

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

Sviluppo e caratterizzazione della lega Inconel 625 modificata con l'aggiunta di Ti6Al4V prodotta tramite Selective Laser Melting



Relatori

Prof. Sara Biamino

Dr. Giulio Marchese

Candidato

Margherita Beretta

Marzo 2020

Indice

SOMMARIO	3
1 INTRODUZIONE	5
1.1 Additive Manufacturing	5
1.1.1 Overview e classificazione	5
1.1.2 AM dei materiali metallici	7
1.2 Superleghe di nichel	17
1.2.1 Aspetti metallurgici	17
1.2.1 Materiali per additive manufacturing	22
1.2.3 Superlega Inconel 625 (IN625)	25
2 MATERIALI E METODI	29
2.1 Caratterizzazione delle polveri	29
2.2 Fabbricazione dei provini	29
2.3 Misure di densità	31
2.4 Trattamenti termici	33
2.5 Microscopia elettronica a scansione	34
2.6 Prove di durezza Brinell	36
2.7 Analisi XRD	36
3 RISULTATI E DISCUSSIONE	39
3.1 Scelta dei parametri SLM	39
3.1.1 Caratterizzazione della porosità	39
3.1.2 Condizioni ottimali	44
3.2 Analisi microstrutturale	47
3.2.1 Campioni as-built	47
3.2.2 Campioni solubilizzati	51
3.2.3 Campioni solubilizzati e invecchiati	55
3.2.4 Campioni invecchiati direttamente	57
3.3 Prove di durezza Brinell	59
3.4 Analisi XRD	60
4 CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI	63
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	65

Sommario

Inconel 625 (IN625) è una superlega di Ni rafforzata per soluzione solida e, tramite opportuni trattamenti termici, per mezzo della precipitazione della fase intermetallica γ' (Ni₃Nb) e di diversi tipi di carburi. Questa lega presenta eccellenti caratteristiche di resistenza a ossidazione e corrosione (fino a circa 1000°C) combinate a elevate performance meccaniche per temperature di utilizzo fino a 650°C. La lega IN625 viene tipicamente usata per applicazioni nei settori aerospaziale, automobilistico e petrolchimico dove sono richiesti, oltre a un materiale altamente performante, componenti di alta precisione. Le buone caratteristiche di saldabilità della lega IN625 la rendono particolarmente adatta per la produzione di componenti tramite Selective Laser Melting (SLM): una tecnologia di additive manufacturing basata sulla fusione selettiva di strati di polvere tramite un fascio laser per creare l'oggetto finito. Questa tecnologia ha la particolarità di permettere di ottenere componenti con forme complesse in un unico step produttivo. L'elevata velocità di raffreddamento del processo SLM (10^6 K s^{-1}) genera microstrutture dendritiche molto fini, induce elevati stress residui e riduce la precipitazione di fasi secondarie ed eventuali segregazioni. Tuttavia, la microstruttura dei componenti prodotti per SLM allo stato as-built non è adatta per applicazioni alle alte temperature. Opportuni trattamenti termici si rendono necessari per promuovere ricristallizzazione, ridurre le tensioni indotte dal processo ed eliminare le segregazioni chimiche promuovendo una precipitazione omogenea delle fasi rafforzanti.

Tra le leghe che sono state sviluppate a partire dalla composizione chimica di Inconel 625, vi sono le leghe IN725 e Custom Age IN625PLUS che presentano una maggiore quantità di titanio (1,5% in peso circa) rispetto alla lega standard (0,4% in peso). Queste leghe sono state concepite con lo scopo di creare materiali dotati delle stesse caratteristiche di resistenza a corrosione dell'Inconel 625, ma che presentino migliori caratteristiche meccaniche (vicine a quelle della lega Inconel 718) per effetto della significativa precipitazione di fasi secondarie in seguito a trattamenti termici di invecchiamento. Lo studio di questi materiali nell'ambito dei processi additive non è stato ancora sviluppato, di conseguenza la loro disponibilità sotto forma di polveri per la tecnologia SLM è limitata. Lo scopo di questa tesi è di fornire uno studio preliminare riguardante l'applicabilità di queste leghe ai nuovi processi additive che rappresentano la nuova frontiera dell'ingegneria dei materiali.

Per aumentare le caratteristiche meccaniche dei componenti prodotti mediante SLM in Inconel 625 e sviluppare una lega più prestazionale rispetto a quelle presenti in letteratura, la composizione chimica della lega è stata modificata aggiungendo alle polveri di IN625 l'1% in peso di polvere di Ti6Al4V. Questo ha consentito di realizzare un materiale che presenta una composizione chimica vicina a quella della lega IN725 in prima approssimazione. La lega modificata così ottenuta è stata denominata con l'abbreviazione Inconel 625+. In questo studio, campioni di IN625 prodotti tramite SLM sono stati confrontati con provini fabbricati con i medesimi parametri di processo utilizzando polveri della lega di IN625+. La caratterizzazione dei campioni prodotti con i due materiali è stata condotta mediante microscopia ottica e elettronica, prove di durezza Brinell e analisi XRD. I provini in lega IN625 e IN625+ sono stati confrontati nello stato as-built, solubilizzato (1150°C/2h), solubilizzato e invecchiato (700°C/8h) e dopo invecchiamento diretto (700°C/8h). Le analisi condotte sui campioni nello stato as-built hanno evidenziato che la finestra di processabilità dei due materiali è la medesima. L'aggiunta di Ti6Al4V non ha alterato le caratteristiche di saldabilità della lega IN625, tuttavia è stata riscontrata la presenza di alcune particelle di Ti6Al4V non completamente fuse nei campioni as-built della lega modificata. Per la lega IN625+, è stato trovato che il trattamento termico di solubilizzazione porta in soluzione solida eventuali aggregazioni di Ti6Al4V presente in zone aggregate e nelle aree interdendritiche del materiale (nello stato as-built) e il successivo trattamento di invecchiamento termico causa una maggiore precipitazione di fasi rispetto alla lega base sottoposta ai medesimi trattamenti termici. Ciò comporta che la lega invecchiata di IN625+ ha una durezza del 17% più alta rispetto alla lega invecchiata di IN625. Inoltre, anche il trattamento termico di invecchiamento diretto mostra un valore più alto di durezza (circa del 15%) rispetto ai campioni di IN625 sottoposti allo stesso trattamento. Questo è dovuto alla formazione di un maggior numero di precipitati in aree arricchite di Ti6Al4V.

1 Introduzione

1.1 Additive Manufacturing

Questa sezione introduttiva relativa ai processi di additive manufacturing presenta una panoramica delle principali tecnologie che sono state sviluppate, in particolare per la fabbricazione di componenti in materiali metallici.

1.1.1 Overview e classificazione

Additive Manufacturing (AM) e *3D Printing* sono due dei termini che vengono utilizzati per descrivere il processo di fabbricazione di componenti tridimensionali basato sulla deposizione di materiale strato su strato. Tale tecnologia di produzione additiva si contrappone ai processi di lavorazione classici che prevedono l'ottenimento del pezzo finale a partire da un blocco di materiale grezzo per progressiva asportazione del materiale stesso. Il concetto base della tecnologia AM prevede di aggiungere materiale solo dove necessario permettendo quindi di avere numerosi vantaggi tra cui la possibilità ottenere geometrie complesse con una riduzione del numero di step di processo per ottenere la forma finale [1].

Gli anni '90 del ventesimo secolo sono il periodo a cui risalgono i primi utilizzi di questa tecnologia nota allora con il nome di *Rapid Prototyping (RP)*: lo sviluppo di un prodotto nuovo richiedeva un processo sufficientemente veloce per la creazione di prototipi che permettessero di visualizzare in 3D il componente finale senza passare attraverso la fabbricazione di stampi o utensili. Tuttavia, le scarse caratteristiche meccaniche di questi modelli non permisero l'immediata diffusione del rapid prototyping per la produzione di pezzi finiti. Successivamente, il progressivo miglioramento delle proprietà meccaniche portò ad estendere la tecnologia RP alla produzione di utensili e stampi (nota con il nome *Rapid Tooling*) fino a che, con l'avvento del XXI secolo, il processo fu impiegato anche per la realizzazione di componenti finiti (*Direct Manufacturing*) [2].

La procedura base per la realizzazione di un componente tramite fabbricazione additiva è la stessa, sebbene sia possibile distinguere diverse tecnologie e macchinari, e si può suddividere in otto punti [1]:

1. Creazione del modello 3D CAD
2. Conversione in file formato STL e manipolazione del file
3. Trasferimento del file alla macchina di AM
4. Settaggio dei parametri di processo
5. Costruzione del pezzo
6. Rimozione
7. Post-processing
8. Applicazione

Il primo passaggio richiede la realizzazione dell'oggetto tridimensionale tramite un software CAD (Computer-Aided Design). Questo permette di riprodurre fisicamente l'oggetto che deve essere realizzato attraverso la tecnologia di stampa 3D. Per fare ciò è necessario convertire il file CAD in formato STL, quest'ultimo definisce la geometria dell'oggetto tridimensionale attraverso una suddivisione delle superfici dello stesso in elementi triangolari, ovvero, creando una mesh. Il file STL rappresenta i dati di input per la macchina, ma prima del loro

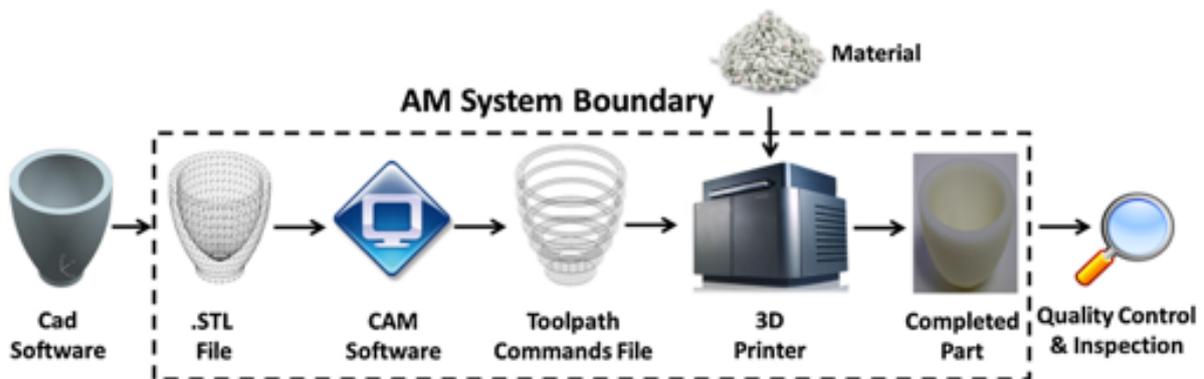


Figura 1: Rappresentazione schematica degli step del processo AM [3].

trasferimento è solitamente necessario l'utilizzo di un software CAM (Computer-Aided Manufacturing) per la loro gestione. La configurazione del programma ne permette la compatibilità con il flusso di lavoro della macchina impiegata permettendo di generare dati predisposti al processo AM e garantendo dunque il pieno controllo del processo. Uno o più file STL possono essere importati a seconda di quanti componenti diversi occorre fabbricare sulla piattaforma, presente nella camera di costruzione, che a sua volta può essere modificata e adattata alla tipologia di macchinario. Il programma permette inoltre di correggere eventuali errori presenti nel file e di convertire il modello tridimensionale in una serie di strati 2D paralleli generando un percorso di lavorazione a partire da questi ultimi [3, 4]. La **Figura 1** mostra schematicamente gli step che precedono la creazione di un oggetto mediante stampa 3D. Il trasferimento del file alla macchina è seguito dalla configurazione di quest'ultima attraverso la definizione di opportuni parametri di processo variabili a seconda del tipo di macchinario e del materiale impiegato. Successivamente è possibile dare inizio alla fase di costruzione dell'oggetto precedentemente modellato. Questa fase è interamente controllata dal computer della macchina in accordo con il settaggio definito. L'oggetto che è stato costruito deve essere rimosso dalla piattaforma di base e può dover essere ripulito dal materiale in eccesso che non è stato utilizzato per la stampa. Il post-processing si riferisce ai passaggi di finitura del pezzo che cambiano a seconda dell'applicazione finale e del materiale [1].

Le tecnologie di additive manufacturing, come stabilito dalla Commissione Tecnica ASTM F42, possono essere suddivise in base alla categoria del materiale di partenza oppure al meccanismo di processo impiegati per la realizzazione dell'oggetto. La **Tabella 1** classifica i processi di stampa 3D in base alla seconda modalità ed elenca alcune tecnologie che sono state sviluppate all'interno di ciascuna categoria.

Tabella 1: Principali processi di fabbricazione additiva suddivisi in base allo standard ASTM F42 [5].

Processo	Descrizione	Materiali	Tecnologie
Binder Jetting	Deposizione selettiva di un legante polimerico tra strati di polvere successivi	Ceramici, metalli, polimeri (polvere)	Powder Bed and Inkjet Head (PBIH), Plaster-based 3D Printing (PP) [6].
Directed Energy Deposition (DED)	Fusione di materiale simultanea alla sua deposizione tramite fascio laser, fascio elettronico o arco elettrico	Metalli (polvere, filo)	3D Laser Cladding (LC), Electron Beam Freeform Fabrication (EBF ³) [1], Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM) [5].
Material Extrusion	Estrusione di un filamento di materiale per la deposizione selettiva	Ceramici, polimeri	Fused Deposition Modelling (FDM) [1, 6], Direct Ink Writing (DIW)
Material Jetting	Deposizione selettiva di materiale sotto forma di gocce	Polimeri	Multi-jet Modelling (MJM) [6].
Powder Bed Fusion (PBF)	Fascio laser/elettronico impiegato per la fusione o sinterizzazione selettiva di un letto di polvere	Ceramici, metalli, polimeri (polvere)	Selective Laser Melting (SLM), Electron Beam Melting (EBM), Direct Metal Laser Sintering (DMLS), Selective Laser Sintering (SLS) [1].
Sheet Lamination	Processo di laminazione di fogli di materiale incollati o consolidati uno sull'altro	Metalli, ceramici, carta (fogli)	Laminated Object Manufacturing (LOM), Ultrasonic Consolidation (UC) [1].
Vat Photopolymerization	Reticolazione selettiva di un bagno di polimero fotosensibile mediante radiazione	Polimeri fotosensibili	Stereolithography (SLA), Digital Light Processing (DLP) [1].

L'elevata automatizzazione dei processi AM permette di ridurre i costi di produzione mentre l'elevata precisione garantisce l'affidabilità del prodotto assicurando migliori performance. Una caratteristica chiave dei processi di stampa 3D è la riduzione degli scarti di materiale che diventa ancor più rilevante se si considera una produzione in serie. Essi permettono inoltre di abolire la produzione degli utensili e con essi i costi fissi associati alla manifattura di un componente oltre a semplificare la catena di produzione. Sebbene alcuni pezzi presentino strutture complesse caratterizzate da numerosi dettagli, non si rende più necessaria l'aggiunta di step di produzione poiché il processo AM permette di definire in fase di progetto tutte le caratteristiche specifiche del componente che verranno realizzate durante la sua costruzione. Il vantaggio di questo risiede anche nella possibilità di costruire forme non riproducibili con i metodi convenzionali senza effettuare i passaggi di assemblaggio. La possibilità di progettare geometrie complesse ha permesso inoltre l'ottimizzazione topologica degli oggetti per una efficace trasmissione dei carichi all'interno del materiale e la sostituzione di oggetti massivi con oggetti porosi o dotati di una elevata area superficiale per massimizzare le prestazioni dei componenti durante l'utilizzo (riduzione del peso, adesione con altri sistemi, trasmissione del calore, etc.) [8, 9].

Il mercato globale del processo AM è stato valutato 12,1 Miliardi di dollari nel 2019 e ne è stata prevista una crescita che lo porterà a raggiungere 35,0 Miliardi nel 2024. Gli Stati Uniti sono arrivati a rappresentare quasi il 50% della richiesta mondiale di manufatti prodotti con 3D printing. Ad oggi il principale utilizzo dell'AM è ancora la realizzazione di prototipi e i materiali polimerici sono la classe più utilizzata per la produzione di manufatti mediante questo processo [10].

1.1.2 AM dei materiali metallici

Il primo componente in lega metallica prodotto mediante 3D printing fu realizzato presumibilmente da Manriquez-Frayre e Bourell nel 1990 nell'Università del Texas [11]. Essi impiegarono polveri di rame, stagno e di una lega per saldatura Pb-Sn nel processo di Selective Laser Sintering brevettato nel 1984 da Carl Deckard nello stesso centro di studi per produrre componenti in materiale polimerico. La sinterizzazione selettiva di un letto di polvere polimerica mediante laser per produrre componenti tridimensionali fu quindi il primo approccio che portò allo sviluppo di tecniche di fabbricazione additiva per i materiali metallici. Oggi le tecnologie di stampa 3D a letto di polvere di tale classe di materiali sono tre: Selective Laser Melting, Direct Metal Laser Sintering e Electron Beam Melting. Quest'ultima in particolare fu brevettata nel 2000 da Andersson e Larsson della Chalmers University of Technology e prevede l'impiego di un fascio di elettroni come fonte di energia del processo. Al 1989 risale invece il brevetto del processo noto oggi come Binder Jetting che fu sviluppato da un gruppo di ricercatori del Massachusetts Institute of Technology (MIT). In questo caso il consolidamento degli strati in situ non è effettuato tramite una fonte di calore, ma attraverso la deposizione di un collante polimerico. Per quanto riguarda il processo denominato Directed Energy Deposition, il suo sviluppo deriva dalle tecnologie di saldatura in cui il metallo di apporto, sotto forma di filo, viene depositato direttamente al bagno fuso. Nel 1995 un approccio differente è stato sviluppato presso Sandia National Laboratories: il materiale di apporto è depositato sotto forma di polvere con una fonte di calore laser. Il processo brevettato come Ultrasonic Consolidation nel 1999, da Dawn White di Solidica, e appartenente alla categoria AM chiamata Sheet Lamination consiste invece in una saldatura a ultrasuoni [12]. I principi di funzionamento delle principali tecnologie impiegate nella fabbricazione di componenti metallici sono esposti nei sottoparagrafi riportati in seguito.

Selective Laser Melting (SLM)

La tecnologia SLM è anche nota come Laser Powder Bed Fusion (LPBF) [13] in quanto consta di un processo di fabbricazione additiva a letto di polvere in cui una fonte di calore laser è impiegata per la fusione selettiva di polveri metalliche. Una macchina SLM comprende un computer di processo, una camera di lavoro, una camera di alimentazione e un sistema ottico con una sorgente laser come mostrato in **Figura 2**. Il processo inizia con la deposizione del primo strato di polvere sulla piattaforma di costruzione della macchina tramite un *recoater* che distribuisce il materiale a partire dalla camera di alimentazione adiacente a quella di costruzione del pezzo. Il laser, direzionato in un punto della piattaforma, riscalda localmente il letto di polvere metallica fino a completa fusione. Il successivo spostamento del laser permette la fusione di una zona della piattaforma attigua, mentre il bagno di fusione precedentemente creato solidifica rapidamente. Il completamento del primo layer di conclude quando il percorso compiuto dal laser lungo la piattaforma (sul piano x-y) corrisponde alla prima sezione trasversale dell'oggetto in fase di realizzazione. Infine, la piattaforma si abbassa verticalmente lungo l'asse di crescita z mentre il livello della polvere che deve essere distribuita nuovamente viene innalzato. Il movimento dei pistoni è regolato in base allo spessore del layer di polvere stabilito in fase di modellazione del processo. La sequenza dunque si ripete per ciascuno degli strati in cui è stato suddiviso l'oggetto nel modello (**Figura 3**). Il processo è condotto in atmosfera inerte di argon o azoto evitando l'insorgere di fenomeni di ossidazione. Il fascio laser generato dalla sorgente passa attraverso uno scanner galvanometrico costituito da due specchi la cui rotazione

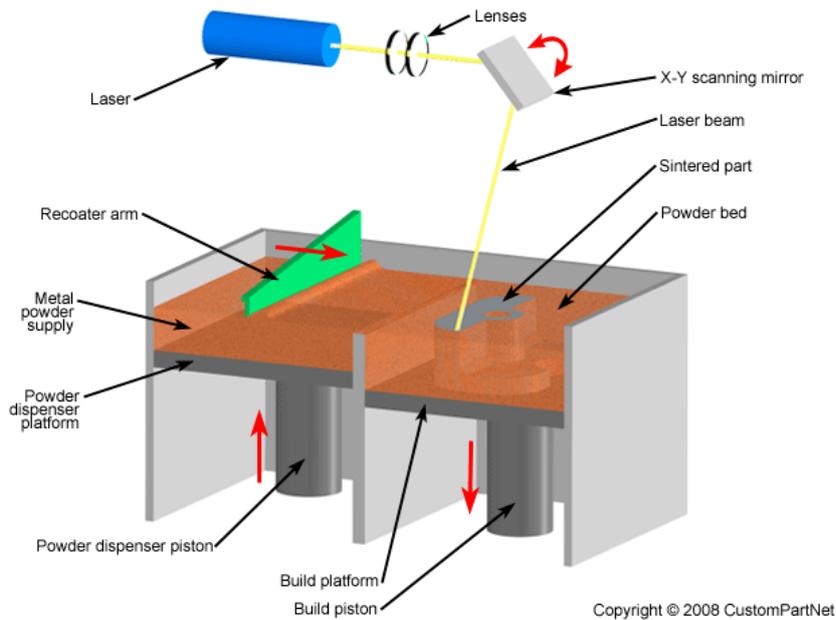


Figura 2: Set-up della tecnologia a letto di polvere Selective Laser Melting (SLM) [14].

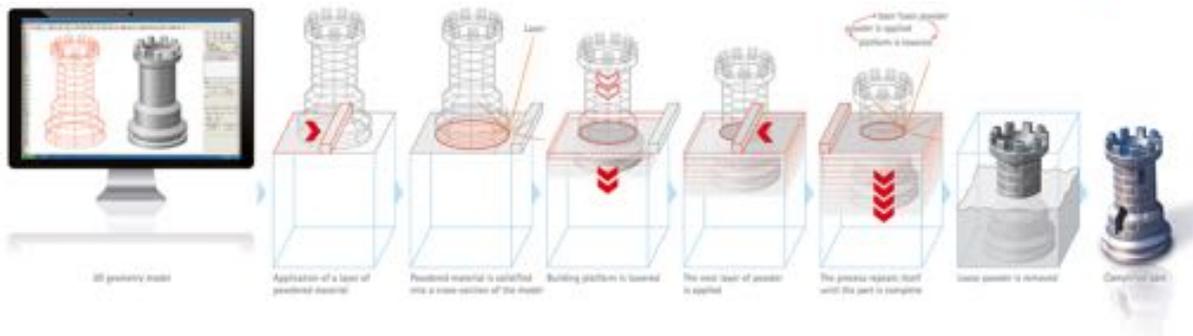


Figura 3: Schema riassuntivo degli step di fabbricazione di un componente tramite tecnologia LPBF [15].

direziona il fascio laser sulla piattaforma e ne determina la velocità di movimento (generalmente dell'ordine del metro al secondo). Lo scanner, controllato dal computer di processo, devia il percorso del fascio rispettando le informazioni geometriche impartite dai dati di input della macchina. La messa a fuoco del laser è di fondamentale importanza per la buona riuscita e controllo del processo di fusione della polvere. Il punto focale del fascio deve essere sufficientemente piccolo da generare completa fusione della zona che si intende scaldare, inoltre deve essere mantenuto costante per trasferire la stessa quantità di energia in tutto lo strato di polvere. Un sistema di lenti F-Theta, a tal proposito, ha il compito di regolare la lunghezza focale del laser a seconda dell'angolo di incidenza del fascio rispetto alla piattaforma. La distanza tra le lenti e il letto di polvere deve essere mantenuta costante in modo da garantire condizioni di lavoro ottimali durante tutto il processo. Oggi quasi tutte le macchine SLM dispongono di un laser in fibra attiva la cui lunghezza d'onda si colloca nel vicino infrarosso (1 μm circa). La tecnologia consente di installare più di un fascio laser, in questo caso si rende necessario l'utilizzo di altrettanti sistemi F-Theta che operano in parallelo [1, 6, 11, 12].

Per la tecnologia SLM i parametri di processo si dividono in quattro categorie [1,11]:

- Parametri legati al laser (modalità di emissione del fascio, potenza del laser, dimensione del punto focale, etc.)
- Parametri di scansione (schema di scansione, velocità di scansione, distanza di scansione)
- Parametri associati alle polveri (forma e taglia delle particelle, distribuzione di taglia della polvere, scorrevolezza della polvere, spessore dei layer, proprietà del materiale, purezza e omogeneità della lega, etc.)
- Parametri termici (temperatura del letto di polvere, temperatura della camera di alimentazione, etc.)

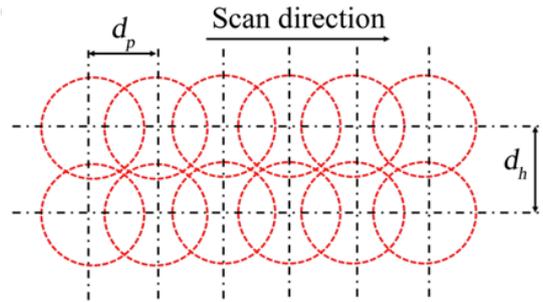


Figura 4: Rappresentazione schematica del percorso realizzato dal laser durante il processo SLM [18].

Tutti i parametri riportati risultano essere correlati tra loro: la quantità di energia che deve essere fornita dal laser dipende, ad esempio, dal tipo di materiale (temperatura di fusione), dalla temperatura di preriscaldamento del letto di polvere e dal coefficiente di assorbimento di quest'ultima che a sua volta è legato ai parametri relativi alla polvere stessa [1].

Nei sistemi SLM è possibile fare una distinzione in base alla modalità di emissione del fascio laser: CW (Continuous Wave) e PW (Pulsed Wave). Nel primo caso l'energia del laser è erogata in modo continuo formando una linea di scansione sul letto di polvere, la seconda configurazione prevede d'altra parte una modulazione dell'emissione del fascio che genera una serie di emissioni lungo la linea di scansione come mostrato in **Figura 4**. La distanza tra due punti di emissione del fascio successivi lungo la medesima linea di scansione è indicato con d_p , mentre il parametro definito come *hatching distance* (indicata in **Figura 4** come d_h) rappresenta la distanza tra due linee parallele di scansione e accomuna entrambe le tipologie di emissione del fascio [1, 13–15]. Quest'ultimo parametro deve essere calibrato in modo da garantire un certo grado di sovrapposizione tra una linea di scansione e quella successiva in quanto influenza la densità di energia fornita al materiale durante l'emissione del fascio. In secondo luogo, ciò che condiziona la formazione dei pozzi di fusione (in inglese *melt pool*) durante il processo di stampa 3D sono la potenza del fascio laser, la dimensione del fascio, la velocità di scansione e la temperatura del letto di polvere. Anch'essi contribuiscono all'energia fornita durante il processo al materiale, di conseguenza determinano la geometria e le caratteristiche dei melt pool influenzando sul meccanismo di solidificazione del materiale e sulla possibile comparsa di difetti. Infine, lo spessore del layer di polvere rappresenta uno dei parametri critici per il trasferimento di energia al materiale.

La porosità è la tipologia di difetto che accomuna i manufatti prodotti tramite AM e può essere causata dalla polvere di partenza oppure dalla densità di energia fornita al materiale durante il processo. L'ottenimento di un materiale privo di porosità richiede una finestra di lavoro specifica in termini di energia applicata che risulta essere variabile anche in base a diversi fattori fra cui la strategia di scansione e la geometria del componente. In letteratura diversi studi si sono basati su modelli semplificati che correlano i principali parametri di input della macchina alle caratteristiche di porosità del materiale [1, 9, 13]. Il parametro *VED* (Volumetric Energy Density in J mm^{-3}) è dato dalla equazione 1 riportata di seguito [22]:

$$VED = \frac{P}{v h d} \quad 1$$

P indica la potenza del laser in Watt, v è la velocità di scansione in micrometri al secondo (mm s^{-1}), h rappresenta la distanza tra due linee di scansione ed è espressa in micrometri (mm) così come lo spessore del layer di polvere indicato con d . La densità di energia applicata al materiale nell'unità di volume è direttamente proporzionale alla potenza del laser e diminuisce all'aumentare della velocità di scansione, della hatching distance e dello spessore del layer di polvere. Una volta fissato lo spessore del layer di polvere, la potenza e la velocità di scansione del laser possono essere utilizzati per costruire delle mappe di processo in grado di stabilirne l'esito in base ai parametri scelti per uno specifico materiale (**Figura 5**). Una scansione troppo rapida del laser abbinata a una potenza non sufficientemente elevata può comportare una non completa fusione del layer di polvere in alcune parti del manufatto. Il tipo di difetto generato da questa combinazione di parametri viene identificato in letteratura con il termine *lack of fusion*: si tratta di porosità caratterizzate da forme irregolari e dimensione variabili (da submicrometriche fino a macroscopiche). Il fatto che la dimensione del melt pool sia più piccola rispetto all'altezza del layer di polvere (come mostrato in **Figura 6a**) oppure non sufficiente per garantire una adeguata rifusione del materiale sottostante a causa di una potenza troppo bassa implica una velocità di solidificazione più elevata e la possibilità che si verifichino fenomeni di delaminazione e conseguente formazione di cricche dovuti alla separazione dei due layer. I difetti di questo tipo, a differenza dei *lack of fusion*, sono macroscopici e non possono essere mitigati durante post-processing. Allo stesso modo se per una determinata velocità di scansione la potenza

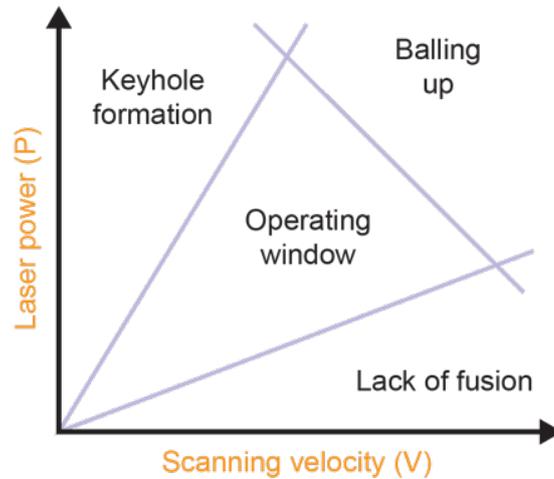


Figura 5: Mappa schematica della finestra ottimale del processo SLM in termini di potenza del laser e velocità di scansione [20].

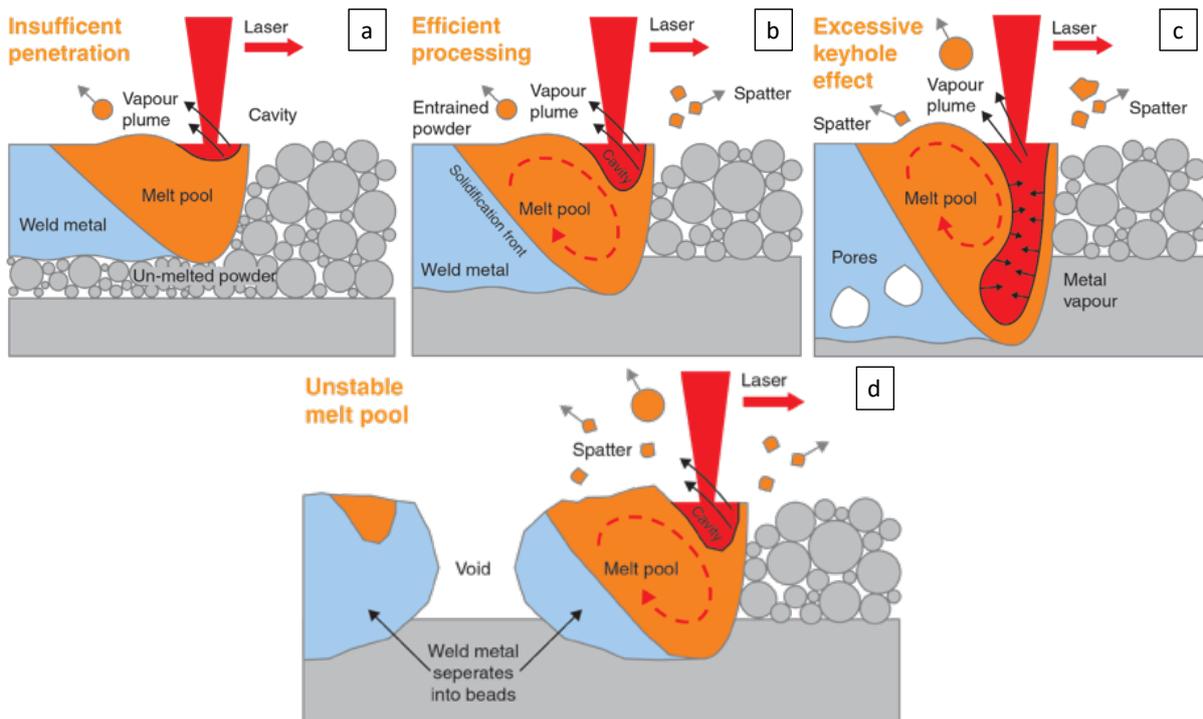


Figura 6: Rappresentazione dei possibili fenomeni durante SLM: lack of fusion (a), combinazione di parametri ottimale (b), keyhole formation (c), balling (d) [20].

del laser risulta essere troppo elevata tanto da indurre una eccessiva penetrazione del fascio (**Figura 6c**) e in questo caso si parla di *keyhole formation* riferendosi alla cavità creata dal laser all'interno del bagno di fusione la cui profondità coinvolge anche gli strati di metallo sottostanti il letto di polvere. Questo provoca una più lenta velocità di solidificazione e una maggiore formazione di schizzi [9, 14]. L'instabilità del sistema dovuta alle forze dinamiche e al flusso del metallo fuso all'interno del melt pool può causare la formazione di pori nella zona più profonda del bagno di fusione [23]. Il fatto che l'energia impiegata sia troppo elevata può anche implicare l'instaurazione di gradienti termici molto elevati che inducono forti stress e conseguente formazione di cricche di solidificazione. Tra i due casi sopra presentati è compresa una finestra ottimale di processabilità (**Figura 6b**)

all'interno della quale esiste una combinazione dei parametri di potenza e velocità di scansione tale per cui è possibile ottenere un materiale privo di porosità grazie alla formazione di melt pool opportunamente dimensionati. L'energia del fascio è sufficiente per fondere completamente il layer di polvere depositato e una porzione sottile del materiale già solidificato sottostante. Questo permette di unire efficacemente i due layer senza provocare un processo di rifusione eccessivo. Partendo dalle condizioni di processo ideali è possibile diminuire il tempo necessario alla costruzione del pezzo aumentando contestualmente la potenza e la velocità di scansione del fascio fino a un limite al di sopra del quale si instaura il fenomeno denominato *balling*. Il nome fa riferimento alla solidificazione del metallo in sfere a causa dell'instabilità del melt pool (**Figura 6d**). I forti gradienti di tensione superficiale possono portare alla formazione di vuoti che si espandono e provocano la separazione del bagno di fusione durante il passaggio del fascio laser. Secondo l'equazione 1 la variabile che non è stata considerata nell'ottimizzazione dei parametri è la distanza tra due linee di scansione h . Indipendentemente dai parametri P e v , essa può modificare la densità di energia volumica impartita al materiale durante il processo di fusione. È possibile ottenere valori analoghi di VED variando sia il parametro h sia il rapporto P/v (ovvero modificando il coefficiente angolare di una retta che passa per l'origine nel grafico in **Figura 5**). Tuttavia, occorre tenere presente che è sempre consigliabile mantenere il rapporto tra la potenza e la velocità del laser all'interno del range che permette di evitare l'insorgere dei fenomeni indesiderati quali lack of fusion e keyhole formation [9, 14]. Carter et al. hanno dimostrato che il modello di densità dell'energia impiegato per il processo SLM per superleghe a base nichel presenta dei limiti. È stato riportato che sebbene sia possibile evidenziare una finestra di processabilità in termini di densità di energia grazie allo studio delle porosità presenti nel materiale, le informazioni riguardanti altri tipologie di difetti come le cricche vengono perse. Esiste una soglia di densità di energia al di sopra della quale è possibile ottenere un materiale privo di vuoti, tuttavia l'approccio può non essere altrettanto efficace quando si esamina la densità di cricche in alcune leghe. Il fatto che la strategia di scansione e la geometria del componente non siano considerati nel modello rappresenta una delle cause di tali limitazioni [24].

Gli schemi di scansione che possono essere adottati nel processo LPBF cambiano a seconda della geometria del componente. Molto spesso le modalità di scansione all'interno di ciascun layer sono due: una per il contorno e una per il riempimento della sezione trasversale dell'oggetto. La scansione del contorno solitamente viene effettuata per ottenere una migliore finitura superficiale lungo il perimetro, mentre per l'area interna è possibile utilizzare diversi pattern di scansione dello strato di polvere. La superficie può essere suddivisa in strisce (**Figura 7a**) oppure in quadrati (**Figura 7b**) e la sovrapposizione tra questi ultimi determina un certo grado di rifusione all'interno del layer. Il riempimento delle divisioni infine può essere effettuato secondo percorsi differenti e le direzioni di scansione possono essere monodirezionali oppure bidirezionali (come mostrato in **Figura 8**). Al fine di garantire proprietà meccaniche isotrope e valori di densità elevati solitamente si effettua una rotazione del pattern di scansione di un angolo definito come *hatch angle* tra due layer successivi [22, 23].

Le caratteristiche della polvere impiegata nella tecnologia SLM quali la morfologia e distribuzione granulometrica delle particelle sono fondamentali per garantire il corretto impaccamento delle particelle e ottenere un manufatto privo di porosità in quanto influiscono sulle proprietà fisiche della polvere (scorrevolezza e densità apparente). Una forma sferica delle particelle è richiesta per favorire la distribuzione omogenea del letto di polvere in quanto conferisce alla polvere una adeguata scorrevolezza agevolandone la stesura sulla piattaforma in fase di processo. I processi di atomizzazione al plasma (PA) e Plasma Rotating Electrode Process (PREP) permettono di ottenere particelle sferiche le cui superfici sono levigate. Le particelle di forma allungata o dalla morfologia irregolare sono indesiderate, come pure le particelle che presentano porosità aperte o chiuse poiché possono essere trasferite direttamente nel materiale a causa della rapida solidificazione che caratterizza il processo. La presenza

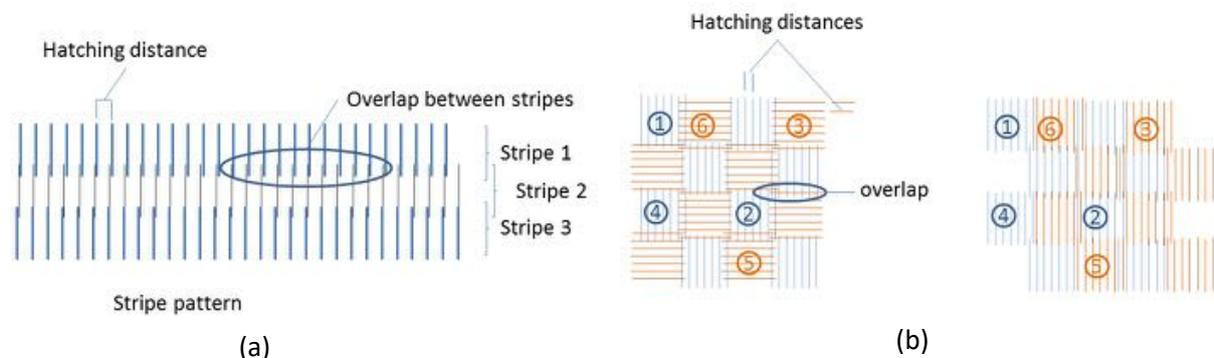


Figura 7: Possibili pattern di scansione del processo SLM: a strisce (a) e a scacchiera (b) [27].

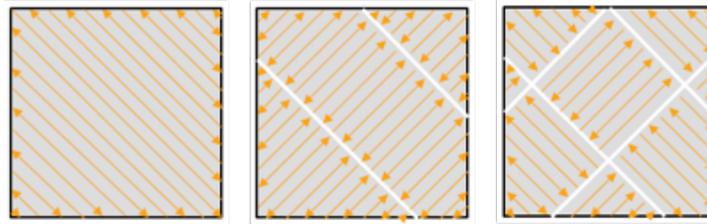


Figura 8: Strategie di riempimento bidirezionali dei pattern di scansione nel processo SLM [28].

di pori nella polvere di partenza viene causata da alcune tecnologie di produzione come l'atomizzazione a gas (GA). In questo caso il materiale presenterà porosità circolari indotte dal gas inerte intrappolato nella polvere. La presenza di satelliti ovvero piccole particelle attaccate alla superficie di particelle più grandi diminuisce la scorrevolezza della polvere e può essere ricondotta anch'essa al processo di atomizzazione a gas. Le polveri prodotte tramite atomizzazione hanno una distribuzione granulometrica che può essere rappresentata da una curva gaussiana. Il diametro medio e l'ampiezza della curva dipendono dai parametri impiegati nel processo di produzione e dai passaggi di setacciatura che ne determinano la granulometria. Le polveri impiegate nel processo SLM hanno dimensioni comprese tra 15 e 45 μm . Le dimensioni e la distribuzione granulometrica delle particelle influiscono sulle caratteristiche del manufatto quali la finitura superficiale e la porosità e determinano lo spessore minimo del letto di polvere. Sebbene la presenza di particelle fini (riconducibili a una distribuzione ampia) possa migliorare la densità del layer di polvere, esse possono tuttavia ridurre la scorrevolezza della polvere a causa di fenomeni di agglomerazione [29].

I materiali metallici più comuni lavorati mediante SLM sono le leghe di titanio, le leghe a base ferro, le superleghe di nichel e le leghe Al-Si. La fabbricazione di componenti di titanio con le procedure tradizionali è relativamente difficile a causa dell'elevata reattività e sensibilità del materiale alle impurezze come O, N, e H. Per questa ragione l'atmosfera protettiva della camera di costruzione dei sistemi SLM rende questo processo una valida alternativa ai metodi tradizionali. In secondo luogo, i campi di applicazione di questi materiali richiedono la produzione di componenti dotati di geometrie complesse e personalizzate, come nel caso di impianti biomedicali, e ottimizzazioni topologiche specialmente per la produzione di componenti nel settore aeronautico. Ti-6Al-4V è uno dei materiali più studiati per il processo SLM per la fabbricazione di componenti nei suddetti settori. Tra le leghe a base ferro più comuni processate mediante Selective Laser Melting vi sono alcuni acciai inossidabili come 316L e 17-4 PH. I numerosi campi di applicazione di questa famiglia di materiali li rende particolarmente interessanti per il loro sviluppo come materiali per additive manufacturing. Le superleghe di nichel sono largamente impiegate nei processi di manifattura additiva a letto di polvere, come SLM e EBM, a causa delle limitazioni che questi materiali pongono nei processi di lavorazione tradizionale tra cui i fenomeni di segregazione, i costi di lavorazione e le limitate caratteristiche di saldabilità. Esse sono particolarmente adatte per applicazioni che prevedono temperature di esercizio elevate in quanto sono caratterizzate da elevata resistenza meccanica e alla degradazione chimica a temperature vicine al loro punto di fusione. Finora le superleghe a base Ni principalmente impiegate per la fabbricazione di componenti SLM sono quelle dotate di buona saldabilità: Inconel 718, Inconel 625, Hastelloy X e Nimonic 263. Le leghe Al-Si prodotte tramite SLM sono AlSi10Mg e Al-12Si, esse vengono impiegate per applicazioni nel settore aerospaziale e nell'industria automobilistica e in particolare negli scambiatori di calore. Si tratta di leghe leggere dotate di elevate proprietà meccaniche e conducibilità termica [30].

Electron Beam Melting (EBM)

EBM è la seconda tecnologia AM basata sulla fusione selettiva di un letto di polvere metallica per mezzo di un fascio di elettroni. Il sistema EBM è costituito da una colonna che ospita un elettrodo, da cui gli elettroni sono emessi, e delle bobine magnetiche deputate alla collimazione e direzionamento del fascio sulla piattaforma di costruzione (**Figura 9**). La polvere, immagazzinata in due tramogge, viene distribuita sulla piattaforma grazie a un rastrello metallico. Il sistema necessita di operare in vuoto per evitare perdita di energia del fascio dovuta alla collisione degli elettroni con le particelle dell'atmosfera di lavoro. Il vuoto permette inoltre di evitare la contaminazione del materiale, ma limita lo scambio di calore durante il processo. A differenza del processo SLM, l'EBM è definito un processo a caldo in quanto la polvere è mantenuta a una temperatura elevata (fino a 1000-1100°C per alcuni materiali come le superleghe e le leghe intermetalliche) e costante durante la costruzione del componente permettendo di limitare i gradienti termici [12, 16, 29]. Non appena lo strato di polvere è depositato sulla piattaforma, la polvere viene riscaldata mediante ripetute scansioni del fascio elettronico a bassa energia. Questo passaggio permette di raggiungere un certo grado di sinterizzazione delle polveri e di evitare instabilità di

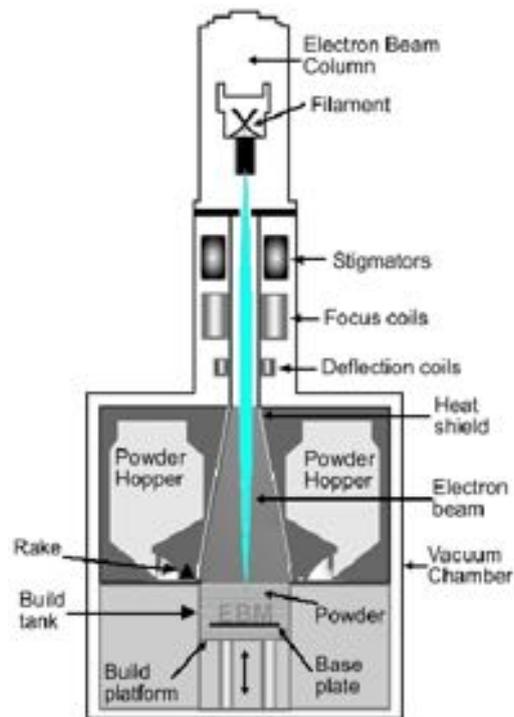


Figura 9: Set-up del processo tecnologico Electron Beam Melting (EBM) [32].

processo fra cui il fenomeno di *smoking* ovvero l'espulsione di particelle dal letto di polvere a causa della repulsione elettrostatica provocata dagli elettroni. La temperatura di preriscaldamento e la strategia di scansione durante questo step dipendono dalle caratteristiche delle polveri e del materiale. Se la frazione di particelle fini è elevata il processo di riscaldamento del letto deve essere effettuato con cautela in modo da evitare ancora una volta il fenomeno di smoking sopra citato; d'altra parte una temperatura di preriscaldamento elevata si rende necessaria per materiali sensibili alla formazione di cricche. Il processo EBM, grazie alla temperatura di riscaldamento del letto di polvere più elevata rispetto al processo SLM, genera stress residui inferiori e una microstruttura più grossolana dovuta alla più bassa velocità di raffreddamento [33].

I materiali che sono stati studiati per la fabbricazione di componenti tramite questa tecnologia PBF sono [32, 33]:

- le leghe di titanio e in particolare la lega Ti6Al4V che attualmente è il materiale su cui si focalizza la maggior parte degli studi di ricerca per il processo EBM in quanto presenta interessanti caratteristiche che lo rendono adatto per numerose applicazioni;
- le superleghe di nichel maggiormente impiegate sono IN718 e IN625 in quanto presentano buona saldabilità anche se il processo EBM grazie alle elevate temperature di lavoro ha consentito la produzione di pezzi in leghe dotate con peggiori caratteristiche di saldabilità come Rene142 e CMSX-4;
- la lega CoCr, utilizzata principalmente in campo ortopedico per la fabbricazione di protesi, è stata impiegata per la produzione di strutture cellulari che hanno permesso di generare reazioni biologiche comparabili a impianti prodotti in Ti6Al4V;
- gli alluminuri di titanio (o leghe γ -TiAl), utilizzati per la fabbricazione di palette di turbine a bassa pressione nei motori aeronautici (AvioAero, GE) e componenti per turbocompressori impiegati nel settore automobilistico, sono composti intermetallici dotati di eccellenti caratteristiche meccaniche e buona resistenza a creep, corrosione e ossidazione, rese particolarmente interessanti dalla bassa densità del materiale rispetto alle leghe di Ni.

Powder Bed and Inkjet Head (PBIH)

PBIH è una tecnologia di stampa 3D che appartiene alla categoria Binder Jetting e si basa sulla deposizione selettiva di un legante direttamente sullo strato di polvere metallica (**Figura 10**). Il processo è suddiviso nei seguenti step [35]:

1. Un rullo deposita un sottile strato di polvere metallica sulla piattaforma della camera di costruzione.

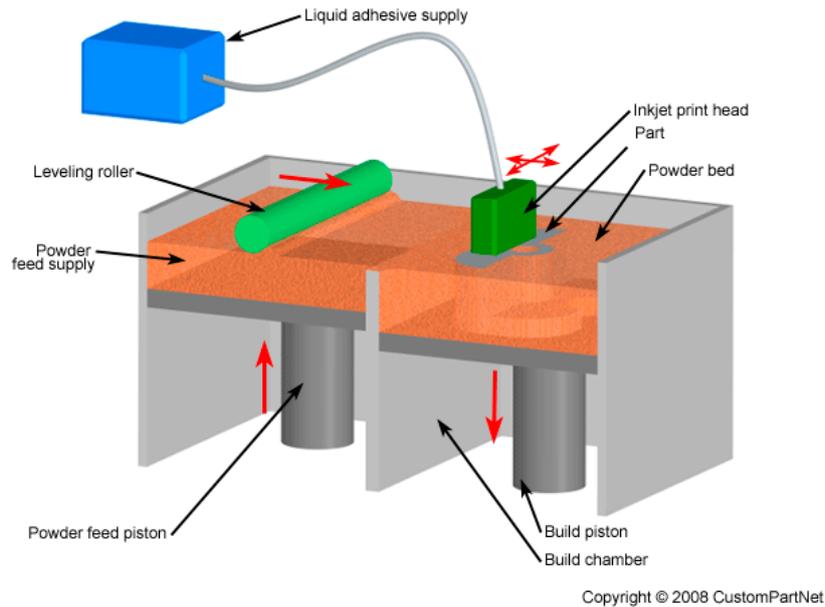


Figura 10: Rappresentazione schematica di un macchinario per Binder Jetting [14].

2. Una testina di stampa passa sul letto di materiale depositando selettivamente un legante liquido sotto forma di gocce. Il legante ha la funzione di incollare tra loro le particelle metalliche del layer.
3. Quando il layer è stato completato la piattaforma di costruzione si abbassa e i primi due step vengono ripetuti fino al completamento del pezzo.
4. Il componente stampato viene lasciato nella camera di costruzione immerso nella polvere metallica in eccesso. Durante questo step il legante secca e il componente raggiunge le caratteristiche meccaniche sufficienti per essere maneggiato.
5. Il *green* viene estratto dalla camera, ripulito dalla polvere libera e fatto essiccare per un tempo che varia in base a molti fattori tra i quali il tipo di legante e lo spessore dei layer di polvere.
6. Viene effettuato un trattamento termico di sinterizzazione che ha la funzione di consolidare il pezzo, ridurre la porosità e eliminare il legante.

Il processo viene condotto a temperatura ambiente per questa ragione i problemi relativi agli stress residui vengono eliminati. In secondo luogo, l'atmosfera di lavoro è l'aria e questo rappresenta una seconda differenza rispetto ai processi SLM e EBM. Infine, il riutilizzo delle polveri è agevolato dal fatto che lo stato delle polveri che non vengono bagnate dal legante rimane inalterato. Sebbene il processo Binder Jetting presenti numerosi vantaggi rispetto alle tecnologie di Powder Bed Fusion, gli studi presenti in letteratura non sono ancora sufficienti per avere un completo controllo del processo e delle problematiche relative a quest'ultimo come il consolidamento non uniforme durante sinterizzazione o la porosità residua [12, 31, 36].

3D Laser Cladding (LC)

La tecnologia 3D laser cladding appartiene alla categoria di processi denominata DED. Essa viene identificata anche come Laser Engineered Net Shaping (LENS) o Laser Metal Deposition (LMD). Questo processo differisce dai processi PBF in quanto il materiale metallico di apporto viene depositato direttamente nel bagno di fusione generato dalla fonte di energia. Nel caso del 3D Laser Cladding il materiale di alimentazione è polvere metallica che viene portata a fusione tramite un laser (Powder Based DED). Il set-up è costituito da un software di processo, un sistema di erogazione del laser, un sistema di alimentazione della polvere, un ugello coassiale e un supporto rotante che permette di costruire geometrie complesse all'interno della camera di costruzione. Il laser viene impiegato per fondere uno o più strati di polvere nella forma desiderata e il processo è ripetuto fino al completamento del pezzo tridimensionale. Un gas di protezione, direzionato nella zona in cui il laser porta a fusione il materiale, garantisce resistenza all'ossidazione (**Figura 11**). La deposizione è controllata dal movimento relativo tra l'ugello di deposizione e la base. Una importante applicazione di questa tecnologia DED è la possibilità di riparare pezzi già formati senza dover ricorrere alla loro completa sostituzione e dunque limitando l'impatto ambientale [1, 12, 31, 38, 39].

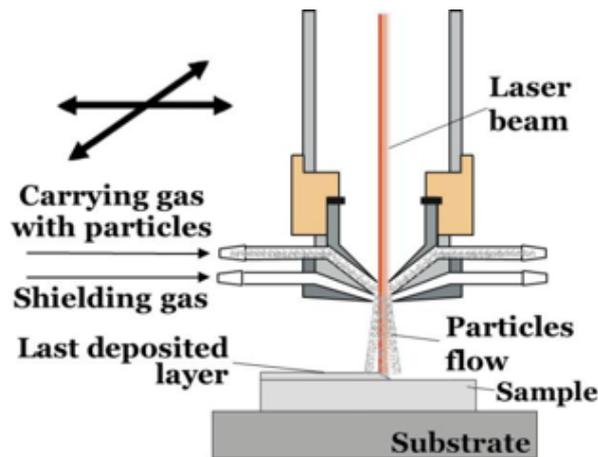


Figura 11: Tecnologia 3D Laser Cladding [39].

Electron Beam Freeform Fabrication

La tecnologia Electron Beam Freeform Fabrication rientra nei processi DED in cui il materiale di alimentazione è un filo metallico (Wire DED): esso viene introdotto nel pozzo di fusione generato da un fascio di elettroni focalizzato all'interno di una camera che opera in vuoto (Figura 12). Questa tipologia di processo fornisce una minore risoluzione rispetto a quelli basati sulla fusione laser del materiale sotto forma di polvere, ma presentano una più alta velocità di deposizione e la possibilità di costruire pezzi di dimensioni maggiori. Il processo può essere impiegato per la fabbricazione di componenti di dimensioni variabili (da taglie dell'ordine del millimetro fino ad alcuni metri) a seconda della grandezza della camera in cui viene creato il vuoto. I materiali disponibili per questa tecnologia comprendono le leghe di titanio, le leghe di nichel Inconel 600, 625 e 718, gli acciai inossidabili della serie 300, numerose leghe di alluminio (tra cui 1100, 2318 e serie 3000). Il costo dei materiali di partenza sotto forma di filo è inferiore rispetto alle polveri per le quali è disponibile inoltre una minore varietà di materiali [12, 38, 39].

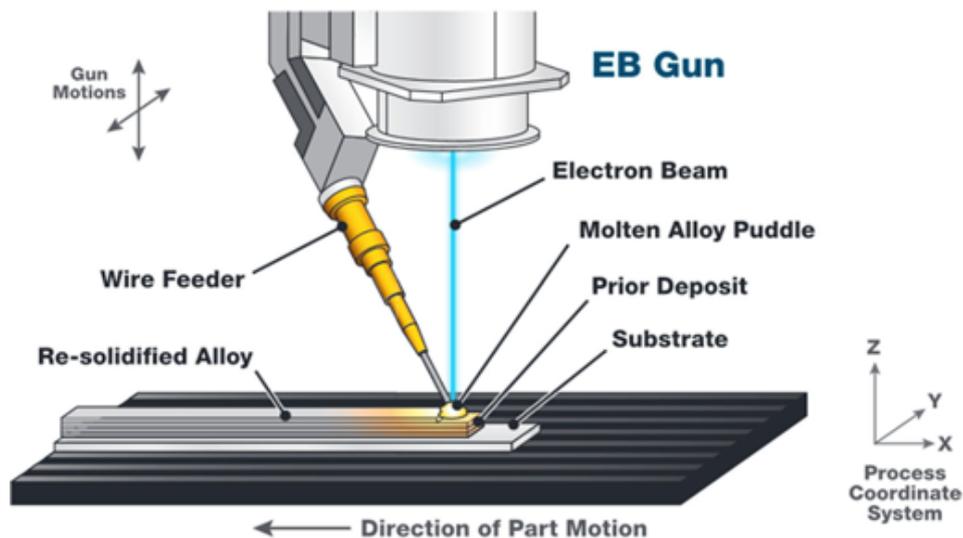


Figura 12: Rappresentazione della tecnologia DED con filo metallico e fascio elettronico [12].

Laminated Object Manufacturing (LOM) e Ultrasonic Consolidation (UC)

Il processo AM chiamato Sheet Lamination prevede l'impilaggio di lamine metalliche opportunamente tagliate in modo da rappresentare le sezioni trasversali del componente suddiviso in layer secondo il modello CAD. Le diverse tecnologie sviluppate prevedono l'adesione tra un foglio e l'altro di materiale tramite giunzioni adesive, come nel caso della tecnologia LOM, mediante saldatura (brasatura, saldatura per diffusione, saldatura laser, saldatura a resistenza) oppure attraverso la tecnologia chiamata Ultrasonic Consolidation [1, 12].

La tecnologia LOM prevede l'avanzamento di una lamina metallica rivestita di materiale adesivo sulla piattaforma di costruzione, il passaggio di un rullo preriscaldato per il consolidamento del foglio allo strato sottostante e il taglio sulla lamina della sezione trasversale del componente tramite un laser (**Figura 13**).

La tecnologia UC consiste nella saldatura a ultrasuoni di layer metallici sottili (100-150 micron) tramite un sonotrodo rotante che si muove lungo il piano della lamina. Il sonotrodo pone la lamina in stretto contatto con il layer sottostante o il substrato esercitando una forza normale al materiale e oscillando trasversalmente alla direzione del moto a una frequenza costante di 20 kHz. Sebbene il processo induca localmente elevate temperature (fino a 380°C) all'interfaccia tra gli strati, l'incremento di temperatura del componente in fase di costruzione è molto basso (la temperatura di processo resta vicino alla temperatura ambiente). Per questa ragione il processo è stato utilizzato per la fabbricazione additiva di materiali metallici differenti (come mostrato in **Figura 14**) e per l'incorporazione di attuatori e sensori all'interno dei pezzi [12].

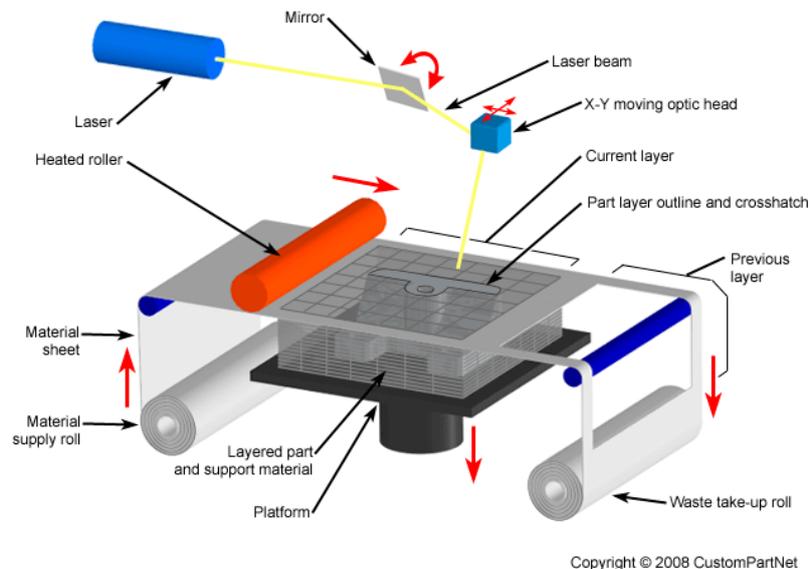


Figura 13: Schema della tecnologia Laminated Object Manufacturing (LOM) [14].

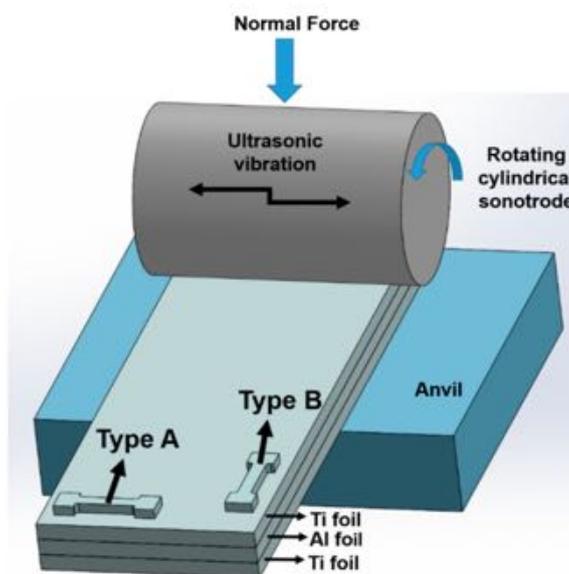


Figura 14: Rappresentazione del processo di fabbricazione additiva Ultrasonic Consolidation (UC) con l'utilizzo di fogli di due materiali diversi [41].

1.2 Superleghe di nichel

Le superleghe di Ni rappresentano i materiali di scelta in molte applicazioni che prevedono temperature di lavoro elevate. In questa sezione vengono introdotti gli aspetti metallurgici relativi a questa famiglia di materiali e lo stato dell'arte delle leghe di nichel impiegate nel settore dell'additive manufacturing.

1.2.1 Aspetti metallurgici

Il termine *superlega* si riferisce alla vasta categoria di leghe austenitiche che possono essere suddivise in tre classi principali: superleghe base cobalto, superleghe base ferro-nichel e superleghe base nichel. Si tratta di leghe specifiche per temperature di utilizzo superiori a 540°C. Il nome fu utilizzato per la prima volta poco dopo la Seconda Guerra Mondiale per descrivere leghe ad alte prestazioni adatte a temperature di lavoro elevate. Durante il secondo e il terzo decennio del XX secolo gli acciai inossidabili rappresentarono i primi materiali di utilizzo per applicazioni ad alta temperatura. Il successivo sviluppo e applicazione degli acciai fu tuttavia ostacolato dalle loro limitate caratteristiche di resistenza e tale classe di materiali iniziò ad essere modificata e migliorata fino allo sviluppo di una nuova categoria di materiali chiamati superleghe. Contemporaneamente la Seconda Guerra Mondiale giocò un ruolo fondamentale nello sviluppo di nuovi materiali. La comparsa delle superleghe può essere attribuita ai brevetti sviluppati negli anni '20 che prevedevano l'aggiunta di titanio e alluminio alle leghe nichel-cromo. Tuttavia, l'inizio dell'industria delle superleghe risale all'utilizzo della lega di cobalto Haynes Stellite 31, impiegata dapprima in ambito odontoiatrico, per soddisfare i requisiti di resistenza alle alte temperature dei motori aeronautici [37, 38].

Ferro, nichel e cobalto presentano una struttura cristallina cubica a facce centrate (cfc) quando sono gli elementi di base per le superleghe. Le normali strutture di ferro e cobalto a temperatura ambiente non sono cfc, ma lo diventano a temperature elevate o in presenza di altri elementi. Nelle superleghe base Co o Fe la forma cfc è stabilizzata a temperatura ambiente tramite l'aggiunta di elementi in lega tra cui Ni. Il nichel d'altra parte è l'unico elemento che presenta struttura cfc a tutte le temperature. Il limite di utilizzo delle superleghe in ogni caso non è determinato dalle trasformazioni allotropiche del materiale ma è funzione della dissoluzione di fasi rafforzanti e dalla temperatura di fusione incipiente. Quest'ultima è la fusione che si verifica in alcune parti della lega che, durante solidificazione, non si trovano alla composizione di equilibrio e di conseguenza fondono a una temperatura più bassa. Tutte le leghe presentano un range di temperature di fusione anche nel caso in cui non si verificano segregazioni non all'equilibrio degli elementi alliganti. La temperatura di fusione incipiente e i range di fusione delle superleghe sono funzione della loro composizione e trattamento. Generalmente le temperature di fusione incipiente sono più elevate per le superleghe base cobalto rispetto alle altre due classi. La predisposizione delle superleghe per applicazioni in cui le temperature di lavoro sono elevate le rendono particolarmente adatte alla produzione di manufatti come i componenti per le turbine a gas in ambito aerospaziale e industriale, per gli impianti petrolchimici e per i settori nucleare e automobilistico [43].

Le tre classi di superleghe sopra citate possono essere a loro volta suddivise in due categorie principali: leghe da deformazione plastica e leghe da colata. Le leghe da deformazione plastica sono impiegate per la fabbricazione di componenti a partire da una billetta tramite successivi step di riscaldamento e deformazione. Solitamente questa tipologia di leghe presenta una microstruttura più omogenea al termine degli step di lavorazione rispetto a un prodotto da colata. In questo caso la presenza più o meno importante di segregazioni è da attribuire al processo di solidificazione. Le superleghe da deformazione plastica a base Ni e Fe-Ni in generale presentano una temperatura di utilizzo massima che è 816°C, al di sopra di quest'ultima vengono impiegate le leghe da colata. La maggior parte delle superleghe presentano rafforzamento per precipitazione di fasi secondarie e il limite di utilizzo è dettato da: il materiale di base (nichel o ferro-nichel), la frazione in volume e il tipo di fase precipitata, la tipologia (da colata o da deformazione plastica). Le superleghe ottenute mediante colata vengono impiegate nelle sezioni più calde delle turbine a gas in particolare per la fabbricazione di palette. La microstruttura policristallina può essere equiassica oppure colonnare; in questo ultimo caso prevede una solidificazione direzionata in cui tutti i grani sono allineati parallelamente a una certa direzione in base al componente (solitamente paralleli all'asse longitudinale della palette di turbina). I getti in cui sia stata realizzata una solidificazione direzionata possono avere un unico grano con uno specifico asse cristallino opportunamente direzionato rispetto all'asse del componente. I manufatti ottenuti per colata presentano una resistenza a creep ad alte temperature più elevata rispetto ai componenti forgiati in ragione della loro microstruttura più grossolana. La composizione dei getti può essere inoltre studiata su misura per massimizzare le caratteristiche di resistenza alle alte temperature in quanto le caratteristiche di forgiabilità non sono applicabili. La struttura a grani fini dei pezzi ottenuti per deformazione plastica presenta invece carichi di snervamento più elevati e una migliore resistenza a fatica oligociclica a temperature medio-basse di lavoro, per questa ragione essi vengono utilizzati ad esempio per la fabbricazione di dischi di turbina [43].

Le superleghe base Co sono suddivise principalmente in leghe da colata e da deformazione plastica. Esse presentano migliore resistenza all'ossidazione a caldo e maggiore resistenza all'usura e fatica termica rispetto alle

Tabella 2: Principali fasi che possono essere formate nelle superleghe di Ni [43].

Fase	Struttura cristallina	Formula chimica
γ'	Cubica a facce centrate	Ni_3Al ; $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$
γ''	Tetragonale a corpo centrato	Ni_3Nb
η	Esagonale compatto	Ni_3Ti
δ	Ortorombica	Ni_3Nb
MC	Cubica	TiC; NbC; HfC
M_{23}C_6	Cubica a facce centrate	Cr_{23}C_6 ; $(\text{Cr},\text{Fe},\text{W},\text{Mo})_{23}\text{C}_6$
M_6C	Cubica a facce centrate	$\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$; $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ - $\text{Fe}_4\text{W}_2\text{C}$; $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{C}$; $\text{Nb}_3\text{Co}_3\text{C}$; $\text{Ta}_3\text{Co}_3\text{C}$
M_7C_3	Esagonale	Cr_7C_3
M_3B_2	Tetragonale	Ta_3B_2 ; V_3B_2 ; Nb_3B_2 ; Mo_2FeB_2
μ	Romboedrica	Co_2W_6 ; $(\text{Fe},\text{Co})_7(\text{Mo},\text{W})_6$
σ	Tetragonale	FeCr, FeCrMo, CrFeMo
Laves	Esagonale	Fe_2Nb ; Fe_2Ti ; Fe_2Mo ; Co_2Ti ; Co_2Ta

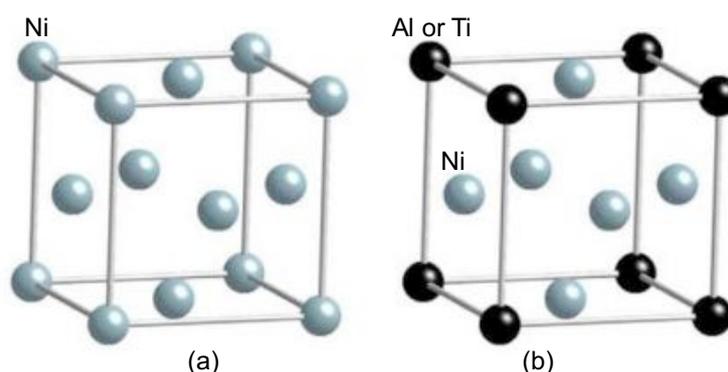


Figura 15: Strutture cristalline cfc delle fasi intermetalliche γ (a) e γ' (b) nelle superleghe di nichel.

superleghe di nichel. Il rafforzamento di questa classe di leghe è dato da una combinazione di carburi e di elementi in soluzione solida [38, 39].

Le superleghe base Fe-Ni vengono impiegate solo come materiali da deformazione plastica e possono essere classificate in: leghe rafforzate per precipitazione di un composto intermetallico e leghe rafforzate mediante soluzione solida. Questa ultima categoria consiste di acciai inossidabili la cui composizione è stata modificata [43].

Le superleghe base Ni vengono classificate anch'esse in base al tipo di rafforzamento: soluzione solida, precipitazione di fase intermetalliche o dispersione di ossidi. Le leghe rafforzate dagli elementi Al e Ti presentano la fase intermetallica gamma' (γ'). Esempi di leghe da deformazione plastica di questo tipo sono Astroloy, Waspaloy, U-700 e U720 mentre alcune leghe da colata sono IN713, Rene80 e Mar-M-247. La fase intermetallica gamma'' (γ'') è la fase rinforzante delle leghe contenenti Nb come IN718, IN909 e IN706. Le leghe rafforzate principalmente mediante soluzione solida presentano anch'esse precipitazione di fasi secondarie e/o carburi pur costituendo un meccanismo di rafforzamento secondario, ne sono un esempio le leghe IN625 e Hastelloy X. L'ultima tipologia comprende le leghe rafforzate per dispersione di ossidi (oxide-dispersion-strengthened ODS) come IN-MA-754 e IN-MA-6000E. Tutte le superleghe a base Ni consistono di una matrice austenitica gamma (γ) in cui può verificarsi la precipitazione di fasi secondarie e carburi le cui tipologie sono elencate in **Tabella 2**. La fase gamma è una soluzione solida di nichel con una struttura cristallografica cubica a facce centrate contenente

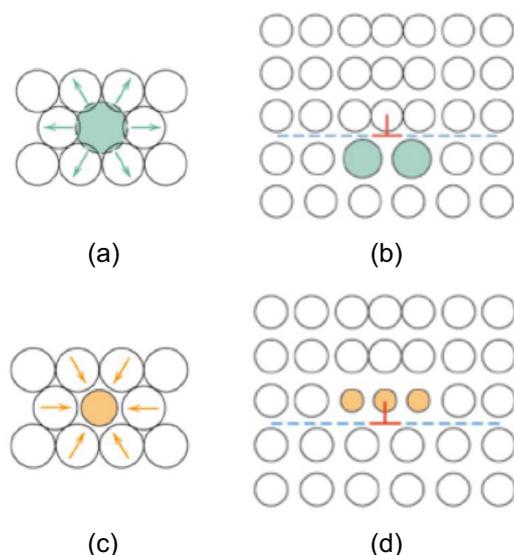


Figura 16: Stati tensionali causati dall'introduzione di atomi in soluzione solida (a,c) e loro collocazione in prossimità di una dislocazione a spigolo [45].

differenti specie di atomi il cui scopo è quello di attribuire proprietà specifiche alla lega (**Figura 15a**). L'aggiunta di cromo variabile dal 10 al 25% in peso circa conferisce alla lega resistenza all'ossidazione. Lo strato di ossido di cromo garantisce protezione al materiale sottostante per temperature di lavoro elevate ostacolando la diffusione di ossigeno e zolfo all'interno e la fuoriuscita di elementi metallici dalla lega. Il ferro permette di ottenere caratteristiche di formabilità e lavorabilità migliori se aggiunto alle superleghe di nichel. Molibdeno e tungsteno conferiscono un importante rafforzamento al materiale entrando in soluzione solida, ma l'effetto è visibile per temperature elevate a causa della lenta diffusione di questi elementi all'interno della matrice. Cromo e alluminio sono anch'essi importanti rafforzanti della matrice, mentre contribuiscono in misura minore elementi quali ferro, cobalto, titanio e vanadio [46]. Gli atomi presenti in soluzione solida tendono a migrare verso porzioni del reticolo cristallino in cui siano presenti degli stati tensionali di segno opposto. Le *atmosfera di Cottrell* sono concentrazioni locali di atomi di soluto lungo una linea di dislocazione ove sono presenti stati tensionali dovuti a piani aggiuntivi di atomi all'interno del reticolo (nel caso di dislocazioni a spigolo). Se nella soluzione solida gli atomi di soluto sono più grandi degli atomi dell'elemento di base, questi migreranno verso la zona situata al di sotto di una dislocazione a spigolo. La ragione di questo risiede nel fatto che un atomo più grande genera uno stato tensionale di compressione che è opposto rispetto alla zona sottostante alla dislocazione. Al contrario un atomo più piccolo si muoverà verso la parte superiore della dislocazione poiché genera uno stato di trazione (**Figura 16**). Nelle dislocazioni a vite lo stato di sollecitazione che si crea è quello di taglio, per tale ragione esse presentano atmosfere di Cottrell nel caso in cui siano costituite da una componente a spigolo. Le atmosfere di Cottrell sono responsabili dell'aumento del carico di snervamento del materiale in quanto tendono a ridurre lo stato di deformazione indotto dalla presenza delle dislocazioni. Di conseguenza, la sollecitazione necessaria a porre in movimento una dislocazione sarà superiore in presenza di atomi di soluto nelle immediate vicinanze della dislocazione stessa [45].

Il rafforzamento per precipitazione, d'altra parte dipende da diversi fattori in particolare il tipo di materiale, la taglia delle particelle di fase secondaria e la loro frazione in volume all'interno della matrice e l'interazione tra i precipitati e le dislocazioni [47]. γ' , la cui composizione è Ni_3Al o $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$, è una fase intermetallica cfc ordinata ($L1_2$) che rappresenta la principale fase rinforzante di molte superleghe base Ni. La cella elementare del reticolo presenta gli atomi di nichel posizionati al centro delle facce e gli atomi di alluminio o titanio che occupano le posizioni corrispondenti agli spigoli del cubo (**Figura 15b**) [43]. La fase γ' è coerente con γ quando la taglia dei precipitati è inferiore a un valore di taglia critica al di sopra del quale i precipitati diventano incoerenti rispetto alla matrice austenitica. All'aumentare della taglia dei precipitati aumenta il disadattamento reticolare e si verifica la formazione di dislocazioni all'interfaccia precipitato-matrice a causa degli stress [48]. Il disallineamento tra le due fasi determina inoltre la variazione di morfologia dei precipitati: γ' tende a precipitare sotto forma di sfere quando il disadattamento reticolare è compreso tra 0 e $\pm 0,2\%$, mentre per valori più elevati la morfologia della fase intermetallica subisce variazioni fino a diventare cuboidale (quando il disadattamento reticolare è pari all'1%). Oltre a Ti e Al altri elementi come molibdeno, tungsteno, cromo, niobio, e tantalio agiscono come rafforzanti della fase γ' e possono influenzare il disadattamento reticolare e di conseguenza la morfologia dei precipitati [43]. Esistono due principali meccanismi di rafforzamento per precipitazione nei metalli: il rafforzamento mediante

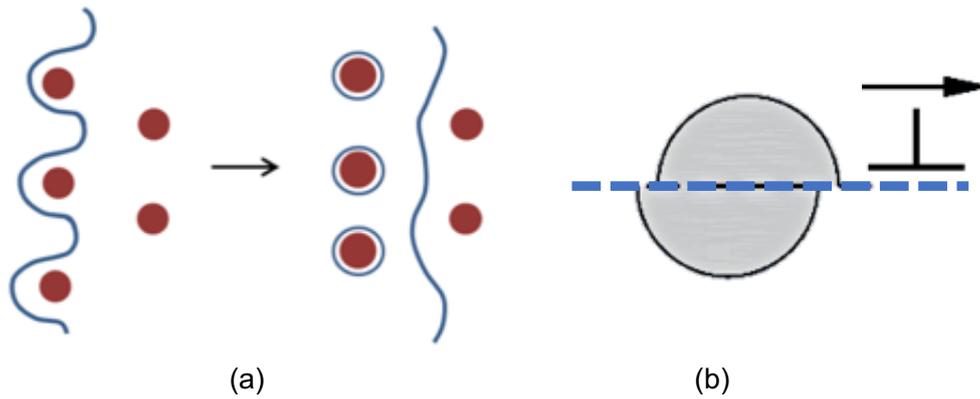


Figura 17: Orowan looping (a) [49] e dislocation shearing (b) [50].

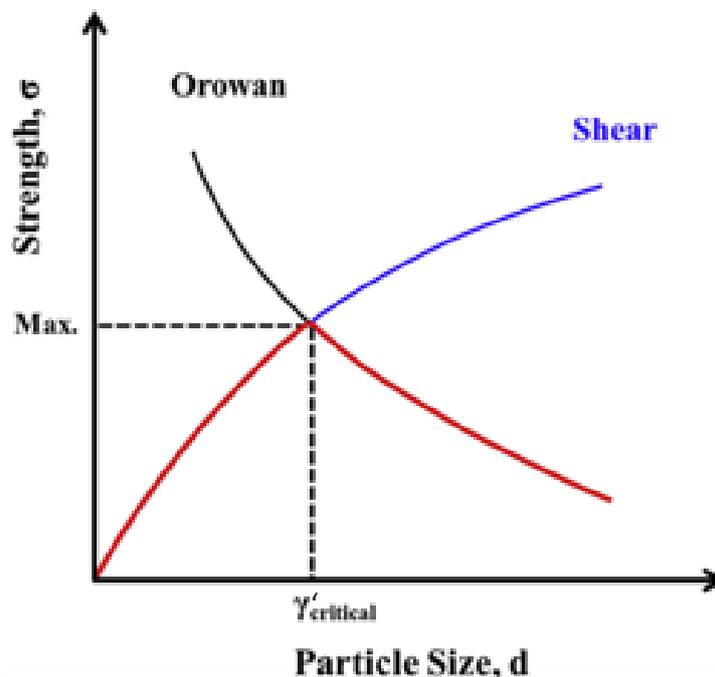


Figura 18: Meccanismo di rafforzamento del materiale in funzione della taglia dei precipitati in condizioni di volume costante di fase secondaria [51].

particelle non deformabili 'hard' e quello di particelle deformabili 'soft'. Nel primo caso le particelle dure vengono superate dalla dislocazione in movimento attraverso il meccanismo chiamato *Orowan looping* (Figura 17a) oppure mediante *cross slip*, questo significa che le particelle non vengono deformate dal passaggio della dislocazione. In questo caso il rafforzamento dipende interamente dalla distanza tra i precipitati e le caratteristiche meccaniche della particella sono irrilevanti [50]. Le particelle deformabili, al contrario, vengono tagliate dalle dislocazioni in movimento (*dislocation shearing* in Figura 17b). Il passaggio di una dislocazione attraverso una particella può produrre un bordo di antifase oppure un difetto di impilamento ai quali è associata una certa energia. Questi effetti di rafforzamento vengono indicati con il termine *chemical hardening*. Le particelle di fase secondaria che sono coerenti con la matrice appartengono alla categoria di particelle deformabili e il rafforzamento che ne deriva viene chiamato *coherency strain hardening*. Lo stato di deformazione attorno alle particelle coerenti, interagisce con le dislocazioni provocando un aumento del carico di snervamento simile all'effetto del rafforzamento per soluzione solida [47]. Il meccanismo di rafforzamento legato alla coerenza delle fasi secondarie con la matrice presenta tuttavia un limite superiore, in termini di taglia delle particelle, che determina la transizione al meccanismo di Orowan looping. A seconda della taglia dei precipitati il rafforzamento può essere governato o dal meccanismo di dislocation shearing o dal meccanismo di Orowan looping (Figura 18). Considerando una frazione in volume costante delle particelle di fase secondaria, particelle più fini implicano uno spazio inferiore

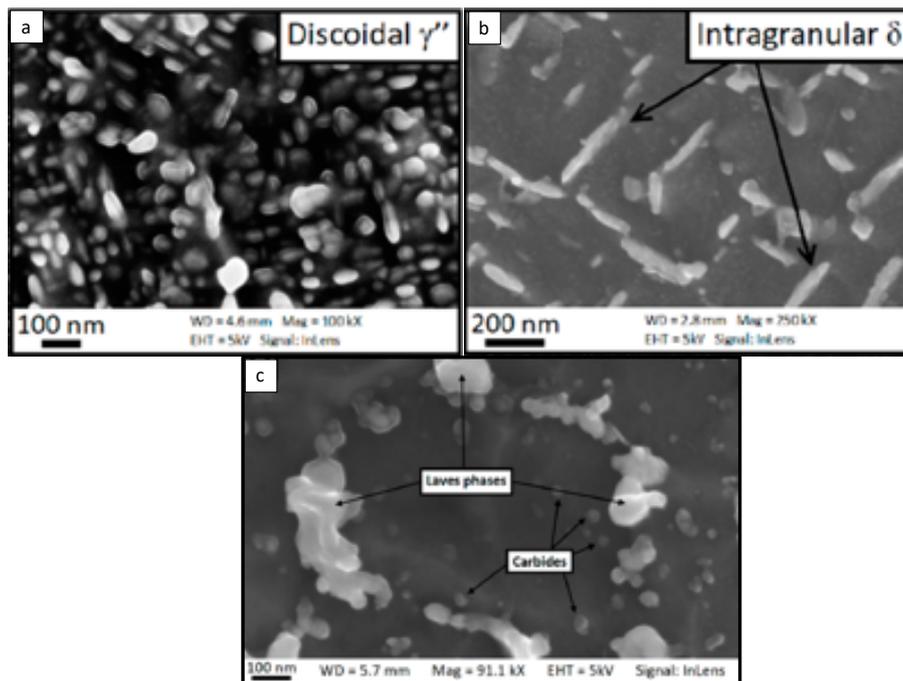


Figura 19: Morfologia di alcune delle fasi tipiche delle superleghe di nichel [52].

che separa le particelle presenti in un dato volume di materiale, mentre particelle più grossolane che si accrescono alle spese di quelle più fini implicano una maggiore spaziatura tra le particelle all'interno dello stesso volume di materiale. Le dislocazioni tagliano facilmente precipitati di piccola taglia, mentre la sollecitazione richiesta per superare precipitati di dimensioni superiori aumenta. Quindi il rafforzamento inizialmente aumenta all'aumentare della taglia dei precipitati. Man mano che la taglia dei precipitati e la distanza fra essi aumenta, il secondo meccanismo di rafforzamento richiede una minore sollecitazione rispetto al primo. Dunque, all'aumentare della taglia dei precipitati il rafforzamento decresce. Se le particelle sono relativamente piccole il rafforzamento aumenta all'aumentare della loro taglia, se le particelle sono più grandi il rafforzamento diminuisce all'aumentare della taglia dei precipitati. Quindi esiste un valore critico in termini di raggio delle particelle che determina il passaggio da particelle deformabili a particelle non deformabili e un valore massimo di rafforzamento conseguibile. Per realizzarlo è necessario avere un buon controllo sulla precipitazione di fasi all'interno della matrice e essere in grado di progettare un materiale la cui microstruttura è tale da garantire il rafforzamento ottimale [51].

γ'' è una fase intermetallica ordinata ($D0_{22}$) risultante dalla combinazione di nichel e niobio in presenza di ferro che presenta struttura cristallina tetragonale a corpo centrato e formula Ni_3Nb . Sebbene γ' sia la principale fase rafforzante delle superleghe base Ni, l'aggiunta di una quantità significativa di ferro a queste ultime fa in modo che la fase γ'' tenda ad essere più stabile rispetto a γ' diventando quindi la principale fase intermetallica rinforzante la matrice (**Figura 19a**), un esempio di questo tipo è la lega Inconel 718. L'esposizione prolungata nel range di temperature 650-750°C può causare la trasformazione delle fasi γ' e γ'' in η e δ rispettivamente. È possibile che la forza motrice che promuove tali trasformazioni sia legata all'energia di deformazione associata al disadattamento reticolare delle fasi. La fase η presenta struttura ordinata ($D0_{24}$) esagonale di composizione Ni_3Ti che può esistere in forma metastabile come fase γ' arricchita di titanio prima di trasformarsi completamente. Può presentarsi sotto forma di precipitati cellulari o come placchette di Widmanstätten. La precipitazione cellulare che nuclea a bordo grano può essere dannosa per la duttilità mentre i precipitati allungati inficiano la resistenza del materiale. La fase di equilibrio δ presenta la stessa composizione della fase metastabile γ'' con la differenza che la sua struttura è ortorombica, anch'essa può precipitare sotto forma di precipitati di forma aciculare (**Figura 19b**). La formazione delle fasi η e δ può essere inibita in tre diversi modi: aggiungendo elementi come Al e B, sostituendo una parte di Nb nella composizione con Ta oppure limitando la temperatura di applicazione.

Cromo, molibdeno, tungsteno, niobio, tantalio, titanio, zirconio e vanadio sono elementi che formano carburi nelle superleghe di nichel. I carburi MC sono stabili a temperature elevate; essi mostrano struttura cubica e solitamente si formano durante il raffreddamento a partire dal metallo liquido e sono creati mediante precipitazione da una soluzione solida sovrassatura a temperature elevate (superiori a 1038°C). La loro precipitazione avviene in modo eterogeneo sia a bordo grano sia all'interno dei grani e spesso in zona interdendritica. Essi possono dunque agire come rafforzanti all'interno della lega. I carburi $M_{23}C_6$ e M_6C presentano entrambi struttura cubica a facce centrate e morfologia variabile. Essi sono stabili a temperature inferiori rispetto ai carburi MC: la formazione dei carburi $M_{23}C_6$ avviene nel range 790-816°C, mentre per i carburi M_6C il range è più elevato 816-982 °C. I carburi M_7C_3

presentano struttura esagonale e sebbene non siano molto comuni per le superleghe, sono presenti nella lega Nimonic 80° nella forma Cr_7C_3 a bordo grano in seguito al riscaldamento a 1080°C. L'aggiunta di elementi come cobalto, molibdeno, tungsteno e niobio previene la formazione di tali carburi all'interno delle superleghe a base Ni.

Piccole aggiunte di elementi secondari come zirconio e boro permettono di migliorare la resistenza al creep delle superleghe. Sebbene vi siano limitate informazioni circa i composti M_xZr_y , è noto che i boruri vengono formati all'interno delle superleghe di nichel in particolare nella forma tetragonale M_3B_2 . Gli elementi con cui si combina il boro per formare boruri sono Mo, V, Ta, Nb, Ni, Fe.

Numerosi elementi tra cui cromo, molibdeno, cobalto, tungsteno e ferro possono contribuire alla formazione di fasi indesiderate all'interno delle superleghe di nichel come σ , μ e le fasi di Laves. Esse vengono identificate con la sigla tcp ovvero *topologically closed packed* e sono caratterizzate da una scarsa duttilità. La fase μ ha struttura romboedrica e può formarsi in presenza di livelli elevati di molibdeno e tungsteno. La fase σ presenta struttura tetragonale ed è meno comune per le superleghe a base Ni rispetto alle superleghe base Co e Fe-Ni. Anche le fasi di Laves sono maggiormente osservate per queste classi di superleghe, la loro formazione può verificarsi per esposizioni prolungate a temperatura elevata e presentano forme irregolari (**Figura 19c**).

1.2.1 Materiali per additive manufacturing

Le superleghe di nichel sono la classe di materiali che viene selezionata per applicazioni che prevedono temperature di esercizio elevate quando sono richieste caratteristiche di resistenza a creep, a fatica e di resistenza alla degradazione. Sebbene siano impiegate per applicazioni in diversi ambiti, il loro sviluppo è legato alla storia del motore a reazione per il quale è stato progettato il primo materiale appartenente alla classe delle superleghe. Le performance garantite dalle superleghe e i recenti processi tecnologici sviluppati stanno al passo con i requisiti rigorosi che sono stati applicati per lo sviluppo di sistemi all'avanguardia. Negli ultimi anni, la necessità di operare in regime di temperature sempre più elevate deriva dalla migliorata efficienza dei carburanti e dall'esigenza di ridurre le emissioni per salvaguardare l'ambiente. Le superleghe di nichel, in particolare, grazie alla struttura cristallina cfc stabile a temperatura ambiente fino quasi alla temperatura di fusione ($0,8 T_m$) permette di evitare fenomeni di espansione e contrazione legati alle trasformazioni di fase evitando di complicare il loro utilizzo per la fabbricazione di componenti soggetti a temperature elevate. Un altro vantaggio risiede nella lenta velocità di diffusione che caratterizza le superleghe di Ni: questo garantisce stabilità microstrutturale alle alte temperature e buona resistenza a creep. Infine, il costo minore delle superleghe di nichel rispetto alle superleghe base cobalto, le rende i migliori candidati per tali tipi di applicazione ove possibile [53].

Le superleghe di Ni sono state recentemente studiate come materiale per la fabbricazione di componenti mediante tecnologie di fabbricazione additiva. La possibilità di abbinare leghe altamente performanti impiegate per applicazioni che impongono requisiti di precisione molto elevati a un processo innovativo in fase di sviluppo, rappresenta la nuova frontiera per i componenti fabbricati con questo tipo di materiali [54].

Le leghe di nichel che sono adatte per la realizzazione di componenti AM sono le seguenti [55]:

- Inconel 615, 713, 718, 738, 939
- Haynes 230
- Waspalloy
- Hastelloy X
- CM 247, 263, 276

Il fatto che non vi siano numerose leghe processate mediante AM è dovuto alla limitata saldabilità dei materiali appartenenti a tale classe di superleghe. La presenza di frazioni elevate della fase intermetallica γ' , che è legata al tenore di Al e Ti della lega, aumenta la sensibilità del materiale alla formazione di cricche durante i trattamenti termici effettuati dopo il processo di saldatura oppure per esposizione a temperature di esercizio elevate. Tale fenomeno è noto come *strain-age cracking* ed è il risultato della deformazione che accompagna il rilassamento delle tensioni residue nel range di temperature al quale si verifica il fenomeno di invecchiamento. Le tensioni possono essere associate a stress residui durante manifattura oppure a sollecitazioni applicate durante la messa in opera del pezzo. La microstruttura del materiale e, in particolare la precipitazione della fase secondaria γ' può influenzare il meccanismo di rilassamento degli stress residui [48–50]. Le leghe di nichel sono inoltre soggette al fenomeno chiamato *ductility-dip cracking* che è legato alla formazione di carburi o altre fasi a bordo grano. Esso si riscontra soprattutto nelle leghe base Ni da saldatura contenenti livelli elevati di cromo in quanto la sensibilità alla formazione di cricche è principalmente associata al tipo di precipitati presenti a bordo grano [59]. La mappa di saldabilità riportata in **Figura 20** mostra la composizione chimica di alcune superleghe di Ni e le proprietà di saldabilità che ne derivano a causa dei fenomeni di cricatura appena descritti. Tuttavia, questi ultimi non sono gli unici che sono associati ai processi di fabbricazione additiva. In totale esistono quattro possibili fenomeni che

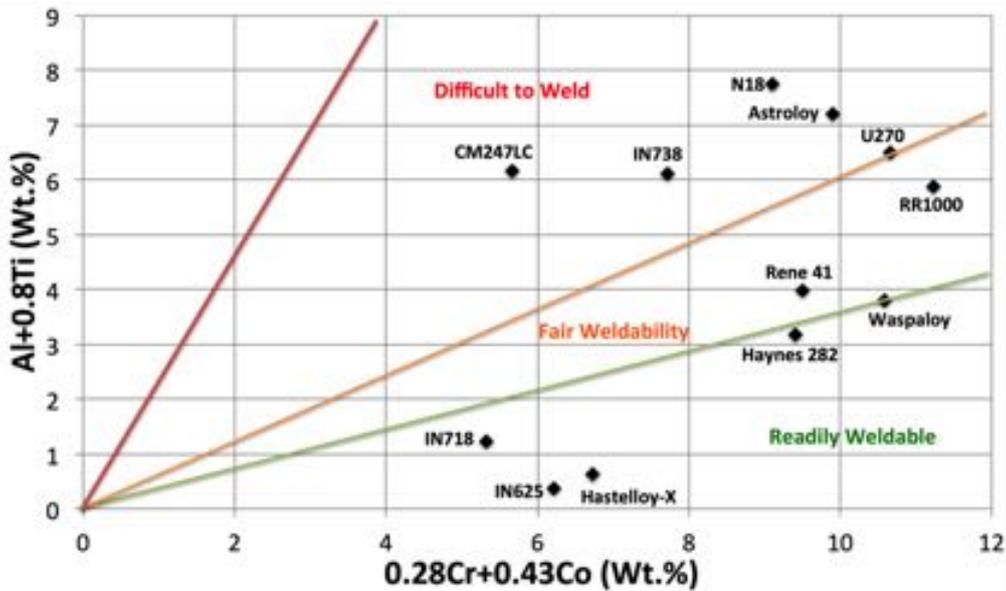


Figura 20: Mappa di saldabilità che mostra la composizione chimica di alcune superleghe di Ni [58].

coinvolgono la formazione di cricche. Strain-age cracking e ductility-dip cracking dipendono dalla composizione chimica della lega di conseguenza alcuni materiali possono essere meno sensibili a questo tipo di meccanismi come le leghe Inconel 718 e Inconel 625. Gli altri due fenomeni sono identificati come *solidification cracking* e *liquation cracking* e possono la maggior parte delle leghe durante processi di saldatura a prescindere dalla loro composizione chimica. Il primo fenomeno dà luogo alla formazione di cricche che rivelano la morfologia delle dendriti formate a partire dal metallo fuso. Questo è dovuto al fatto che i difetti si formano durante la fase finale del processo di solidificazione in cui le dendriti si sono accresciute quasi completamente e sono separate da un sottile film di metallo fuso [60]. Il secondo meccanismo si verifica invece in zone lontane dal melt pool dove il materiale è riscaldato rapidamente a una temperatura inferiore rispetto alla temperatura di liquidus del materiale. È stato riportato che questo innalzamento della temperatura porta a fondere fasi che si trovano a bordo grano come le fasi eutettiche $\gamma - \gamma'$ e i carburi bassofondenti. Sotto l'azione di stress residui causati dal passaggio del laser, la formazione di tali film di fase liquida può essere la causa della formazione di cricche a bordo grano [61].

La solidificazione delle leghe di Ni in seguito al processo di fusione come nel caso del processo SLM dipende dalla velocità di solidificazione (v di crescita) e dal gradiente termico che si ha con il passaggio del fascio laser. La Figura 21 è una mappa di solidificazione basata sui parametri G (gradiente termico) e R (velocità di solidificazione) e costruita in base alla combinazione dei due parametri: G/R determina la morfologia delle strutture di solidificazione mentre $G \cdot R$ (ovvero la velocità di raffreddamento) ne determina la taglia. Al diminuire di G/R le microstrutture di solidificazione possono essere planari, cellulari, dendriti colonnari e dendriti equiassiche [62]. Un gradiente termico elevato lungo una certa direzione e una velocità di solidificazione contenuta implicano un fronte di crescita planare. Velocità di solidificazione più elevate implicano la diffusione di atomi di soluto all'interfaccia solido-liquido. Questo fa in modo che si instauri un gradiente composizionale che porta la temperatura del liquido in questa regione ad abbassarsi al di sotto della temperatura di liquidus e quindi si ha sottoraffreddamento costituzionale (*solute or constitution undercooling*). In questa zona il fronte planare diviene instabile e le perturbazioni che ne derivano provocano il passaggio a un fronte di solidificazione cellulare. Man mano che la velocità di solidificazione cresce, le cellule diventano instabili e si formano le dendriti. Queste ultime si sviluppano preferenzialmente in direzioni specifiche in base a diversi fattori fra cui il grado di sottoraffreddamento: per le superleghe di Ni la crescita è favorita lungo una delle sei direzioni $\langle 001 \rangle$ [6]. Le microstrutture di solidificazione più comuni risultanti dai processi di fabbricazione additiva sono le strutture colonnari e quelle equiassiche. In presenza di certe condizioni di solidificazione la crescita dendritica termina e subentra la formazione di dendriti equiassiche. Tale transizione che prende il nome in letteratura di *columnar to equiaxed transition* (CET) si verifica quando all'interno del liquido sottoraffreddato, in prossimità del fronte di solidificazione di una dendrite colonnare, si ha la nucleazione di un sufficiente numero di dendriti equiassiche [62].

Molte superleghe di Ni prodotte tramite LPBF mostrano una microstruttura costituita da grani colonnari orientati lungo la direzione di crescita dell'oggetto z che attraversano numerosi strati di materiale. Essi sono formati per crescita epitassiale man mano che gli strati di polvere vengono depositati e portati a fusione: il processo prevede la deposizione layer-by-layer dello stesso materiale, di conseguenza non è richiesta la nucleazione di una

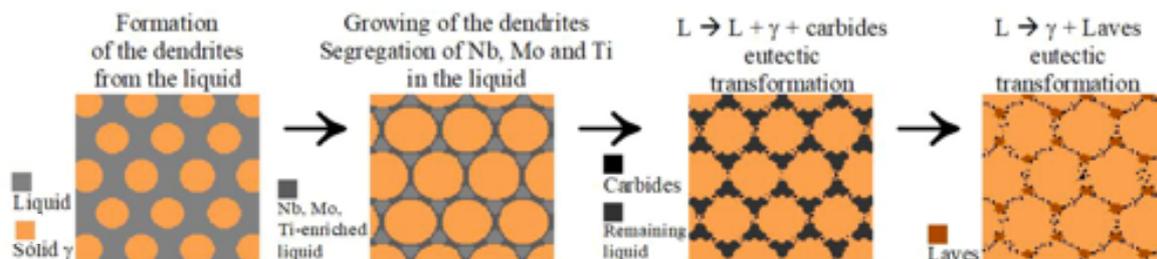


Figura 23: Rappresentazione schematica della solidificazione nella lega Inconel 718 processata mediante SLM [63].

in applicazioni che comportano sollecitazioni multidirezionali. Ad ogni modo la formazione di grani equiassici è rara per i materiali policristallini prodotti tramite tecnologie a letto di polvere a causa degli elevati gradienti termici (solitamente dell'ordine di 10^6 K/m) [62].

Oltre alla microstruttura dendritica le superleghe di nichel, in particolare quelle rafforzate per precipitazione di fasi secondarie come Inconel 718, presentano la formazione di un elevato numero di precipitati. Questo è dovuto alla limitata diffusione nel solido degli elementi a causa delle condizioni di solidificazione non all'equilibrio tipiche dei processi additive dove si verifica fusione localizzata e raffreddamento rapido. Gli elementi di soluto concentrati nel liquido non hanno dunque la possibilità di diffondere all'interno del solido una volta che la solidificazione è stata ultimata [62]. La composizione media delle dendriti diventa dunque ricca di elementi che presentano coefficiente di partizione $k > 1$ (tipico di elementi altamente miscibili nel Ni come Cr e Fe), mentre gli elementi caratterizzati da un coefficiente di partizione $k < 1$ (come Nb, Mo e Ti che sono meno solubili nel nichel) tendono a segregare nelle zone interdendritiche durante la solidificazione. Tali condizioni di non equilibrio provocano la formazione di carburi e fasi di Laves ai bordi delle dendriti durante la solidificazione della lega IN718 prodotta mediante SLM come schematizzato in **Figura 23**. Man mano che le dendriti si formano e si accrescono avviene l'arricchimento degli elementi meno miscibili all'interno della matrice nella zona interdendritica dove è presente la fase liquida. Si verifica quindi la prima trasformazione eutettica $L \rightarrow L + \gamma + \text{carburi}$ (NbC) che causa l'impoverimento di carbonio e niobio all'interno del liquido e si protrae fino al completo consumo di carbonio all'interno del liquido. Successivamente, mentre l'accrescimento delle dendriti di fase γ prosegue con conseguente espulsione di elementi come Mo, Ti e Nb all'interno del liquido, ha luogo la seconda trasformazione eutettica $L \rightarrow \gamma + \text{fasi Laves}$. Contrariamente alle fasi sopra descritte, la precipitazione di fasi quali γ' , γ'' e δ non è stata riscontrata nella lega Inconel 718 e questo potrebbe essere dovuto all'elevata velocità di raffreddamento [63].

Tutte le caratteristiche dei campioni ottenuti tramite LPBF nello stato as-built (tensioni residue, microstruttura dendritica fine, grani colonnari nella direzione di crescita e segregazioni in zona interdendritica) rendono necessaria l'ottimizzazione di un opportuno post trattamento termomeccanico ai fini dell'applicazione del materiale alle alte temperature. I trattamenti termici di solubilizzazione e/o invecchiamento rappresentano una soluzione chiave nel ridurre le tensioni residue, promuovere la ricristallizzazione dei grani e il loro accrescimento e la precipitazione delle fasi secondarie in modo da ottenere le caratteristiche meccaniche richieste dall'applicazione specifica. Anche il trattamento di Hot Isostatic Pressing (HIP), combinando un'elevata temperatura e una forte pressione, genera una microstruttura equiassica isotropica e favorisce l'eliminazione di eventuali porosità residue. La nucleazione e crescita di grani promossa dai trattamenti termici di solubilizzazione e tramite hot isostatic pressing comporta minori caratteristiche di resistenza rispetto al materiale allo stato as-built, tuttavia questi trattamenti migliorano la duttilità del materiale e ne favoriscono l'omogeneizzazione [13, 64]. L'HIP può anche promuovere l'eliminazione di eventuali porosità residue migliorando ulteriormente le performance meccaniche del materiale [22]. I trattamenti termici di invecchiamento determinano invece la precipitazione di fasi rafforzanti contribuendo ad innalzare la resistenza del materiale non senza ripercussioni sulla duttilità [13].

1.2.3 Superlega Inconel 625 (IN625)

La lega INCONEL® 625 fu sviluppata, a partire dagli anni '50 del secolo scorso, come una lega nichel-cromo rafforzata per soluzione solida da niobio e molibdeno. Tramite opportuni trattamenti termici essa subisce rafforzamento per mezzo della precipitazione della fase intermetallica $\gamma''(Ni_3Nb)$ e di diversi tipi di carburi. La **Tabella 3** fornisce i range di composizione nominali della lega per ciascun elemento. Il nichel contribuisce alla resistenza in diversi mezzi corrosivi, in particolare in ambienti riducenti, ed è particolarmente utile nel prevenire il fenomeno di tensocorrosione. Il cromo fornisce un'eccellente resistenza alla corrosione nelle soluzioni ossidanti come l'acido nitrico. Il molibdeno, oltre a contribuire al rafforzamento della matrice, conferisce

Tabella 3: Composizione nominale della lega Inconel 625 e dei suoi derivati in percentuale in peso [63, 65].

	Ni	Cr	Fe	Mo	Nb (+Ta)	C	Si	Al	Ti
IN625	58,0 min	20,0- 23,0	5,0 max	8,0-10,0	3,15- 4,15	0,10 max	0,50 max	0,40 max	0,40 max
IN718	52,5	19,0	18,5	3,0	5,1	0,04	0,18	0,5	0,9
IN725	57,0	21,0	9,0	8,0	3,4	0,01	0,15	0,25	1,5
IN625 PLUS®	61,0	21,0	2,5	8,0	3,4	0,01	0,12	0,20	1,3

resistenza alla corrosione nei mezzi riducenti e resistenza al pitting. Il tenore di alluminio e titanio è inferiore rispetto alla lega 718 per garantire una migliore saldabilità [63–65]. I due principali campi di applicazione del materiale sono determinati dalle performance garantite dalla lega ovvero resistenza a corrosione in ambienti acquosi da temperatura ambiente fino a temperature leggermente elevate e elevata resistenza, resistenza a creep e a rottura (fino a 650°C) combinate a resistenza all’ossidazione (fino a circa 1000°C). L’eccellente resistenza della lega anche in ambienti ossidanti e la sua fabbricabilità hanno contribuito alla scelta dell’IN625 per applicazioni in ambito aerospaziale e per l’industria automobilistica. La lega si è rivelata inoltre il materiale di scelta per numerose applicazioni nel settore navale e nel settore energetico grazie all’elevata resistenza a corrosione. Esistono anche altri ambiti per i quali vi sono rigorosi requisiti di resistenza alla corrosione in cui la lega viene impiegata [66].

Nel corso degli anni, con lo sviluppo dell’industria petrolifera, l’aumentare della profondità dei pozzi di petrolio e gas e dell’esposizione a gas acidi a temperature elevate ha stimolato lo sviluppo di nuove formulazioni di composizione intermedia tra la lega IN625 e la lega IN718 (anch’essa sviluppata a partire da Inconel 625). Lo scopo era di ottenere dei materiali dotati di ottima resistenza alla corrosione, come la lega 625, ma con proprietà meccaniche superiori (analoghe a quelle della 718) grazie a un aumento della risposta del materiale al trattamento di invecchiamento. Le leghe INCONEL® 725 e Custom Age 625 PLUS® (la cui composizione è riportata in **Tabella 3**) sono nate per soddisfare queste nuove esigenze. La lega IN625 può essere considerata come una variante dell’IN718: entrambe le leghe durante solidificazione danno luogo a fenomeni di segregazione nella fase liquida interdendritica causando la formazione di carburi e fasi di Laves [65]. La presenza di queste ultime in particolare dipende dalla composizione chimica della lega. Marchese et al. [68] hanno riportato che all’interno della microstruttura di campioni in IN625 prodotti tramite tecnologia SLM nello stato as-built non sono state trovate fasi di Laves, ma segregazioni di Nb e Mo in zona interdendritica,

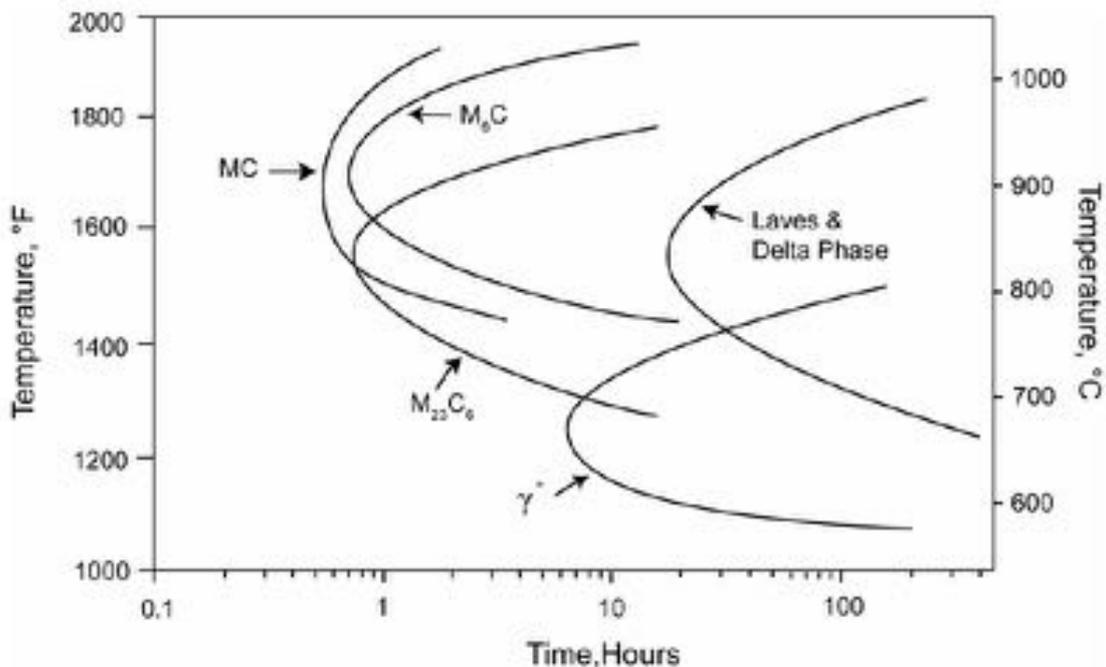


Figura 24: Diagramma TTT di Inconel 625 a temperature elevate [67].

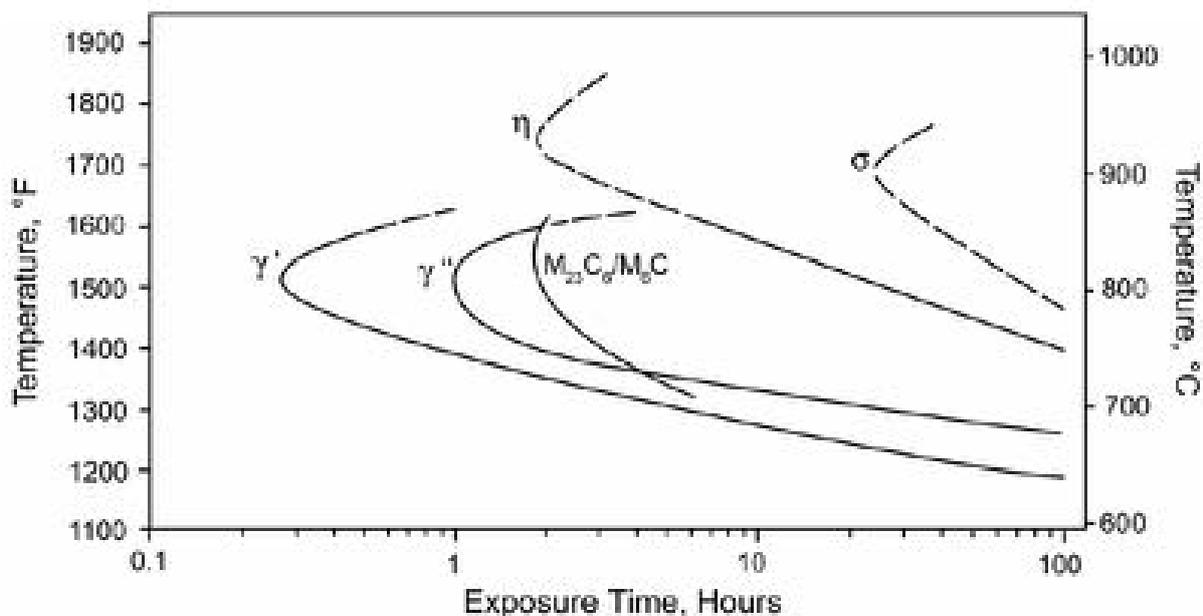


Figura 25: Diagramma TTT di Inconel 725 a temperature elevate [67].

oltre alla presenza di carburi nanometrici MC. Tale evidenza è stata attribuita al basso tenore di ferro presente nella composizione nominale delle polveri di Inconel 625 impiegate per la fabbricazione dei provini. In letteratura numerosi trattamenti termici sono stati testati per studiare l'evoluzione microstrutturale della superlega IN625 e in particolare la precipitazione delle fasi secondarie, dei carburi e delle fasi indesiderate in base al diagramma Tempo-Temperatura-Trasformazione (TTT) della lega (mostrato in **Figura 24**) [13, 58]. È stato riportato che i trattamenti termici di invecchiamento diretto (direct ageing), effettuati con lo scopo di preservare la microstruttura tipica dello stato as-built e promuovere precipitazione di fasi, su campioni LPBF per tempi prolungati (24 ore) a 800 e 900°C hanno provocato la precipitazione della fase δ e delle fasi di Laves in accordo con il diagramma TTT dell'Inconel 625. L'esposizione alla temperatura di 700°C per lo stesso tempo di esposizione ha causato invece la precipitazione della fase γ'' e la formazione di carburi $M_{23}C_6$ in zona interdendritica. Questo ha permesso di migliorare le caratteristiche di durezza rispetto ai campioni as-built, ma con una significativa diminuzione della duttilità. Migliori caratteristiche di duttilità sono state conseguite con lo stesso trattamento di invecchiamento (700°C/24h) preceduto da un trattamento di solubilizzazione condotto a 1150°C per 2 ore. Quest'ultimo ha promosso il fenomeno di ricristallizzazione con formazione di grani equiassici favorendo la dissoluzione degli elementi all'interno della matrice austenitica e l'eliminazione delle segregazioni. È stato inoltre rilevato l'accrescimento dei carburi primari MC rispetto allo stato as-built e la precipitazione di carburi secondari fini, entrambi ricchi di Nb e Ti, la cui presenza permette di ottenere benefici in termini di rafforzamento. Al termine del trattamento di invecchiamento post solubilizzazione è stata rilevata una migliore distribuzione dei precipitati di fase γ'' rispetto al trattamento di invecchiamento diretto e la precipitazione di carburi $M_{23}C_6$ [13].

Le leghe IN725 e IN625PLUS presentano essenzialmente la stessa composizione chimica della IN625 fatta eccezione per il tenore di titanio che per la prima è pari all'1,5% mentre per la seconda è 1,3% con lo scopo aumentare la precipitazione di fasi secondarie rispetto alla IN625. Queste leghe possiedono eccellente resistenza a corrosione, come la lega Inconel 625, ma offrono elevate performance meccaniche, simili alla IN718. Le curve TTT della lega IN725 (riportate in **Figura 25**) sono comparabili a quelle della formulazione d'origine anche se in questo caso si vede che si verifica la precipitazione della fase intermetallica γ' per tempi di esposizione inferiori rispetto a γ'' . Anche la precipitazione della fase η può contribuire al rafforzamento del materiale tramite opportuni trattamenti termici. Nel panorama dell'additive manufacturing la possibilità di utilizzare leghe di questo tipo per studi di ricerca è molto difficile in quanto la produzione di lotti piccoli di polveri gas atomizzate richiede costi molto elevati e non è vantaggiosa a livello sperimentale. Una prima approssimazione per ottenere leghe dotate di caratteristiche meccaniche migliorate rispetto alla lega Inconel 625 standard è quella di modificare la composizione chimica del materiale utilizzando nel processo LPBF polveri miscelate.

Questa operazione è alla base dello studio svolto in questo lavoro di tesi: per aumentare il tenore di titanio, quindi per migliorare le caratteristiche meccaniche della lega IN625, alle polveri di quest'ultima è stato aggiunto l'1% in peso di polveri di Ti6Al4V che è facilmente reperibile tramite i principali fornitori di polveri per AM. L'arricchimento di titanio risultante modifica la composizione della lega base avvicinandola a quella di IN725 e IN625PLUS. La formulazione così ottenuta della lega Inconel 625 modificata sarà indicata con l'abbreviazione

Inconel 625+ (la sua collocazione rispetto alle leghe IN625, IN725 e IN718 è riportata in **Figura 26**). In questo studio è stato effettuato un confronto tra provini prodotti mediante SLM in lega Inconel 625+ e in lega Inconel 625 standard per studiare gli effetti dell'aggiunta di Ti6Al4V sulle caratteristiche microstrutturali (analisi d'immagine al microscopio ottico e al FESEM) e meccaniche (prove di durezza). Nel Capitolo 2 'Materiali e Metodi' sono riportate le caratteristiche delle polveri impiegate per la fabbricazione di provini in lega IN625 e in lega IN625+ e i parametri di processo SLM utilizzati, vengono inoltre descritti gli strumenti e le modalità impiegati per la realizzazione di trattamenti termici sui campioni e la loro caratterizzazione. Il Capitolo 3 'Risultati e Discussione' mostra i risultati ottenuti attraverso un confronto delle due formulazioni: inizialmente sono state effettuate misure di densità per individuare i parametri di processo ottimali dei due materiali, successivamente i campioni del processo ottimale, dopo trattamento termico, sono stati quindi confrontati.

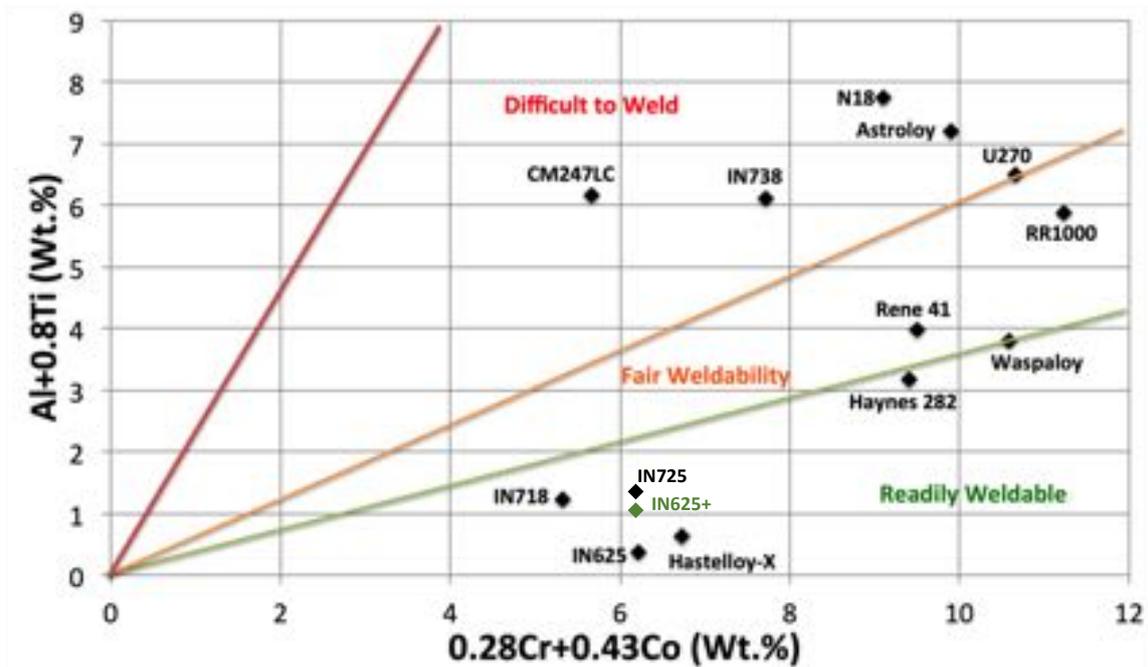


Figura 26: Collocazione delle composizioni chimiche della lega IN725 e della lega IN625+ ottenuta in questo studio all'interno della mappa di saldabilità precedentemente riportata [58].

2 Materiali e metodi

In questo capitolo sono presentati i materiali di partenza impiegati per la fabbricazione dei provini in lega IN625 standard e modificata con l'aggiunta di Ti6Al4V secondo opportuni parametri di processo e specifici trattamenti termici. La caratterizzazione microstrutturale e meccanica dei campioni è stata realizzata mediante microscopio ottico ed elettronico a scansione, e grazie a prove di durezza Brinell. È stata effettuata inoltre l'analisi XRD dei campioni per confrontare i valori del parametro di cella al variare delle condizioni analizzate. Sono descritte inoltre le metodologie con cui sono state condotte le analisi dei due materiali.

2.1 Caratterizzazione delle polveri

Le polveri che sono state utilizzate come materiale di partenza per la fabbricazione di campioni in lega Inconel 625 standard e modificata con l'aggiunta dell'1% in peso di polvere di Ti6Al4V (abbreviato come Inconel 625+) sono state fornite da EOS GmbH. La polvere utilizzata di IN625 presenta una distribuzione granulometrica compresa tra 10 e 45 μm (d_{10} e d_{90} rispettivamente). Per la realizzazione dei campioni in lega modificata le polveri di Ti6Al4V sono state setacciate, aggiunte alle polveri di IN625 e miscelate in un mixer rotante per 24 ore. La necessità di setacciare le polveri di Ti è stata motivata dal fatto che le specifiche della macchina SLM utilizzata richiedono polveri con un d_{50} compreso tra 20 e 30 μm mentre le polveri di Ti6Al4V utilizzate presentano granulometria maggiore. Per questo motivo le polveri di Ti6Al4V sono state precedentemente setacciate con un setaccio da 20 μm .

Le polveri di Inconel 625 a cui è stato aggiunto l'1% in peso di Ti6Al4V sono state analizzate al FESEM per valutarne la morfologia (come mostra la **Figura 27a**) e evidenziarne la differenze di composizione chimica (**Figura 27b**). È possibile vedere che le polveri hanno morfologia prevalentemente sferica e superficie levigata, sono presenti anche particelle irregolari che in alcuni casi mostrano particelle molto fini adese alla loro superficie. Le frecce gialle indicano la presenza delle particelle di Ti6Al4V rappresentate da un colore grigio più scuro rispetto alle particelle di Inconel 625. Le particelle di Ti6Al4V appaiono disperse omogeneamente all'interno delle polveri di IN625.

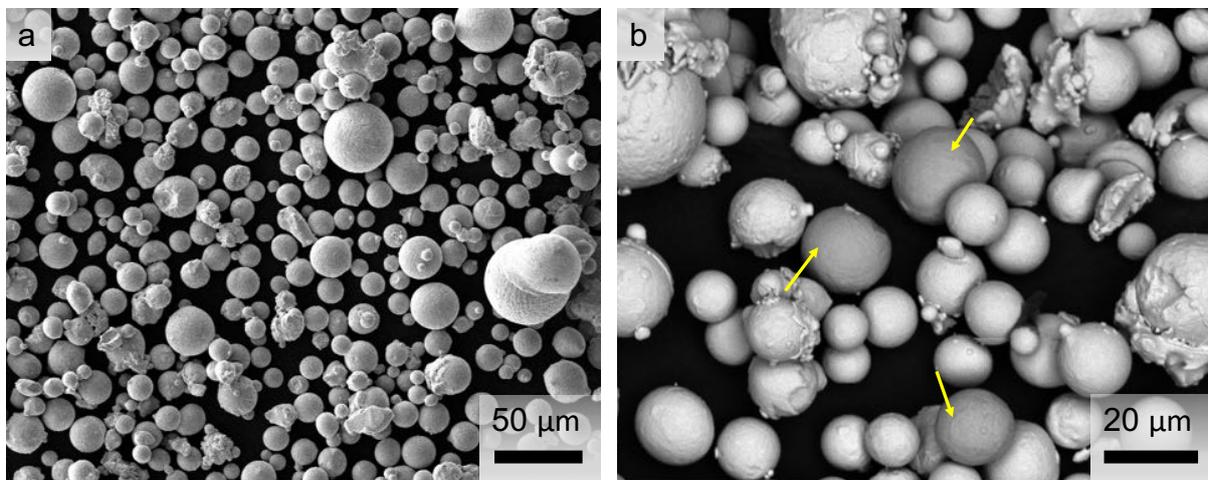


Figura 27: Immagini FESEM in elettroni secondari (a) e retrodiffusi (BSE) (b) delle polveri di Inconel 625 a cui è stato aggiunto l'1% in peso di polveri di Ti6Al4V.

2.2 Fabbricazione dei provini

Il primo obiettivo del lavoro è stata la ricerca dei parametri di processo SLM ottimali per la realizzazione di campioni privi di porosità. Concept Laser MLabR è il macchinario utilizzato per produzione dei campioni in lega Inconel 625 e Inconel 625+ basato sulla tecnologia LaserCUSING® che consiste nella fusione selettiva di un letto di polveri metalliche mediante un laser a fibra. La macchina presenta un volume della camera di costruzione pari a 90 x 90 x 80 mm (assi x, y e z rispettivamente) e un laser CW, con diametro del fascio di 50 μm , la cui potenza massima è 100 W. La potenza massima effettiva del laser di 95 W è stata scelta come parametro di processo fisso per l'ottenimento di campioni. Il secondo parametro di processo prefissato è lo spessore del layer di polvere a 20 μm . Questa scelta è stata dettata dalla granulometria delle polveri di IN625 per le quali il valore di d_{50} è vicino a

Tabella 4: Parametri di processo utilizzati per la costruzione dei campioni in lega Inconel 625.

Inconel 625				
Laser power (W)	thickness (mm)	scan speed (mm/s)	hatching distance (mm)	VED
95	0,02	200	0,09	264
95	0,02	200	0,11	216
95	0,02	200	0,15	158
95	0,02	400	0,05	238
95	0,02	400	0,07	170
95	0,02	400	0,09	132
95	0,02	400	0,11	108
95	0,02	400	0,13	91
95	0,02	400	0,15	79
95	0,02	600	0,05	158
95	0,02	600	0,07	113
95	0,02	600	0,09	88
95	0,02	600	0,11	72
95	0,02	800	0,05	119
95	0,02	800	0,07	85
95	0,02	800	0,09	66
95	0,02	1200	0,02	198
95	0,02	1200	0,03	132
95	0,02	1200	0,04	99
95	0,02	1200	0,05	79
95	0,02	1600	0,03	99
95	0,02	1600	0,04	74
95	0,02	1600	0,05	59
95	0,02	2000	0,02	119
95	0,02	2000	0,03	79
95	0,02	2000	0,04	59
95	0,02	2000	0,05	48
95	0,02	2400	0,02	99
95	0,02	2400	0,03	66
95	0,02	2400	0,04	49
95	0,02	2400	0,05	40

Tabella 5: Parametri di processo utilizzati per la costruzione dei campioni in lega Inconel 625 modificata (IN625+).

Inconel 625+				
Laser power (W)	thickness (mm)	scan speed (mm/s)	hatching distance (mm)	VED
95	0,02	400	0,05	238
95	0,02	400	0,07	170
95	0,02	400	0,09	132
95	0,02	600	0,05	158
95	0,02	600	0,07	113
95	0,02	600	0,09	88
95	0,02	800	0,05	119
95	0,02	800	0,07	85
95	0,02	800	0,09	66
95	0,02	1200	0,02	198
95	0,02	1200	0,03	132
95	0,02	1200	0,04	99
95	0,02	1200	0,05	79
95	0,02	1600	0,03	99
95	0,02	1600	0,04	74
95	0,02	1600	0,05	59
95	0,02	2000	0,02	119
95	0,02	2000	0,03	79
95	0,02	2000	0,04	59
95	0,02	2000	0,05	48
95	0,02	2400	0,02	99
95	0,02	2400	0,03	66
95	0,02	2400	0,04	49
95	0,02	2400	0,05	40

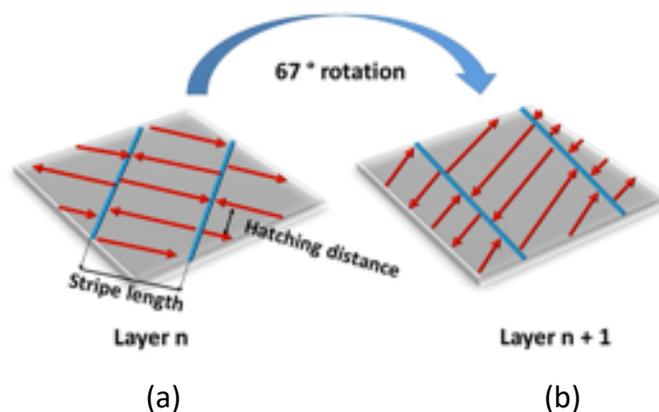


Figura 28: Rappresentazione della strategia di scansione del laser tra due layer successivi durante SLM [26].

20 μm . La possibilità di produrre campioni con uno spessore del layer maggiore è stata esclusa per due ragioni: la limitata potenza del laser e i tempi di produzione dei campioni. Uno spessore del layer di polvere di 40 o 50 μm , ad esempio, avrebbe richiesto una velocità di scansione del laser molto bassa per aumentare la densità di energia volumica e garantire la fusione completa dello strato, tuttavia questo avrebbe richiesto tempi di costruzione più lunghi.

In questo lavoro i parametri che sono stati variati sono la velocità di scansione del laser (scan speed, ss) e la hatching distance (hd). Tutte le combinazioni che sono state utilizzate per lo studio dei parametri ottimali di processo per l'Inconel 625 e Inconel 625+ sono mostrate rispettivamente nella **Tabella 4** e nella **Tabella 5**: ogni riga delle tabelle corrisponde alle condizioni di processo utilizzate per la costruzione di un campione. Per ogni velocità di scansione del laser testata (rappresentata da un colore specifico) sono stati testati diversi valori di hatching distance. Per velocità di scansione comprese tra 200 e 800 mm s^{-1} le hatching distance testate sono comprese nel range 0,05-0,15 mm, mentre per velocità superiori (1200-2400 mm s^{-1}) il range di hatching distance è stato abbassato a valori compresi tra 0,02 e 0,05 mm. Questo non solo ha permesso di conseguire un ampio spettro di valori di VED, ma ha consentito di conseguire valori analoghi mediante combinazioni di parametri differenti. I campioni prodotti con le polveri di Inconel 625 sono presenti in numero più elevato in quanto prima è stata definita la finestra di processabilità della lega di Inconel 625 e successivamente si sono usati i parametri più promettenti per la realizzazione della lega modificata.

I campioni sono stati realizzati con geometria a parallelepipedo dalle dimensioni variabili. La strategia di scansione applicata, mantenuta uguale per tutti i campioni di IN625 e IN625+, è basata sulla suddivisione dello strato di polvere in strisce di larghezza 5 mm (stripe length in **Figura 28a**). La fusione di ciascuna striscia è stata realizzata dal laser mediante un percorso bidirezionale e tra un layer di polvere e quello successivo il pattern di scansione è stato ruotato di 67° al fine di garantire proprietà isotropiche lungo il piano x-y del campione (**Figura 28b**) [26]. Una volta completato il processo, i campioni sono stati separati dalla piattaforma di costruzione mediante taglio per elettroerosione.

2.3 Misure di densità

Tutti i processi AM basati sulla tecnologia a letto di polvere producono pezzi in cui è presente una percentuale di porosità variabile in base ai parametri di processo impiegati. Il conseguimento di una densità più vicina possibile al 100% e, dunque, di migliori proprietà meccaniche è garantito da una combinazione di parametri di processo ottimale. La strategia utilizzata per l'ottimizzazione di tali condizioni è stata effettuata misurando la densità di ciascun campione prodotto con una determinata combinazione di parametri di processo per i due materiali studiati. Spierings et al. [69] hanno riportato, in uno studio che ha contribuito all'ASTM F42 'Additive Manufacturing Technology' nella sezione 'test methods', il confronto fra due metodi di misura della densità su campioni prodotti tramite processi PBF: il metodo di Archimede e la micrografia di una sezione dei campioni. Gli autori hanno proposto l'utilizzo del metodo di Archimede per la misura della densità dei provini in quanto si tratta di un metodo rapido, economico e affidabile. Il calcolo prende in considerazione, in questo caso, l'intero volume dei campioni mentre per quanto riguarda le analisi ottiche solo una sezione trasversale viene considerata rischiando di non essere rappresentativa della porosità complessiva del provino. Sebbene il calcolo della porosità a partire da micrografie possa essere influenzato dalla sezione di materiale analizzata, essa permette di effettuare un'analisi accurata dei pori in termini di taglia e forma [69].

Entrambi i metodi sono stati adottati per il calcolo della densità dei campioni costruiti. Per quanto riguarda il metodo di Archimede, ogni provino è stato pesato in aria e in acqua con una bilancia analitica come rappresentati in **Figura 29**. I risultati ottenuti sono stati utilizzati per calcolare la densità di ogni campione ρ in g cm^{-3} espressa nell'equazione 2.

$$\rho = \frac{m_a}{m_a - m_w} * \rho_w \quad 2$$

m_a indica la massa del campione in aria m_w indica la massa del campione in acqua mentre ρ rappresenta la densità dell'acqua a 25°C. Successivamente il valore di densità ρ ottenuto per ciascun campione è stato diviso per la densità teorica del materiale (8,52 g cm^{-3} per Inconel 625 e 8,44 g cm^{-3} per Inconel 625+) al fine di ottenere la densità relativa di ciascun campione e successivamente la percentuale di porosità. Il calcolo è stato effettuato tre volte per ogni campione: i tre risultati di porosità ottenuti sono stati dunque impiegati per il calcolo della porosità media del campione e della deviazione standard.

Successivamente, il calcolo di percentuale di pori all'interno di campioni è stato effettuato attraverso analisi ottiche di una sezione trasversale dei provini parallela all'asse di crescita z (**Figura 30a e b**). Inizialmente, i campioni sono stati tagliati a umido mediante lame abrasive di allumina (Al_2O_3) in due parti lungo la direzione z . Per tutti i campioni è stato scelto di tagliare i parallelepipedi in due parti uguali al fine di analizzare per tutti la stessa sezione. In seguito, le sezioni dei campioni sono state lucidate con carte abrasive in carburo di silicio (SiC): nell'ordine sono state utilizzate 800, 1200 e 2500. La finitura a specchio è stata poi realizzata passando all'utilizzo di due panni con l'ausilio delle rispettive paste diamantate (3 e 1 μm rispettivamente). Infine, ogni campione è stato analizzato al microscopio ottico (OM) Leica DM 500M. La **Figura 30c** mostra il percorso (indicato dalle frecce blu) che è stato seguito per l'acquisizione delle immagini (10-15) della superficie del campione. Questa strategia ha permesso di valutare la presenza di pori in tre diverse zone del materiale lungo la direzione di crescita a partire dalla parte bassa del provino. L'analisi dei difetti lungo il bordo dei provini è stata esclusa in quanto dipende dalla strategia di scansione del contorno dei campioni che non è stata oggetto di ottimizzazione e studio. Le micrografie, prese a ingrandimento 100x, sono state analizzate attraverso il software ImageJ che permette di convertirle in immagini binarie e di analizzarne i difetti attraverso il comando 'Analyze Particles' [70]. È stato dunque possibile valutare la percentuale di porosità di ogni immagine in base al calcolo della frazione di nero (colore assegnato ai difetti) rispetto alla frazione di bianco (indicante la matrice). La percentuale di pori di ogni campione è stata quindi calcolata come la media tra i valori di porosità ottenuti per le immagini prese sulla superficie analizzata.

La funzione utilizzata per analizzare la porosità all'interno del materiale con ImageJ si basa sulla scansione delle micrografie, sull'identificazione di discontinuità che, in questo caso, rappresentano i difetti e sulla delineazione dei bordi di questi ultimi. Una volta che ciascun poro è stato circoscritto esso viene indicizzato con

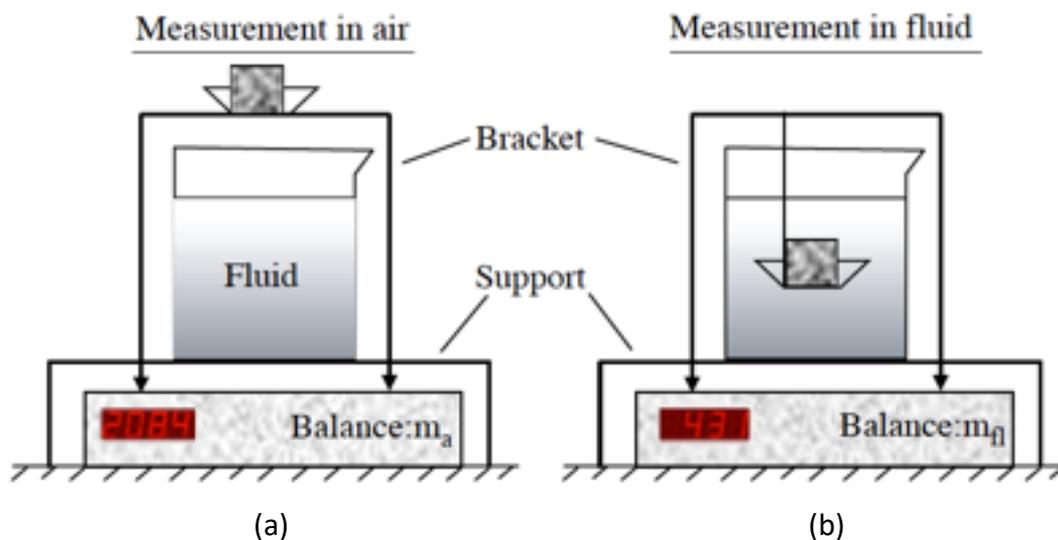


Figura 29: Rappresentazione del set up utilizzato per la misura della massa dei campioni in aria (a) e in acqua (b) utilizzate per il calcolo di Archimede [69].

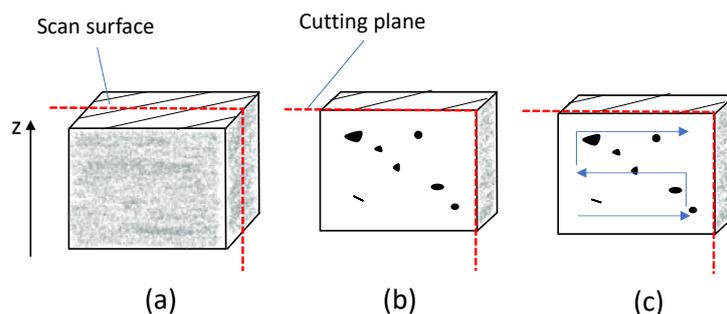


Figura 30: Raffigurazione della geometria dei campioni (a) e della sezione di taglio (b) preparata per l'analisi di immagine (c).

un numero a cui viene associata una serie di parametri geometrici nei risultati dell'analisi [70]. Alcune tra le informazioni fornite dal software sono state utilizzate per caratterizzare la popolazione dei pori di ciascun campione:

- Diametro di Feret: la distanza più lunga tra due punti lungo il bordo di un difetto;
- Circularity: è calcolato con la formula $4\pi * \frac{area}{perimetro^2}$ e fornisce un'indicazione di quanto i pori sono circolari, di conseguenza un valore pari a 1,0 indica un cerchio perfetto mentre valori via via più piccoli indicano una forma progressivamente più allungata;
- Roundness: è dato dalla formula $4 * \frac{area}{\pi * asse\ maggiore^2}$ e rappresenta in una certa misura l'inverso dell'aspect ratio quindi a parità di area quanto più un difetto presenta forma allungata e tanto più il suo valore di roundness sarà piccolo.

Grazie al comando 'Set Scale' è stato possibile, inoltre, impostare la scala delle immagini al fine di ottenere i risultati delle misure in micrometri. Le informazioni ottenute per ciascun poro presente in ogni immagine dello stesso campione sono state utilizzate per caratterizzare la popolazione di difetti per ciascuna condizione di processo testata.

2.4 Trattamenti termici

I trattamenti termici effettuati sui campioni di IN625 e IN625+ (**Figura 31**) sono stati realizzati in un forno a muffola con una precisione di ± 5 °C e hanno permesso di ottenere 4 differenti condizioni, in aggiunta ai campioni nello stato as-built, ai fini dell'analisi microstrutturale:

- Trattamento di solubilizzazione a 1150°C per 2 ore seguito da tempra in acqua (abbreviato come SOL e indicato dallo schema rosso);
- Trattamento di solubilizzazione (1150°C/2h) e invecchiamento alla temperatura di 700°C per 8 ore seguiti da tempra in acqua (SOL+A rappresentato in blu);
- Trattamento di invecchiamento diretto (direct ageing) a 700°C per 8 ore e tempra in acqua (DA indicato dal colore arancio);
- Trattamento di solubilizzazione a 1200°C per 2 ore seguito da tempra in acqua (SOL(1200°C/2h)) in verde).

Un crogiolo di allumina è stato utilizzato per inserire i campioni all'interno della camera del forno precedentemente riscaldato alla temperatura del trattamento termico in fase di realizzazione. La temperatura di solubilizzazione indicata in letteratura per la lega Inconel 625 è 1150°C e ha lo scopo di ridurre le tensioni residue, promuovere il fenomeno di ricristallizzazione e crescita dei grani, fondamentali per l'ottenimento di una buona resistenza a creep, e portare in soluzione fasi e segregazioni formate durante il processo di fabbricazione [13, 61]. Il successivo trattamento di invecchiamento a 700°C di 8 ore ha lo scopo di migliorare le caratteristiche di resistenza del materiale solubilizzato in quanto promuove la precipitazione di fasi secondarie sotto forma di precipitati fini omogeneamente distribuiti a partire dalla matrice supersatura. In base al diagramma TTT della lega IN625 questo trattamento fa precipitare la fase rafforzante γ'' . Il trattamento di invecchiamento è stato realizzato anche sui campioni nello stato as-built: questo tipo di trattamento (noto come direct ageing) risulta essere interessante da un punto di vista industriale poiché riduce i passaggi necessari per l'ottenimento delle caratteristiche meccaniche desiderate. Esso provoca un minore rilassamento degli stress residui e promuove il fenomeno di precipitazione

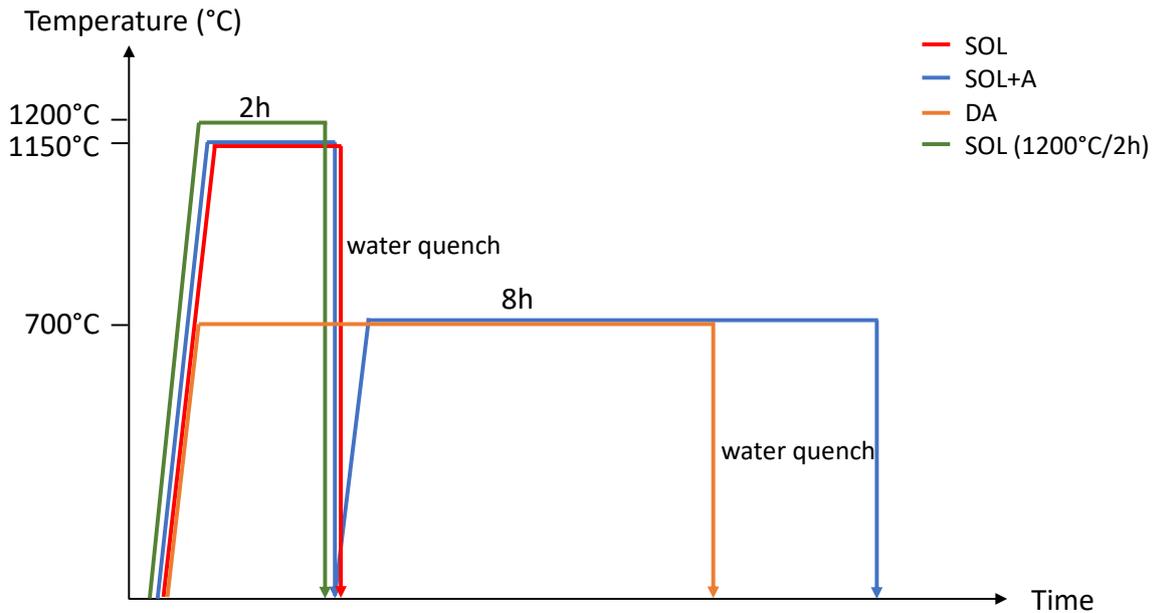


Figura 31: Trattamenti termici effettuati sui campioni prodotti in lega Inconel 625 e Inconel 625+.

all'interno della microstruttura a grani colonnari portando ad ottenere migliori caratteristiche di resistenza allo snervamento rispetto ai campioni trattati dopo solubilizzazione [13, 62]. Nel presente studio i suddetti trattamenti sono stati effettuati sui campioni SLM prodotti in lega Inconel 625 standard e modificata con l'aggiunta di polveri di Ti6Al4V al fine di valutare le differenze microstrutturali, in particolare di precipitazione di fasi secondarie, e le conseguenti differenze nelle caratteristiche meccaniche prodotte dalla modificata composizione chimica delle polveri di partenza al variare del trattamento termico. In prima approssimazione la lega Inconel 625 modificata con l'aggiunta di Ti6Al4V si avvicina alla lega 725 per la quale il diagramma TTT prevede la precipitazione di entrambe le fasi γ' e γ'' per esposizioni alla temperatura di 700°C per 8 ore [67]. Anche per la lega Inconel 718, sebbene presenti composizione chimica differente, la precipitazione delle fasi rafforzanti è realizzata mediante un trattamento termico di invecchiamento in condizioni analoghe [61, 62, 64]. È stato inoltre testato un trattamento di solubilizzazione a 1200°C per 2 ore il cui scopo non era quello di valutarne gli effetti sulle evoluzioni microstrutturali del materiale durante il successivo trattamento di invecchiamento, ma di favorire l'eliminazione di eventuali disomogeneità provocate dall'utilizzo di due polveri diverse durante il processo di fabbricazione nel materiale as-built.

2.5 Microscopia elettronica a scansione

I microscopi elettronici a scansione (SEM) utilizzano fasci di elettroni per l'investigazione di un campione su nanoscala. I tipi di segnali generati si basano su uno specifico scattering elettronico derivante dall'interazione del fascio di elettroni con il campione analizzato. Le interazioni elettrone-materia possono, dunque, essere sfruttate come strumento per caratterizzare la struttura dei materiali e in particolare la loro morfologia, topologia e composizione. Le due possibili interazioni che possono verificarsi quando un elettrone colpisce il materiale sono: interazione elastica e interazione anelastica. Nel primo caso l'elettrone non trasferisce energia al campione, quindi l'elettrone lascia il materiale con la stessa quantità di energia di partenza. Questi elettroni possono contribuire al fascio diretto che attraversa il campione lungo la stessa direzione del fascio incidente e sono chiamati elettroni trasmessi (**Figura 32**). Essi costituiscono un segnale che viene utilizzato nella microscopia ottica a trasmissione o TEM (*Transmission Electron Microscopy*). Un'altra possibilità è che l'elettrone carico negativamente sia attratto dal nucleo positivo di un atomo all'interno del materiale grazie alla forza di Coulomb e che il suo percorso venga deviato dando luogo ad uno scattering elastico (la perdita di energia associata all'elettrone è trascurabile). Nel caso di backscattering completo, l'elettrone gira intorno al nucleo e fuoriesce dal campione: gli elettroni di questo tipo vengono identificati come elettroni retrodiffusi o BSE (*backscattered electrons*) e vengono generati da un'ampia regione del volume di interazione elettrone-materia. All'interno dei microscopi elettronici a scansione esistono detector, solitamente allo stato solido, che permettono di rilevare gli elettroni retrodiffusi tramite giunzioni p-n. Questi detector sono posizionati sopra al campione in modo da catturare tutti gli elettroni BSE in una zona concentrica al fascio incidente. Il principio di funzionamento si basa sulla produzione di coppie elettrone-lacuna

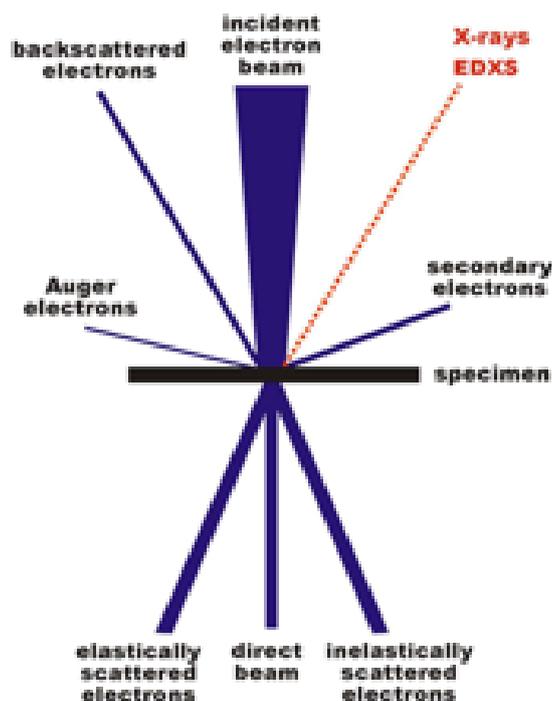


Figura 32: Rappresentazione schematica dei segnali generati dall'interazione elettrone-materia [74].

da parte degli elettroni catturati dal detector. La giunzione p-n è collegata a due elettrodi incaricati di attrarre gli elettroni e le lacune e di generare una corrente elettrica. La quantità delle coppie elettrone-lacuna e la corrente elettrica generate dipendono dalla quantità di elettroni retrodiffusi assorbiti. Atomi più grandi danno luogo a uno scattering elettronico più forte rispetto ad atomi più leggeri, di conseguenza il segnale generato è più elevato poiché il numero di elettroni retrodiffusi che raggiungono il detector è proporzionale al loro numero atomico Z . Grazie alla correlazione tra il numero atomico e il numero di BSE, le immagini generate forniscono informazioni sulla composizione del campione analizzato e permettono di distinguere fasi diverse: elementi più pesanti appaiono più chiari e brillanti mentre elementi più leggeri vengono identificati con scale di grigio più scure [64–66].

Le interazioni anelastiche, d'altra parte, comportano il trasferimento di parte dell'energia trasportata dall'elettrone al campione e la generazione di segnali differenti tra cui: raggi X e elettroni Auger o secondari. Il fenomeno denominato *inner-shell ionization* comporta la promozione di un elettrone appartenente a un qualunque guscio elettronico di un atomo a un livello di energia più elevato (il livello più basso libero nella banda di valenza o nella banda di conduzione) oppure la sua espulsione dal materiale come conseguenza dell'energia guadagnata dall'interazione con l'elettrone incidente. Nel caso in cui si verifichi il secondo scenario, l'atomo è ionizzato e, da un punto di vista energetico, instabile poiché un guscio elettronico interno a più bassa energia presenta una lacuna rispetto ai livelli energetici più alti completamente occupati. Per ripristinare lo stato fondamentale dell'atomo, un elettrone appartenente ai gusci più esterni deve andare a riempire la vacanza liberando una quantità di energia corrispondente alla differenza tra i due livelli. Il quanto di energia liberato può essere emesso come radiazione elettromagnetica sotto forma di raggi X dotati di un'energia caratteristica dipendente dal materiale analizzato. Ogni elemento ha infatti un numero caratteristico di elettroni situati in specifici stati energetici, di conseguenza le energie dei raggi X emessi sono tipiche di quell'elemento. La spettroscopia EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectrometry*) permette di rilevare i raggi X emessi dal materiale grazie ai silicon-drift detectors (SDDs), posizionati con una data angolazione molto vicino al campione, che misurano l'energia dei fotoni in entrata. L'analisi genera spettri costituiti da picchi: la posizione dei picchi consente di identificare gli elementi mentre l'altezza permette di quantificarne la concentrazione. L'EDS permette inoltre di ottenere una mappatura degli elementi: se si seleziona una certa area, si ha come output una mappa per ogni elemento rilevato che indica la concentrazione dell'elemento nella zona di interesse. Un meccanismo alternativo alla generazione di raggi X è l'espulsione dell'elettrone Auger. L'energia in eccesso dovuta all'attrazione di un elettrone del guscio esterno da parte della lacuna generata in un livello energetico più basso viene trasferita a un altro elettrone, appartenente allo stesso atomo, che viene espulso dal materiale. Questo elettrone è denominato elettrone Auger e presenta un'energia simile a quella dei corrispondenti raggi X (da 10 a qualche migliaio di eV). Solo gli elettroni creati in prossimità della superficie sono realmente in grado di lasciare il provino, per questa ragione la spettroscopia Auger è un metodo di analisi della superficie dei campioni. Diversi meccanismi di interazione anelastica del fascio elettronico con il materiale possono anche dare luogo all'espulsione dei cosiddetti elettroni secondari (SE) che comprendono anche gli

elettroni Auger. Esistono due tipologie di elettroni secondari: quelli provenienti da gusci più interni degli atomi (fast SEs) e quelli provenienti dalle bande di valenza e di conduzione (slow SEs). Questi ultimi necessitano di una piccola quantità di energia per essere espulsi dal materiale. Essi, tipicamente, presentano energie non superiori a 50 eV e sono utilizzati per formare immagini morfologiche e topografie della superficie del campione. Il detector degli elettroni secondari è posizionato lateralmente rispetto al campione colpito dal fascio incidente [64–66].

Un microscopio elettronico a scansione dotato di una sorgente a emissione di campo viene identificato come FESEM (Field Emission Scanning electron Microscope). Questa tipologia di sorgente comporta un fascio di elettroni più stabile, una brillantezza maggiore e, di conseguenza, una migliore risoluzione rispetto alle sorgenti ad emissione termoionica. I microscopi FESEM sono dunque ideali per ottenere una qualità elevata dell'immagine con bassi voltaggi. Per applicazioni che richiedono i più alti livelli di ingrandimento, alcuni sistemi sono equipaggiati di detector in-lens localizzato all'interno della colonna dove viene generato il fascio elettronico. Grazie a questa modalità di rilevamento degli elettroni secondari, è possibile ottenere immagini a elevato contrasto [67,68]. In questo lavoro di tesi è stato utilizzato lo strumento Zeiss SupraTM40 Field Emission Scanning Electron Microscope, equipaggiato di un detector Oxford EDS, e il SEM da banco Phenom.

Dopo lucidatura i campioni sono stati sottoposti ad attacco chimico con una miscela di acidi misti (15 ml HCl, 10 ml CH₃COOH, 10 ml HNO₃).

2.6 Prove di durezza Brinell

Per confrontare i campioni in lega Inconel 625 con quelli prodotti con la lega modificata Inconel 625+ mediante SLM, sono state effettuate prove di durezza Brinell. Lo scopo era di verificare eventuali differenze dovute a una maggiore precipitazione di fasi rafforzanti all'interno della lega additivata con polveri di Ti6Al4V. I test sono stati effettuati secondo la norma ASTM 10-18 [79]. Per ogni campione sono state effettuate 6 o 7 indentazioni per mezzo di un indentatore costituito da una punta sferica in carburo di tungsteno con un diametro 2,5 mm applicando un carico di 62,5 kgf per 15 secondi. La misura di durezza Brinell si basa sull'indentazione di un campione in diversi punti opportunamente distanziati e sulla misura dell'impronta lasciata sulla superficie del materiale per il calcolo del valore di durezza HB secondo l'equazione 3.

$$HBW = \frac{2F_{kgf}}{\pi D(D\sqrt{D^2 - d^2})} \quad 3$$

F_{kgf} rappresenta il carico, espresso in kgf, esercitato sulla superficie del materiale, D (mm) è il diametro della punta dell'indentatore mentre d (mm) è la media dei due diametri misurati sull'impronta lasciata sul provino dopo ogni indentazione.

2.7 Analisi XRD

I raggi X sono onde elettromagnetiche dotate di lunghezze d'onda comprese tra 0,05 e 0,25 nm; essendo queste ultime confrontabili con le distanze interplanari degli atomi nei solidi cristallini essi vengono impiegati per analizzare le strutture cristalline dei materiali. Un fascio monocromatico di raggi X (di lunghezza d'onda λ) che colpisce un reticolo cristallino, costituito da atomi equispaziati, produce un fenomeno di interferenza costruttiva o diffrazione (*X-Ray Diffraction*, XRD) quando le onde del fascio riflesso sono in fase tra loro. Questo si verifica solo per certi angoli di incidenza del fascio sulla superficie del materiale (theta, θ) in particolare quando la legge di Bragg è soddisfatta (equazione 4).

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad 4$$

La variabile d_{hkl} rappresenta la distanza tra i layer atomici paralleli con indici di Miller (hkl) mentre n è un numero intero. Lo scattering dei raggi X da parte degli atomi del reticolo produce pattern di diffrazione che contengono informazioni riguardanti la disposizione degli atomi nel cristallo [80].

L'analisi XRD, in questo studio, è stata effettuata con un diffrattometro X'Pert (PANalytical). La sorgente per i raggi X è costituita da un catodo e da un anodo, ai quali è stato applicato un voltaggio di 40 kV, e da un bersaglio metallico in rame. Quando il filamento di tungsteno che costituisce il catodo viene riscaldato, gli elettroni sono rilasciati per emissione termoionica e accelerati per effetto dell'elevata differenza di potenziale che intercorre tra il catodo e l'anodo. I raggi X vengono generati quando gli elettroni colpiscono il bersaglio metallico la cui radiazione caratteristica è indicata come CuK_{α} . Lo spettro emesso dai raggi X è infatti costituito da picchi caratteristici di lunghezza d'onda specifica dell'elemento: la linea K_{α} per il rame ha lunghezza d'onda 1,54 Å [81]

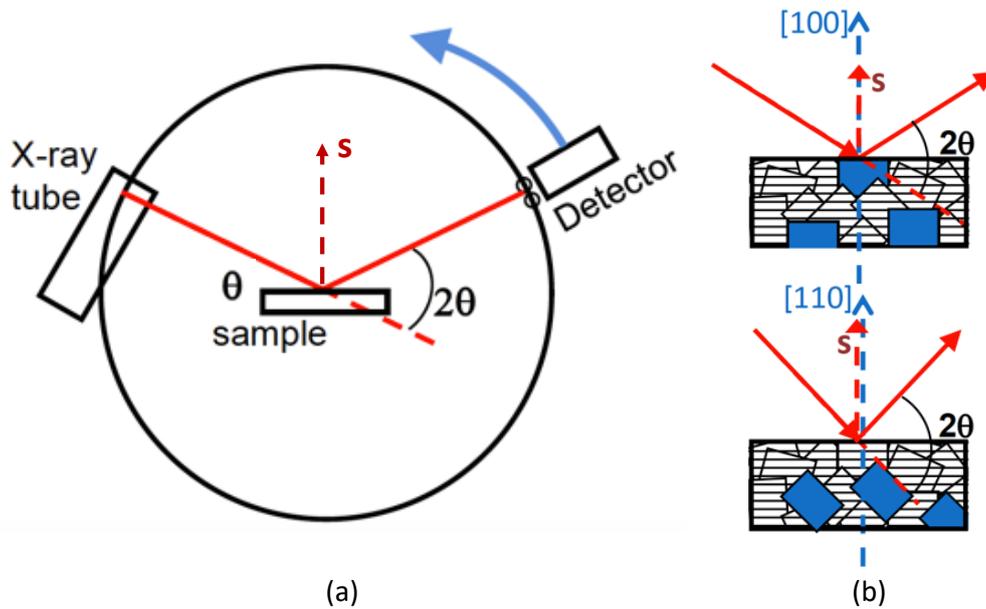


Figura 33: Rappresentazione schematica di un diffrattometro (a) e indicizzazione dei piani per i quali si verifica diffrazione al variare di 2θ (b) [81].

corrispondente alla transizione degli elettroni dall'orbitale L ($n=2$) all'orbitale K ($n=1$) in seguito al bombardamento dell'atomo da parte degli elettroni ad alta energia. Il provino da analizzare deve essere inserito nel portacampione e appiattito in modo che la superficie risulti perfettamente planare una volta che il portacampione viene montato nella camera del diffrattometro. Il portacampione viene posizionato in modo che l'angolo di incidenza del fascio monocromatico prodotto dalla sorgente dei raggi X sia pari a θ , mentre il detector è posizionato con un'inclinazione pari a 2θ rispetto al fascio incidente. Durante l'analisi, il valore dell'angolo di diffrazione 2θ deve essere variato in modo da rilevare i raggi X diffratti per ogni angolo testato. Questo è realizzato grazie alla rotazione congiunta della sorgente e del detector in una configurazione denominata di Bragg-Brentano secondo cui il vettore di diffrazione s è sempre ortogonale alla superficie del campione (**Figura 33a**). In questo caso 2θ è stato variato da 20 a 100° con una rotazione di $0,013^\circ$ tra uno step di misura e quello successivo [81].

Ciò che si ottiene dall'analisi XRD di un campione policristallino è uno spettro di diffrazione che mostra picchi di intensità variabile al variare dell'angolo 2θ . L'intensità di ogni picco dipende da quanti raggi X sono stati rilevati per un dato angolo di diffrazione e dipende dai tipi di atomi e dalla loro posizione. La posizione dei picchi è determinata dalle distanze interatomiche della struttura cristallina e, in particolare, ogni picco corrisponde alla diffrazione di uno specifico set di piani di atomi paralleli. Un materiale policristallino dovrebbe contenere centinaia di cristalliti, per tale ragione tutti i possibili picchi di diffrazione vengono osservati: per ogni famiglia di piani esiste una certa percentuale di cristalliti opportunamente orientati per dare diffrazione. L'identificazione dei suddetti piani di diffrazione è realizzata mediante gli indici di Miller come mostrato in **Figura 33b** [81].

In questo studio le analisi XRD sono state effettuate sui campioni di Inconel 625 e Inconel 625+ allo stato as-built e trattati termicamente secondo le modalità elencate nella sezione 2.4. Lo scopo delle analisi era di valutare la variazione del parametro di cella al variare del trattamento termico per le due formulazioni evidenziando eventuali differenze dovute a una maggiore precipitazione di fasi rafforzanti. La presenza di atomi in soluzione solida all'interno di un materiale provoca distorsioni del reticolo cristallino. L'aggiunta di Ti6Al4V a tal proposito potrebbe provocare una variazione del parametro di cella della matrice gamma poiché nello stato as-built il titanio dovrebbe rimanere in misura maggiore nella matrice. Le stesse considerazioni valgono per i campioni che hanno subito il trattamento di solubilizzazione. Per quanto riguarda i trattamenti termici di invecchiamento, una differente precipitazione di fasi tra i due materiali potrebbe causare variazioni dei picchi di diffrazione.

La relazione tra la variazione della posizione angolare del fascio diffratto $\Delta\theta$ e la variazione del parametro di cella cubica Δa può essere determinata considerando la derivata totale della legge di Bragg (equazioni 5 e 6).

$$d(n\lambda) = d(2d_{hkl} \sin(\theta)) = 2(d_{hkl} \cos(\theta)\Delta\theta + \sin(\theta) \Delta d_{hkl}) \quad 5$$

$$\frac{\Delta d_{hkl}}{d} = \frac{\Delta a}{a} = -\cot(\theta) \Delta\theta \quad 6$$

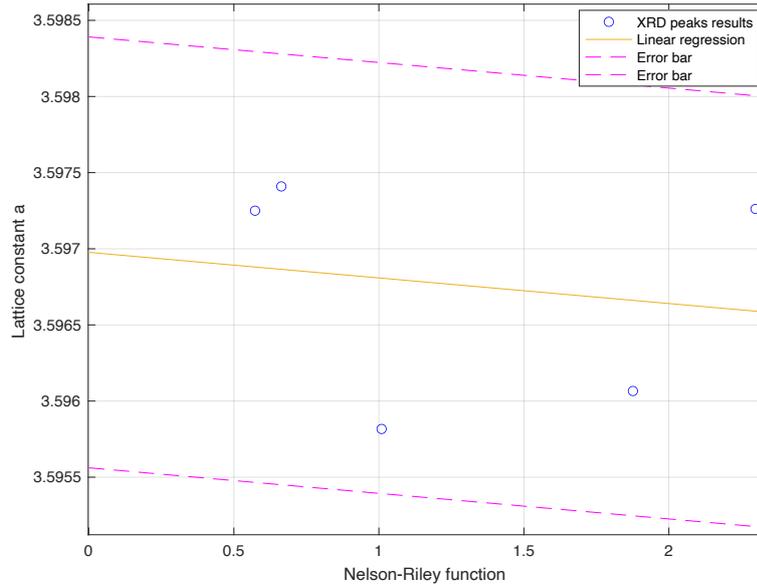


Figura 34: Plottaggio dei valori del parametro di cella a calcolati per i picchi di diffrazione del campione rispetto alla funzione di Nelson-Riley: la regressione lineare permette di individuare l'intercetta con l'asse y e dunque il parametro di cella del campione (nell'esempio riportato è 3,597 Å).

Si ottiene che il pattern di diffrazione è più sensibile a variazioni del parametro di cella per angoli elevati: l'equazione 6 predice una maggiore precisione sperimentale per i picchi corrispondenti ad angoli più elevati. Questo implica che i picchi del pattern di diffrazione situati a valori elevati di 2θ devono avere un peso maggiore nella determinazione del parametro di cella a . Per fare questo è stato utilizzato il *metodo di Nelson-Riley* la cui relazione (espressa dall'equazione 7) permette di stimare l'accuratezza del parametro calcolato in base agli errori sistematici dell'analisi XRD legati alla divergenza verticale del fascio incidente [82].

$$\frac{\Delta a}{a} = 0,5 * \left(\left(\frac{\cos^2(\theta)}{\sin(\theta)} \right) + \left(\frac{\cos^2(\theta)}{\theta} \right) \right) \quad 7$$

I pattern di diffrazione ottenuti sono stati studiati per identificare i piani di diffrazione caratteristici delle fasi presenti nel materiale. Per ciascun campione analizzato, sono stati identificati i picchi corrispondenti alla matrice austenitica γ per determinare il parametro di cella a . Inizialmente è stato individuato il valore 2θ del massimo di ogni picco per calcolare d_{hkl} attraverso la legge di Bragg. Successivamente è stato possibile determinare il valore di a grazie all'equazione 8.

$$a = d_{hkl} * \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad 8$$

Il parametro di cella di ciascun campione è stato quindi determinato correlando i valori di a calcolati per i vari picchi, alla funzione di Nelson-Riley (espressa a secondo membro nell'equazione 7) calcolandone la regressione lineare e trovando l'intercetta con l'asse delle ordinate (dove la funzione di Nelson-Riley e $\Delta a/a$ diventano zero). Le barre di errore associate al valore del parametro di cella determinato con questo metodo sono state calcolate in base alla dispersione dei valori di a rispetto al plot lineare calcolato (equazione 9) come:

$$error = \pm 1,645 * \sqrt{\frac{\sum (y_i - y_{calc,i})^2}{n - 2}} \quad 9$$

dove $\sqrt{\frac{\sum (y_i - y_{calc,i})^2}{n - 2}}$ rappresenta lo scarto dell'interpolazione e 1,645 è il percentile 5%/95% della distribuzione gaussiana standardizzata.

3 Risultati e discussione

Il confronto dei risultati ottenuti per la lega Inconel 625+ con la lega Inconel 625 standard è presentato in questo capitolo. Le sezioni sono suddivise in base ai diversi studi che sono stati effettuati sui due materiali: valutazione della densità dei provini per individuare i parametri di processo ottimali e analisi microstrutturale, test di durezza Brinell e analisi XRD dei campioni alle diverse condizioni di trattamento termico.

3.1 Scelta dei parametri SLM

3.1.1 Caratterizzazione della porosità

L'ottimizzazione dei parametri di processo SLM è stata effettuata per i campioni di Inconel 625 e Inconel 625+ mediante la valutazione della porosità dei campioni costruiti con diversi parametri. Le misure di densità di Archimede hanno permesso una prima valutazione della frazione dei pori all'interno di ciascun campione as-built, mentre l'analisi delle immagini delle superfici dei campioni lucidati ha permesso una stima più accurata della porosità e della relativa forma e dimensione dei pori, consentendo di individuare la finestra di processabilità ottimale.

Nella **Tabella 6** e nella **Tabella 7** sono riportate le percentuali di porosità ottenute attraverso i due metodi per tutte le condizioni di lavoro testate. Confrontando i risultati è possibile notare che i valori ottenuti attraverso il calcolo di densità di Archimede si discostano in modo più o meno marcato rispetto a quelli ottenuti dall'analisi di immagine. Le misure di Archimede permettono di calcolare la densità dei campioni riferendosi a un valore di densità teorica del materiale che non necessariamente coincide con il valore esatto dato che la lega presenta una forcella di composizione chimica. In secondo luogo, bisogna tenere conto degli errori commessi durante la pesata in aria e in acqua dei campioni. Sebbene il metodo di valutazione della porosità dei campioni attraverso le misure di densità di Archimede non sia del tutto accurato, esso permette comunque di individuare quali siano i provini meno porosi. È possibile notare in questo caso che per provini costruiti con la stessa velocità di scansione e differente hatching distance, sia il metodo di Archimede sia l'analisi di immagine permettono di individuare il campione con la minore percentuale di pori. Una importante differenza tra i due metodi è la dispersione dei valori

Tabella 6: Parametri di processo e risultati di porosità e deviazione standard dei campioni prodotti in Inconel 625.

Inconel 625					Archimede		Optical microscope	
Laser power (W)	thickness (mm)	scan speed (mm/s)	hatching distance (mm)	VED	Avg Porosity (%)	St.Dev.	Avg Porosity (%)	St.Dev.
95	0,02	200	0,09	264	4,78	0,03	5	1,3
95	0,02	200	0,11	216	4,85	0,02	4,66	0,87
95	0,02	200	0,15	158	3,66	0,04	3,84	0,77
95	0,02	400	0,05	238	2,00	0,09	1,24	0,45
95	0,02	400	0,07	170	2,72	0,06	2,26	0,51
95	0,02	400	0,09	132	2,03	0,08	1,28	0,81
95	0,02	400	0,11	108	0,98	0,02	0,35	0,27
95	0,02	400	0,13	91	2,49	0,02	1,99	0,39
95	0,02	400	0,15	79	2,04	0,03	2,89	1,48
95	0,02	600	0,05	158	0,90	0,08	2,67	3,59
95	0,02	600	0,07	113	0,82	0,07	0,22	0,25
95	0,02	600	0,09	88	1,01	0,03	0,42	0,65
95	0,02	600	0,11	72	0,94	0,02	0,33	0,37
95	0,02	800	0,05	119	1,17	0,08	1,68	2,06
95	0,02	800	0,07	85	0,69	0,05	0,14	0,15
95	0,02	800	0,09	66	1,44	0,07	0,26	0,36
95	0,02	1200	0,02	198	2,10	0,04	4,31	5,66
95	0,02	1200	0,03	132	1,50	0,08	0,54	0,86
95	0,02	1200	0,04	99	1,00	0,09	0,04	0,05
95	0,02	1200	0,05	79	1,15	0,09	0,03	0,02
95	0,02	1600	0,03	99	1,13	0,07	0,21	0,24
95	0,02	1600	0,04	74	1,35	0,14	0,14	0,13
95	0,02	1600	0,05	59	1,43	0,17	0,33	0,29
95	0,02	2000	0,02	119	5,38	0,03	6,71	5,47
95	0,02	2000	0,03	79	1,77	0,10	0,82	0,35
95	0,02	2000	0,04	59	1,78	0,03	1	0,89
95	0,02	2000	0,05	48	3,27	0,11	2,44	1,12
95	0,02	2400	0,02	99	8,09	0,16	10,66	3,16
95	0,02	2400	0,03	66	4,88	0,04	4,3	2,62
95	0,02	2400	0,04	49	5,03	0,05	4,11	1,41
95	0,02	2400	0,05	40	7,64	0,08	7,95	2,3

Tabella 7: Parametri di processo e risultati di porosità e deviazione standard dei campioni prodotti in Inconel 625+.

Inconel 625+					Archimede		Optical microscope	
Laser power (W)	thickness (mm)	scan speed (mm/s)	hatching distance (mm)	VED	Avg Porosity (%)	St.Dev.	Avg Porosity (%)	St.Dev.
95	0,02	400	0,05	238	3,11	0,22	1,56	0,65
95	0,02	400	0,07	170	3,40	0,20	0,55	0,45
95	0,02	400	0,09	132	2,66	0,05	3,01	0,6
95	0,02	600	0,05	158	1,02	0,16	0,72	1,49
95	0,02	600	0,07	113	0,65	0,15	0,29	0,12
95	0,02	600	0,09	88	0,73	0,08	0,07	0,09
95	0,02	800	0,05	119	2,29	0,11	7,34	14,9
95	0,02	800	0,07	85	0,80	0,09	0,1	0,16
95	0,02	800	0,09	66	0,78	0,07	0,07	0,06
95	0,02	1200	0,02	198	1,64	0,10	1,91	1,94
95	0,02	1200	0,03	132	1,09	0,00	2,34	4,79
95	0,02	1200	0,04	99	0,79	0,02	0,04	0,03
95	0,02	1200	0,05	79	0,46	0,11	0,05	0,03
95	0,02	1600	0,03	99	1,30	0,11	0,6	1,11
95	0,02	1600	0,04	74	0,74	0,10	0,09	0,16
95	0,02	1600	0,05	59	0,76	0,08	0,33	0,23
95	0,02	2000	0,02	119	3,97	0,12	5,66	5,05
95	0,02	2000	0,03	79	1,12	0,12	1,01	1,39
95	0,02	2000	0,04	59	6,39	0,05	9,78	3,07
95	0,02	2000	0,05	48	2,38	0,06	2,24	0,88
95	0,02	2400	0,02	99	1,39	0,02	1,03	0,98
95	0,02	2400	0,03	66	3,53	0,05	3,72	2,45
95	0,02	2400	0,04	49	3,82	0,08	4,15	1,36
95	0,02	2400	0,05	40	6,66	0,05	9,56	3,45

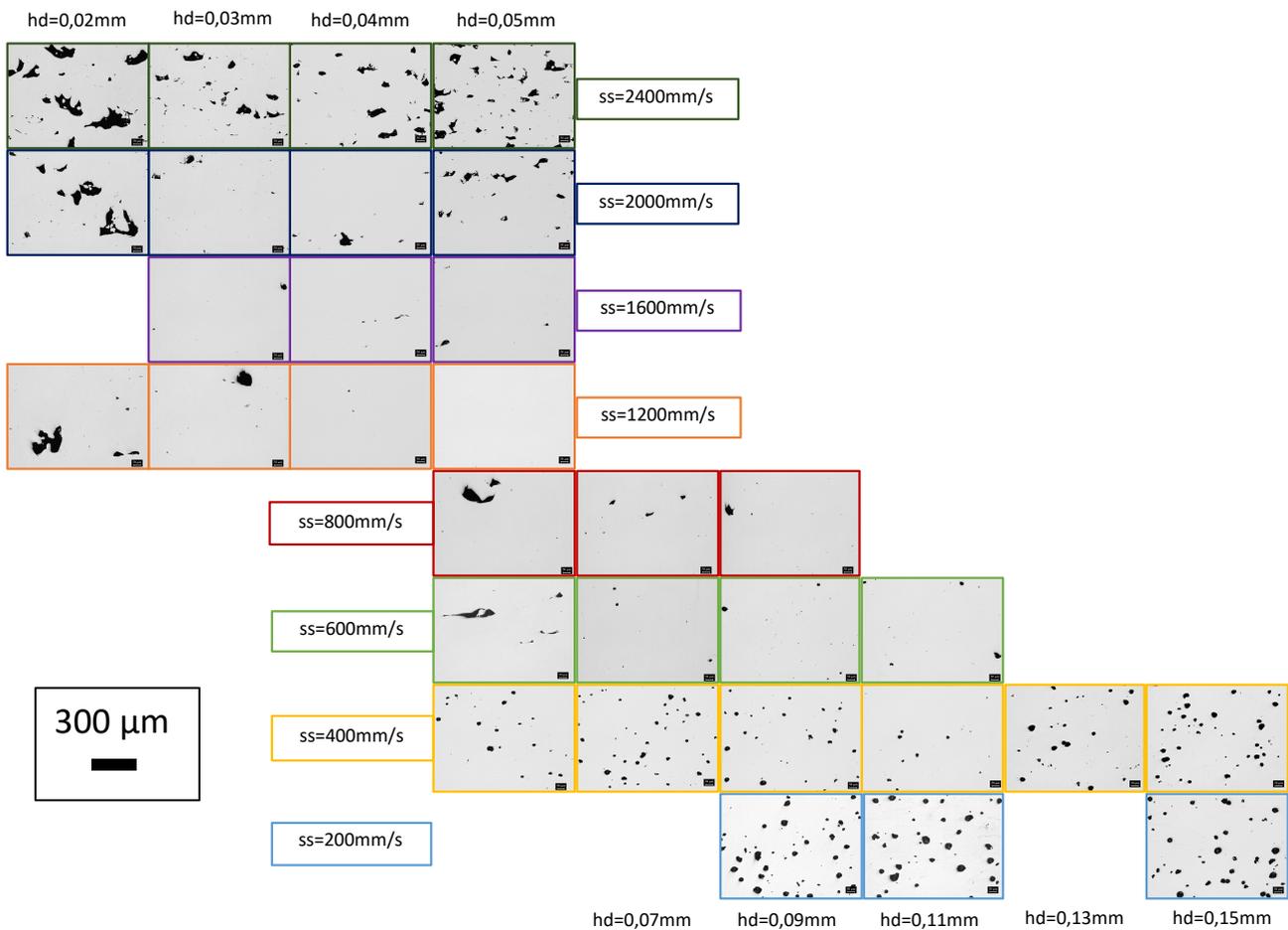


Figura 35: Mappa di rappresentazione della porosità media dei campioni di IN625 al variare dei parametri di processo.

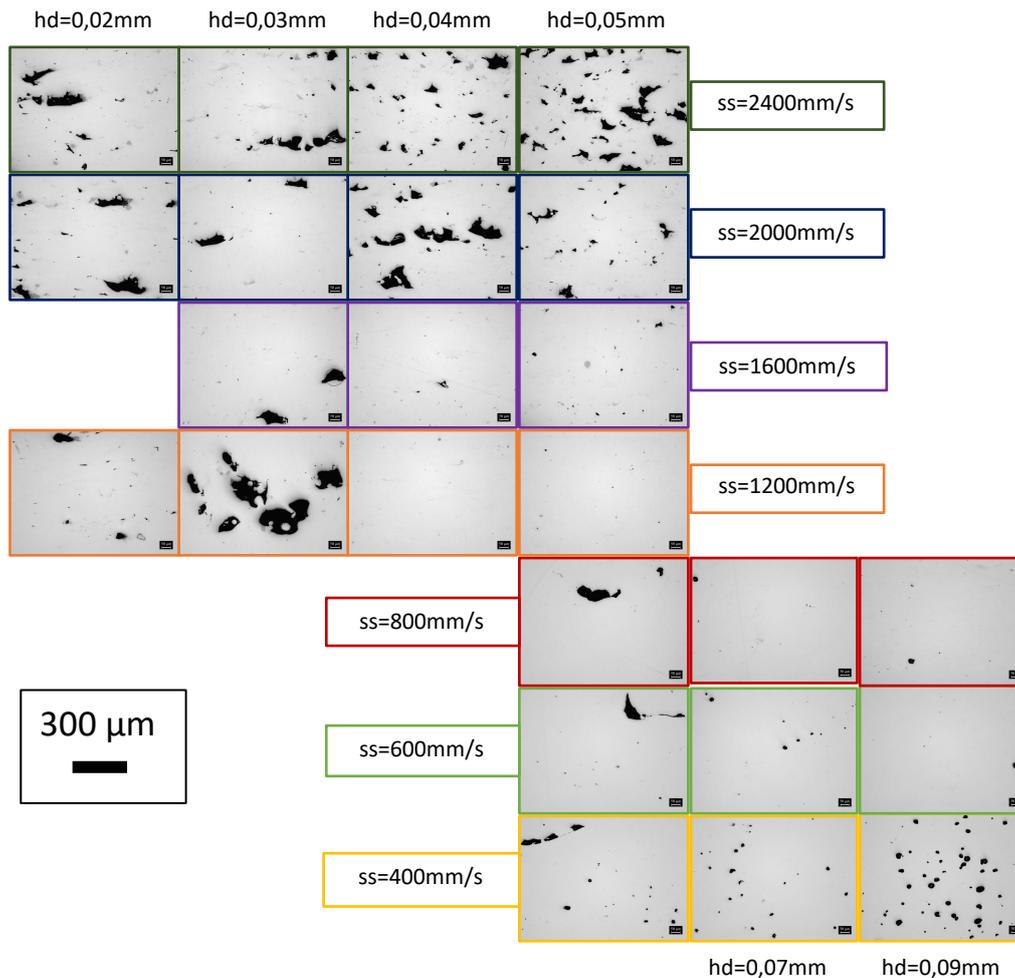


Figura 36: Mappa di rappresentazione della porosità media dei campioni di IN625+ al variare dei parametri di processo.

attorno al valore medio di porosità calcolato: la deviazione standard risulta essere molto inferiore nel caso delle misure di Archimede rispetto alla microscopia ottica per la maggior parte dei campioni. Questo è dovuto al fatto che le immagini utilizzate per il calcolo della porosità possono differire in termini di frazione di pori all'interno di uno stesso provino a causa della presenza di alcune aree difettive che possono formarsi in fase di costruzione. La presenza di difetti solo in alcune zone del provino causa dunque una maggiore deviazione standard rispetto al valore medio di porosità calcolato. Nelle mappe in **Figura 35** e in **Figura 36** sono riportate le immagini rappresentanti la porosità media di ciascun campione al variare delle condizioni di processo. Le suddette figure mettono in evidenza la relazione tra i parametri di processo adottati e le tipologie di difetti che ne possono derivare nel caso di campioni costruiti al di fuori della finestra di processabilità del materiale. Le velocità di scansione più basse testate per l'IN625 (200 e 400 mm s⁻¹) e per l'IN625+ (400 mm s⁻¹) fanno sì che i pori presenti all'interno del materiale abbiano forma generalmente sferica. È possibile invece notare come le velocità di scansione più elevate, nello specifico 2000 e 2400 mm s⁻¹, diano luogo alla formazione di porosità la cui morfologia è più irregolare. La differenza tra le due finestre di processo è dovuta principalmente ai differenti valori di VED: i range per velocità di scansione di 200 mm s⁻¹ e 2400 mm s⁻¹ sono rispettivamente 158-264 J mm⁻³ e 40-99 J mm⁻³. Le velocità di scansione più basse hanno portato a un valore troppo elevato di energia fornita al materiale per le condizioni di processo testate, generando un elevato tasso di porosità dovuto presumibilmente al fenomeno di keyhole formation. Al contrario, le velocità di scansione più elevate hanno impedito una fusione del layer appropriata generando difetti dovuti a lack of fusion all'interno dei campioni.

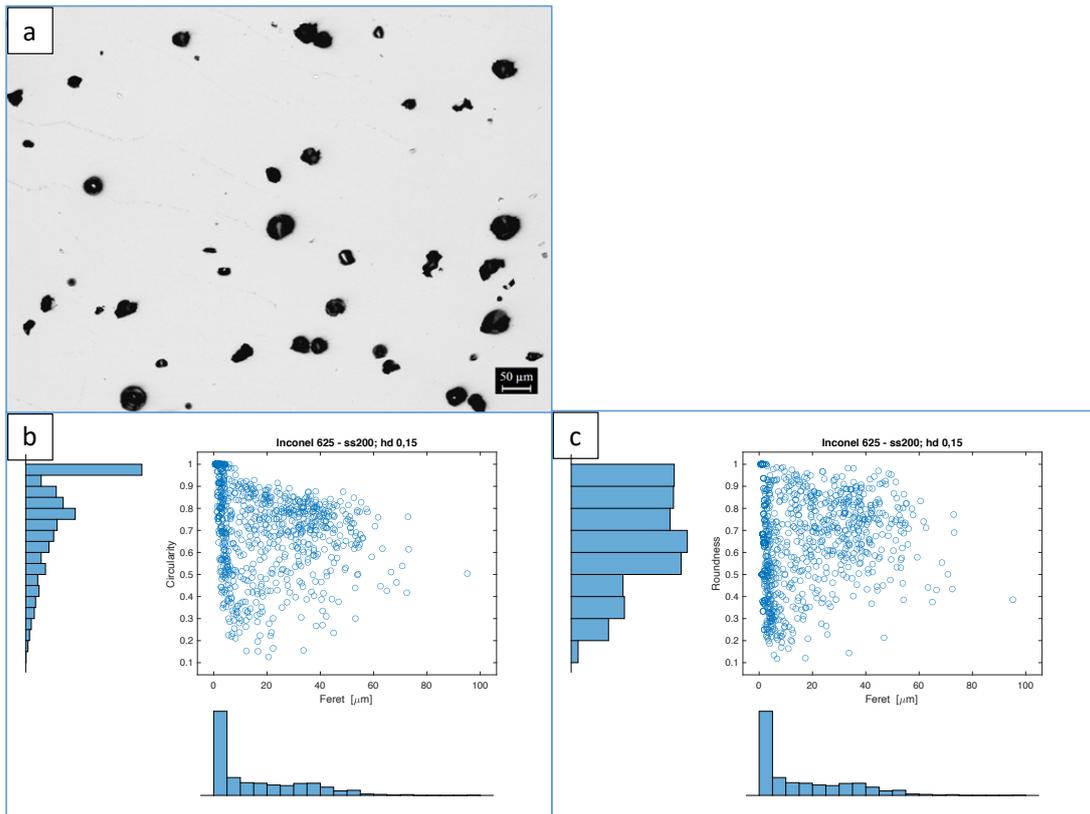


Figura 37: Confronto dei parametri di circularity (b) e roundness (c) della popolazione di difetti del campione di IN625 ottenuto con scan speed di 200 mm s^{-1} e hatching distance di $0,15 \text{ mm}$ (a).

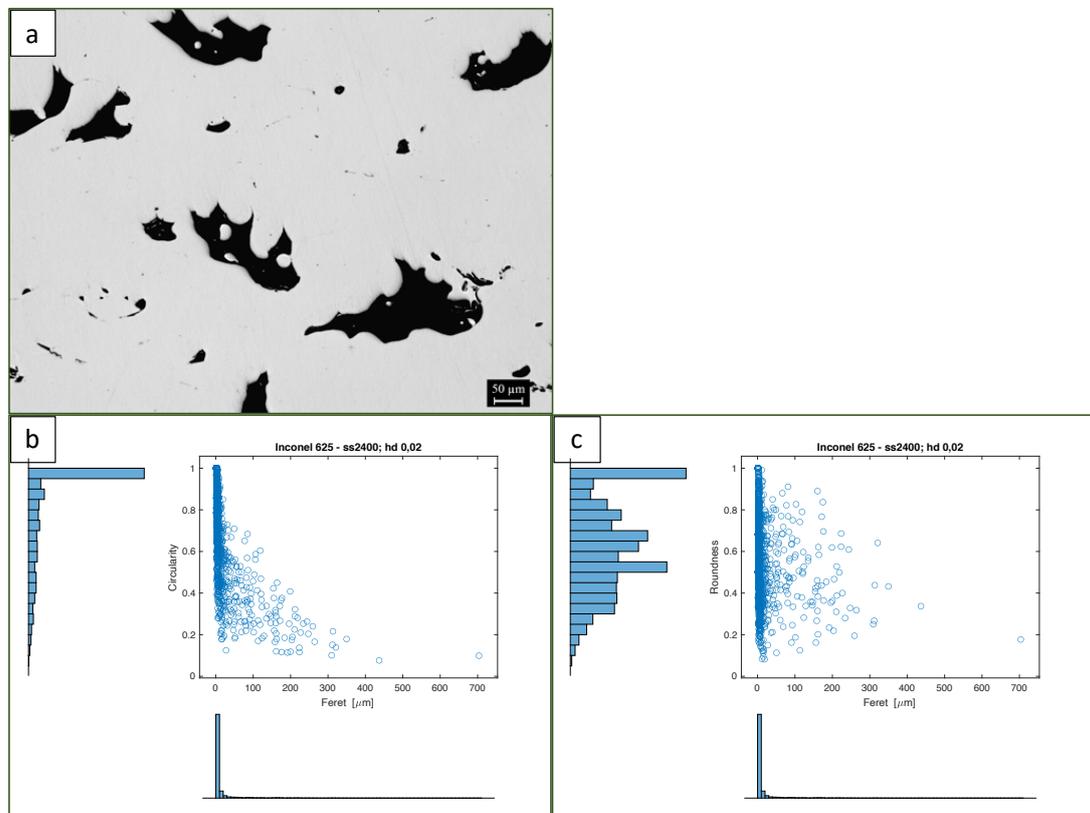


Figura 38: Confronto dei parametri di circularity (b) e roundness (c) della popolazione di difetti del campione di IN625 ottenuto con scan speed di 2400 mm s^{-1} e hatching distance di $0,02 \text{ mm}$ (a).

Sono state confrontate le popolazioni di difetti di un campione fabbricato con velocità del laser di 200 mm s⁻¹ e hatching distance di 0,15 mm (**Figura 37a**) e di uno costruito con velocità di 2400 mm s⁻¹ e 0,02 mm di hatching distance (**Figura 38a**) in lega IN625. In **Figura 37b** e **c** sono rappresentati rispettivamente il parametro di circularity e il parametro di roundness di ogni difetto del provino in funzione della loro dimensione (espressa come diametro di Feret), gli stessi grafici relativi al secondo campione sono riportati in **Figura 38b** e **c**. È stato possibile rilevare che per entrambi i provini esiste una popolazione molto numerosa di difetti con dimensioni inferiori a 10 micron e che presentano morfologia variabile. Per i pori di taglia superiore, è possibile notare per il campione prodotto con una velocità del laser di 2400 mm s⁻¹ che quanto più i difetti sono grandi e tanto più diminuisce il loro valore di circularity (fino a raggiungere il valore di circa 0,1), quindi il loro perimetro è frastagliato. Il campione per il quale la velocità del laser è 200 mm s⁻¹ presenta invece una concentrazione dei difetti di taglia maggiore centrata su valori di circularity più elevati (circa 0,6). Il parametro di roundness mostra che le porosità di dimensione elevata presenti nel campione in **Figura 38c** possono raggiungere valori più bassi (maggiore aspect ratio) rispetto a quelli del campione prodotto con velocità del laser inferiore (**Figura 37c**). Un'altra importante informazione che è possibile evincere dai grafici, oltre alle caratteristiche morfologiche dei difetti, è la dimensione massima del difetto che si può trovare nei campioni: il poro massimo dei campioni i cui parametri sono 2400 mm s⁻¹ e 0,02 mm ha un diametro di Feret di circa 700 µm mentre il campione i cui parametri sono 200 mm s⁻¹ e 0,15 mm ha dimensione massima di circa 100 µm. Le stesse considerazioni valgono per i campioni di IN625+ per i quali sono stati trovati risultati analoghi, in termini di caratterizzazione della popolazione dei difetti al variare dei parametri di processo, alla lega Inconel 625 standard.

In conseguenza di queste osservazioni i dati delle analisi di immagine di ogni campione sono stati riportati in termini di:

- valore medio del diametro di Feret per i difetti di taglia superiore a 10 µm,
- deviazione standard del diametro di Feret medio,
- dimensione del difetto massimo (espressa in µm in termini di diametro di Feret),
- valore di circularity associato al difetto massimo.

La **Figura 39** e la **Figura 40** rappresentano mappe analoghe a quelle riportate in **Figura 35** e **Figura 36**, per i campioni in lega IN625 e IN625+ rispettivamente, in cui sono mostrate le informazioni riguardanti la popolazione dei difetti di ciascun provino in relazione alla combinazione di parametri di processo.

IN625	hd 0,02 mm	hd 0,03 mm	hd 0,04 mm	hd 0,05 mm	hd 0,07	hd 0,09 mm	hd 0,11	hd 0,13 mm	hd 0,15 mm
ss 2400 mm/s	Mean Feret Diameter = 65 St.Dev.= 80 Max Pore Size= 704 Circularity= 0,1	Mean Feret Diameter = 39 St.Dev.= 50 Max Pore Size= 584 Circularity= 0,08	Mean Feret Diameter = 42 St.Dev.= 36 Max Pore Size= 279 Circularity= 0,19	Mean Feret Diameter = 45 St.Dev.= 43 Max Pore Size= 386 Circularity= 0,11	-	-	-	-	-
ss 2000 mm/s	Mean Feret Diameter = 66 St.Dev.= 97 Max Pore Size= 813 Circularity= 0,06	Mean Feret Diameter = 29 St.Dev.= 23 Max Pore Size= 135 Circularity= 0,27	Mean Feret Diameter = 40 St.Dev.= 31 Max Pore Size= 141 Circularity= 0,25	Mean Feret Diameter = 33 St.Dev.= 34 Max Pore Size= 249 Circularity= 0,21	-	-	-	-	-
ss 1600 mm/s	*	Mean Feret Diameter = 29 St.Dev.= 24 Max Pore Size= 92 Circularity= 0,41	Mean Feret Diameter = 30 St.Dev.= 33 Max Pore Size= 166 Circularity= 0,07	Mean Feret Diameter = 28 St.Dev.= 22 Max Pore Size= 117 Circularity= 0,41	-	-	-	-	-
ss 1200 mm/s	Mean Feret Diameter = 58 St.Dev.= 95 Max Pore Size= 599 Circularity= 0,18	Mean Feret Diameter = 47 St.Dev.= 53 Max Pore Size= 214 Circularity= 0,2	Mean Feret Diameter = 26 St.Dev.= 14 Max Pore Size= 43 Circularity= 0,86	Mean Feret Diameter = 16 St.Dev.= 4 Max Pore Size= 22 Circularity= 0,55	-	-	-	-	-
ss 800 mm/s	-	-	-	Mean Feret Diameter = 66 St.Dev.= 90 Max Pore Size= 450 Circularity= 0,19	Mean Feret Diameter = 26 St.Dev.= 24 Max Pore Size= 101 Circularity= 0,25	Mean Feret Diameter = 24 St.Dev.= 24 Max Pore Size= 118 Circularity= 0,38	-	-	-
ss 600 mm/s	-	-	-	Mean Feret Diameter = 68 St.Dev.= 116 Max Pore Size= 766 Circularity= 0,11	Mean Feret Diameter = 25 St.Dev.= 19 Max Pore Size= 90 Circularity= 0,37	Mean Feret Diameter = 36 St.Dev.= 52 Max Pore Size= 317 Circularity= 0,13	Mean Feret Diameter = 26 St.Dev.= 24 Max Pore Size= 124 Circularity= 0,29	-	-
ss 400 mm/s	-	-	-	Mean Feret Diameter = 24 St.Dev.= 11 Max Pore Size= 66 Circularity= 0,29	Mean Feret Diameter = 25 St.Dev.= 10 Max Pore Size= 62 Circularity= 0,37	Mean Feret Diameter = 24 St.Dev.= 10 Max Pore Size= 69 Circularity= 0,58	Mean Feret Diameter = 21 St.Dev.= 9 Max Pore Size= 56 Circularity= 0,79	Mean Feret Diameter = 27 St.Dev.= 13 Max Pore Size= 72 Circularity= 0,41	Mean Feret Diameter = 28 St.Dev.= 23 Max Pore Size= 338 Circularity= 0,22
ss 200 mm/s	-	-	-	-	-	Mean Feret Diameter = 30 St.Dev.= 15 Max Pore Size= 88 Circularity= 0,47	Mean Feret Diameter = 30 St.Dev.= 16 Max Pore Size= 94 Circularity= 0,35	*	Mean Feret Diameter = 31 St.Dev.= 14 Max Pore Size= 95 Circularity= 0,5

Figura 39: Mappa contenente informazioni riguardanti la popolazione di difetti per ciascuna combinazione di parametri testata per i campioni prodotti in lega Inconel 625.

IN625+	hd 0,02 mm	hd 0,03 mm	hd 0,04 mm	hd 0,05 mm	hd 0,07	hd 0,09 mm
ss 2400 mm/s	Mean Feret Diameter = 32 St.Dev.= 31 Max Pore Size= 205 Circularity= 0,25	Mean Feret Diameter = 48 St.Dev.= 48 Max Pore Size= 337 Circularity= 0,16	Mean Feret Diameter = 45 St.Dev.= 43 Max Pore Size= 317 Circularity= 0,16	Mean Feret Diameter = 53 St.Dev.= 49 Max Pore Size= 276 Circularity= 0,13	-	-
ss 2000 mm/s	Mean Feret Diameter = 61 St.Dev.= 77 Max Pore Size= 390 Circularity= 0,14	Mean Feret Diameter = 40 St.Dev.= 56 Max Pore Size= 342 Circularity= 0,15	Mean Feret Diameter = 62 St.Dev.= 79 Max Pore Size= 542 Circularity= 0,15	Mean Feret Diameter = 38 St.Dev.= 39 Max Pore Size= 229 Circularity= 0,23	-	-
ss 1600 mm/s	*	Mean Feret Diameter = 38 St.Dev.= 55 Max Pore Size= 245 Circularity= 0,39	Mean Feret Diameter = 25 St.Dev.= 26 Max Pore Size= 97 Circularity= 0,53	Mean Feret Diameter = 25 St.Dev.= 20 Max Pore Size= 122 Circularity= 0,32	-	-
ss 1200 mm/s	Mean Feret Diameter = 37 St.Dev.= 51 Max Pore Size= 417 Circularity= 0,18	Mean Feret Diameter = 63 St.Dev.= 106 Max Pore Size= 556 Circularity= 0,09	Mean Feret Diameter = 16 St.Dev.= 7 Max Pore Size= 35 Circularity= 0,8	Mean Feret Diameter = 14 St.Dev.= 4 Max Pore Size= 25 Circularity= 0,48	-	-
ss 800 mm/s	-	-	-	Mean Feret Diameter = 114 St.Dev.= 235 Max Pore Size= 996 Circularity= 0,09	Mean Feret Diameter = 22 St.Dev.= 12 Max Pore Size= 53 Circularity= 0,7	Mean Feret Diameter = 19 St.Dev.= 10 Max Pore Size= 41 Circularity= 0,33
ss 600 mm/s	-	-	-	Mean Feret Diameter = 32 St.Dev.= 62 Max Pore Size= 412 Circularity= 0,29	Mean Feret Diameter = 21 St.Dev.= 12 Max Pore Size= 81 Circularity= 0,31	Mean Feret Diameter = 18 St.Dev.= 11 Max Pore Size= 49 Circularity= 0,81
ss 400 mm/s	-	-	-	Mean Feret Diameter = 24 St.Dev.= 14 Max Pore Size= 119 Circularity= 0,35	Mean Feret Diameter = 21 St.Dev.= 10 Max Pore Size= 52 Circularity= 0,66	Mean Feret Diameter = 25 St.Dev.= 11 Max Pore Size= 66 Circularity= 0,51

Figura 40: Mappa contenente informazioni riguardanti la popolazione di difetti per ciascuna combinazione di parametri testata per i campioni prodotti in lega Inconel 625 modificata con Ti6Al4V.

3.1.2 Condizioni ottimali

La **Figura 41** mostra i grafici di porosità in funzione del parametro VED per i campioni in lega IN625 (a,c) e IN625+ (b,d), in particolare i grafici a e b riportano i valori di porosità calcolati con il metodo di Archimede mentre i grafici c e d sono stati ottenuti plottando i valori di porosità percentuale ottenuti dall'analisi delle immagini al microscopio ottico (OM). I punti di ogni curva rappresentano i valori di porosità ottenuti per campioni costruiti con la stessa velocità di scansione e diversa hatching distance. Il confronto dei grafici mette in luce il fatto che i due metodi permettano di ottenere gli stessi andamenti di percentuale di porosità al variare della densità di energia volumica corrispondente a ciascuna delle combinazioni di parametri di processo utilizzate. Entrambi i metodi permettono di individuare che le percentuali di porosità inferiori siano state ottenute per i campioni prodotti con velocità del laser comprese tra 600 e 1600 mm s⁻¹. Le curve corrispondenti a tali velocità di scansione raggiungono un plateau di densità prossima al 100% per un intervallo di valori di VED compreso tra 50 e 100 J mm⁻³ (questo è particolarmente visibile in **Figura 41c** e **d**). Unicamente i campioni processati nella finestra di parametri sopra citata sono stati dunque considerati nell'ottimizzazione dei parametri. Sebbene la velocità di scansione pari a 400 mm s⁻¹ abbia consentito un raggiungimento di porosità inferiore all'1% per un campione in lega IN625 e per uno di IN625+, tale valore è comunque più elevato rispetto ad alcuni dei risultati ottenuti per i campioni realizzati in una finestra di valori di VED più bassa con velocità di scansione nel range 600-1600 mm s⁻¹. Questo è dovuto al fatto che una velocità di scansione non sufficientemente elevata per la potenza del laser e lo spessore dello strato di polvere impiegati possa causare una densità di energia volumica troppo alta.

In **Figura 42a** e **b** sono riportati i grafici ottenuti per i provini di IN625 e IN625+, rispettivamente, plottando la percentuale di porosità di ciascun campione, ottenuta mediante microscopia ottica, al variare della sua hatching distance e raggruppando con lo stesso codice colore della **Figura 41** le medesime condizioni di velocità del laser. Ciò che risulta essere messo in evidenza da questi grafici è il fatto che, a parità di condizioni di hatching distance, all'aumentare della velocità di scansione la percentuale di porosità decresce fino a un valore soglia al di là del quale la porosità torna a salire. Questo ha permesso di individuare la velocità di scansione ottimale per i materiali. È possibile notare il progressivo abbassamento delle curve, nel grafico di IN625 (**Figura 42a**), a partire da 200 mm s⁻¹ (curva gialla) fino a 800 mm s⁻¹ (curva rossa). Il conseguimento di valori di porosità ancora inferiori è stato possibile quindi innalzando la velocità di scansione (1200 mm s⁻¹) e diminuendo i valori di hatching distance (0,02-0,05 mm). A questo punto, valori di velocità di scansione più elevati (1600-2400 mm s⁻¹) hanno causato il progressivo innalzamento delle curve fino a raggiungere livelli di porosità ancora superiori rispetto a quelli dei campioni prodotti a più bassa velocità del laser. Le stesse considerazioni possono essere fatte per i campioni di

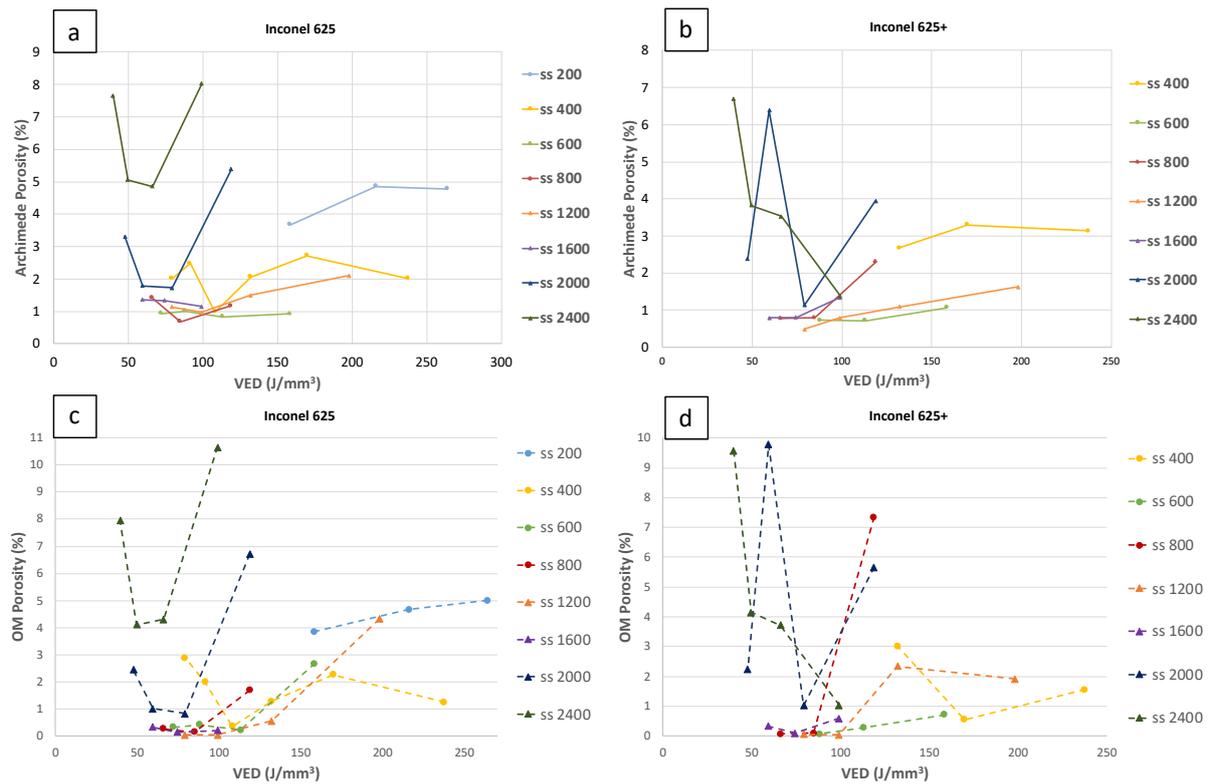


Figura 41: Grafici che rappresentano i valori di porosità in funzione del parametro VED ottenuti mediante il metodo di Archimede (a,b) e l'analisi di immagine (c,d) per i campioni in lega IN625 (a,c) e IN625+ (b,d).

IN625+ in cui la minore velocità del laser testata è 400 mm s^{-1} . In **Figura 42c e d** sono mostrati grafici analoghi a quelli indicati con a e b per i due materiali in cui sono state escluse le velocità di scansione collocate al di fuori del range $600\text{-}1600 \text{ mm s}^{-1}$, mentre in **Figura 42e e f** sono rappresentati gli ingrandimenti dei grafici c e d su valori di porosità inferiori all'1%. È possibile vedere che, per entrambi i materiali, nei campioni prodotti con una velocità di scansione di 1200 mm s^{-1} sono stati conseguiti i valori più elevati di densità.

La **Tabella 8** mostra le condizioni di hatching distance (0,04 e 0,05 mm) e scan speed (1200 mm s^{-1}) per le quali è stato possibile ottenere valori di porosità notevolmente inferiori allo 0,5% per i campioni di Inconel 625 e Inconel 625+. La variazione di hatching distance comporta variazioni delle percentuali di porosità molto basse: 0,001% per IN625 e 0,02% per IN625+. Per l'IN625 i valori di porosità e deviazione standard ottenuti con 0,04 e 0,05 mm di hatching distance sono $0,0356 \pm 0,05\%$ e $0,0347 \pm 0,02\%$ rispettivamente, mentre per l'IN625+ sono $0,0359 \pm 0,03\%$ e $0,0537 \pm 0,03\%$. Per la velocità di scansione selezionata (1200 mm s^{-1}) è stato scelto il valore di hatching distance di 0,04 mm, come parametro ottimale, in quanto garantisce una maggiore sovrapposizione delle zone di fusione sul layer di polvere e quindi un maggiore valore di VED (99 J mm^{-3}) massimizzando la possibilità che si verifichi completa fusione dello strato di polvere metallica. Si è scelto il set di parametri uguale per entrambi i materiali (IN625 e IN625+) per poter comparare l'evoluzione microstrutturale sotto trattamenti termici. Il fatto che usando gli stessi parametri di processo siano stati ottenuti dei valori simili di porosità residue, sia per la lega base di IN625 sia per la versione modificata, denota che non ci siano state variazioni significative di processabilità con l'aggiunta dell'1% in peso di polvere di Ti6Al4V alla lega standard. La **Figura 43** mostra un confronto tra i grafici ottenuti per IN625 (a) e IN625+ (b) in cui sono riportate le percentuali di porosità ottenute per i campioni costruiti con le stesse condizioni di processo (velocità del laser e distanza tra due passate del laser). È possibile notare che l'aggiunta di Ti alla polvere di IN625 ha permesso di ottenere gli stessi andamenti di porosità in funzione delle condizioni di processo.

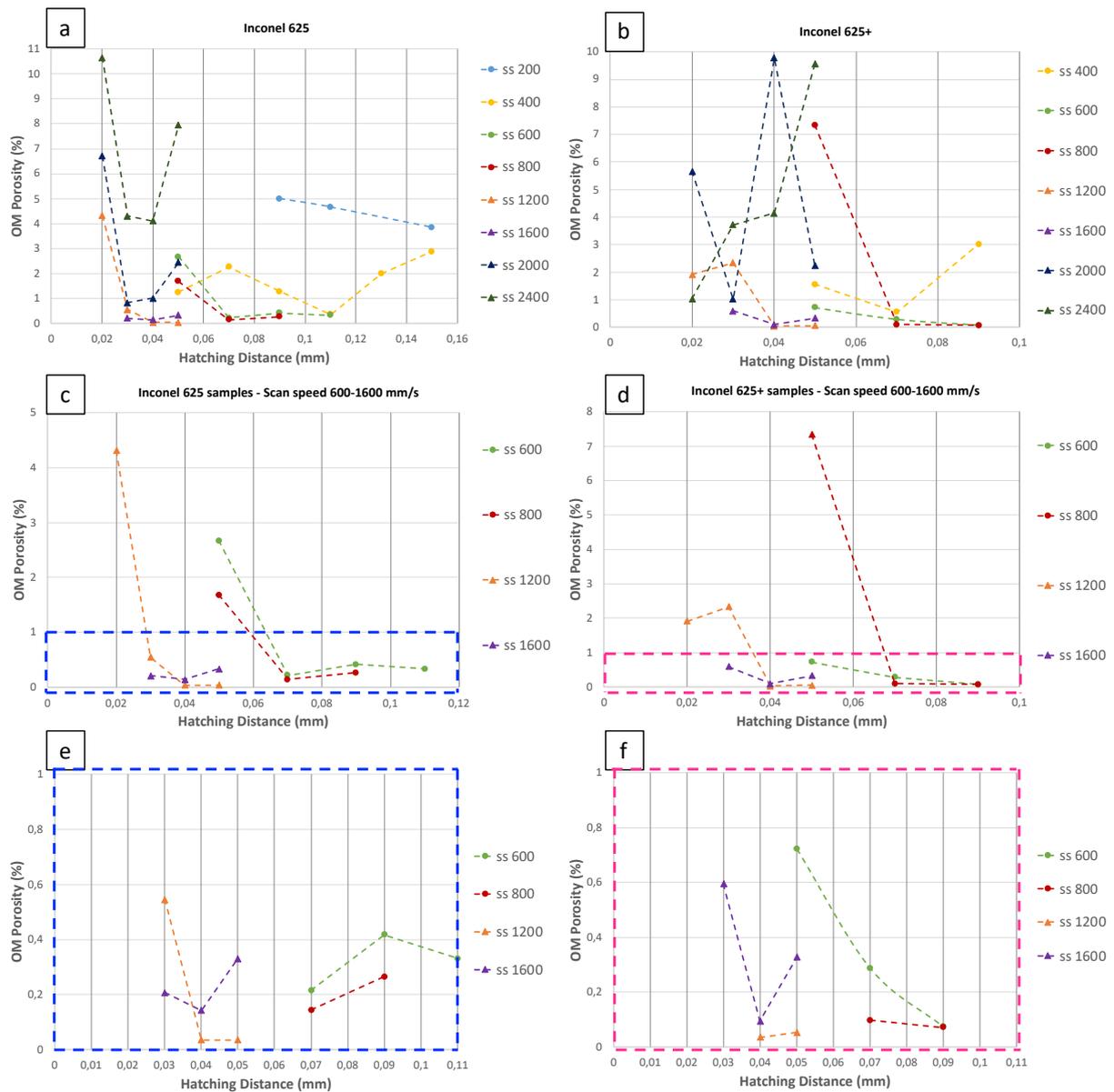


Figura 42: Percentuale di porosità in funzione del parametro di hatching distance per i campioni di IN625 (a,c,e) e IN625+ (b,d,f).

Tabella 8: Combinazioni dei parametri di processo con cui è stata ottenuta la migliore densità, valutata tramite analisi d'immagine, per i campioni di IN625 e IN625+.

Material	Scan Speed (mm s ⁻¹)	Hatching Distance (mm)	OM porosity (%)	Standard Deviation
Inconel 625	1200	0,04	0,0356	0,05
Inconel 625	1200	0,05	0,0347	0,02
Inconel 625+	1200	0,04	0,0359	0,03
Inconel 625+	1200	0,05	0,0537	0,03

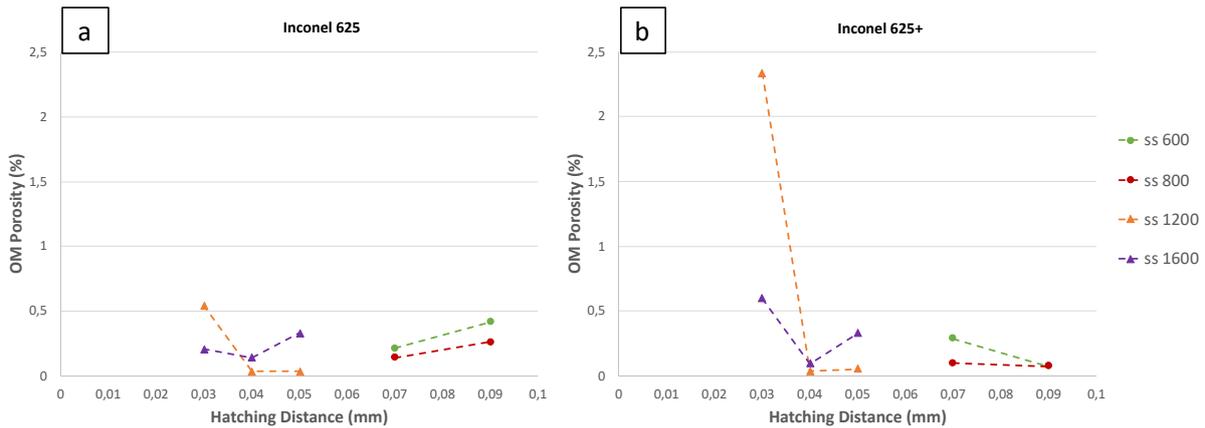


Figura 43: Confronto tra i valori di porosità ottenuti per i campioni in lega IN625 (a) e IN625+ (b) a parità di parametri di processo testati.

3.2 Analisi microstrutturale

3.2.1 Campioni as-built

L'analisi microstrutturale dei campioni costruiti con i parametri di processo ottimizzati ($ss=1200 \text{ mm s}^{-1}$ e $hd=0,04 \text{ mm}$) è stata effettuata tramite microscopio ottico e FESEM dopo l'attacco chimico con acidi misti delle superfici lucidate. Quest'ultimo ha permesso di evidenziare i melt pools e la struttura dei grani formati durante il processo SLM come mostrato in **Figura 44**. I parametri di processo e la strategia di scansione adottati per i campioni analizzati hanno permesso di ottenere valori di densità pari al 99,96% per IN625 (**Figura 44a e b**) e IN625+ (**Figura 44c e d**). I melt pools presentano un certo grado di sovrapposizione che è correlato al valore di hatching distance impiegato durante il processo SLM e alla strategia di scansione [40, 41]. L'orientazione dei melt pools in alcune zone non appare perfettamente allineata al piano x-y della piattaforma di costruzione in quanto i campioni sono stati realizzati con una rotazione di 67° del pattern di scansione tra uno strato di polvere e quello successivo [26, 40]. I parametri del processo SLM ottimizzati garantiscono che una porzione di materiale precedentemente solidificato che si trova al di sotto del layer di polvere venga rifusa durante il passaggio del laser. La conseguenza di questo è la formazione di grani colonnari sviluppati nella direzione di costruzione del provino per crescita epitassiale: a ogni passata successiva del laser il processo di crescita dei grani all'interno del materiale solidificato viene riattivato dando luogo alla formazione di grani che occupano diversi strati successivi lungo l'asse di crescita z [26, 43]. Tale crescita direzionale dei grani è dovuta alla direzionalità del flusso di calore durante il processo SLM e all'orientazione cristallografica preferenziale $\langle 001 \rangle$ delle strutture cfc [44, 45]. Nelle immagini b e d della figura è possibile vedere gli ingrandimenti delle micrografie dei campioni di Inconel 625 e Inconel 625+ rispettivamente dove sono evidenziati in blu i bordi dei grani colonnari (grain boundaries, GB). Le diverse orientazioni delle dendriti all'interno di ciascun grano sono inoltre visibili per entrambi i materiali.

Per la lega IN625+ si rilevano alcune aree più scure dovute alla presenza di zone ricche di Ti, indicate dalle frecce in giallo nella **Figura 44c e d**, che non è entrata in soluzione solida all'interno della matrice austenitica della lega. Osservando una porzione del materiale più ampia è possibile notare che tali zone scure sono presenti prevalentemente lungo i bordi dei melt pool, ma solo in alcune parti del materiale (alcune delle quali sono rappresentate dalle frecce in giallo indicate con il numero '2' in **Figura 45b**). In altre zone tali 'bandature' scure sono molto più attenuate e sono presenti per lo più all'interno dei melt pools come indicano le frecce '3' in giallo. Esistono tuttavia numerose aree del materiale che sono totalmente prive di tali arricchimenti di titanio e appaiono uniformi come nel caso della microstruttura del campione in lega Inconel 625 standard riportata in **Figura 45a**. Anche in quest'immagine è possibile notare la presenza di alcuni difetti (indicati dalle frecce rosse), quindi le zone scure visibili al microscopio ottico possono essere zone difettive oppure arricchimenti di Ti per la lega Inconel 625+. L'analisi EDS condotta su una zona del campione di IN625+ as-built contenente questa tipologia di difetto ha rilevato l'arricchimento di titanio, alluminio e vanadio nella porzione di materiale corrispondente alla zona scura (**Figura 46**). La maggiore concentrazione di elementi aggiunti alla composizione standard della lega e l'impoverimento di Ni e Cr rispetto alla composizione della matrice ha quindi confermato la presenza di arricchimenti di elementi contenuti nelle polveri di Ti6Al4V in alcune porzioni del materiale. Le frecce indicate

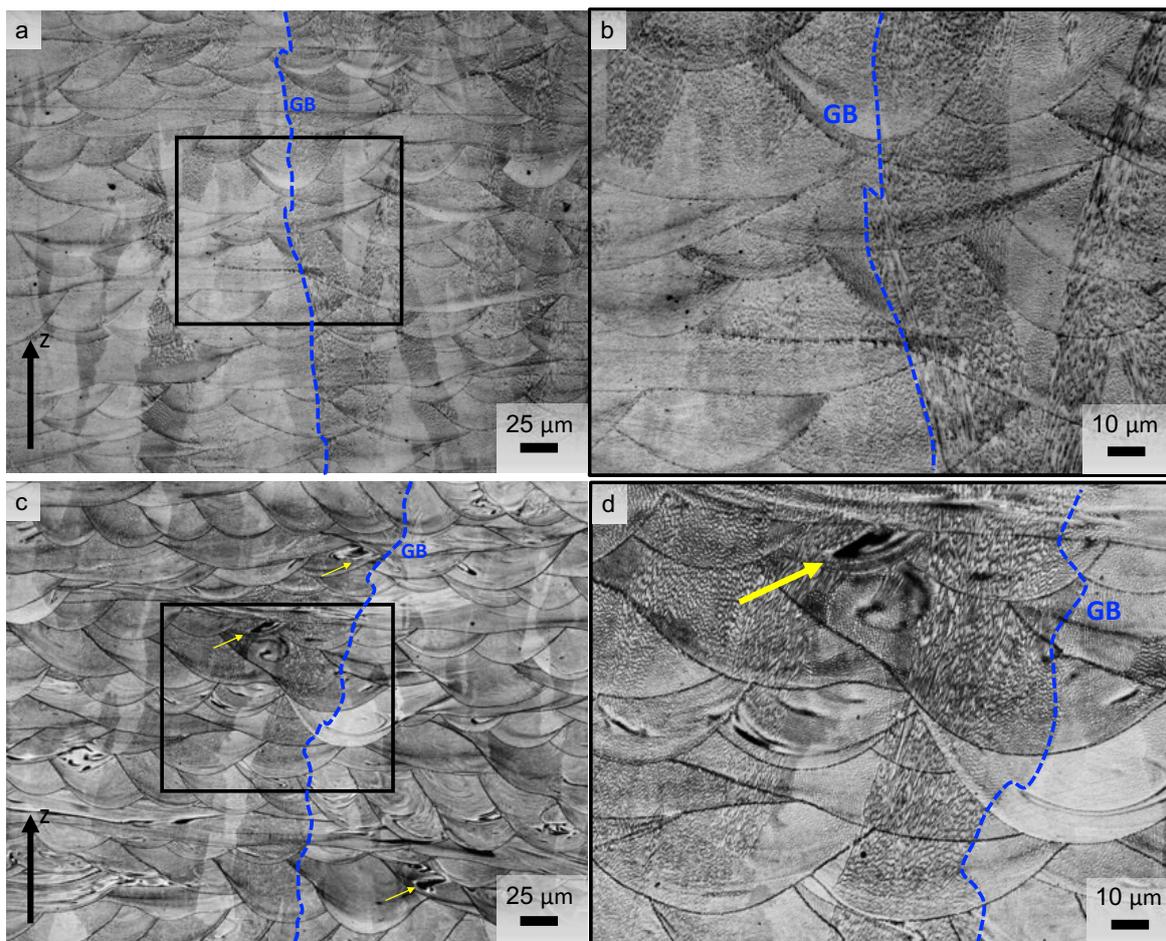


Figura 44: Micrografie ottenute al microscopio ottico dei campioni as-built costruiti con le condizioni di processo ottimali in lega Inconel 625 standard (a,b) e modificata con l'1% di Ti6Al4V (c,d). La linea tratteggiata blu indica il bordo di un grano colonnare (GB) mentre le frecce in giallo evidenziano la presenza di zone ricche di titanio.

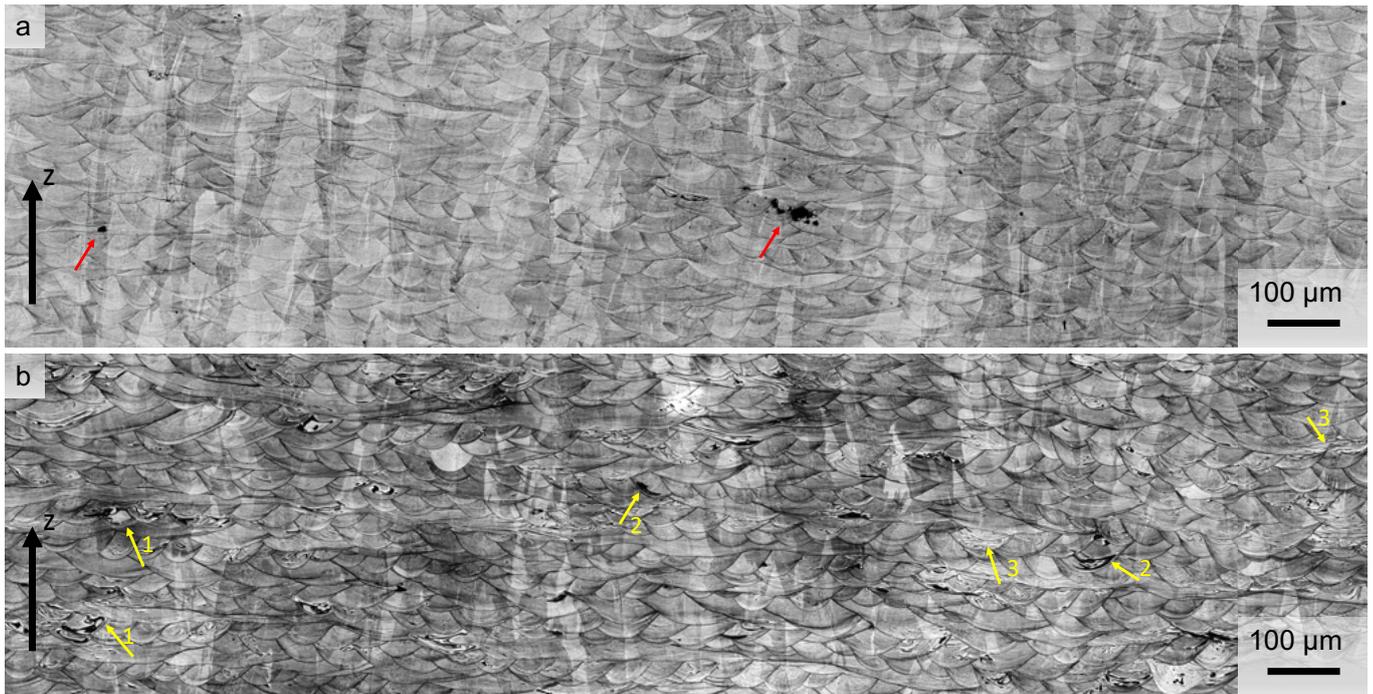


Figura 45: Micrografie ottenute al microscopio ottico dei campioni as-built in lega Inconel 625 (a) e Inconel 625+ (b). Le frecce in giallo indicano la presenza di particelle di Ti6Al4V non completamente fuse ('1') e di zone ove sono presenti arricchimenti degli elementi contenuti nelle polveri aggiunte alla composizione standard ('2' e '3'). Le frecce in rosso evidenziano la presenza di difetti nel campione della lega Inconel 625 standard.

con il numero '1', in **Figura 45a**, evidenziano invece la presenza di possibili particelle di Ti6Al4V non completamente fuse rimaste dopo il processo di fabbricazione SLM. Sebbene tali particelle peggiorino le caratteristiche meccaniche del materiale, è opportuno notare che esse non sono presenti in numero elevato all'interno della microstruttura e che i successivi trattamenti termici potrebbero promuoverne l'eliminazione. La **Figura 47** mostra le immagini ottenute al FESEM analizzando una delle particelle non fuse presenti all'interno del campione as-built di IN625+. La zona che appare scura nell'immagine di sinistra (ovvero la particella), è rappresentata da una scala di grigi differente se confrontata con la matrice nell'immagine BSE di destra. La dimensione delle zone scure di circa 20 µm risulterebbe in accordo con la granulometria delle polveri di Ti6Al4V aggiunte alla lega IN625 per la fabbricazione dei campioni di IN625+.

La **Figura 48** rappresenta le micrografie ottenute dall'analisi FEM delle superfici dei campioni di IN625 (a e b) e IN625+ (c e d) che hanno permesso l'analisi delle strutture dendritiche presenti all'interno dei melt pools. Le immagini b e d mostrano gli ingrandimenti lungo il bordo che separa due melt pools (melt pool contour, MPC) delle immagini a e c rispettivamente. Per entrambi i materiali è possibile vedere la presenza di dendriti colonnari e strutture cellulari fini che si interfacciano lungo il contorno del melt pool evidenziato in giallo. La formazione di strutture cellulari potrebbe essere causata da velocità di raffreddamento molto elevate durante il processo SLM che ostacolano la formazione di dendriti primarie [87], oppure potrebbe trattarsi di dendriti primarie colonnari sviluppate lungo una direzione di crescita ortogonale [52]. Una velocità di raffreddamento molto elevata porterebbe anche ad inibire la formazione di dendriti secondarie [26, 45] che sono del tutto assenti nelle immagini di Inconel 625 e Inconel 625+ riportate in **Figura 48**. La distanza tra i centri di due dendriti primarie (primary dendrite arm spacing, PDAS) è stata calcolata per l'IN625 e per l'IN625+ dalla **Figura 48b e d** al fine di calcolare la velocità di solidificazione del materiale durante il processo di fabbricazione. È stato trovato che la distanza media tra le dendriti è $0,36 \pm 0,06 \mu\text{m}$ per la lega IN625 e $0,3 \pm 0,04 \mu\text{m}$ per IN625+; per entrambi i materiali le velocità di raffreddamento sono dunque dell'ordine di 10^6 K s^{-1} . Una velocità di solidificazione molto elevata, come in questo caso, impedisce la formazione di macro segregazioni [13, 45]: come è visibile dalle micrografie dei due materiali, è possibile riscontrare la presenza di precipitati submicrometrici nello spazio tra due dendriti e precipitati molto piccoli all'interno delle dendriti stesse. Marchese et al. [13] hanno constatato, attraverso analisi TEM su campioni prodotti in lega IN625 tramite SLM, la presenza di carburi MC ricchi di niobio nelle zone interdendritiche e all'interno delle dendriti e segregazioni arricchite di niobio e molibdeno negli spazi tra le dendriti. Le evidenze riportate in letteratura permettono di determinare la natura dei precipitati e delle segregazioni presenti nel campione prodotto con le polveri di Inconel 625.

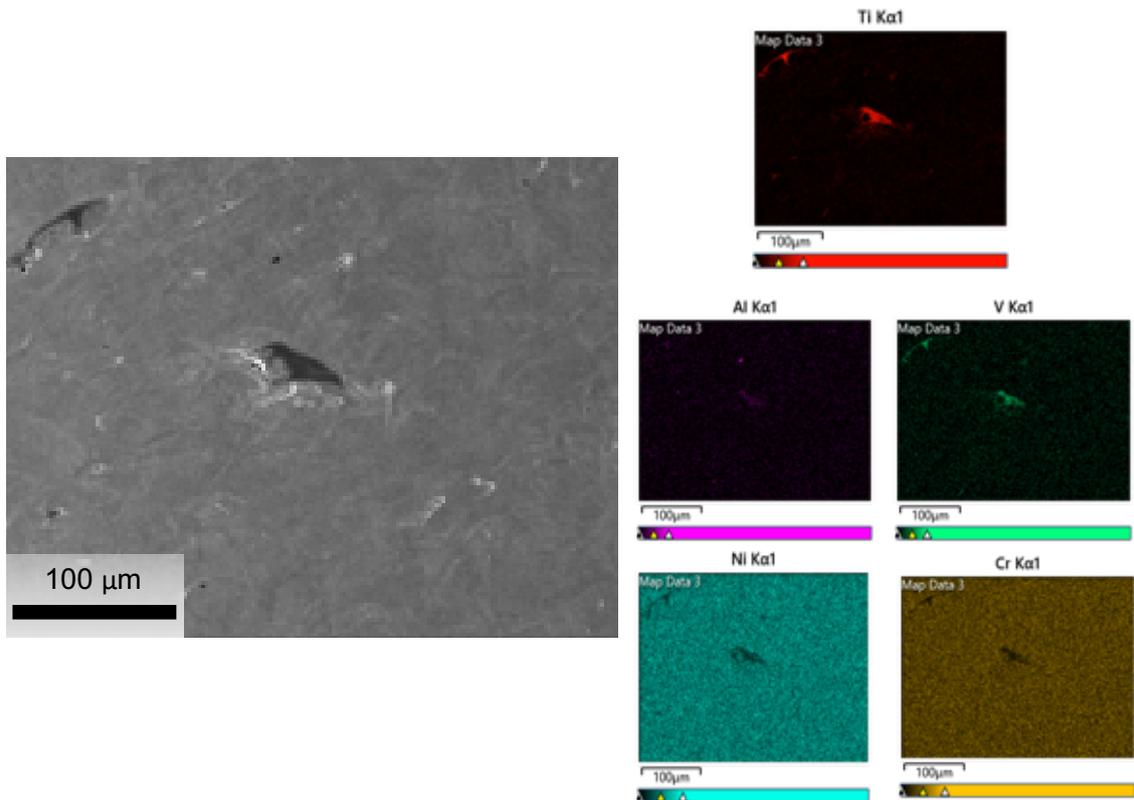


Figura 46: Analisi EDS di un'area del campione di IN625+ allo stato as-built in cui è visibile una zona scura arricchita di titanio.

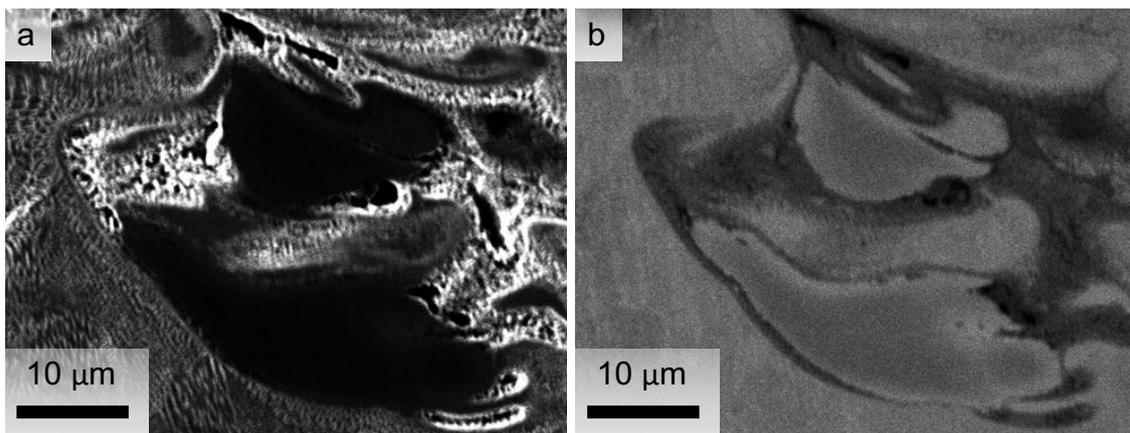


Figura 47: Immagini FESEM ottenute in modalità in-lens (a) e BSE (b) di una particella di Ti6Al4V non completamente fusa per il campione allo stato as-built in lega IN625+.

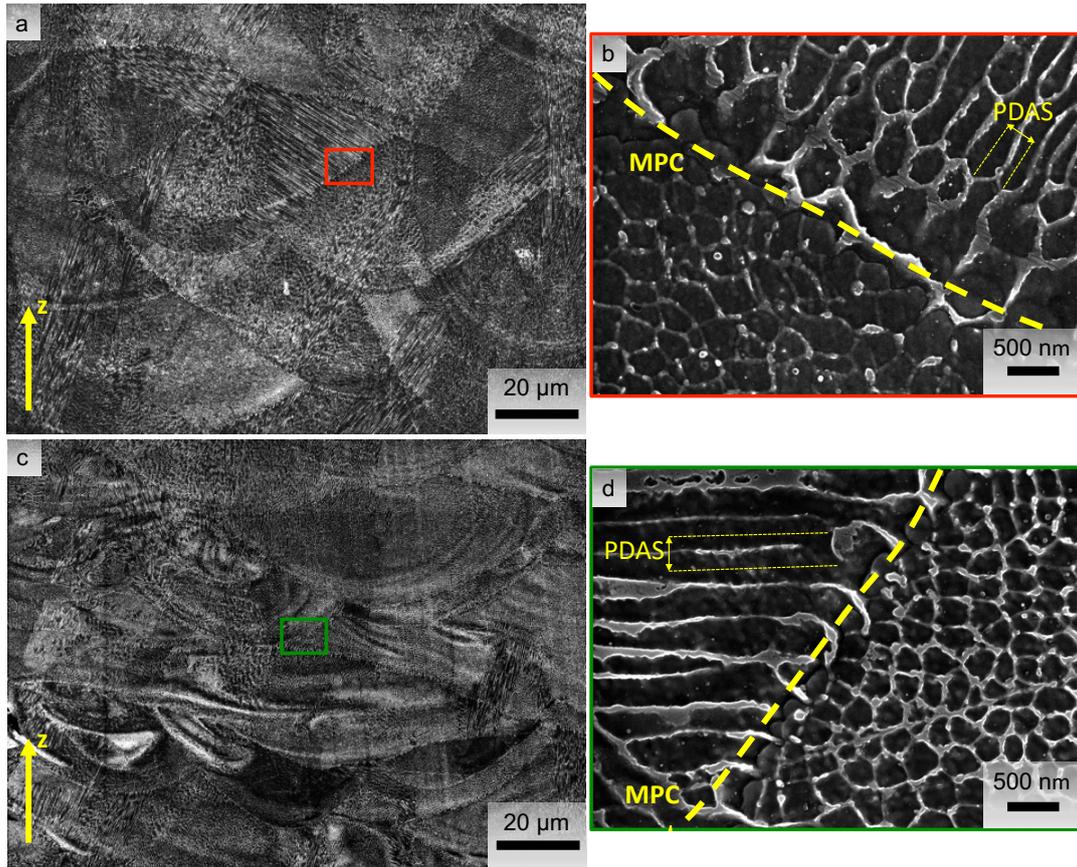


Figura 48: Immagini ottenute al FESEM dei campioni as-built prodotti in lega IN625 (a,b) e IN625+ (c,d). A più alti ingrandimenti (b,d) sono evidenziati in giallo i bordi dei melt pool (MPC) e la distanza tra i centri delle dendriti primarie utilizzate per il calcolo della velocità di raffreddamento.

3.2.2 Campioni solubilizzati

La **Figura 49** mostra la microstruttura dei campioni in lega IN625 (a,b) e IN625+ (c,d) che hanno subito trattamento termico di solubilizzazione a 1150°C della durata di 2 ore e successiva tempra in acqua. Entrambi i materiali mostrano una struttura a grani equiassici e la totale eliminazione dei grani colonnari e delle strutture dendritiche fini caratterizzanti i campioni nello stato as-built (come mostrato anche dalle immagini FESEM in **Figura 52**). Durante il trattamento termico di solubilizzazione si è dunque verificato il fenomeno di ricristallizzazione. È possibile vedere che le immagini in **Figura 49c e d** riferite alla lega modificata con Ti6Al4V mostrano la presenza di zone con un'elevata concentrazione di precipitati in prossimità delle particelle di polvere di Ti6Al4V residue (indicate dalle frecce in giallo). D'altra parte, il campione solubilizzato in lega Inconel 625 standard (**Figura 49a e b**) presenta una precipitazione omogenea delle fasi all'interno della matrice. L'aumento della concentrazione di precipitati nella lega modificata rispetto a quella standard potrebbe essere ricondotto alle zone ricche di titanio visibili all'interno della matrice del campione allo stato as-built. Il trattamento termico di solubilizzazione promuove la diffusione di elementi come il titanio all'interno di γ a partire da queste zone dovute alla presenza di particelle di polvere di Ti6Al4V non fuse, ciò può favorire inoltre la precipitazione di fasi. La **Figura 50** mostra aree più estese della superficie dei campioni in IN625 e IN625+ trattati a 1150°C. Escludendo alcune particelle non fuse di titanio (indicate dalle frecce in giallo), il campione complessivamente non presenta segregazioni: gli arricchimenti di Ti6Al4V presenti lungo i bordi dei melt pools nella condizione as-built risultano essere eliminati. Le frecce rosse evidenziano la presenza di alcune lack of fusion sia nel campione solubilizzato di Inconel 625 sia in quello di Inconel 625+.

Il trattamento di solubilizzazione a 1200°C per 2 ore era stato effettuato per verificare l'effetto di una temperatura di solubilizzazione più elevata sulla dissoluzione di eventuali arricchimenti residui nella matrice del campione in lega Inconel 625+. Una temperatura più elevata avrebbe potuto promuovere maggiormente la diffusione di elementi di Ti6Al4V in soluzione solida migliorando le caratteristiche meccaniche finali del materiale. Tuttavia, l'eliminazione delle segregazioni di titanio all'interno e lungo i bordi dei melt pools viene già

realizzata a 1150°C. La **Figura 51** mostra che i risultati ottenuti a 1200°C sono analoghi a quelli mostrati in figura per il trattamento a più bassa temperatura. Questo risultato ha confermato l'efficacia del trattamento di solubilizzazione classico per la lega Inconel 625 standard nel rimuovere le segregazioni dei campioni as-built prodotti con le polveri modificate.

La **Figura 52** mostra le immagini FESEM dei campioni di IN625 (a,b) e IN625+ (c,d) solubilizzati. Ciò che è possibile osservare per entrambi i materiali è la presenza di precipitati all'interno dei grani della matrice. In letteratura sono stati identificati come carburi MC per la lega Inconel 625 [88]. La temperatura di 1150°C non è sufficientemente elevata per portare in soluzione queste fasi per le quali è necessaria una temperatura superiore a 1200°C [65].

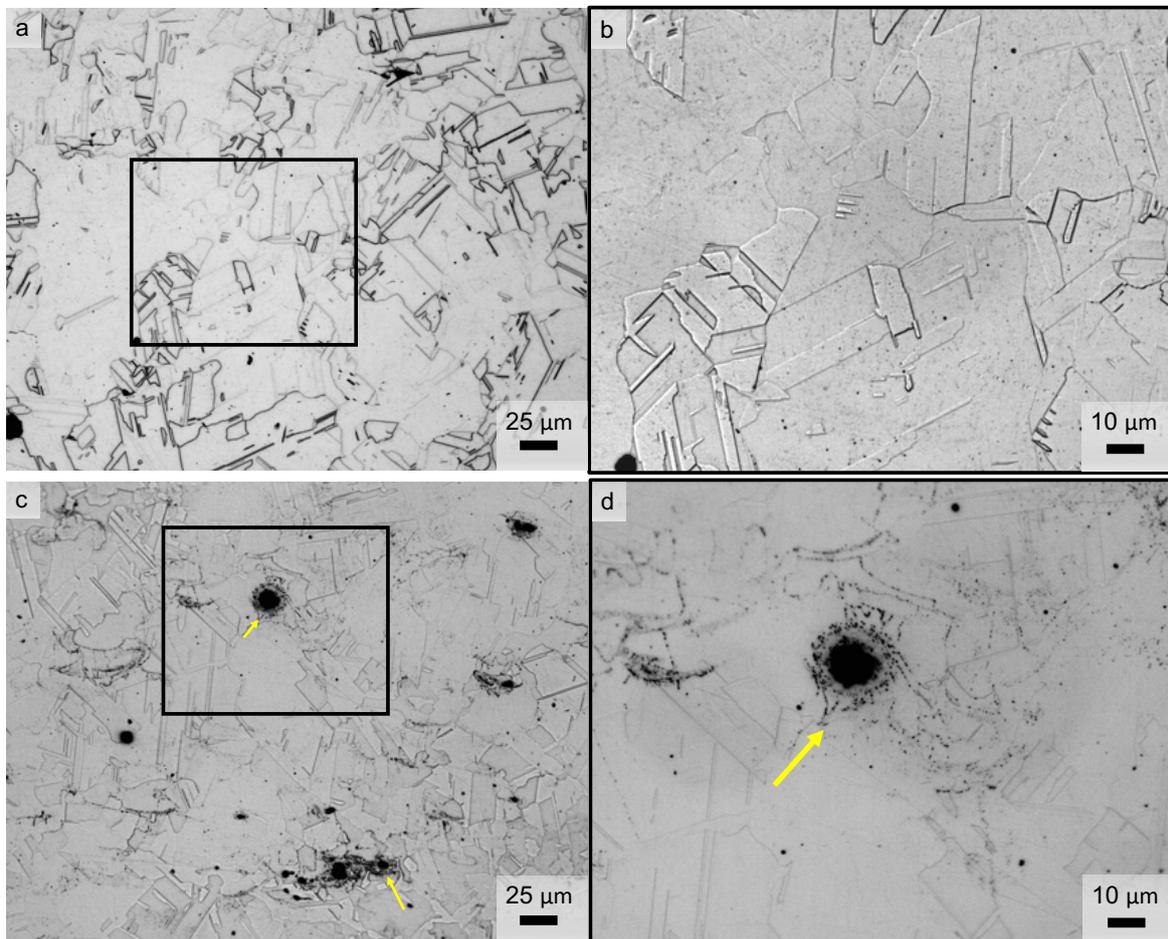


Figura 49: Immagini ottenute al microscopio ottico dei campioni solubilizzati a 1150°C per 2 ore in lega Inconel 625 standard (a,b) e modificata con l'1% di Ti6Al4V (c,d). Le frecce in giallo evidenziano la presenza di zone ricche di precipitati.

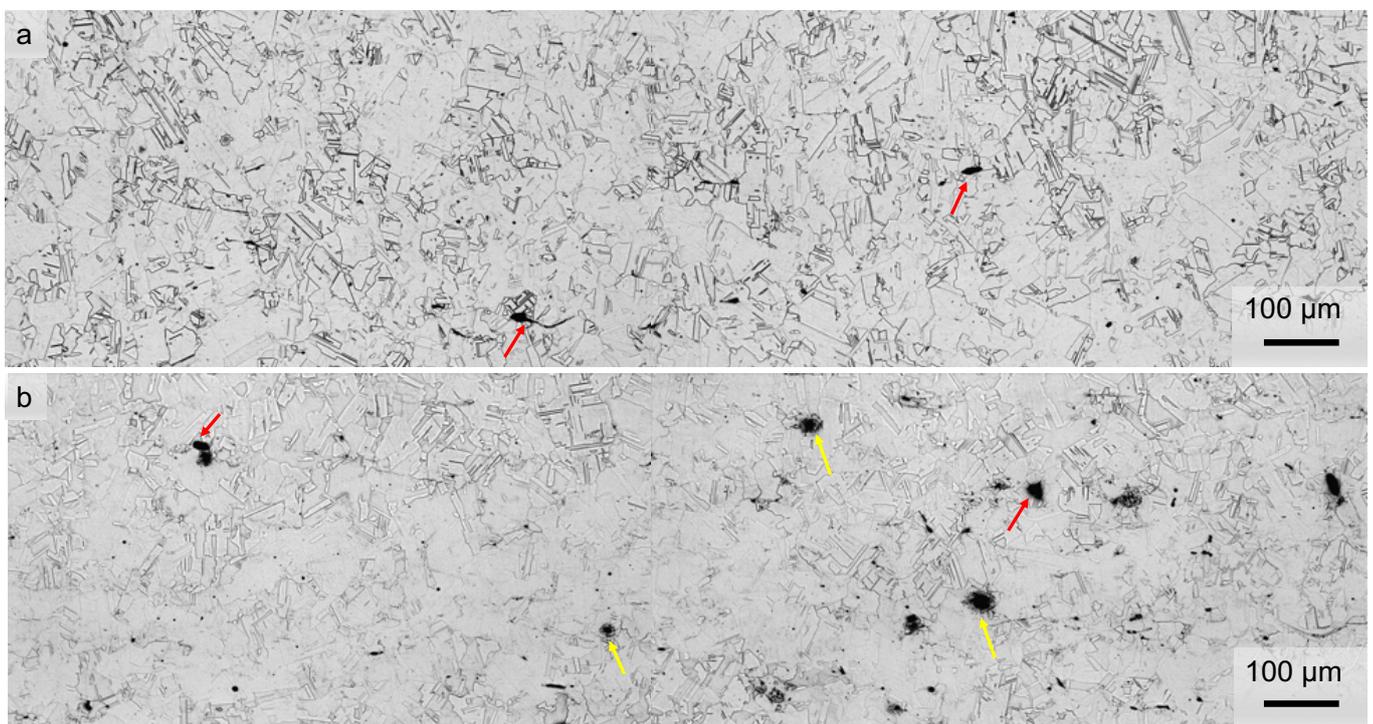


Figura 50: Micrografie ottenute al microscopio ottico dei campioni solubilizzati (1150°C/2h) in lega Inconel 625 (a) e Inconel 625+ (b). Le frecce in giallo indicano le particelle di Ti6Al4V non completamente fuse attorno alle quali appare visibile la diffusione di elementi all'interno della matrice. Le frecce rosse evidenziano alcune lack of fusion riconoscibili nel campione di IN625+ perché non mostrano una zona di diffusione nella zona circostante.

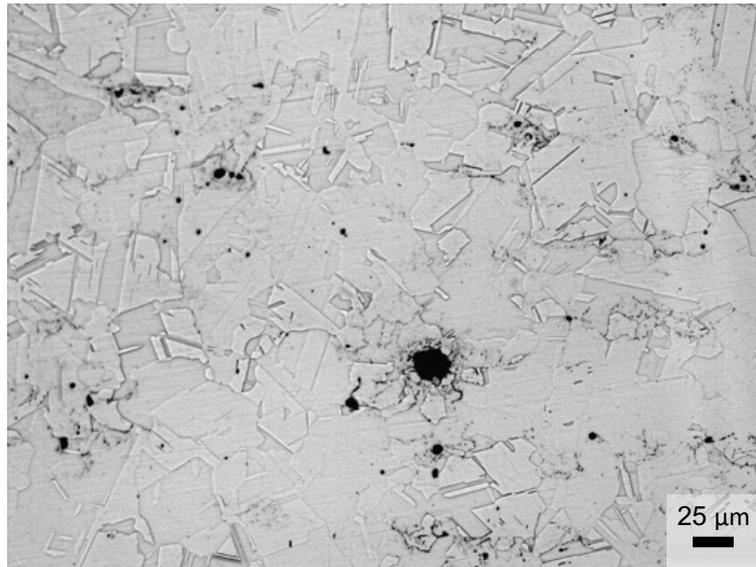


Figura 51: Immagine ottenuta al microscopio ottico della microstruttura del campione prodotto in lega Inconel 625 modificata con polveri di Ti6Al4V e trattato termicamente a 1200°C per 2 ore.

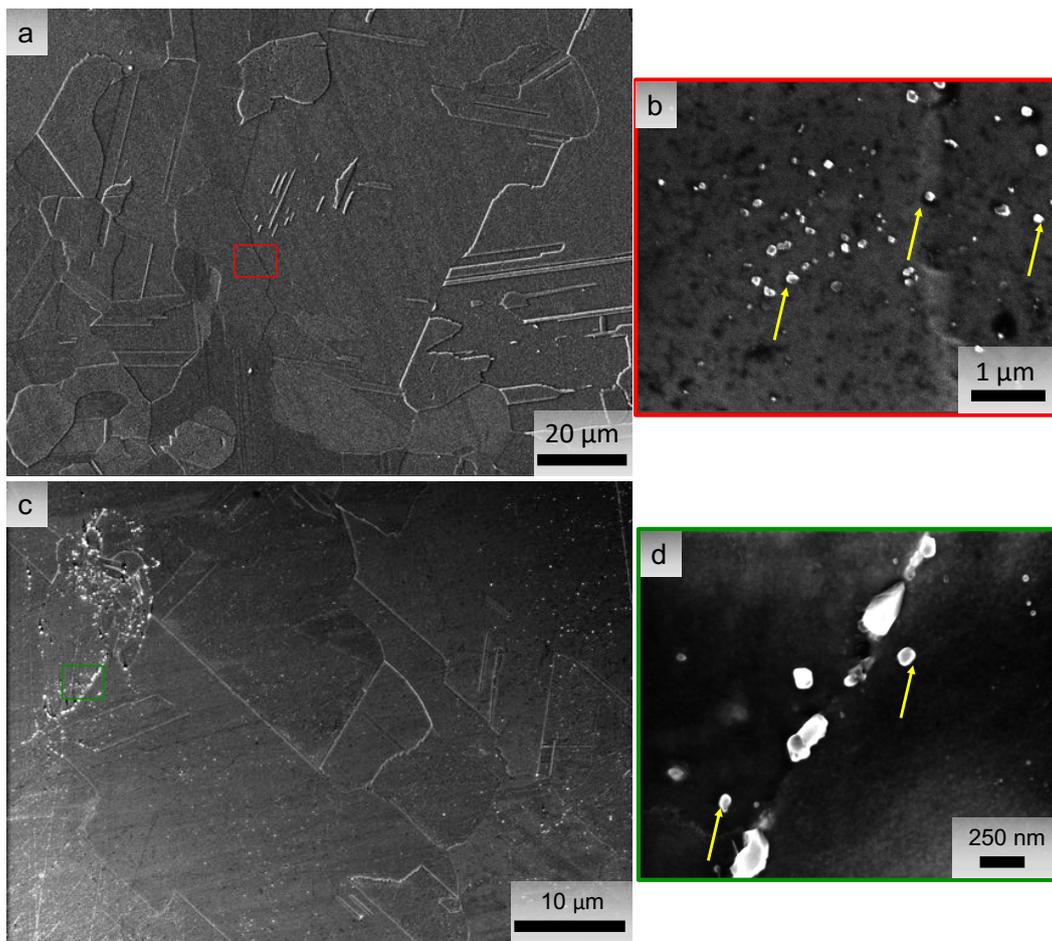


Figura 52: Immagini FESEM dei campioni prodotti in lega IN625 (a,b) e IN625+ (c,d) solubilizzati a 1150°C per 2 ore. A più alti ingrandimenti (b,d) sono evidenziati in giallo i precipitati presenti all'interno della matrice.

3.2.3 Campioni solubilizzati e invecchiati

Le micrografie dei campioni di IN625 (**Figura 53a,b**) e IN625+ (**Figura 53c,d**) che hanno subito invecchiamento (700°C/8h) post solubilizzazione mostrano che il trattamento termico ha provocato prevalentemente la precipitazione di fasi a bordo grano in entrambi i materiali: i bordi dei grani equiassici della struttura ricristallizzata durante solubilizzazione appaiono scuri in quanto presentano fasi intergranulari. IN625+, tuttavia, sembra mostrare una maggiore precipitazione di fasi nelle aree vicino alle particelle di polvere di Ti6Al4V non completamente fuse (indicate in giallo dalle frecce). Questa evidenza è coerente con i risultati ottenuti attraverso le micrografie dei campioni di IN625+ nello stato as-built e solubilizzato. Le particelle di Ti6Al4V che non hanno subito completa fusione durante il processo di fabbricazione dei provini non vengono interamente dissolti all'interno della matrice durante il successivo trattamento termico di solubilizzazione a 1150°C per 2 ore. Quest'ultimo favorisce il rilascio degli elementi a partire dalle particelle rimaste generando attorno ad esse una zona di diffusione come mostrato in **Figura 49d**. Con il successivo trattamento di invecchiamento l'elevato contenuto di Ti nelle zone vicine alle particelle di Ti6Al4V provoca una più significativa formazione di fasi. Un aumento della concentrazione di Ti e Al all'interno della matrice potrebbe aver favorito la precipitazione della fase γ' [46] la cui determinazione necessita ulteriori analisi. Come nel caso delle particelle residue trovate nei campioni prodotti in lega Inconel 625 modificata allo stato as-built e solubilizzato, per il provino che ha subito invecchiamento post solubilizzazione le zone in cui è presente un aumento della concentrazione dei precipitati interessano solo alcune aree del campione (**Figura 54**).

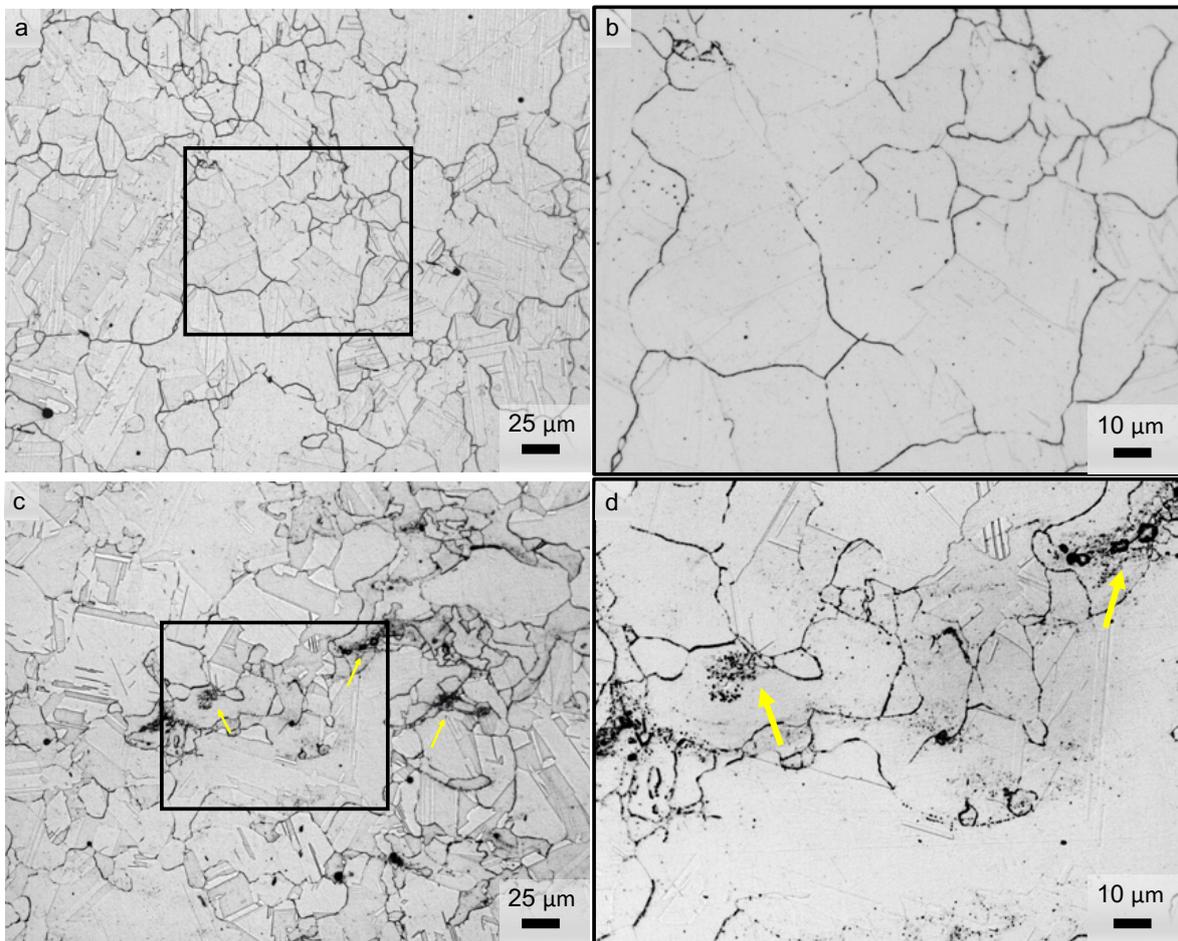


Figura 53: Micrografie ottenute al microscopio ottico dei campioni in lega Inconel 625 (a,b) e Inconel 625+ (c,d) solubilizzati (1150°C/2h) che hanno subito invecchiamento a 700°C per 8 ore. Le frecce in giallo indicano la presenza di precipitati in zone del materiale corrispondenti alle particelle di Ti6Al4V non fuse durante il processo SLM.

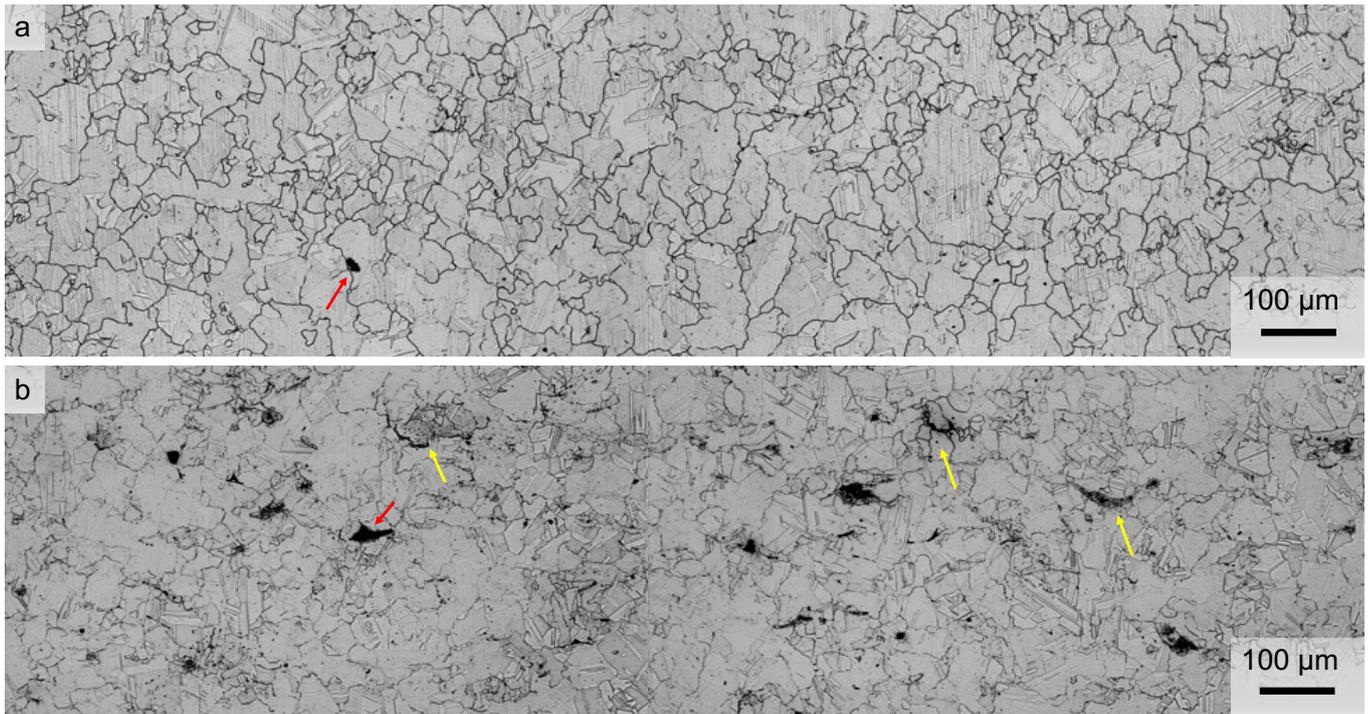


Figura 54: Immagini ottenute al microscopio ottico dei campioni solubilizzati (1150°C/2h) e invecchiati (700°C/8h) in lega Inconel 625 standard (a,b) e modificata con l'1% di Ti6Al4V (c,d). Le frecce in giallo evidenziano la presenza di zone contenenti una maggiore concentrazione di precipitati a causa delle particelle di Ti6Al4V presenti nel campione as-built.

Analizzando le immagini FESEM riportate nella **Figura 55a e b** per il campione di IN625 che ha subito solubilizzazione e successivo invecchiamento, è possibile vedere che i bordi di grano, che appaiono bianchi a più alti ingrandimenti (in **Figura 55a**), sono formati da precipitati nanometrici indicati dalle frecce gialle numerate con '1' (**Figura 55b**). In base ai trattamenti termici effettuati e alla morfologia dei precipitati, è possibile che si tratti di precipitati della fase γ'' e di carburi [13, 48]. Sono visibili inoltre numerosi precipitati fini all'interno della matrice austenitica (indicati dalle frecce '2' in **Figura 55b**), anche in questo caso in base alla loro morfologia e al trattamento termico effettuato dovrebbe trattarsi di precipitazione fine di fase γ'' [13]. La maggiore concentrazione di elementi a bordo grano permette la precipitazione di fasi più grandi rispetto a quelle osservate all'interno del grano dove la concentrazione degli elementi è inferiore. Questo spiegherebbe la presenza di precipitati fini all'interno dei grani.

Per quanto riguarda la lega modificata IN625+ la **Figura 56** mostra le immagini FESEM (a e b) ottenute dall'analisi del campione solubilizzato e invecchiato. Anche in questo caso è stata rilevata la presenza di fasi nanometriche a bordo grano dalla morfologia variabile (come indicato dalle frecce '1' e '2') e all'interno dei grani (freccia '3'). Come per la lega Inconel 625 standard si tratterebbe della fase intermetallica γ'' e di carburi. È possibile rilevare inoltre la presenza di precipitati molto fini, evidenziati dalle frecce '4', presenti in numero elevato all'interno della matrice austenitica come nel caso della lega standard.

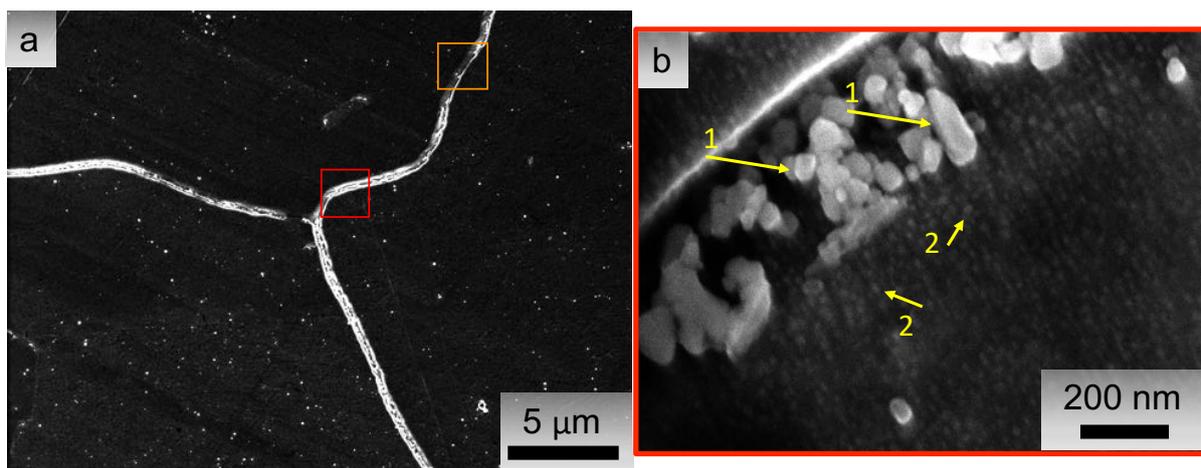


Figura 55: Micrografie FESEM del campione in lega Inconel 625 solubilizzato (1150°C/2h) e invecchiato a 700°C per 8 ore. Le frecce indicano la presenza di precipitati a bordo grano ('1') e all'interno del grano ('2') di fase γ'' e carburi.

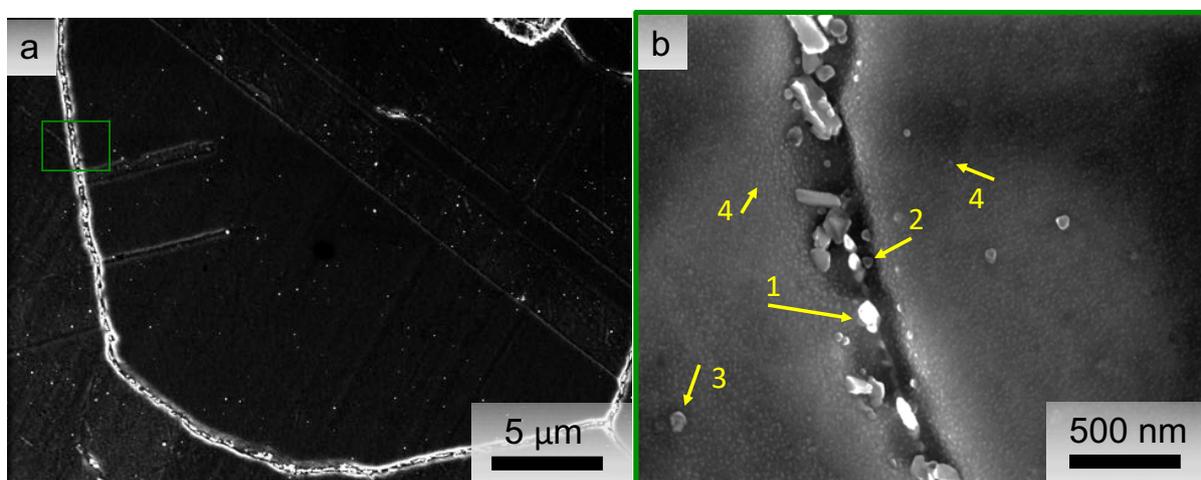


Figura 56: Micrografie FESEM del campione in lega Inconel 625 modificata con l'1% di Ti6Al4V solubilizzato (1150°C/2h) e invecchiato a 700°C per 8 ore. Le frecce evidenziano precipitati di fase γ'' e carburi a bordo grano ('1' e '2') e all'interno del grano ('3') e la presenza di precipitati fini all'interno del grano ('4').

3.2.4 Campioni invecchiati direttamente

Le osservazioni al microscopio ottico dei campioni in lega Inconel 625 (**Figura 57a,b**) e Inconel 625+ (**Figura 57c,d**) che hanno subito il trattamento termico di invecchiamento diretto a 700°C per 8 ore hanno evidenziato che non si verifica ricristallizzazione della microstruttura. I grani colonnari lungo la direzione di crescita del campione e i melt pools tipici dello stato as-built sono ancora visibili per entrambi i materiali. Il trattamento termico di invecchiamento ha promosso la precipitazione di fasi lungo i bordi dei grani e ai bordi dei melt pools come indicato dalle frecce '1' e '2' in **Figura 57b** e **d**. Le frecce gialle indicate dal numero '3' evidenziano la presenza degli arricchimenti di Ti6Al4V residui all'interno e lungo i bordi dei melt pools a partire dai quali si ha precipitazione di fasi secondarie.

La **Figura 58** mostra le micrografie ottenute al SEM del campione direttamente invecchiato di IN625. È possibile vedere anche da queste immagini la presenza di precipitati lungo i bordi dei melt pool e all'interno della matrice γ . Per quanto riguarda il campione direttamente invecchiato di IN625+, in **Figura 59b** viene mostrato l'ingrandimento effettuato su un arricchimento di titanio visibile come una bandatura chiara. È possibile notare che in tale zona vi è una maggiore concentrazione di precipitati, rispetto all'area circostante, la cui morfologia appare irregolare. Non avendo effettuato il trattamento di solubilizzazione, le segregazioni degli elementi contenuti nelle polveri di Ti6Al4V non vengono eliminate dando luogo a zone con una significativa precipitazione di fasi. La presenza del titanio potrebbe quindi aver favorito la precipitazione della fase γ' durante invecchiamento. In **Figura 59d** è mostrato l'ingrandimento del bordo di un grano colonnare e della struttura dendritica del materiale.

Si rileva anche in questa zona la presenza di precipitati di dimensioni significative sia lungo il bordo di grano sia in zona interdendritica.

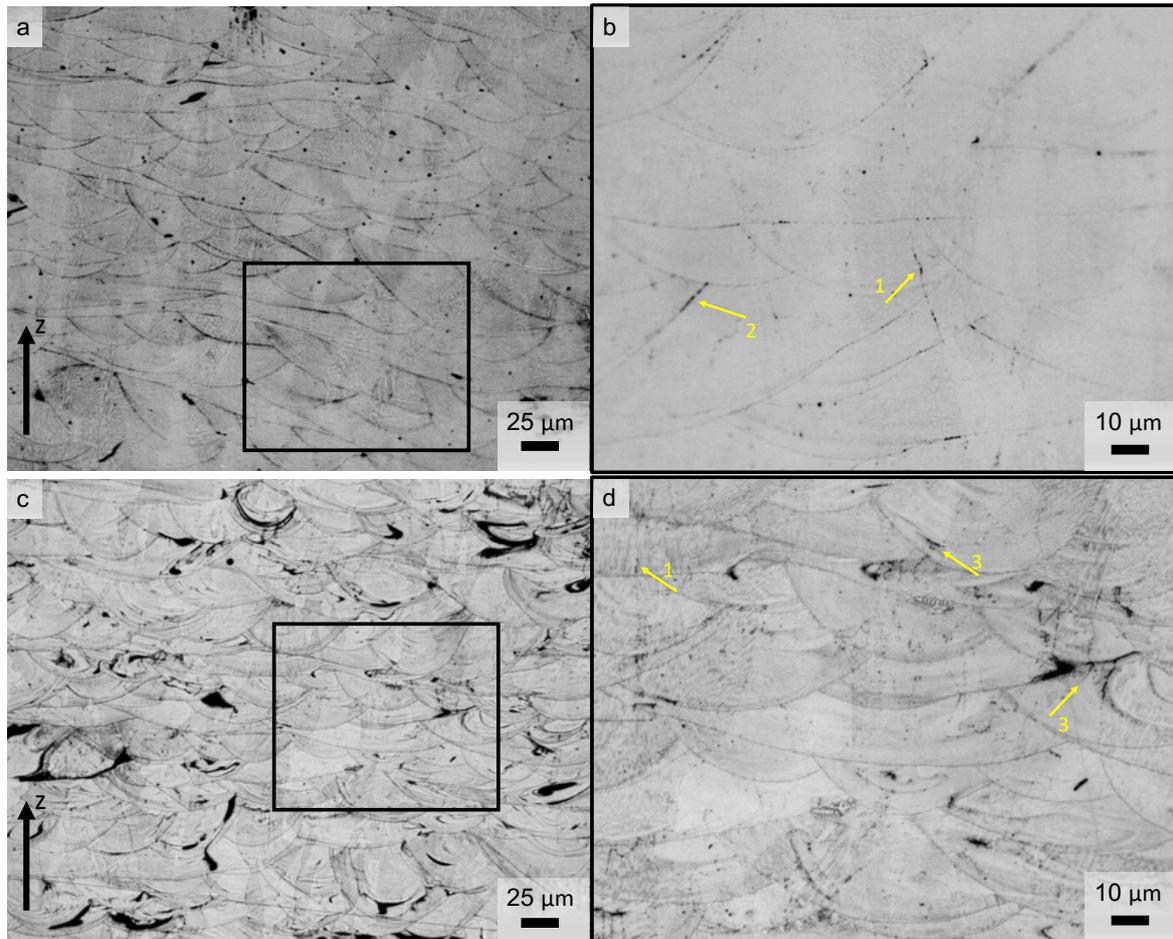


Figura 57: Immagini ottenute al microscopio ottico dei campioni in lega Inconel 625 standard (a,b) e modificata con l'1% di Ti6Al4V (c,d) direttamente invecchiati (700°C/8h). Le frecce in giallo evidenziano la presenza di precipitati lungo i bordi dei grani colonnari ('1') e lungo i bordi dei metl pool ('2') e nelle zone in cui si trovano arricchimenti di titanio.

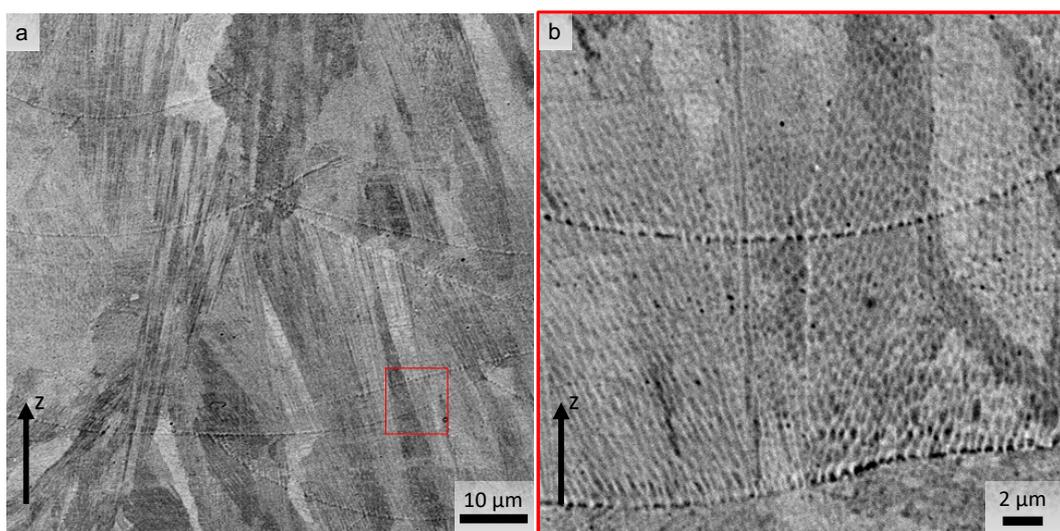


Figura 58: Immagini al SEM dei campioni direttamente invecchiati (700°C/8h) di IN625.

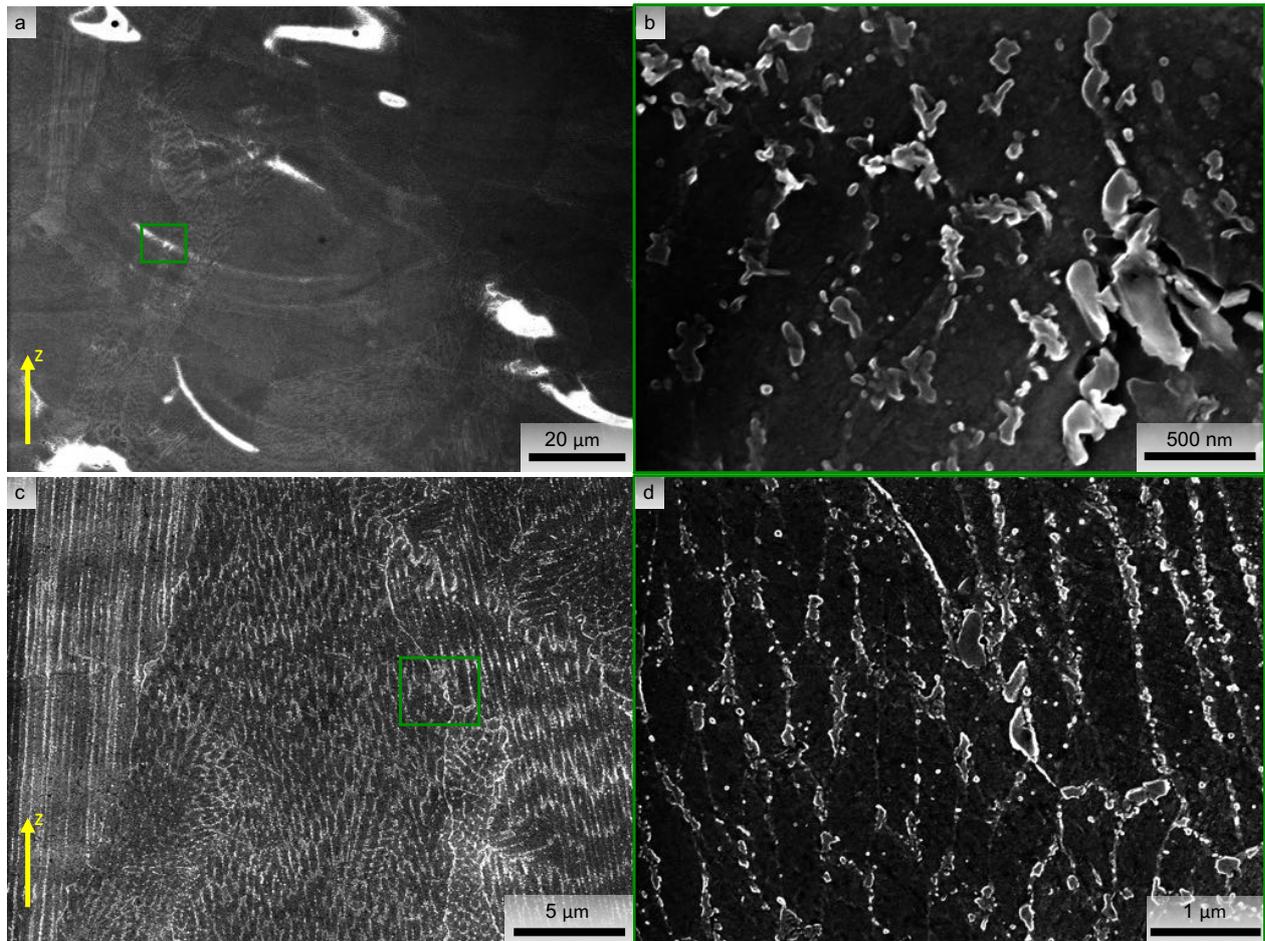


Figura 59: Micrografie ottenute al FESEM del campione in lega Inconel 625 modificata con Ti6Al4V direttamente invecchiato a 700°C per 8 ore.

3.3 Prove di durezza Brinell

Il calcolo delle durezza è stato effettuato per i campioni in lega Inconel 625 e Inconel 625+ corrispondenti a ciascuna condizione di trattamento termico testata:

- As-built (AB)
- Solubilizzazione a 1150°C per 2 ore (SOL)
- Solubilizzazione a 1150°C per 2 ore e invecchiamento a 700°C per 2 ore (SOL+A)
- Invecchiamento diretto a 700°C per 8 ore (DA)
- Solubilizzazione a 1200°C per 2h (SOL 1200)

Il grafico riporta un confronto dei valori di durezza Brinell (HBW) tra i campioni di IN625 e IN625+ per ognuno dei casi riportati sopra. È possibile vedere che i valori misurati per i campioni nello stato as-built siano quasi coincidenti (283 HBW e 278 HBW rispettivamente per la lega standard e quella modificata con Ti6Al4V). Considerando la deviazione standard ottenuta per i due materiali si può concludere che le modifiche apportate alla lega non abbiano contribuito a modificarne i valori di durezza per la condizione as-built. Questo risultato può essere collegato al fatto che l'elevata velocità di raffreddamento produce una microstruttura simile per la lega di IN625 e IN625+, con una concentrazione simile di fasi nanometriche. Inoltre, l'aggiunta di Ti può rimanere intrappolato prevalentemente nelle zone interdendritiche e quindi non rafforzando per soluzione solida la lega. Al contrario, in seguito al trattamento di solubilizzazione a 1150°C per 2h il valore di durezza Brinell della lega

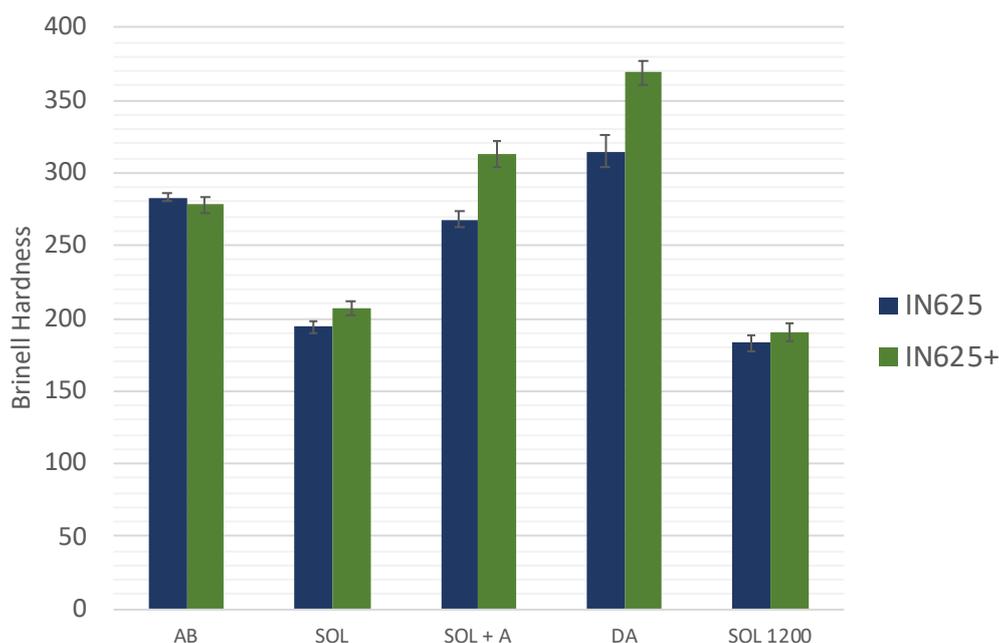


Figura 60: Confronto tra i valori di durezza Brinell ottenuti per i campioni fabbricati in lega Inconel 625 e Inconel 625+ nelle condizioni testate: as-built, solubilizzato a 1150°C/2h, solubilizzato a 1150°C/2h e invecchiato a 700°C/8h, solubilizzato a 1200°C/2h e direttamente invecchiato a 700°C/8h.

modificata è 207 HBW mentre quello di IN625 è 194 HBW. Tale scarto del 6% potrebbe essere legato al fatto che il trattamento di solubilizzazione abbia eliminato le zone interdendritiche e rimosso eventuali aree ricche di Ti, rafforzando la lega per soluzione solida. I campioni di IN625 e IN625+ che hanno subito invecchiamento post solubilizzazione presentano una differenza del 17% tra i valori di durezza (268 HBW per il primo e 313 HBW per il secondo). Il valore di durezza maggiore riscontrato per la lega modificata potrebbe essere il risultato della dissoluzione delle zone ricche di Ti6Al4V grazie al trattamento di solubilizzazione a 1150°C. Il titanio e l'alluminio in questo caso, una volta entrati in soluzione nella matrice, potrebbero aver favorito la precipitazione della fase rafforzante γ' durante invecchiamento a 700°C provocando un aumento del valore di durezza rispetto alla lega base di Inconel 625.

Il trattamento di invecchiamento effettuato sui campioni nello stato as-built ha dato dei valori di durezza pari a 369 HBW per IN625+ e 315 HBW per IN625. Come nel caso dell'invecchiamento effettuato sui campioni solubilizzati, anche in questo caso l'aggiunta dell'1% di Ti6Al4V ha provocato un valore di durezza superiore del 15% rispetto alla lega standard. Questo può derivare dal fatto che le aree ricche di Ti agiscono da centro di nucleazione per le fasi, rafforzando il materiale.

I campioni che sono stati trattati a 1200°C per 2 ore presentano uno scarto tra i valori di durezza che non si discosta molto da quello riscontrato per il trattamento di solubilizzazione a 1150°C. In questo caso per i provini in lega IN625+ è stato calcolato un valore di 190 HBW superiore del 4% rispetto al valore trovato per quelli prodotti in IN625 (183 HBW). Questo potrebbe essere dovuto al fatto che tale innalzamento della temperatura di solubilizzazione non sia stata sufficiente a promuovere ulteriormente la diffusione di titanio all'interno di γ . Entrambi i trattamenti termici di solubilizzazione hanno provocato un abbassamento dei valori di durezza per i due materiali rispetto alla loro condizione as-built. Questo è dovuto al fenomeno di ricristallizzazione che porta all'eliminazione delle strutture dendritiche e alla formazione di grani equiassici, la temperatura di esposizione più elevata (1200°C) potrebbe aver provocato una riduzione più marcata della durezza Brinell a causa della formazione di grani leggermente più grandi [13].

3.4 Analisi XRD

Le analisi diffrattometriche a raggi X sono state condotte su tutti i campioni prodotti con le polveri di Inconel 625 standard e modificate con l'aggiunta di Ti6Al4V allo stato as-built (AB) e trattati termicamente (SOL, SOL+A, DA e SOL (1200°C)). Sulla base degli studi presenti in letteratura [77, 78] sono stati indicizzati i picchi relativi

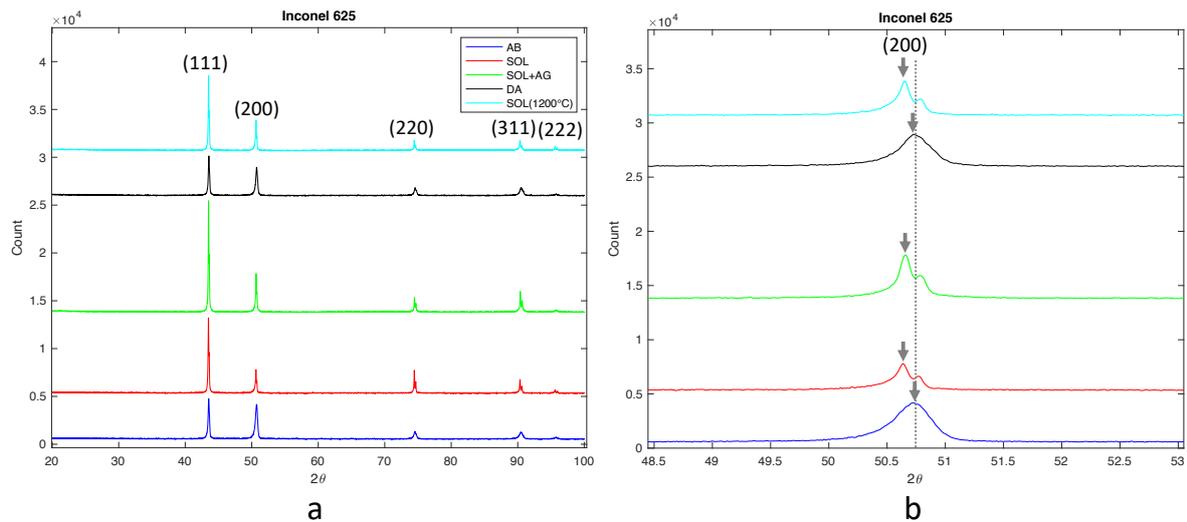


Figura 61: Diffratogrammi ottenuti dall'analisi XRD condotta sui campioni di IN625 as-built e trattati termicamente (a) e ingrandimento sul picco relativo al piano (200).

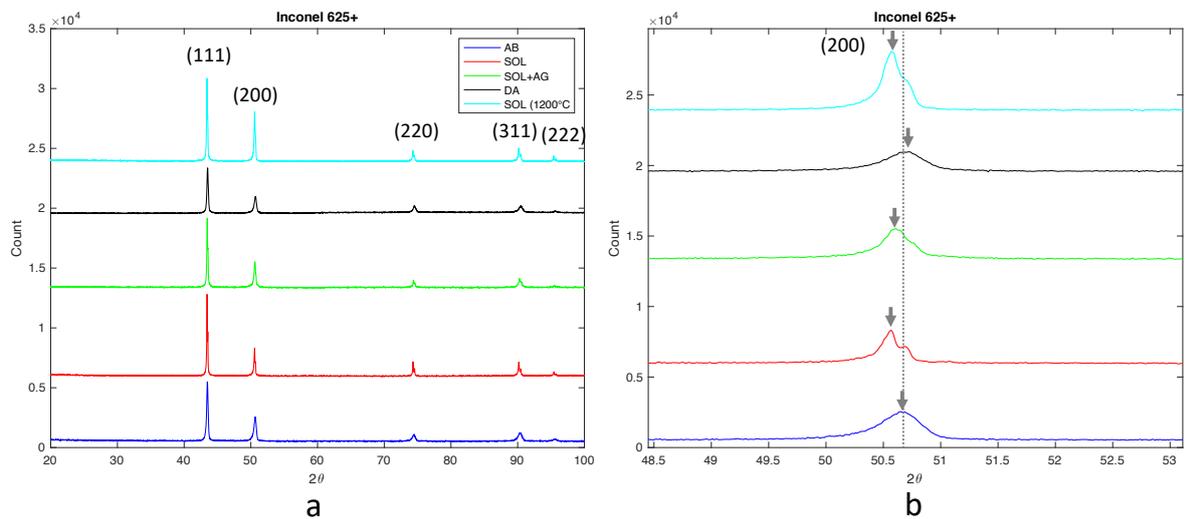


Figura 62: Diffratogrammi ottenuti dall'analisi XRD condotta sui campioni di IN625+ as-built e trattati termicamente (a) e ingrandimento sul picco relativo al piano (200).

alla matrice austenitica γ come mostrato in **Figura 61a** e in **Figura 62a**. Il fatto che non siano presenti picchi relativi ad altre fasi può essere dovuto a due aspetti: le fasi hanno i picchi che si sovrappongono con quelli della matrice austenitica oppure la concentrazione delle fasi è al di sotto della soglia critica necessaria per poter essere individuate tramite XRD (circa 5% in volume) [52]. In **Figura 61b** e in **Figura 62b**, tuttavia, è possibile rilevare lo shift dei picchi relativi al piano (200) dei campioni al variare delle condizioni di trattamento a causa delle variazioni del parametro di cella della matrice per effetto della quantità di elementi dissolti in essa.

Per evidenziare le differenze tra le due formulazioni in termini di precipitazione delle fasi secondarie al variare dei trattamenti termici, in **Figura 63** sono stati confrontati i valori dei parametri di cella ottenuti per i campioni di IN625 (in blu) e di IN625+ (in rosso) a partire dai diffratogrammi di ogni condizione studiata. Il parametro di cella del campione AB della lega modificata con Ti6Al4V è leggermente superiore rispetto all'equivalente in lega Inconel 625 standard anche se le barre di errore delle due misure si sovrappongono. Gli elementi contenuti nelle polveri di Ti6Al4V non sono entrati in prevalenza in soluzione solida a causa delle elevate velocità di raffreddamento durante il processo SLM. Questo risultato è coerente con ciò che è stato ottenuto dai test di durezza Brinell sui campioni as-built. Differenze più marcate sono visibili per i campioni solubilizzati a 1150°C per 2 ore: la variazione del parametro di cella del campione SOL in lega Inconel 625+ rispetto alla condizione as-built è pari allo 0,2% mentre per il campione prodotto con la lega Inconel 625 standard l'aumento è dello 0,1%. Il trattamento di solubilizzazione promuove la dissoluzione degli elementi come il titanio all'interno della matrice γ della lega

Inconel 625+ dando luogo ad una maggiore variazione del parametro di cella rispetto alla lega standard. Nonostante la presenza di particelle di Ti6Al4V residue, gran parte degli elementi presenti nelle polveri addizionate alla lega Inconel 625 sono entrati in soluzione solida nella matrice austenitica. Un risultato analogo è stato ottenuto per i campioni SOL(1200°C) in cui l'aumento del parametro di cella rispetto ai campioni as-built è pari a 0,24% e 0,12% per i provini di Inconel 625+ e Inconel 625 rispettivamente. Se si considerano le barre di errore, i valori dei parametri di cella ottenuti per i campioni solubilizzati a 1200°C per 2 ore sono dunque molto simili a quelli dei campioni solubilizzati secondo il trattamento termico standard della lega Inconel 625. Questa evidenza confermerebbe dunque la ragione per la quale non si verifica un maggiore incremento della durezza per i campioni in lega IN625+ solubilizzati a temperatura più elevata rispetto a quelli di IN625: la temperatura di 1200°C non promuove un significativo aumento degli elementi solubilizzati. I valori di durezza più bassi rispetto ai campioni solubilizzati a 1150°C è da imputare alla maggiore crescita dei grani ricristallizzati.

Il trattamento termico di invecchiamento a 700°C per 8 ore realizzato sui campioni dopo solubilizzazione (1150°C/2h) genera una riduzione del parametro di cella della matrice austenitica rispetto ai campioni solubilizzati a causa della precipitazione di fasi. La variazione del parametro di cella della lega modificata con Ti6Al4V è pari allo 0,1% mentre nel caso della lega standard la diminuzione del parametro di cella rispetto al campione SOL è pari allo 0,01%. Questo risultato dimostra che l'aumento di durezza attribuito al campione SOL+A della lega Inconel 625+ rispetto al campione di Inconel 625 è dovuto principalmente alla precipitazione di fasi secondarie. D'altra parte, il trattamento di invecchiamento diretto effettuato sui campioni as-built non mostra una differenza altrettanto marcata di variazione del parametro di cella tra i due materiali. In particolare, il campione di IN625+ che ha subito invecchiamento diretto mostra una barra di errore molto ampia rispetto alle altre misure che sono state effettuate: la precipitazione non omogenea delle fasi causata dalla presenza degli arricchimenti di titanio in alcune zone della matrice potrebbe essere la causa di tale variabilità.

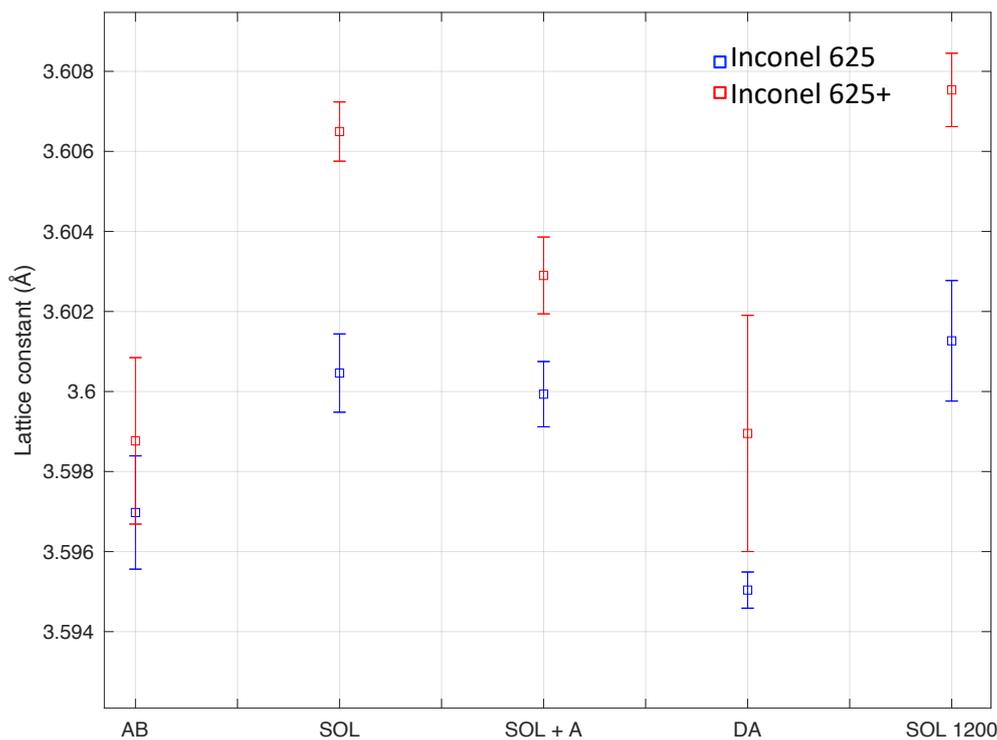


Figura 63: Valori del parametro di cella ottenuti per i campioni fabbricati in lega Inconel 625 e Inconel 625+ al variare delle condizioni studiate (AB, SOL, SOL+A, DA, SOL 1200) con le relative barre di errore.

4 Conclusioni e sviluppi futuri

In questo studio è stata effettuata la caratterizzazione di provini prodotti mediante tecnologia Selective Laser Melting a partire da polveri della lega Inconel 625 a cui è stato aggiunto l'1% in peso di polvere di Ti6Al4V (denominata Inconel 625+). Il materiale così ottenuto è stato confrontato con campioni analoghi costruiti unicamente in lega Inconel 625 (IN625): una superlega di Ni rafforzata per soluzione solida e, tramite opportuni trattamenti termici, per mezzo della precipitazione della fase intermetallica γ'' (Ni₃Nb) e diversi tipi di carburi.

La varietà di polveri di superleghe di Ni di cui si può disporre per i processi AM è limitata, di conseguenza risulta difficile reperire materiali di partenza dotati di caratteristiche intermedie rispetto alle formulazioni già presenti sul mercato. La possibilità di modificare la composizione chimica di una lega di nichel saldabile arricchendo di alcuni elementi le polveri di partenza durante il processo fabbricazione additiva a letto di polvere rappresenta un interessante sviluppo tecnologico nel settore delle superleghe. Lo scopo di creare una lega modificata è di indagare la possibilità di ottenere, attraverso la tecnologia SLM, un materiale in grado di garantire le stesse caratteristiche di resistenza all'ossidazione e alla corrosione della lega base insieme a migliorate caratteristiche meccaniche.

Il lavoro è stato condotto a partire dalla ricerca delle condizioni ottimali di processo per l'ottenimento di campioni con un basso livello di porosità. È stato ottenuto che con una potenza del laser di 95W e uno spessore del layer di polvere di 20 μm , per entrambi i materiali una velocità del laser di 1200 mm s^{-1} e una hatching distance di 0,04 mm consentono di raggiungere valori di densità pari al 99,96%. L'aggiunta delle polveri di Ti6Al4V non ha modificato la finestra di processabilità della lega permettendo di conseguire il medesimo risultato in termini di percentuale di pori.

Successivamente i provini costruiti con i parametri di processo ottimali sono stati trattati termicamente per studiare l'effetto dell'aggiunta delle polveri di Ti6Al4V sulla precipitazione di fasi secondarie e quindi sulle caratteristiche meccaniche finali del materiale. Sono stati dunque confrontati campioni trattati secondo quattro diverse condizioni: as-built, solubilizzazione a 1150°C/2h, solubilizzazione (1150°C/2h) e invecchiamento a 700°C/8h e invecchiamento diretto (700°C/8h). La caratterizzazione microstrutturale è stata effettuata attraverso il microscopio ottico e il microscopio elettronico a scansione unitamente alla determinazione della durezza. Le elevate velocità di raffreddamento coinvolte nel processo SLM (10^6 K s^{-1}) hanno generato microstrutture dendritiche fini per entrambi i materiali allo stato as-built con precipitazione di fasi in zona interdendritica, lungo i contorni dei melt pools e all'interno delle dendriti. Non è stato rilevato alcun incremento della durezza per il campione as-built di IN625+ a causa del fatto che il titanio non è stato portato in quantità significativa in soluzione solida. È stata rilevata la presenza di segregazioni di Ti6Al4V all'interno e lungo i bordi dei melt pools visibili come zone più scure rispetto alla matrice e di alcune particelle residue che non avevano subito completa fusione durante il processo di fabbricazione. Il trattamento di solubilizzazione (1150°C/2h) ha permesso l'eliminazione della microstruttura ottenuta sui campioni as-built attraverso il fenomeno di ricristallizzazione e crescita di grani equiassici e la solubilizzazione delle fasi precipitate ad eccezione dei carburi MC. Sul campione in lega Inconel 625+, in particolare, gli arricchimenti di titanio sono stati eliminati. Gli elementi di Ti6Al4V presenti nelle zone aggregate e nelle aree interdendritiche del materiale sono stati portati in soluzione come dimostrato dal maggiore aumento del parametro di cella rispetto alla formulazione standard della lega. Le particelle residue rimaste intrappolate in alcune zone della matrice durante il processo di fabbricazione non sono state completamente rimosse, ma è stata generata una zona di diffusione degli elementi a partire da queste ultime. Il trattamento di invecchiamento (700°C/8h) effettuato dopo solubilizzazione ha favorito la precipitazione di fasi lungo il bordo e all'interno dei grani equiassici per entrambi i materiali. La maggiore diminuzione del parametro di cella dei campioni in lega Inconel 625+ rispetto a quelli di Inconel 625 in seguito al trattamento di invecchiamento ha evidenziato una significativa precipitazione di fasi della lega modificata rispetto a quella di base. Intorno alle zone ricche di titanio è stata trovata una maggiore concentrazione di precipitati: il gradiente di titanio presente in tali zone ha modificato localmente la composizione chimica del materiale promuovendo una maggiore precipitazione di fasi secondarie. Questo ha comportato che il valore di durezza del campione di Inconel 625+ che ha subito solubilizzazione e successivo invecchiamento fosse del 17% superiore rispetto al campione di Inconel 625 sottoposto ai medesimi trattamenti. Questi risultati hanno portato a concludere che possa essersi verificata in tali zone la precipitazione della fase intermetallica γ' . Risultati analoghi sono stati ottenuti per i provini sui quali è stato effettuato invecchiamento diretto (700°C/8h). In quest'ultimo caso la precipitazione delle fasi è avvenuta lungo i bordi dei melt pools, nelle zone interdendritiche e a bordo dei grani presenti nella microstruttura dei campioni as-built. La mancanza di un pretrattamento di solubilizzazione non ha consentito di eliminare gli arricchimenti di Ti6Al4V presenti all'interno della lega modificata dopo fabbricazione. Per questa ragione è stata rilevata una maggiore disomogeneità nella precipitazione delle fasi secondarie in quanto è stato rilevato un maggior numero di precipitati in tali zone.

Si rende necessario effettuare in futuro ulteriori analisi per accertare la composizione chimica dei precipitati presenti nella lega Inconel 625+, come pure la risposta del materiale a sollecitazioni di trazione confrontandola alla formulazione standard. Per eliminare la presenza di alcune particelle non fuse di Ti6Al4V si potrebbe:

- utilizzare una macchina SLM dotata di una potenza del laser superiore
- utilizzare una strategia di scansione che preveda rifusione degli strati di polvere depositati

Nel caso in cui una delle strategie sopra riportate si rivelasse efficace nell'eliminazione delle particelle residue, si potrebbe inoltre considerare di aumentare ulteriormente la concentrazione di Ti6Al4V nella lega modificata pur rimanendo in un buon regime di saldabilità. Un aumento del tenore di titanio potrebbe promuovere in misura maggiore la precipitazione della fase rafforzante γ' incrementando le performance della lega. Alternativamente sarebbe possibile aumentare la concentrazione di alluminio con lo scopo di conseguire i medesimi risultati.

Riferimenti bibliografici

- [1] I. Gibson, D. W. Rosen, and B. Stucker, *Additive Manufacturing Technologies Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing*. Springer, 2010.
- [2] J. Gausemeier *et al.*, *Additive manufacturing*. Munich: acatech – National Academy of Science and Engineering, German National Academy of Sciences Leopoldina, Union of the German Academies of Sciences and Humanities (Eds.), 2017.
- [3] L. D. Sturm, C. B. Williams, J. A. Camelio, J. White, and R. Parker, “Cyber-physical vulnerabilities in additive manufacturing systems: A case study attack on the.STL file with human subjects,” *J. Manuf. Syst.*, vol. 44, pp. 154–164, 2017, doi: 10.1016/j.jmsy.2017.05.007.
- [4] M. Szilvási-Nagy and G. Mátyási, “Analysis of STL Files,” *Math. Comput. Model.*, vol. 38, no. 7–9, pp. 945–960, 2003, doi: 10.1016/s0895-7177(03)90079-3.
- [5] “The ASTM International Committee F42 on Additive Manufacturing Technologies.” [Online]. Available: <https://www.astm.org/COMMITTEE/F42.htm>.
- [6] Md Ashabul Anam, “Microstructure and mechanical properties of selective laser melted superalloy Inconel 625,” University of Louisville, 2018.
- [7] J. Gardan, “Additive manufacturing technologies: State of the art and trends,” *Int. J. Prod. Res.*, vol. 54, no. 10, pp. 3118–3132, 2016, doi: 10.1080/00207543.2015.1115909.
- [8] M. Saunders, “Additive impact part #1 - how additive manufacturing could disrupt your market,” *Renishaw*, 2018. .
- [9] M. Saunders, “Additive impact part #2 - how additive manufacturing could disrupt your market,” *Renishaw*, 2019. [Online]. Available: <https://resources.renishaw.com/en/details/feature-article-additive-impact-part-2-how-additive-manufacturing-could-disrupt-your-market--113908>.
- [10] 3D Hubs, “3D Printing Trends,” *3D Hubs*, 2020. [Online]. Available: <https://www.3dhubs.com/trends>.
- [11] I. A. Manriquez-Frayre and D. L. Bourell, “Selective Laser Sintering of Binary Metallic Powder,” pp. 99–106, 1990.
- [12] W. J. Sames, F. A. List, S. Pannala, R. R. Dehoff, and S. S. Babu, “The metallurgy and processing science of metal additive manufacturing,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 61, no. 5, pp. 315–360, 2016, doi: 10.1080/09506608.2015.1116649.
- [13] G. Marchese *et al.*, “Influence of heat treatments on microstructure evolution and mechanical properties of Inconel 625 processed by laser powder bed fusion,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 729, no. June, pp. 64–75, 2018, doi: 10.1016/j.msea.2018.05.044.
- [14] “Processes - Additive Fabrication.” [Online]. Available: <https://www.custompartnet.com/>.
- [15] “Additive Manufacturing, Laser-Sintering and industrial 3D printing - Benefits and Functional Principle,” *EOS*. [Online]. Available: https://www.eos.info/additive_manufacturing/for_technology_interested.
- [16] C. A. Biffi and A. Tuissi, “Stato dell’ arte sulle tecniche di Additive Manufacturing,” *La Metall. Ital.*, vol. 1, pp. 5–10, 2017.
- [17] M. Saunders, “Focusing on laser melting performance,” *Renishaw*, 2017. [Online]. Available: <https://www.renishaw.cz/cs/focussing-on-laser-melting-performance--43442>.
- [18] A. G. Demir, P. Colombo, and B. Previtali, “From pulsed to continuous wave emission in SLM with contemporary fiber laser sources: effect of temporal and spatial pulse overlap in part quality,” *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 91, no. 5–8, pp. 2701–2714, 2017, doi: 10.1007/s00170-016-9948-7.
- [19] C. A. Biffi, J. Fiochi, P. Bassani, and A. Tuissi, “Continuous wave vs pulsed wave laser emission in selective laser melting of AlSi10Mg parts with industrial optimized process parameters: Microstructure and mechanical behaviour,” *Addit. Manuf.*, vol. 24, pp. 639–646, 2018, doi: 10.1016/j.addma.2018.10.021.
- [20] M. Saunders, “X marks the spot - find ideal process parameters for your metal AM parts,” *Renishaw*, 2017. [Online]. Available: <https://resources.renishaw.com/en/details/feature-article-x-marks-the-spot-find-the-ideal-process-parameters-for-your-metal-am-parts--106810>.
- [21] D. D. Gu, W. Meiners, K. Wissenbach, and R. Poprawe, “Laser additive manufacturing of metallic components: Materials, processes and mechanisms,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 57, no. 3, pp. 133–164, 2012, doi: 10.1179/1743280411Y.0000000014.
- [22] K. Moussaoui, W. Rubio, M. Mousseigne, T. Sultan, and F. Rezai, “Effects of Selective Laser Melting additive manufacturing parameters of Inconel 718 on porosity, microstructure and mechanical properties,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 735, pp. 182–190, 2018, doi: 10.1016/j.msea.2018.08.037.
- [23] H. Zhao, W. Niu, B. Zhang, Y. Lei, M. Kodama, and T. Ishide, “Modelling of keyhole dynamics and porosity formation considering the adaptive keyhole shape and three-phase coupling during deep-penetration laser welding,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 44, no. 48, 2011, doi: 10.1088/0022-3727/44/48/485302.
- [24] L. N. Carter *et al.*, “Process optimisation of selective laser melting using energy density model for nickel

- based superalloys,” *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)*, vol. 32, no. 7, pp. 657–661, 2016, doi: 10.1179/1743284715Y.0000000108.
- [25] P. Hanzl, M. Zetek, T. Bakša, and T. Kroupa, “The influence of processing parameters on the mechanical properties of SLM parts,” *Procedia Eng.*, vol. 100, no. January, pp. 1405–1413, 2015, doi: 10.1016/j.proeng.2015.01.510.
- [26] G. Marchese *et al.*, “Characterization and Comparison of Inconel 625 Processed by Selective Laser Melting and Laser Metal Deposition,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 19, no. 3, pp. 1–9, 2017, doi: 10.1002/adem.201600635.
- [27] “Scanning Patterns in SLM,” *Inside Metal Additive Manufacturing*. [Online]. Available: <https://www.insidemetaladditivemanufacturing.com/blog/-scanning-patterns-in-slm>.
- [28] M. Saunders, “Design for metal AM - a beginner’s guide,” *Renishaw*, 2017. [Online]. Available: <https://resources.renishaw.com/en/details/--101490>.
- [29] I. Rampin, “Le polveri per i Processi Additive,” in *Additive Metallurgia - Associazione Italiana Metallurgia*, 2019.
- [30] Donyong Deng, “Additively Manufactured Inconel 718: Microstructures and Mechanical Properties,” Linköping University, 2018.
- [31] “EBM - Electron Beam Melting,” *BEAM IT*, 2019. [Online]. Available: <http://www.beam-it.eu/ENG/EBM-Electron-Beam-Melting.php>.
- [32] A. T. Sidambe, “Biocompatibility of advanced manufactured titanium implants-A review,” *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 12, pp. 8168–8188, 2014, doi: 10.3390/ma7128168.
- [33] C. Körner, “Additive manufacturing of metallic components by selective electron beam melting - A review,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 61, no. 5, pp. 361–377, 2016, doi: 10.1080/09506608.2016.1176289.
- [34] G. Baudana *et al.*, “Titanium aluminides for aerospace and automotive applications processed by Electron Beam Melting: Contribution of Politecnico di Torino,” *Met. Powder Rep.*, vol. 71, no. 3, pp. 193–199, 2016, doi: 10.1016/j.mprp.2016.02.058.
- [35] “Introduction to Binder Jetting 3D printing,” *3D Hubs*, 2020. [Online]. Available: <https://www.3dhubs.com/knowledge-base/introduction-binder-jetting-3d-printing/#pros-cons>.
- [36] M. Zenou and L. Grainger, “Additive manufacturing of metallic materials,” *Addit. Manuf.*, pp. 53–103, Jan. 2018, doi: 10.1016/B978-0-12-812155-9.00003-7.
- [37] A. Dass and A. Moridi, “State of the Art in Directed Energy Deposition: From Additive Manufacturing to Materials Design,” *Coatings*, vol. 9, no. 7, pp. 1–26, 2019, doi: 10.3390/COATINGS9070418.
- [38] W. E. Frazier, “Metal additive manufacturing: A review,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 23, no. 6, pp. 1917–1928, 2014, doi: 10.1007/s11665-014-0958-z.
- [39] D. Kotoban, S. Grigoriev, and I. Shishkovsky, “Study of 3D laser cladding for Ni85Al15 superalloy,” *Phys. Procedia*, vol. 56, no. C, pp. 262–268, 2014, doi: 10.1016/j.phpro.2014.08.170.
- [40] “Electron Beam Additive Manufacturing,” *Sciaky Inc.* [Online]. Available: <https://www.sciaky.com/additive-manufacturing/electron-beam-additive-manufacturing-technology>.
- [41] T. T. F. Laminates, “Formability of Ultrasonically Additive Manufactured,” pp. 1–16.
- [42] R. Bowman, “Superalloys: A Primer and History,” in *9th International Symposium on Superalloys*.
- [43] M. J. Donachie and S. J. Donachie, *SUPERALLOYS A Technical Guide*. 2002.
- [44] “Cobalt Base Superalloys.” [Online]. Available: <https://www.cobaltinstitute.org/superalloys.html>.
- [45] W. D. Callister, *Materials Science and Engineering*. Wiley, 2014.
- [46] J. H. Weber, “Nickel-based Superalloys: Alloying,” *Encycl. Mater. Sci. Technol.*, pp. 6146–6149, 2001, doi: 10.1016/b0-08-043152-6/01090-1.
- [47] T. Gladman, “Precipitation hardening in metals,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 15, no. 1, pp. 30–36, 1999, doi: 10.1179/026708399773002782.
- [48] M. A. Charpagne, P. Vennéguès, T. Billot, J. M. Franchet, and N. Bozzolo, “Evidence of multimetric coherent γ' precipitates in a hot-forged γ - γ' nickel-based superalloy,” *J. Microsc.*, vol. 263, no. 1, pp. 106–112, 2016, doi: 10.1111/jmi.12380.
- [49] J. Hu, B. Chen, D. J. Smith, P. E. J. Flewitt, and A. C. F. Cocks, “On the evaluation of the Bauschinger effect in an austenitic stainless steel - The role of multi-scale residual stresses,” *Int. J. Plast.*, vol. 84, no. Type III, pp. 203–223, 2016, doi: 10.1016/j.ijplas.2016.05.009.
- [50] R.R. Ambriz and D. Jaramillo, *Light Metal Alloys Applications: Mechanical Behavior of Precipitation Hardened Aluminum Alloys Welds*. 2016.
- [51] F. Sun, Y. F. Gu, J. B. Yan, Y. X. Xu, Z. H. Zhong, and M. Yuyama, “Creep deformation and rupture mechanism of an advanced wrought Ni-Fe based superalloy for 700°C class A-USC steam turbine rotor application,” *J. Alloys Compd.*, vol. 687, no. June, pp. 389–401, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.06.120.
- [52] M. Calandri, S. Yin, B. Aldwell, F. Calignano, R. Lupoi, and D. Ugués, “Texture and microstructural features at different length scales in Inconel 718 produced by selective laser melting,” *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 8, 2019, doi: 10.3390/ma12081293.

- [53] R. C. Reed, *Superalloy fundamentals and applications Book*. 2006.
- [54] A. Kulkarni, "Additive Manufacturing of Nickel Based Superalloys," pp. 1–12.
- [55] D. Ugues, "Leghe di Ni," in *Additive Metallurgy - Associazione Italiana Metallurgia*, 2019.
- [56] J. E. Franklin and W. F. Savage, "Stress Relaxation and Strain-Age Cracking in Rene 41 Weldments," *Weld. J.*, vol. 53, no. 9, pp. 380s-387s, 1974.
- [57] M. B. Henderson, D. Arrell, R. Larsson, M. Heobel, and G. Marchant, "Nickel based superalloy welding practices for industrial gas turbine applications," *Sci. Technol. Weld. Join.*, vol. 9, no. 1, pp. 13–21, 2004, doi: 10.1179/136217104225017099.
- [58] M. M. Attallah, R. Jennings, X. Wang, and L. N. Carter, "Additive manufacturing of Ni-based superalloys: The Outstanding Issues," *MRS Bull.*, vol. 41, no. 10, pp. 758–764, 2016, doi: 10.1557/mrs.2016.211.
- [59] J. C. Lippold and N. E. Nissley, "Ductility-Dip Cracking in High Chromium, Ni-Base Filler Metals," in *Hot Cracking Phenomena in Welds II*, T. Böllinghaus, H. Herold, C. E. Cross, and J. C. Lippold, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008, pp. 409–425.
- [60] S. Kou, "Solidification and liquation cracking issues in welding," *Jom*, vol. 55, no. 6, pp. 37–42, 2003, doi: 10.1007/s11837-003-0137-4.
- [61] D. Dye, O. Hunziker, and R. C. Reed, "Numerical analysis of the weldability of superalloys," *Acta Mater.*, vol. 49, no. 4, pp. 683–697, 2001, doi: 10.1016/S1359-6454(00)00361-X.
- [62] T. DebRoy *et al.*, "Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 92, pp. 112–224, 2018, doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.10.001.
- [63] M. Calandri *et al.*, "Solution Treatment Study of Inconel 718 Produced by SLM Additive Technique in View of the Oxidation Resistance," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 20, no. 11, pp. 1–16, 2018, doi: 10.1002/adem.201800351.
- [64] A. Kreitzberg, V. Brailovski, S. Turenne, C. Chanal, and V. Urlea, "Influence of thermo- and HIP treatments on the microstructure and mechanical properties of IN625 alloy parts produced by selective laser melting: A comparative study," *Mater. Sci. Forum*, vol. 879, pp. 1008–1013, 2017, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.879.1008.
- [65] S. Floreen, G. E. Fuchs, and W. J. Yang, "The metallurgy of Alloy 625," *Miner. Met. Mater. Soc.*, 1994, doi: 10.1115/1.3609651.
- [66] H. L. Eiselstein and D. J. Tillack, "The Invention and Definition of Alloy 625," pp. 1–14, 2012, doi: 10.7449/1991/superalloys_1991_1_14.
- [67] L. E. Shoemaker, "Alloys 625 and 725: Trends in properties and applications," *Proc. Int. Symp. Superalloys Var. Deriv.*, pp. 409–418, 2005, doi: 10.7449/2005/superalloys_2005_409_418.
- [68] G. Marchese *et al.*, "The role of texturing and microstructure evolution on the tensile behavior of heat-treated Inconel 625 produced via laser powder bed fusion," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 769, no. July 2019, p. 138500, 2020, doi: 10.1016/j.msea.2019.138500.
- [69] A. B. Spierings, M. Schneider, and R. Eggenberger, "Comparison of density measurement techniques for additive manufactured metallic parts," *Rapid Prototyp. J.*, vol. 17, no. 5, pp. 380–386, 2011, doi: 10.1108/135525411111156504.
- [70] "ImageJ." [Online]. Available: <https://imagej.nih.gov/ij/index.html>.
- [71] H. Chandler, *Heat Treater's Guide: Practices and Procedures for Nonferrous Alloys*. ASM Internationals, 1996.
- [72] F. Theska, A. Stanojevic, B. Oberwinkler, S. P. Ringer, and S. Primig, "On conventional versus direct ageing of Alloy 718," *Acta Mater.*, vol. 156, pp. 116–124, 2018, doi: 10.1016/j.actamat.2018.06.034.
- [73] E. Chlebus, K. Gruber, B. Kuźnicka, J. Kurzac, and T. Kurzynowski, "Effect of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of Inconel 718 processed by selective laser melting," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 639, pp. 647–655, 2015, doi: 10.1016/j.msea.2015.05.035.
- [74] F. Krumeick, "Properties of electrons, their interactions with matter and applications in electron microscopy," ... //www.Microsc.ethz.ch/downloads/Interactions. ..., 2011.
- [75] "Different Types of SEM Imaging – BSE and Secondary Electron Imaging," *AZO Materials*, 2017. [Online]. Available: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=14309>.
- [76] A. Nanakoudis, "Come funziona l'analisi EDX nel microscopio elettronico a scansione (SEM)," *Microscopia elettronica da banco.it*, 2017. [Online]. Available: www.microscopiaelettronica.it/analisi-edx-nel-microscopio-sem.
- [77] K. Mam, "Confronto tra sorgente FEG e a Tungsteno: quali sono le differenze?," *Microscopia elettronica da banco.it*, 2019. [Online]. Available: <http://www.microscopiaelettronica.com/confronto-trasorgente-feg-e-tungsteno-quali-sono-le-differenze>.
- [78] F. Krumeick, "Comparison of Detectors," *The electron microscopy site - ETH Zurich*, 2018. [Online]. Available: <https://www.microscopy.ethz.ch/se-detectors.htm>.
- [79] "Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials," *ASTM International Designation: E10 – 18*, 2019. .

- [80] W. F. Smith and J. Hashemi, *Scienza e tecnologia dei materiali*. Mc Graw Hill, 2012.
- [81] S. a Speakman, “Basics of X-Ray Powder Diffraction,” *MIT*. [Online]. Available: [http://prism.mit.edu/xray/oldsite/1 Basics of X-Ray Powder Diffraction.pdf](http://prism.mit.edu/xray/oldsite/1%20Basics%20of%20X-Ray%20Powder%20Diffraction.pdf).
- [82] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, Third Edit., vol. 108, no. 2. Pearson, 2001.
- [83] G. Marchese *et al.*, “Microstructural investigation of heat treated inconel 625 fabricated through direct metal laser sintering,” in *World PM 2016 - Properties of High Performing Alloys*, 2016, pp. 1–6.
- [84] C. Li, R. White, X. Y. Fang, M. Weaver, and Y. B. Guo, “Microstructure evolution characteristics of Inconel 625 alloy from selective laser melting to heat treatment,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 705, no. August, pp. 20–31, 2017, doi: 10.1016/j.msea.2017.08.058.
- [85] M. Cabrini *et al.*, “Microstructure and selective corrosion of alloy 625 obtained by means of laser powder bed fusion,” *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 11, 2019, doi: 10.3390/ma12111742.
- [86] S. Li, Q. Wei, Y. Shi, C. K. Chua, Z. Zhu, and D. Zhang, “Microstructure Characteristics of Inconel 625 Superalloy Manufactured by Selective Laser Melting,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 9, pp. 946–952, 2015, doi: 10.1016/j.jmst.2014.09.020.
- [87] T. Antonsson and H. Fredriksson, “Effect of cooling rate on the solidification on INCONEL 718,” *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 36B, pp. 85–96, 2005, doi: 10.1007/bf03024544.
- [88] G. Marchese *et al.*, “Study of the microstructure and cracking mechanisms of hastelloy X produced by laser powder bed fusion,” *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 1, 2018, doi: 10.3390/ma11010106.