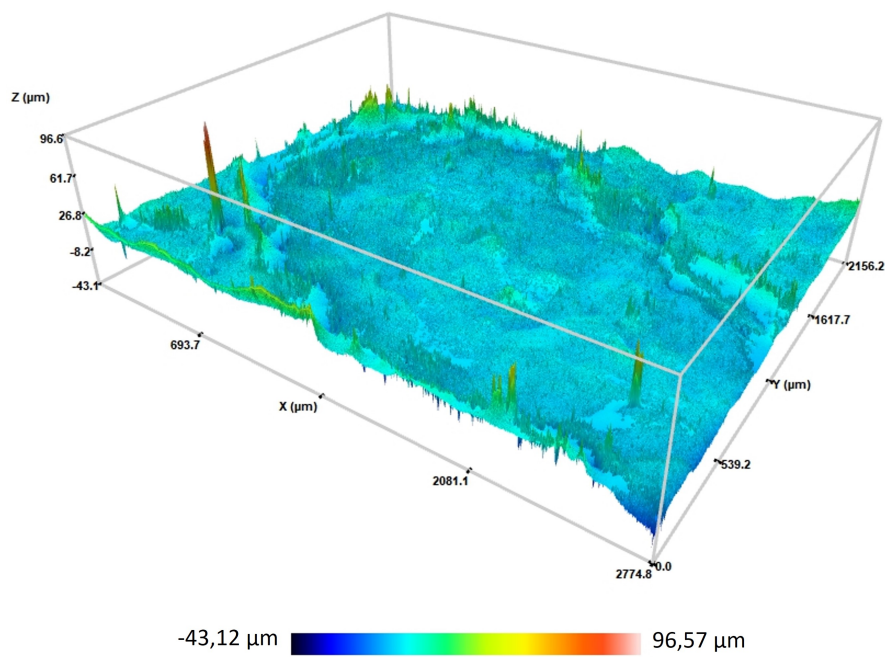
In questa sede, sono esposte le analisi profilometriche della Serie 2, così come è stato fatto per la Serie 1. Si può notare fin da subito la differenza in termini topografici rispetto alla prima famiglia di campioni. Le differenze talvolta sostanziali che si riscontrano prima e dopo l'operazione di *electrochemical polishing* saranno qui enunciate e riprese in discussione in seguito, al Capitolo 4. È da considerare che queste, rispetto alle profilometrie precedenti (Serie 1), sono maggiormente affette da errori di bordo, che sono resi noti dalle "sbavature" che sono visibili in alcune di queste immagini. Seppur possono variare in parte la scala graduta, la bontà delle misure non ne è stata particolarmente afflitta, e si può in ogni caso visualizzare la topografia globale del campione in esame, prima e dopo la lavorazione. Le immagini seguenti sono state ricavate su un'area pari a [2,86 x 2,15] mm, e anche per queste sono stati adottati i filtri utilizzati per la Serie 1, che per completezza vengono in seguito ripetuti:

- *Leveling*
- *Restore*
- *Despiking*
- *ISO filter 25178*

L'elenco di immagini non è esaustivo di tutta la famiglia della Serie 2, e si riferiscono ai campioni 1, 2, 3, 5, 7 e 9.

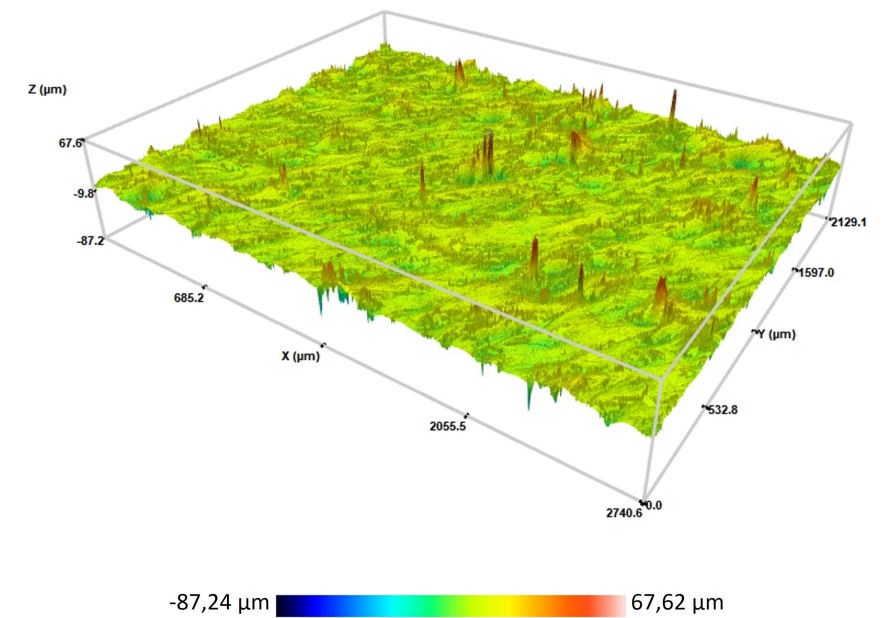


(a) Campione 1 pre lavorazione

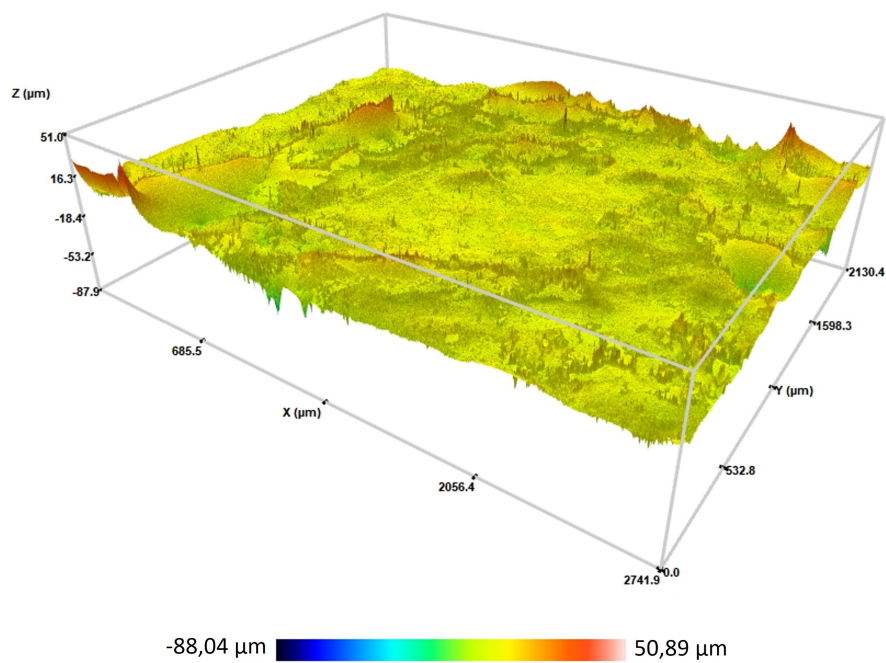


(b) Campione 1 post lavorazione

Figura 3.20: Profilometria Campione 1 della Serie 2

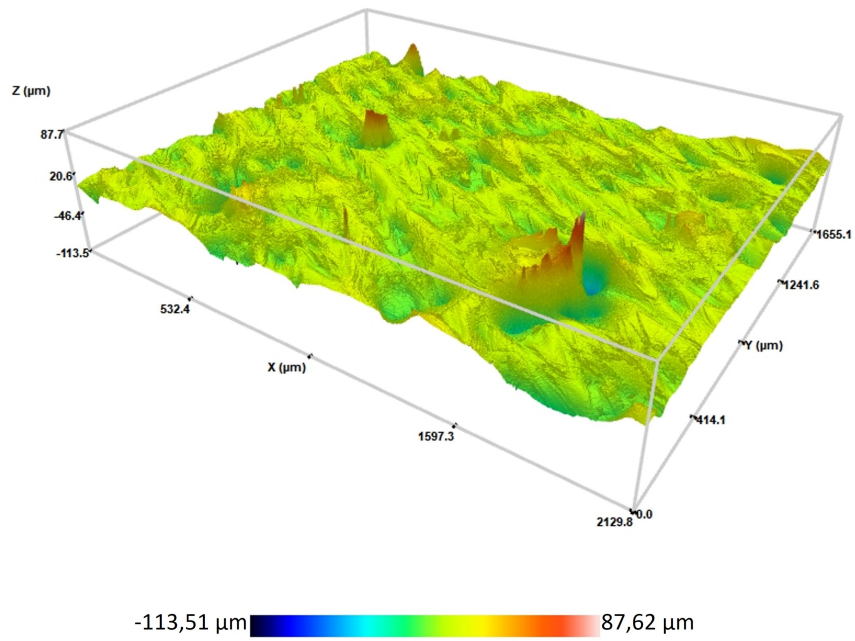


(a) Campione 5 pre lavorazione

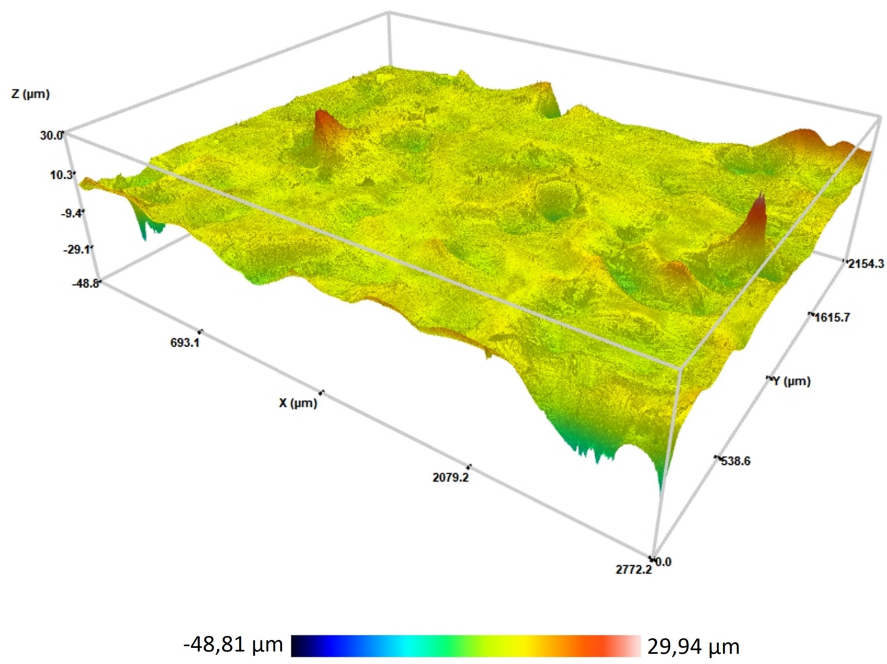


(b) Campione 5 post lavorazione

Figura 3.21: Profilometria Campione 5 della Serie 2

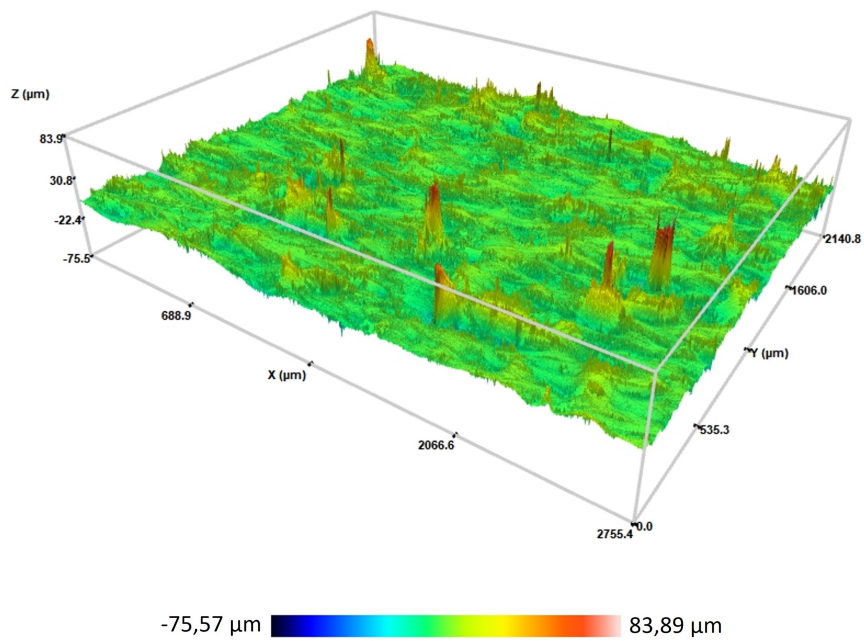


(a) Campione 2 pre lavorazione

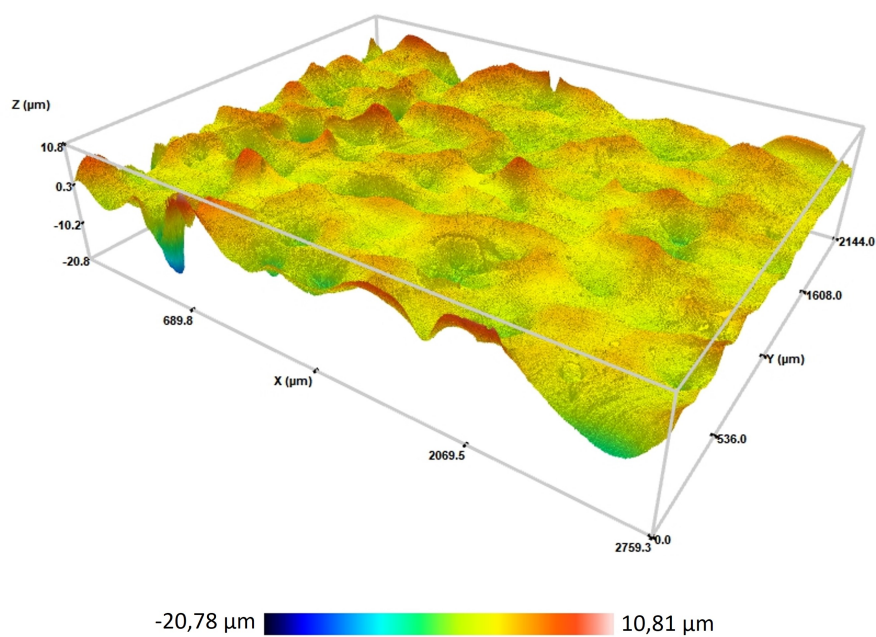


(b) Campione 2 post lavorazione

Figura 3.22: Profilometria Campione 2 della Serie 2

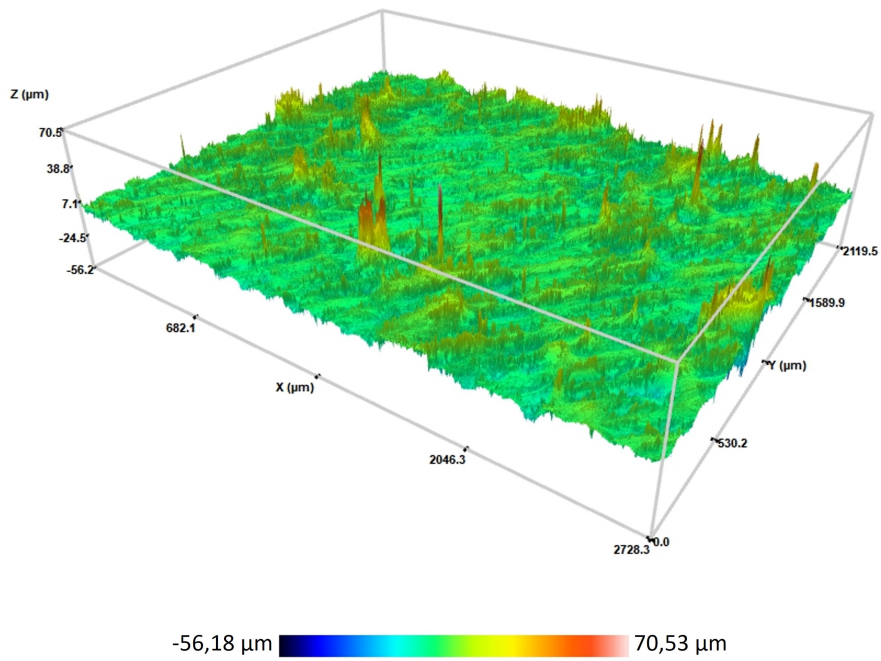


(a) Campione 3 pre lavorazione

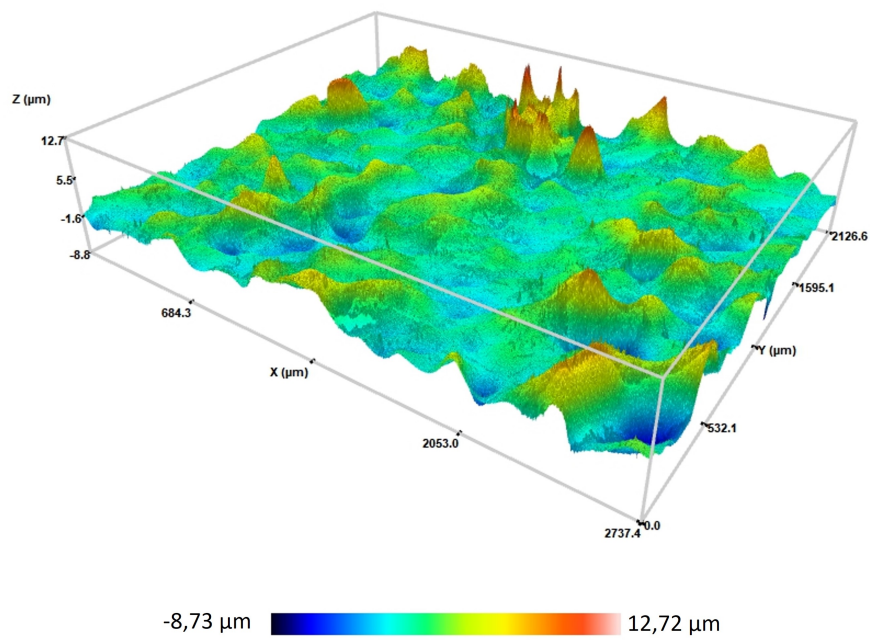


(b) Campione 3 post lavorazione

Figura 3.23: Profilometria Campione 3 della Serie 2

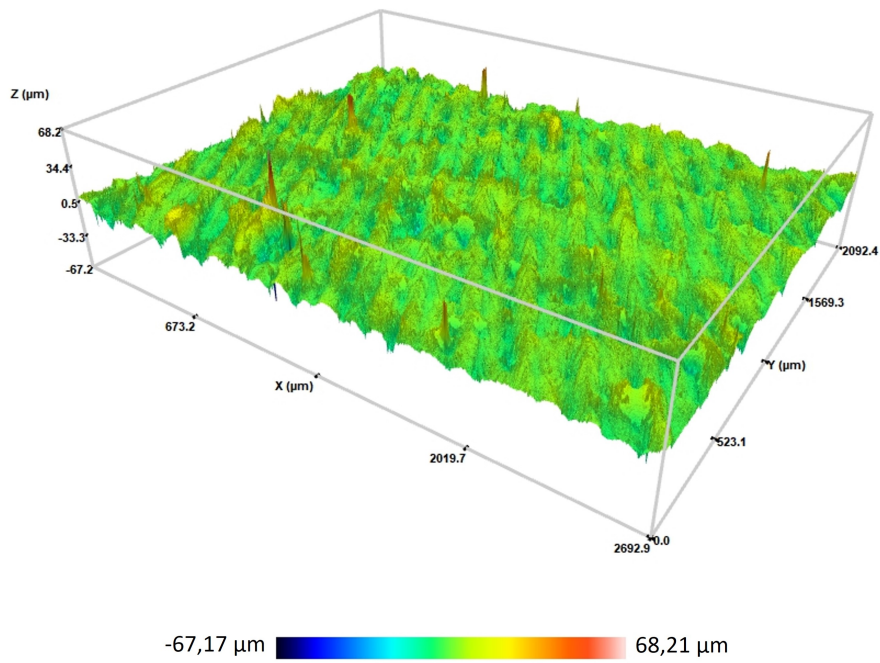


(a) Campione 7 pre lavorazione

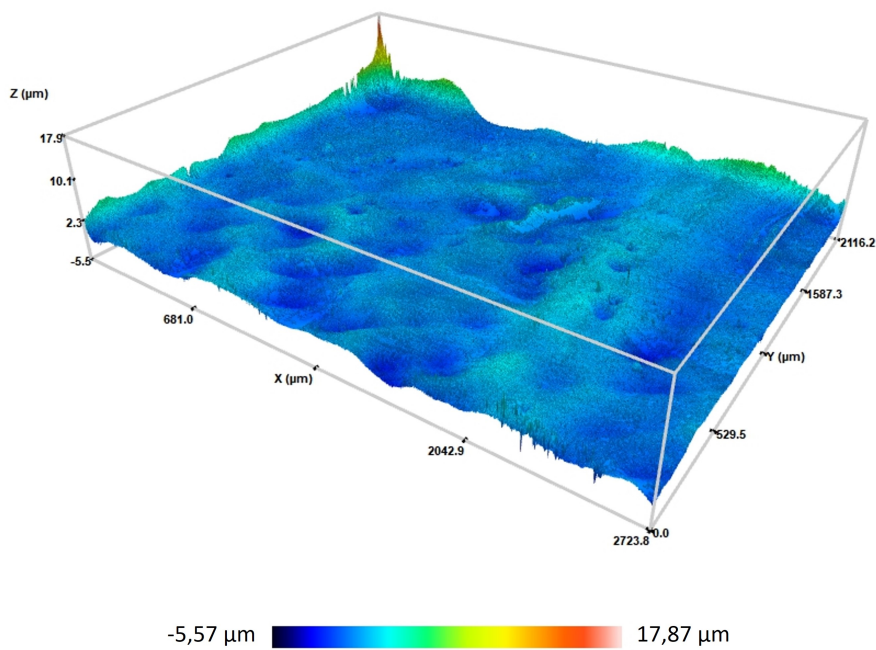


(b) Campione 7 post lavorazione

Figura 3.24: Profilometria Campione 7 della Serie 2



(a) Campione 9 pre lavorazione



(b) Campione 9 post lavorazione

Figura 3.25: Profilometria Campione 9 della Serie 2

3.2.2 Analisi morfologiche: Serie 2

Nelle prossime pagine saranno disposte le figure che mostrano le immagini SEM per la Serie 2. Una cosa è necessario osservare fin dal principio: le condizioni iniziali dei diversi campioni sono estremamente diverse rispetto a quelle della Serie 1. Infatti, si assiste alla visione della superficie di campioni *As-Built* "crudi", i quali non hanno subito alcun tipo di lavorazione né trattamento. Alcune di queste caratteristiche morfologiche sono evidenziate, in alcune delle immagini che seguiranno, per rendere partecipe il lettore meno esperto di cosa si sta parlando in termini di residui non fusi o altre tracce evidenti della strategia produttiva in fase di fabbricazione, così come espresso nel Capitolo 1. Verrà reso noto anche come alcune di queste caratteristiche sono state "smussate" o anche eliminate dal processo di *electrochemical polishing* subito nel corso di queste indagini, mentre altre sono state peggiorate o ve se ne sono presentate di nuove. Nelle didascalie specifiche saranno delucidate tali affermazioni. Come per la Serie 1, le immagini ritratte sono state prelevate tutte con i seguenti parametri (salvo, anche qui, se non specificato diversamente):

- Potenza del fascio di elettroni: 20,00 kV
- Ingrandimento: 150x/200x
- HFW (*Horizontal Field of View*): 1.99/1.49 mm

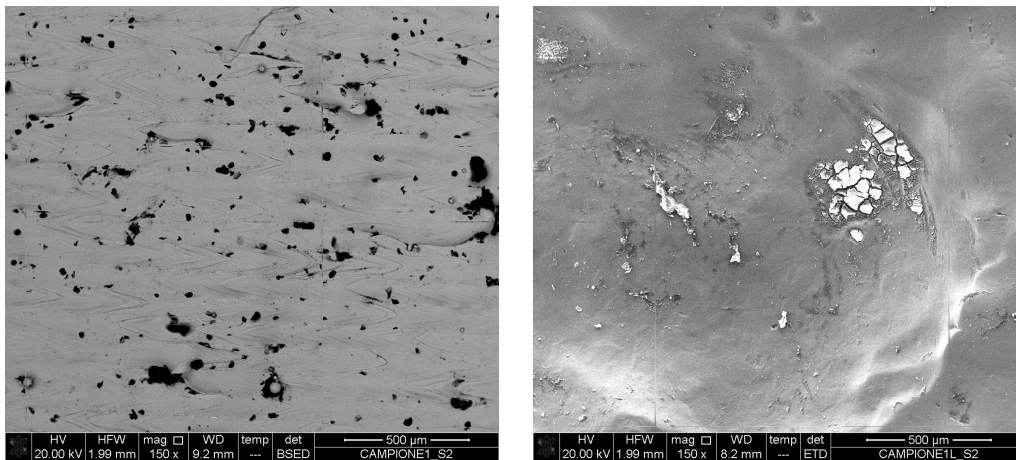


Figura 3.26: Analisi SEM del campione 1 della Serie 2. Senza l'ausilio di espediti grafici, si nota immediatamente come la superficie del campione 1 sia stata largamente "consumata" dal processo di dissoluzione. Questo a causa di una densità di corrente eccessivamente elevata, la quale, oltre ad aver asportato gran parte di materiale, ha causato un forte fenomeno di outgassing e di formazione di gas di reazione sulla superficie, che hanno afflitto la resa del processo sul campione. È probabile che anche la matrice stessa del materiale abbia contribuito ad amplificare tale risultato.

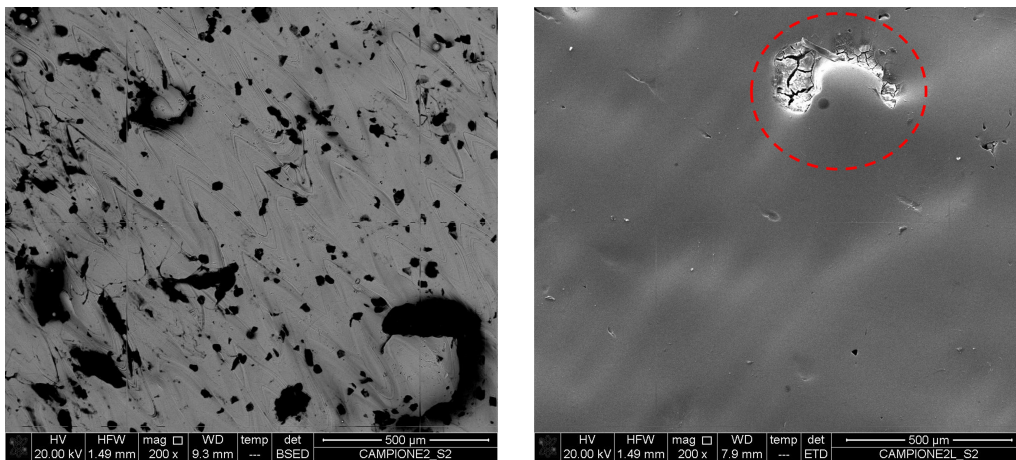


Figura 3.27: Analisi SEM del campione 2 della Serie 2. Nell'immagine a sinistra, si vede lo stato della superficie del campione prima della lavorazione. Le *texture* sono molto particolari, e sono dovute al processo di scansione in fase di fabbricazione. A destra, invece, si nota che, seppur la superficie è stata levigata, si sono formate delle increspature, evidenziate dal tratteggio in rosso, dovute probabilmente alla presenza di porosità nella matrice.

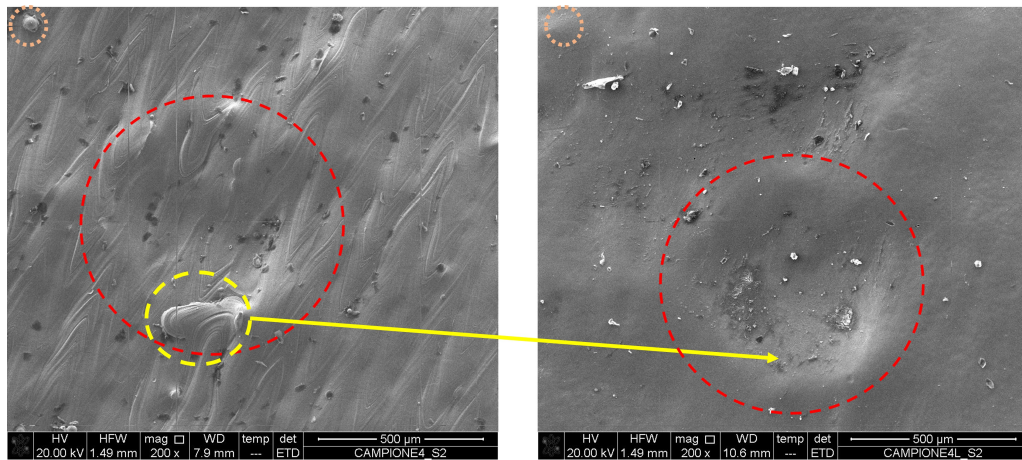


Figura 3.28: Analisi SEM del campione 4 della Serie 2. Qui si notano due fatti particolari: la presenza di particelle non fuse (cerchi in rosso e arancio) e un'avvallamento particolarmente pronunciato (cerchio in rosso). Se le particelle sono state efficacemente rimosse, lo stesso non si può dire per l'avvallamento.

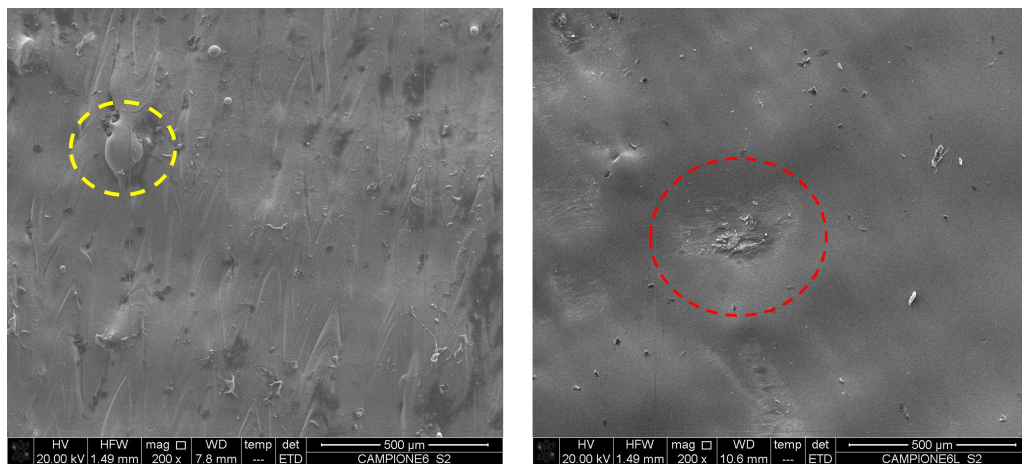


Figura 3.29: Analisi SEM del campione 6 della Serie 2. Anche qui, delle particelle parzialmente fuse sono state rimosse (sempre cerchio in giallo), ma durante la lavorazione si sono formate dei difetti morfologici (cerchio tratteggiato in rosso, a sinistra).

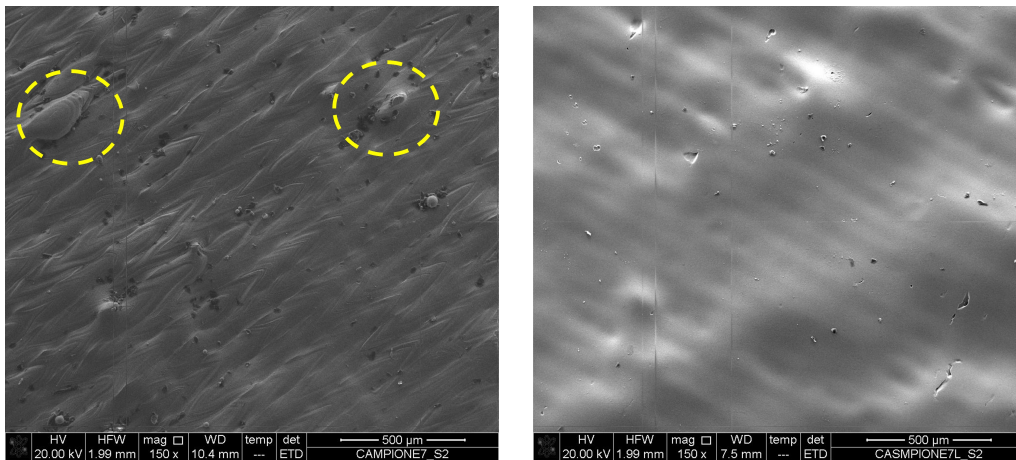


Figura 3.30: Analisi SEM del campione 7 della Serie 2. In questo caso, l'electrochemical polishing ha avuto maggiore successo, riuscendo a non danneggiare la superficie e rimuovendone i difetti. Tuttavia, si possono notare dei piccoli pori che si estendono sulla maggiorparte della superficie: questo avviene a causa delle porosità, che vengono esposte nel processo di rimozione del materiale, e che caratterizza i campioni As-Built.

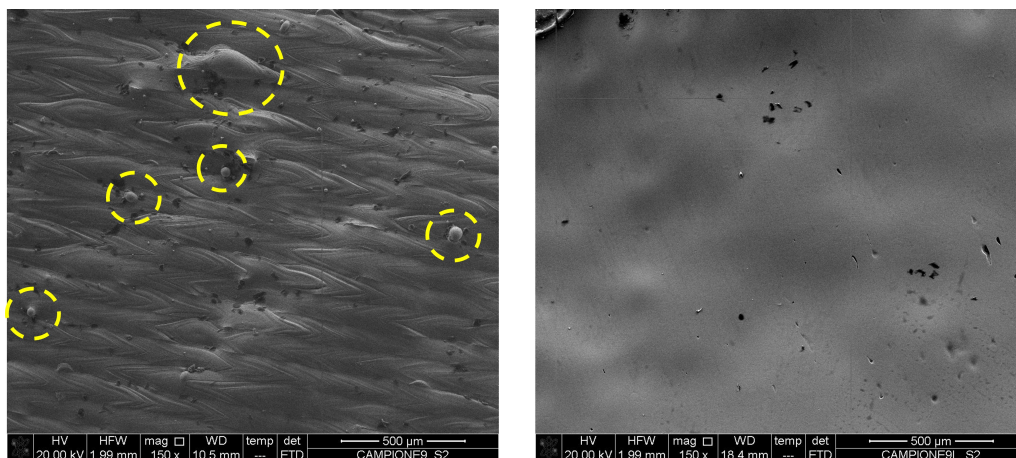


Figura 3.31: Analisi SEM del campione 9 della Serie 2. Il campione mostra la lavorazione di maggior successo. Tutti i difetti principali sono stati rimossi, tuttavia, come per il campione 7, sono state rivelate alcune zone porose.

3.3 Risultati della seconda campagna sperimentale: Serie 3

Si vuole prendere in esame ora la ristretta campagna sperimentale riguardante un'eventuale efficacia nell'eseguire lavorazioni in successione su componenti precedentemente lavorate. Questo ha un duplice scopo: in primis, valutare se è una procedura efficace, e in secondo luogo se si può ragionare in termini di "preparazione" delle superfici con una prima lavorazione e poi effettuare la lavorazione vera e propria. Verrà messo in luce successivamente, nel Capitolo 4, che le condizioni di partenza anticipatamente una lavorazione per *electrochemical polishing* influenza pesantemente il risultato. Infatti, i campioni presi in esame in questa sede sono i campioni 2, 3 e 7 della Serie 2, i quali hanno già pertanto ricevuto una lavorazione e partono da condizioni migliori di quelle dei rispettivi campioni alla partenza, mostrando, come sarà evidenziato, dei miglioramenti. Per non diluire troppo la trattazione, si anticipa già che il tipo di analisi topografiche e morfologiche seguono le stesse regole imposte per le analisi delle Serie 1 e 2, e quindi non verranno illustrate ulteriormente. Inoltre, non saranno poste le analisi a confronto, come avvenuto in precedenza, in quanto le analisi riportate in questa sede sono confrontabili direttamente con i risultati della precedente sezione. Nella Tabella [3.5] sono mostrati, come di consueto, i valori di corrente e CD rilevati in sede di sperimentazione:

Campione	Corrente [A]	CD [$\frac{-A}{cm^2}$]
2	0,07	0,34
3	0,07	0,34
7	0,06	0,30

Tabella 3.5: Da sinistra a destra, i valori di corrente misurata e densità di corrente ricavata per ogni campione della Serie 3 nella terza fase della sperimentazione

Seguono quindi i relativi grafici riportanti le riduzioni di S_a , in relazione tra di loro e percentuali (Figure [3.32] e [3.33]), rispetto ai risultati dei corrispondenti campioni della Serie 2.

È immediatamente visibile come, solo nella presa visione di questi risultati, vi sia stato un chiaro giovamento dall'eseguire in successione una lavorazione di EP. Questo aspetto verrà approfondito in seguito, nel Capitolo 4.

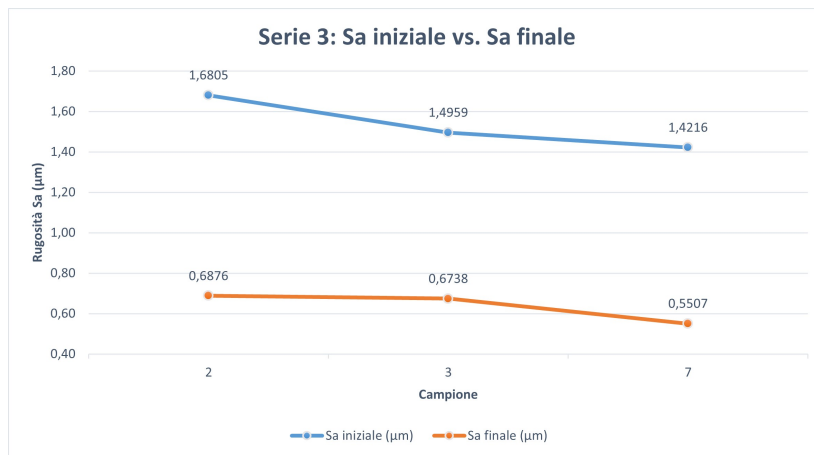


Figura 3.32: Grafico che illustra le riduzioni del valore di Sa per i campioni 2, 3 e 7 della Serie 2 nel test in successione

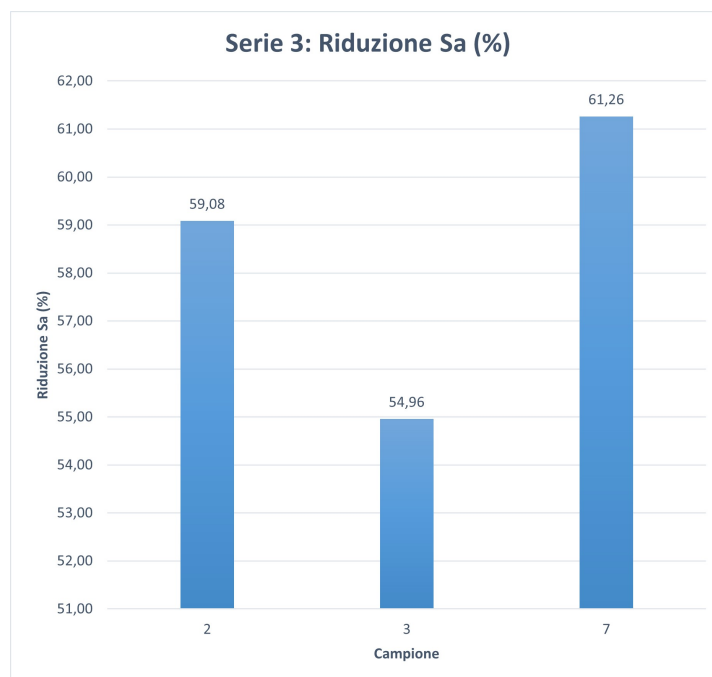
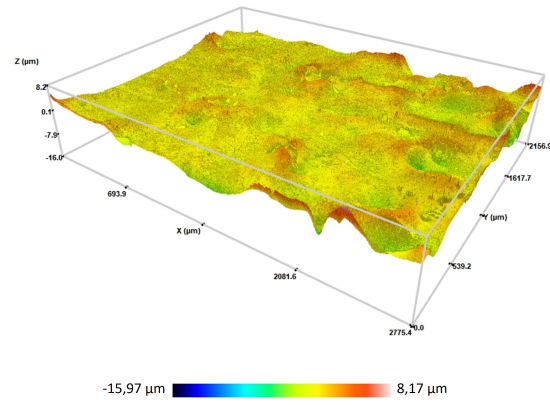


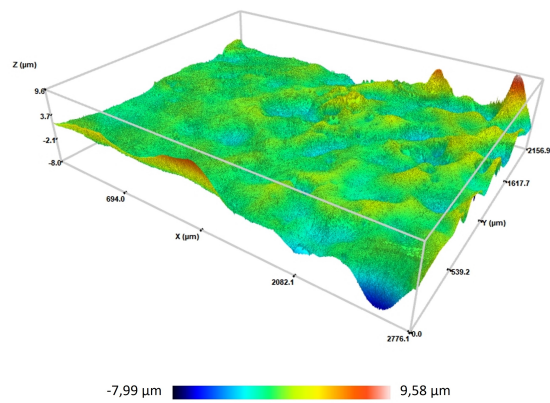
Figura 3.33: Istogramma con le variazioni percentuali di Sa per i campioni della Serie 3 dopo le sperimentazioni in successione sui campioni 2, 3 e 7 della Serie 2

3.3.1 Analisi profilometriche: Serie 3

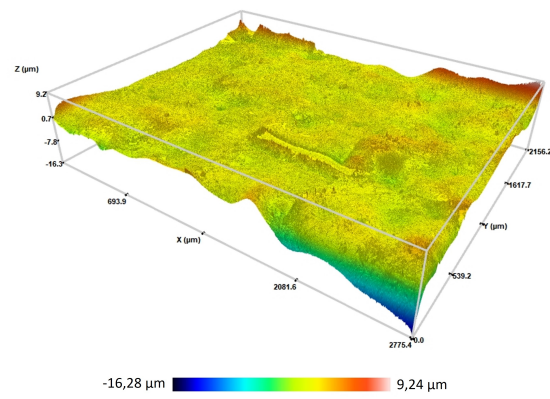
Nelle pagine seguenti saranno riportati i risultati delle rilevazioni profilometriche dei campioni della Serie 3, in successione alla Serie 2. Anche queste, come quelle della Serie precedente, sono afflitte dagli stessi errori di bordo. Tuttavia, si osserva rispetto alle analisi precedenti un miglioramento sostanziale del profilo di questi campioni. Non verranno espone nuovamente le dinamiche del prelevamento e successiva elaborazione dei seguenti dati, in quanto sono le medesime di quelle espone nella precedente sezione, né saranno messi a confronto con il corrispettivo campione prima della lavorazione, in quanto sarebbe una inutile rindondanza. La signifattività dei risultati trovati sarà messa in luce alla fine di questa trattazione.



(a) Campione 2 Serie 3



(b) Campione 3 Serie 3



(c) Campione 7 Serie 3

Figura 3.34: Profilometria Campioni 2, 3 e 7 della Serie 3

3.3.2 Analisi morfologiche: Serie 3

Di seguito, con le analoghe modalità mostrate nelle sezioni precedenti del presente Capitolo, si mostrano i risultati delle fotografie SEM che mettono in evidenza la morfologia delle superfici dei campioni 2, 3 e 7 della Serie 2 dopo una successiva lavorazione, con i parametri visti nella Tabella 2.3 nel Capitolo 2. I parametri utilizzati dal microscopio SEM sono gli stessi usati per le altre rilevazioni. Si anticipa ciò che verrà delucidato nel Capitolo 4: se le lavorazioni in successione hanno avuto successo nel ridurre ulteriormente la rugosità S_a , e quindi le asperità della superficie, levigando il componente, non si può dire lo stesso per i cambiamenti che la morfologia delle suddette superfici ha subito. Infatti, le immagini dei campioni 2 e 3 mostrate qui di seguito evidenziano come le superfici hanno subito dei danneggiamenti strutturali, se prima ne erano privi, o hanno peggiorato quelli già presenti. Il motivo per cui ciò accade verrà esplorato in seguito. Come in precedenza, a sinistra nelle Figure seguenti vi sarà l'immagine del componente prima della ulteriore lavorazione, mentre a destra vi sarà l'immagine che raffigura le condizioni finali.

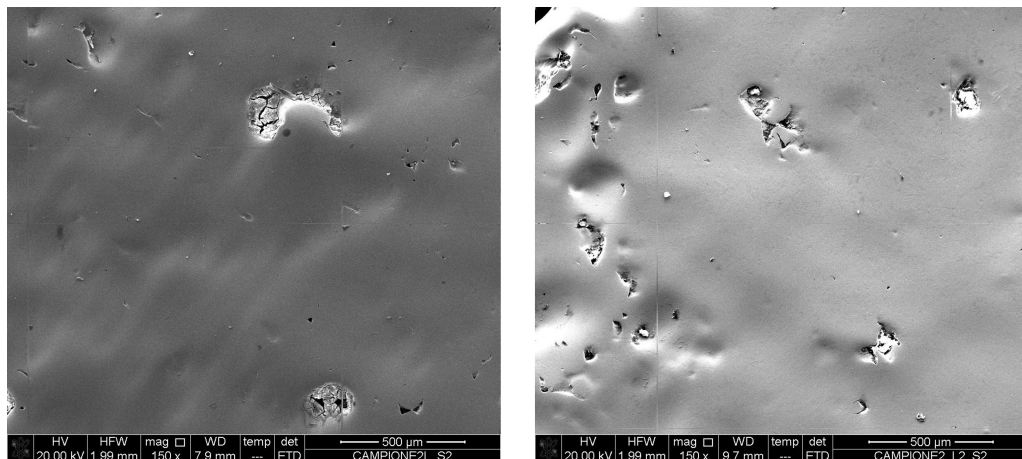


Figura 3.35: Analisi SEM del campione 2 tratto dalla Serie 2 e lavorato ulteriormente nella Serie 3. Senza l'ausilio di un supporto grafico, è immediatamente visibile che i difetti morfologici sono peggiorati (le porzioni riprese non sono le medesime, ma si può notare nell'immagine a destra che i difetti si sono moltiplicati sulla superficie).

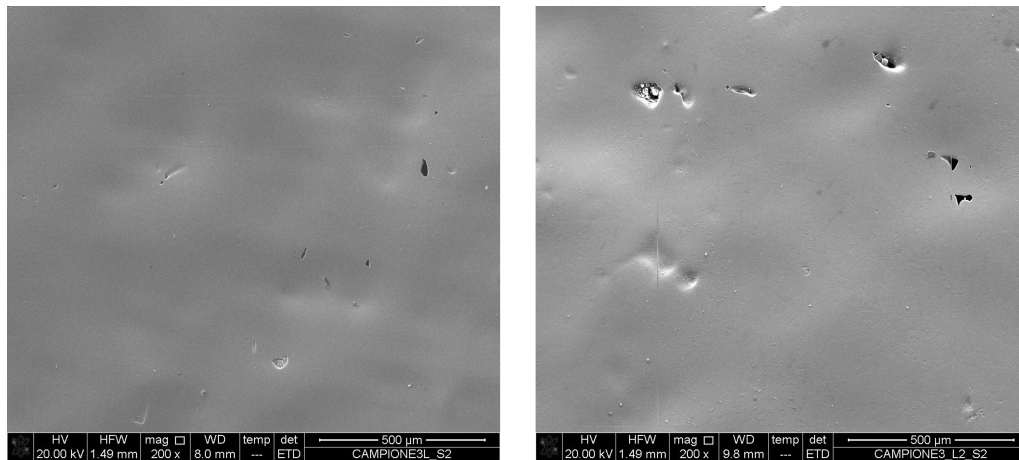


Figura 3.36: Analisi SEM del campione 3 della Serie 3. Seppur non con la stessa aggressività, anche il campione 3 riporta dei danneggiamenti ulteriori sulla superficie.

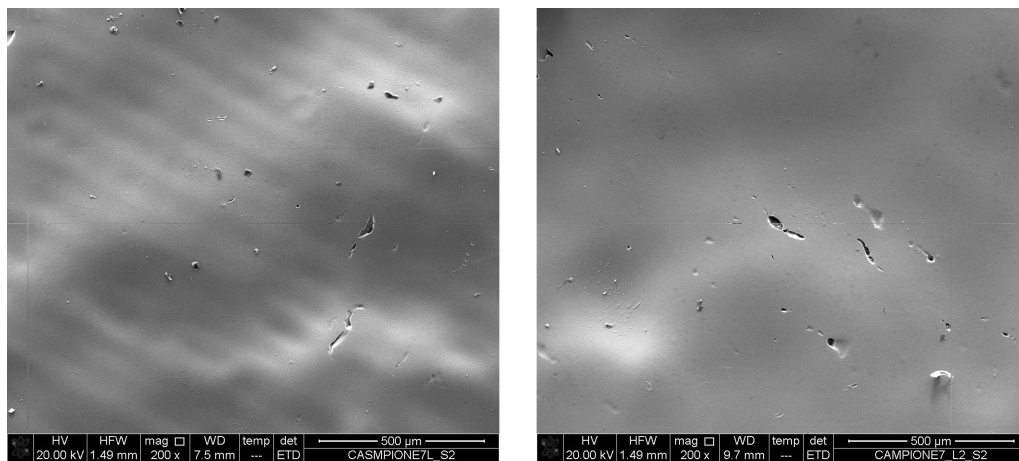


Figura 3.37: Analisi SEM del campione 7 della Serie 3. Il campione 7 è uscito dalla lavorazione quasi intatto, non vi sono danneggiamenti rilevanti. Tuttavia, si può notare come si siano aperte nuove porosità sulla superficie, esponendo alcuni difetti della matrice del materiale.

Capitolo 4

Conclusione e Prospettive Future

In capo a questo capitolo finale, che chiude la trattazione di questo elaborato, si vogliono prendere in esame i risultati esposti nel precedente capitolo (Capitolo 3) e procedere a sviscerarli, studiandone il significato e traendone delle osservazioni riguardante il tema della presente trattazione. Essendo che l'obiettivo di questa tesi è quello di guardare ai parametri termo-elettrici ottimali per quanto concerne l'operazione di *electrochemical polishing*, si affronterà la discussione per punti, indagando separatamente la significatività dei singoli parametri coinvolti nella lavorazione, anche se questi ultimi sono comunque, come si è visto e si capirà meglio in seguito, interdipendenti tra loro. In particolare, quindi, verranno presi in esame i parametri della densità di corrente, della temperatura, dei tempi di processo ed, infine, la natura stessa del materiale sotto esame: un prodotto di *Additive Manufacturing*. Di ognuno di questi, quindi, verrà analizzato il ruolo all'interno dell'equilibrio del processo, la sua influenza sugli altri parametri, ed infine, quale può essere ciò che si avvicina ad una configurazione di ottimo per ottenere delle lavorazioni efficienti ed efficaci, per giungere a valori di finitura superficiale che siano all'altezza degli standard industriali.

4.1 Osservazioni sui risultati

Come anticipato nel cappello di questo capitolo, si affronterà la discussione sulle osservazioni compiute in modo separato per ogni parametro, a cominciare da quello che riveste il ruolo cruciale nella lucidatura elettrochimica: la densità di corrente.

1. Densità di corrente

Osservando i grafici presenti nel Capitolo 3, sia per la Serie 1 che la Serie 2 di campioni, si è potuto notare come, al variare della densità di corrente imposta tra gli elettrodi, la qualità della lavorazione cambi in maniera piuttosto radicale. Facendo riferimento al grafico nella Figura 3.3 e a quello della Figura 3.18, si osserva come le maggiori riduzioni in termini di S_a sono state ottenute per densità di corrente poco elevate. Questo fatto si spiega facendo riferimento a ciò che è illustrato nella letteratura scientifica. Si riprenda il discorso sulla curva voltaggio-densità di corrente, introdotta da Jacquet [8] e ripresa più di recente da Han et al.[6], esposta nel Capitolo 2. Essi spiegano come una lucidatura efficace durante l'*electrochemical polishing* si ottenga in condizioni di *plateau* della densità di corrente, ovvero una condizione in cui, a prescindere dal valore del potenziale applicato, il suo valore si mantiene costante e relativamente basso. Valori troppo eccessivi di questa portano infatti a condizioni catastrofiche per l'integrità superficiale del componente (si veda ad esempio l'analisi SEM in Figura 3.26 e i profili topografici delle Figure 3.20 e 3.21). Anche se qualche campione ha riportato una significativa riduzione di S_a nonostante un elevato (nel contesto) calore di densità di corrente, la sua significatività all'interno del *pool* di dati raccolti è ammortizzata dal fatto che tali campioni, in partenza, erano caratterizzati da una rugosità iniziale "estrema" se messa in confronto con la rugosità media della popolazione. Affinché una lavorazione per *electrochemical polishing* sia efficace infatti deve sussistere un equilibrio tra la dissoluzione anodica e lo strato passivato che si crea in tali condizioni. A densità di corrente troppo elevate (i.e. scambio di ioni), infatti, si osserva che lo strato passivato che funge da filtro per l'elettrolisi tende a sfaldarsi e il suo funzionamento viene meno, lasciando che il distacco di particelle dalla superficie dell'anodo avvenga senza freni [6]. Al contrario, in condizioni di equilibrio, lo strato passivato, ossia questo strato di ossido lungo la superficie del pezzo, limita la forza dello

scambio di ioni tra l'anodo e la soluzione elettrolitica, effettuando questa rimozione "forzata" in maniera invece controllata e "dolce", portando ad una effettiva levigatura. Si può concludere, basandosi sulla letteratura e sull'evidenza sperimentale, che una densità di corrente elevata non comporta necessariamente dei risultati ottimali, in quanto la dissoluzione anodica non deve avvenire per rimuovere materiale brutalmente dal componente (fatto che avviene per elevate correnti ioniche), ma piuttosto deve accadere per lucidarlo. A partire da queste considerazioni, saranno passate ora in vaglio i restanti parametri termo-elettrici regolatori di questo processo, che influenzano ambivalentemente sia la densità della corrente, che la lavorazione stessa.

2. Temperatura e Differenza di Potenziale

Altro fattore chiave per la riuscita dell'*electrochemical polishing* è la temperatura a cui il processo avviene. Dai grafici in Figura 3.4 e 3.18 si evince che elevati valori di temperatura per il processo non restituiscono risultati favorevoli. Si può spiegare questo comportamento tenendo in considerazione che, in funzione dell'aumento di temperatura, gli scambi convettivi all'interno dell'elettrolita crescono. Come illustrato nel Capitolo 1 e come spiegato da Han et al.[6] e Mu et al.[10], questo fatto dovrebbe migliorare l'effetto del processo. Tuttavia, è altresì vero che la temperatura affligge anche l'efficacia dello strato viscoso e, quindi, la densità di corrente che da questo ne scaturisce. Per i campioni testati nel corso di questa tesi, si è potuto appurare quanto spiegato. Per i campioni testati alle temperature più elevate (circa intorno ai 50°C) si può osservare che il valore della densità di corrente cresce, portando ad un'eccessiva rimozione di materiale. Al contrario, temperature più basse hanno un effetto stabilizzante sullo strato viscoso, risaltandone l'efficacia e riducendo la dissoluzione anodica, diminuendo la corrente elettrolitica. Si può concludere quindi che è doveroso "pilotare" il valore della temperatura di processo, affinché possa permettere uno scambio ionico equilibrato. Seguendo le evidenze sperimentali riportate, valori al di sotto dei 25°C sono i più promettenti. Altro parametro naturalmente importante è la tensione applicata agli elettrodi. Senza ridurne l'importanza, si può facilmente affermare che sia uno dei fattori diretti che influisce sulla densità di corrente indotta. Il meccanismo è molto semplice: maggiore è la differenza di potenziale imposta, e maggiore sarà la corrente ionica, poichè aumenta la tensione tra gli elettrodi e

quindi il "richiamo" rispettivo degli ioni da uno verso l'altro. Risulta evidente, dall'analisi dei dati risultanti, che il valore corretto di potenziale per l'*electrochemical polishing* sembri non esistere, ma vada rapportato all'area della superficie lavorata e agli altri parametri di processo che contribuiscono al risultato finale.

3. Tempo di processo

Anche in questo caso, come per i valori di voltaggio applicato, la direzione sembra essere unica. Maggiore è il tempo di esposizione (a parità di condizioni favorevoli) e migliore sarà il risultato. Questa almeno è la tendenza evidenziata nel grafico in Figura 3.19. Infatti, più si allunga il tempo di processo, e maggiore sarà la quantità di materiale asportato. Tuttavia, si vuole anche specificare che non sono state testate procedure estremamente estese dal punto di vista temporale. L'evidenza scientifica [6] afferma infatti che esiste un limite superiore all'efficacia raggiungibile con il processo dell'EP secondo il fattore temporale. Questo perché le differenze morfologiche della superficie (differenza "picco-valle") si appiani sempre di più, riducendo il gradiente di potenziale sulla superficie e pertanto la quantità di ioni che si riescono a scambiare. Di materiale asportato ve ne sarà in ogni caso, ma l'appianamento globale della superficie è già avvenuto, all'interno delle capacità di questa procedura.

4. Morfologia e natura della matrice iniziali

Questo fattore è lasciato per ultimo non per la sua importanza (che è fondamentale), ma perché non rientra all'interno dei parametri termo-elettrici controllabili in sede di lavorazione. La natura della superficie anticipatamente la lavorazione influenza pesantemente i risultati ottenibili. In termini di rugosità iniziale S_a , si evidenzia dall'analisi sperimentale che rispettivamente ai valori maggiori di S_a si abbiano dei risultati minori. Ciò è dovuto principalmente ai forti gradienti di altezza che si riscontrano lungo la superficie lavorata, che aumentano il gradiente del potenziale e quindi rendono la procedura più efficace. Si vedano ad esempio le immagini SEM dei campioni della prima famiglia sperimentale in Figura 3.13, in Figura 3.14 e in Figura 3.15. La natura estremamente frastagliata della superficie ha permesso allo strato viscoso di pronunciare gli effetti della dissoluzione anodica sui picchi di tali zone, rimuovendo il materiale che li compone ed ottenendo quindi un effetto appianante. Lo stesso effetto si può rilevare dalle analisi SEM sulla seconda famiglia di campioni, in maniera particolarmente evidente nelle Figure 3.27 e

3.31. Inoltre, per la Serie 2, che deriva direttamente dal processo di fabbricazione, si osserva come lo stesso principio abbia un effetto assolutamente benefico sulla rimozione di difettologie particolari della produzione AM, come polveri parzialmente fuse sulla superficie. Per ogni campione analizzato, si riscontra la totale rimozione di tali difetti (evidenziati con cerchi gialli tratteggiati nelle Figure 3.28, 3.29, 3.30 e 3.31. Tuttavia, se il principio dell'*electrochemical polishing* risulta essere assolutamente efficace nel trattare questa specifica tipologia di difetti superficiali, lo stesso non si può dire per le "macro" connotazioni superficiali. Come detto più volte nel corso di questa trattazione finale, l'effetto dell'EP è particolarmente pronunciato nel caso di rugosità spiccate sulla superficie, ma non lo è altrettanto in presenza di avvallamenti o protrusioni pronunciati. Questo a causa sempre dello stesso meccanismo delucidato dalla letteratura ([6] e [10]) e qui riscontrato, ossia della distribuzione del potenziale locale riscontrabile al livello dello strato viscoso. Si può osservare infatti nell'analisi SEM in Figura 3.28, evidenziato nel cerchio tratteggiato in rosso, un avvallamento che non è scomparso nella lavorazione. Apparentemente, la differenza di potenziale locale non è stata sufficiente a forzare lo scambio ionico in tutta l'estensione di quell'area, facendo sì che in parte venisse "smussata", ma non eliminata. Si faccia riferimento anche all'analisi topografica del campione 9 della Serie 2 (Figura 3.25). Vi è una protusione piuttosto pronunciata che è stata lucidata localmente, ma non globalmente. Un altro fattore determinante è la matrice stessa del materiale. La lavorazione dell'*electrochemical polishing* rimuove dalla superficie in maniera locale il materiale del componente. I prodotti fabbricati per AM, come quanto visto nel Capitolo 1, sono molto particolari dal punto di vista strutturale, e presentano pregi e difetti unici. Tra questi difetti, vi è la possibilità di avere particolari porosità all'interno della matrice di materiale. Durante la lavorazione, è possibile che queste porosità vengano portate a galla, con conseguente negative sulla lavorazione. Per quanto visto dalle immagini SEM nelle Figure 3.30 e 3.31, possono apparire sulla superficie dei microscopici pori, che se di per sé non risultano essere un maggiore danno superficiale, per determinate applicazioni (come, in questo caso, biomediche) non sono condizioni accettabili. È evidente anche come questi pori possano portare a delle condizioni di lavorazione avverse. Si riprenda la Figura 3.27 ad esempio. La presenza di porosità può aver fatto sì che dell'elettrolita si sia riversato "all'interno" della cavità liberata dal

processo lavorativo, creando quelle increspature visibili all'interno del cerchio rosso tratteggiato. Tali situazioni sono maggiormente evidenziate dalla Serie 3. Innanzitutto, si osserva l'effetto benefico dell'aver "preparato" la superficie ad un'ulteriore lavorazione, "smussando" le irregolarità iniziali e quindi riuscendo ad ottenere un risultato migliore rispetto ad una sola "passata". Tuttavia, Ciò ha favorito anche l'esposizione di ulteriori porzioni di matrice che presentavano in partenza delle porosità, o comunque zone in cui l'*electrochemical polishing* ha, di fatto, peggiorato la morfologia (Si vedano le Figure [3.35] e [3.36]). Se da un lato quindi delle prove ripetute hanno dimostrato dell'efficacia nel ridurre le asperità superficiali, levigando ulteriormente il campione sotto lavorazione, dall'altro comporta un maggiore rischio di portare alla luce ed amplificare difetti pre-esistenti. Tutte le peculiarità viste in quest'ultima parte di ragionamento sono riconducibili quasi esclusivamente ai campioni della Serie 2. Questo è comprovato dal fatto che sono campioni *as-built*, caratterizzati appieno dalle caratteristiche dei prodotti realizzati per *Additive Manufacturing* senza lavorazioni successive, cosa che hanno invece subito i campioni della Serie 1. In questo modo si spiegano, nonostante le simili condizioni di processo per le lavorazioni più efficaci, le differenze ritrovate in termini di finitura superficiale tra le due famiglie di campioni.

4.2 Conclusione

La promessa di questa tesi è quella di indagare sulla configurazione di ottimo per ottenere dei risultati di finitura superficiale su componenti in Ti6Al4V fabbricati per AM che siano in linea con la letteratura scientifica e con i requisiti industriali. Questi risultati sono stati in parte raggiunti. Si è visto infatti che un miglioramento della qualità delle superfici è stato raggiunto, ritrovando dei valori che raggiungono le aspettative richieste, per alcuni dei campioni studiati. Basandoci su tali risultati, si può concludere che una configurazione di ottimo è stata trovata. Il range di valori per i parametri termo-elettrici rilevanti, per il quale si sono ottenuti i risultati più promettenti nel corso di questa sperimentazione prevedono infatti:

- un valore di tensione nell'intorno dei 30V applicato agli elettrodi,
- una temperatura di processo inferiore ai 25°C,
- un tempo di lavorazione non al di sotto dei 200s.

Questo, per riuscire ad indurre una densità di corrente che non stia al di sopra dei $340 \frac{A}{cm^2}$, la quale in fin dei conti è il parametro che guida l'efficacia dell'intero processo, accompagnato naturalmente dal comportamento chimico che possiedono gli elementi della cella elettrolitica. Tuttavia, non è ancora del tutto sufficiente. Molti sono i fattori che determinano la qualità di una superficie. Come osservato poco fa, sono stati ritrovati dei difetti superficiali che non si è riusciti a trattare a dovere e che esulano dall'analisi sulla rugosità affrontata in questa trattazione. Il processo richiede quindi ulteriori raffinazioni, prima di poter essere industrialmente accettabile. La strada è ancora lunga, e questa ricerca non è che solo uno dei primi passi verso una strumentalizzazione efficace dell'*electrochemical polishing* per la finitura superficiale di componenti dell'*Additive Manufacturing*.

4.3 Limiti e Prospettive Future di questa Ricerca

L'*electrochemical polishing* è un processo innovativo, e in quanto tale, è ancora nuovo nel mondo della produzione industriale. Questo comporta, inevitabilmente, che manchino molte delle conoscenze necessarie a caratterizzarlo appieno. Queste lacune hanno influenzato in parte questa ricerca, poiché si è dovuto procedere a piccoli passi al fine di ricavare dei dati consistenti tra loro, cercando nel contempo di ritrovare quelle condizioni che favorissero una lavorazione ottimale dei campioni testati. Inoltre, per sua natura, l'EP è un processo intrinsecamente articolato in molteplici variabili, e che varia la sua natura a seconda del materiale lavorato. Per quanto visto, sono molti i parametri che vi partecipano. Di fatto, quindi, senza una linea guida, è ancora difficile orientarsi. Pertanto, una delle possibili strade che questa ricerca può intraprendere è quella di ampliare lo spettro delle casistiche osservabili, adottando anche strumenti di analisi statistica mirati, per cercare di colmare quelle lacune. Ad esempio, si potrebbe pensare di ricavare delle curve voltaggio-densità di corrente *ad-hoc* per il Ti6Al4V, sotto le diverse condizioni di processo, in modo che possano fungere da "faro" a chi desidera cimentarsi in questo tipo di processo. Al fine invece di spingersi verso un miglioramento dei risultati di finitura superficiale che questo procedimento può conferire, e quindi di raffinare questo processo, si potrebbero prendere in considerazione delle strade alternative, che comprendono delle strategie che affianchino questo processo. Ad esempio, una possibilità potrebbe essere quella di adottare dei meccanismi di *pre-finitura*, che rimuovano le difficoltà in cui l'EP si trova limitato (ad esempio, le caratteristiche morfologiche), così come anche provare a delle lavorazioni in successione, come provato nel corso di questa tesi, e approfondire se si debbano adottare dei parametri differenti per la "sgrossatura" e l'effettiva lavorazione. Oppure, si può pensare di trasformare il processo dell'*electrochemical polishing*, evolvendolo in un qualcosa di nuovo. Nella fattispecie, si fa riferimento al *Plasma Assisted Electrochemical Polishing*, in cui il funzionamento base dell'EP viene assistito dalla formazione di plasma sul componente, che dovrebbe migliorare la qualità della finitura superficiale ([2] e [7]).

Bibliografia

- [1] Annalisa Acquesta e Tullio Monetta. «Green Approach for Electropolishing Surface Treatments of Additive Manufactured Parts: A Comprehensive Review». In: *Metals* 13.5 (2023). ISSN: 2075-4701. DOI: [10.3390/met13050874](https://doi.org/10.3390/met13050874). URL: <https://www.mdpi.com/2075-4701/13/5/874>.
- [2] P.N. Belkin, S.A. Kusmanov e E.V. Parfenov. «Mechanism and technological opportunity of plasma electrolytic polishing of metals and alloys surfaces». In: *Applied Surface Science Advances* 1 (2020), p. 100016. ISSN: 2666-5239. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2020.100016>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666523920300015> (cit. a p. 92).
- [3] Guoying Dong, Julien Marleau-Finley e Yaoyao Fiona Zhao. «Investigation of electrochemical post-processing procedure for Ti-6Al-4V lattice structure manufactured by direct metal laser sintering (DMLS)». In: *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 104.9 (ott. 2019), pp. 3401–3417. ISSN: 1433-3015. DOI: [10.1007/s00170-019-03996-5](https://doi.org/10.1007/s00170-019-03996-5). URL: <https://doi.org/10.1007/s00170-019-03996-5>.
- [4] Haniyeh Fayazfar, Issa Rishmawi e Mihaela Vlasea. «Electrochemical-Based Surface Enhancement of Additively Manufactured Ti-6Al-4V Complex Structures». In: *Journal of Materials Engineering and Performance* 30.3 (mar. 2021), pp. 2245–2255. ISSN: 1544-1024. DOI: [10.1007/s11665-021-05512-x](https://doi.org/10.1007/s11665-021-05512-x). URL: <https://doi.org/10.1007/s11665-021-05512-x> (cit. alle pp. 25–27).
- [5] Wei Han e Fengzhou Fang. «Eco-friendly NaCl-based electrolyte for electropolishing 316L stainless steel». In: *Journal of Manufacturing Processes* 58 (2020), pp. 1257–1269. ISSN: 1526-6125. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmp.2020.1257-1269>.

doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.09.036. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1526612520306253>.

- [6] Wei Han e Fengzhou Fang. «Fundamental aspects and recent developments in electropolishing». In: *International Journal of Machine Tools and Manufacture* 139 (2019), pp. 1–23. ISSN: 0890-6955. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2019.01.001>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0890695518301925> (cit. alle pp. 14, 15, 17–20, 86–89).
- [7] Yu Huang et al. «Principle, process, and application of metal plasma electrolytic polishing: a review». In: *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 114.7 (giu. 2021), pp. 1893–1912. ISSN: 1433-3015. DOI: [10.1007/s00170-021-07012-7](https://doi.org/10.1007/s00170-021-07012-7). URL: <https://doi.org/10.1007/s00170-021-07012-7> (cit. a p. 92).
- [8] Pierre A Jacquet. «Electrolytic polishing of metallic surfaces». In: *Metal Finishing* 47.5 (1949), pp. 48–54 (cit. alle pp. 16, 86).
- [9] Austin Lassel. «The electropolishing of electron beam melting, additively manufactured Ti6Al4V titanium: relevance, process parameters and surface finish». In: (2016).
- [10] S Legutko. «Additive techniques of manufacturing functional products from metal materials». In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 393.1 (lug. 2018), p. 012003. DOI: [10.1088/1757-899X/393/1/012003](https://doi.org/10.1088/1757-899X/393/1/012003). URL: <https://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/393/1/012003> (cit. alle pp. 8, 87, 89).
- [11] Amir Malakizadi et al. «Post-processing of additively manufactured metallic alloys – A review». In: *International Journal of Machine Tools and Manufacture* 179 (2022), p. 103908. ISSN: 0890-6955. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2022.103908>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0890695522000591>.
- [12] Jierui Mu et al. «Application of electrochemical polishing in surface treatment of additively manufactured structures: A review». In: *Progress in Materials Science* 136 (2023), p. 101109. ISSN: 0079-6425. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101109>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642523000415> (cit. alle pp. 18, 20–22).

- [13] Ralph H. Petrucci et al. *General Chemistry: Principles and Modern Application, 10th Edition*. Pearson Education Canada, Inc., 2011.
- [14] Mingyue Shen, Chengwei Kang e Fengzhou Fang. «Material removal characteristics of various surface features on selective laser melted 316L stainless steel during electropolishing». In: *Journal of Manufacturing Processes* 79 (2022), pp. 639–653. ISSN: 1526-6125. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2022.04.072>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1526612522003097>.
- [15] V. Urlea e V. Brailovski. «Electropolishing and electropolishing-related allowances for powder bed selectively laser-melted Ti-6Al-4V alloy components». In: *Journal of Materials Processing Technology* 242 (2017), pp. 1–11. ISSN: 0924-0136. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2016.11.014>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924013616303958> (cit. alle pp. 23–25).
- [16] Yao-Cheng Wu et al. *Effects of Electropolishing on Mechanical Properties and Bio-Corrosion of Ti6Al4V Fabricated by Electron Beam Melting Additive Manufacturing*. 2019. DOI: [10.3390/ma12091466](https://doi.org/10.3390/ma12091466). URL: <https://doi.org/10.3390/ma12091466>.
- [17] Li Yang, Hengfeng Gu e Austin Lassel. «Surface treatment of Ti6Al4V parts made by powder bed fusion additive manufacturing processes using electropolishing». In: *2014 International Solid Freedom Fabrication Symposium* (2014).
- [18] Yifei ZHANG, L.I. Jianzhong e Shuanghang CHE. «Electropolishing Mechanism of Ti-6Al-4V Alloy Fabricated by Selective Laser Melting». In: *International Journal of Electrochemical Science* 13.5 (2018), pp. 4792–4807. ISSN: 1452-3981. DOI: <https://doi.org/10.20964/2018.05.79>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1452398123059278> (cit. alle pp. 22, 23).
- [19] Yifei Zhang et al. «Electrochemical Polishing of Additively Manufactured Ti-6Al-4V Alloy». In: *Metals and Materials International* 26.6 (giu. 2020), pp. 783–792. ISSN: 2005-4149. DOI: [10.1007/s12540-019-00556-0](https://doi.org/10.1007/s12540-019-00556-0). URL: <https://doi.org/10.1007/s12540-019-00556-0>.