



POLITECNICO DI TORINO

Dipartimento di Ingegneria Meccanica e Aerospaziale

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Aerospaziale

Tesi di Laurea Magistrale

**Studio e caratterizzazione della
superlega di Inconel 939 prodotta per
Selective Laser Melting (SLM)**

Candidato

Dott. Lorenzo Guglielmucci
Matricola: 241801

Relatori

Prof.ssa Sara Biamino
Prof.ssa Eleonora Atzeni
Prof. Giulio Marchese

Anno Accademico 2019-2020

Indice

Introduzione	4
1 Additive manufacturing	6
1.1 AM per materiali metallici e componenti	10
1.1.1 EBM	13
1.1.2 SLM	14
1.1.3 DED	15
1.2 AM nell'industria aerospaziale	16
1.3 Caratteristiche polveri per AM	18
1.4 Stato dell'arte delle superleghe	22
1.4.1 Inconel 939	36
1.4.2 Trattamento termico e tensioni residue	41
1.4.3 SLM applicato alle superleghe	44
2 Materiali e metodi	46
2.1 Produzione campioni In 939	46
2.2 Preparazione metallografica	47
2.3 Analisi sui campioni	50
2.3.1 Microscopio ottico	50
2.3.2 Microscopio elettronico a scansione	50
2.3.3 Analisi grafica - ImageJ	50
2.4 Determinazione porosità	53

2.5	Trattamenti termici	54
3	Risultati sperimentali e discussione	55
3.1	Analisi metallografica	55
3.1.1	Ottimizzazione parametri di processo	55
3.1.2	Microstruttura su campioni as-built	59
3.1.3	Microstruttura su campioni solubilizzati	65
4	Conclusioni e sviluppi futuri	81

Introduzione

Il presente elaborato ha come oggetto lo studio e la caratterizzazione della superlega Inconel 939 (IN939) prodotta per Selective Laser Melting (SLM), tecnica che fa parte dei processi di Additive Manufacturing (AM). L'additive manufacturing rappresenta un'alternativa alle modalità convenzionali di produzione di parti metalliche, quali casting o sottrazione dal pieno. Questa tecnologia consente la realizzazione di componenti attraverso un processo di stampa 3D partendo da modelli elaborati digitalmente. Esistono diverse tipologie di manifattura additiva, che differiscono tra loro in base allo stato della materia prima e la modalità con cui essa viene fusa e aggregata. In particolare, la tecnologia Selective Laser Melting (SLM) ed Electron Beam Melting (EBM), basate sul sistema a letto di polvere, offrono diversi vantaggi per la produzione di componenti altamente prestazionali destinati all'industria aerospaziale. Un chiaro esempio sono le palette di turbine a gas in superlega a base di nichel, come la IN939. Questa lega è una superlega a base nichel ad alto contenuto di cromo, particolarmente resistente a sforzi meccanici e all'ossidazione a temperature elevate (circa 850°C) per elevati cicli di lavoro. Questo materiale presenta caratteristiche di interesse industriale e la sua produzione tramite AM può essere interessante. Sebbene queste leghe offrono ottime proprietà allo stato as-built, per raggiungere livelli di resistenza e duttilità adeguati occorre eseguire dei trattamenti termici.

L'attività di sperimentazione sulla lega IN939 si è concentrata su diverse tipologie di analisi. Una prima analisi riguarda l'ottimizzazione dei parametri di processo su provini nello stato as-built mantenendo costante potenza del laser, hatching distance e strato della polvere, modificando la velocità di scansione. In particolare, è stato approfondito come questa influisca sul tasso di porosità residua e sulla crack density. Successivamente è stata condotta un'analisi microstrutturale dei provini nello stato as-built e soggetti a trattamento termico di solubilizzazione per diversi tempi di esposizione (1h, 2h e 4h). A tal proposito, ha suscitato interesse l'evoluzione morfologica dei grani e la concentrazione dei precipitati durante il trattamento termico. La dimensione dei grani è stata derivata con il metodo delle intercette. L'analisi dei precipitati è stata condotta tramite Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) con l'ausilio dell'Energy Dispersive Spectroscopy (EDS).

La tesi è articolata in quattro capitoli:

1. Il primo capitolo rappresenta lo stato dell'arte, focalizzando l'attenzione sulle tecnologie di Additive Manufacturing (AM) e sulle superleghe a base di nichel, in particolar modo la superlega di Inconel 939.
2. Il secondo capitolo descrive i materiali e metodi di riferimento in questo lavoro di sperimentazione.
3. Il terzo capitolo racchiude i principali risultati sperimentali ottenuti.
4. Infine, vengono discusse le conclusioni del lavoro di tesi e gli sviluppi futuri.

1 Additive manufacturing

L'American Society for Testing and Materials (ASTM) definisce l'Additive Manufacturing (AM) come "un processo di aggregazione di materiale al fine di creare manufatti da dati di modelli 3D, generalmente strato su strato, differenziandosi così da metodologie di produzione sottrattiva"[\[1\]](#). In figura 1 è riportato un esempio di processo AM.



Figura 1: *Additive manufacturing: paletta per turbina a gas*[\[2\]](#)

L'uso commerciale di questa tecnica risale al 1986 con lo sviluppo della stereolitografia (SL) di sistemi 3D, limitandosi alla produzione di prototipi rudimentali fino a quel momento. Si tratta quindi di un cambio di tendenza rispetto alla produzione convenzionale, che comporta come parametro chiave la tecnica della sottrazione di materiale dal pieno, caratteristica principale di processi come fresatura e tornitura. Uno degli elementi che contraddistingue le tecnologie di

stampa 3D è rappresentato dalla possibilità di realizzare il componente in un unico processo di stampa, che tradizionalmente sarebbe realizzato in diversi componenti singoli, successivamente da assemblare. Il processo di produzione che sta alla base dell'additive manufacturing ha origine dal modello CAD 3D dell'oggetto che si vuole realizzare, quest'ultimo processato da un software di gestione della macchina che suddivide in layers (strati) il modello stesso. Una volta scelto il tipo di processo produttivo additive (laser, fascio di elettroni, etc.), si procede con lo sviluppo del componente all'interno della macchina predefinita. Tuttavia, potrebbero risultare necessarie lavorazioni secondarie al fine di ridurre la rugosità superficiale[3]. La produzione additiva può portare anche ad innovazioni nella progettazione (fase preliminare della produzione ed assemblaggio di qualsiasi prodotto).

L'additive manufacturing ha toccato temi sensibili come il rispetto per l'ambiente: a differenza dei processi di produzione tradizionali, che tendono ad imporre vari vincoli sulla progettazione del prodotto, la flessibilità intrinseca della tecnologia AM consente ai produttori di ottimizzare i programmi di produzione e riciclo del materiale, eliminando quindi potenziali sprechi. Inoltre, i progetti così ottimizzati, sono in grado di incrementare le proprietà e funzionalità di un prodotto, riducendo così sia la quantità di energia consumata sia il combustibile o le risorse naturali necessarie per il suo funzionamento[4].

A partire dalla presentazione di questa nuova tecnica di produzione, sono stati fatti rapidi progressi nel campo dello sviluppo e della commercializzazione, registrando una crescita esponenziale in diversi settori dell'industria, relativi a prodotti commerciali, alla tecnologia aerospaziale, e persino alla salute e medicina. Tutto questo ha portato ad un incremento delle aspettative verso l'additive manufacturing, in particolare si pensa che esso rivoluzionerà la tecnica di produzione, fornendo vantaggi alla società nella sua totalità, e diventando competitiva con le tecniche tradizionali di produzione in termini di costi, velocità, affidabilità

e precisione. Il suo maggior potenziale consiste nel produrre rapidamente componenti di forma complessa. Sebbene alcune tecniche di produzione tradizionale permettono di ridurre ulteriormente i tempi di realizzazione del componente, i vantaggi nell'utilizzo della tecnica AM sono evidenti nelle necessarie lavorazioni post-processo. I principali vantaggi della tecnologia AM includono:

- Produzione su richiesta, senza la necessità di stampi o matrici, offrendo una nuova opportunità per riconfigurare la filiera produttiva e prodotti singolari meno costosi agli operatori e utenti finali utilizzando risorse minime.
- Riduzione dei costi, in quanto le aziende sono in grado di elaborare digitalmente i file di progettazione in una sede centrale e quindi inviarli attraverso la rete a qualsiasi stazione operativa AM in tutto il mondo, creando così fabbriche digitali globali. Si eliminano in questo modo tempi e costi associati alla spedizione di componenti e stampi.
- Riduzione dell'utilizzo delle materie prime e consumo di energia, fattori che contribuiscono alla sostenibilità dell'ambiente. I processi AM basati su tecnologia laser, per la produzione di componenti metallici, utilizzano come risorsa energetica un mezzo non inquinante e la polvere metallica in eccesso viene direttamente riutilizzata, evitando quindi qualsiasi spreco in termini di materiale ed energia richiesta per la rifusione nella produzione tradizionale[5].

I settori di applicazione di questa tecnologia sono molteplici, tra cui il settore aerospaziale, militare, automobilistico, dentistico, medico, etc. Si prevede che la produzione di componenti usando AM supererà di gran lunga l'attuale scala di prototipazione, che a sua volta ha un impatto significativo su molti settori e prodotti. Attualmente, il rapporto tra prototipi e parti in produzione è in genere 1:1000, vale a dire che per ogni 1000 prodotti finali fabbricati, è sufficiente

produrre un solo prototipo (tuttavia questo rapporto è influenzato dal tipo di prodotto e il settore di collocamento). AM produce forme abbastanza vicine al prodotto finale per limitare il post-processo[5].

Inoltre, l'additive manufacturing è sempre più orientata verso una produzione in serie, sebbene attualmente la sua applicazione principale consiste nella fabbricazione di un ristretto numero di componenti per motori aeronautici o terrestri, caratterizzati da geometrie complesse e da materiali difficili da lavorare.

AM ha trovato il suo posto anche nella produzione di dispositivi medici, compresi speciali strumenti chirurgici e impianti protesici, i quali devono essere estremamente adattabili ad un paziente specifico. Inoltre, è necessario che il peso di questi impianti sia il più leggero possibile, pur garantendo le caratteristiche strutturali e meccaniche adeguate. Questo è il motivo per cui normalmente si desiderano parti metalliche porose con configurazioni particolari. La tecnologia AM ha dimostrato di essere una soluzione favorevole, ampliando sempre più il suo bacino di utenza.

Tuttavia, l'additive manufacturing non può sostituire completamente la produzione convenzionale, in particolar modo la produzione di massa, principalmente per i seguenti motivi:

- Limitazioni sulle dimensioni: oggetti di grandi dimensioni necessitano di lunghi periodi di tempo per completare il processo di creazione, oltre ad un ingombro insostenibile per una singola macchina.
- Presenza di imperfezioni superficiali: la stratificazione di particelle di polvere metallica di forma sferica, producono una superficie irregolare. Questo aspetto richiede delle successive lavorazioni della superficie mediante machining o polishing.

- Costo dei macchinari: nella produzione additiva, il costo dei macchinari e della manutenzione può essere molto elevato per la produzione di componenti con geometrie semplici.

Negli ultimi anni ricercatori universitari e laboratori di ricerca governativi stanno lavorando nel perfezionamento del processo di produzione additiva per far fronte a tali problemi[4].

1.1 AM per materiali metallici e componenti

L'additive manufacturing, nel caso di materiali metallici, prevede una prima classificazione in base allo stato della materia prima (figura 2).

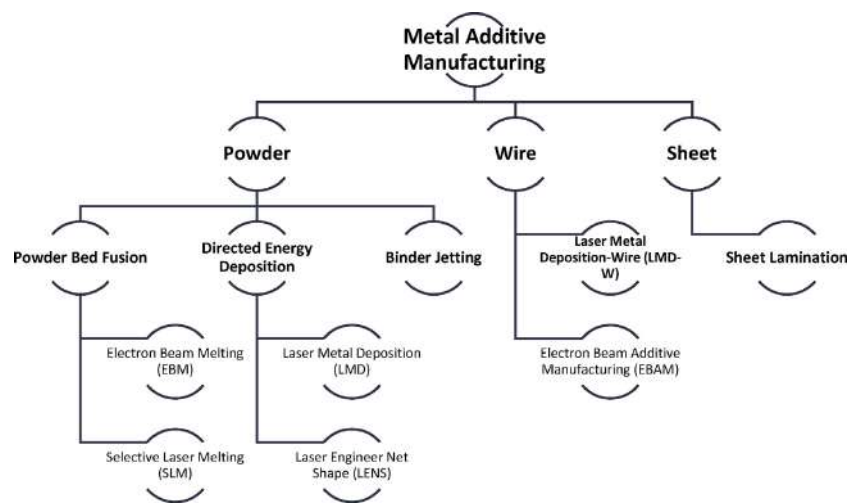


Figura 2: *Classificazione additive manufacturing per metalli*[6]

Questa può presentarsi sotto forma di polvere metallica (powder), di filamento metallico (wire), oppure stratificata in lamiera (sheet), differenziando così i rispettivi comportamenti costruttivi e le modalità di legame del materiale. Tuttavia, il metodo di esecuzione più diffuso è il Powder-Based Systems (PBS), con sotto

categorie quali: Power Bed Fusion (PBF), Direct Energy Deposition (DED), e Blinder Jetting (BJ).

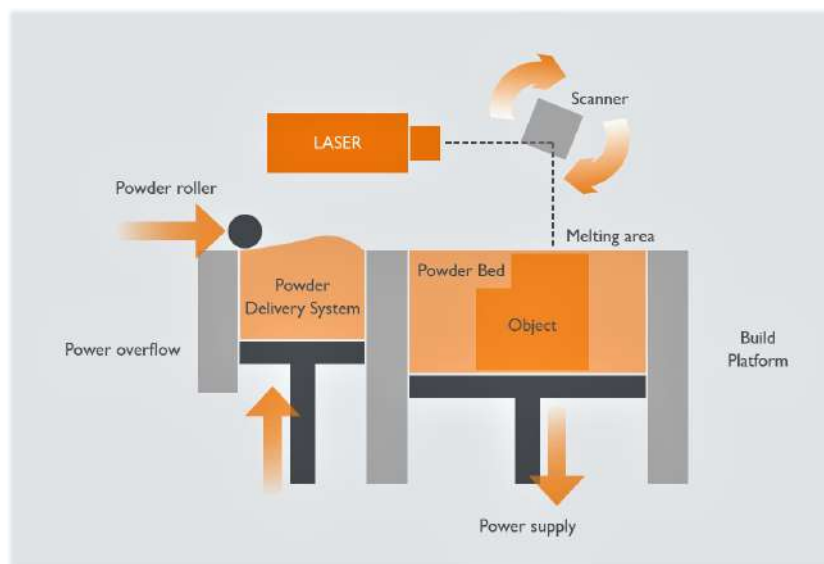
Per quanto riguarda il metodo PBF, la polvere granulare viene stratificata, fondendo localmente il materiale utilizzando fonti ad alta energia (come laser o fascio di elettroni) con un preciso disegno CAD per ottenere parti completamente dense. Il metodo DED sfrutta la tecnologia laser, ma a differenza del primo utilizza un ugello a fascio coassiale in grado di fornire simultaneamente sia il materiale d'apporto (sotto forma di polvere granulare) e sia la fonte ad alta energia. Il metodo BJ coagula le particelle di polvere con agenti adesivi prima di effettuare la post-sinterizzazione e infiltrazione secondaria per il ripristino della densità dei componenti. La classe di tecniche basate su letto di polvere, in particolare il "Selective Laser Melting" (SLM) ed "Electron Beam Melting" (EBM), sono in genere predilette per la fabbricazione di parti metalliche di alta qualità, a base superlega. Effettuando uno rapido confronto, entrambe le tecniche sono in grado di produrre componenti metallici quasi netti: SLM è in grado di produrre generalmente componenti di alta precisione con una migliore finitura superficiale rispetto a EBM, a spese di tempi di costruzione più lunghi e sollecitazioni residue più elevate[6].

Tuttavia, esistono diverse classificazioni che descrivono l'additive manufacturing. La tabella in figura 3 riporta le tre categorie AM principali, che differiscono tra di loro in base allo stato della materia prima e la modalità con cui essa viene fusa e aggregata. I sistemi sono: powder bed fusion system, powder feed system, e direct energy deposition (wire based method)[1]. Di seguito verranno trattate le principali tecnologie basate su powder bed fusion system (SLM, EBM) e direct energy deposition (DED).

System	Equipment	Process	Energy Source
Powder bed	ARCAM	Electron beam melting	Electron beam
	EOS	Direct metal laser sintering	Yb-fiber laser
	Concept laser cusing	Selective laser melting	Fiber laser
	MTT	Selective laser melting	Fiber laser
	Phoenix System Group	Selective laser melting	Fiber laser
	Renishaw	Selective laser melting	Laser
	Realizer	Selective laser melting	Laser
	Matsuura	Selective laser melting	Fiber laser
Powder feed	Optomec (LENS)	Laser engineered net shaping	Fiber laser
	POM DMD	Direct metal deposition	Disk laser
	Accufusion laser consolidation	Laser cutting	Nd:YAG laser
	Irepa laser	Laser deposition	Laser cladding
	Trumpf	Laser deposition	—
	Huffman	Laser deposition	CO ₂ cladding
Wire feed	Sciaky	Electron beam deposition	Welding
	MER plasma transferred arc	Plasma-transferred arc selected free-form fabrication	Plasma transferred arc using two 350A DC power supplies

Figura 3: *Tecnologie produttive additive manufacturing*[4]

Le tecniche Selective Laser Melting (SLM) e la Direct Metal Laser Sintering (DMLS) si basano sul sistema a letto di polvere. Un'alternativa al raggio laser consiste nell'utilizzo del fascio di elettroni, che ha condotto alla tecnica Electron Beam Melting (EBM). Lo schema di funzionamento del PBF è riportato in figura 4.

Figura 4: *Powder bed fusion system*[7]

Esso è costituito da un sistema di scansione laser, un sistema di erogazione della polvere tramite pistone, un rullo per stendere la polvere e una base di sviluppo movimentata da un pistone. Inizialmente, il pistone di erogazione si alza di una certa quantità per permettere al rullo di trascinare una data quantità di polvere e stenderla sulla base di sviluppo. Inoltre, il rullo effettua una leggera compressione della polvere stratificata. Una volta che il fascio laser crea il primo strato di materiale, fondendo localmente la polvere seguendo un preciso disegno CAD 2D grazie all'ausilio di uno scanner, la base di sviluppo trasla verso il basso (di un'altezza pari allo spessore del layer precedentemente impostato). Al completamento di uno strato, il processo appena descritto viene ripetuto fino al termine del processo produttivo. Infine, è possibile rimuovere il componente ultimato dalla polvere in eccesso, con la possibilità di riutilizzare la polvere non fusa dopo opportuna setacciatura. Uno degli aspetti vantaggiosi del sistema di fusione a letto di polvere è l'assenza di strutture di sostegno. Spesso vengono aggiunti supporti per facilitare una rapida dissipazione termica e contemporaneamente esercitare un miglior controllo sulla geometria del componente prodotto[4].

1.1.1 EBM

L'innovativo metodo di produzione additiva Electron Beam Melting (EBM) sfrutta il sistema a letto polvere precedentemente esposto, valido per entrambe le sorgenti (laser o fascio di elettroni), con le sostanziali differenze che il processo viene eseguito sottovuoto e la polvere subisce una semisinterizzazione. L'ambiente ad alto vuoto (fino a 10^{-5} bar) previene la contaminazione di ossigeno e idrogeno nell'ambiente atmosferico, causa principale dell'ossidazione. La semisinterizzazione della polvere risulta necessaria a causa dell'elevata potenza del fascio di elettroni, in quanto la polvere libera formerebbe una nuvola carica elettricamente, ostacolando il processo di stampa e danneggiando la macchina. D'altro canto,

energie più alte permettono l'utilizzo di polveri con granulometria superiore rispetto a SLM e quindi maggior spessore dello strato; questo comporta tempi di elaborazione degli strati più rapidi, ma con minor dettagli e maggior rugosità superficiale del componente prodotto. Inoltre, il preriscaldamento dello strato di polvere contribuisce ad ulteriore riduzione degli stress interni nei componenti fabbricati, rappresentando un incremento delle proprietà meccaniche. La temperatura di preriscaldamento varia in base al materiale trattato: ad esempio per le leghe di Ti si attesta sui $600 \div 700^{\circ}\text{C}$, mentre per le superleghe come Inconel 718 si raggiungono i 1000°C [4, 8, 9].

1.1.2 SLM

La tecnologia Selective Laser Melting (SLM) costituisce un tipico processo produttivo AM che si basa sul sistema a letto di polvere. I nomi con cui viene definita variano in base ai produttori, ad esempio DMLS, chiamata così dall'azienda produttrice EOS, oppure LaserCusing dall'azienda Concept laser[8, 10]. Il sistema è caratterizzato da un laser ad alta potenza, un sistema di stratificazione della polvere automatica, un sistema di controllo informatico, un sistema di alimentazione della polvere, un sistema di preriscaldamento del letto di polvere, e un sistema di protezione a gas inerte[11]. Il laser genera un fascio di fotoni ad alta densità di energia, che se focalizzati in un'area molto piccola, sono in grado di fondere il metallo[12]. A tal proposito, vengono utilizzati una vasta gamma di laser, tra cui: laser a disco, laser a fibra Yb, ND:YAG, laser a diodi diretti, etc[11, 12]. Il sistema di protezione dall'ambiente esterno utilizza di norma gas inerte come argon o azoto, anche se alcune macchine lavorano in vuoto leggero per prevenire il fenomeno dell'ossidazione.

1.1.3 DED

Il sistema Direct Energy Deposition (DED) è il nome più comune a cui viene associata tale tipologia di tecnica. Tuttavia, esistono altri nomi per riconoscere questa tecnologia[4]:

- Laser Engineered Net Shaping (LENS)
- Direct Metal Deposition (DMD)

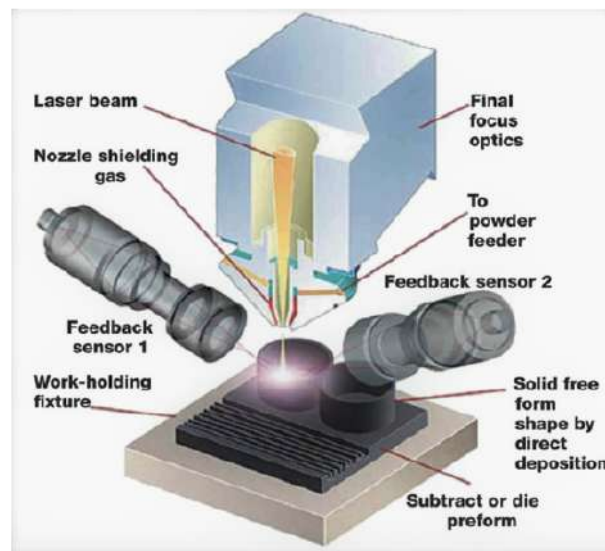


Figura 5: *Direct Energy Deposition (DED)*[4]

La differenza sostanziale tra le due tecniche risiede nei dettagli specifici del controllo e dell'implementazione della macchina. Le polveri metalliche utilizzate in questa tecnica sono erogate e distribuite utilizzando come mezzo un gas inerte che svolge una duplice funzione: proteggere il metallo fuso dall'ossidazione e far aderire i vari layer per ridurre le cavità.

Nella DED le particelle di polvere vengono convogliate attraverso un ugello alla superficie di sviluppo, dove una laser interviene per fondere il monostrato della polvere nella forma desiderata. Il processo viene ripetuto per tutti i layer,

finché il componente tridimensionale non viene ultimato. Inoltre, sono presenti due varianti di questo sistema, in base al movimento relativo tra componente e utensile: il componente rimane fermo mentre il gruppo laser-alimentazione si muove su di esso o viceversa.

I principali vantaggi di questo sistema ad alimentazione a polvere permette di costruire componenti di scala maggiore rispetto a quello a letto di polvere. Inoltre è possibile rinnovare componenti usurati o che presentano danneggiamenti. Questo sistema permette di elaborare una vasta gamma di leghe metalliche, tra le quali titanio, superleghe a base di nichel, acciai INOX e acciai per utensili[4].

1.2 AM nell'industria aerospaziale



Figura 6: *NASA Space Shuttle Orbiter*[13]

Come esposto precedentemente, i campi di applicazione dell'additive manufacturing sono molteplici. Tra questi, il settore aerospaziale è uno dei campi più stringenti in termini di vincoli e requisiti che devono soddisfare i materiali da impiegare. Questo innovativo metodo di produzione permette di processare materiali con forme complesse in un unico step produttivo, rivoluzionando così il settore dell'industria aerospaziale. La libertà di progettazione dei componenti (esente da vincoli imposti dalla tecnica sottrattiva) ha permesso agli ingegneri di

realizzare prodotti innovativi dalle geometrie complesse in un unico processo di produzione[12, 14].

Di seguito sono riportate alcune delle applicazioni dell'additive manufacturing in questo settore:

- La **Lockheed Martin**, in collaborazione con **Sciaky**, ha realizzato serbatoi per propellente in titanio, utilizzando come tecnologia produttiva EBAM (Electron Beam Additive Manufacturing). Convenzionalmente, un foglio di titanio disponibile in commercio sarebbe modellato tramite un processo di pressatura, che richiederebbe una grande pressa idraulica, un punzone e una matrice formante dai costi elevati[12].
- La **NASA** ha sviluppato un'ugello in rame per un motore a reazione, operante a temperature e pressioni estreme. Per tale scopo, è stata utilizzata una macchina Selective Laser Melting (SLM) per fondere gli 8.255 strati di polvere di rame. L'obiettivo è quello di creare componenti per motori a razzo riducendo notevolmente il tempo di produzione e dimezzarne i costi. Inoltre, si sta valutando l'utilizzo dell'additive manufacturing per la fabbricazione di componenti per la missione su Marte[15].
- **EOS** e **Airbus Group Innovation** hanno condotto uno studio sul ciclo di vita di una staffa a cerniera in titanio per l'aeromobile A320, prodotta tramite Direct Metal Laser Sintering (DMLS), confrontandola con una versione in acciaio, prodotta tramite casting: i risultati hanno evidenziato una riduzione di peso di 10 *Kg* per singolo aereo e una riduzione del 40% di CO_2 durante l'intero ciclo di vita della cerniera in titanio. In secondo luogo, il consumo totale di energia del processo di produzione DMLS registrato è lievemente più basso rispetto al processo concorrente; tuttavia, la possibilità di riutilizzare la polvere di titanio ha consentito una riduzione del consumo di materiale del 25%[16].

- **ARCAM** è proprietaria della tecnologia Electron Beam Melting (EBM), attualmente impiegata nell'industria aerospaziale in molteplici segmenti, dagli aerei commerciali a quelli militari, applicazioni spaziali, missili e vari sottosistemi. Un esempio sono le palette di turbina di bassa pressione in materiale intermetallico $\gamma - TiAl$ (figura 7) prodotte da Avio, il quale presentano i seguenti vantaggi: riduzione di peso (circa il 20% in meno dell'intera sezione di turbina), il che comporta minor consumo di combustibile e minori emissioni inquinanti (CO_2 e NOX); bassa densità, buona resistenza specifica (paragonabile al quelle delle superleghe a base di nichel), e buona resistenza all'ossidazione e alla corrosione fino a $700^\circ C$ [10, 17, 18].



Figura 7: Schiera di palette alloggiate in disco di turbina [19]

1.3 Caratteristiche polveri per AM

Le polveri utilizzate per l'additive manufacturing devono possedere specifici requisiti. Grazie allo sviluppo di adeguati metodi di produzione e caratterizzazione delle polveri, come ad esempio metodi di compattazione delle polveri e

schemi di elaborazione termomeccanica, è possibile manipolare in maggior libertà la microstruttura e di conseguenza le proprietà meccaniche del componente finale.

Il processo di produzione delle polveri metalliche ha inizio con il raggiungimento della composizione chimica desiderata. Questo è possibile combinando opportunamente gli elementi che formeranno successivamente la lega, sfruttando il processo Vacuum Induction Melting (VIM). Questo processo consiste nel fondere tutti gli elementi desiderati in un crogiolo ceramico alto fondente, dove il campo magnetico generato da delle spire attorno ad esso provocano il mescolamento del materiale fuso, successivamente colato in una lingottiera (tutto all'interno di una camera sotto vuoto)[20]. Effettuando un rapido confronto con i processi di fusione in atmosfera non controllata, il VIM è in grado di ridurre drasticamente il contenuto di ossigeno e azoto, responsabili delle formazione di ossidi e nitruri all'interno della lega. Inoltre è possibile ottenere un miglioramento della resistenza a fatica e quella a rottura del componente, poiché durante il processo di fusione, elementi come piombo e bismuto, vengono ridotti dall'alta pressione del vapore. In definitiva, si ottiene un maggior controllo degli elementi in lega attraverso il VIM, a scapito però di maggiori costi di produzione[21].

Successivamente, per affinare la microstruttura vengono effettuate delle rifusioni, ovvero Vacuum Arc Remelting (VAR) oppure Electroslag Remelting (ESR). Il primo metodo viene condotto sotto vuoto, dove un arco elettrico fa salire la temperatura provocando la fusione del lingotto. Il metallo fuso conseguentemente cade e solidifica all'interno di una lingottiera. Il secondo metodo si avvale di una scoria (slag - principalmente CaF_2) come mezzo per fondere la lega, il quale forma un circuito elettrico con il lingotto da fondere. Una volta fornita corrente alternata, l'elevata resistenza della scoria fa salire la temperatura oltre la T_{fus} del lingotto provocandone la fusione.

Dopo la fusione del lingotto di lega, subentra un processo di atomizzazione, in cui il lingotto viene ridotto in polvere. All'interno dell'atomizzatore, viene

dispersa una vena liquida della lega con un forte getto di gas inerte, che riduce il liquido in goccioline più o meno sferiche, le quali solidificano e cado all'interno di una contenitore di raccolta. Le sfere prodotte rappresentano la superlega finita, e l'insieme delle sfere prende il nome di polvere alligata[22, 23]. In figura 8 è visibile un lotto di polvere metallica con un dettaglio delle particelle di polvere.

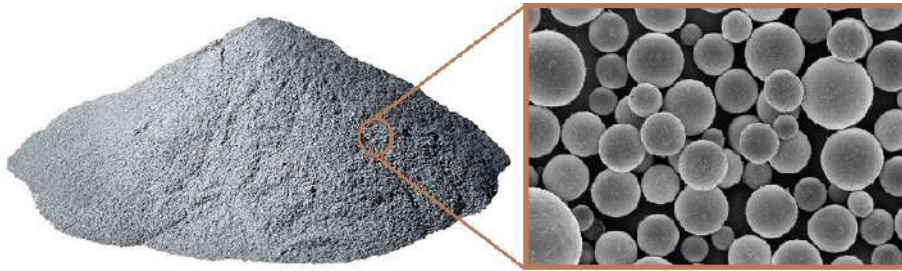


Figura 8: *Lotto di Polvere metallica a sinistra*[24]; *dettaglio particelle di polvere a destra*[25]

La polvere metallica è la materia prima nella produzione additiva per sistemi Powder Bed Fusion (PBF) System e Direct Energy Deposition (DED). Pertanto, le caratteristiche della polvere sono un parametro chiave da considerare all'interno del processo di produzione, in quanto esse influenzano notevolmente le caratteristiche del prodotto finale. Anche il sistema di alimentazione della macchina, il tipo di lega, la gestione del flusso di gas all'interno della macchina, il sistema ottico e laser giocano un ruolo importante.

Di seguito vengono proposte le principali caratteristiche della polvere per garantire la corretta deposizione del materiale e densificazione delle parti durante il processo SLM:

- **Composizione chimica**

La composizione chimica della polvere è chiaramente il parametro più importante. Gli intervalli degli elementi consentiti in lega, comprese tracce di gas (influiscono direttamente sulle proprietà critiche), fanno parte delle specifiche dei materiali.

- **Particle Size Distribution (PSD)**

Il sistema a letto di polvere richiede (di norma) una granulometria compresa tra $15-63\ \mu m$, che dipende dal tipo di lega, parametri di processo e spessore del layer da stratificare. La qualità del PSD influisce in modo sostanziale sul processo AM e sulla qualità del prodotto finale, in quanto un PSD ben bilanciato garantisce una miglior "packing density". Per misurare la distribuzione e le dimensioni della polvere sono stati sviluppati tre metodi, che differiscono tra di loro in termini di precisione: analisi di setacciatura, diffrazione laser e analisi dinamica dell'immagine.

- **Morfologia**

La polvere deve essere caratterizzata da particelle tendenzialmente sferiche e con un ridotto numero di particelle irregolari, in quanto esse devono facilmente scorrere durante l'operazione di rastrellamento nel sistema a letto di polvere. Inoltre, la morfologia della polvere influisce sulla packing density e sulla capacità di assorbimento dell'energia del laser. Nel dettaglio, una superficie sferica consente di esporre una maggiore area per l'assorbimento dell'energia, generando un meltpool più consistente. Le particelle non sferiche comportano uno scarso comportamento di diffusione, generando dei componenti di bassa qualità. L'analisi della morfologia delle polveri consiste in valutazioni prettamente visive attraverso scansioni di tomografia computerizzata a raggi X (CT) e microscopio elettronico a scansione (SEM).

- **Fluidità**

Misurata per mezzo di tecniche quali flusso di Hall (ASTM B213-13) e flusso di Carney (ASTM B964). Tuttavia, questa caratteristica non è stata ancora correlata alla qualità finale dei prodotti in AM, direttamente influenzata dalla stratificabilità. Questa ulteriore caratteristica non dipende solo dalle

caratteristiche della polvere sopracitate, ma anche geometria del rivestimento (rullo o lama adibita a stratificare il layer), rigidità del rivestimento, attrito dello strato sottostante, etc. [26, 27]

1.4 Stato dell'arte delle superleghe

La denominazione "superlega", comunemente accettata, viene attribuita ad una lega a base di elementi del gruppo VIII della tavola periodica (nichel, ferro o cobalto) ad alta percentuale di nichel, a cui viene aggiunta una molteplicità di elementi alliganti¹.

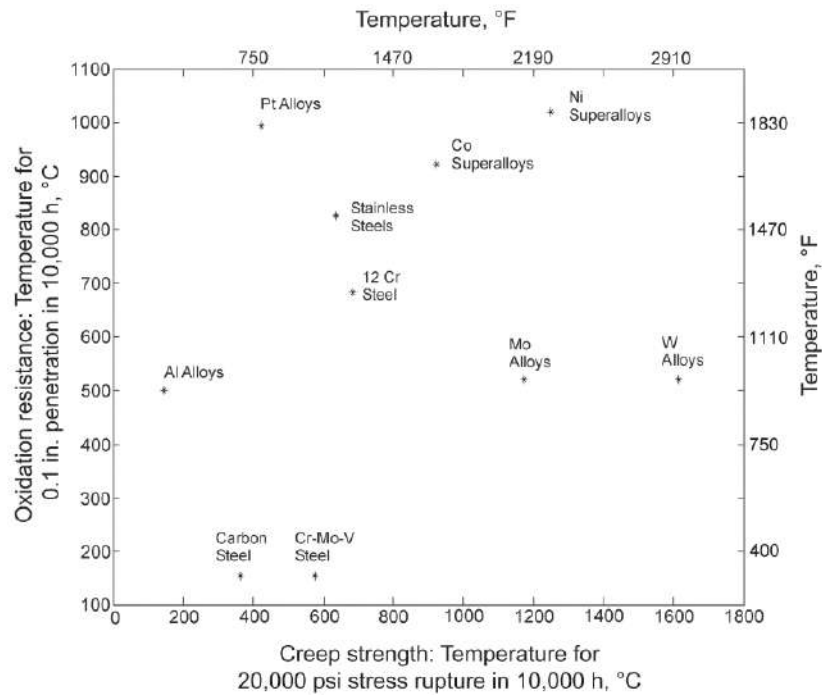
Le superleghe sono ampiamente utilizzate in molteplici settori dell'industria. Ad esempio, in campo aerospaziale, le superleghe a base di nichel vengono utilizzate per le palette e dischi di turbina di alta pressione nei motori a reazione, componenti di missili, etc. Grazie alle loro proprietà, sono utilizzate anche all'interno di reattori nucleari, forni industriali, scambiatori di calore, dispositivi biomedicali, apparecchiature petrolchimiche e turbocompressori per autoveicoli terrestri[28]. Queste particolari applicazioni prevedono l'utilizzo di materiali altamente prestazionali, in grado di resistere a cicli di lavoro contraddistinti da elevate temperature e sollecitazioni per lunghi periodi di tempo. Infatti, alcune superleghe, possono essere utilizzate sotto carico fino a $0.8 T_f$ (intervallo di temperatura di fusione), pur mantenendo un'elevata resistenza, buona fatica e resistenza al creep, buona resistenza alla corrosione/ossidazione e buona resistenza agli shock termici[29]. Dalla figura 9 si può notare come le superleghe a base di nichel, rispetto ad altri metalli, siano in grado di mantenere quasi inalterata la resistenza specifica fino a temperature prossime a quella di fusione.

¹Qualsiasi elemento chimico, generalmente un metallo, disciolto in un metallo base per formare una lega. È detto anche elemento di lega o elemento di aggiunta



Figura 9: *Resistenza specifica in funzione della temperatura per diversi metalli*[30]

Nonostante esistano in commercio altri gruppi di materiali, come ceramiche e leghe metalliche refrattarie, in grado di resistere a più alte temperature, le superleghe mantengono il primato in termini di combinazione di proprietà meccaniche e resistenza ad un ambiente ostile circostante. Precisamente, la bassa tenacità alla frattura della ceramica la rende inadatta alla maggior parte delle applicazioni strutturali, e le leghe metalliche refrattarie sono sensibili all'ossidazione. Il grafico in figura 10 rappresenta l'area di applicazione di alcuni materiali, parametrizzando resistenza all'ossidazione e resistenza al creep in funzione della temperatura. Si può facilmente constatare che la combinazione tra resistenza all'ambiente circostante e proprietà meccaniche alle alte temperature distingue le superleghe dalle altre leghe. Tuttavia, ottimizzare simultaneamente tutte le proprietà di una superlega è spesso irrealizzabile, quindi si preferisce sviluppare alcune proprietà meccaniche a scapito di altre peculiarità, oppure trovare un corretto compromesso tra costi di produzione e proprietà manifatturiere, come la saldabilità, forgiabilità o colabilità [31].

Figura 10: *Aerea di interesse materiali*[31]

Le superleghe a base di nichel presentano un reticolo cubico a facce centrate (FCC) fino alla temperatura di fusione. Questo tipo di struttura presenta il vantaggio di possedere un discreto numero di piani di scorrimento, rendendo il materiale molto duttile. Sebbene l'elemento maggioritario che conferisce il nome alla lega è il nichel, vi è un'alta percentuale di *Cr* (fino al 25%), in grado di rafforzare la lega per soluzione solida e migliorare la resistenza all'ossidazione. Altri elementi in lega, quali *Ti*, *Nb*, *Ta* sono in grado di combinarsi con il nichel, formando precipitati rinforzanti. Inoltre, un altro meccanismo di rafforzamento che contraddistingue queste leghe è la formazione di carburi a bordo grano: alcuni elementi in lega precipitano sia in corrispondenza dei bordi di grano che all'interno, migliorando la resistenza al creep e rallentando il moto delle dislocazioni[18].

Di seguito verrà fornita una panoramica delle superleghe affiancata all'evoluzione del propulsore aeronautico. La continua ricerca e sviluppo di materiali altamente prestazionali come le superleghe, è stata incentivata dalla necessità di superare i limiti tecnologici dei componenti nei motori a reazione, in termini di sollecitazioni e temperature operative via via crescenti.

I primi albori di motore a reazione (o motore a turbina a gas), risalgono a fine '800. Purtroppo, i primi esemplari non sviluppavano la potenza necessaria per auto-sostentarsi, rendendoli quindi inutilizzabili ai fini pratici. Nel 1903 fu presentato a Parigi il primo motore a reazione auto-alimentato, costituito da un compressore alternativo a tre cilindri e una turbina ad impulsi, con una modesta efficienza termica pari al 3%^[28]. Successivamente, Aegidus Elling², produsse un modello basato su un compressore centrifugo accoppiato ad una turbina radiale con temperatura di ingresso di circa 400 °C, in grado di erogare 11 HP^[32]. Le basse temperature hanno permesso all'ingegnere di utilizzare acciai inox austenitici, reperibili a partire dal 1910, che rappresentavano il miglior compromesso tra proprietà meccaniche e resistenza alle alte temperature. In quegli anni, vennero sviluppate anche le superleghe a base di cobalto, in particolare la Co-Cr e Co-Cr-W, suscitando interesse per applicazioni in ambienti aggressivi come: posate, macchine utensili e superfici resistenti all'usura^[31].

Alla fine della prima guerra mondiale, i britannici brevettarono la prima superlega a base di nichel, ovvero la Nichrome (Ni-20Cr), base di partenza delle future Nimonics ed Inconels. In Gran Bretagna, nel 1929, Bedford, Pilling e Merica svilupparono la Nimonic 80, aggiungendo piccole quantità di elementi alliganti (titanio e alluminio) per aumentare la resistenza della Nichrome. A tal proposito, solo dopo l'invenzione del microscopio elettronico si scoprì che il po-

²Aegidus Elling, 1861–1949, ingegnere e progettista norvegese, inventore e pioniere della turbina a gas.

tenziamento era dovuto alla precipitazione della fase γ' ³. Lo sviluppo della serie Nimonic proseguì con la Nimonic 80a, indurita tramite aggiunta di alluminio; la Nimonic 90 e la Nimonic 100 furono sviluppate per aumentare le temperature di esercizio, aggiungendo rispettivamente cobalto e molibdeno. La prima superlega a base di nichel sviluppata dagli USA fu la Inconel X, che differiva dalla Inconel (15% Cr-7% Fe 78% Ni) per la presenza aggiuntiva di alluminio, titanio, niobio e carbonio[23].

Fino al 1935, le superleghe erano esclusivamente oggetto di studio. Infatti, in quell'anno, Elling migliorò il design del turbogetto, portando la potenza a 75 HP e la temperatura massima di ingresso turbina a 550 °C, impiegando altresì degli acciai inossidabili austenitici. Tuttavia, il primo aereo sperimentale collaudato che montava un motore a reazione fu l'Heinkel HE-178, progettato dall'ingegnere tedesco Hans von Ohain nel 1935 e sviluppato dalla società Ernest Heinkel in Germania nel 1939. Il turbogetto installato era un Heinkel HES-3, in grado di fornire una spinta di 500 *Kgf* con una temperatura in entrata turbina di 780 °C, permessa grazie all'utilizzo della superlega Rex-78 (la prima ad essere montata in un turbogetto)[28]. Nelle figure 11 è riportato l'aereo sperimentale HE-178 e il propulsore turbogetto HES-3.

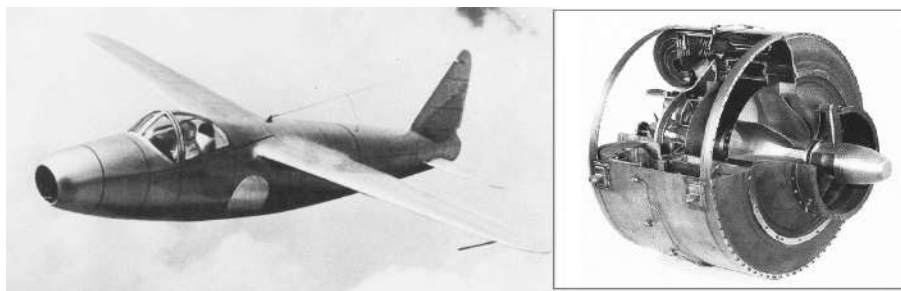


Figura 11: *SX: velivolo Heinkel He-178*[33]; *DX: motore a reazione Heinkel HeS-3*[34]

³Fase che costituisce il precipitato utilizzato per rafforzare la lega. E' una fase intermetallica basata su $Ni_3(Ti, Al)$, avente struttura ordinata FCC

Qualche anno più tardi, anche gli americani svilupparono il loro primo aereo a reazione: il Bell P-59 Airacomet (figura 12). La superlega scelta per i due propulsori J31 della GE era la Haynes Stellite 21, una lega di fusione a base di cobalto sviluppata da Elwood Haynes.



Figura 12: *Bell P-59 Airacomet*[35]

Alla fine degli anni '40, venne introdotto il molibdeno nella lega M-252, producendo una quantità significativa di rafforzamento per soluzione solida, diffondendo l'uso dei metalli refrattari nelle superleghe a base di nichel e nichel-ferro. Importante fu, intorno al 1950, l'introduzione da parte di H. L. Eiselstein della lega 718, una superlega rafforzata dal precipitato $\gamma'' - Ni_3Nb$ [31].

La diffusione della tecnologia Vacuum Induction Melting (VIM) e Vacuum arc remelting (VAR) per la produzione di superleghe, a partire dagli anni '50, permise di ottimizzare la composizione chimica delle stesse. In particolare, con il VIM era possibile ottenere una completa degasificazione e rimozione di impurità volatili, nonché maggior modulazione della composizione chimica del fuso. Inoltre, ha permesso anche l'eliminazione del manganese e del silicio come disossidanti, portando un beneficio alle proprietà della lega alle alte temperature e maggior duttilità. Ma l'effetto più significativo del VIM era consentire l'aggiunta di quantità maggiori, all'interno della composizione chimica, di alluminio e titanio, portando allo sviluppo di superleghe a base di nichel indurite per precipitazione γ' . La tecnica Vacuum Induction Melting (VAR), sebbene offriva meno

opportunità per il controllo della composizione chimica (la lega rimaneva liquida per meno tempo rispetto al VIM), grazie alla solidificazione direzionale si riusciva ad ottenere proprietà superiori e lingotti di maggiori dimensioni. Combinando queste due tecniche (VIM + VAR), attualmente impiegate nelle industrie metallurgiche insieme a Electroslag Remelting (ESR), è possibile sfruttare i vantaggi di ogni singola tecnica[36].

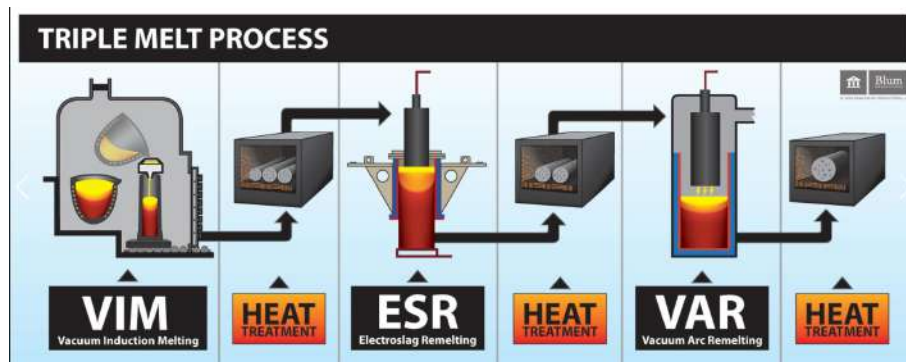


Figura 13: *Processi di fusione*[20]

Se da un lato i processi di colata sottovuoto avevano portato le superleghe ad un livello superiore, furono riscontrati dei problemi durante la messa in servizio dei componenti prodotti: la precipitazione di fasi dannose comportava una perdita delle proprietà della superlega, evidenziando dei limiti sulla composizione chimica che conferiva stabilità di fase. La causa fu attribuita all'eccessiva presenza di Cr, il che portò ad una riduzione dei livelli dal 20 al 10% in peso. D'altro canto, la presenza di cromo era necessaria per la protezione della lega dall'ossidazione alle alte temperature. Il danno alle palette di turbina prive di protezione, causato dall'ossidazione calda, consiste nel deterioramento delle proprietà meccaniche, riducendo la vita di servizio ⁴. Risultò quindi necessario proteggere i componenti

⁴Gli effetti disastrosi della riduzione di Cr nelle palette di turbina nei motori di elicottero si manifestarono durante la guerra in Vietnam, a causa dell'ingestione di spray marino in fase di decollo e atterraggio[37].

critici del motore da questo fenomeno. Fu così, che a partire dal 1960, venne sviluppato il rivestimento protettivo a diffusione, in cui grandi quantità di alluminio erano diffuse nella superficie del substrato della superlega. Da allora, le Thermal Barrier Coating (TBC) sono divenute fondamentali per la progettazione di motori aeronautici e unità stazionarie di turbine a gas convenienti e affidabili. Diverse ricerche hanno mostrato che gli alluminuri (e leghe affini) hanno rappresentato la miglior soluzione per formare i rivestimenti protettivi su superleghe a base nichel, principalmente per la loro elevata resistenza all'ossidazione e stabilità termica[37]. Grazie a questi rivestimenti, la temperatura di entrata nella turbina subì un notevole incremento in termini di temperatura (fino a 1200 °C). Nella figura 14 viene presentata l'evoluzione delle temperature di esercizio delle superleghe negli anni, indicando i nomi delle principali superleghe.

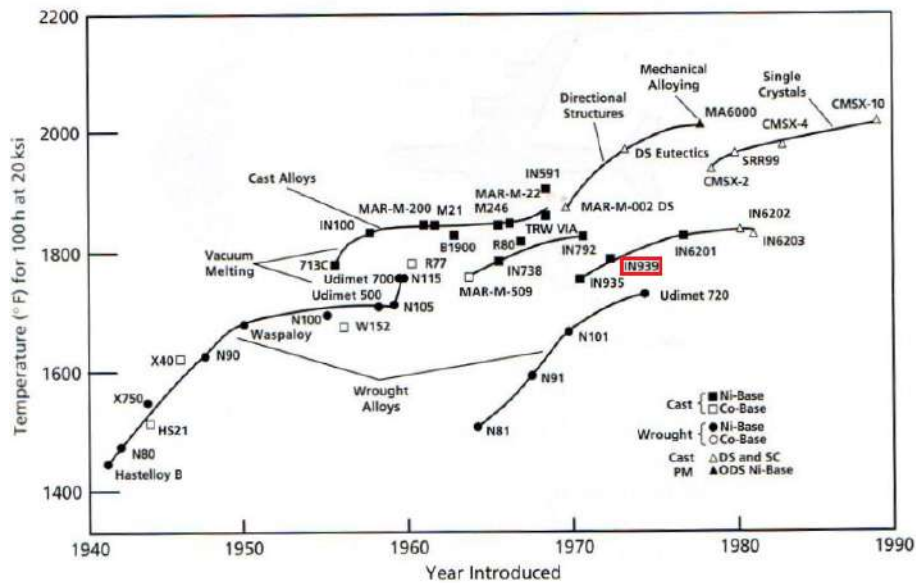


Figura 14: Temperature di esercizio delle superleghe negli anni[29]

Alla fine degli anni sessanta fu presentata la MCrAlY, un'altra classe di rivestimenti per palette di turbina, dove la lettera "M" sta per cobalto, nichel, ferro o nichel-cobalto. Successivamente, la scoperta della scarsa stabilità degli allumi-

nuri di ferro portò al suo allontanamento definitivo dalle scelte di rivestimento, lasciando spazio ai più stabili CoCrAlY, NiCrAlY e NiCoCrAlY.

Lo sviluppo dei rivestimenti protettivi e la loro capacità di proteggere i componenti critici del motore dall'ossidazione, concentrò l'attenzione su una nuova modalità di guasto delle stesse: la fatica termo-meccanica (TMF). Questo nuovo aspetto spinse la ricerca a sviluppare una nuova generazione di superleghe ottimizzate, in grado di resistere alle elevate sollecitazioni cicliche di natura meccanica a cui sono soggette le palette di turbina. Si diffusero così le tecniche di lavorazione basate sulla solidificazione direzionale e sulla metallurgia delle polveri. Quest'ultima ha aperto le porte all'attuale Additive Manufacturing.

Il 1979 decretò un'altro importante passo nello sviluppo delle superleghe, quando la PWA-1480 divenne la prima superlega commerciale a cristallo singolo (SX). Grazie alla sua capacità di resistere al fenomeno del creep per una durata più ampia a temperature più alte, sono proseguiti i progressi verso lo sviluppo di leghe contenenti renio e rutenio conformi alla tecnica produttiva SX[28].

L'introduzione e il progressivo sviluppo delle superleghe a base di nichel hanno permesso un incremento continuo delle prestazioni dei propulsori aeronautici.

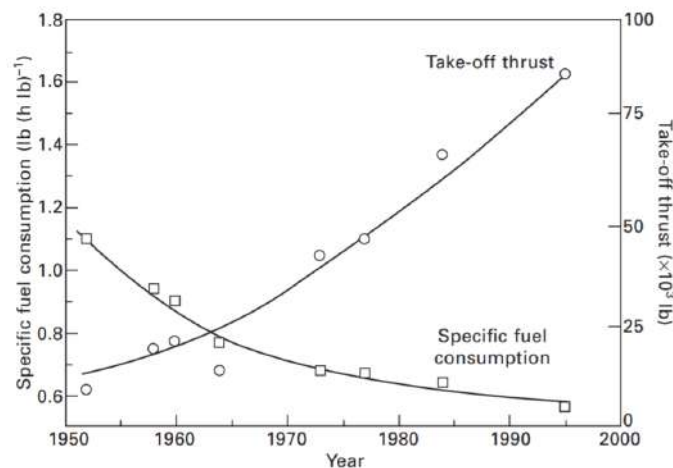


Figura 15: Prestazioni propulsori negli anni[38]

Osservando il grafico in figura 15 è possibile valutare l'evoluzione dei parametri più importanti che caratterizzano i motori a reazione per uso commerciale, a partire dalla loro messa in servizio negli anni '50. Infatti, si nota come la spinta massima al decollo sia nettamente aumentata a favore di un minor consumo specifico di carburante. Inoltre, i moderni motori a reazione sono sempre più affidabili, silenziosi e meno inquinanti[39].

L'impiego delle superleghe nel propulsore aeronautico è circoscritto alle zone più sollecitate, in termini di temperatura e stress meccanici. In particolare, le palette a base di nichel sono impiegate nei primi stadi della turbina di alta pressione. Per meglio comprendere l'architettura, il principio di funzionamento e l'evoluzione del flusso d'aria all'interno, si prenda come riferimento il turbogetto monoalbero in figura 16.

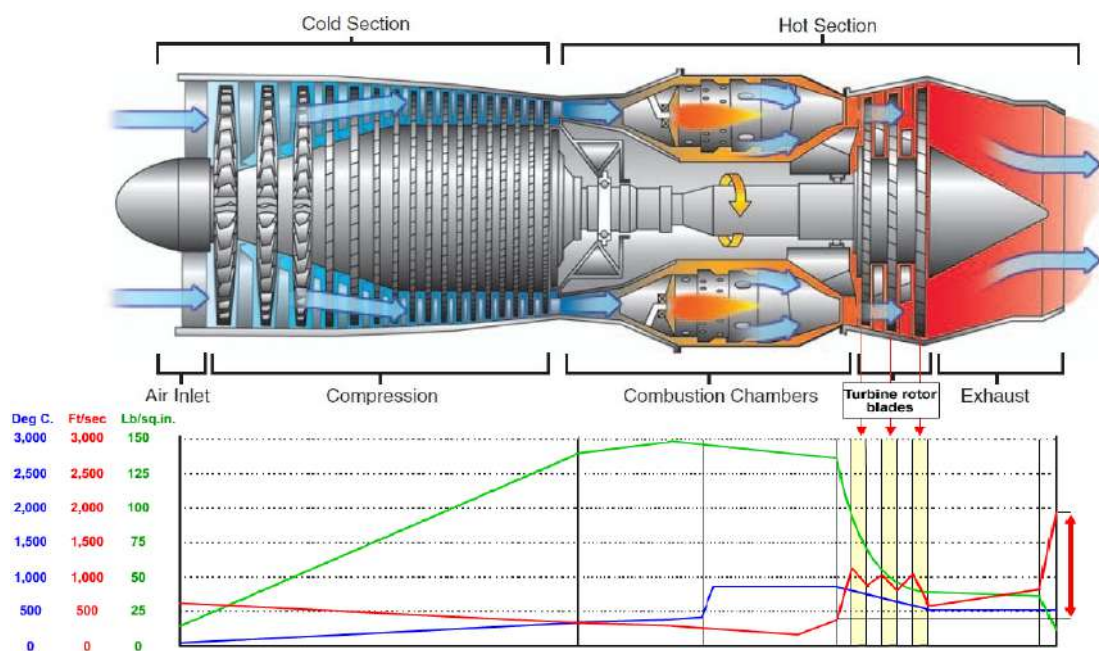


Figura 16: *Flusso all'interno di un turbogetto monoalbero*[38]

Esso è costituito principalmente da una prima sezione (partendo da sinistra) chiamata presa dinamica, un compressore assiale, una camera di combustione

anulare, una turbina assiale, ed infine l'ugello. In questo caso viene preso come esempio lo schema di un turbogetto semplice mono-albero, in quanto esistono diverse configurazioni. A differenza dei propulsori terrestri, il quale scopo risiede nel produrre lavoro meccanico da trasformare in coppia motrice, il turbogetto aspira l'aria dall'ambiente esterno che, attraverso un ciclo termodinamico, viene accelerata in direzione opposta a quella di avanzamento (in accordo con il terzo principio della dinamica) per generare la spinta necessaria. I propulsori turbogetto semplici attualmente impiegati sono in grado di erogare spinte comprese tra 0.5 e 200 KN .

Il principio di funzionamento ideale del turbogetto semplice si basa sul ciclo turbogas Brayton-Joule (figura 17), distinto in 4 fasi principali:

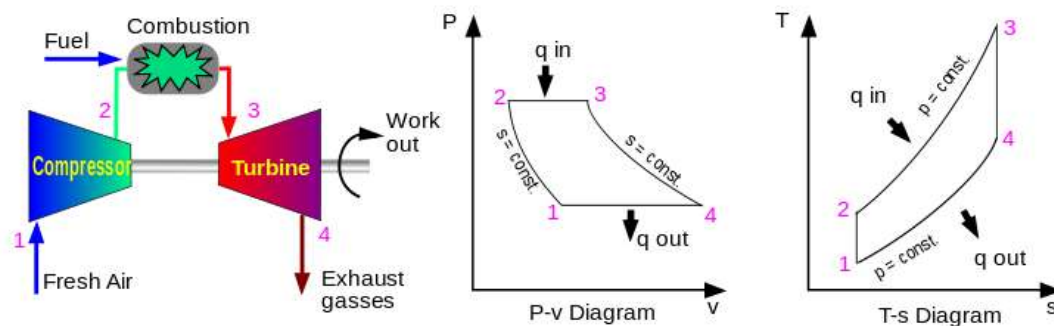


Figura 17: *Ciclo Joule-brayton ideale*[40]

- **1-2) Compressione isoentropica**⁵ l'aria esterna viene inghiottita dalla presa dinamica e fatta passare all'interno del compressore, dove subisce un incremento di pressione e temperatura (fino a circa $400^{\circ}C$).

⁵Una trasformazione senza scambio di calore con l'esterno (adiabatica) e reversibile viene definita "isoentropica"

- **2-3) Riscaldamento isobaro** nella camera di combustione, la miscela aria-combustibile viene innescata, toccando temperature di circa 1200°C a pressione costante.
- **3-4) Espansione isoentropica** il flusso, dotato di elevata energia, viene espanso attraverso una serie di stadi di turbina, con conseguente diminuzione della pressione e temperatura.
- **4-1) Refrigerazione isobara** il fluido viene raffreddato per ritornare gradualmente alle condizioni di partenza con valore di pressione iniziale.

In una turbina a gas, lo scopo è quello di produrre lavoro utile da fornire ad un'utenza (rotore di elicottero, elica, etc.). Il compressore, la turbina e l'utenza sono calettati sullo stesso albero di trasmissione: la turbina produce lavoro grazie all'azione del fluido energizzato sulle palette, successivamente assorbito dal compressore. Il lavoro utile (per unità di massa) generato è rappresentato dalla seguente relazione:

$$L_u = L_t - L_c = Q_e - Q_u \quad (1)$$

Dopo opportuni passaggi (considerando un gas caloricamente perfetto e trasformazione isoentropica) si può esprimere il rendimento termodinamico nel seguente modo:

$$\eta_{Brayton,id} = 1 - \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{(\gamma-1/\gamma)} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (2)$$

Il rendimento termodinamico non dipende dalle temperature del ciclo, ma soltanto dal rapporto di compressione (che per fissate temperature non può superare

un valore limite), definito come:

$$\beta_c = \frac{p_2}{p_1} \quad (3)$$

Tuttavia, è possibile confrontare il ciclo di Brayton con quello di Carnot operante tra le temperature T_3 e T_1 (figura 18).

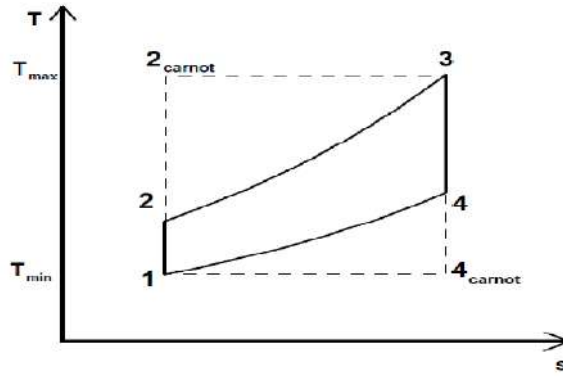


Figura 18: Confronto ciclo Joule-brayton ideale e ciclo di Carnot[40]

Dal confronto risulta che:

$$\eta_{Brayton,id} < \eta_{Carnot,id} \quad (4)$$

Appare evidente che, per eguagliare i rendimenti, occorre che la temperatura di fine compressione (T_2) sia prossima a quella di fine combustione (T_3). Ritornando alla relazione del lavoro utile, possiamo scriverlo nel seguente modo:

$$L_u = \eta_{th} Q_e = [...] = cpT_1(\tau - \tau_c) \left(1 - \frac{1}{\tau_c}\right) \quad (5)$$

dove:

$$\tau = \frac{T_3}{T_1} \quad ; \quad \tau_c = \frac{T_2}{T_1} = \beta_c^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (6)$$

Il lavoro utile, a differenza del rendimento termodinamico, è influenzato da entrambi i parametri di progetto, rispettivamente rapporto delle temperature e rapporto di pressioni:

$$\tau = \frac{T_{max}}{T_{min}} \quad ; \quad \beta = \frac{p_{max}}{p_{min}} \quad (7)$$

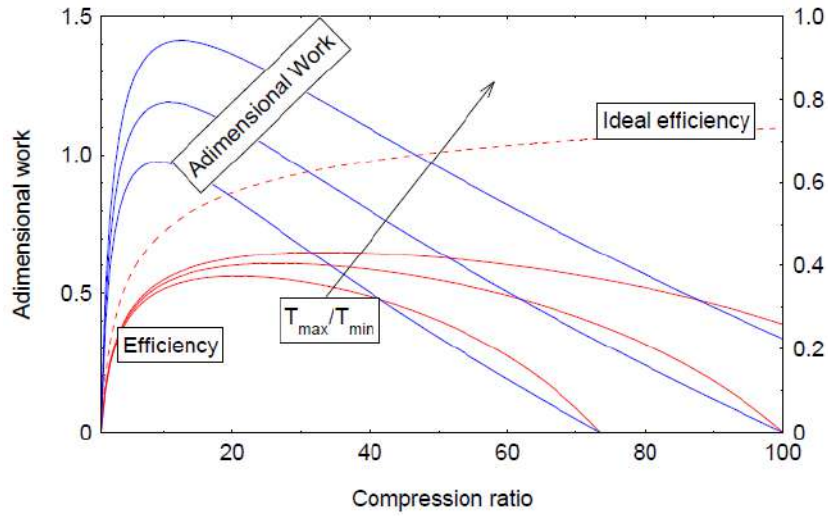


Figura 19: Lavoro adimensionale in funzione del rapporto di compressione parametrizzato con l'efficienza[41]

Per semplicità, il lavoro utile viene adimensionalizzato dividendolo per il prodotto " cpT_1 ". In definitiva, si può affermare che rapporti di temperatura più alti promuovono un miglioramento delle prestazioni del propulsore. Ciò significa che la temperatura in entrata turbina (T_3) deve essere la più alta possibile[41, 40, 42].

Per questo motivo le superleghe a base di nichel si sono rivelate ottime candidate per applicazioni così estreme, in quanto garantiscono alle alte temperature:

- Elevata tensione di snervamento e carico di rottura per prevenire faillure;
- Elevata duttilità e resistenza alla frattura per un'alta tolleranza ai danni;
- Elevata resistenza al creep;

- Elevata resistenza all'ossidazione e corrosione;
- Basse dilatazione termica per rispettare le tolleranze.

Inoltre, questo tipo di superleghe utilizzate all'interno dei propulsori aeronautici sono progettate per resistere almeno 10.000 ore di volo, a temperature di circa $1200^{\circ}C$ e velocità di rotazione di 10.000 *rpm*, che genera una sollecitazione sull'estremità della paletta di 180 *MPa* in direzione radiale[39].

1.4.1 Inconel 939

La lega di Inconel 939 è una superlega a base di nichel indurita per precipitazione ad alto contenuto di cromo sviluppata alla fine degli anni '60 dalla International Nickel Company[43, 44]. La composizione chimica è riportata in tabella 1.

	<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>Co</i>	<i>Ti</i>	<i>W</i>	<i>Al</i>	<i>Ta</i>	<i>Nb</i>
<i>min</i>	<i>balance</i>	22%	18%	3%	1%	1%	1%	0.5%
<i>max</i>	<i>balance</i>	23%	20%	4.5%	3%	3%	1.8%	1.5%

Tabella 1: *Composizione chimica IN939 (frazione di massa in %)*

L'alto contenuto di *Co* previene la formazione della fase η ⁶ durante eventuali cicli di trattamenti termici e riduce la solubilità degli elementi formanti γ' nella matrice, massimizzando la precipitazione di intermetallici rinforzanti e conferendo alla lega una buona resistenza meccanica a lungo termine[46]. Inoltre il *Ti* e

⁶La formazione di fase η contribuisce all'irrigidimento del metallo con conseguente infragilimento[45]. Insieme alla fase σ e di Laves, costituisce una fase indesiderata, le quali influenzano negativamente le caratteristiche meccaniche delle superleghe[18]

Al sono grado combinarsi con *Ni* dando origine all'intermetallico $Ni_3(Ti, Al)$, che costituisce un tipico rafforzamento per precipitazione di seconde fasi intermetalliche chiamate γ' , conferendo alla lega maggior resistenza a temperature elevate. Nella superlega IN939 sono presenti elevate quantità di elementi formanti carburi del tipo *MC*, quali *Ti, Nb, Ta*, capaci di migliorare la durata a fatica[18, 43]. Altri elementi in lega sono presenti in ridottissime quantità, per un massimo di *Mn* 0.5%, *Si* 0.5%, *C* 0.15%, *Zr* 0.1%.

Grazie alle sue eccellenti proprietà, quali resistenza meccanica ad alte temperature e resistenza alla corrosione e all'ossidazione a caldo, questa lega ha suscitato particolare interesse per la fabbricazione di palette per turbine a gas terrestri e marine[47]. Questo tipo di propulsori, a differenza di quelli aeronautici, utilizzano carburanti a minor numero di ottani ed elevata quantità di zolfo, operando per tempi molto più lunghi (dalle 50 alle 100.000 ore), sebbene a temperature e stress leggermente inferiori[48, 49]. Le palette di turbina nei motori aeronautici sono rivestite da materiali alluminizzanti, capaci di proteggere le stesse dall'ossidazione superficiale. Tuttavia, questo è possibile solo per bassi cicli di lavoro (dell'ordine di 5.000 ore), in quanto per elevati cicli di lavoro non è possibile garantire l'integrità del rivestimento superficiale [48]. Pertanto, la superlega IN939 è stata sviluppata per soddisfare la necessità di una lega altamente resistente all'ossidazione e in grado di operare per lunghi periodi a temperature di $\sim 850^\circ C$, ovvero in linea con i requisiti dei materiali per palette nelle turbine a gas terrestri e marine[43, 50].

Uno studio scientifico ha condotto delle prove di resistenza al creep sulla lega IN939, osservando che determinate sollecitazioni a fissate temperature non producevano un'instabilità di fase nella lega. Queste prove sono state condotte per lasso di tempo di 500 *h* con i seguenti set di valori temperatura-sollecitazione: $600^\circ C/750\text{ MPa}$, $700^\circ C/400\text{ MPa}$, $800^\circ C/150\text{ MPa}$ [43].

Nonostante le sue promettenti capacità as-built, per raggiungere livelli di resistenza e duttilità adeguati occorre eseguire dei trattamenti termici. Questi incidono sensibilmente sulla dimensione e sulla distribuzione dei precipitati γ' [51]. Inoltre, le superleghe a base di nichel ad alto quantitativo di Al e Ti , incluso la Inconel 939, sono contraddistinte da una scarsa saldabilità. Queste leghe, sono particolarmente suscettibili alla microfessurazione (Cracking) in corrispondenza delle zone che sperimentano importanti escursioni termiche[44, 47].

Durante il ciclo di saldatura (o di taglio) si crea una "Heat Affected Zone" (HAZ), cioè un'area di metallo parzialmente fusa che ha subito cambiamenti nelle proprietà del materiale a seguito dell'esposizione a temperature elevate. La zona HAZ, dove la sua stratificazione è visibile in figura 20, può variare in termini di gravità e dimensione, in base alle proprietà del materiale, della concentrazione e dell'intensità del calore, durata dell'esposizione, processo di saldatura o taglio utilizzato, e diffusività termica del materiale.

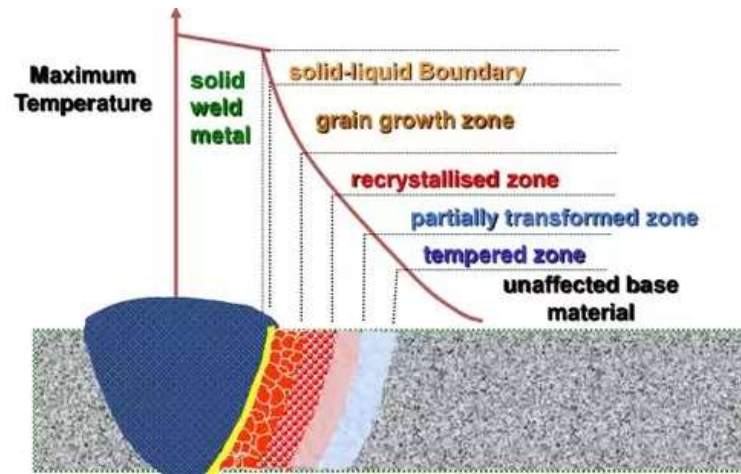


Figura 20: *Heat Affected Zone (HAZ)*[52]

La microstruttura e le proprietà subiscono una mutazione all'interno della zona HAZ, che differiscono sensibilmente da quelle per cui è stata concepita la lega. Differenze che portano la regione del metallo ad indebolirsi, rappresentando

l'anello debole del componente stesso. Inoltre, l'eventuale formazione di sollecitazioni residue, microfessurazioni, e riduzione della resistenza alla corrosione non sono da escludere[52, 53].

I difetti e le cricche alla quale sono suscettibili queste leghe altamente rinforzate sono di tre tipi:

- **Solidification cracking**

Questo fenomeno, che si verifica all'interno del cordone di saldatura appena formato, deriva dalla solidificazione delle dendriti che impedisce che il fuso metallico raggiunga le aree interdendritiche. Il tipico cracking di solidificazione appare sulla linea centrale del cordone di saldatura. La formazione di crepe origina quando si formano le microfessure nella saldatura, dovuta al ritiro, che propagano man mano che la saldatura si raffredda. Questa forma di difetto di saldatura nelle leghe a base di nichel può, generalmente, essere evitata ottimizzando le procedure di saldatura utilizzate e controllando il tasso di impurità presente nella lega. Inoltre, una struttura a grana colonnare grossolana lungo il cordone di saldatura ed una frazione ad alto volume di fasi eutettiche e fragili lungo la linea centrale, promuovono la formazione di questo difetto.

- **Grain boundary liquation cracking**

Questo tipo di difetto si verifica lungo i bordi di grani, adiacenti al cordone di saldatura, come conseguenza della dissoluzione locale delle fasi al contorno del grano. Questo porta alla formazione di precipitati che infragiliscono i bordi di grano. In caso di riscaldamento repentino, le fasi al contorno del grano non sono in grado di dissolversi nella matrice circostante e la dissoluzione parziale porta alla formazione di un basso punto di fusione eutettico e alla fusione della regione al contorno del grano. Sono stati fatti tentativi per migliorare la resistenza al cracking HAZ delle leghe di fusione

ad alta temperatura, come IN939, riducendo i livelli di impurità presenti e perfezionando la microstruttura finale.

- **Strain age cracking**

Si verifica, di norma, nelle leghe rinforzate per precipitazione di seconde fasi intermetalliche $\gamma' - Ni_3(Al, Ti)$ e carburi, a seguito di un trattamento termico post-saldatura, durante i cicli di lavoro ad alte temperature e a causa di stress operativi o stress residui sviluppati durante la produzione. Questi difetti sono caratterizzati da micro-cracking intergranulare nella zona HAZ o nel cordone di saldatura. Generalmente, per alleviare le tensioni residue, viene fatto un trattamento termico post-saldatura. Spesso però, la temperatura di alleviamento delle tensioni produce la formazione di precipitati. Questo porta ad un indurimento della lega, caratterizzata da un'eccessiva localizzazione della deformazione sui confini di grano[54].

La saldabilità delle superleghe a base di nichel e la suscettibilità allo Strain age cracking sono spesso valutate in modo qualitativo attraverso grafici come quello in figura 21. Il seguente grafico mette in relazione il contenuto in percentuale di massa di Al e Ti , ritenuti responsabili della precipitazione di γ' . Una volta superato il valore critico di $Al+Ti$ per una particolare lega, il processo di saldatura diventa sempre più difficoltoso all'aumentare della percentuale. Dal grafico è possibile osservare come la superlega Inconel 939 si trovi oltre la soglia critica, rendendola di fatto difficile da saldare.

Recenti studi sulla saldabilità delle superleghe a base di nichel vertono sullo sviluppo di un'approccio più sistematico alla valutazione e alla previsione della saldabilità. Quest'ultimo, infatti, non tiene conto della variazione della microstruttura dovuta alle diverse procedure di trattamento termico e termomeccanico. Inoltre vanno considerati i parametri di processo, quali input di calore/potenza e velocità di traslazione applicati durante il processo di saldatura. Grazie all'au-

silio di strumenti sempre più sofisticati che implementano modelli non lineari ed analisi dei dati agli elementi finiti, è possibile fornire un metodo più completo per definire i limiti di saldabilità per superleghe a base di nichel[54].

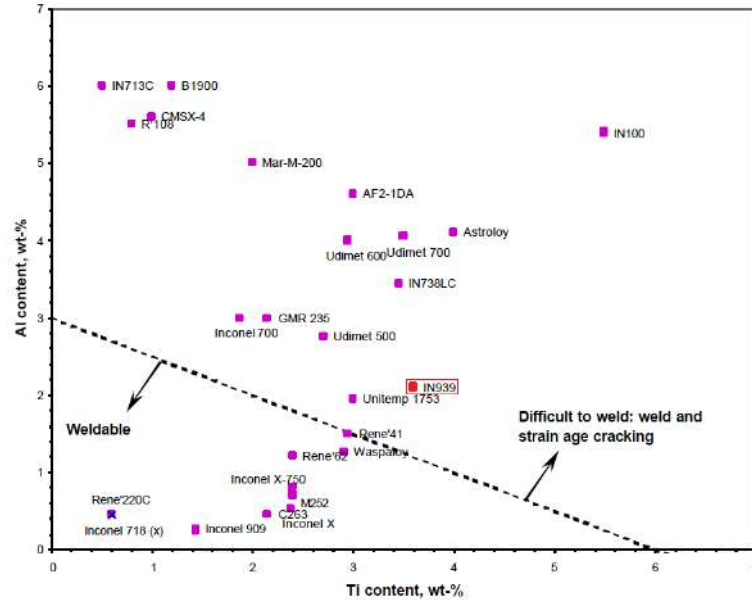


Figura 21: Valutazione della saldabilità in funzione del contenuto in wt-% di Al-Ti[54]

Tuttavia, l'azienda metalmeccanica Cannon-Muskegon ha perfezionato la composizione chimica della lega IN939 per migliorare la saldabilità e la lavorabilità a caldo[43, 44].

1.4.2 Trattamento termico e tensioni residue

Per molte applicazioni delle superleghe, occorre modificare la microstruttura del componente, al fine di esaltare alcune proprietà, o in alternativa prepararlo per un fase di lavorazione successiva. Uno dei metodi più utilizzati consiste nell'effettuare un trattamento termico. Per trattamento termico si intende l'applicazione di una temperatura sufficientemente elevata per una determinata finestra temporale. I trattamenti più comuni che vengono effettuati per le superleghe atti a sviluppare determinate proprietà:

- Attenuazione degli stress;
- Ricottura in fase di processo;
- Ricottura completa;
- Solubilizzazione;
- Precipitation hardening[22].

La solubilizzazione è il trattamento termico oggetto della presente tesi. Questo tipo di trattamento viene effettuato sui materiali metallici, in cui viene raggiunta la temperatura di solubilizzazione (per la Inconel 939 corrisponde a $1160^{\circ}C$). Lo scopo è quello di dissolvere le fasi secondarie delle leghe indurite per precipitazione al fine di omogenizzare la microstruttura. Inoltre, viene avviato un processo di ricristallizzazione parziale o totale (in funzione del tempo di trattamento) per ottenere un incremento della duttilità. Un'ulteriore beneficio del trattamento termico di solubilizzazione è il rilascio delle tensioni residue, accumulate nelle precedenti lavorazioni o modalità di produzione[22, 55].

Quasi tutti i processi di fabbricazione portano alla formazione di tensioni residue all'interno dei componenti meccanici, che a loro volta ne influenzano il comportamento a fatica, la resistenza alla frattura e persino la resistenza a corrosione. Lo stress residuo è generalmente definito come uno stato di tensione rimanente nel componente che non è soggetto a sollecitazioni esterne, ed è presente praticamente in tutte le parti rigide, metalliche o meno (legno, polimero, vetro, ceramica, etc.). Tuttavia, questi possono avere effetti sia benefici che dannosi[56]: in termini di resistenza del materiale, l'effetto predominante degli stress residui consiste nella maggiorazione della sollecitazione di carico complessiva. Ad esempio, le sollecitazioni residue di compressione sulla superficie dei vetri temprati rafforzano la struttura. Le sollecitazioni residue possono essere anche dannose: possono ridurre sensibilmente la resistenza del materiale e causare cricche premature[57].

Durante il processo Selective Laser Melting (SLM) si sviluppano forti gradienti termici, che portano all'accumulo di sollecitazioni residue all'interno del componente prodotto. Questo fenomeno è causato dal fascio laser, in quanto l'elevata energia d'irraggiamento dello stesso genera rapidi cicli di fusione e solidificazione. Pertanto, la nascita delle sollecitazioni residue all'interno dei componenti prodotti impone alcune rigide limitazioni nell'uso pratico, poiché introducono deformazioni termiche e microcricche[27].

I principali meccanismi termici coinvolti nell'accumulo di sollecitazioni residue durante il processo SLM sono i seguenti:

- **Meccanismo a gradiente di temperatura (TGM)**
- **Fase di raffreddamento**

Il primo meccanismo deriva dai forti gradienti termici che si instaurano intorno alla zona colpita dal laser. A causa del rapido riscaldamento della superficie del componente indotto dall'irradiazione del laser, il materiale fuso tende ad espandersi (riducendo contemporaneamente la sua resistenza). Tuttavia, l'espansione del materiale viene ostacolata dal materiale sottostante ormai solidificatosi, e questo induce delle deformazioni elastiche di compressione.

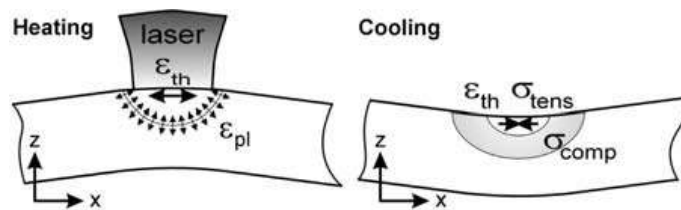


Figura 22: *Temperature Gradient Mechanism (TGM) & Cool-down Phase*[27]

Se il livello di sollecitazione supera il carico di rottura del materiale, lo stato di compressione residua induce deformazione plastica e possibili incrinature. Questo meccanismo è presente in tutti quei processi laser, come la saldatura laser o

processi di produzione additiva (come SLM e SLS) dove gli strati sottostanti inibiscono l'espansione degli strati superiori. Durante la fase di raffreddamento, gli strati superiori compressi plasticamente iniziano a restringersi a causa della contrazione termica. La deformazione viene nuovamente inibita dal materiale sottostante, introducendo così una sollecitazione a trazione dello strato superiore e una sollecitazione a compressione in quello inferiore[27, 58].

Appare evidente il ruolo determinante delle tensioni residue nella progettazione di componenti meccanici, che ha portato ad avviare negli ultimi anni un numero crescente di studi per comprenderne gli effetti sulle prestazioni meccaniche, concentrando il focus sull'ottimizzazione delle stesse. In base a quanto riportato, la sollecitazione residua non deve essere considerata come un parametro chiave che prescinde solo dalle condizioni di lavorazione del materiale, ma soprattutto deve essere considerata come un parametro modulabile che può essere ottimizzato. Una volta compresa la natura di queste tensioni residue, individuando quelle che sono le origini, occorre inoltre definire le tecniche di misurazione, che si basano, ad esempio, su metodi distruttivi (metodo di foratura incrementale) e non distruttivi (diffrazione di raggi X e neutroni), al fine di valutare con precisione la distribuzione delle stesse.

I settori interessati dallo studio delle tensioni residue nella progettazione avanzata sono quello aerospaziale, automobilistico e nucleare[56].

1.4.3 SLM applicato alle superleghe

La tecnologia laser a letto di polvere consente la produzione di componenti metallici con geometrie complesse senza l'ausilio di utensili specifici, aventi proprietà meccaniche in linea o talvolta superiori a quelle raggiunte dalla produzione convenzionale. Pertanto, il processo SLM risulta vantaggioso per particolari tipi di applicazioni, come ad esempio la produzione di componenti con piccoli det-

tagli che richiedono un certo grado di accuratezza. Un chiaro esempio sono le palette di turbina nei propulsori aeronautici dotate di canali interni per il sistema di refrigerazione[8]. Inoltre, le superleghe sono difficilmente lavorabili con i sistemi di produzione convenzionale, a causa proprio delle loro elevate proprietà meccaniche ad alte temperature. Questo particolare non è da sottovalutare, in quanto i costi di produzione crescono notevolmente in base al tipo e la durata delle lavorazioni conseguenti.

Studi scientifici condotti su superleghe a base di nichel hanno messo in risalto l'importanza della modulazione dei parametri di processo al fine di ottenere un componente in linea con i requisiti. In particolare, la strategia di scansione laser influenza direttamente la microstruttura risultante e la produttività del processo di stampa. Questo permette un controllo maggiore sulla microstruttura del materiale, mettendo in risalto alcuni aspetti funzionali piuttosto che altri (es. resistenza al creep, resistenza a fatica, resistenza alla trazione, etc.). Al contrario, una strategia di scansione errata può portare al surriscaldamento di una determinata zona del componente, creando disomogeneità strutturale[18, 59].

Inoltre, le proprietà fisiche e meccaniche, nonché la microstruttura dei componenti prodotti per SLM, possono essere controllate e ottimizzate eseguendo in seguito dei trattamenti termici.

2 Materiali e metodi

In questo capitolo verranno esposte le modalità operative eseguite in laboratorio, esplicitando il processo di preparazione metallografica e gli strumenti utilizzati.

2.1 Produzione campioni In 939

I provini di forma cubica sono stati prodotti con la macchina CONCEPT Mlab cusing R basata sulla tecnologia selective laser melting (SLM) a letto di polvere (figura 23).



Figura 23: *CONCEPT Mlab cusing R - SLM*[60]

La camera di lavoro è protetta da gas inerte (Argon) per evitare l'ossidazione dei componenti. I parametri della macchina risultano attualmente in fase di pubblicazione. Una volta terminato il processo di stampa, i campioni creati sono rimossi dalla piattaforma (figura 24) di costruzione tramite taglio per elettroerosione.



Figura 24: *Provini di IN939 su base di crescita (dimensioni 90x90 mm)*

2.2 Preparazione metallografica

Al fine di valutare la microstruttura dei campioni di IN939, nello stato as-built e post trattamento termico, è stata effettuata una preparazione metallografica così strutturata:

1. Taglio dei provini in due sezioni di uguale spessore tramite troncatrice Isomet 4000;
2. Inglobatura delle sezioni per mezzo di pressa IPA 30 per facilitare le successive fasi;
3. Lucidatura delle superfici con lucidatrice Mecatech 234;
4. Attacco chimico con soluzione Kalling's No.2 idonea per superleghe a base di nichel.

La fase di troncatura ha come scopo quella di sezionare in due parti uguali i provini di forma cubica, per mezzo di troncatrice Isomet 4000 (figura 25). Questa macchina viene utilizzata quando risulta necessario effettuare tagli di precisione, con una deformazione minima del campione e una bassa perdita di materiale durante il processo. Essa è dotata di un comando manuale per il posizionamento della lama, mentre il campione viene fissato saldamente ad un porta campioni lungo l'asse di taglio. I provini di superlega vengono posti uno alla volta nel porta campioni e sezionati utilizzando una lama di Al_2O_3 (Allumina).



Figura 25: *Troncatrice Isomet 4000*[61]

Dopo aver sezionato i provini, al fine di facilitare la successiva fase di lucidatura, gli stessi vengono inglobati all'interno di una resina termoindurente utilizzando una pressa inglobatrice automatica IPA 30 (figura 26) ad azionamento pneumatico con gestione elettronica del ciclo di lavoro.



Figura 26: *Inglobatrice IPA 30 REMET*[62]

I provini precedentemente inglobati, vengono lucidati per mezzo lucidatrice automatica Mecatech 234 della Presi (figura 27). L'obiettivo è quello di raggiungere una finitura superficiale del provino da analizzare pari ad $1\ \mu m$, utilizzando delle carte abrasive di finitura progressiva (grana 800, 1200, 2400) e panni per lucidatrice ($6\ \mu m$, $3\ \mu m$, $1\ \mu m$).



Figura 27: *lucidatrice Mecatech 234 Presi*[63]

Sebbene una corretta operazione di lucidatura e successiva pulizia del campione permette di ottenere immagini al microscopio prive di incisioni e sedimenti, spesso non è sufficiente per evidenziare la microstruttura dello stesso. Risulta necessario, quindi, effettuare un processo di attacco di natura chimica sulla superficie del campione, in modo da creare un contrasto e rendere visibili: forma e dimensione grani, orientazioni microstrutturali, precipitati, inclusioni e melt pools.

Esistono diversi preparati chimici con tempi di reazione differenti in modo da ottenere una varietà di contrasti. In questo caso, è stata preparata una soluzione Kalling's No.2. Il campione viene immerso all'interno della soluzione per un tempo definito, dopodiché si arresta la reazione immergendolo in acqua distillata, e successivamente si asciuga con aria forzata.

2.3 Analisi sui campioni

2.3.1 Microscopio ottico

Il microscopio da ricerca modulare rovesciato Leica DMI5000 M in figura 28 è stato utilizzato per l'analisi metallografica dei provini in esame. Questo strumento permette di ottenere immagini con ingrandimenti da 50x, 100x, 200x, 500x, 1000x, acquisite tramite software Leica Application Suite (LAS).



Figura 28: *Microscopio ottico Leica DMI5000 M*[64]

2.3.2 Microscopio elettronico a scansione

Il microscopio elettronico a scansione (SEM) è stato utilizzato per la determinazione di micrografie ad elevanti ingrandimenti. Il microscopio è collegato ad un sistema microanalitico a dispersione di energia (EDS) per la mappatura degli elementi che compongono la lega da analizzare.

2.3.3 Analisi grafica - ImageJ

Il software ImageJ, sviluppato dal National Institutes of Health (USA) e basato sul linguaggio di programmazione Java, viene utilizzato per l'elaborazione digitale delle immagini in campo scientifico. In questo lavoro di tesi ImageJ è stato usato

per determinare la frazione di porosità dei campioni prodotti nello stato as-built e la frazione dei precipitati dopo il trattamento termico di solubilizzazione per diversi tempi di esposizione. Inoltre, è stato possibile determinare la dimensione dei grani tramite metodo dell'intercetta.

Per comprendere meglio il principio di funzionamento, si prenda in esempio la l'area di lavoro in figura 29. L'immagine analizzata è una micrografia a 100x di un campione IN939 as-built, in cui sono presenti cricche e pori. Il microscopio ottico è in grado di fornire un'immagine ben definita, distinguendo le aeree prive di materiale (colore nero) da quelle piene (colore grigio). Grazie a questo contrasto, il software ImageJ è in grado di evidenziare tutte le porosità presenti nell'immagine (dettaglio A1) e successivamente elaborarle per determinare la dimensione e la frazione di area dei pori (dettaglio A2).

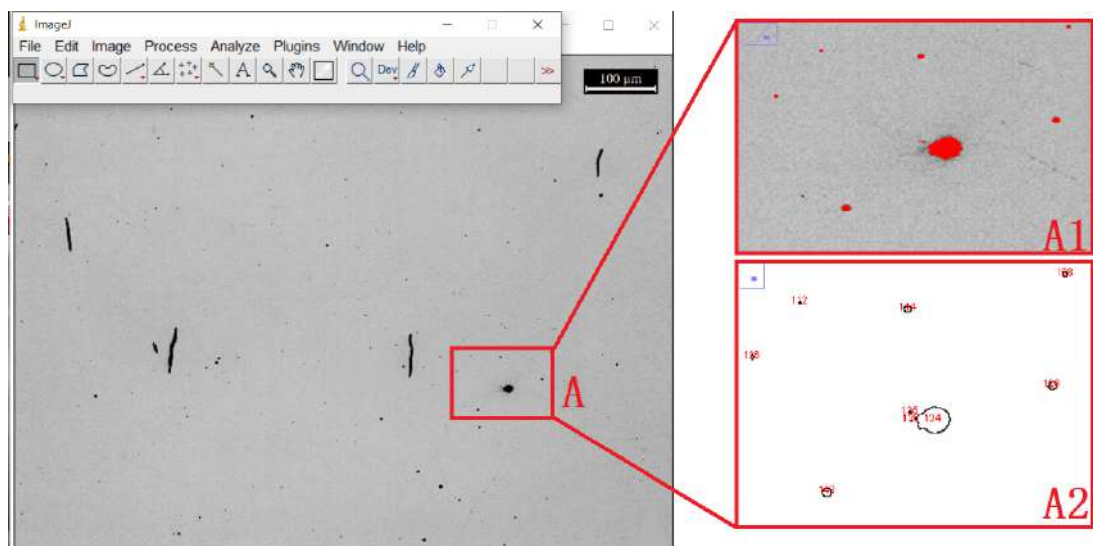


Figura 29: Area di lavoro Imagej (micrografia campione IN939 as-built)

Per determinare le dimensioni medie dei grani nei campioni soggetti a trattamento termico di solubilizzazione è stato utilizzato il metodo delle intercette. Questo criterio si basa su tecnica puramente geometrica. La normativa

ASTM112-12 fornisce le modalità con cui effettuare tale determinazione. Si prenda come esempio la micrografia in figura 30.

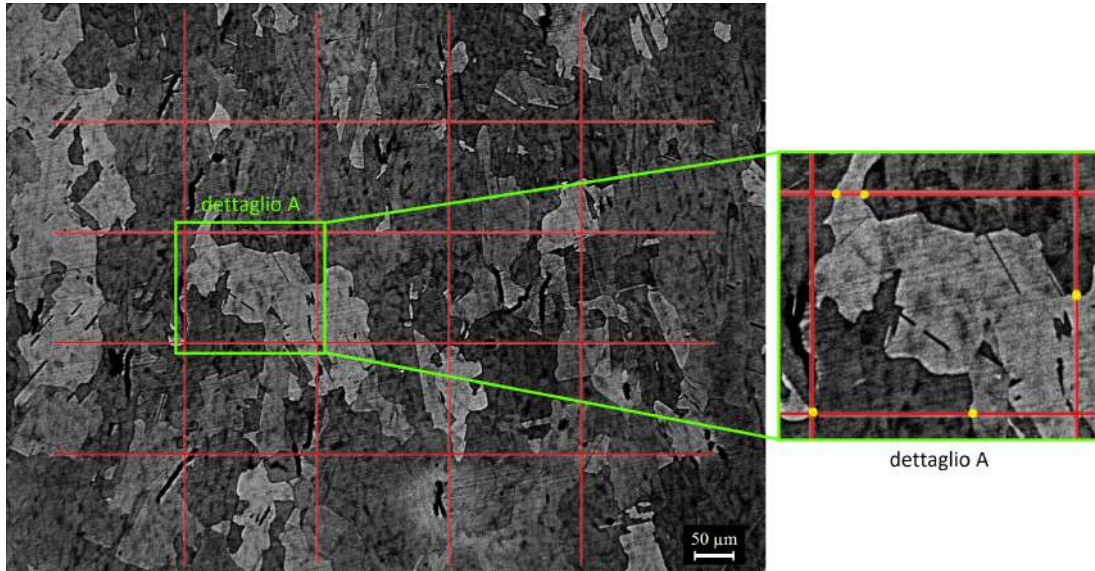


Figura 30: *Reticolo per metodo delle intercette (micrografia 100x, campione IN939 solubilizzato 4h)*

Questo metodo prevede di dividere l'area della foto con dei segmenti (in questo caso è stato costruito un reticolo di colore rosso con segmenti ortogonali tra loro). I segmenti che compongono il reticolo sono: 4 orizzontali e 4 verticali. Per ogni segmento vengono individuati i punti di intersezione con i bordi dei grani (dettaglio A). Secondo il metodo delle intercette, occorre dividere la lunghezza del segmento considerato per il numero di intersezioni giacenti su esso. Il calcolo viene ripetuto per tutti i segmenti orizzontali e verticali. Infine, verranno raccolti i risultati di grandezza media dei grani in direzione orizzontale e verticale. Questo procedimento è ripetuto, per lo stesso campione, utilizzando micrografie acquisite al microscopio ottico. Le grandezze medie dei grani nelle due direzioni sarà quindi una media di tutti i valori ricavati dall'analisi di ogni singola foto.

2.4 Determinazione porosità

Per determinare un valore di densità indicativo, e conseguentemente l'indice di porosità, viene utilizzato il principio di Archimede: esso stabilisce che un corpo immerso in un fluido subisce una spinta dal basso verso l'alto pari al peso del liquido da esso spostato, dove la spinta esercitata dal fluido viene definita spinta idrostatica.

Il set sperimentale utilizzato comprende: bilancia analitica, becker da 150 ml contenete acqua distillata, supporto provino. Inizialmente, vengono effettuate 3-4 pesate di ciascun provino asciutto tramite bilancia analitica e successivamente altrettante pesate in acqua distillata (il supporto contenente il provino immerso nel fluido è vincolato al piatto della bilancia, in questo modo si registra il peso del provino affetto dalla spinta idrostatica)[65].

Avendo nota la densità dell'acqua pari a 0.99819 g/cm^3 ad una temperatura di 20°C , il peso del provino asciutto (W_d) e bagnato (W_w), con la seguente formula è possibile ricavare la densità di Archimede.

$$\rho_{Arc} = \frac{\rho_{H_2O} \cdot W_d}{W_d - W_w} \quad (8)$$

La densità relativa si calcola partendo dalla conoscenza della densità di Archimede e la densità teorica del provino fissata a 8.166 g/cm^3 :

$$\rho_{rel} = \frac{\rho_{Arc}}{\rho_{teo} \cdot 100} \quad (9)$$

Infine, il livello di porosità si ottiene con la seguente relazione:

$$\phi = 100 - \rho_{rel} \quad (10)$$

2.5 Trattamenti termici

Il trattamento termico di solubilizzazione svolto in questo lavoro di tesi è stato eseguito sui campioni di Inconel 939, al fine di studiare l'evoluzione della microstruttura degli stessi. La prova è stata condotta alla temperatura di 1160°C e con tempi differenti di esposizione (tabella 2).

	<i>Temperatura</i>	<i>Tempo</i>
<i>Campione 1</i>	1160°C	1 ora
<i>Campione 2</i>	1160°C	2 ore
<i>Campione 3</i>	1160°C	3 ore
<i>Campione 4</i>	1160°C	4 ore

Tabella 2: *Trattamento di solubilizzazione*

Una volta terminato il trattamento termico, i campioni sono stati raffreddati in flusso d'aria forzato. Al fine di analizzare la microstruttura dei campioni post-trattamento, ognuno di essi è stato sezionato lungo due piani: piano ZX (direzione crescita) e piano XY (parallelo alla base di crescita).

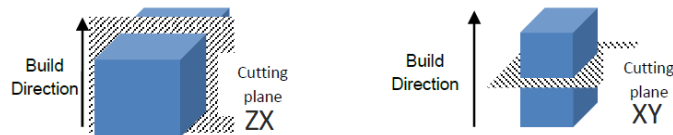


Figura 31: *Sistema di riferimento solidale al provino*[\[66\]](#)

3 Risultati sperimentali e discussione

3.1 Analisi metallografica

In questo capitolo vengono riportati i risultati ottenuti relativi a ottimizzazione dei parametri di processo ed analisi microstrutturale, condotta sui campioni di Inconel 939 in condizioni as-built e post-trattamento termico.

3.1.1 Ottimizzazione parametri di processo

Precedentemente, si è visto come i parametri di processo abbiano un impatto principale sulla qualità e sulle proprietà delle parti prodotte con la tecnologia SLM. Per l'ottimizzazione si sono tenuti costanti la potenza del laser, l'hatching distance e lo spessore della polvere, modificando la velocità di scansione. In particolare, sono stati analizzati:

- Porosità (% d'area)
- Diametro di Feret
- Crack density

I campioni su cui è stata effettuata l'analisi sono allo stato as-built (ovvero privo di trattamenti post-produzione), e sezionati lungo l'asse di crescita. Le super-

fici interne esposte al taglio sono state lucidate fino ad ottenere una finitura superficiale di $1\ \mu m$ ed analizzate al microscopio ottico.

<i>Campioni</i>	<i>Velocita' di scansione</i>	<i>Porosity</i> [%]	<i>dev.st.</i>	<i>Crack density</i> [mm/mm ²]	<i>dev.st.</i>
1 <i>I</i>	1	0.32	0.12	0.37	0.14
1 <i>II</i>	1	0.56	0.25	0.62	0.21
2 <i>I</i>	0.8 $\bar{3}$	0.26	0.15	0.65	0.25
2 <i>II</i>	0.8 $\bar{3}$	0.27	0.08	0.61	0.13
3	0.6 $\bar{6}$	0.12	0.03	1.19	0.35
4	0.50	0.22	0.04	2.50	0.20

Tabella 3: *Risultati per diverse velocità di scansione del fascio laser*

I valori di porosità e Crack density riportati in tabella 3 si riferiscono ai valori medi con il relativo valore di deviazione standard. I valori della velocità di scansione sono normalizzati. Il diametro di Feret (d_F) si riferisce alla distanza tra due rette parallele tangenti al perimetro dell'area della particella. Per convenzione si misura l'estensione massima della particella. La "Crack density" è calcolata effettuando il rapporto tra la sommatoria dei Feret e l'area dell'immagine analizzata:

$$\lambda_{cracks} = \frac{\sum d_F}{A} \quad (11)$$

A titolo di esempio, si consideri la figura 32 relativa al campione 1.*II* in cui sono presenti sia porosità che cricche, evidenziando nel dettaglio il diametro di Feret. Inoltre, alcuni provini rivelano la presenza di difetti, alcuni dei quali con

forma irregolare chiamati "lack of fusion" in letteratura. Quest'ultimo difetto può essere causato da una penetrazione inadeguata del pool fuso di uno strato superiore nel substrato o nello strato precedentemente depositato[67].

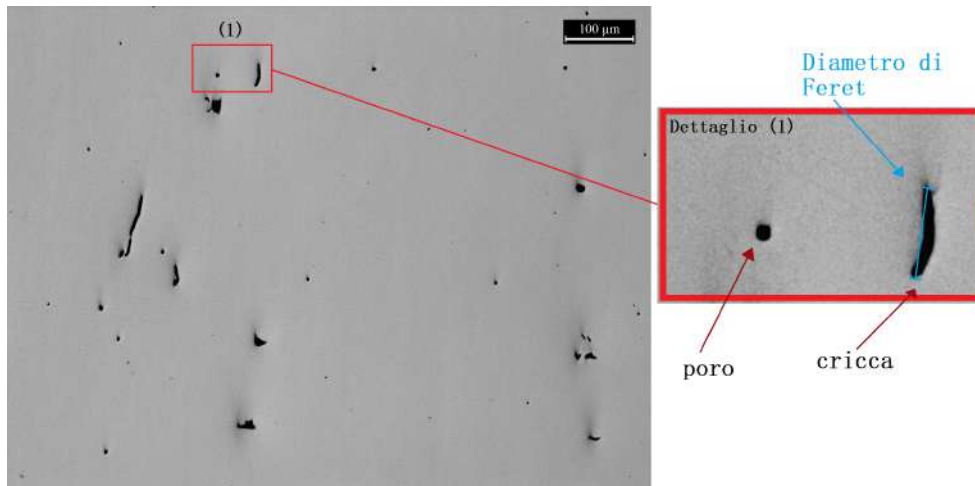


Figura 32: *Campione 1.II (as-built); dettaglio poro-cricca*

A seguire, vengono discussi i risultati ottenuti dall'analisi. Il grafico in figura 33 riporta la porosità in funzione della velocità di scansione del fascio laser.

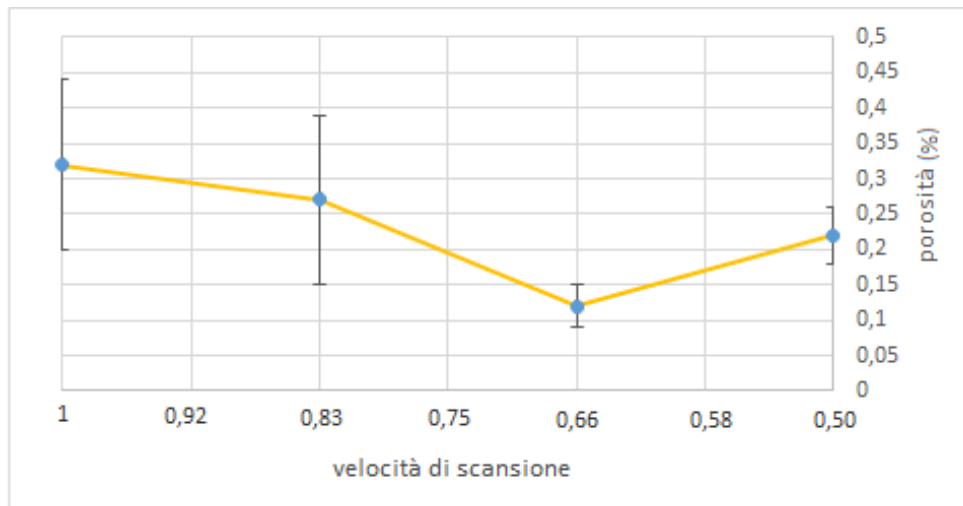


Figura 33: *Influenza della velocità di scansione sulla porosità residua*

E' possibile notare come questa abbia un ruolo nella riduzione delle porosità: in particolare, una decremento della velocità di scansione comporta una riduzione della percentuale di porosità, registrando un picco minimo dello 0.12% circa a 0.66 (valore normalizzato della velocità di scansione). Il motivo risiede nel fatto che la velocità di scansione è correlata alla densità di energia del fascio laser, con proporzionalità inversa. Infatti, al diminuire della densità di energia (e quindi all'aumentare della velocità di scansione) si formano pori irregolari di grandi dimensioni a causa della ridotta quantità di liquido e dell'elevata viscosità, nonché della non completa formazione di melt pools stabili. Sebbene ridurre la velocità di scansione comporti una riduzione della porosità, scendere al di sotto in un certo valore provoca l'effetto contrario: la porosità inizia ad aumentare. Il motivo per cui ciò accade è da attribuire all'aumento della densità di energia, traducendosi in una bassa viscosità del materiale e maggior quantità di metallo liquido (se eccessivamente elevata provoca la vaporizzazione del materiale, creando pori sferici[68]).

Nel secondo grafico in figura 34 viene analizzata la Crack density in funzione della velocità di scansione.

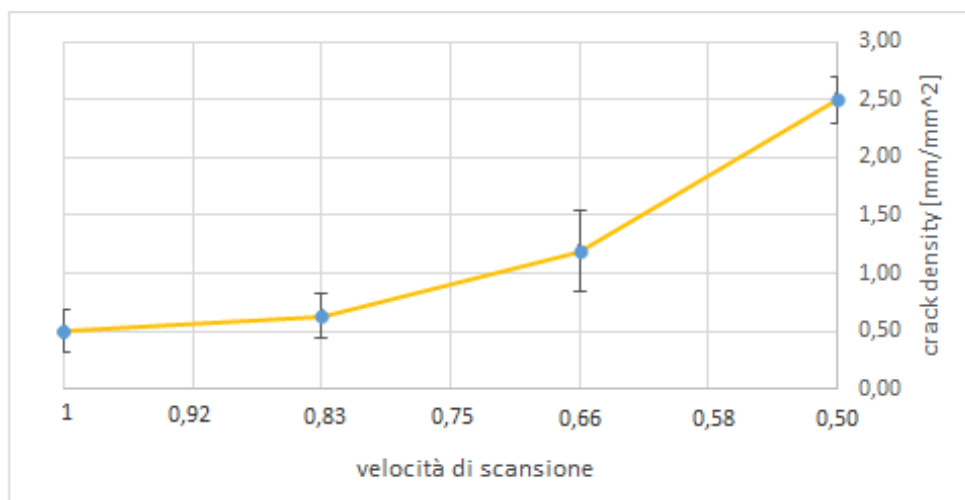


Figura 34: *Influenza della velocità di scansione sulla crack density*

Valutando l'andamento è possibile affermare che l'aumentare della velocità di scansione del raggio laser promuove una diminuzione della densità delle cricche. Inoltre è importante sottolineare che la crack density è influenzata da molteplici fattori di natura metallurgica (es. intervallo di temperatura di solidificazione) e meccanica (es. formazione di stress residui)[68].

3.1.2 Microstruttura su campioni as-built

Al fine di analizzare la microstruttura dei campioni as-built, ognuno di essi è stato sezionato lungo due piani: piano ZX (direzione crescita) e piano XY (parallelo alla base di crescita). Una volta sezionati i provini, sono state preparate le superfici per l'analisi metallografica, effettuando una lucidatura fino ad $1\ \mu m$ di finitura superficiale. In figura 35 è riportata una micrografia di un campione as-built.

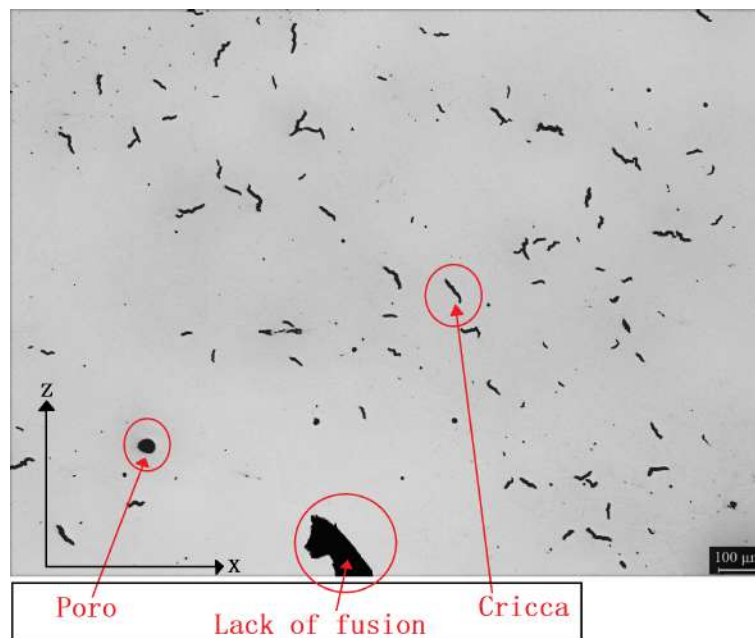


Figura 35: *Campione as-built: micrografia piano ZX*

Per evidenziare la microstruttura le superfici dei campioni sono state successivamente trattate chimicamente effettuando un'attacco chimico con la soluzione Kalling's No.2. Nella figura 36 è possibile osservare le micrografie relative alla superficie ZX e XY del campione as-built successive all'esposizione dell'agente corrosivo.

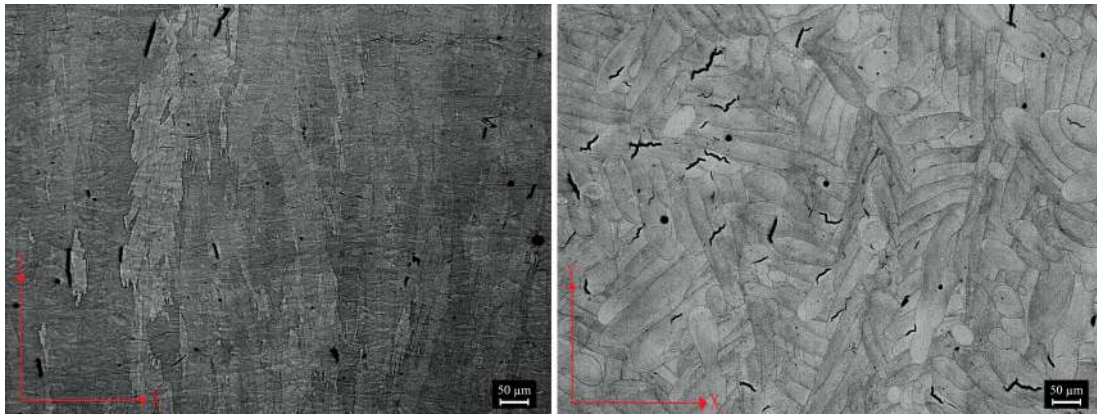


Figura 36: *Campione as-built: micrografia piano ZX (dx) e piano XY (sx)*

Effettuando un ulteriore ingrandimento della superficie XY (figura 37) si evidenzia la natura discontinua del processo di fusione indotto dal laser pulsato.

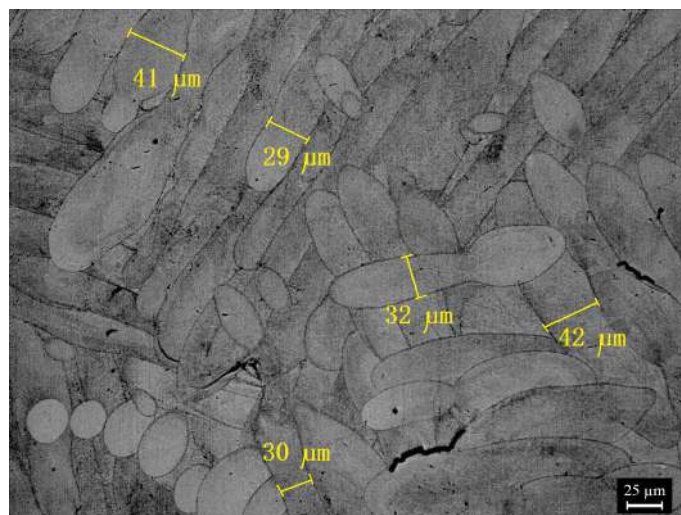


Figura 37: *Campione as-built: micrografia piano XY*

Si nota che i pozzetti di fusione (detti melt pools) generati dal laser non sono allineati, ma sono posizionati secondo varie orientazioni dovuto alla strategia di scansione. Infatti, la strategia di scansione usata consiste nella rotazione del fascio laser di 67° tra uno strato e il successivo. Sulla stessa micrografia sono visibili diversi melt pools appartenenti a strati diversi. Inoltre, è stata misurata la larghezza di alcuni melt pools, che come è possibile notare, si oscilla attorno al valore di $30\mu m$.

Analizzando la superficie ZX in figura 38, è possibile apprezzare diverse peculiarità:



Figura 38: *Campione as-built: micrografia piano ZX*

I grani nello stato as-built si presentano di forma colonnare, proiettati lungo la direzione di crescita del provino. Sono visibili anche cricche in corrispondenza dei bordi di grano. Il bordo di grano presenta zone di segregazione di elementi infragilenti, promuovendo la propagazione delle cricche lungo essi. Inoltre sono ben visibili anche i melt pools (figura 39) di forma semi-cilindrica sovrapposti, relativi al processo di fusione SLM.

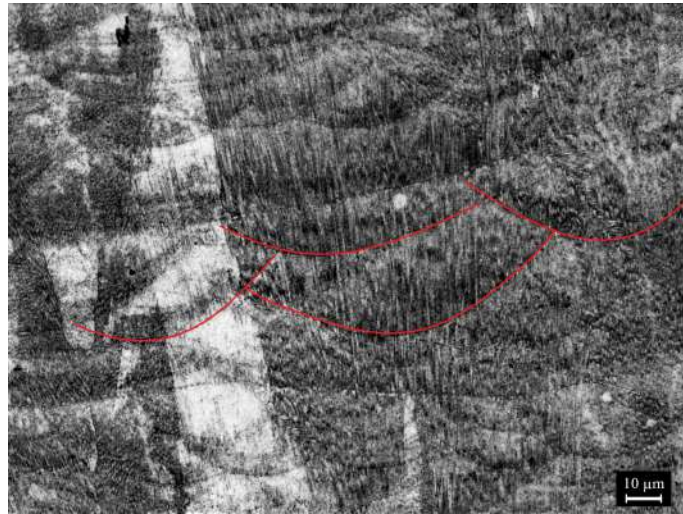


Figura 39: *Campione as-built: micrografia piano ZX*

Effettuando un'ulteriore ingrandimento (figura 40), è possibile osservare che i melt pools sono formati da una struttura dendritica.

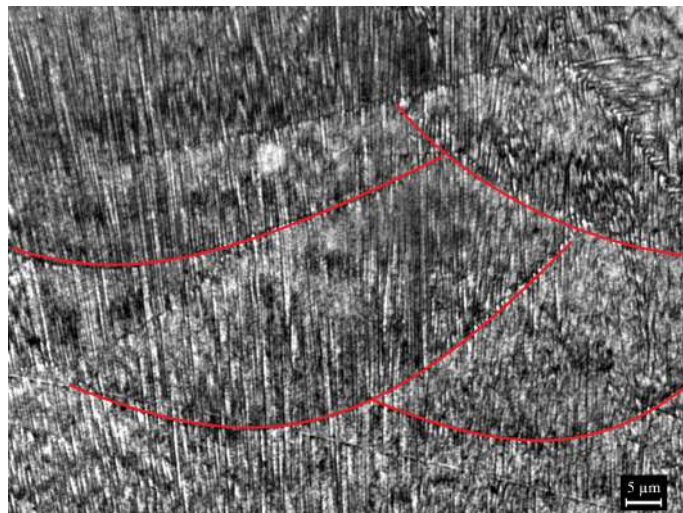


Figura 40: *Campione as-built: micrografia piano ZX*

Per indagare sulla morfologia delle dendriti, è stata ricavata una micrografia ottenuta al FESEM, visibile in figura 41.

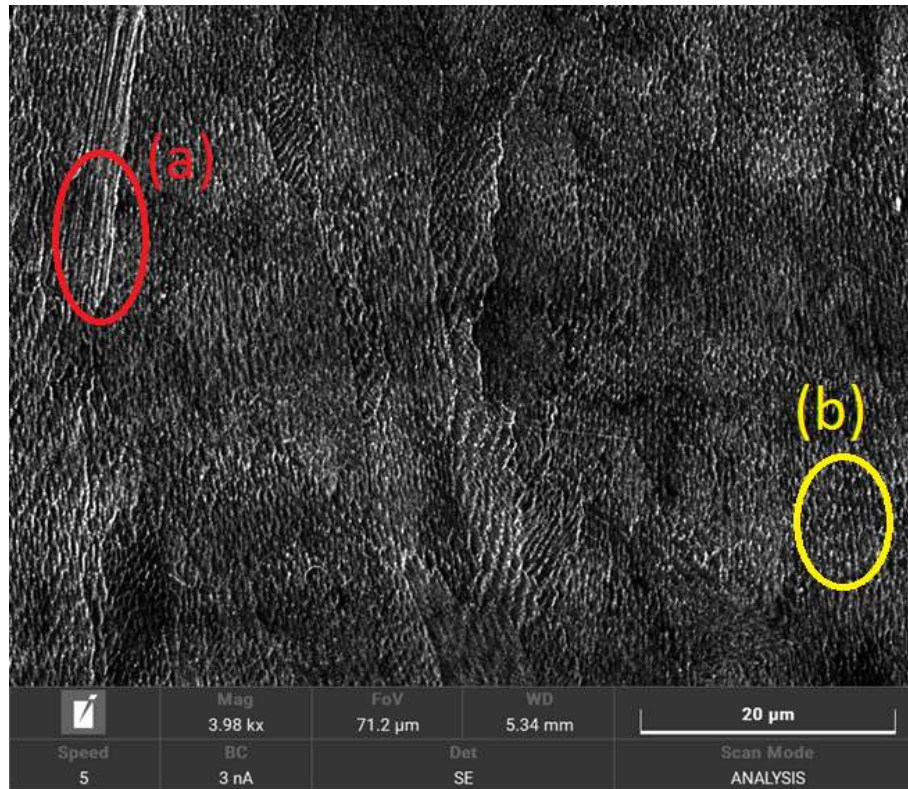


Figura 41: *Campione as-built: micrografia SEM piano ZX*

In riferimento alla figura precedente, la struttura delle dendriti si presenta sia in forma colonnare (dettaglio (a)) sia in forma cellulare (dettaglio (b)). Un'ulteriore analisi ad ingrandimenti superiori permetterebbe di determinare la grandezze delle dendriti. La formazione delle dendriti è comune nelle leghe metalliche, ed è correlata al meccanismo di solidificazione durante il processo di produzione: nel metallo liquido, una volta raffreddato, si instaura un processo di solidificazione, con fronte di solidificazione che avanza. Il processo può generare calore se l'entalpia del solido è inferiore rispetto a quella del liquido. Questo genera un'instabilità nell'interfaccia, provocando in determinate condizioni solidificazioni a struttura dendritica. Il nome deriva dal modo in cui la solidificazione propaga, cioè in modo ramificato[69].

Il controllo della crescita dendritica nel processo di solidificazione è di cruciale importanza per ottenere determinate proprietà del materiale nei prodotti finali[70].

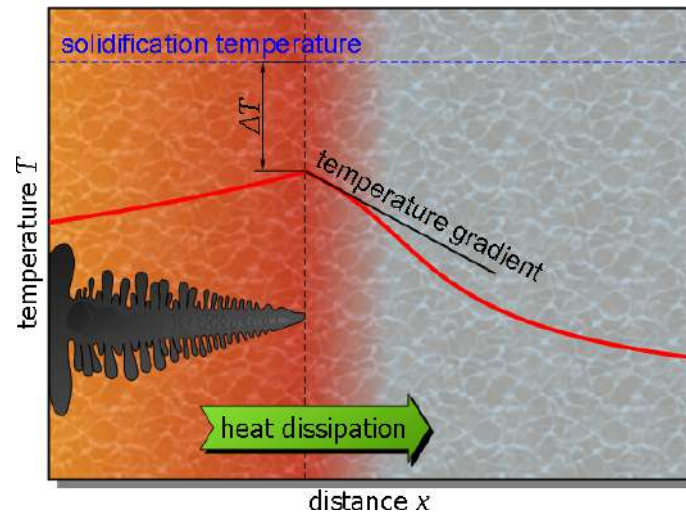


Figura 42: Evoluzione del cristallo dendritico all'interno del fuso[71]

3.1.3 Microstruttura su campioni solubilizzati

Lo scopo principale di questa analisi è studiare l'evoluzione delle fasi e valutare l'evoluzione dei grani nei diversi trattamenti termici, confrontando i risultati con lo stato as-built.

Il trattamento termico di solubilizzazione è stato eseguito alla temperatura di 1160°C e con tempi differenti di esposizione (tabella 4):

	<i>Temperatura</i>	<i>Tempo</i>
<i>Condizione 1</i>	1160°C	1 ora
<i>Condizione 2</i>	1160°C	2 ore
<i>Condizione 3</i>	1160°C	3 ore
<i>Condizione 4</i>	1160°C	4 ore

Tabella 4: *Trattamenti di solubilizzazione (temperatura e tempi)*

Si è scelto di utilizzare la temperatura di solubilizzazione a 1160°C variando tempi fino a 4h, dove 4h rappresenta il trattamento termico utilizzato a livello industriale per omogenizzare la microstruttura¹. Successivamente, i campioni sono stati raffreddati in flusso d'aria forzato. Come fatto precedentemente, al fine di analizzare la microstruttura dei campioni post-trattamento, ognuno di essi è stato sezionato lungo due piani: piano ZX (direzione crescita) e piano XY (parallelo alla base di crescita). Una volta raggiunta la finitura superficiale di $1\ \mu\text{m}$ tramite processo di lucidatura e svolto l'attacco chimico sulle complessive 8 sezioni, sono state raccolte le immagini al microscopio ottico, successivamente

¹Ad esempio, il trattamento di solubilizzazione a $1150^{\circ}\text{C}/4\text{h}$ (con raffreddamento ad aria forzato) in aggiunta al trattamento di invecchiamento termico a $850^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ (con raffreddamento ad aria) è quello raccomandato per le palette di turbina terrestri[72]

processate con l'ausilio del software *ImageJ* per l'elaborazione delle immagini. In particolare, l'attenzione è stata focalizzata sulla concentrazione di precipitati formatosi e la loro evoluzione per i diversi tempi di trattamento termico. In tabella 5 si riporta la concentrazione dei precipitati, in termini di percentuale d'area, dei provini analizzati.

<i>Campioni</i>	<i>Tempo</i>	<i>Orientamento</i>	<i>%Precipitati</i>	<i>dev. St.</i>
<i>C1</i>	<i>1 h</i>	<i>XY</i>	2.30	0.55
<i>C2</i>	<i>2 h</i>	<i>XY</i>	6.52	1.25
<i>C3</i>	<i>3 h</i>	<i>XY</i>	9.25	2.04
<i>C4</i>	<i>4 h</i>	<i>XY</i>	6.80	1.39
<i>C1</i>	<i>1 h</i>	<i>ZX</i>	6.31	1.11
<i>C2</i>	<i>2 h</i>	<i>ZX</i>	8.18	1.43
<i>C3</i>	<i>3 h</i>	<i>ZX</i>	11.59	2.69
<i>C4</i>	<i>4 h</i>	<i>ZX</i>	10.24	1.74

Tabella 5: *Trattamenti di solubilizzazione*

Dai risultati ottenuti è possibile distinguere, in figura 43, un trend positivo di crescita in percentuale d'area dei precipitati relativo ai trattamenti di *1h*, *2h* e *3h* approssimativamente lineare. Nella quarta si osserva che la concentrazione dei precipitati tende ad un asintoto se si considera la deviazione standard. Inoltre, i provini sezionati lungo l'asse di crescita mostrano una concentrazione di precipitati superiore rispetto agli stessi sezionati parallelamente al piano di crescita. Di seguito vengono riportate e discusse le immagini prese al microscopio ottico.

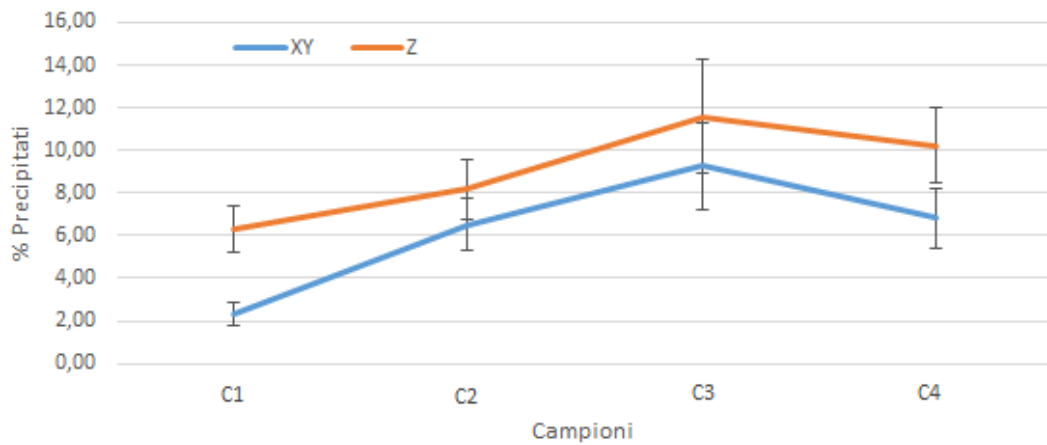


Figura 43: Andamento % area precipitati sui campioni solubilizzati

A partire dalla prima ora di trattamento (solubilizzazione 1h in figura 44) si può notare la formazione di precipitati. Questi appaiono sia al confine che delimita il bordo grano e sia all'interno dello stesso. Infatti, è possibile distinguere i grani grazie al contrasto prodotto dall'attacco chimico.

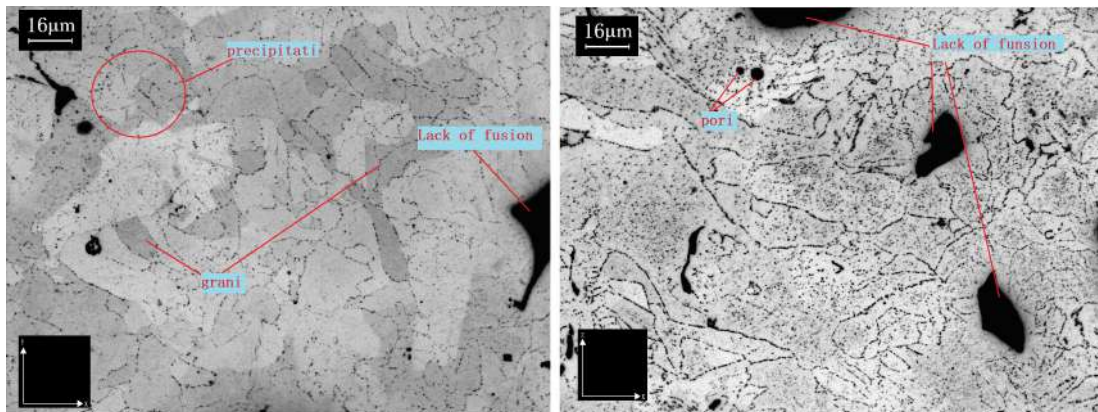


Figura 44: Solubilizzazione 1h: piano XY a sinistra; piano ZX a destra

La Figura 45 mostra la micrografia al FESEM della lega dopo 1h di trattamento termico, evidenziando la massiccia precipitazione lungo i bordi di grano. Effettuando un'ulteriore ingrandimento (figura 46) si osserva la forma tondeggiante dei precipitati con dimensioni di circa $0.32 \mu\text{m}$.

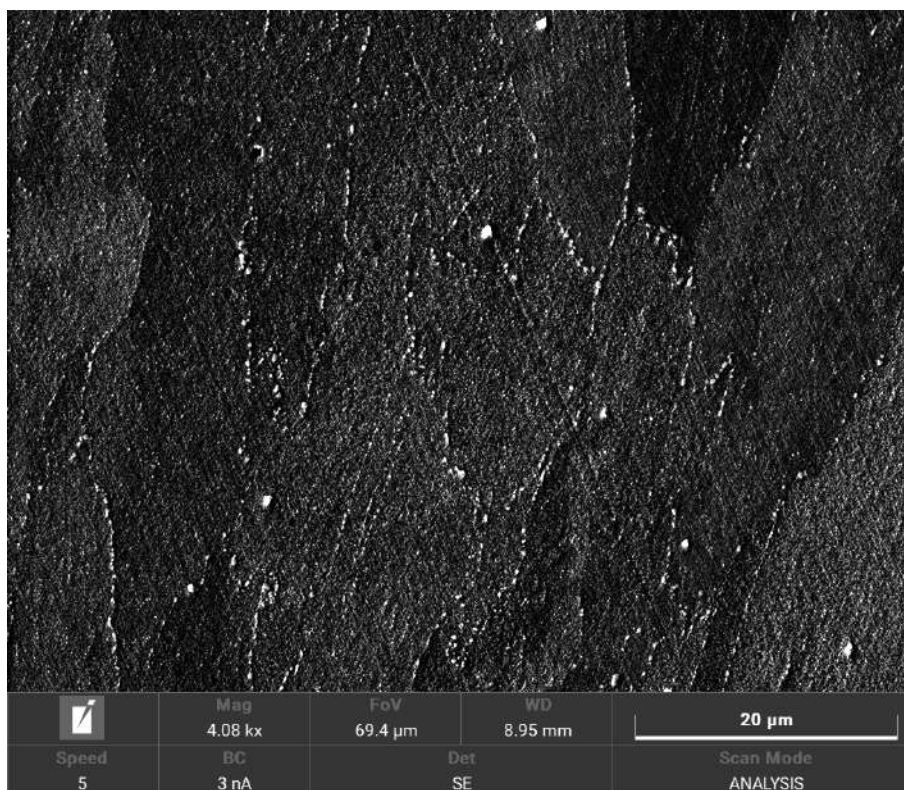


Figura 45: *Campione solubilizzato 1h: micrografia SEM piano ZX*

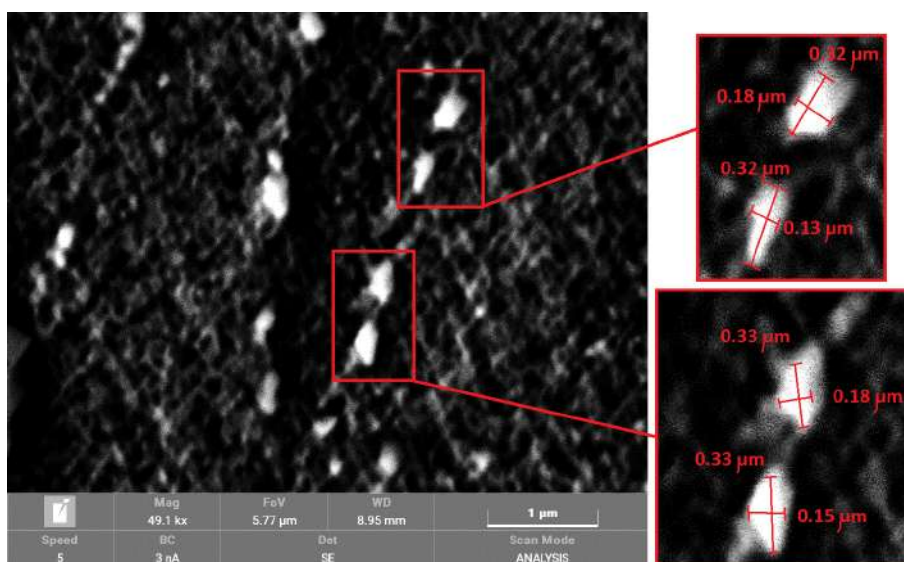


Figura 46: *Campione solubilizzato 1h: micrografia SEM piano ZX*

La seconda ora di trattamento (figura 47) produce un leggero incremento della concentrazione dei precipitati.

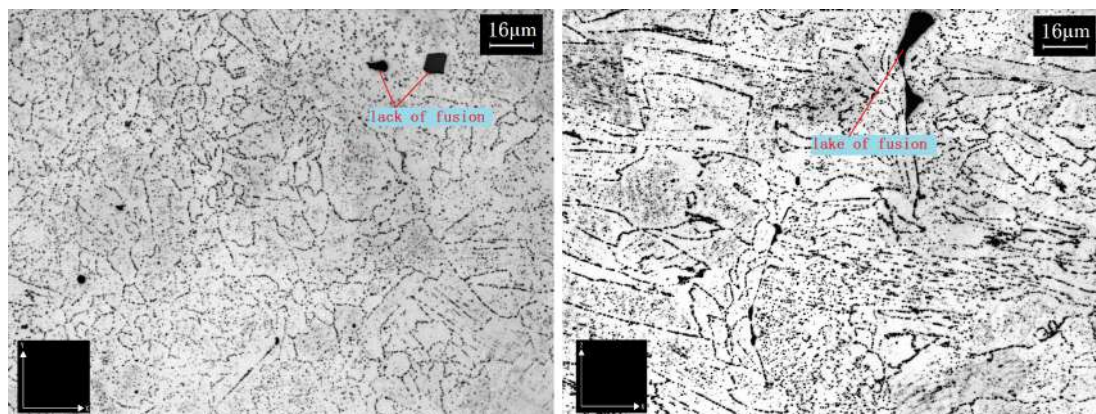


Figura 47: Solubilizzazione 2h: piano XY a sinistra; piano ZX a destra

Durante la terza ora di trattamento (figura 48) si registra ancora un aumento di concentrazione dei precipitati.

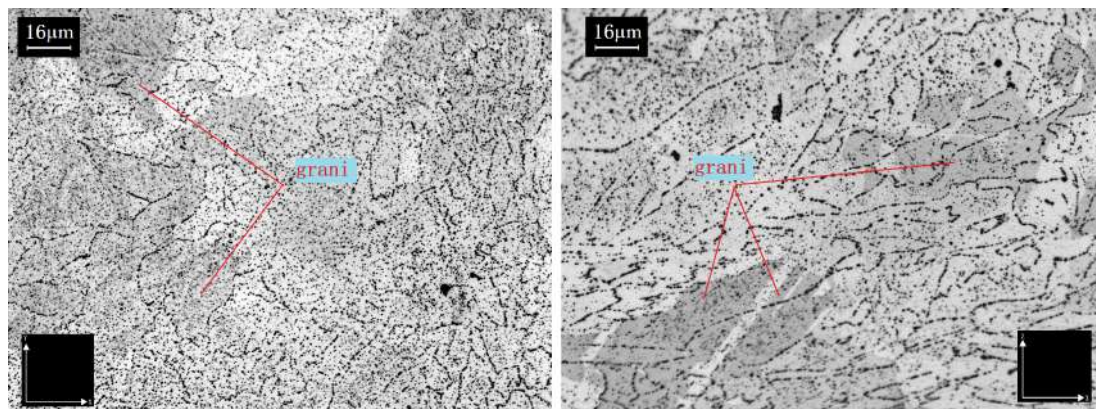


Figura 48: Solubilizzazione 3h: piano XY a sinistra; piano ZX a destra

Nella quarta ora di trattamento (figura 49) la concentrazione dei precipitati appare rimanere costante e non si apprezzano evidenti aumenti della concentrazione rispetto a 3h.

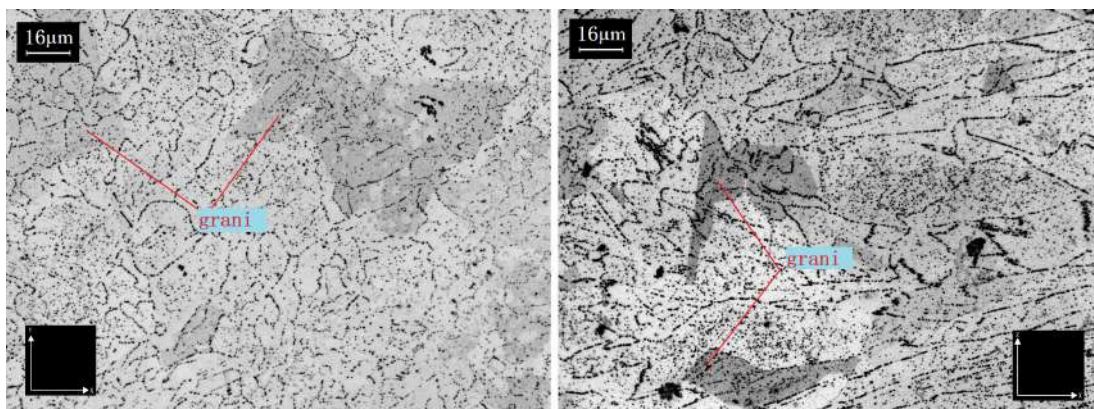


Figura 49: Solubilizzazione 4h: piano XY a sinistra; piano ZX a destra

La Figura 50 rivela la micrografia ottenuta al SEM del campione solubilizzato per 4h.

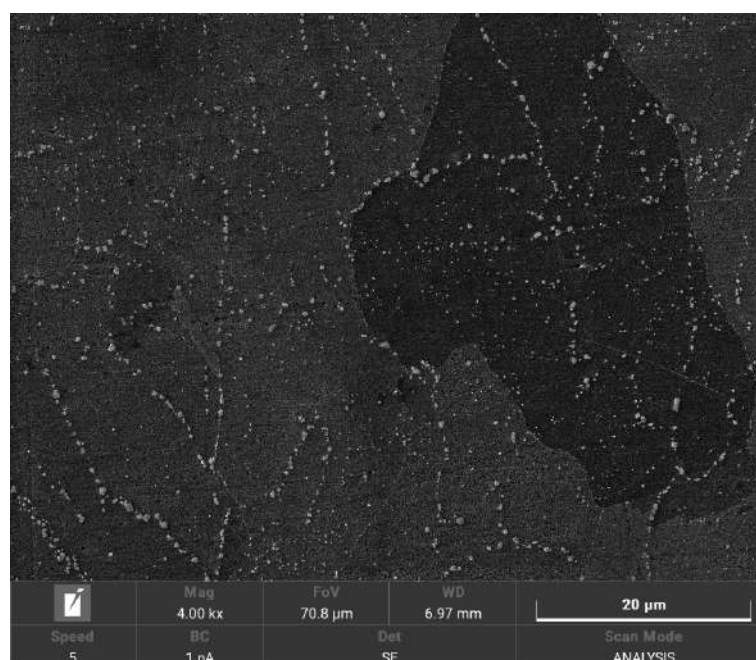


Figura 50: Campione solubilizzato 4h: micrografia SEM piano ZX

Si può notare una più massiva precipitazione lungo i bordi di grano e anche la formazione di precipitati dentro il grano. Questo è dovuto alla più lunga esposizione termica del materiale alla temperature di solubilizzazione.

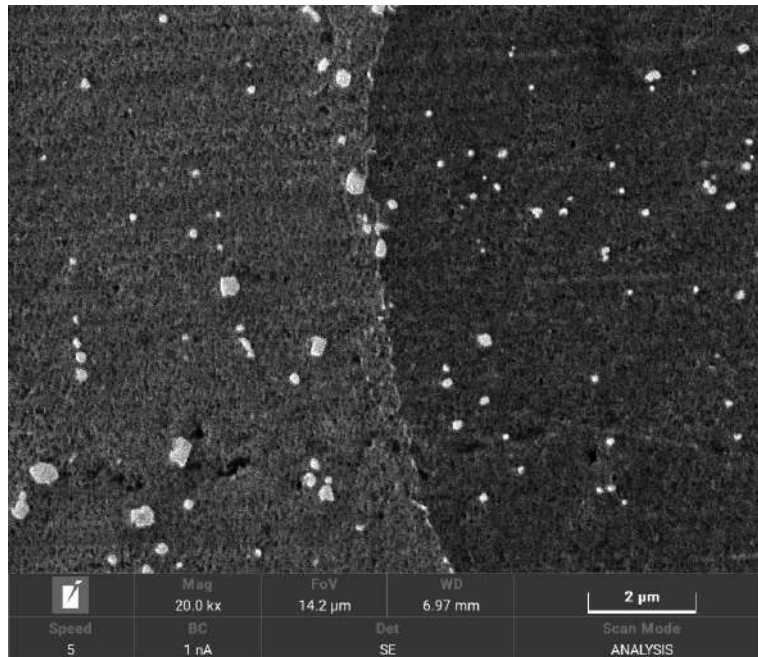


Figura 51: *Campione solubilizzato 4h: micrografia SEM piano ZX*

L'analisi EDS è stata condotta sui campioni solubilizzati per 4 ore rilevando che i precipitati sono ricchi di C, Ti, Nb, Ta e W correlati con un impoverimento di Ni, Cr e Co che possono indicare la formazione di carburi. I carburi formatosi possono essere del tipo MC [66, 73]. Questi precipitano a temperature elevate, sia in corrispondenza dei bordi di grano e sia all'interno e presentano una struttura cubica a facce centrate con morfologia globulare[18].

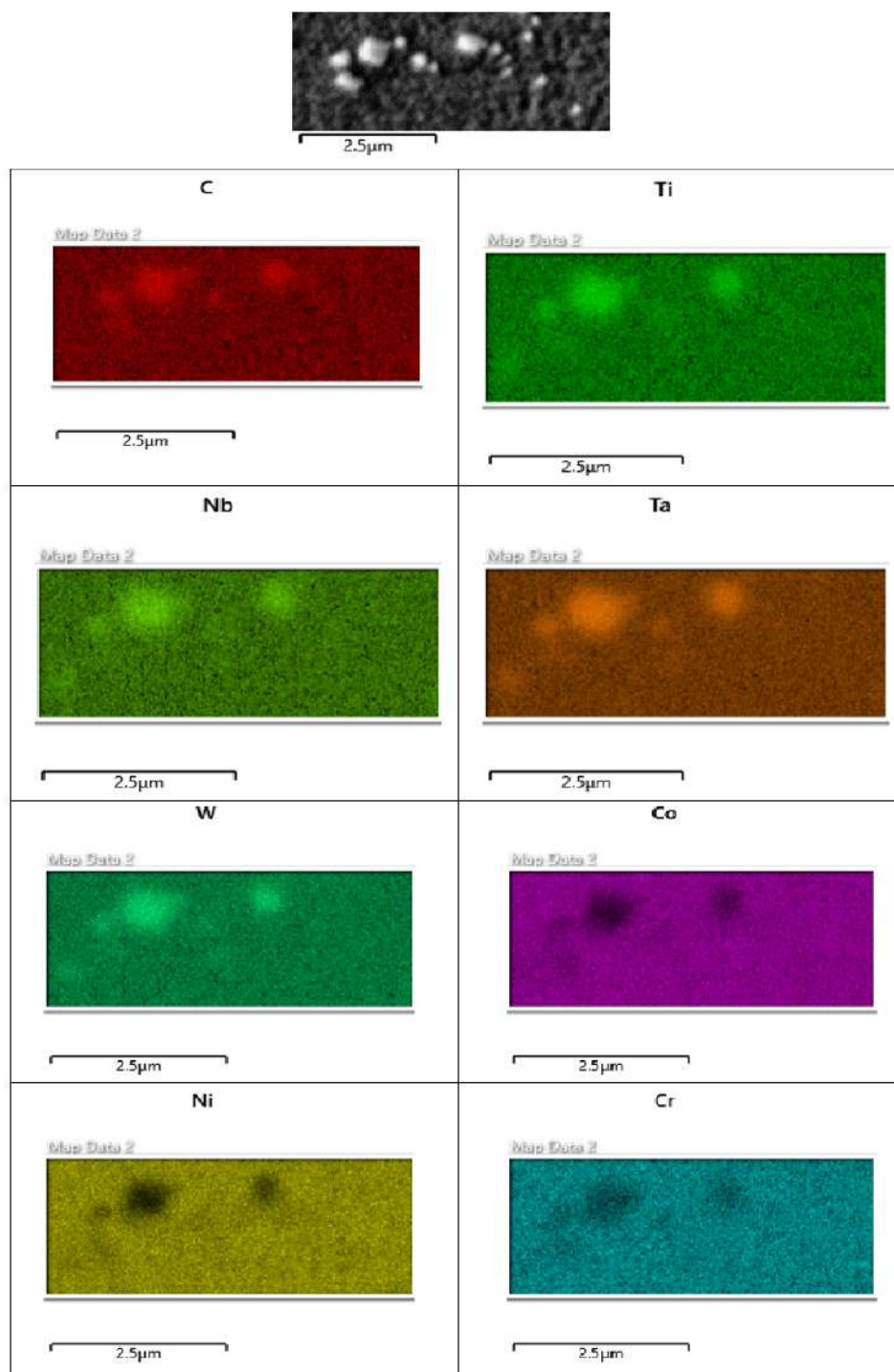


Figura 52: Indagine EDS su campione solubilizzato 4h

Successivamente, verrà analizzata l'evoluzione che subiscono i grani su campioni sottoposti a tempi di solubilizzazione differenti: 1h, 2h e 4h.

Nella prima ora di trattamento (figura 53), i grani presentano ancora una struttura allungata in direzione dell'asse di crescita. Tuttavia la presenza dei melt pools viene a mancare.

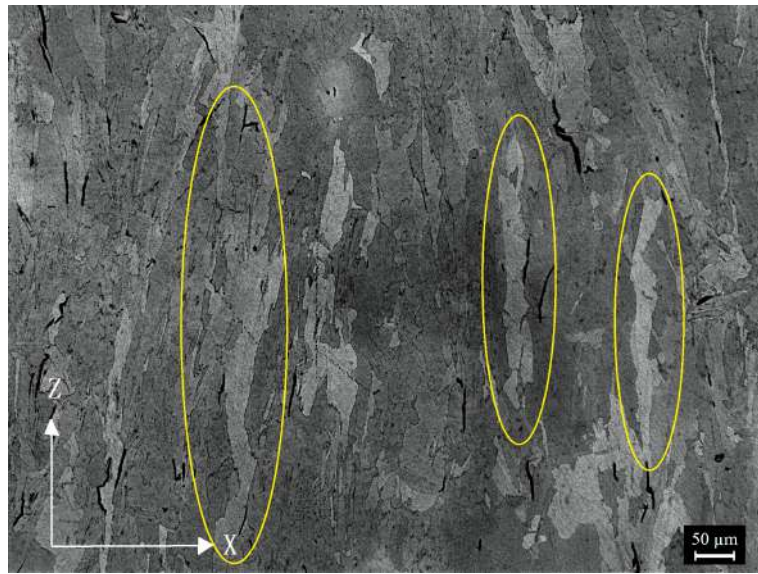


Figura 53: *Solubilizzazione 1h*

Durante la seconda ora di trattamento (figura 54), si nota che la microstruttura porta avanti un processo di ricristallizzazione.

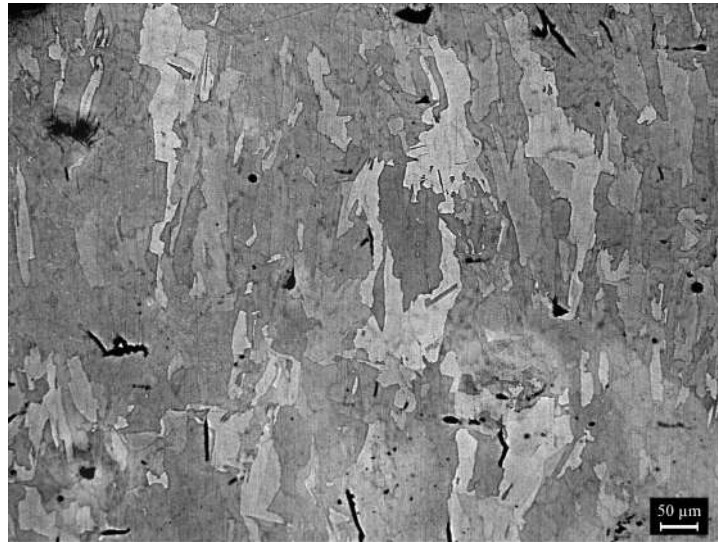


Figura 54: *Solubilizzazione 2h*

Infine, nella quarta ora si determina una progressione della ricristallizzazione, dove grani tendono a essere ancora colonnari, ma meno marcati rispetto a prima.

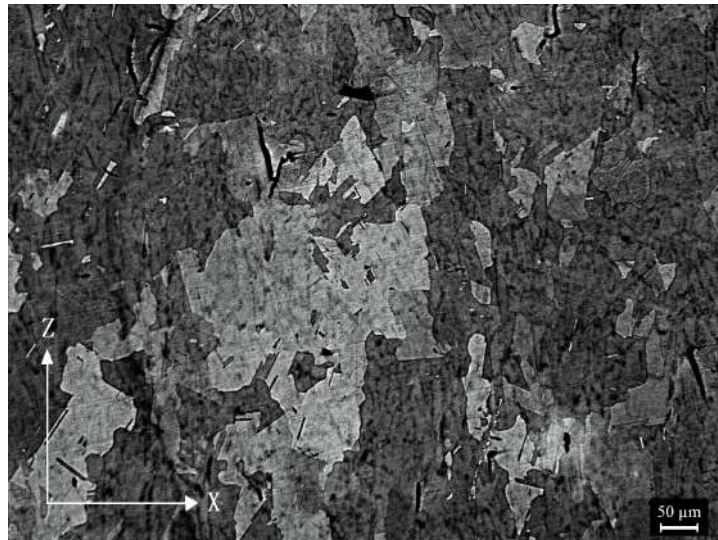


Figura 55: *Solubilizzazione 4h*

Il trattamento di solubilizzazione viene effettuato riscaldando una lega al di sopra temperatura di solubilizzazione per omogenizzare la microstruttura. In questo modo si garantisce la solubilizzazione degli elementi che compongono la lega all'interno dei grani. Inoltre, viene effettuata per eliminare eventuali alterazioni strutturali provocate da lavorazioni precedenti. Durante questo trattamento avviene la ricristallizzazione, frutto di una combinazione di processi simultanei di dissoluzione e precipitazione, che porta alla formazione di cristalli più grandi. Il motivo per cui la lega, sottoposta a trattamento di solubilizzazione, modifica la geometria dei suoi grani è da attribuire alla fenomeno della maturazione di Ostwald, in cui le particelle più grandi crescono a discapito di quelle più piccole, in quanto la dimensione del grano è correlata al potenziale chimico all'interfaccia. Il processo di maturazione si verifica perché le particelle più grandi sono energeticamente più favorite rispetto a quelle piccole (queste ultime tendono ad aumentare la loro solubilità)[74, 75].

Sebbene si registri un aumento delle dimensioni dei grani in questo lavoro di tesi, viene riscontrata una ricristallizzazione non completa al raggiungimento della quarta ora di trattamento. La crescita del grano viene ritardata a causa della progressiva crescita dei precipitati. Questo fenomeno è noto come Zener pinning, in cui le particelle precipitate di seconde fasi ritardano l'estensione del grano bloccando il movimenti dei confini di grano. Questo tipo di fenomeno viene ampiamente studiato, in quanto è di cruciale importanza per il controllo della crescita del grano per l'elaborazione e l'applicazioni di leghe avanzate[76].

Il trattamento di solubilizzazione rilassa anche la struttura del materiale che è tensionato. Il detensionamento è evidenziato dai fenomeni di ricristallizzazione[55].

Le immagini successive (figura 56) permettono una rapida valutazione dell'evoluzione che subiscono i grani, partendo dallo stato as-built fino al trattamento di solubilizzazione 4h.

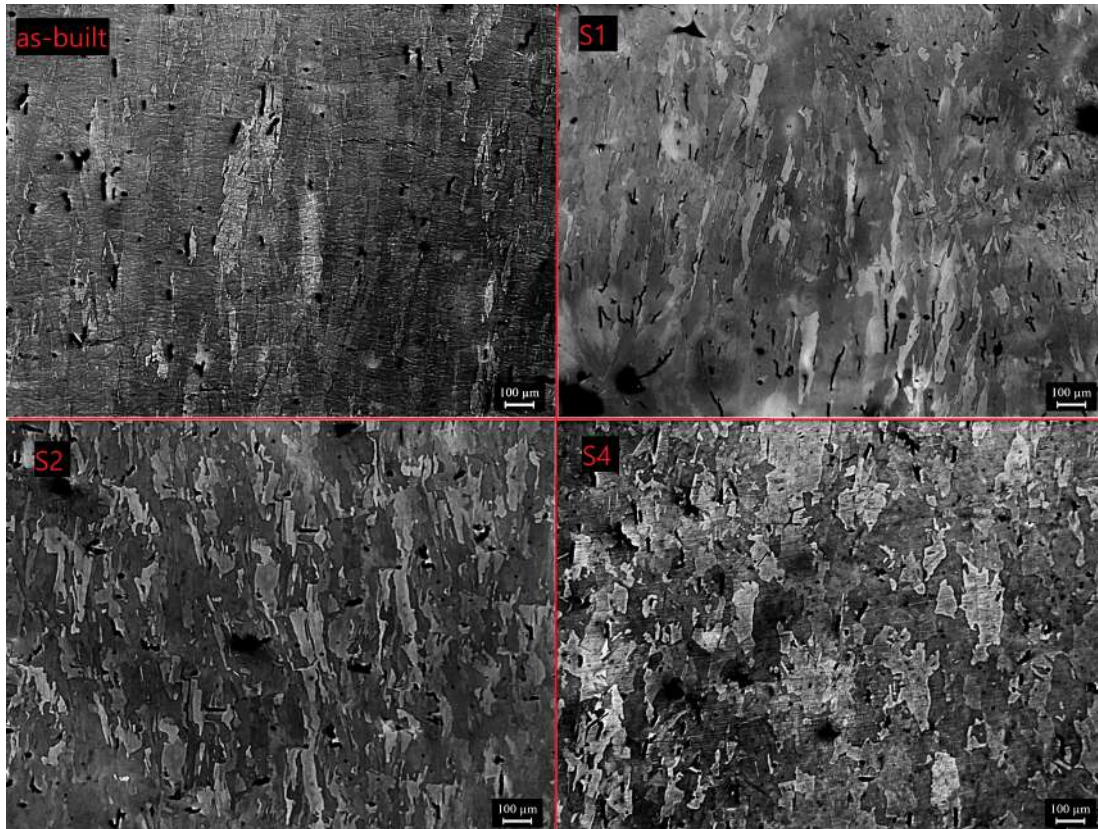


Figura 56: *Evoluzione grani (piano ZX): Condizione as-built; Solubilizzazione 1h; Solubilizzazione 2h; Solubilizzazione 4h*

Per quanto concerne il dimensionamento dei grani, è stato usato il metodo delle intercette, secondo la normativa ASTM112-12. Le modalità operative di tale metodo sono state esplicitate nel capitolo precedente. Per questa analisi sono stati presi in considerazione il campione as-built, il campione solubilizzato 2h, ed infine il campione solubilizzato 4h, analizzando le superfici ZX. Inoltre, poiché la morfologia dei grani cambia nei diversi trattamenti, per non incorrere in errore sono state valutate le dimensioni dei grani sia in direzione orizzontale (larghezza grani) sia in direzione verticale (altezza grani). Infatti, in ogni grafico viene riportato l'andamento della dimensione dei grani per le foto analizzate, in direzione orizzontale e in direzione verticale. I grafici a seguire permettono di valutare la dimensione media dei grani (e le relative deviazioni standard) per le diverse condizioni.

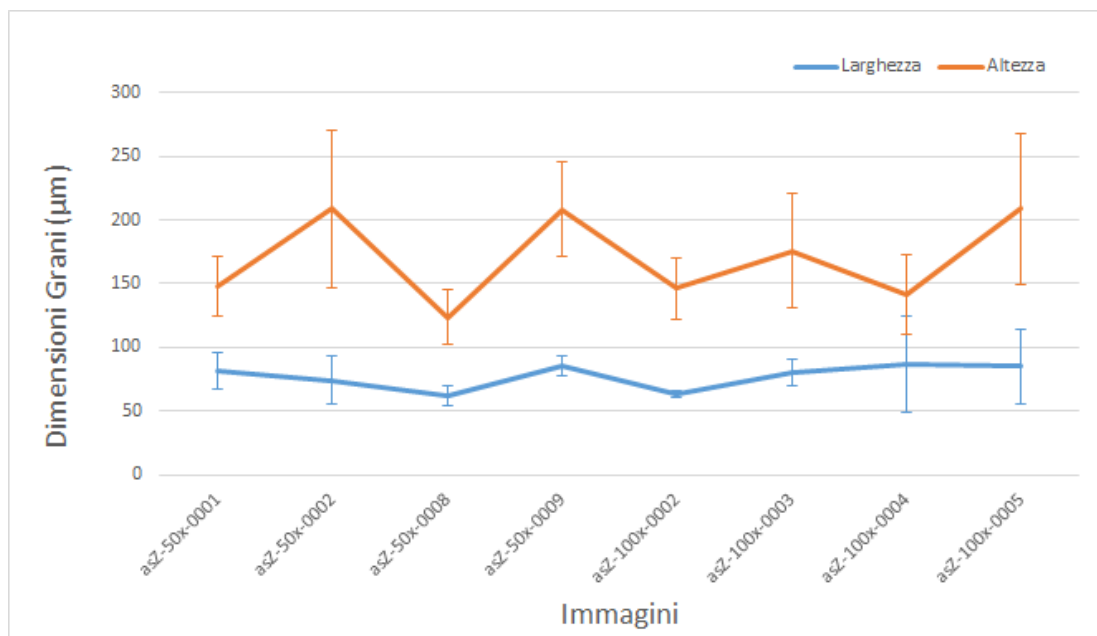


Figura 57: *Dimensione media grani (as-built)*

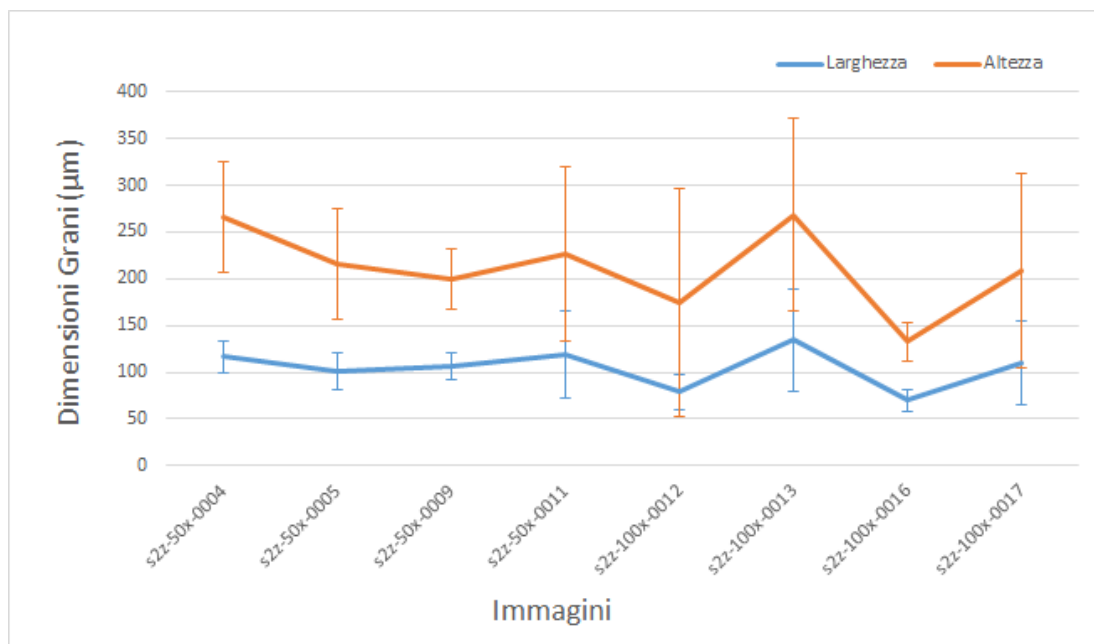


Figura 58: Dimensione media grani (solubilizzato 2h)

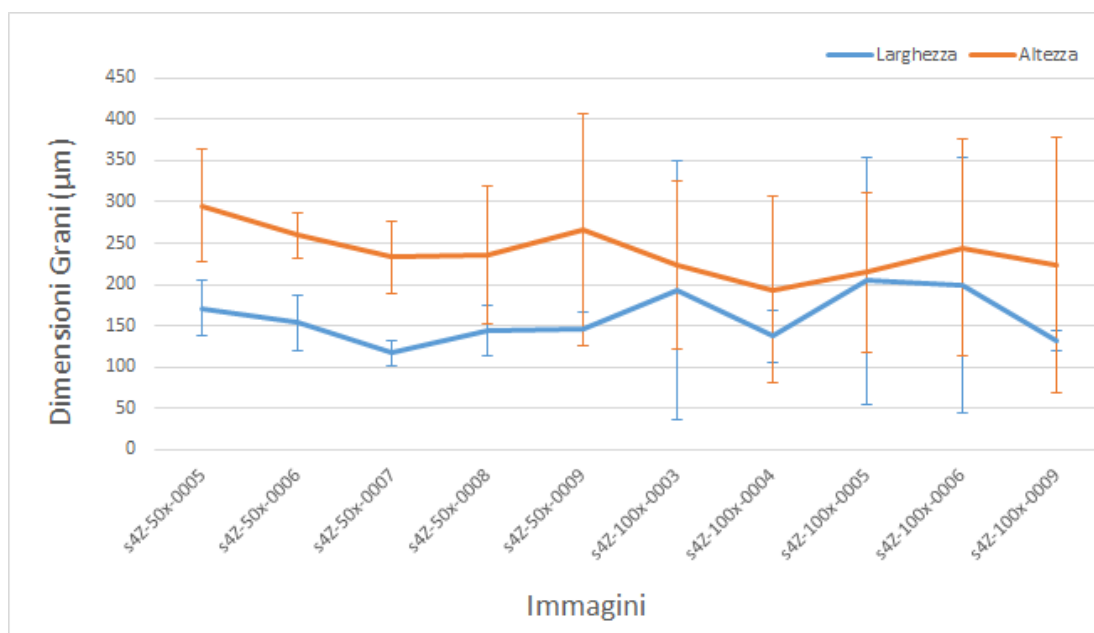


Figura 59: Dimensione media grani (solubilizzato 4h)

Infine, si riportano in tabella 6 i valori di larghezza ed altezza medi dei grani per le tre condizioni.

<i>Campioni</i>	<i>altezza media</i> <i>grani [μm]</i>	<i>dev.st</i>	<i>larghezza media</i> <i>grani [μm]</i>	<i>dev.st</i>
<i>as built</i>	170	49	75	20
<i>solub. 2h</i>	212	84	105	35
<i>solub. 4h</i>	239	95	160	82

Tabella 6: *Dimensioni medie grani per le diverse condizioni*

Come detto precedentemente, il trattamento termico di solubilizzazione promuove la crescita dei grani, sebbene sia ostacolata dalla formazione dei precipitati lungo i bordi di grano. Valutando il grafico in figura 60, si nota una crescita, in termini di larghezza ed altezza medi all'aumentare del tempo di esposizione termica.

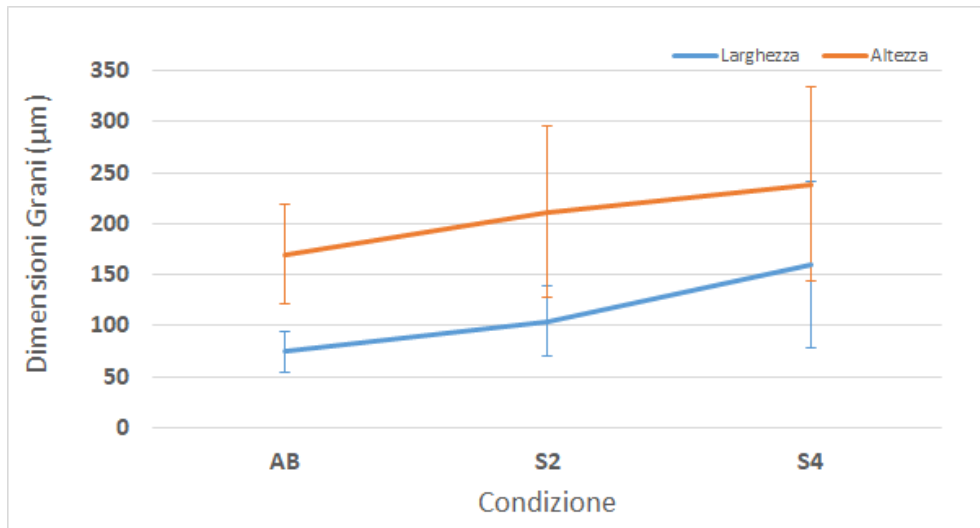


Figura 60: *Dimensione media grani per i tre campioni*

Sebbene con la solubilizzazione si inneschi un processo di ricristallizzazione, essa risulta incompleta, in quanto si registra una non completa mutazione dei grani da colonnari a equiassici (si nota altresì una predominanza in altezza dei grani).

4 Conclusioni e sviluppi futuri

Il lavoro di ricerca si è basato sullo studio e la caratterizzazione della superlega Inconel 939 prodotta attraverso la tecnologia SLM (Selective Laser Melting). In principio si è trattato l'ottimizzazione dei parametri di processo su provini nello stato as-built variando la velocità di scansione e mantenendo inalterati i valori di potenza del laser, hatching distance e spessore della polvere. L'analisi condotta ha evidenziato l'influenza della velocità di scansione nel tasso di porosità residua, che diminuisce conseguentemente ad un decremento della velocità di scansione, registrando un valore minimo dello 0.12%. Tuttavia, riducendo la velocità di scansione si fornisce troppa energia al materiale, portando nuovamente un aumento della porosità. Questo effetto è stato attribuito all'influenza della densità di energia del fascio laser, direttamente correlata alla velocità di scansione.

In secondo luogo, è stata condotta l'analisi microstrutturale dei campioni allo stato as-built e dopo i trattamenti termici di solubilizzazione per diversi tempi di esposizione. I provini allo stato as-built sono stati sezionati lungo l'asse di crescita e parallelamente al piano di crescita, focalizzando l'analisi sulla morfologia dei melt pools e la microstruttura dentritica all'interno degli stessi: le dentriti appaiono con forma colonnare e cellulare. Successivamente, è stata valutata la concentrazione dei precipitati sui campioni sottoposti a trattamento termico di solubilizzazione a 1160°C per diversi tempi di esposizione: 1,2,3 e 4 ore. L'analisi ha evidenziato un andamento positivo della concentrazione dei precipitati fino alla terza ora di trattamento, per poi assumere un andamento asintotico nella

quarta ora. L'indagine EDS ha rilevato che i precipitati sono ricchi di C, Ti, Nb, Ta e W, in accordo con un impoverimento di Ni, Cr, e Co che possono indicare la formazioni di carburi del tipo MC . I campioni solubilizzati 1h, 2h e 4h sono stati oggetto di studio per valutare l'evoluzione morfologica dei grani durante i diversi tempi di trattamento. Come previsto, il trattamento di solubilizzazione genera fenomeni di ricristallizzazione.

Ulteriori sviluppi futuri del lavoro di tesi saranno incentrati sull'analisi delle tensioni residue su campioni nello stato as-built e dopo i trattamenti termici di solubilizzazione a $1160^{\circ}C$ per diversi tempi di esposizione.

Bibliografia

- [1] William E Frazier. Metal additive manufacturing: a review. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 23(6):1917–1928, 2014.
- [2] DMG MORI Aero Expo. <https://www.aeroexpo.online/prod/dmg-mori/product-182363-31613.html>.
- [3] Massimo Zanardini Andrea Bacchetti. Additive manufacturing: cos'è e come funziona la manifattura additiva. 10 2018.
- [4] TS Srivatsan and TS Sudarshan. *Additive manufacturing: innovations, advances, and applications*. CRC Press, 2015.
- [5] Dongdong Gu. *Laser Additive Manufacturing of High-Performance Materials*. 2015.
- [6] Kenneth William Dalgarno Jun Hao Tan, Wai Leong Eugene Wong. An overview of powder granulometry on feedstock and part performance in the selective laser melting process. *Additive Manufacturing*, 18:228–255, December 2017.
- [7] <https://www.primaadditive.com/wp-content/uploads/2019/04/powder-bed-fusion-process.jpg>, 12-02-2020.
- [8] Alexander Katz-Demyanetz, Vladimir V Popov Jr, Aleksey Kovalevsky, Daniel Safranchik, and Andrei Koptioug. Powder-bed additive manufacturing

- for aerospace application: Techniques, metallic and metal/ceramic composite materials and trends. *Manufacturing Review*, 6, 2019.
- [9] Lawrence E Murr, Sara M Gaytan, Diana A Ramirez, Edwin Martinez, Jennifer Hernandez, Krista N Amato, Patrick W Shindo, Francisco R Medina, and Ryan B Wicker. Metal fabrication by additive manufacturing using laser and electron beam melting technologies. *Journal of Materials Science & Technology*, 28(1):1–14, 2012.
 - [10] E Herderick. Additive manufacturing of metals: A review. *Materials science and technology*, 1413, 2011.
 - [11] DD Gu, Wilhelm Meiners, Konrad Wissenbach, and Reinhart Poprawe. Laser additive manufacturing of metallic components: materials, processes and mechanisms. *International materials reviews*, 57(3):133–164, 2012.
 - [12] John O Milewski. Additive manufacturing of metals. *From Fundamental Technology to Rocket Nozzles, Medical Implants, and Custom Jewelry*,, pages 134–157, 2017.
 - [13] WEMADEIT. <https://www.wemadeit.ca/share-able/aerospace-eng/>, 10 2019.
 - [14] Pinlian Han. Additive design and manufacturing of jet engine parts. *Engineering*, 3(5):648–652, 2017.
 - [15] Tracy McMahan. <https://www.nasa.gov/marshall/news/nasa-3-d-prints-first-full-scale-copper-rocket-engine-part.html>. 08 2015.
 - [16] Claudia Jordan. <https://www.eos.info/eos-airbusgroupinnovationteam-aerospace-sustainability-study>. 2014.

- [17] GE Additive company: Additive Manufacturing taken to unseen heights. <http://www.arcam.com/solutions/aerospace-ebm/>.
- [18] S.Biamino. Corso di materiali per l'aerospazio. *Politecnico di Torino*, 2018.
- [19] Additive Manufacturing: Siemens uses innovative technology to produce gas turbines. <https://press.siemens.com/global/en/feature/additive-manufacturing-siemens-uses-innovative-technology-produce-gas-turbines>, 3 2018.
- [20] <https://www.ald-vt.com/portfolio/engineering/vacuum-metallurgy/vim-02-100-vacuum-induction-melting-furnace/>.
- [21] Stanislav Lagutkin, Lydia Achelis, Sheikhal Sheikhaliev, Volker Uhlenwinkel, and Vikas Srivastava. Atomization process for metal powder. *Materials Science and Engineering: A*, 383(1):1–6, 2004.
- [22] Matthew J Donachie and Stephen J Donachie. *Superalloys: a technical guide*. ASM international, 2002.
- [23] Gernot H Gessinger and MJ Bomford. Powder metallurgy of superalloys. *International Metallurgical Reviews*, 19(1):51–76, 1974.
- [24] 3D Printing Industry (3DPI). <https://3dprintingindustry.com/news/a-look-into-powder-materials-for-metal-3d-printing-57788/>.
- [25] 3D Printing Media Network. <https://www.3dprintingmedia.network/apc-canada-testing-metal-powders/>, 8 2018.
- [26] Kevin Minet, Ankit Saharan, Anja Loesser, and Niko Raitanen. Superalloys, powders, process monitoring in additive manufacturing. In *Additive Manufacturing for the Aerospace Industry*, pages 163–185. Elsevier, 2019.

- [27] Jun Hao Tan, Wai Leong Eugene Wong, and Kenneth William Dalgarno. An overview of powder granulometry on feedstock and part performance in the selective laser melting process. *Additive Manufacturing*, 18:228–255, 2017.
- [28] Blaine Geddes, Hugo Leon, and Xiao Huang. *Superalloys: alloying and performance*. Asm International, 2010.
- [29] Flake C Campbell Jr. *Manufacturing technology for aerospace structural materials*. Elsevier, 2011.
- [30] <https://aviation.stackexchange.com/questions/25645/what-material-is-used-to-make-the-hot-sections-of-jet-engines>.
- [31] Chester Thomas Sims, Norman S Stoloff, and William C Hagel. *superalloys II*. Wiley New York, 1987.
- [32] R. White. Nordic pioneer of the gas turbine, 2008.
- [33] Air Electro Inc. <https://www.airelectro.com/blog/news/on-this-day-in-1939-the-first-jet-plane-tookoff/>.
- [34] Deutsches Museum. <https://www.deutsches-museum.de/en/collections/meisterwerke/meisterwerke-i/triebwerk/>.
- [35] <http://www.airpowerworld.info/jet-fighter-planes/bell-p-59-airacomet.htm>.
- [36] R. T. Holt and W. Wallace. Impurities and trace elements in nickel-base superalloys. *International Metals Reviews*, 21(1):1–24, 1976.
- [37] Y Tamarin. *Protective coatings for turbine blades*. ASM international, 2002.
- [38] aviation. <https://aviation.stackexchange.com/questions/33121/what-does-the-actual-path-of-air-within-a-turbojet-engine-look-like>, 10 2019.

- [39] Adrian P Mouritz. *Introduction to aerospace materials*. Elsevier, 2012.
- [40] F. Gamma. Corso di propulsione aerospaziale. *Università di roma "La Sapienza"*, 2005.
- [41] D.Pastrone. Corso di motori per aeromobili. *Politecnico di Torino*, 2017.
- [42] Roger C Reed. *The superalloys: fundamentals and applications*. Cambridge university press, 2008.
- [43] M. Abedini M.R. Jahangiri. Effect of long time service exposure on microstructure and mechanical properties of gas turbine vanes made of in939 alloy. *Materials and Design*, 2014, pages 588–600, 2014.
- [44] JB Wahl and K Harris. Advanced ni base superalloys for small gas turbines. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 50(3):207–214, 2011.
- [45] <http://www.carbidetechnologies.com/faq/what-is-eta-phase-or-eta/>, 11-02-2020.
- [46] Marco Gonzalez Albarrán, D. Martínez, A Pérez, and H. Guajardo. Microstructural rejuvenation through non-conventional heat treatments of an inconel 939 superalloy. 08 2012.
- [47] M. A. González Albarrán, D. Martínez, Espinel Díaz, J. C. Diaz, Igor Guzmán, Erandi Saucedo, and A. Ma. Guzman. Effect of preweld heat treatment on the microstructure of heat-affected zone (haz) and weldability of inconel 939 superalloy. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 23:1125–1130, 2014.
- [48] KM Delargy and GDWp Smith. Phase composition and phase stability of a high-chromium nickel-based superalloy, in939. *Metallurgical Transactions A*, 14(9):1771–1783, 1983.

- [49] MT Jovanovic, Z Miskovic, and B Lukic. Microstructure and stress-rupture life of polycrystal, directionally solidified, and single crystal castings of nickel-based in 939 superalloy. *Materials characterization*, 4(40):261–268, 1998.
- [50] TB Gibbons and R Stickler. In939: Metallurgy, properties and performance. In *High Temperature Alloys for Gas Turbines 1982*, pages 369–393. Springer, 1982.
- [51] MR Jahangiri, H Arabi, and SMA Boutorabi. Comparison of microstructural stability of in939 superalloy with two different manufacturing routes during long-time aging. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 24(6):1717–1729, 2014.
- [52] <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/what-is-the-heat-affected-zone>. What is the heat affected zone (haz)? *TWI Ltd.*
- [53] Leonard P Connor. Welding handbook. vol. i: Welding technology. *American Welding Society, 1987*, page 638, 1987.
- [54] MB Henderson, D Arrell, R Larsson, M Heobel, and G Marchant. Nickel based superalloy welding practices for industrial gas turbine applications. *Science and technology of welding and joining*, 9(1):13–21, 2004.
- [55] O Vohringer. Relaxation of residual stresses by annealing or mechanical treatment. *Pergamon Press, Advances in Surface Treatments. Technology–Applications–Effects.*, 4:367–396, 1987.
- [56] George E Totten. *Handbook of residual stress and deformation of steel*. ASM international, 2002.
- [57] Gary S Schajer. *Practical residual stress measurement methods*. John Wiley & Sons, 2013.

- [58] M Shiomi, K Osakada, K Nakamura, T Yamashita, and F Abe. Residual stress within metallic model made by selective laser melting process. *CIRP Annals*, 53(1):195–198, 2004.
- [59] Linkan Bian, Nima Shamsaei, and John Usher. *Laser-Based Additive Manufacturing of Metal Parts: Modeling, Optimization, and Control of Mechanical Properties*. CRC Press, 2017.
- [60] GE Additive. <https://www.ge.com/additive/additive-manufacturing/machines/dmlm-machines/mlab-cusing>.
- [61] Indiamart. <https://www.indiamart.com/proddetail/isomet-5000-linear-precision-saw-10723679555.html>.
- [62] Microconsult. <http://www.microconsult.it/portfolio-page/inglobatrici-remet/>.
- [63] Direct industry. <https://www.directindustry.it/prod/presi/product-87039-823115.html>.
- [64] Leica microsystems. <https://www.leica-microsystems.com/it/prodotti/microscopi-ottici/dettagli/product/>.
- [65] <https://library.weschool.com/lezione/spinta-idrostatica-principio-legge-di-archimede-formula-dimostrazione-fluidostatica-14809.html>.
- [66] Will Philpott, Mark AE Jepson, and Rachel C Thomson. Comparison of the effects of a conventional heat treatment between cast and selective laser melted in939 alloy. 2016.
- [67] Tarasankar DebRoy, HL Wei, JS Zuback, T Mukherjee, JW Elmer, JO Milewski, Allison Michelle Beese, A Wilson-Heid, A De, and W Zhang. Additi-

- ve manufacturing of metallic components—process, structure and properties. *Progress in Materials Science*, 92:112–224, 2018.
- [68] Andrzej Matras. Research and optimization of surface roughness in milling of slm semi-finished parts manufactured by using the different laser scanning speed. *Materials*, 13(1):9, 2020.
- [69] HKDH Bhadeshia. <https://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/dendrites.html>.
- [70] S-C Huang and ME Glicksman. Overview 12: Fundamentals of dendritic solidification—i. steady-state tip growth. *Acta metallurgica*, 29(5):701–715, 1981.
- [71] Tec-science. <https://www.tec-science.com/material-science/solidification-of-metals/growth-of-nuclei-crystal-growth/>.
- [72] Z Mišković, M Jovanović, M Gligić, and B Lukić. Microstructural investigation of in 939 superalloy. *Vacuum*, 43(5-7):709–711, 1992.
- [73] MA González, DI Martínez, A Pérez, and A Garza. Aging effect on the microstructure of the superalloy inconel 939. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 1275, 2010.
- [74] Frank Haußer and Evgeny Lakshtanov. Return radius and volume of recrystallized material in ostwald ripening. *Physical Review E*, 86(6):062601, 2012.
- [75] BV Ivanskii and RD Vengrenovich. To the theory of ostwald ripening in metallic alloys. *The Physics of Metals and Metallography*, 117(8):756–765, 2016.

- [76] Danan Fan, Long-Qing Chen, and Shao-Ping P Chen. Numerical simulation of zener pinning with growing second-phase particles. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(3):526–532, 1998.