# POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

### Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

# Applicazione dell'Hot Isostatic Pressing alla densificazione di componenti in lega di Nichel ottenuti mediante additive manufacturing: strategie per accelerare i tempi di produzione



### Relatori

prof. Daniele Ugues prof. Emilio Bassini prof. Giulio Marchese

Candidato

Davide Grattarola

A Martina e alla mia famiglia, per il sostegno che mi hanno dato

# Indice

Indice delle tabelle	Ι
Indice delle figure l	I
SinossiVI	[]
1. Introduzione	1
1.1 Additive Manufacturing	1
1.2 Additive manufacturing dei materiali metallici	3
1.3 Electron Beam Melting (EBM)	5
1.4 Laser Powder Bed Fusion (LPBF)	6
1.4.1 Parametri di processo di LPBF	8
1.4.2 Materiali processabili con LPBF	0
1.5 Superleghe	2
1.5.1 Classificazione e applicazioni delle superleghe	2
1.5.2 Tecniche di produzione delle superleghe di Ni	6
1.6 Inconel 718	9
1.6.1 Microstruttura e fasi presenti	0
1.6.1.1 Fase γ"	1
1.6.1.2 Fase γ'	2
1.6.1.3 Carburi	3
1.6.1.4 Fasi Topologically Closed Packed (TCP)	4
1.6.1.5 Fase δ	5
1.6.2 Proprietà fisiche e meccaniche	6
1.6.3 Resistenza all'ossidazione a caldo	1
1.7 Metallurgia delle polveri	3
1.7.1 Polveri metalliche	4
1.7.2 Hot Isostatic Pressing (HIP)	7
1.7.2.1 Net Shape Hot Isostatic Pressing (NSHIP)	8
1.7.2.2 Shelling	0
1.7.3 Sinterizzazione	1
1.7.3.1 Meccanismi di sinterizzazione	1
1.7.3.2 Particle Prior Boundary (PPB)	2
2. Materiali e metodi	5
2.1 Polveri di IN718	5

	2.2	Cor	ncept Laser Mlab R	. 46
	2.2.	1	Strategia di stampa	. 47
	2.3	Pro	duzione dei campioni	. 48
	2.4	Qui	ntus QIH 15L	. 52
	2.4.	1	Parametri di Hot Isostatic Pressing	. 52
	2.5	Ana	alisi della densità	. 54
	2.6	Pro	filometria	. 55
	2.7	Prej	parazione metallografica	. 56
	2.8	Ana	ilisi al microscopio ottico	. 57
	2.9	Ana	lisi SEM, EDS ed EBSD	. 58
	2.10	Pro	ve di micro-durezza	. 60
	2.11	Pro	ve di compressione	. 61
3.	Ris	ultat	i sperimentali	. 63
	3.1	Pol	veri	. 63
	3.2	Pro	cessi di stampa a confronto	. 67
	3.3	Pro	ve di densità	. 69
	3.4	Car	atterizzazione del ritiro da sinterizzazione	. 74
	3.5	Car	atterizzazione microstrutturale	.77
	3.5.	1	LPBF as-built	. 78
	3.5.	2	LPBF as-HIPped	. 80
	3.5.	3	Campioni interamente stampati con strategia non ottimizzata	. 81
	3.5.	4	Guscio dei provini per shelling	. 82
	3.5.	5	Core dei campioni ottenuti per shelling	. 84
	3.5.	6	Core dei campioni a porosità controllata ottenuti per shelling	. 92
	3.6	Car	atterizzazione delle proprietà meccaniche	. 95
	3.6.	1	Transizione shell-core	. 95
	3.6.	2	Transizione setti-core	. 98
	3.6.	3	Resistenza a compressione	100
4.	Co	nclus	sioni	103
5.	Svi	lupp	i futuri	107
6.	Bib	oliogi	rafia e sitografia	109
Li	sta dei	i sim	boli e degli acronimi	115

## Indice delle tabelle

Tabella 1.1: temperatura massima di impiego T <sub>max</sub> di svariate classi di materiali ingegneristici
confrontata con la loro temperatura di fusione Tm [21] 12
Tabella 1.2: composizione chimica delle principali superleghe di ferro [22]13
Tabella 1.3: composizione chimica delle principali superleghe di nichel [22]14
Tabella 1.4: proprietà fisiche dell'IN718 [43]
Tabella 1.5: proprietà meccaniche a temperatura ambiente, 450°C e 650°C di IN718 ottenuta
per forgiatura, colata e LPBF con differenti orientazioni di costruzione [48]
Tabella 1.6: esempi di applicazioni dell'HIP e materiali processabili. Dati da [55]37
Tabella 2.1: composizione chimica delle polveri di IN718 utilizzate [62]45
Tabella 2.2: strategie utilizzate per la stampa dei campioni
Tabella 2.3: descrizione dei campioni prodotti tramite LPBF
Tabella 2.4: differenti trattamenti di HIP eseguiti
Tabella 3.1: composizione chimica della polvere di IN718 utilizzata in wt.%
Tabella 3.2: riduzione dei tempi di costruzione in % rispetto a campioni full-density dei provini
analizzati
Tabella 3.3: densità teorica apparente % della polvere non fusa all'interno dei campioni per
shelling
Tabella 3.4: aumento % della densità dei campioni a seguito del trattamento di HIP71
Tabella 3.5: deformazione delle facce laterali dei campioni dei primi due job a seguito del
trattamento di HIP75

## Indice delle figure

Figura 1.1: rappresentazione di come la quantità di elementi triangolari nel file STL influisca sulla qualità superficiale del componente [1]
Figura 1.2: rappresentazione schematica dei processi di (a) DED, (b) LPBF, (c) EBM [2]3
Figura 1.3: rappresentazione schematica di un atomizzatore a gas [3]
Figura 1.4: Rappresentazione schematica di una macchina per Electron Beam Melting [5]5
Figura 1.5: Palette di turbina aeronautica realizzate in y TiAl tramite Electron Beam Melting
[6]
Figura 1.6: rappresentazione schematica di un macchinario per Laser Powder Bed Fusion [9].
Figura 1.7: principali parametri del processo di LPBF [14]
Figura 1.8: Rappresentazione schematica di differenti tipologie di strategie di scansione: (a)
scanning unidirezionale, ( <b>b</b> ) scanning bi-direzionale/zigzag, ( <b>c</b> ) scanning a isole, ( <b>d</b> ) variazione
di differenti strategie di scansione basate sullo scanning unidirezionale, (e) variazione di
differenti strategie di scansione basate sullo scanning bi-direzionale, (f) scansione a spirale, (g)
scansione dei contorni, (h) doppia passata del laser con scansione bi-direzionale, (i) doppia
passata del laser con scansione bi-direzionale e rotazione di 90° del vettore di scansione dopo
ogni layer, (j) scansione incrociata, (k) scansione bi-direzionale e rotazione del vettore di
scansione dopo ogni layer [15]
Figura 1.9: palette statoriche per il settore aeronautico realizzate in IN718 tramite LPBF [20].
Figura 1.10: temperature performance (TP) di 5 generazioni di superleghe di nichel
monocristalline sottoposte ad un carico statico di 137 Mpa per 1000h [27]
Figura 1.11: evoluzione storica della resistenza alle alte temperature delle superleghe di nichel
realizzate con differenti microstrutture [24]
Figura 1.12: resistenza al creep delle differenti classi di superleghe al variare della temperatura
[22]
Figura 1.13: Investment ceramico e sezione di una paletta di turbina monocristallina ottenuta
per colata [23]
Figura 1.14: diagramma di flusso delle tecnologie più comuni impiegate per produrre
componenti in superlega di nichel [23]
Figura 1.15: numero di pubblicazioni annuali riguardanti la produzione di componenti in lega
IN718, IN625 e IN738LC fino a dicembre 2021 secondo <i>Web of Science</i> [28]20
Figura 1.16: curve CCT per un lingotto di IN718 omogeneizzato a 1180°C per 90 ore [32]21
Figura 1.17: struttura cristallina e micrografia TEM della fase γ" precipitata in IN718 [29] [36].
Figura 1.18: struttura cristallina della fase $\gamma$ ' [24][29]
Figura 1.19: (a) carburo micrometrico precipitato a bordo grano in IN718 successivamente a
invecchiamento a 955°C per 3.5h [41] e (b) carburi MC precipitati nelle zone interdendritiche
di IN718 [42]
Figura 1.20: struttura cristallina e stechiometria delle fasi di Laves [29] e precipitazione di fasi
di Laves bassofondenti a bordo grano di un componente in IN718, con conseguente criccatura
per fusione incipiente [44]

Figura 1.21: struttura cristallina e stechiometria della fase $\delta$ [29] e precipitazione di fase $\delta$ in
IN718 ottenuta per LPBF dopo il mantenimento per diverse tempistiche a differenti temperature
[45]
Figura 1.22: Modulo elastico, coefficiente di espansione termica (CTE), resistenza allo
snervamento, resistenza a rottura e allungamento a rottura dell'IN718 in funzione della
temperatura, dati da [47]
Figura 1.23: curve di creep a 630°C e 900 MPa per IN718 ottenuto con differenti tecnologie di
formatura e trattamenti termici [30]28
Figura 1.24: tempo a rottura per prove a creep a 650°C e 730 MPa in funzione della taglia media
del grano cristallino in IN718 [50]29
Figura 1.25 durezza di campioni in IN718 realizzati tramite LPBF in condizioni as-printed (Ap),
dopo il trattamento di solubilizzazione (ST) e dopo il trattamento di invecchiamento (STA)
[36]
Figura 1.26: confronto tra le curve di Wohler di IN718 ottenuta tramite tecniche di additive
manufacturing e tecniche tradizionali [50] e curve di fatica per IN718 in funzione della
temperatura [51]
Figura 1.27: diagramma di Ellingham degli ossidi di Ni, Cr, Ti e Al [43]
Figura 1.28: rappresentazione schematica delle tecniche di atomizzazione (a) ad acqua, (b) a
gas, (c) al plasma [55]
Figura 1.29: rappresentazione schematica del metodo di laser scattering per la valutazione della
distribuzione granulometrica di una polvere metallica [56]
Figura 1.30: effetto del trattamento di HIP su (a) resistenza al creep di Ti-6Al-4V, (b) resistenza
a fatica di Ti-6Al-4V e (c) proprietà meccaniche di un bronzo legato con Ni e Al [57] 38
Figura 1.31: rappresentazione degli step di riempimento della capsula stampo e della sua
riduzione in volume durante il processo di HIP [55] [57]
Figura 1.32: riduzione di step produttivi e risparmio di materiale per la produzione di un
componente tramite NSHIP [60]
Figura 1.33: principali fenomeni di trasporto di massa per la formazione dei colli di
sinterizzazione tra particelle di polveri [57]
Figura 1.34: PPB e decremento della duttilità in funzione del quantitativo di ossigeno all'interno
di IN718 ottenuta per NSHIP [54]
Figura 2.1: micrografia SEM delle polveri di IN718 utilizzate in questo studio come materiale
di partenza
Figura 2.2: Concept Laser Mlab R [63]
Figura 2.3: rappresentazione schematica della strategia di scansione utilizzata [64]
Figura 2.4: rappresentazione (a) 2D e (b) 3D della sezione del provino 9, quote in mm 50
Figura 2.5: sezione dei provini (a) 3Q, (b) 7Q e (c) sezione a tre quarti del provino 5Q 51
Figura 2.6: (a) simulazione della stampa del Job 2 tramite software Netfabb e (b) campioni del
Job 2 stampati
Figura 2.7: Quintus QIH 15L [65]
Figura 2.8: rappresentazione del trattamento di HIP a 1200°C
Figura 2.9: apparato per misure di densità apparente tramite metodo di Archimede [68] 54
Figura 2.10: picnometro a gas Anton Paar Ultrapyc 5000 [69]
Figura 2.11: apparato sperimentale per la misurazione dei profili dei campioni

Figura 2.12: sezioni dei campioni 2 e 3 inglobati e lucidati.	
Figura 2.13: Leica DMI 5000M [71].	
Figura 2.14: Tescan S900G [72].	
Figura 2.15: provino per compressione con superficie fresata (in giallo) per osser	rvazione
microstrutturale, quote in mm.	61
Figura 3.1: micrografie ottenute al SEM con (a) elettroni secondari e (b) elettroni retr delle particelle di polvere di IN718	rodiffusi
Figura 3.2: micrografia SEM con elettroni retrodiffusi della cross section di una part polvere	icella di 64
Figura 3.3: nomogramma per valutare la diffusione degli elettroni del fascio SEM in f	funzione
della densità del materiale e della tensione di accelerazione applicata [43].	
Figura 3.4: (a) micrografia SEM della cross section di una particella di polvere, (b)	) spettro
composizionale della matrice della particella, (c) dettaglio della micrografia e (d)	) mappe
$\Sigma = 2.5$	
Figura 3.5: porosita da gas presente all'interno di una particella di polvere.	
Figura 3.6: distribuzione granulometrica della polvere di IN/18 utilizzata.	
Figura 3.7: Houzione del tempi di costruzione % del campioni per snelling in lunz	ione del
Figure 2.8: densità madia dei compioni del ich 1 nelle condizione es huilt	
Figura 3.8. densità media dei campioni del job 1 nella condizione as built.	
Figure 3.10: micrografic a ingrandimento 50x (a) del compione 1 nella condizione as b	$\frac{1}{1}$
del campione 2 a seguito del trattamento di HIP.	
Figura 3.11: porosità residua dei campioni densificati tramite trattamento di HIP	73
Figura 3.12: profili laterali dei campioni 2Q, 4Q, 6Q, 8Q e 5, le linee tratteggiate in	dicano i
setti presenti all'interno della cavità	74
Figura 3.13: deformazione delle facce laterali dei campioni per shelling dei primi e	due job,
suddivisi per geometria.	76
Figura 3.14: ricostruzione con micrografie a 50x della sezione XY del campione 6Q, i se	etti sono
evidenziati con curve rosse tratteggiate, la sezione del disegno CAD del cam	pione è
rappresentata con un tratteggio bianco	
Figura 3.15: micrografia a ingrandimento 100x del campione 1 in condizione as-built.	
Figura 3.16: micrografia a ingrandimento 500x del campione 1 in condizione as-built.	
Figura 3.17: micrografia SEM del campione 1 in condizioni as-built	
Figura 3.18: micrografia a basso ingrandimento del provino 2 a seguito del trattamento	termico.
Figura 3.19: micrografia SEM del campione 2.	
Figura 3.20: ricostruzione con micrografie 50x della sezione XZ del provino 12Q	
Figura 3.21:micrografia a basso ingrandimento del guscio del provino 2Q a seg	uito del
trattamento di HIP.	
Figura 3.22: micrografia SEM di carburi intergranulari di Nb presenti nel guscio del ca	ampione 83
Figura 3.23: micrografia ad alto ingrandimento di un bordo di grano dello shell del ca	ampione
Figura 3 24: ricostruzione con micrografie a 50x della sezione XZ del campione 20	
i iguiu 5.2 ii neosti uzione con interograne a 50x dena sezione Azi dei campione 2Q	

Figura 3.25: dettaglio della cricca dello shell del campione 2Q
Figura 3.26: (a) micrografia 100x dell'interfaccia tra l'incrocio dei setti e la polvere sinterizzata
all'interno del provino 6Q e (b) micrografia a 200x dell'interfaccia tra shell e core nel provino
6
Figura 3.27: micrografia SEM ad alto contrasto dell'interfaccia tra shell e core del provino 4Q.
Figura 3.28: mappe composizionali dell'interfaccia tra shell e core ottenute con analisi EDS.
Figura 3.29: micrografia SEM e analisi composizionale EDS di una particella di polvere
sinterizzata e delle seconde fasi precipitate al PPB all'interno del campione 2Q
Figura 3.30: micrografia SEM del campione 1Q e mappe composizionali ottenute tramite EDS.
Figura 3.31: micrografia EBSD con band contrast (BC) e inverse nole figure (IPF)
dell'interfaccia shell-core del campione 20.
Figura 3 32: micrografia 100x dell'interno del campione 5
Figura 3 33: micrografia a 100x dell'interfaccia tra lo shell e il core del campione 5 92
Figura 3 34: micrografia SEM con elettroni retrodiffusi del core del campione 4
Figura 3.35: micrografia SEM e spettro composizionale della matrice e delle seconde fasi
precipitate al PPB del core del provino 4
Figura 3.36: micrografia EBSD con band contrast (BC) e inverse pole figure (IPF)
dell'interfaccia shell-core del campione 5.
Figura 3.37: indentazioni delle prove di microdurezza eseguite sui campioni 20, 4 e 5, 95
Figura 3.38: confronto tra microdurezze dei campioni per shelling e la durezza media del
campione 1 in condizione as-built
Figura 3.39: indentazioni delle prove di microdurezza eseguite tra shell e core dei campioni 5Q
e 6Q
Figura 3.40: profilo di microdurezza tra shell e core dei campioni 5Q e 6Q e relative linee di tendenza
Figura 3.41: indentazioni delle prove di microdurezza eseguite tra il core e l'incrocio dei setti
nej campioni 50 e 60
Figura 3.42: profili di durezza tra il core e l'incrocio dei setti dei provini 50 e 60
Figura 3.43: confronto della resistenza a compressione dei provini stampati nel Job 3 100
Figura 3.44: micrografie della superficie fresata dei provini 1D e 1PC a seguito della prova di
compressione
Figura 3.45: micrografie SEM realizzate con elettroni retrodiffusi ed elettroni secondari del
campione per shelling deformato plasticamente a seguito della prova di compressione 102
Figura 3.46: micrografia SEM dello scollamento di un grano cristallino a seguito della prova di
compressione
*

#### Sinossi

L'additive manufacturing (AM) è stato definito da molti come un insieme di tecnologie che ha le potenzialità per aumentare l'efficienza di alcuni settori cardine dell'economia quali: la difesa, l'aeronautica, l'automotive, il biomedicale, l'oil & gas e molti altri ancora. Questi settori industriali, per i quali è importantissimo lo sviluppo tecnologico, sono sempre più attratti da queste recenti tecniche di manifattura additiva in quanto queste promettono di produrre componenti dalle elevate prestazioni e dal peso ridotto, ridurre il time to market, semplificare la supply chain e garantire una maggior flessibilità all'azienda, permettendo di produrre oggetti altamente personalizzabili, con più funzioni integrate e realizzati ad-hoc per le richieste del cliente. La possibilità di ridurre le tempistiche della fase che va dalla prototipazione alla effettiva produzione di un componente è diventato un aspetto critico nel mondo industrializzato dei giorni nostri dove, per le aziende dei settori dell'hi-tech, il tempo e il tempismo sono cruciali e arrivare in anticipo ad implementare una nuova tecnologia o a sviluppare un nuovo prodotto permette di acquisire un importante vantaggio commerciale sui propri competitor. È inoltre bene specificare che le tecniche di AM garantiscono un utilizzo consapevole del materiale, riducendo gli sprechi e l'impatto ambientale rispetto alle corrispettive tecniche di formatura sottrattive. Questi aspetti sono diventati sempre più importanti nella policy delle grandi aziende manifatturiere dal momento che i recenti cambiamenti climatici e la scarsità delle materie prime hanno costretto i governi di tutto il mondo di adottare delle politiche più green e che volgono ad una economia circolare su larga scala. Nonostante le tecniche di additive manufacturing siano state concepite e siano tutt'ora utilizzate maggiormente per la prototipazione, è verosimile pensare che tra alcuni anni il focus di alcune aziende leader nei settori più tecnologicamente avanzati si sposterà verso la produzione diretta di componenti near net shape e di pezzi finiti. A questo proposito è in crescendo, negli ultimi anni, un forte interesse per quelle che sono le tecniche di prototipazione rapida e manifattura additiva dei materiali metallici. Queste sono considerate di primo rilievo in quanto permettono di costruire componenti strutturali dalle proprietà meccaniche ottime, talvolta anche superiori ai corrispettivi realizzati tramite tecniche tradizionali. Oltre a ciò, come già citato in precedenza, queste permettono al disegnatore e al cliente una libertà di design e di integrazione di più funzionalità virtualmente illimitata, aumentando il valore aggiunto dei componenti prodotti e minimizzando il time to market.

Tuttavia, le tecnologie additive sono ancora ben lontane dal vedere una implementazione industriale su larga scala per una serie di motivi quali: il costo ancora molto alto delle materie prime e l'investimento iniziale da fare per acquistare i macchinari. Tra tutti questi svantaggi però è importante citare quello che in primis sta frenando la rapida espansione di queste tecnologie: il tempo di produzione di una singola parte. Infatti, ad oggi, l'additive manufacturing metallico è rilegato a quelle aziende che producono piccolissimi lotti o pezzi unici dall'elevato valore aggiunto come le palette di turbine aeronautiche o le protesi ortopediche. Il tempo di produzione è un fattore talmente limitante per queste tecnologie che non basta pensare di poter ottimizzare al massimo i parametri di processo o di poter inserire in un impianto industriale una batteria di macchinari per AM per sopperire alla produzione di un elevato numero di componenti, ma è necessario ricercare nuove strategie per aumentare la produttività di queste tecniche. Tra questi è di recente interesse la combinazione dell'additive

manufacturing con altre tecnologie per diminuire i tempi di produzione e realizzare componenti altamente performanti.

L'obbiettivo di questa ricerca sperimentale è stato quindi quello di investigare la possibilità di poter ridurre il tempo ciclo della realizzazione di un componente in superlega di nichel Inconel 718, abbinando alla tecnica di Laser Powder Bed Fusion (LPBF) l'Hot Isostatic Pressing (HIP). In particolare, è stato studiato se fosse possibile realizzare, tramite la tecnica di powder bed fusion, solamente un guscio massivo contenente al suo interno un quantitativo considerevole di polvere non fusa, per poi sinterizzare la polvere all'interno del guscio tramite il trattamento ad alta temperatura e pressione del forno da hot isostatic pressing. Non fondendo completamente la sezione del componente nel ciclo di additive manufacturing si ha un tempo ciclo che è funzione dello spessore del guscio che vogliamo realizzare, ma che è notevolmente inferiore alle tempistiche caratteristiche della produzione di componenti massivi tramite LPBF.

### 1. Introduzione

#### **1.1 Additive Manufacturing**

Le tecniche di additive manufacturing sono molteplici e si distinguono in funzione del materiale processato, della fonte energetica utilizzata per giuntare i diversi strati di che compongono l'oggetto e in base allo stato in cui si presenta il materiale di apporto, il quale può essere sottoforma di liquido, filamento o polvere. Nonostante queste tecniche differiscano per quanto riguarda la modalità di deposizione e la fonte energetica, esse condividono la fase iniziale di progettazione del pezzo. Per tutte le tecniche di additive manufacturing è infatti necessario incominciare dalla fase di design del componente, la quale deve necessariamente avvenire attraverso un disegno CAD (Computer Aided Design) il quale deve essere a sua volta esportato in un formato comprensibile dai macchinari di AM. A questo scopo, agli albori del rapid prototyping (il moderno additive manufacturing), è stato brevettato un formato universale per i file CAD da processare con software CAM (Computer Aided Manufacturing) per la produzione tramite fabbricazione additiva: il formato STL (STereo Litography interface format, meglio conosciuto come Standard Triangulation Language o Standard Tassellation Language). Nell'esportazione da file CAD a file STL la superficie dell'oggetto viene approssimata da un insieme di elementi triangolari, il quale è più fitto nelle zone dalla geometria curva e complessa, mentre è più rado nelle zone planari e dalla geometria semplice. La bontà della mesh generata nell'esportazione a file STL è uno dei fattori determinanti per la buona riuscita del componente, soprattutto in termini di rugosità superficiale. Dalla Figura 1.1 è possibile vedere infatti come una mesh di tanti elementi triangolari riesca ad approssimare meglio la superficie curva del componente, mentre un'approssimazione con pochi elementi produca una superficie spigolosa e non fedele al modello. È importante notare però di non eccedere troppo con il numero di elementi triangolari, in maniera tale da non appesantire eccessivamente il file; è necessario quindi trovare un compromesso e solitamente i software CAD che esportano in formato STL sono programmati per ottimizzare questo aspetto.



Figura 1.1: rappresentazione di come la quantità di elementi triangolari nel file STL influisca sulla qualità superficiale del componente [1].

Una volta ottenuto il file STL il macchinario elabora la mesh e traduce, tramite un applicativo software, le informazioni del disegno in dati, i quali permettono la costruzione additiva del componente.

Le tecniche di manifattura additiva promettono dei grandi vantaggi rispetto alle tecnologie tradizionali; tra questi:

- L'assenza di attrezzature e ulteriori infrastrutture oltre alla macchina per AM;
- La possibilità di sfruttare l'ottimizzazione topologica e realizzare delle strutture complesse, resistenti e leggere, che non sarebbero riproducibili con tecniche sottrattive tradizionali;
- Un minore impatto ambientale e un consumo energetico inferiore;
- Una quasi totale libertà di progettazione e la possibilità di realizzare componenti con caratteristiche funzionali (ad esempio parti a porosità controllata) e altamente personalizzabili (come le protesi dentali o d'anca);
- La realizzazione di parti interconnesse ed integrate, con la conseguente soppressione di eventuali processi di giunzione meccanica o di saldatura.

Ovviamente tutti questi vantaggi sono ottenibili solamente dopo un'accurata analisi del componente da produrre e una progettazione mirata alla realizzazione del prodotto con una specifica tecnologia di manifattura additiva. È necessario quindi che gli operatori e gli ingegneri che operano per la produzione tramite additive manufacturing abbiano solide basi della scienza e tecnologia dei materiali e soprattutto delle regole del *Design for Additive Manufactuing* (DfAM). Ogni tecnica infatti presenta dei precisi dettami, direttamente collegati alla tecnologia che si utilizza, volti ad evitare degli spiacevoli inconvenienti che possono occorrere durante la costruzione del componente. Il design per additive manufacturing può essere restrittivo qualora la parte che si deve produrre sia solo da replicare o da adattare alla manifattura additiva, ma può essere un utile strumento per realizzare parti con geometrie molto complesse in tempi relativamente brevi se il componente da produrre è prototipale o ha seguito una progettazione mirata alla fabbricazione additiva. Il DfAM è ulteriormente importante nella produzione di componenti tramite tecniche additive per il fatto che queste tecnologie sono relativamente nuove e sono dipendenti da un gran numero di parametri di processo; questo ha reso difficile fissare degli standard produttivi e delle "ricette" valide a priori [1].

#### 1.2 Additive manufacturing dei materiali metallici

Grazie al forte interesse accademico e dei principali centri di ricerca nell'ambito della manifattura additiva e nello sviluppo dei materiali, al giorno d'oggi è possibile realizzare dei manufatti stampati in additive con densità prossime al 100% e con proprietà meccaniche e funzionali comparabili, se non addirittura migliori, a quelle degli stessi materiali processati tramite tecnologie tradizionali [2].

Le tecniche principali utilizzate in ambito accademico ed industriale per la produzione di componenti in materiale metallico sono essenzialmente tre: il Selective Laser Melting (SLM), l'Electron Beam Melting (EBM) e la Direct Energy Deposition (DED). Le prime due tecnologie fanno parte della macrocategoria delle tecniche di Powder Bed Fusion e basano il loro funzionamento sulla fusione selettiva di strati micrometrici di polvere metallica depositata su una piastra, ad opera di una sorgente di calore che può essere laser (LPBF) o sottoforma di fascio focalizzato di elettroni opportunamente accelerati (EBM).

La DED invece è una tecnologia meno utilizzata per la realizzazione di nuovi componenti, ma implementata a livello industriale per la riparazione di stampi e altre parti dall'elevato valore aggiunto. Questa tecnica si distingue dalle tecnologie PBF per il fatto che la polvere viene depositata localmente e immediatamente fusa da una sorgente laser ad elevata potenza. Uno schema di queste tre tecnologie è proposto in *Figura 1.2*.



Figura 1.2: rappresentazione schematica dei processi di (a) DED, (b) LPBF, (c) EBM [2].

Le polveri metalliche che si utilizzano nell'ambito della manifattura additiva dei materiali metallici sono solitamente delle polveri pre-alligate ottenute per gas-atomizzazione con sistemi VIGA (Vacuum Inert Gas Atomization) o EIGA (Electrode Induction Gas Atomization). Entrambe queste tecniche sfruttano la fusione del materiale massivo in un crogiolo collocato al di sopra di un secondo comparto, il tutto mantenuto in un'atmosfera controllata per evitare l'ossidazione del metallo. Le due parti dell'impianto sono collegate attraverso un ugello, il quale è tappato da uno stopper ceramico (solitamente in allumina) che impedisce che il materiale coli nel silo sottostante in maniera incontrollata. Una volta che il materiale raggiunge il punto di fusione ed è pronto per la colata, lo stopper viene rimosso e il metallo fuso cola nella camera inferiore. Non appena il metallo inizia a fluire il sistema fa effluire ad alta velocità un getto di gas inerte (che può essere azoto o argon) ad alta pressione, il quale investe il filetto

fluido di metallo e lo nebulizza in una nuvola di polveri metalliche. La frazione più grossolana di queste (superiore ai 15  $\mu$ m), per la forza di gravità precipita e viene raccolta al fondo dell'atomizzatore, mentre la parte più fine, rimasta in sospensione nella camera, viene raccolta in un contenitore separato grazie ad un ciclone.



Figura 1.3: rappresentazione schematica di un atomizzatore a gas [3].

Per quanto riguarda le proprietà meccaniche dei manufatti prodotti, il fatto di avere una microfusione localizzata, un rapidissimo raffreddamento in atmosfera controllata e la possibilità di controllare i parametri di stampa in modo preciso (e.g. la temperatura del substrato e la potenza della fonte di calore per le tecniche PBF) permette di ottenere delle microstrutture peculiari e materiali dalle performance meccaniche sensibilmente differenti rispetto a quando sono prodotti con tecniche tradizionali. Chiaramente queste condizioni di processo comportano anche una serie di criticità legate al ritiro volumetrico nella solidificazione e ai cicli di riscaldamento e raffreddamento degli strati sottostanti, che possono portare i vari layer a delaminazione o a criccatura [2] [4].

#### **1.3 Electron Beam Melting (EBM)**

Una delle tecnologie additive a letto di polvere più promettenti è l'Electron Beam Melting o EBM. Questa tecnica di fabbricazione additiva si distingue dalle altre tecnologie PBF per il fatto che, come sorgente energetica, viene utilizzato un fascio concentrato di elettroni opportunamente accelerati. Questo fascio di elettroni viene realizzato per emissione termoionica scaldando un filamento di tungsteno (oppure un cristallo di esaboruro di lantanio LaB<sub>6</sub>) e viene accelerato da un potenziale di circa 60 kV. Il fascio viene quindi deflesso da una prima serie di lenti elettromagnetiche che lo focalizzano e successivamente da un secondo set di lenti che lo indirizzano precisamente nel punto esatto che si vuole fondere sul letto di polvere. L'utilizzo degli elettroni accelerati come fonte energetica porta ad alcuni vantaggi, come ad esempio il fatto che non ci siano parti meccaniche in movimento per deviare il fascio, o che sia possibile effettuare un riscaldamento del materiale con un fascio diffuso di elettroni tra la costruzione di una sezione e la successiva, ma anche a numerosi svantaggi. Con questa tecnica infatti possono essere processati solamente dei materiali conduttivi, in quanto investire con una grande quantità di elettroni un materiale dielettrico porterebbe ad un accumulo superficiale di carica che defletterebbe il fascio di elettroni, diminuendo l'accuratezza dimensionale del macchinario. Inoltre, per poter indirizzare efficacemente gli elettroni esattamente nel punto della sezione che si vuole fondere, è necessario che sia nella colonna del cannone elettronico che all'interno della camera, vi sia un grado di vuoto compreso tra 10<sup>-3</sup> e 10<sup>-5</sup> Pa; le particelle di gas potrebbero infatti deviare gli elettroni e non permettere una precisa costruzione del componente. Il fatto di avere un vuoto molto spinto all'interno della camera allunga i tempi di costruzione e soprattutto influenza molto il raffreddamento del materiale, si tende quindi a effettuare alcuni flussaggi con elio per migliorare lo scambio termico tra componente e atmosfera e ridurre i tempi di costruzione [2].



Figura 1.4: Rappresentazione schematica di una macchina per Electron Beam Melting [5].

A differenza della costruzione additiva che sfrutta una sorgente laser, l'EBM è un processo caldo. Come già accennato in precedenza infatti tra la costruzione di una sezione e la successiva viene emesso un fascio di elettroni diffusi che scaldano omogeneamente tutta la sezione del componente fino a 1100°C, in modo tale da limitare gli stress termici e favorire l'adesione del layer di polvere successivo. Questa possibilità è essenziale per poter processare dei materiali altofondenti o difficilmente processabili con altre tecniche, come ad esempio le leghe di titanio, le superleghe di nichel e gli intermetallici come il TiAl (*Figura 1.5*) o il NiAl, ma comporta anche una parziale adesione delle particelle di polvere adiacenti al materiale fuso, rendendo la rugosità superficiale dei componenti stampati in EBM maggiore (Ra ~ 20-50  $\mu$ m) di altre tecniche PBF. Avere una finitura superficiale non ottimale può essere deleterio per alcune applicazioni (come per alcune parti che devono essere accoppiate meccanicamente), ma al contrario può essere favorevole in svariati ambiti come per esempio il biomedicale. Componenti quali le protesi d'anca e le coppe acetabolari, realizzate tramite EBM in lega di titanio Ti-6Al-4V ELI per il settore medicale infatti sfruttano questa rugosità superficiale per migliorare l'osteo-integrazione delle parti metalliche con l'organismo [1].



Figura 1.5: Palette di turbina aeronautica realizzate in y TiAl tramite Electron Beam Melting [6].

Solitamente le polveri utilizzate per i processi EBM vengono prodotte per atomizzazione a gas e hanno una granulometria compresa tra i 35  $\mu$ m e i 105  $\mu$ m [7], mentre i layer di polvere hanno solitamente spessore compreso tra i 50  $\mu$ m e i 200  $\mu$ m [2].

#### **1.4 Laser Powder Bed Fusion (LPBF)**

Una delle tecniche di manifattura additiva per materiali metallici più diffuse e promettenti è sicuramente la Laser Powder Bed Fusion (LPBF). Anche questa tecnologia, come l'electron beam melting, utilizza come materiale di partenza una polvere metallica distesa su un substrato in layer dallo spessore micrometrico ( $20 \ \mu m - 100 \ \mu m$ ) e pertanto fa parte delle tecniche di powder bed fusion (*Figura 1.6*). A differenza dell'EBM, l'LPBF sfrutta come sorgente energetica un fascio laser di lunghezza d'onda dell'ordine dei 1060 nm – 1080 nm il quale solitamente è prodotto da una fibra ottica monomodale [2]. Lo spot size del laser è generalmente di dimensioni micrometriche (circa 50  $\mu m$  [8]), il che garantisce un'elevata precisione nella fusione selettiva del materiale e quindi anche ottime tolleranze dimensionali del componente. Utilizzare una sorgente laser, a differenza di un fascio di elettroni, permette di

poter processare i materiali in un'atmosfera di gas inerte protettivo senza realizzare un alto vuoto. Un ulteriore vantaggio delle tecniche di LPBF è il fatto che la costruzione additiva non è rilegata ai materiali conduttivi; esistono infatti tecniche che, tramite macchinari simili a quelli per LPBF, permettono di realizzare componenti in materiali dielettrici come i polimeri [1].



Figura 1.6: rappresentazione schematica di un macchinario per Laser Powder Bed Fusion [9].

Il processo di LPBF si articola nel seguente modo: una volta importato il file CAD sottoforma di file STL il macchinario elabora il disegno e lo divide in layer dello spessore specificato. A questo punto incomincia la fase vera e propria di costruzione del manufatto: il macchinario preleva uno strato micrometrico di polvere da una riserva laterale alla piattaforma di costruzione e lo stende con una racla sulla suddetta piastra. Questo passaggio è fondamentale in quanto la polvere deve essere distribuita sulla piattaforma in modo omogeneo e senza differenze di spessore tra una zona e l'altra; per questo motivo la macchina deve essere ben calibrata, la racla non deve essere usurata o indentata, la polvere deve avere un'ottima scorrevolezza e la piattaforma di costruzione deve essere il più planare possibile. Una volta steso il primo strato di polvere, il laser, indirizzato da una serie di lenti, inizia a fondere selettivamente la prima sezione del componente e i relativi supporti. Conclusa la fusione del primo layer, la piattaforma si abbassa di uno spessore pari a quello dello strato di polvere da depositare; il deposito di materiale si solleva della medesima altezza e la racla, raccogliendolo, lo distribuisce sulla superficie del letto di polvere. Una volta steso il secondo layer il laser fonde la seconda sezione, in modo tale che questa sia adesa alla prima e il processo continua iterativamente per quanti sono i layer di materiale da processare. Una volta conclusa la stampa il componente deve essere lasciato raffreddare all'interno della macchina e successivamente estratto.

A causa delle elevate velocità di raffreddamento che il materiale subisce nel passaggio di stato da liquido a solido e che l'LPBF è un processo freddo, vale a dire con assenza di una fase di preriscaldo del substrato, il componente stampato risulta fortemente tensionato. Gli stress residui di natura termica che possono essere sia di trazione o di compressione, possono essere di entità superiore alla tensione di snervamento del materiale e quindi portare alla deformazione plastica o addirittura alla rottura di alcune sezioni particolarmente sottili. Per questo motivo, successivamente al raffreddamento del componente, è frequente procedere con un trattamento

di distensione [10] e solo successivamente è possibile rimuovere gli eventuali supporti. Un'alternativa al trattamento di rilassamento delle tensioni successivo alla stampa può essere quella di andare ad inserire degli elementi riscaldanti all'interno della piattaforma di costruzione in modo tale da ridurre la severità del raffreddamento e mitigare le tensioni residue [11]. Tuttavia, questa tecnica non è sovente utilizzata per componenti dalle grandi dimensioni, in quanto l'effetto del preriscaldo del substrato resta confinato ai primi strati di materiale. Si rischia quindi di ottenere componenti con una microstruttura via via differente lungo la direzione di costruzione.

Una volta rilassati gli stress residui del componente è possibile rimuovere meccanicamente gli eventuali supporti che sono necessari a sostenere le parti sporgenti del pezzo. Si procede dunque alla rimozione del componente dalla piattaforma di costruzione; operazione che viene solitamente eseguita attraverso l'elettroerosione a filo (EDM) [12]. Una volta separato il pezzo dal substrato di costruzione quest'ultimo viene fresato per garantire la planarità della piastra per le costruzioni successive.

Al giorno d'oggi le macchine per LPBF sono provviste di workstations attrezzate al recupero e alla vagliatura delle polveri rimaste all'interno del macchinario. È stato dimostrato che queste polveri possono essere riutilizzate più volte senza avere un drastico decremento delle proprietà meccaniche dei componenti stampati. La riutilizzabilità delle polveri è però funzione del processo PBF che si utilizza, dei tempi di stampa, della temperatura di processo, della reattività della polvere, del metodo di atomizzazione utilizzato per realizzare la polvere e del contenuto di umidità all'interno del materiale e della camera [13] [1].

### 1.4.1 Parametri di processo di LPBF

I parametri di processo che vengono utilizzati nella costruzione di un componente con la tecnica di LPBF influiscono direttamente sulle sue proprietà termiche e meccaniche; è fondamentale quindi controllare in modo minuzioso questi criteri in modo tale da poter ottenere dei pezzi il quanto più possibile esenti da difetti. I parametri più importanti sono i seguenti:

- *Potenza del laser*: utilizzare un'elevata potenza del laser garantisce un sufficiente riscaldamento della polvere e quindi una fusione ottimale, che può tradursi in una migliore adesione tra gli strati. Utilizzare potenze del laser troppo elevate può però essere controproducente in quanto potrebbe verificarsi l'evaporazione degli elementi di lega più bassofondenti oppure la formazione di fumo nella camera di costruzione;
- *Velocità di scansione*: un'elevata velocità di scanning del laser può garantire una maggiore produttività e una riduzione delle tempistiche di costruzione, ma una scansione troppo veloce della sezione può portare a lack of fusion e ad altri difetti macroscopici;
- *Hatch distance* (ovvero la distanza tra due pozze fuse contigue): proprio come la velocità di scansione, aumentare l'hatch distance significa aumentare la produttività del processo, ma anche incrementare le porosità e i difetti all'interno del manufatto;

• *Spessore dello strato di polvere*: elevati spessori dei layer comportano una diminuzione delle tempistiche di costruzione, ma anche una scarsa qualità a livello di tolleranze dimensionali e rugosità.

e sono riportati graficamente in Figura 1.7.

Questi parametri sono correlati tra loro tramite una grandezza: la densità volumetrica dell'energia del laser  $E_v$  [J/mm<sup>3</sup>]. Questa è definita dall'equazione (1).

$$E_{v} = \frac{P}{v \cdot h \cdot t} \tag{1}$$

Dove *P* è la potenza del laser [W], v è la velocità di scansione [mm/s], h è l'hatch distance [mm] e t è lo spessore del singolo layer di polvere metallica [mm].

Nonostante la densità volumetrica di energia sia un parametro indicativo del processo, Zhao et al. [14] hanno dimostrato che componenti metallici processati tramite LPBF con il medesimo  $E_v$  ma con differente potenza laser, velocità di scansione, hatch distance e spessore del layer, presentavano una quantità e una varietà di difetti differente. Non è quindi semplice trovare il giusto set di parametri per processare una determinata lega, ed è per questo motivo che si devono fare delle simulazioni e delle prove trial & error qualora si inizi una ricerca sulla processabilità di un nuovo materiale con le tecniche di fabbricazione additiva.



Figura 1.7: principali parametri del processo di LPBF [14].

Ulteriori criticità relative alla realizzazione di componenti tramite AM sono solitamente legate alla geometria del pezzo, ai supporti delle zone sensibili e sospese, al posizionamento incorretto dei componenti sulla piattaforma di lavoro, all'usura della racla o alle contaminazioni della polvere o del macchinario. Quest'ultimo aspetto è di fondamentale importanza in quanto le proprietà del materiale dipendono direttamente dalla qualità della polvere che si utilizza.

Un'altra variabile che influenza grandemente i processi di LPBF è la strategia di costruzione. Infatti, visto che le trasformazioni metallurgiche che avvengono durante il processo sono lontane dalle condizioni di equilibrio, scegliere quale sia il metodo per scansionare con il laser una sezione influenza direttamente la microstruttura, l'entità delle tensioni residue e le proprietà meccaniche del manufatto. È frequente la scelta di adottare delle strategie di scanning a bande e di differenziare l'angolo di passata del laser tra un layer e il successivo per minimizzare l'anisotropia del componente. In *Figura 1.7* è possibile notare come sia stata adottata una strategia che prevede un incremento dell'angolo di 90° tra uno strato di polvere e l'altro. Oltre alla tecnica di *stripe filling* sono possibili molte altre modalità di scansione della sezione, ognuna delle quali ha un effetto diretto sulle proprietà e la microstruttura del componente. Alcune di queste strategie sono rappresentate in *Figura 1.8*.



Figura 1.8: Rappresentazione schematica di differenti tipologie di strategie di scansione: (a) scanning unidirezionale, (b) scanning bi-direzionale/zigzag, (c) scanning a isole, (d) variazione di differenti strategie di scansione basate sullo scanning unidirezionale, (e) variazione di differenti strategie di scansione basate sullo scansione bi-direzionale, (f) scansione a spirale, (g) scansione dei contorni, (h) doppia passata del laser con scansione bi-direzionale, (i) doppia passata del laser con scansione bi-direzionale e rotazione di 90° del vettore di scansione dopo ogni layer, (j) scansione incrociata, (k) scansione bi-direzionale e rotazione del vettore di scansione dopo ogni layer [15].

#### 1.4.2 Materiali processabili con LPBF

Nonostante la natura della tecnica di LPBF porti a pensare che, essendo un processo che si basa sulla fusione e sulla successiva solidificazione del materiale, questo vada bene per trattare tutte le leghe conosciute, il mondo della ricerca si è focalizzato sulla processabilità di quelle famiglie di materiali metallici che trovano più larga applicazione in ambito industriale e dall'elevato valore aggiunto. Fanno parte di questa categoria gli acciai rapidi e inossidabili, le leghe di titanio, le leghe di alluminio, le leghe di rame e le superleghe di nichel.

Per quanto riguarda il mondo delle leghe ferrose, uno dei primi materiali ad essere stato investigato è stato l'acciaio inossidabile AISI 316L. Gli acciai inox sono noti per la loro resistenza alla corrosione e sono molto utilizzati in ambito automotive, oil & gas, nel settore chimico e navale e per questo motivo c'è grande interesse da parte delle aziende operanti in questi settori di ottenere dei componenti dalla geometria complessa in questo materiale tramite AM. Ricavare il corretto set di parametri di processo per rendere possibile la costruzione additiva di componenti in AISI 316L ha richiesto un grande sforzo da parte della comunità scientifica. Per mettere le cose in prospettiva sono serviti 9 anni e centinaia di ricerche per ottenere dei componenti in questo materiale con una densità relativa del 99.9% [16].

Con il progredire della ricerca e l'aumento della conoscenza delle tecnologie additive, è stato sempre di più grande interesse l'analisi della processabilità di leghe ferrose dalle più elevate proprietà meccaniche come gli acciai maraging, gli acciai inossidabili PH e gli acciai da utensile

per lavorazioni a caldo. Queste tre famiglie di materiali sono utilizzate in ambito industriale per la realizzazione di stampi ed è proprio per questo che nasce l'interesse verso il mondo della fabbricazione additiva. Tramite l'additive manufacturing è infatti possibile realizzare degli stampi attrezzati con canali di condizionamento termico conformali non riproducibili con lavorazioni meccaniche sottrattive tradizionali. Gli stampi realizzati con canali conformali permettono di diminuire notevolmente il ritiro volumetrico e il tempo ciclo legato al raffreddamento della parte stampata, e di minimizzare le disomogeneità termiche all'interno dello stampo stesso, che lo potrebbero portare a criccatura. Il fatto di avere canali di raffreddamento dalla geometria ottimizzata consente di regolare più accuratamente il processo di stampa a diversi livelli di trade-off tra produttività e qualità superficiale dei pezzi stampati, sia in materiale metallico che polimerico [17].

Per quanto riguarda le leghe di titanio i materiali più studiati per la produzione additiva sono il Ti-6Al-4V e il titanio puro (cpTi). Il primo è impiegato ampiamente in ambito aeronautico per la sua ottima resistenza specifica, mentre il secondo è utilizzato in campo biomedicale per la realizzazione di protesi dentali e ossee, data la sua ottima bio-compatibilità. Altre leghe di titanio studiate sono la Ti-6Al-7Nb e la Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.08Si (Ti-6242), utilizzate soprattutto in campo aeronautico e nel mondo del motorsport per la loro ottima resistenza anche ad elevate temperature e il peso contenuto [18].

Dopo gli acciai e le leghe di titanio la famiglia di materiali che è stata più studiata per la produzione con LPBF è quella delle superleghe di nichel. La maggior parte degli articoli scientifici pubblicati riguardo la processabilità delle superleghe di nichel tramite LPBF si focalizza sull'ottimizzazione dei parametri di processo, con l'obbiettivo di ottenere parti completamente dense. Gran parte della ricerca relativa a questa classe di materiali si concentra sulle leghe per applicazioni ad alta temperatura quali: Inconel 625, Inconel 718, Hasteloy X e MAR-M 247. Le parti realizzate in questi materiali tramite LPBF presentano solitamente proprietà superiori alle corrispettive fabbricate tramite tecniche di casting e trovano applicazione in componenti soggetti alle alte temperature come i motori aeronautici, le palette palette statoriche di turbina per il settore gas e le (*Figura* 1.9) [19].



Figura 1.9: palette statoriche per il settore aeronautico realizzate in IN718 tramite LPBF [20].

#### 1.5 Superleghe

Le superleghe sono una classe di materiali che è stata sviluppata e studiata a ridosso degli anni '50 del secolo scorso per sopperire alla richiesta dei settori aeronautici e della produzione di energia di materiali che potessero mantenere delle ottime proprietà meccaniche anche ad alte temperature e in condizioni di lavoro estreme. In queste applicazioni serve, oltre ad un'elevata resistenza meccanica, anche un'ottima resistenza al creep, ai carichi statici e allo scorrimento viscoso, una eccellente resistenza alla corrosione e all'ossidazione a caldo. Dalla *Tabella 1.1* è possibile notare come la caratteristica che distingue le superleghe dalle altre classi di materiali sia il fatto che queste possiedono una temperatura massima di impiego che è prossima all'80% della loro temperatura di fusione, condizione proibitiva per tutte le altre leghe ingegneristiche. Ciò significa che questi materiali possono mantenere inalterate le loro proprietà meccaniche in una finestra molto ampia di temperature, ciò li rende perfetti per le applicazioni sopra citate.

material	$T_{\rm m}/{\rm K}$	$T_{\rm max}/{ m K}$	$T_{\rm max}/T_{\rm m}$
aluminium alloys	933	450	0.48
ferritic steels	$\frac{923}{1811}$	$\frac{450}{875}$	$0.49 \\ 0.48$
titanium alloys	1943	875	0.45
nickel-base superalloys	1728	1300	0.75
$Al_2O_3$	2323	1200	0.52
$\operatorname{SiC}$	3110	1650	0.53

Tabella 1.1: temperatura massima di impiego T<sub>max</sub> di svariate classi di materiali ingegneristici confrontata con la loro temperatura di fusione Tm [21].

Dalla *Tabella 1.1* è inoltre possibile notare come le superleghe costituiscano un anello di congiunzione tra gli acciai e i materiali ceramici; i primi hanno ottime proprietà meccaniche a temperatura ambiente, ma non ad alte temperature, mentre i secondi presentano un'eccellente resistenza all'ossidazione a caldo e possiedono temperature massime di impiego molto alte, ma sono contraddistinti di scarsa tenacità e difficoltà nella formatura.

#### 1.5.1 Classificazione e applicazioni delle superleghe

Le superleghe possono essere classificate in funzione dell'elemento chimico più presente all'interno di esse e possono essere suddivise in tre macrocategorie:

• Superleghe di ferro: queste leghe possono considerarsi un'evoluzione degli acciai inossidabili austenitici e sono tra le superleghe più economiche che si possono trovare. Presentano un elevato quantitativo di elementi leganti, tra i quali il principale è il nichel (presente dal 20% al 40% in peso) che serve a stabilizzare la fase austenitica e a ottenere un materiale a microstruttura FCC anche a basse temperature. Tra gli altri elementi leganti sono presenti Cr e Mo che rafforzano la lega per soluzione solida; Al, Ti e Nb

che formano precipitati ed elementi quali La, Cr e Zr che servono per migliorare la resistenza all'ossidazione a caldo. Data la presenza di molti elementi che stabilizzano la fase  $\alpha$  (BCC) del ferro (Cr, Mo, Al, Ti, Nb) è importante che la frazione percentuale di Ni sia molto elevata in maniera tale da garantire al materiale una struttura FCC sia a temperatura ambiente che ad alta temperatura. Leghe di ferro con un quantitativo di Ni inferiore al 20% possono effettuare trasformazione martensitica in fase di raffreddamento e presentare un drastico crollo delle proprietà meccaniche oltre i 540°C. Le superleghe di ferro commercializzate più utilizzate e la loro composizione chimica sono esposte in *Tabella 1.2*.

rabena 1.2. composizione enimiea dene principan superiegne ai terro [22].												
Cr Ni Co Mo W Nb Ti Al Fe								С	Others			
Alloy N-155	21	20	20	3	2.5	1	-	-	32.2	0.15	0.15 N, 0.2 La, 0.02 Zr	
Haynes 556	22	21	20	3	2.5	0.1	-	0.3	29	0.1	0.50 Ta, 0.02 La, 0.002 Zr	
Incoloy 800	21	32.5	-	-	-	-	0.38	0.38	45.7	0.05	-	
Incoloy 801	20.5	32	-	-	-	-	1.13	-	46.3	0.05	-	
Incoloy 802	21	32.5	-	-	-	-	0.75	0.58	44.8	0.35	-	
A-286	15	26	-	1.25	-	-	2	0.2	55.2	0.04	0.005 B, 0.3 V	
Discaloy	14	26	-	3	-	-	1.7	0.25	55	0.06	-	
Incoloy 903	< 0.1	38	15	0.1	-	3	1.4	0.7	41	0.04	-	
Incoloy 907	-	38.4	13	-	-	4.7	1.5	0.03	42	0.01	0.15 Si	
Incoloy 909	-	38	13	-	-	4.7	1.5	0.03	42	0.01	0.4 Si	
Incoloy 925	20.5	44	-	2.8	-	-	2.1	0.2	29	0.01	1.8 Cu	

Tabella 1.2: composizione chimica delle principali superleghe di ferro [22].

Le superleghe di Fe e più in particolare quelle della serie AISI 600, vengono utilizzate principalmente per la realizzazione di cuscinetti e parti soggette a strisciamento e usura in ambito aeronautico per la loro spiccata resistenza all'usura ad alta temperatura e all'ossidazione [23].

- **Superleghe di nichel**: le superleghe di nichel sono tra i materiali più performanti e complessi che esistano e per questo motivo sono anche tra i più studiati. I motivi per il quale si utilizza il nichel come materiale di base per la realizzazione di queste superleghe sono i seguenti [24]:
  - Possiede una struttura FCC, che comporta una grande tenacità e duttilità;
  - Non effettua trasformazioni allotropiche, la struttura FCC permane anche ad elevate temperature; in questo modo non si hanno variazioni di volume che potrebbero causare tensioni residue;
  - Ha una buona resistenza all'ossidazione, infatti forma un ossido molto poco stabile, che può essere ridotto da deboli agenti riducenti;
  - Può essere rinforzato tramite soluzione solida, grazie alla sua straordinaria capacità di dissolvere grandi quantitativi di Fe e Cr.

La microstruttura delle superleghe di Ni è composta da una matrice austenitica a struttura FCC (talvolta denominata  $\gamma$ ) nella quale sono dissolti un numero molto elevato di elementi leganti, ognuno con una funzione specifica. Questi possono essere suddivisi in tre gruppi:

- $\circ$  Elementi che tendono a dissolvere nella matrice  $\gamma$  e dare rafforzamento per soluzione solida: Co, Cr, Mo, Re, Ru e W;
- Elementi che tendono a formare seconde fasi a bordo grano: C, B, Zr e Hf;
- Elementi che tendono a formare con il Ni fasi intermetalliche  $\gamma$ ' e  $\gamma$ " con stechiometria Ni<sub>3</sub>M, dove M può essere un atomo metallico di: Al, Nb, Ta e Ti.

La composizione chimica determina il meccanismo di rafforzamento del materiale, che questo sia per soluzione solida all'interno della matrice austenitica  $\gamma$  o per precipitazione di seconde fasi indurenti come  $\gamma'$ ,  $\gamma''$ , carburi o boruri. Le principali superleghe di Ni e la loro composizione chimica sono esposte in *Tabella 1.3*.

Alloy         Cr         Co         Mo         W         Ta         Re         Nb         Al         Ti         Hf         C         B         Y         Zr         Oth           Mar-M246         8.3         10.0         0.7         10.0         3.0         -         -         5.5         1.0         1.50         0.14         0.02         -         0.03         -           IN-713LC         12.0         -         4.5         -         -         -         2.0         5.9         0.65         -         0.05         0.01         -         0.10         -         -         -         -         2.0         5.9         0.66         -         0.05         0.01         -         0.10         -         -         -         -         -         -         -         2.0         5.9         0.66         -         0.16         0.01         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         0.10         0.01         0.01         0.05         0.01         -         -         -         -         -         -         -         - <td< th=""><th></th><th></th><th></th><th></th><th>-</th><th></th><th></th><th></th><th>-</th><th>-</th><th>-</th><th>-</th><th>-</th><th></th><th></th><th></th></td<>					-				-	-	-	-	-			
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Alloy	Cr	Co	Mo	W	Та	Re	Nb	Al	Ti	Hf	С	В	Y	Zr	Other
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$							Conver	ntionally	Cast All	ovs						
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Mar-M246	8.3	10.0	0.7	10.0	3.0			5.5	1.0	1.50	0.14	0.02		0.05	
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Rene' 80	14.0	9.5	4.0	4.0				3.0	5.0		0.17	0.02	_	0.03	
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	IN-713LC	12.0	_	4.5		_	_	2.0	5.9	0.6	-	0.05	0.01	_	0.10	-
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C1023	15.5	10.0	8.5		-			4.2	3.6	-	0.16	0.01			
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$							Directio	nally Sol	idified A	lloys						
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	IN792	12.6	9.0	1.9	4.3	4.3		-	3.4	4.0	1.00	0.09	0.02		0.06	_
First-Generation Single-Crystal Alloys           PWA 1480         10.0         5.0         -         4.0         12.0         -         -         5.0         1.5         -	GTD111	14.0	9.5	1.5	3.8	2.8	_	_	3.0	4.9	_	0.10	0.01	_		
PWA 1480       10.0       5.0       -       4.0       12.0       -       -       5.0       1.5       - <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>Firs</td> <td>t-Genera</td> <td>tion Sing</td> <td>gle-Crys</td> <td>tal Alloy.</td> <td>s</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td>						Firs	t-Genera	tion Sing	gle-Crys	tal Alloy.	s					
Rene' N4       9.8       7.5       1.5       6.0       4.8 $-$ 0.5       4.2       3.5       0.15       0.00 $   -$	PWA 1480	10.0	5.0	-	4.0	12.0	—	_	5.0	1.5	-	-	_	-	-	-
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Rene' N4	9.8	7.5	1.5	6.0	4.8		0.5	4.2	3.5	0.15	0.05	0.00			1
Second-Generation Single-Crystal Alloys           PWA 1484         5.0         10.0         2.0         6.0         9.0         3.0         -         5.6         -         0.10         -	CMSX-3	8.0	5.0	0.6	8.0	6.0	-		5.6	1.0	0.10	3 <u>1</u>			_	
PWA 1484       5.0       10.0       2.0       6.0       9.0       3.0 $-$ 5.6 $ 0.10$ $  -$						Secon	nd-Gener	ation Sir	ngle-Cry	stal Allo	ys					
Rene' N5       7.0       7.5       1.5       5.0       6.5       3.0 $-$ 6.2 $-$ 0.15       0.00       0.01 $  -$	PWA 1484	5.0	10.0	2.0	6.0	9.0	3.0	—	5.6	-	0.10			-	-	-
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Rene' N5	7.0	7.5	1.5	5.0	6.5	3.0	_	6.2	_	0.15	0.05	0.00	0.01	_	
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	CMSX-4	6.5	9.0	0.6	6.0	6.5	3.0	_	5.6	1.0	0.10	_	-	_	-	
Rene' N6       4.2       12.5       1.4       6.0       7.2       5.4 $-$ 5.8 $-$ 0.15       0.05       0.00       0.01 $   -$						Thir	d-Genera	tion Sin	gle-Crys	tal Alloy	S					
CMSX-10       2.0       3.0       0.4       5.0       8.0       6.0       0.1       5.7       0.2       0.03       -       1.3       1.1       -       0.09       0.005       -       -       -       -       1.3       3.0       -       0.03       0.03       0.03	Rene' N6	4.2	12.5	1.4	6.0	7.2	5.4	_	5.8	_	0.15	0.05	0.00	0.01	1 <u></u>	1000
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	CMSX-10	2.0	3.0	0.4	5.0	8.0	6.0	0.1	5.7	0.2	0.03		-		1000	_
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$							Wro	ught Sup	peralloys							
Rene' 41       19.0       11.0       10.0       -       -       -       1.5       3.1       -       0.09       0.005       - <td< td=""><td>IN 718</td><td>19.0</td><td></td><td>3.0</td><td></td><td></td><td>_</td><td>5.1</td><td>0.5</td><td>0.9</td><td>-</td><td></td><td>0.02</td><td>_</td><td>-</td><td>18.5Fe</td></td<>	IN 718	19.0		3.0			_	5.1	0.5	0.9	-		0.02	_	-	18.5Fe
Nimonic 80A       19.5       -       -       -       -       -       1.4       2.4       -       0.06       0.003       -       0.06       -       -       -       -       -       1.4       2.4       -       0.06       0.003       -       0.06       -       -       -       -       -       -       1.3       3.0       -       0.08       0.006       -       0.08       0.006       -       -       -       -       -       -       -       -       0.03       0.03       -       0.03       0.03       -       0.03       0.03       -       0.03       -       0.03       -       0.03       -       0.03       -       0.03       -       0.03       0.013       -       0.05       -       -       -       0.7       2.1       3.7       -       0.03       0.015       -       -       -       -       0.7       2.1       3.7       -       0.03       0.015       -       -	Rene' 41	19.0	11.0	10.0	10000	<u>,</u>	-		1.5	3.1	<u> </u>	0.09	0.005		8 <u></u> 2	( <u>77-18</u> 1)
Waspaloy       19.5       13.5       4.3       -       -       -       1.3       3.0       -       0.08       0.006       -       0.03       0.01       -       0.03       -       -       -       -       -       -       -       0.03       0.03       -       0.03       -       -       -       -       0.03       0.03       -       0.03       -       0.03       -       0.03       -       0.03       -       0.03       0.013       -       0.05       -       -       -       -       0.7       2.1       3.7       -       0.03       0.015       -       -       -       -       -       0.7       2.1       3.7       -       0.03       0.015       -	Nimonic 80A	19.5	-	-	_	—	—	—	1.4	2.4	-	0.06	0.003	-	0.06	-
Udimet 720         17.9         14.7         3.0         1.3         -         -         2.5         5.0         -         0.03         0.03         -         0.03         0.03         -         0.03         0.03         -         0.03         0.03         -         0.03         0.03         -         0.03         0.013         -         0.05         -         -         -         0.03         0.015         -         -         -         -         -         0.03         0.015         -         -         -         0.03         0.015         -         -         0.03         0.015         -         -         0.03         0.015         -         0.03         <	Waspaloy	19.5	13.5	4.3	_		_	_	1.3	3.0	-	0.08	0.006	_	_	
Powder-Processed Superalloys           Rene' 95         13.0         8.0         3.5         3.5         -         -         3.5         3.5         2.5         -         0.065         0.013         -         0.05         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         0.05         0.013         -         0.05         -         -         -         -         -         -         -         0.7         2.1         3.7         -         0.03         0.015         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         0.7         2.1         3.7         -         0.03         0.015         -	Udimet 720	17.9	14.7	3.0	1.3		_	_	2.5	5.0		0.03	0.03		0.03	_
Rene' 95         13.0         8.0         3.5         3.5 $ -$ 3.5 $3.5$ $  0.05$ $ 0.05$ $  0.7$ $2.1$ $3.7$ $ 0.03$ $0.015$ $   0.7$ $2.1$ $3.7$ $ 0.03$ $0.015$ $    0.7$ $2.1$ $3.7$ $ 0.03$ $0.015$ $    0.7$ $2.1$ $3.7$ $ 0.03$ $0.015$ $    0.7$ $2.1$ $3.7$ $ 0.03$ $0.015$ $   0.7$ $0.1$ $0.7$ $0.1$ $0.7$ $0.1$ $0.7$ $0.01$ $0.7$ $0.03$ $0.015$ $ 0.7$ $0.1$ $0.7$ $0.1$ $0.7$ $0.1$ $0.7$ $0.1$ $0.7$ $0.1$ $0.7$ $0.1$ $0.7$ $0.1$ <th< td=""><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td>Powder-1</td><td>Processe</td><td>d Supera</td><td>allovs</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></th<>							Powder-1	Processe	d Supera	allovs						
Rene' 88 DT 16.0 13.0 4.0 4.0 0.7 2.1 3.7 - 0.03 0.015	Rene' 95	13.0	8.0	3.5	3.5	-	—	3.5	3.5	2.5	-	0.065	0.013	_	0.05	
N10 110 157 75 000 0015 000	Rene' 88 DT	16.0	13.0	4.0	4.0		_	0.7	2.1	3.7		0.03	0.015			
N18 11.2 15.6 6.5 4.4 4.4 0.5 0.02 0.015 - 0.03 -	N18	11.2	15.6	6.5		_		_	4.4	4.4	0.5	0.02	0.015	-	0.03	-
IN100 12.4 18.4 3.2 4.9 4.3 - 0.07 0.02 0.07	IN100	12.4	18.4	3.2		_		_	4.9	4.3	-	0.07	0.02		0.07	

Tabella 1.3: composizione chimica delle principali superleghe di nichel [22].

Questi materiali sono utilizzati principalmente all'interno dei motori aeronautici, ma anche in scambiatori di calore, all'interno dei sistemi di propulsione aerospaziale, nel settore chimico e petrolchimico e nelle turbine per la produzione di energia. Negli anni sono state sviluppate svariate generazioni di superleghe di nichel mirate ad operare a temperature sempre più elevate; questa tendenza va di pari passo con il fatto che, sia per le turbine per la produzione di energia, che per i motori aeronautici, l'efficienza aumenta in modo lineare con la *turbine entry temperature* (TET) [25]. In *Figura 1.10* è possibile notare come sia aumentata la temperatura operativa (TP) per le superleghe di nichel con il progredire delle generazioni. Le superleghe di ultima generazione sono ricche di elementi leganti particolari come Re e Ru, oltre a Co, Ti, W e Ta; tutti questi metalli fanno parte dei *critical raw materials* (CRM) listati nel 2020 dalla commissione europea. È necessario quindi che il rapido sviluppo tecnologico di questi materiali e la crescente diffusione in ambito industriale, siano realizzati sempre con consapevolezza e rispetto delle risorse [26].



Figura 1.10: temperature performance (TP) di 5 generazioni di superleghe di nichel monocristalline sottoposte ad un carico statico di 137 Mpa per 1000h [27].

Una ulteriore strategia che è stata adottata per migliorare le proprietà a fatica e a creep delle superleghe di nichel è stata quella di agire direttamente sulla struttura cristallografica del materiale. Infatti, nonostante i materiali policristallini esibiscano una maggiore resistenza meccanica a temperatura ambiente, in accordo con la legge di Hall-Petch, ad alta temperatura e per applicazioni in cui il creep è un fenomeno limitante è preferibile che il materiale sia caratterizzato da grandi grani colonnari orientati lungo la direzione di applicazione del carico o che sia monocristallino. In *Figura 1.11* è possibile notare come l'evoluzione microstrutturale delle palette di turbina realizzate in superlega di nichel sia stata fondamentale per realizzare dei componenti più performanti ad elevata temperatura.



Figura 1.11: evoluzione storica della resistenza alle alte temperature delle superleghe di nichel realizzate con differenti microstrutture [24].

In *Figura 1.12* è rappresentata graficamente la resistenza a creep delle differenti classi di superleghe al variare della temperatura.



Figura 1.12: resistenza al creep delle differenti classi di superleghe al variare della temperatura [22].

#### 1.5.2 Tecniche di produzione delle superleghe di Ni

Il ciclo produttivo di una superlega di nichel inizia dalla realizzazione di grandi lingotti; questi devono avere una composizione chimica altamente controllata e, dato che sono presenti molti elementi leganti sensibili all'ossidazione, è necessario che la fusione avvenga in un'atmosfera inerte. Il melting delle superleghe di nichel viene quindi sempre svolto in forni ad induzione in vuoto o *vacuum induction melting* (VIM); questo produce un rimescolamento dato dalle correnti indotte all'interno del fuso e permette quindi di omogenizzare la composizione chimica della lega e inoltre, essendo un processo in vuoto, garantisce la corretta evacuazione di fasi contaminanti basso-fondenti. Successivamente alla fusione e alla solidificazione, si ottengono dei lingotti che possono essere processati prevalentemente attraverso tre tecniche [22] [23]:

• **Ri-fusione e successivo casting**: l'investment casting è la tecnica di colata delle superleghe di nichel più utilizzata per la realizzazione di parti complesse comprese le palette di turbina e i vani statorici. Gli stampi sono solitamente realizzati in materiale ceramico refrattario composto da una miscela di allumina, silice e zirconia. Questo mix di polveri ceramiche viene utilizzato per realizzare uno slurry che serve a ricoprire la replica in cera del componente da ottenere. Successivamente alla formazione di vari layer di slurry ceramico si passa all'inserimento dell'investment all'interno di un contenitore forato (*flask*) contenente altro materiale refrattario. Si inserisce quindi questo contenitore in un forno nel quale viene attuato un ciclo termico volto in prima battuta all'evaporazione della cera e successivamente al consolidamento dello stampo

ceramico. Una volta realizzata la cottura in forno si cola all'interno dello stampo ancora caldo la superlega fusa; questo passaggio viene effettuato normalmente sottovuoto per evitare la contaminazione del materiale fuso. È importante che ci sia, dalla parte degli operatori e degli ingegneri di processo, una profonda conoscenza dell'evoluzione microstrutturale del materiale nel suo passaggio da fuso a solido e delle possibili criticità che possono occorrere durante la colata. È importante, infatti, che i prodotti ottenuti per casting siano quanto più possibile esenti da difetti che potrebbero rivelarsi deleteri. Durante la solidificazione, a causa dell'elevato numero di elementi leganti presenti, si ha il fenomeno della segregazione degli elementi più alto-fondenti; è per questo motivo che una volta ottenuto il getto questo debba essere sottoposto ad una serie di lunghi trattamenti termici, volti alla omogeneizzazione della composizione chimica e alla precipitazione di  $\gamma'$ ,  $\gamma''$  e dei carburi. Nonostante le criticità legate alla colata siano molteplici, questo processo permette di realizzare dei componenti dalla geometria molto complessa e di controllare la microstruttura del getto in funzione dei parametri di raffreddamento e della geometria dello stampo. Un preciso controllo dei flussi termici durante la fase di raffreddamento può garantire una microstruttura policristallina con grani colonnari orientati lungo la direzione di applicazione del carico (superleghe directionally solidified o DS). Questa microstruttura è ottimale nelle applicazioni in cui il creep è un fenomeno limitante (come le palette di turbina) in quanto essenzialmente non si hanno bordi di grano orientati perpendicolarmente alla direzione di applicazione del carico statico. Attraverso la colata è possibile, inoltre, ottenere delle superleghe monocristalline, andando a realizzare uno stampo dalla geometria molto particolare, che permette la "selezione" di un singolo grano cristallino in fase di raffreddamento (Figura 1.13).



Figura 1.13: Investment ceramico e sezione di una paletta di turbina monocristallina ottenuta per colata [23].

• **Ri-fusione e lavorazioni di deformazione plastica** (*wrought product*): una volta realizzato il lingotto VIM, questo viene raffinato attraverso sistemi di *electro slag remelting* (ESR) o *vacuum arc remelting* (VAR). Questi step di raffinamento della lega servono per rimuovere le impurità e ridurre la segregazione, in modo tale da ottenere un semilavorato chimicamente e meccanicamente omogeneo per le successive operazioni

di formatura [22]. Si procede quindi ad una serie di lavorazioni meccaniche di deformazione plastica a caldo, volte a trasformare il lingotto in billette, barre o blumi. Durante queste operazioni si ha una ricristallizzazione del materiale e un recupero dei difetti di colata del lingotto quali le porosità, ma possono insorgere altri difetti come la formazione di ossidi, nitruri e carbonitruri e la presenza di *white spots*. Questi *white spots* sono particolari zone del materiale in cui si ha una carenza di fasi secondarie nella matrice di Ni e sono causati dalla segregazione degli elementi leganti durante la rifusione; per questo motivo questi difetti sono riscontrabili in alcune billette di superlega (frequentemente presenti per la lega IN718) ottenuti per cast&wrought [28]. La ricristallizzazione che avviene durante la deformazione plastica a caldo porta il materiale ad esibire una dimensione media del grano cristallino inferiore a quella dei componenti in superlega ottenuti mediante colata; per questo motivo i pezzi ottenuti per deformazione meccanica a caldo non possiedono una elevata resistenza al creep e sono quindi utilizzati in tutti quei reparti in cui è necessaria una resistenza meccanica molto elevata, ma in cui la temperatura non supera i 600-700°C (dischi e casing delle turbine).

Ri-fusione e realizzazione di una polvere metallica (successivamente processata • tramite tecniche di metallurgia delle polveri): ci sono alcune superleghe che, a causa dell'elevata concentrazione di elementi leganti refrattari come Nb, Mo, Ta e Ti tendono a presentare eccessiva segregazione e non sono inoltre adatte ai processi termomeccanici di deformazione plastica a caldo perché proni al fenomeno dell'hot cracking. Questi materiali infatti presentano anche a caldo altissimi flow stress e sono quindi caratterizzati da una bassissima duttilità e deformabilità. Per realizzare dei componenti dalle elevate proprietà meccaniche e dalla composizione chimica molto controllata con questi materiali si può intraprendere la strada della metallurgia delle polveri. Le polveri metalliche di superlega vengono prodotte tramite atomizzazione a gas di lingotti prodotti per VIM e sono successivamente setacciate e separate in funzione della granulometria. Processare il lingotto in questo modo è sicuramente più costoso delle tecniche viste in precedenza, ma garantisce che ogni granulo di polvere abbia una composizione chimica altamente omogenea e controllata. In seguito alla produzione delle polveri queste necessitano di essere consolidate per ottenere un oggetto massivo; a questo scopo, una tecnica di consolidamento delle polveri utilizzata per la formatura delle superleghe è l'Hot Isostatic Pressing (HIP), che verrà trattato più nel dettaglio nel Paragrafo 1.7.2. Con le tecniche di metallurgia delle polveri si possono produrre materiali altamente performanti e con una minima concentrazione di difetti, ma policristallini e perciò adatti alla costruzione di componenti destinati ad applicazioni a temperature inferiori ai 700°C nelle quali la resistenza meccanica deve essere particolarmente elevata.

In *Figura 1.14* è disponibile una diagramma di flusso schematico delle tecnologie impiegate per produrre superleghe di nichel.



Figura 1.14: diagramma di flusso delle tecnologie più comuni impiegate per produrre componenti in superlega di nichel [23].

#### 1.6 Inconel 718

L' Inconel 718 è una superlega di nichel facente parte della categoria delle leghe da precipitation hardening e si basa sul sistema ternario Ni-Fe-Cr. Questa è una delle superleghe più frequentemente utilizzate industrialmente e studiate in ambito accademico [28], perché possiede delle ottime proprietà meccaniche fino a 700°C, ma può essere utilizzato anche a basse temperature, ha un'ottima resistenza al creep e alla fatica meccanica, nonché elevata resistenza all'ossidazione a caldo. In *Figura 1.15* è rappresentato il numero di pubblicazioni scientifiche annuali riguardanti la produzione tramite tecniche LPBF di superleghe di nichel secondo *Web of Science* [28]. Da questa immagine si può notare come l'interesse nei confronti di questa lega e soprattutto della sua processabilità con innovative tecniche di additive manufacturing, sia in rapido aumento e un argomento assolutamente attuale.



Figura 1.15: numero di pubblicazioni annuali riguardanti la produzione di componenti in lega IN718, IN625 e IN738LC fino a dicembre 2021 secondo *Web of Science* [28].

Grazie alle sue eccezionali proprietà e alla sua ottima lavorabilità e saldabilità l'Inconel 718 è la superlega più utilizzata in ambito aeronautico al mondo [30]. Le applicazioni di questa superlega sono molteplici e sono destinate prevalentemente al mondo dell'aerospazio e turbine a gas (dischi di rotore, parti di camere di combustione, casing, alberi di trasmissione, sistemi di scarico e palette), ma trovano spazio anche in motori a combustione interna (turbochargers, valvole di scarico, inserti di valvole), utensili per la lavorazione a caldo di materiali metallici, componenti di sistemi per la propulsione astronautica, scambiatori di calore e nell'industria chimica, petrolchimica e nucleare [23].

La composizione chimica nominale dell'IN718 è esposta in *Tabella 1.3*; ogni elemento di lega viene aggiunto in funzione della formazione di una specifica fase rinforzante.

#### 1.6.1 Microstruttura e fasi presenti

L'Inconel 718 presenta una matrice  $\gamma$  con sistema cristallografico cubico a facce centrate (FCC) con un parametro di cella a = 0.3616 nm. Questa lega è rinforzata sia per soluzione solida che per precipitazione di intermetallici. La precipitazione di seconde fasi intermetalliche  $\gamma' e \gamma'' e$  carburi è la principale fonte di rafforzamento della lega. Tali precipitati però, per essere effettivamente rafforzanti, devono precipitare in quantità e dimensioni entro specifici range, ottenibili solo dopo appositi trattamenti termici. La complessa composizione chimica della lega permette anche ad altri composti intermetallici di precipitare, ma solo a seguito di prolungate esposizioni a temperatura critiche. Normalmente questi precipitati sono indesiderabili perché comportano un decremento notevole della resistenza meccanica, della duttilità e della resistenza a fatica alle alte temperature. La *Figura 1.16* mostra le curve CCT per l'IN718, identificando le regioni in cui le varie fasi citate precedentemente iniziano a formarsi o risultano stabili.



Figura 1.16: curve CCT per un lingotto di IN718 omogeneizzato a 1180°C per 90 ore [32].

#### **1.6.1.1** Fase γ"

La fase intermetallica  $\gamma$ " è il principale elemento rafforzante della superlega IN718 e si presenta con la stechiometria Ni<sub>3</sub>Nb e solitamente precipita all'interno della matrice sottoforma di placchette di forma discoidale con differente fattore di forma [33]. La fase  $\gamma$ " presenta una struttura cristallografica tetragonale a corpo centrato, con un rapporto c/a = 2.04, rappresentata in Figura 1.17. Il reticolo cristallino della fase  $\gamma$ " può essere ottenuto sovrapponendo, uno sopra l'altro, due reticoli cubici a facce centrate della fase y. Proprio per questa similitudine a livello reticolare, l'interfaccia tra la matrice  $\gamma$  è i precipitati di  $\gamma$ " è coerente e per questo motivo è garantito il corretto trasferimento degli sforzi tra le due fasi, senza concentrazione degli stress. La precipitazione di questa fase intermetallica è ottenibile riscaldando il materiale tra 700°C e 900°C, tuttavia è preferibile effettuare il trattamento a più bassa temperatura (700°C) e per un tempo prolungato in quanto, se si tratta il materiale a più alta temperatura, questa fase tende ad aumentare di dimensione causando un decremento delle proprietà meccaniche [33], [34]. Inoltre, essendo questa una fase metastabile, una prolungata esposizione ad elevate temperature potrebbe comportare la sua trasformazione allotropica in fase  $\delta$ , che ha differente struttura cristallografica, ma medesima composizione chimica, ed è deleteria per le proprietà meccaniche della lega [35].



Figura 1.17: struttura cristallina e micrografia TEM della fase  $\gamma$ " precipitata in IN718 [29] [36].

#### **1.6.1.2** Fase γ'

La fase intermetallica  $\gamma'$  ha reticolo cubico e stechiometria Ni<sub>3</sub>(Al, Ti) (*Figura 1.18*). Questa precipita in modo coerente all'interno della superlega IN718 solitamente in forma globulare con dimensione nanometrica grazie ad un trattamento isotermo compreso tra i 590°C e i 700°C. La morfologia globulare è presente soprattutto in leghe da deformazione plastica (come la IN718) dove il contenuto di elementi formatori di  $\gamma'$  (Ti, Al, Ta) non è molto elevato e la percentuale di questa fase rispetto alla matrice austenitica è inferiore al 10% [37]. Nelle leghe da colata invece si possono raggiungere concentrazioni di fase intermetallica  $\gamma'$  anche superiori al 60-70%; in questi casi quest'ultima acquisisce una morfologia cubica [38]. Nella superlega IN718 è frequente che un atomo di Nb vada a sostituire un atomo di Ti o di Al, rinforzando ulteriormente la fase  $\gamma'$  per sostituzione. La precipitazione di un fitto network di particelle di  $\gamma'$  ostacola il movimento delle dislocazioni ed è alla base del rinforzo delle superleghe utilizzate per le applicazioni a più alte temperature. Come per  $\gamma''$  anche i precipitati di  $\gamma'$  sono soggetti al fenomeno dell'ingrossamento e anche al *rafting* ovvero alla coalescenza e deformazione dovuta all'esposizione prolungata ad elevate temperature.



Figura 1.18: struttura cristallina della fase  $\gamma$ ' [24][29].
#### 1.6.1.3 Carburi

La composizione nominale della lega IN718 prevede dei quantitativi di carbonio che possono arrivare fino allo 0.08%; questo viene aggiunto prevalentemente per permettere la precipitazione di carburi intergranulari e intragranulari di elementi quali: Ti, Nb, Cr e Mo. Nell'Inconel718 i carburi che si trovano principalmente sono quelli di Nb e Ti, con stechiometria MC; per l'IN718 ottenuta per colata questi si formano prevalentemente in fase di solidificazione a causa dell'elevata segregazione che si ha nelle zone interdendritiche (ZI) di questi elementi leganti, i quali sono caratterizzati da un basso coefficiente di partizione (*Figura 1.19*), mentre se il materiale è processato tramite tecniche di LPBF i carburi precipitano in quantità e dimensioni inferiori a causa del rapido raffreddamento. Essendo questi dei carburi primari, essi sono termodinamicamente molto stabili e tendono a permanere all'interno della materiale anche a seguito dei trattamenti termici convenzionali che si adottano per omogeneizzare la microstruttura e la composizione chimica dell'IN718 (e.g. ricottura a 1100°C per 1h). Tuttavia, è possibile che, per prolungati periodi di esercizio ad alta temperatura (750-800°C) questi carburi degenerino secondo le due reazioni seguenti [24] [39]:

$$MC + \gamma \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma'$$
  
 $MC + \gamma \rightarrow M_6C + \gamma'$ 

La presenza di grandi carburi primari di questi elementi leganti è benefica per le proprietà meccaniche del materiale in quanto stabilizza il bordo del grano ed evita l'accrescimento del grano cristallino in seguito a deformazione meccanica a caldo o a prolungati trattamenti termici. Una eccessiva precipitazione di questi carburi non è però voluta, in quanto questi sequestrano dalla matrice elevati quantitativi di Nb e Ti, che sono essenziali per la formazione delle fasi intermetalliche  $\gamma$ " e  $\gamma$ ', i veri precipitati rinforzanti di questa superlega.

Quando il carbonio si lega con elementi come Fe e Cr, questo forma, solitamente a bordo grano, dei carburi con stechiometria  $M_{23}C_6$ . Questi possono aumentare le proprietà meccaniche della lega, ma la loro presenza e la loro dimensione è da controllare precisamente in quanto possono essere causa di intensificazione delle tensioni, fragilità a bordo grano e corrosione intergranulare dovuta alla mancanza di cromo nelle zone prossime al carburo (sensibilizzazione). Oltre a queste due classi è possibile anche la formazione di carburi con stechiometria  $M_6C$  e  $M_2C$  dove M solitamente è un atomo di Mo, Cr, Ni, Co o W, i quali precipitano in seguito a trattamenti termici, ad esposizione a temperature comprese tra i 700°C e i 900°C per tempi prolungati o per degenerazione dei carburi MC [40].



Figura 1.19: (a) carburo micrometrico precipitato a bordo grano in IN718 successivamente a invecchiamento a 955°C per 3.5h [41] e (b) carburi MC precipitati nelle zone interdendritiche di IN718 [42].

## 1.6.1.4 Fasi Topologically Closed Packed (TCP)

Le fasi TCP sono delle fasi intermetalliche dalla microstruttura molto complessa, che possono precipitare al bordo di grano nelle superleghe di Ni con quantitativi molto elevati di Cr, Mo, W e Re [24]. Queste possono generarsi nelle fasi finali della solidificazione dei lingotti di IN718 ottenuti per colata, quando questi elementi altofondenti permangono in fase liquida nelle zone interdendritiche oppure in seguito a trattamenti termici prolungati nel range 800-900°C. Nell'IN718 processato tramite tecniche di additive manufacturing queste fasi non sono riscontrabili nella microstruttura as-built, ma possono formarsi a seguito di esposizioni prolungate ad alta temperatura o a trattamenti termici [43].

Le fasi topologically closed packed sono particolarmente deleterie per le proprietà meccaniche del materiale in quanto sono molto fragili e precipitano solitamente con una morfologia aciculare o piatta, che favorisce la concentrazione degli sforzi, diminuendo notevolmente la resistenza meccanica e la duttilità della lega. Un ulteriore effetto malevolo dovuto alle fasi TCP è dato dal sequestro di elementi leganti come Cr e Mo, con un conseguente peggioramento della resistenza a corrosione della lega, principalmente nelle zone intergranulari. Le fasi TCP più presenti all'interno dell'IN718 sono le fasi di Laves, fasi intermetalliche che si formano nelle zone interdendritiche a causa della microsegregazione di Nb, Mo e Ti (*Figura 1.20*). Queste oltre ad essere molto fragili, presentano grandi quantitativi di questi elementi e quindi inibiscono la formazione delle seconde fasi intermetalliche  $\gamma' e \gamma''$ . Oltre a ciò, le fasi di Laves sono bassofondenti e possono fondere quando il componente opera ad alte temperature oppure quando questo viene saldato [44]; questa fusione incipiente porta il materiale a criccare (*Figura 1.20*) e talvolta a cedere di schianto.



Figura 1.20: struttura cristallina e stechiometria delle fasi di Laves [29] e precipitazione di fasi di Laves bassofondenti a bordo grano di un componente in IN718, con conseguente criccatura per fusione incipiente [44].

### **1.6.1.5** Fase δ

La fase  $\delta$  è un precipitato di struttura cristallina ortorombica e stechiometria Ni<sub>3</sub>Nb che si forma frequentemente all'interno dell'IN718 successivamente a lunghe esposizioni tra 700°C e 1000°C. La sua precipitazione incomincia solitamente a bordo grano in quanto in tale zona è presente un quantitativo maggiore di Nb per microsegregazione e l'energia di formazione è inferiore, per poi continuare dentro il grano cristallino con una morfologia a placchetta o di forma aciculare, ma è anche possibile la precipitazione intragranulare per degenerazione della fase intermetallica  $\gamma$ ", che possiede una struttura cristallina simile e una eguale stechiometria [45]. Nonostante la fase  $\delta$  sia termodinamicamente più stabile della fase  $\gamma$ ", la sua formazione è piuttosto lenta e per questo motivo la comparsa di  $\delta$  fino a 900°C è sempre preceduta dalla precipitazione di  $\gamma$ " [46]. È stato trovato da S. Zhang et al. [45] che la formazione di fase  $\delta$  all'interno di componenti in IN718 formati tramite LPBF è tanto maggiore nel range di temperatura 900-980°C e la sua frazione in volume è tanto più elevata quanto maggiore è il tempo di mantenimento ad alta temperatura e minore è la temperatura di solubilizzazione (*Figura 1.21*).

La presenza di fase  $\delta$  è deleteria per le proprietà della lega in quanto la sua morfologia aciculare tende a concentrare gli sforzi a bordo di grano, portando a criccatura e a hot-cracking il componente, decrementandone anche la duttilità per le operazioni di deformazione plastica a caldo. Inoltre, la presenza di questi precipitati impedisce la formazione di  $\gamma$ " e comporta quindi una diminuzione notevole delle proprietà meccaniche della lega. La precipitazione di fase  $\delta$  a bordo grano permette di ottenere una stabilizzazione del grano cristallino, ma solitamente si tende a dissolvere questa fase oltre i 1015°C e successivamente far precipitare i carburi NbC che svolgono, anche in maniera migliore, la stessa funzione [46].



Figura 1.21: struttura cristallina e stechiometria della fase  $\delta$  [29] e precipitazione di fase  $\delta$  in IN718 ottenuta per LPBF dopo il mantenimento per diverse tempistiche a differenti temperature [45].

### 1.6.2 Proprietà fisiche e meccaniche

La superlega IN718 presenta, come già accennato in precedenza, delle proprietà termomeccaniche superlative e per questo motivo è impiegata in applicazioni dall'alto valore aggiunto che operano in condizioni ed ambienti estremi. Le proprietà fisiche dell'Inconel 718 sono elencate in *Tabella 1.4*.

Tabella 1.4: proprietà fisiche dell'IN718 [43].				
Property	State	Value		
Density (g/cm <sup>3</sup> )	Annealed Annealed and aged	8.19 8.22		
Elastic modulus at 21°C (GPa)	-	200		
Melting range (°C)	Cast Wrought	1205-1345 1260-1335		
Mean thermal expansion coefficient from 20°C to 93°C (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	-	12.2		
Specific heat at 21°C (J/kg·K)	-	430		
Thermal conductivity at $21^{\circ}C$ (W/m·K)	-	11.4		
Electrical resistivity at 21°C (10 <sup>-6</sup> $\Omega \cdot m$ )	Annealed Annealed and aged	1.25 1.21		

Dato che le superleghe di Ni sono state sviluppate per operare a caldo è importante che queste presentino sì delle ottime proprietà meccaniche a temperatura ambiente, ma è anche fondamentale che queste non decrescano rapidamente all'aumentare della temperatura.

In *Figura 1.22* è rappresentato l'andamento delle principali proprietà meccaniche dell'IN718, ottenuto per cast & wrought, in funzione della temperatura [47].



Figura 1.22: Modulo elastico, coefficiente di espansione termica (CTE), resistenza allo snervamento, resistenza a rottura e allungamento a rottura dell'IN718 in funzione della temperatura, dati da [47].

Dalla Figura 1.22 è possibile notare che le proprietà meccaniche della superlega non subiscono un drastico peggioramento all'aumentare della temperatura; il materiale esibisce un decremento della resistenza oltre i 600°C, ma mantiene comunque buone proprietà. L'allungamento a rottura dell'IN718 mostra un comportamento opposto alla resistenza meccanica e quindi la duttilità della lega aumenta molto ad alte temperature; questo dato va a confermare la buona deformabilità a caldo che contraddistingue questa lega da deformazione plastica.

Le proprietà meccaniche della lega IN718 possono essere ulteriormente migliorate andando a processare questo materiale con tecniche di fabbricazione additiva. T. Trosch et al. [48] hanno dimostrato che la resistenza a rottura e lo snervamento dell'Inconel 718 ottenuta per LPBF è maggiore di quella dello stesso materiale ottenuto tramite tecniche tradizionali quali colata e forgiatura, sia a temperatura ambiente che a 450°C. I risultati della loro ricerca sono esposti in *Tabella 1.5*; qui si può apprezzare meglio anche una delle caratteristiche del processo di LPBF, ovvero che la direzione di costruzione che si sceglie influisce direttamente sulle proprietà meccaniche del materiale che si decide di stampare. È possibile, infatti, notare che i campioni costruiti tramite LPBF e disposti orizzontalmente mostrano una tensione di rottura maggiore e una duttilità inferiore a quelli realizzati verticalmente. Questa maggiore deformabilità dei campioni stampati in verticale è dovuta ai grani colonnari che si formano durante il processo di stampa in direzione parallela a quella di applicazione del carico.

UTS <sup>a</sup> (MPa) R <sub>p0.2</sub> <sup>b</sup> (MPa) ɛf (%)	Horizontal	Vertical	45°	SLM (average)	Forged	Cast
Room temperature	1440	1400	1450	1430	1380	950
	1186	1180	1190	1185	1192	940
	18.5	20.4	16,9	18,6	19,1	23,1
450 °C	1216	1160	1255	1210	1177	766
	1033	1026	1080	1046	1055	750
	12.4	15.9	12,8	13.7	17,0	10,9
650 °C	1011	992	1074	1026	1061	576
	870	860	855	862	955	517
	3.6	14,2	5.8	7.9	13.9	13.7

Tabella 1.5: proprietà meccaniche a temperatura ambiente, 450°C e 650°C di IN718 ottenuta per forgiatura, colata e LPBF con differenti orientazioni di costruzione [48].

Mentre nella forgiatura è necessaria la presenza di fini particelle di fase  $\delta$  per bloccare la crescita del grano tramite pinning durante le operazioni di deformazione plastica a caldo, nell'IN718 processato tramite LPBF ciò non è necessario. Grazie al rapido raffreddamento caratteristico delle tecniche di LPBF è infatti possibile ottenere un grano cristallino molto fine senza che vi sia la formazione di fase  $\delta$ . In questo modo la concentrazione di Nb in soluzione solida è molto elevata e si riesce ad ottenere, a seguito del trattamento termico di invecchiamento, una precipitazione di  $\gamma$ " ancora maggiore, che aumenta la resistenza meccanica del materiale [30].

Questo effetto benefico della formatura tramite LPBF è visibile anche in termini di resistenza al creep. Lo scorrimento viscoso a caldo è infatti uno dei fattori limitanti nel design di componenti operanti per lunghi periodi di tempo ad alte temperature e sottoposti a carichi statici. In particolare, M. Pröbstle et al. [30] hanno investigato il comportamento a creep di IN718 processato tramite colata e forgiatura (cast & wrought o C&W) con quello dello stesso materiale ottenuto tramite LPBF e trattato con un invecchiamento diretto dalla condizione asbuilt (DA) o con un trattamento convenzionale di solubilizzazione e invecchiamento (SHT) a differenti temperature. I risultati della ricerca sono schematizzati con il grafico riportato in *Figura 1.23*.



Figura 1.23: curve di creep a 630°C e 900 MPa per IN718 ottenuto con differenti tecnologie di formatura e trattamenti termici [30].

Il precedente grafico evidenzia chiaramente quanto il minimo creep rate del materiale ottenuto tramite LPBF e processato con un trattamento di solubilizzazione a 1000°C e invecchiamento (curva verde in Figura 1.23) sia di un ordine di grandezza inferiore al minimo creep rate della

medesima superlega ottenuta con tecniche convenzionali (curva grigia in Figura 1.23). Questa migliore resistenza al creep è dovuta al fatto che, facendo un trattamento di solubilizzazione oltre ai 1000°C è possibile dissolvere la fase  $\delta$  e le fasi di Laves presenti. In questo modo si ottiene una matrice ricca di Nb e si può favorire agevolmente una precipitazione di fase  $\gamma$ " con un trattamento termico di invecchiamento. La fase y" contribuisce fortemente al miglioramento della resistenza al creep del materiale, precipitando in modo ordinato e coerente con la matrice  $\gamma$  [49]. Il materiale processato tramite LPBF che ha subito un trattamento di solubilizzazione a 930°C e invecchiamento (curva rossa in Figura 1.23) non presenta la stessa resistenza al creep di quello solubilizzato a 1000°C perché con il trattamento termico a 930°C non è possibile dissolvere totalmente la fase  $\delta$  e quindi si ha meno Nb a disposizione nella matrice per la precipitazione di fase  $\gamma$ " durante il processo di invecchiamento. Risulta chiaro quindi che la presenza e la frazione in volume di fase  $\delta$  all'interno del materiale sia un indice diretto della possibilità di far precipitare fasi rinforzanti quali  $\gamma' e \gamma'' e$  di migliorare quindi le proprietà a creep dell'IN718. Solubilizzando a una temperatura inferiore si ha inoltre un grano cristallino di dimensioni inferiori e quindi, come è stato già anticipato precedentemente nel Paragrafo 1.5.1, si ha una resistenza al creep nettamente inferiore. In Figura 1.24 è possibile notare come la vita a creep dell'IN718 sia direttamente collegata alla dimensione del grano cristallino.



Figura 1.24: tempo a rottura per prove a creep a 650°C e 730 MPa in funzione della taglia media del grano cristallino in IN718 [50].

W.M. Tucho e V. Hansen [36] hanno investigato in un loro lavoro la durezza dell'IN718 processata tramite LPBF e l'effetto che possono avere i trattamenti termici di solubilizzazione e invecchiamento in termini microstrutturali e di proprietà. I risultati, riportati in *Figura 1.25* mostrano come la durezza Vickers dei campioni as-printed (Ap) sia maggiore dei campioni trattati termicamente; in particolare è possibile notare come la durezza del materiale decresca all'aumentare della temperatura di solubilizzazione e del tempo di mantenimento (istogrammi verdi). Gli istogrammi di colore rosso indicano la differenza di durezza presente tra il campione as-printed e i provini trattati termicamente.





Figura 1.25 durezza di campioni in IN718 realizzati tramite LPBF in condizioni as-printed (Ap), dopo il trattamento di solubilizzazione (ST) e dopo il trattamento di invecchiamento (STA) [36].

Una volta effettuato il trattamento di invecchiamento, atto alla precipitazione di  $\gamma' e \gamma''$  è possibile notare un notevole incremento della durezza dei campioni trattati termicamente (istogramma blu+rosso). L'incremento è stato di 194, 206, 232 e 241 HV rispettivamente per i campioni sottoposti a solubilizzazione e invecchiamento a 1100°C/1h, 1100°C/7h, 1250°C/1h e 1250°C/7h. È possibile evidenziare come, dopo l'invecchiamento, l'aumento di durezza sia maggiore quando maggiore è la temperatura di solubilizzazione e il suo mantenimento. Questo comportamento è chiaramente dovuto alla maggiore quantità di precipitati che si possono ottenere a seguito di un trattamento termico di solubilizzazione a più alte temperature e per tempi prolungati, i quali favoriscono una totale dissoluzione delle fasi di Laves, della fase  $\delta$  e un recupero dei difetti cristallografici [36].

Un ulteriore fattore limitante nella progettazione di componenti per l'industria aeronautica è la fatica meccanica; l'applicazione ciclica di un carico, che può essere dovuta a vibrazioni o a condizioni operative, può favorire la nucleazione e propagazione di cricche, le quali possono diminuire la resistenza del componente o portarlo a rottura. Per quanto riguarda l'IN718, la resistenza a fatica è particolarmente elevata, ma dipende direttamente da una serie di fattori, quali: la storia termica del materiale e dalle tecnologie di formatura utilizzate per ottenerlo [51], la dimensione del grano cristallino [50], l'entità dello stress ciclico e l'esposizione prolungata alle alte temperature [52]. In *Figura 1.26* sono rappresentati rispettivamente le curve di Wohler per IN718 ottenuta tramite differenti tecniche di formatura e trattata termicamente, e la resistenza a fatica di IN718 formata con tecniche convenzionali in funzione della temperatura.



Figura 1.26: confronto tra le curve di Wohler di IN718 ottenuta tramite tecniche di additive manufacturing e tecniche tradizionali [50] e curve di fatica per IN718 in funzione della temperatura [51].

La minore resistenza a fatica dei campioni ottenuti tramite LPBF, che hanno subito un trattamento di Hot Isostatic Pressing, in confronto a quella dei provini ottenuti con tecniche di colata e forgiatura (C&W) è riconducibile al fatto che per i primi la fase di nucleazione è favorita dalla rugosità e porosità superficiale indotta dal processo LPBF, porosità che non è possibile richiudere con il trattamento di HIP in quanto superficiali. Inoltre, è possibile notare che i campioni che hanno subito un trattamento di invecchiamento successivo all'HIP (HIP+AHT LPBF IN718) presentano una resistenza a fatica superiore dei campioni trattati solamente con HIP (HIP LPBF IN718); questo comportamento è chiaramente dovuto alla precipitazione di seconde fasi che si ha con il trattamento di aging; seconde fasi che permettono di deviare la cricca e di far sostenere al materiale più cicli a parità di carico applicato.

#### 1.6.3 Resistenza all'ossidazione a caldo

La resistenza all'ossidazione a caldo è una proprietà fondamentale per le superleghe di nichel utilizzate per la realizzazione di componenti destinati ad operare in ambienti ad alta temperatura e a contatto con gas ossidanti. Per resistere all'ossidazione alle alte temperature le superleghe di nichel sviluppano sulla propria superficie uno strato molto sottile di ossido passivante, il quale deve essere adeso al substrato metallico e sufficientemente denso da prevenire ulteriore ossidazione del materiale sottostante. Gli elementi che vengono aggiunti alle superleghe di Ni per migliorare la resistenza all'ossidazione a caldo sono quindi solitamente Cr, Al e Ti, in quanto questi formano un film passivante denso e termodinamicamente stabile (*Figura 1.27*), rispettivamente di cromia (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), allumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e titania (TiO<sub>2</sub>), in presenza di un'atmosfera ossidante.



Dato che la resistenza all'ossidazione a caldo dell'IN718 è determinata principalmente dalla formazione del layer passivante di  $Cr_2O_3$  e  $Al_2O_3$  è importante che questi siano solubilizzati omogeneamente all'interno del materiale; per questo motivo è necessario che il trattamento di solubilizzazione sia effettuato ad una temperatura tale da permettere la dissoluzione dei carburi e delle altre seconde fasi che possono sequestrare o impoverire determinate zone degli elementi Cr e Al. L'ossidazione dell'IN718 è un fenomeno che può essere talvolta limitante se si processa il materiale tramite metallurgia delle polveri. Gli elementi leganti presenti in lega più affini all'ossigeno possono infatti favorire la formazione di un fine strato di ossido sulla superficie delle polveri. Questo può inibire la densificazione tramite HIP e permanere al bordo di grano anche successivamente alla densificazione e limitare la duttilità e la resistenza della

Ora che è stata fatta un'introduzione sulle superleghe e in particolare sull'Inconel 718 e le sue proprietà, in questi successivi paragrafi vengono introdotte le tecniche di metallurgia delle polveri in quanto queste ricoprono un ruolo centrale nel presente lavoro di tesi.

lega [54].

# 1.7 Metallurgia delle polveri

La metallurgia delle polveri, o Powder Metallurgy (PM) è un insieme di tecnologie di formatura dei materiali metallici che sfruttano un insieme di polveri come materiale di partenza. Queste tecniche sono caratterizzate da due step fondamentali:

- La produzione della polvere: che può avvenire tramite processi meccanici senza transizione di fase (comminuzione dei trucioli derivanti dalle lavorazioni per asportazione di truciolo), processi meccanici con transizione di fase (atomizzazione a gas/acqua/plasma) o con metodi chimici (riduzione chimica, decomposizione carbonilica o elettrolisi).
- L'arrangiamento delle polveri e la loro densificazione per ottenere un manufatto denso e compatto.

La metallurgia delle polveri viene solitamente scelta come tecnologia di formatura, qualora vi siano da processare dei materiali dalla bassa duttilità difficilmente formabili attraverso forgiatura, oppure per metalli altofondenti che non sono facilmente processabili con tecniche di colata. Vi sono però casi in cui la PM viene preferita alle altre tecnologie metallurgiche per la produzione di materiali convenzionali in quanto, mediante questi processi, è possibile conseguire delle proprietà peculiari alternativamente non ottenibili. Tramite la metallurgia delle polveri è possibile, inoltre, processare dei materiali compositi come il WC-Co, o dalla porosità controllata (per applicazioni nei campi della filtrazione o per materiali auto-lubrificanti).

Le tecniche di metallurgia delle polveri presentano molteplici vantaggi, quali:

- La minimizzazione degli scarti del processo produttivo;
- La realizzazione di parti net shape, con una conseguente eliminazione dei processi di finitura o di machining;
- Permettono di processare svariate leghe;
- Presentano il minor consumo energetico per kg di componente tra tutte le tecnologie metallurgiche;
- I pezzi prodotti presentano solitamente una elevata rugosità superficiale;
- Alcune tecniche sono adatte alla produzione di grandi lotti, in quanto sono caratterizzate da elevate produttività;
- Alcune tecniche sono cost-effective a confronto con le controparti di metallurgia tradizionale.

## 1.7.1 Polveri metalliche

Le polveri metalliche sono il punto di partenza per qualsiasi tecnologia di PM che si voglia utilizzare per la realizzazione di un determinato componente. Le tecniche di produzione delle polveri di materiale metallico sono molteplici e si possono suddividere in due macrocategorie:

- **Metodi meccanici**: sono le tecniche utilizzate per produrre dei grandi o grandissimi volumi di polvere; possono a loro volta essere suddivisi in:
  - Metodi senza transizione di fase: si fanno forza di una spinta comminuzione delle particelle metalliche fino al raggiungimento di una data granulometria e una successiva vagliatura e separazione. La comminuzione delle particelle può essere ottenuta dal machining di un componente oppure dal ball/bar/rod milling. Solitamente con il machining si ottengono dei trucioli abbastanza irregolari, con facce piane (i quali possono presentare uno scarso impaccamento) e spigoli vivi, che devono essere successivamente macinati ulteriormente. I mezzi macinanti devono essere ovviamente più duri del metallo e possono quindi essere di ceramica (allumina o zirconia) oppure di metallo duro (WC-Co). Queste sferette macinanti però possono contaminare la polvere metallica in quanto, nel loro sfregamento, queste si usurano e si può quindi avere inquinamento del batch per mechanical alloying.
  - Metodi con transizione di fase: solitamente atomizzazione, che può essere condotta principalmente con tre tecniche differenti:
    - Atomizzazione ad acqua: in questa tecnica di atomizzazione si utilizza l'acqua per raffreddare molto rapidamente il fuso metallico in modo da ottenere la polvere desiderata. Le velocità di raffreddamento che si possono ottenere sono dell'ordine dei 10<sup>7</sup>-10<sup>8</sup> K/s, ma il valore puntuale dipende dai parametri di processo quali: la temperatura del fuso, la temperatura dell'acqua, la pressione del getto d'acqua e dal volume che se ne utilizza. Il raffreddamento rapido tramite il getto d'acqua pressurizzato ossida superficialmente la polvere metallica che si ottiene, per questo motivo, successivamente all'atomizzazione, le polveri devono subire un trattamento termico di ricottura in atmosfera riducente. Con la water atomization si possono produrre delle polveri di granulometria compresa tra 50 µm e 200 µm dalla morfologia molto irregolare.
    - Atomizzazione a gas: come già introdotto precedentemente nel Paragrafo 1.2, le tecniche di atomizzazione a gas sfruttano un sistema di fusione in vuoto e una successiva colata del metallo fuso all'interno di un silo sottostante alla fornace, mantenuto in medio-vuoto. Una volta che il fuso viene colato, questo viene investito da un getto di gas inerti (solitamente N<sub>2</sub> o Ar) ad alta pressione, in modo tale da ottenere la polvere metallica. Le polveri realizzate con questa tecnica sono di granulometria compresa tra i 5-63 µm e presentano una morfologia sferica con l'occasionale presenza di satelliti.

Atomizzazione a plasma: questa tecnica è utilizzata prevalentemente per la realizzazione di polveri di metalli altofondenti (quali Ta, W, Mo e Nb) e si articola nel seguente modo: un filamento del materiale che si vuole atomizzare viene convogliato, tramite una serie di rulli, all'interno di una camera nel quale è realizzato un plasma di Ar che serve sia da sorgente termica per fondere il filo metallico che come mezzo per la realizzazione della polvere metallica. Tramite questa tecnologia è possibile ottenere delle polveri di granulometria compresa tra <25-125 µm e dalla morfologia perfettamente sferica [53].



Figura 1.28: rappresentazione schematica delle tecniche di atomizzazione (a) ad acqua, (b) a gas, (c) al plasma [55].

- **Metodi chimici**: questi sono utili alla produzione di polveri estremamente pure e dalla composizione chimica altamente controllata, ma non sono caratterizzati da un'elevata produttività. Anche questi metodi si possono suddividere principalmente in tre processi:
  - Riduzione chimica: si può adottare per la produzione di polveri ferrose o non ferrose e si basa sulla riduzione chimica degli ossidi del metallo che vogliamo ottenere. Solitamente si miscela l'ossido di interesse con un mix di coke e carbone pirolitico e lo inserisce in un forno per la riduzione chimica vera e propria. Successivamente al forno si hanno solitamente una serie di comminutori e mulini per la riduzione di taglia e un forno finale per la distensione delle tensioni interne. Con questa tecnica si possono ottenere delle polveri dalla morfologia irregolare e dall'aspetto spugnoso.
  - Metodo carbonilico: in questa tecnica si parte da trucioli di materiale metallico e li si fa reagire con il monossido di carbonio per formare il composto carbonilico del metallo di interesse. In un successivo step si effettua una riduzione del carbonile per ottenere la polvere metallica pura. Con questa tecnologia è possibile produrre polveri altamente sferiche e dalla composizione chimica estremamente controllata; inoltre è possibile processare anche polveri di Mo, Co, W, Cr.
  - **Elettrolisi**: questo è il classico processo che si utilizza per ottenere la polvere di rame. Questo prevede che si utilizzi un elettrolita contenente Cu (solitamente un

sale) e che si conduca un processo elettrochimico per la deposizione del metallo al catodo, il quale precipita dalla soluzione in una forma dendritica e presenta grandi tensioni residue. Il processo elettrochimico è uno di quelli più lunghi e costosi, ma permette di produrre le polveri metalliche dalla purezza maggiore [55].

Una volta prodotte le polveri queste devono essere caratterizzate per la loro forma, dimensione e distribuzione granulometrica, in quanto questi parametri influiscono direttamente sulla scelta del processo di metallurgia delle polveri da utilizzare per realizzare un prodotto. La forma delle particelle di polvere può essere valutata da un operatore tramite microscopia elettronica a scansione (SEM) e successiva analisi di immagine; per questa tecnica di caratterizzazione le polveri devono necessariamente essere inglobate in una resina, la quale deve successivamente essere resa conduttiva tramite un processo di sputtering metallico. Per la valutazione della dimensione media delle particelle e la loro distribuzione granulometrica si possono adottare due tecniche:

- La vagliatura: ovvero la setacciatura della polvere metallica attraverso vagli dalle maglie sempre più fitte e fini per poter separare la frazione frazioni di polvere comprese in un range dimensionale;
- Metodi ottici in cui si sfrutta la diffrazione laser: questi solitamente si basano sul disperdere in aria la polvere metallica attraverso un ciclone e sul misurare la dimensione di una grande quantità di particelle attraverso la diffrazione di un raggio laser (*Figura 1.29*).



Figura 1.29: rappresentazione schematica del metodo di laser scattering per la valutazione della distribuzione granulometrica di una polvere metallica [56].

## 1.7.2 Hot Isostatic Pressing (HIP)

L'Hot Isostatic Pressing (HIP) può essere utilizzato per migliorare le proprietà meccaniche dei getti, per densificare componenti sinterizzati, per consolidare polveri e anche come tecnica di giunzione tra due componenti. Anche se solitamente viene associato alla diminuzione della porosità residua all'interno di componenti ottenuti per casting o per additive manufacturing, l'HIP può essere una tecnica adattabile a molteplici utilizzi; alcuni di questi sono schematizzati in *Tabella 1.6*.

Applicazione	Obiettivo principale	Materiali
Densificazione di getti da colata	Rimuovere micro e macro- porosità	Superleghe di Ni e Co, leghe di Ti, leghe di Al, leghe di Cu e acciai
Densificazione di polveri pre- sinterizzate	Raggiungere la densità massima teorica evitando un eccessivo ingrossamento del grano	WC-Co, metalli duri, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , altri ceramici avanzati, leghe di Be
Consolidamento di polveri incapsulate	Raggiungere la densità massima teorica evitando la segregazione e un eccessivo ingrossamento del grano	Acciai rapidi, ceramici, compositi a matrice metallica (Al-SiC), compositi ceramico-ceramico, materiali magnetici, superconduttori ceramici
Giunzione interfacciale	Eseguire diffusion bonding di materiali non similari	Acciaio e bronzo, leghe di Ni e acciaio, ceramici e metalli
Applicazioni speciali	Rimuovere porosità gassose e impurità da materiali per applicazioni ottiche	ZnS, Sn-In-O, lantanidi
HIPping reattivo	Sintetizzare composti tramite reazioni esotermiche durante un riscaldamento a pressioni isostatiche elevate	Materiali intermetallici, TiB <sub>2</sub> , Nb <sub>3</sub> Al

Tabella 1.6: esempi di applicazioni dell'HIP e materiali processabili. Dati da [55]

Questa tecnologia è caratterizzata dall'applicazione di elevate pressioni isostatiche sul componente da trattare, ad opera di un flusso di gas inerte, comunemente Argon ad alta pressione, in un forno mantenuto ad alta temperatura. La pressione isostatica che agisce sul componente è dovuta ai numerosi impatti ad alta velocità delle molecole gassose che vengono introdotte all'interno del forno; si stima che la velocità di queste molecole sia in media di 900 m/s e che avvengano 10<sup>30</sup> impatti al secondo per metro quadrato di superficie [57]. Questa pressione agisce indistintamente su ogni parte della superficie del componente, anche nelle zone rientranti o difficilmente raggiungibili da altri utensili per forgiatura, con una direzione normale alla tale. L'azione combinata della elevata pressione isostatica e delle alte temperature, solitamente prossime a 0.7-0.8 T<sub>m</sub>, porta il materiale a fluire plasticamente e a richiudere le porosità all'interno del pezzo, derivanti dal processo di formatura. La riduzione della dimensione dei pori e del loro numero all'interno del manufatto ha un effetto benefico sulla resistenza meccanica, l'allungamento a rottura, la resistenza al creep e a fatica dei componenti trattati, in quanto questi microvuoti possono agire come zone di concentrazione degli sforzi e portare prematuramente a rottura i manufatti (*Figura 1.30*).



Figura 1.30: effetto del trattamento di HIP su (a) resistenza al creep di Ti-6Al-4V, (b) resistenza a fatica di Ti-6Al-4V e (c) proprietà meccaniche di un bronzo legato con Ni e Al [57].

#### **1.7.2.1** Net Shape Hot Isostatic Pressing (NSHIP)

Il Net Shape Hot Isostatic Pressing (NSHIP) è una tecnica di powder metallurgy che sfrutta le elevate pressioni e temperature del processo di HIP per poter densificare le polveri metalliche e ottenere dei componenti net-shape, ovvero parti che necessitano di minime lavorazioni meccaniche post-formatura. Il processo si articola nel seguente modo: la polvere metallica di interesse, che deve possedere una morfologia sferica e una distribuzione granulometrica ampia per migliorare l'impaccamento, viene inserita all'interno di un contenitore in acciaio a basso tenore di carbonio, come l'AISI 1080 [58], della forma desiderata. Il riempimento della capsulastampo deve essere svolto su una tavola vibrante dopo aver eseguito dei lavaggi delle cavità interne per mezzo di un flusso di gas inerte, insufflato dopo aver generato il vuoto nello stesso. Questa procedure risulta fondamentale se si vuole limitare l'ossidazione delle polveri, che potrebbe inficiare la successiva densificazione. Una volta riempita la capsula, questa viene collegata nuovamente ad un sistema in grado di generare il vuoto e di insufflare Argon. L'ultimo step prima di sigillare la capsula mediante saldatura consiste nel rimuovere completamente il gas presente al suo interno e successivamente di verificare che non vi siano perdite. La capsulastampo contenente le polveri compattate viene quindi portata all'interno del forno per HIP; qui il trattamento termico ad alta pressione deforma notevolmente il materiale per permettere la densificazione delle polveri tramite sinterizzazione. È fondamentale quindi che la capsula sia sovradimensionata rispetto alla dimensione dell'oggetto finale che si desidera ottenere e che questa sia realizzata con un materiale altamente deformabile. In Figura 1.31 sono rappresentate le fasi di riempimento della capsula per NSHIP ed il ritiro volumetrico che si ha in fase di compressione e sinterizzazione delle polveri.



Figura 1.31: rappresentazione degli step di riempimento della capsula stampo e della sua riduzione in volume durante il processo di HIP [55] [57].

Una volta ottenuto il compattato di polveri è necessario rimuovere la capsula per rivelare il componente net-shape. A questo proposito, se la capsula è realizzata in acciaio bassolegato, si può procedere per rimozione meccanica o tramite un attacco chimico volto a corroderla. E. Bassini et al. [59] hanno investigato l'effetto della rimozione chimica della capsula sulla qualità del componente ottenuto. I risultati ottenuti hanno dimostrato come, l'immersione del componente incapsulato in una soluzione contenente il 5% HNO<sub>3</sub> e 5% HF in acqua distillata per 24h è efficace alla rimozione chimica della capsula di acciaio, ma si ha un attacco chimico anche del materiale sottostante. Questo rende necessaria un'ulteriore rimozione meccanica dei primi 100 µm di materiale o addirittura 500 µm qualora siano presenti carburi e seconde fasi a bordo grano.

Il NSHIP è una tecnica di formatura *resource-efficient* che può offrire un inferiore *buy to fly ratio*, significative riduzioni di massa dei componenti e limitare le lavorazioni meccaniche sui tali. Questa tecnologia può essere utilizzata per la manifattura di materiali difficilmente formabili tramite tecniche tradizionali di forgiatura e può anche offrire l'opportunità di realizzare componenti in materiale composito tramite mechanical alloying. In *Figura 1.32* sonno rappresentati i vantaggi in termini di utilizzo del materiale e di riduzione degli step produttivi rispetto alle tecnologie tradizionali, per la realizzazione di un casing di turbina aeronautica.



Figura 1.32: riduzione di step produttivi e risparmio di materiale per la produzione di un componente tramite NSHIP [60].

#### 1.7.2.2 Shelling

Lo shelling è una recente tecnologia ibrida di metallurgia delle polveri che unisce i vantaggi dell'additive manufacturing alla versatilità dell'hot isostatic pressing ed è la tecnica di formatura sul quale si concentra il presente lavoro di tesi. Come già anticipato nel Paragrafo 1.1 la manifattura additiva presenta molteplici punti di forza, tra questi: la possibilità di realizzare geometrie complesse, di processare materiali difficilmente formabili con tecniche tradizionali e la realizzazione di microstrutture peculiari e meccanicamente molto performanti. Tuttavia, le tecnologie di AM, in particolare quelle di PBF, presentano tempi di stampa molto lunghi, che molte volte non sono compatibili con la produzione di alcune serie di prodotti. A questo scopo lo shelling nasce come tecnologia alternativa per poter ridurre le tempistiche di stampa 3D e permettere ugualmente la produzione di strutture complesse realizzate con materiali difficilmente processabili. Il processo di produzione tramite shelling si articola nel seguente modo: si realizza il disegno CAD di un guscio dallo spessore millimetrico della geometria che si desidera ottenere e lo si orienta e supporta nell'ambiente CAM secondo le regole del DfAM. Successivamente si passa alla produzione del componente cavo tramite tecniche PBF. Per la natura di queste tecnologie e data la mancanza di sfiati all'interno del guscio, la polvere metallica non fusa rimarrà intrappolata all'interno di esso e verrà successivamente consolidata tramite un trattamento termico di HIP. In questo modo è possibile ridurre notevolmente i tempi della produzione additiva, in quanto è necessario fondere solamente la sezione del guscio metallico. Il vero e proprio consolidamento del materiale avviene con il trattamento di pressatura isostatica a caldo, trattamento che molte volte risulta ugualmente necessario per componenti full-density realizzati tramite AM. Ulteriori dettagli relativi a questa tecnologia saranno presentati nei capitoli successivi.

### 1.7.3 Sinterizzazione

La sinterizzazione è un trattamento termico che si effettua su polveri metalliche o ceramiche compattate, ad una temperatura inferiore alla temperatura di fusione del costituente principale, atto alla densificazione e all'aumento della resistenza del materiale, attraverso la formazione di legami tra le particelle. Questo trattamento garantisce solidità strutturale alle parti realizzate tramite tecniche di metallurgia delle polveri quali: Press & Sintering (P&S), Metal Injection Moulding (MIM), Field Assisted Sintering Techniques (FAST) e Additive Manufacturing, ed è alla base della maggior parte delle tecnologie di formatura dei materiali ceramici.

#### 1.7.3.1 Meccanismi di sinterizzazione

La driving force della sinterizzazione è la riduzione di energia superficiale associata ai pori o alle polveri di granulometria molto fine. Le particelle metalliche di dimensioni ridotte esibiscono un rapporto superficie/volume molto più elevato rispetto a quelle di taglia maggiore; per esempio, una particella perfettamente sferica di diametro 1 µm presenterà un rapporto A/V (A=superficie, V=volume) 100 volte superiore ad una polvere di diametro 100 µm e conseguentemente presenterà un'energia superficiale molto maggiore. La forza motrice della sinterizzazione, e quindi della chiusura di una porosità presente tra più particelle di polvere, può essere espressa in termini di pressione p considerando il poro come sferico, tramite la (2):

$$p = \frac{2\gamma}{r} \tag{2}$$

dove  $\gamma$  è l'energia superficiale [J/m<sup>2</sup>] e r il raggio di curvatura della porosità sferica [57].

Solitamente i pori presenti tra le particelle metalliche sono di forma irregolare e per questo motivo solitamente si suddividono queste zone in sottozone sferiche, prendendo il raggio di curvatura come positivo quando questo è concavo rispetto alla porosità e negativo quando esso è convesso. Il risultato importante che si ricava dalla (2) è che per cavità di piccole dimensioni la sinterizzazione è facilitata in quanto la forza motrice è maggiore; per questo motivo, in termini di PM, è più semplice ottenere un componente dalla densità elevata se le polveri presentano una granulometria inferiore.

Durante il processo di sinterizzazione le particelle tendono quindi a coalescere fino a formare grani cristallini di dimensioni superiori tramite differenti meccanismi diffusivi di trasporto di massa:

- 1. Diffusione al bordo di grano;
- 2. Diffusione reticolare a bordo grano;
- 3. Diffusione reticolare superficiale;

- 4. Diffusione superficiale;
- 5. Trasporto di massa in fase vapore;
- 6. Diffusione reticolare per mezzo delle dislocazioni.

I meccanismi elencati concorrono alla densificazione del materiale tramite la chiusura delle porosità e la formazione di colli di sinterizzazione tra le particelle e sono rappresentati graficamente in *Figura 1.33*. I fenomeni di trasporto di massa *1*, *2* e 6 permettono di muovere materiale dal bordo di grano attraverso quest'ultimo, il reticolo o il movimento delle dislocazioni attraverso il reticolo cristallino e sono i responsabili dell'aumento di densità del compattato di polveri. I meccanismi 3 e 5 invece permettono il trasporto di massa da una regione superficiale del sistema ad un'altra e non comportano quindi una diminuzione del volume del poro, ma solamente una variazione della sua geometria [57].



Figura 1.33: principali fenomeni di trasporto di massa per la formazione dei colli di sinterizzazione tra particelle di polveri [57].

La sinterizzazione può essere anche condotta in fase liquida (LPS) per migliorare la chiusura delle porosità e garantire una migliore omogeneità composizionale dei sistemi di polvere admixed che si utilizzano in alcune tecniche tradizionali di PM (e.g. P&S).

## **1.7.3.2** Particle Prior Boundary (PPB)

I Particle Prior Boundary (PPB) sono una serie di difetti comuni all'interno dei componenti ottenuti tramite metallurgia delle polveri e trattati con HIP. I PPB sono contraddistinti da un sottile layer di seconde fasi che precipitano sulla superficie delle particelle di polvere all'interno del materiale. La loro presenza può influire direttamente sulle proprietà meccaniche della lega, in particolar modo diminuendo la duttilità e la tenacità a frattura, in quanto i carburi che precipitano possono inibire la migrazione e l'ingrossamento del grano e agire come concentratori degli sforzi [61]. I precipitati che formano i PPB possono essere dovuti sia al trattamento termico ad alta pressione, che ad una precoce ossidazione delle polveri metalliche avvenuta in precedenza del processo di HIP.

All'interno della superlega IN718 i PPB sono caratterizzati principalmente da carburi di Nb e di Ti e da ossidi quali  $Al_2O_3$  e TiO<sub>2</sub>. G. Appa Rao, M. Srinivas e D.S. Sarma [54] hanno investigato il comportamento meccanico di provini in IN718 caratterizzati da concentrazioni differenti di ossigeno e processati mediante NSHIP. È stato trovato che la resistenza meccanica della lega non subisce l'influenza dei differenti quantitativi di ossigeno in un range di temperatura compreso tra 25-850°C. Al contrario la duttilità della superlega subisce un forte decremento alle alte temperature all'aumentare del contenuto di ossigeno nelle polveri (*Figura 1.34*). Questo comportamento va di pari passo con l'evidenza sperimentale che la concentrazione di OPB, in seguito a trattamento di HIP, aumenta drasticamente all'aumentare della concentrazione di ossigeno all'interno delle polveri [54].



Figura 1.34: PPB e decremento della duttilità in funzione del quantitativo di ossigeno all'interno di IN718 ottenuta per NSHIP [54].

# 2. Materiali e metodi

In questa sezione verranno descritti in maniera dettagliata tutti i macchinari, i consumabili e i metodi che sono stati utilizzati per produrre e caratterizzare i campioni e per svolgere il lavoro di tesi.

## 2.1 Polveri di IN718

La polvere di IN718 utilizzata come materiale di partenza è realizzata tramite atomizzazione a gas e prodotta da EOS GmbH. La composizione nominale delle polveri è descritta in *Tabella 2.1* [62] ed è stata verificata attraverso un'analisi di Spettroscopia a Dispersione di Elettroni (EDS) utilizzando la sonda *Oxford Instruments Ultim Max 40* (Oxford Instruments, Abingdon, Regno Unito). La concentrazione degli elementi leggeri O, H, N e C all'interno delle polveri è stata valutata con l'utilizzo degli analizzatori elementari *Leco ONH 836* e *Leco CS 744* (Leco, Saint Joseph, Michigan, Stati Uniti). Questi due strumenti basano il loro funzionamento rispettivamente sul riscaldamento del materiale in atmosfera inerte e sulla fusione in atmosfera ossidante e sulla conseguente spettroscopia IR dei prodotti di combustione volatili per quantificare gli elementi sopracitati.

Elemento	Min wt.%	Max wt.%
Ni	50.00	55.00
Fe	Bal.	Bal.
Cr	17.00	21.00
Nb	4.75	5.50
Мо	2.80	3.30
Ti	0.65	1.15
Al	0.20	0.80
Со	-	1.00
Cu	-	0.30
Si	-	0.35
Mn	-	0.35
С	-	0.08

Tabella 2.1: composizione chimica delle polveri di IN718 utilizzate [62].

La polvere utilizzata per i processi di additive manufacturing deve presentare una morfologia sferica e una distribuzione granulometrica monomodale in modo tale da garantire una sufficiente scorrevolezza in fase di deposizione del layer. Le polveri inoltre devono essere il quanto più possibile esenti da porosità interne da gas che si possono formare durante il processo di atomizzazione in quanto, durante la fase di fusione del layer, queste possono espandere e portare alla formazione di bolle che peggiorano l'adesione dei successivi strati e la qualità generale del componente stampato. È preferibile l'utilizzo di una polvere con granulometria

fine, in quanto presenta una scorrevolezza maggiore, ma è altresì importante che questa non sia troppo fine perché si potrebbero presentare dei problemi legati all'agglomerazione a freddo, soprattutto se l'ambiente di lavoro o di setacciatura è particolarmente umido. Per i processi di formatura tramite HIP è invece importante che la polvere presenti una distribuzione granulometrica ampia e una morfologia sferica per migliorarne l'impaccamento e la compattazione in fase di riempimento della capsula-stampo. Per valutare la particle size distribution (PSD) e la curva cumulativa delle polveri di IN718 è stato utilizzato un *Mastersizer 3000* (Alfatest, Roma, Italia).

In *Figura 2.1* è rappresentata un'immagine ottenuta grazie al microscopio elettronico a scansione (SEM) della polvere di Inconel 718 utilizzata in questa ricerca.



Figura 2.1: micrografia SEM delle polveri di IN718 utilizzate in questo studio come materiale di partenza.

## 2.2 Concept Laser Mlab R

I campioni prodotti per la seguente ricerca sono stati realizzati con il macchinario per LPBF Concept Laser Mlab R (Concept Laser GmbH, Lichtenfels, Germania) presso il centro di Integrated Additive Manufacturing (IAM) del Politecnico di Torino. Questa macchina è equipaggiata con un laser in fibra ottica da 100 W di potenza e dallo spot size di circa 50 μm per una maggiore accuratezza dimensionale; presenta una piattaforma di costruzione in AISI 316L di dimensioni 90 x 90 mm e può permettere di realizzare componenti di massimo 80 mm di altezza [63]. La produttività di questo macchinario può variare da 1 a 5 cm<sup>3</sup>/h in funzione del materiale che si sta processando e dello spessore del layer di polvere che si decide di impostare (15-30 μm). La Concept Laser Mlab R permette di costruire in modo additivo componenti in una vasta gamma di leghe metalliche, tra le quali: AISI 316L, Acciaio inossidabile 17-4 PH, AlSi10Mg, Ti6Al4V, IN718 e molte altre.



Figura 2.2: Concept Laser Mlab R [63].

## 2.2.1 Strategia di stampa

Per questa ricerca sono state realizzate differenti tipologie di provini, che saranno descritte più in dettaglio nel *Paragrafo 2.3*, che si distinguono per la strategia di scansione adottata. Per la produzione dei provini di controllo e del guscio di provini cavi per shelling sono stati utilizzati i parametri di stampa proposti da R. Barros et al. [64], in quanto è stato dimostrato che permettono di realizzare componenti in IN718 dall'elevata densità. Per la costruzione della parte interna di alcuni campioni per shelling invece la velocità di scansione del laser è stata aumentata a 2400 mm/s in modo tale da generare volontariamente delle porosità residue, ma allo stesso tempo aumentando la produttività del processo. Le parti prodotte con questa strategia verranno denominate da qui in avanti come "a porosità controllata" o PC. Il set completo dei parametri di stampa è esposto in *Tabella 2.2*.

Tabella 2.2: strategie utilizzate per la stampa dei campioni.					
	Potenza del	Spessore del	Velocità di	Hatching	
Strategia	laser	layer	scansione	Distance	
	[W]	[µm]	[mm/s]	[mm]	
1	95.00	20.00	800.00	0.05	
2	95.00	20.00	2400.00	0.05	

Tutti i campioni sono stati realizzati con una strategia di stampa di tipo "striping", con strisce di scansione di 5 mm di larghezza e con una rotazione del fascio laser di  $67^{\circ}$  tra la costruzione di un layer e il successivo. Questa strategia permette di migliorare l'adesione degli strati, limitare gli stress termici ed evitare che il materiale risulti con una microstruttura fortemente anisotropa. In *Figura 2.3* è fornita una rappresentazione schematica del sistema di scanning utilizzato; i limiti laterali delle strisce di scansione sono colorati in giallo, mentre le frecce rosse indicano la direzione di movimentazione del laser, le frecce blu rappresentano il vettore di scansione.



Figura 2.3: rappresentazione schematica della strategia di scansione utilizzata [64].

# 2.3 Produzione dei campioni

Sono stati prodotti in totale 3 job di campioni, i quali si distinguono per geometria, dimensioni e strategia di scansione della parte interna al guscio. Per semplificare la trattazione, le specifiche geometriche dei campioni e i loro numeri identificativi sono riportati in *Tabella 2.3*.

Campione	Job	Strategia di costruzione della parte interna al guscio	Sezione <i>XY</i> della cavità	Caratteristiche
1	1	1	/	Campione di
I	1	1	Ι	riferimento
2	1	1	/	Campione di
2	1	1	1	riferimento
3	1	1	/	Campione di
5	1	1	1	riferimento
4	1	2	Circolare	Interno realizzato con
	1	2	Cheolare	strategia 2
5	1	2	Circolare	Interno realizzato con
	1	2	Cheolare	strategia 2
6	1	Polveri non fuse	Circolare	Setto interno
7	1	Polveri non fuse	Circolare	Setto interno
8	1	Polveri non fuse	Circolare	Setto interno
0	1	Polveri non fuse	Circolare	Polvere interna non
9	1			fusa
10	1	Polveri non fuse	Circolare	Polvere interna non
10	1		Circolare	fusa
11	1	Polveri non fuse	Circolare	Polvere interna non
11	1		Circolare	fusa
10	2	Polveri non fuse	Quadrata	Polvere interna non
IQ	2			fusa
20	2	Polveri non fuse	Quadrata	Polvere interna non
2Q				fusa
3Q	2	Polveri non fuse	Quadrata	Setto interno
4Q	2	Polveri non fuse	Quadrata	Setto interno
5Q	2	Polveri non fuse	Quadrata	Due setti a croce
6Q	2	Polveri non fuse	Quadrata	Due setti a croce

Tabella 2.3: descrizione dei campioni prodotti tramite LPBF.

7Q	2	Polveri non fuse	Quadrata	Due setti paralleli
8Q	2	Polveri non fuse	Quadrata	Due setti paralleli
00 2		Polveri non fuse	Quadrata	Guscio di spessore
<i>9</i> Q	9Q 2			2mm
100	2	Polveri non fuse	Quadrata	Guscio di spessore
10Q	2			2mm
110	2	2	Quadrata	Interamente realizzato
ΠQ	2	2	Quadrata	con strategia 2
120	2	2	Quadrata	Interamente realizzato
12Q	2	2	Quadrata	con strategia 2
				Cilindro per
1D 3		1	/	compressione di
				riferimento
				Cilindro per
2D 3 1		1	/	compressione di
				riferimento
1PC	3	2	Circolare	Interno realizzato con
		2	Circolare	strategia 2
2PC	3	2	Circolare	Interno realizzato con
21 C 5		2	Circolare	strategia 2
1C 3 Polveri non fuse		Polveri non fuse	Circolare	Polvere interna non
			Circolare	fusa
20	3	Polveri non fuse	Circolara	Polvere interna non
20			Circolare	fusa

I campioni realizzati nei primi 2 job sono dei gusci a forma di prisma a base quadrata di dimensione 10x10x13 mm con cavità interne di geometria prismatica di base quadrata o circolare. I campioni di riferimento invece sono stati interamente realizzati con i parametri di stampa ottimizzati e non presentano alcuna cavità. Lo shell di tutti i campioni, ad eccezione dell'11Q e del 12Q, è stato realizzato con la strategia ottimizzata (strategia 1 in *Tabella 2.2*) in quanto questo deve essere sufficientemente denso da evitare un'eventuale penetrazione dell'argon al suo interno durante il trattamento di HIP in modo tale da poter trasmettere efficacemente la pressione isostatica al core del provino. Lo spessore del guscio è pari ad 1 mm, tranne che per i campioni 9Q e 10Q i quali presentano uno spessore di 2 mm; questi ultimi due campioni sono serviti per osservare se vi fosse una relazione tra lo spessore della camera e l'entità della deformazione a seguito del trattamento termico ad alta pressione. Allo stesso modo è stato deciso di differenziare la geometria delle cavità dei campioni per shelling del primo e del secondo job per poter investigare se quest'ultima avesse un ruolo nella densificazione e nella deformazione dei campioni a seguito del trattamento di HIP.

I campioni del terzo job sono shell cilindrici di altezza 16 mm e diametro 20 mm che, in seguito al trattamento di HIP, sono stati torniti in provini cilindrici 8x14Ø mm per prove di compressione. Sono stati realizzati rispettivamente: 2 provini di controllo (1D, 2D), 2 provini con cavità interna a porosità controllata (1PC, 2PC) e 2 provini con polvere non fusa all'interno del guscio (1C, 2C).

Il disegno CAD dei campioni è stato realizzato tramite il software *Inventor Professional 2022* di Autodesk secondo le regole del DfAM. Le cavità interne dei gusci sono state infatti disegnate

in maniera tale da autosostenersi durante la costruzione additiva in modo tale che non fossero necessari supporti per la realizzazione della parte superiore dei provini. A questo proposito la zona al di sopra della cavità è stata disegnata a forma di cupola con tangente inclinata di  $30^{\circ}$  rispetto alla verticale. Il disegno CAD quotato della sezione del provino 9 è presentato in *Figura 2.4* insieme alla sua rappresentazione tridimensionale. L'asse Z indica la direzione di costruzione dei campioni.



Figura 2.4: rappresentazione (a) 2D e (b) 3D della sezione del provino 9, quote in mm.

Come è possibile notare dalla *Figura 2.4* lo spessore del guscio (evidenziato in grigio) è mantenuto costante e pari ad 1 mm lungo la sezione del provino parallela al piano *XY*, mentre è pari a 2 mm nella parte inferiore. L'accorgimento di aggiungere un millimetro di sovrametallo deriva dal fatto che la faccia inferiore del provino è quella saldata alla piattaforma di costruzione e quindi quella che viene tagliata tramite elettroerosione a filo (EDM). Dato che il macchinario per EDM non permette di tagliare perfettamente in modo radente alla piattaforma e visto che per il seguente studio lo spessore dello shell è un parametro determinante, aggiungere questa quota di materiale sacrificale permette di ottenere dei campioni con uno spessore del guscio relativamente omogeneo e pari ad 1 mm.

Dalla *Tabella 2.3* è possibile notare come alcuni campioni presentino al loro interno dei setti, questa scelta di design ha come fine una migliore comprensione del comportamento dei campioni a seguito del trattamento di HIP. È stato infatti ipotizzato che la presenza di strutture interne alla cavità dei campioni possa agire come ostacolo allo scorrimento viscoso a caldo e in qualche modo contrastare la deformazione generata dalla pressatura isostatica nelle direzioni lungo le quali questi setti si estendono.

In particolare, sono stati prodotti campioni con setti di spessore 0.5 mm e orientati perpendicolarmente al piano XY. In *Figura 2.4* sono rappresentate le viste in sezione dei componenti 3Q, 5Q e 7Q.



Figura 2.5: sezione dei provini (a) 3Q, (b) 7Q e (c) sezione a tre quarti del provino 5Q.

Successivamente al design dei componenti i disegni sono stati esportati in formato STL per poter effettuare delle simulazioni di stampa tramite il software CAM *Netfabb 2023* di Autodesk e quindi per procedere alla produzione effettiva. In *Figura 2.6* è rappresentata una simulazione di stampa del Job 2 e i campioni del medesimo Job ancora adesi alla piattaforma di costruzione.



Figura 2.6: (a) simulazione della stampa del Job 2 tramite software Netfabb e (b) campioni del Job 2 stampati.

In seguito alla stampa i campioni sono stati rimossi dalla piattaforma di costruzione tramite EDM, mantenendo una distanza costante di 0.9 mm tra il filo e la piattaforma in modo tale da ottenere uno shell dallo spessore omogeneo. I provini sono stati successivamente puliti dalle impurità e dai grassi presenti sulla loro superficie tramite un primo bagno in acqua e sapone e successivamente attraverso un bagno in acetone all'interno di un beaker posto in un sonicatore *Ultrasonic Cleaner 2200 S3* (Soltec, Milano, Italia), il tutto mantenuto sotto cappa di aspirazione.

## 2.4 Quintus QIH 15L

Il forno per Hot Isostatic Pressing utilizzato è il *QIH 15L* (Quintus Technologies AB, Västerås, Svezia) equipaggiato con una camera cilindrica in molibdeno per *Uniform Rapid Cooling* (URC) di 203 mm di diametro per 500 mm di altezza. Grazie a questa configurazione il forno può arrivare al massimo a 1500°C e 210 MPa di pressione ed effettuare dei rapidi raffreddamenti al termine del processo di mantenimento ad alta temperatura. Generalmente un processo di HIPping a cui segue un rapido raffreddamento fino a temperatura ambiete è definito HIP-quench. La pressa è collegata ad una linea gas Ar tradizionale e le pressioni finali sono raggiunte grazie ad un compressore attuato da un pistone oleodinamico.



Figura 2.7: Quintus QIH 15L [65].

### 2.4.1 Parametri di Hot Isostatic Pressing

Il trattamento di Hot Isostatic Pressing ha un ruolo centrale all'interno di questa ricerca in quanto questo non solo serve a densificare i campioni, ma anche ad attuare la solubilizzazione degli elementi leganti nella matrice austenitica e ad evitare che vi sia precipitazione di seconde fasi infragilenti come le TCP e le fasi di Laves. W. Tillman et al. [66] hanno riportato che la temperatura ha un'influenza maggiore della pressione sulla densificazione tramite HIP di campioni in IN718 ottenuti per LPBF. I risultati di questa ricerca mostrano che per avere un effettivo aumento della densità dei manufatti trattati termicamente la temperatura deve essere non inferiore a 1150°C e la pressione superiore a 100 MPa. Quest'evidenza è stata confermata sperimentalmente anche da S. H. Chang et al. [67] i quali hanno ricercato se vi fosse una correlazione tra la pressione di HIP e le proprietà meccaniche del materiale trattato. È stato trovato che effettuare un trattamento al di sotto dei 150 MPa non riduce in modo significativo il quantitativo di porosità all'interno del componente. Al fine di investigare l'effetto di una differente temperatura di HIP sulla microstruttura dei campioni stampati sono stati realizzati due trattamenti termici, esposti in *Tabella 2.4*.

N° batch	Campioni	Temperatura [°C]	Pressione [MPa]	Tempo di mantenimento [h]
1	2, 4, 6, 9, 1Q, 3Q, 5Q, 7Q, 9Q, 11Q	1160	170	4
2	3, 5, 7, 10, 2Q, 4Q, 6Q, 8Q, 10Q, 12Q	1200	170	4

Tabella 2.4: differenti trattamenti di HIP eseguiti.

Per raggiungere la temperatura di mantenimento è stato effettuato un riscaldamento a 10 °C/min, mentre il raffreddamento rapido, volto a favorire la precipitazione di seconde fasi rinforzanti e carburi di taglia fine, è stato di 270 °C/min. Il cooling rate è stato misurato nel range 1200-400 °C grazie ad una termocoppia posta a contatto con i campioni. Uno schema del trattamento termico effettuato a 1200°C è proposto in *Figura 2.8*.



Figura 2.8: rappresentazione del trattamento di HIP a 1200°C.

#### 2.5 Analisi della densità

Le misurazioni della densità media apparente dei provini sono state condotte a seguito della costruzione additiva e successivamente al trattamento di HIP per verificare l'effettiva densificazione. Sono state utilizzate tre tecniche differenti:

- Analisi d'immagine: il campione di riferimento 1 è stato troncato, inglobato in resina e lucidato con carte abrasive a base SiC con grana 80, 180, 400, 800, 1200 e paste diamantate di dimensione 6 µm, 3 µm e 1 µm su panni da lappatura. Successivamente la sezione trasversale XZ del provino è stata osservata al microscopio ottico ad un ingrandimento di 50x e sono state prese 12 immagini non sovrapposte. Queste 12 micrografie sono state analizzate tramite il software per analisi d'immagine *ImageJ* per calcolare la concentrazione di difetti quali microporosità e cricche. Questo metodo è stato utilizzato anche per la stima della densità apparente dei campioni as-HIPped.
- Metodo di Archimede: per questa misura i provini sono stati preventivamente sabbiati utilizzando una pallinatrice *SD9* (Norblast, Bologna, Italia) per rimuovere lo strato di ossido presente sulla superficie e per migliorare la finitura superficiale. Una rugosità troppo elevata infatti potrebbe inficiare la prova in quanto si potrebbero formare delle bolle d'aria sulla superficie, le quali farebbero risultare il componente più leggero. Successivamente ogni campione è stato pesato 3 volte in aria e 3 volte immerso in acqua distillata a temperatura ambiente (20°C) utilizzando una bilancia di precisione 0.1 mg. La densità apparente ρ<sub>a</sub> è stata dunque calcolata con la seguente:

$$\rho_a = \rho_{H_2O} \frac{w}{w - w_{H_2O}} \tag{3}$$

Dove *w* è il peso del componente,  $w_{H_2O}$  il peso del componente in acqua distillata e  $\rho_{H_2O}$  la densità dell'acqua distillata a 20°C pari a 0.9982 g/cm<sup>3</sup>. In *Figura 2.9* è fornita una rappresentazione schematica dell'apparato sperimentale utilizzato per la misura con il metodo di Archimede [68].



Figura 2.9: apparato per misure di densità apparente tramite metodo di Archimede [68].

• **Picnometro**: per questo metodo i campioni sono stati pesati 3 volte su una bilancia di precisione e successivamente è stato utilizzato un picnometro a gas *Ultrapyc 5000* (Anton Paar, Buchs, Svizzera), rappresentato in *Figura 2.10*, per calcolare la densità apparente. Questo è stato collegato ad una bombola di elio alla pressione di 2 bar, è stato calibrato utilizzando una sferetta di acciaio dal volume e densità noti e successivamente è stata testata la tenuta della camera di misura. Una volta calibrato il macchinario, questo è stato programmato per effettuare 15 misurazioni di densità per ogni campione qualora non si fosse raggiunta la convergenza ad un valore di densità con varianza percentuale inferiore allo 0.05% nelle ultime tre misure.



Figura 2.10: picnometro a gas Anton Paar Ultrapyc 5000 [69].

## 2.6 Profilometria

In seguito al trattamento di HIP sono state misurate le deformazioni delle facce laterali dei campioni prismatici in modo tale da poter osservare l'entità della distorsione dovuta al trattamento di pressatura isostatica a caldo e l'effetto delle strutture interne agli shell. A questo proposito i campioni sono stati nuovamente sabbiati e puliti con acetone in maniera tale da rimuovere eventuali impurezze adese alla superficie. Per le misure dei profili laterali è stato utilizzato un profilometro *MarSurf CD120* (Mahr GmbH, Esslingen, Germania) equipaggiato con un tastatore e un braccio in fibra di carbonio dall'elevata rigidezza. I campioni sono stati incollati, tramite un bi-adesivo, ad una barretta in acciaio posta su un supporto per evitare che questi non si muovessero durante la misura. L'apparato sperimentale utilizzato per questa prova è rappresentato in *Figura 2.11*; con questo setup è stato possibile mappare il profilo di due facce laterali per ogni misurazione.



Figura 2.11: apparato sperimentale per la misurazione dei profili dei campioni.

# 2.7 Preparazione metallografica

Per poter essere analizzati al microscopio ottico e al microscopio elettronico a scansione (SEM) i campioni dei primi due job hanno subito una procedura di preparazione metallografica standard, i quali step sono: taglio, inglobatura in resina lappatura, lucidatura e attacco chimico. Per lo studio della sezione trasversale delle polveri metalliche invece sono stati effettuati gli stessi procedimenti ad eccezione del taglio.

Il taglio dei campioni è un passaggio fondamentale per esporre la superficie di interesse e per poterla quindi studiare con tecniche di microscopia. È fondamentale eseguire un taglio preciso e lubrificare opportunamente l'utensile durante l'operazione in maniera tale da evitare alterazioni termiche della microstruttura e danneggiamenti macroscopici del provino. A questo proposito è stata utilizzata una troncatrice di precisione equipaggiata con dischi abrasivi. Sono state ricavate due sezioni per campione, una parallela al piano XY e una parallela al piano XZ, in modo tale da poter apprezzare la microstruttura e le interfacce tra shell e materiale interno da due direzioni differenti. Per i campioni 5Q e 6Q è stata ricavata esclusivamente la sezione parallela al piano XY in quanto quella longitudinale avrebbe mostrato solamente uno dei due setti.

Successivamente al taglio i provini sono stati inglobati, a due a due, in una resina epossidica ad alta ritenzione con temperatura di curing di 155°C, tramite una pressa-inglobatrice *Hergon MI-30*. L'inglobatura delle polveri e dei campioni è uno step fondamentale in quanto permette all'operatore di maneggiarli più agevolmente durante le fasi di lappatura e lucidatura. Queste sono state condotte utilizzando una lucidatrice automatica *Mecatech 234* (Presi, Eybens, Francia) sulla quale sono state montate delle carte abrasive in SiC di grana progressivamente più fine: 180, 400, 800, 1200. Utilizzando questo metodo ad ogni nuova passata sul mezzo

abrasivo le righe presenti sulla superficie metallografica vengono rimosse e se ne formano altre di profondità inferiore. La lucidatura dei provini inglobati è stata realizzata tramite l'utilizzo di panni e paste diamantate rispettivamente di dimensione:  $6 \mu m$ ,  $3 \mu m$ ,  $1 \mu m$  e silice colloidale da 0.03  $\mu m$  (*Figura 2.12*). Per i primi step di sgrossatura e lappatura è stata applicata sui campioni una pressione di 1 DaN, mentre per le fasi di lucidatura con paste diamantate è stata esercitata su di essi una pressione di 0.6 DaN.

Le superfici metallografiche sono state quindi attaccate chimicamente per mettere in risalto la microstruttura. Questa fase ha necessitato una ricerca sperimentale approfondita in quanto le soluzioni acide convenzionali per l'etching delle superleghe [70] non garantivano un attacco soddisfacente. In particolare, sono stati utilizzati i seguenti etchants: waterless Kalling n° II (5 g CuCl<sub>2</sub>, 100 ml HCl, 100 ml etanolo), glyciaregia (15 ml HCl, 10 ml glicerolo, 5 ml HNO<sub>3</sub>), etching elettrochimico a 2V con acido ortofosforico, glyciaregia acetica (15 ml HCl, 10 ml glicerolo, 5 ml HNO<sub>3</sub>, 1-2 gocce di acido acetico), i quali non hanno evidenziato nessuna caratteristica microstrutturale oppure sono stati eccessivamente aggressivi e hanno provocato un attacco chimico estremamente intenso solo in alcuni punti della superficie analizzata. A seguito di ogni step di etching i campioni sono stati ripreparati secondo la procedura di lucidatura descritta precedentemente. L'attacco chimico che si è dimostrato più efficace nel rivelare la microstruttura e quindi quello che è stato utilizzato per questo studio è stato un etching elettrochimico a potenziale di 3V con acquaregia (15 ml HCl, 5 ml HNO<sub>3</sub>), per 3-5 s e successivo risciacquo con abbondante acqua corrente e asciugatura con aria compressa.



Figura 2.12: sezioni dei campioni 2 e 3 inglobati e lucidati.

# 2.8 Analisi al microscopio ottico

Per l'acquisizione di immagini a basso ingrandimento sono stati utilizzati i microscopi *Leica DMI 5000M (Figura 2.13)* e *Leica MEF 4* (Leica Microsystems GmbH, Wetzlar, Germania), equipaggiati con una fotocamera digitale. Questi strumenti permettono di realizzare ingrandimenti di: 50x, 100x, 200x, 500x e 1000x e sono stati utilizzati in molteplici occasioni durante questo lavoro, in particolare:

- Per valutare la morfologia e la microstruttura delle polveri metalliche;
- Per analizzare la porosità residua all'interno dei campioni as-built;

- Per acquisire micrografie da utilizzare per il calcolo della densità apparente tramite analisi d'immagine dei campioni as-HIPped (*Paragrafo 2.5*);
- Per valutare le microstrutture dei campioni trattati termicamente ed evidenziare le differenze tra le differenti strategie di scansione;
- Per analizzare la microstruttura e la dimensione dei precipitati;
- Per determinare la qualità dell'interfaccia tra la parte interna allo shell e il guscio prodotto con LPBF;
- Per valutare la deformazione dei campioni e il comportamento delle strutture interne agli shell.



Figura 2.13: Leica DMI 5000M [71].

Successivamente all'ottenimento delle immagini più significative per la ricerca, sono state acquisite ulteriori micrografie a 50x con sovrapposizione delle sezioni di alcuni campioni. Queste sono state in seguito processate con il software *Autostitch* per ottenere la ricostruzione a basso ingrandimento delle intere sezioni dei provini.

## 2.9 Analisi SEM, EDS ed EBSD

Per questa ricerca è stato utilizzato il microscopio elettronico a scansione (SEM) Zeiss Evo 15 (Zeiss, Oberkochen, Germania) equipaggiato con una sonda EDS Oxford Instruments Ultim Max 40 (Oxford Instruments, Abingdon, Regno Unito). Il SEM basa il suo funzionamento sull'emissione termoionica di elettroni da un filamento di tungsteno riscaldato e permette di acquisire micrografie ad alto ingrandimento. Il fatto di aver inglobato i campioni all'interno di una resina li ha resi non-conduttivi, per questo motivo è stato necessario rivestirne la superficie con un sottile strato di oro, attraverso un processo di sputtering utilizzando la macchina Agar Autosputter Coater (Agar Scientific, Stansted, Regno Unito). Il SEM è stato utilizzato per:

• Analisi morfologiche ad alto ingrandimento con elettroni secondari: gli elettroni secondari sono generati dallo scattering inelastico degli elettroni del fascio principale e gli elettroni di valenza degli atomi del campione. Questi presentano una bassa energia
(inferiore a 50 keV) e quindi solamente gli elettroni secondari provenienti dai primi nanometri del provino possono arrivare al detector del microscopio. Questo si traduce in micrografie molto dettagliate, dall'elevata risoluzione e profondità di campo, ideali per studiare la morfologia e la superficie delle polveri e dei campioni. Per questa analisi gli elettroni del fascio sono stati accelerati con un potenziale di 20 kV e la working distance è stata posta a circa 8.5 mm.

Analisi composizionali semi-quantitative: gli elettroni retrodiffusi sono provenienti • dall'urto elastico degli elettroni del fascio principale con quelli del campione e sono caratterizzati da un'energia maggiore rispetto agli elettroni secondari. Inoltre, la loro energia è fortemente dipendente dal numero atomico degli elementi del quale è costituito il campione; per questi motivi gli elettroni retrodiffusi provengono da una zona inferiore ai primi nanometri della superficie del provino e possono fornire dettagli sulla composizione chimica del tale. Le micrografie ottenute con gli elettroni retrodiffusi risultano più chiare nelle regioni caratterizzate da elementi chimici più pesanti e più scure altrove. Per effettuare un'analisi semi-quantitativa della composizione chimica della lega studiata è stata anche utilizzata la Spettroscopia a Dispersione di Elettroni (EDS), una tecnica che presenta alcune limitazioni, ma che può fornire una stima sufficientemente accurata della composizione chimica delle differenti regioni della superficie da studiare. L'EDS ha permesso infatti di comprendere la natura dei precipitati e la composizione chimica percentuale della matrice della lega, realizzando mappe composizionali e analisi puntuali.

Per comprendere al meglio la distribuzione dimensionale dei grani cristallini, la differenza di dimensione rispetto allo shell e la loro orientazione è stata effettuata un'analisi di Electron BackScattered Diffraction (EBSD) utilizzando un *Tescan S900G* (TESCAN, Brno, Repubblica Ceca), rappresentato in *Figura 2.14*. Questa tecnologia si basa sulla diffrazione degli elettroni retrodiffusi che provengono dalla superficie del campione e che soddisfano la legge di Bragg e permette di determinare la precisa orientazione cristallografica di ogni zona della superficie investigata. In questo lavoro l'analisi EBSD è stata condotta esclusivamente sui campioni 1Q, 2Q, 4 e 5 per evidenziare la differenza microstrutturale e di dimensione del grano cristallino tra shell e core e per valutare l'eventuale presenza di PPB contenuti nei campioni. Questi provini sono stati ripreparati secondo la procedura presentata nel *Paragrafo 2.7* prolungando la lucidatura con le paste diamantate da 1 µm e con silice colloidale e non effettuando l'attacco chimico, in quanto l'analisi EBSD richiede che la superficie non sia alterata in alcun modo da agenti chimici aggressivi e che mantenga la massima planarità possibile.



Figura 2.14: Tescan S900G [72].

### 2.10 Prove di micro-durezza

Le prove di micro-durezza Vickers sono state condotte mediante l'utilizzo di un microdurometro *Leica VMHT* (Leica Microsystems GmbH, Wetzlar, Germania) seguendo la normativa UNI-EN-ISO 6507-1 [73]. È stata innanzitutto eseguita la calibrazione dello strumento e successivamente sono state eseguite una serie di indentazioni con un carico di 200 g (HV 0.2). In seguito, tramite il microscopio presente nel macchinario, sono state misurate le due diagonali principali dell'impronta lasciata dall'indentatore; da queste misure lo strumento ha calcolato la durezza del materiale attraverso la seguente equazione.

$$HV = \frac{F}{A} \approx \frac{1.8544 \cdot F}{d_{HV}^2} \tag{4}$$

Dove *F* è la forza applicata dall'indentatore [kgf], *A* è la superficie dell'indentazione,  $d_{HV}$  è il diametro medio dell'impronta [mm] e il fattore moltiplicativo deriva dalla dipendenza della superficie dell'indentazione dal diametro medio dell'impronta, secondo l'angolo standard dell'indentatore Vickers di 136° [73]. Questa prova è stata utile per valutare il comportamento meccanico locale del materiale stampato ed evidenziare le differenze tra shell e core. È stato dimostrato infatti che dalle misure di durezza è possibile stimare la resistenza meccanica del materiale con buona precisione [74]. In particolare, sono state condotte delle campagne di prove di microdurezza lungo la direzione di costruzione dei campioni (asse *Z*) e lungo le interfacce tra shell e core e tra i setti e il core dei provini ottenuti tramite shelling, per valutare la differenza di proprietà meccaniche del materiale ottenuto con differenti strategie di scansione e di formatura.

#### 2.11 Prove di compressione

Per comprendere il comportamento microstrutturale dei campioni a seguito di una deformazione plastica e valutare un eventuale scollamento dei grani causato dalle particelle fragili al PPB, sono state condotte delle prove a compressione utilizzando la macchina universale *Zwick-Roell Z100* (Zwick-Roell GmbH & Co., Ulm-Einsingen, Germania), equipaggiata con cella di carico da 100 kN. Questo macchinario è definito "universale" perché permette di effettuare prove di caratterizzazione meccanica dei materiali standardizzate a flessione, trazione e compressione. Per effettuare le prove di compressione i provini cilindrici realizzati con il terzo job (*Tabella 2.3*), una volta trattati termicamente con gli stessi parametri di HIP utilizzati per il batch 2 (*Tabella 2.4*), sono stati lavorati al tornio per ricavare dei cilindri di 8 mm di diametro e 14 mm di altezza. Questi sono stati successivamente fresati lungo il loro asse longitudinale per ottenere una faccia planare, che è stata in seguito lucidata attraverso gli step descritti nel *Paragrafo 2.7* in modo tale da realizzare una superficie osservabile al microscopio (*Figura 2.15*).



Figura 2.15: provino per compressione con superficie fresata (in giallo) per osservazione microstrutturale, quote in mm.

I provini sono stati dimensionati in questo modo per garantire di poter sviluppare un carico sufficiente per arrivare a snervamento ed eventualmente a rottura, una volta raggiunti la capacità massimale del macchinario di 100kN. L'interno di queste prove non è stato quello di misurare effettivamente le proprietà meccaniche della lega realizzata con differenti tecniche, ma di fare delle misure comparative per scovare le differenze a livello microstrutturale in seguito a elevata deformazione plastica.

# 3. Risultati sperimentali

#### 3.1 Polveri

La composizione chimica nominale della polvere è esposta in Tabella 3.1 ed è stata verificata grazie ad un'analisi EDS; il quantitativo di elementi leggeri quali O, H, N e C è stato invece valutato tramite analizzatori elementari, dato che la spettroscopia a dispersione di elettroni non è una tecnica sufficientemente accurata nell'identificazione degli elementi leggeri.

l abella 3.1: composizione chimica della polvere di IN/18 utilizzata in wt.%.											
Elemento	Al	Ti	Cr	Fe	Nb	Mo	0	Ν	С	Η	Ni
Concentrazione	0.59	1.14	19.3	18	5.99	2.82	0.0181	0.0155	0.0379	1.85	Bal.
[wt.%]	0.03		19.0	10	0.77		0.0101	010100	0.0077	[ppm]	2

La composizione chimica calcolata in laboratorio è congrua con i limiti composizionali forniti dal produttore (Tabella 2.1), ma è presente un rilevante quantitativo di ossigeno. Ciò è probabilmente dovuto ad uno stoccaggio del materiale non ottimale. È verosimile pensare dunque che sulla superficie della maggior parte delle particelle sia presente un sottile strato di ossido degli elementi leganti più affini all'ossigeno come Al, Ti e Cr.

In Figura 3.1 sono rappresentate due micrografie ottenute al SEM, rispettivamente con elettroni secondari (SE1) e retrodiffusi (HDBSD), delle polveri di IN718 realizzate tramite analisi on top. Dalle immagini è possibile osservare che le particelle presentano una morfologia prettamente sferica, con l'evidente presenza di satelliti e splat. Dall'immagine ottenuta con elettroni retrodiffusi (Figura 3.1b) è più facile apprezzare che la microstruttura delle polveri risulta dendritica, caratteristica della solidificazione dell'IN718 [23].



Figura 3.1: micrografie ottenute al SEM con (a) elettroni secondari e (b) elettroni retrodiffusi delle particelle di polvere di IN718.

È stato osservato inoltre che la microstruttura delle particelle dipende in maniera rilevante dalla loro dimensione; polveri di taglia maggiore, infatti, presentano tempi di raffreddamento più lunghi e conseguentemente dei rami dendritici più grandi.

Sono state successivamente condotte delle analisi con elettroni retrodiffusi sulla cross section delle polveri inglobate in resina conduttiva, in modo tale da analizzarne al meglio la microstruttura. In *Figura 3.2* è presentata una micrografia della sezione trasversale di una particella di polvere nella quale si può apprezzare al meglio la struttura dendritica causata dalla solidificazione avvenuta nel processo di atomizzazione. Grazie agli elettroni secondari è possibile anche ipotizzare che alcuni elementi leganti presenti all'interno del materiale, evidenziati da un colore più chiaro, siano segregati nelle regioni interdendritiche.



Figura 3.2: micrografia SEM con elettroni retrodiffusi della cross section di una particella di polvere.

Per valutare la natura degli elementi segregati all'interno delle particelle non è stato possibile realizzare analisi EDS puntuali perché il volume di interazione tra il fascio elettronico e il campione, il quale dipende dalla tensione di accelerazione e dalla densità del materiale, presenta un'estensione eccessiva. Essendo questa regione di interazione troppo grande non si riesce ad avere la risoluzione spaziale necessaria ad apprezzare le differenze di composizione tra la dendrite e la regione di segregazione, la quale in questo caso ha un'estensione submicrometrica. In *Figura 3.3* è rappresentato il volume di interazione del fascio elettronico accelerato tra 15 e 20kV con una lega di Ni; è possibile notare che questo è compreso tra 0.8 e 2  $\mu$ m, dimensioni comparabili con la larghezza delle dendriti, ma non con quelle del *primary dendrite arm distance* [43].



Figura 3.3: nomogramma per valutare la diffusione degli elettroni del fascio SEM in funzione della densità del materiale e della tensione di accelerazione applicata [43].

Essendo l'analisi EDS puntuale inefficace all'identificazione degli elementi presenti nelle zone interdendritiche sono state utilizzate delle mappe composizionali, sempre ottenute per spettroscopia a dispersione di elettroni, della cross section di una particella di polvere. Queste sono esposte in *Figura 3.4*.



Figura 3.4: (a) micrografia SEM della cross section di una particella di polvere, (b) spettro composizionale della matrice della particella, (c) dettaglio della micrografia e (d) mappe composizionali della particella ottenute con EDS.

Dalle mappe composizionali presentate in *Figura 3.4(d)* è possibile notare come il Nb e il Mo siano gli elementi che più segregano nella zona interdendritica delle particelle di IN718, dato il loro basso coefficiente di partizione [75]. Il Fe e il Cr sono invece uniformemente dispersi per soluzione solida all'interno della matrice  $\gamma$ .

Oltre a fornire dettagli microstrutturali e composizionali, l'analisi della cross section delle polveri è stata utile a evidenziare eventuali porosità da gas, derivanti dal processo di atomizzazione, presenti all'interno delle particelle. Queste sono facilmente riconoscibili dalla loro geometria sferica e, se presenti, possono portare a bolle o ad altri difetti in fase di costruzione tramite LPBF. Nella polvere utilizzata non sono state riscontrate un gran numero di porosità interne, ma un esempio è riportato in *Figura 3.5*.



Figura 3.5: porosità da gas presente all'interno di una particella di polvere.

Una volta valutata la morfologia e la composizione chimica delle polveri è stata effettuata un'analisi per determinarne la distribuzione granulometrica. Questa è riportata con una curva differenziale, una curva cumulativa e i valori di  $D_{10}$ ,  $D_{50}$ ,  $D_{90}$  e  $D_{100}$  in *Figura 3.6*.



Figura 3.6: distribuzione granulometrica della polvere di IN718 utilizzata.

La polvere presenta una distribuzione granulometrica differenziale particolarmente stretta, con il 90% in volume delle particelle aventi un diametro inferiore a 56.23 µm. Queste misurazioni sono in accordo con i limiti dimensionali esposti dal produttore di 20-55 µm [62] e sono in linea con le dimensioni ideali per la costruzione tramite LPBF (<63 µm). Come già accennato nel *Paragrafo 2.1* però, una distribuzione granulometrica di questo tipo non è desiderabile per la formatura tramite densificazione di polveri attraverso HIP in quanto è preferibile avere una PSD ampia in modo tale che sia favorita la compattazione e il riempimento della capsula. È stato quindi interessante valutare il grado di densificazione ottenibile per i provini per shelling con all'interno polveri non fuse, dato che è presente questa criticità.

## 3.2 Processi di stampa a confronto

Il focus centrale di questo lavoro è quello di studiare la fattibilità dello shelling applicato all'IN718 utilizzando differenti strategie di scansione per minimizzare i tempi di costruzione dell'additive manufacturing. In *Tabella 3.2* sono riportati i risultati delle simulazioni di stampa di tutti i campioni effettuate con il software *Autodesk Netfabb 2023* al fine di dimostrare l'effettiva riduzione percentuale dei tempi di fabbricazione additiva dei provini.

Tabella 3.2: riduzione dei tempi di costruzione in % rispetto a campioni full-density dei provini analizzati.							
Campione	Job	Strategia di costruzione della parte interna al guscio	Caratteristiche	Riduzione del tempo di costruzione %			
Provini prismatici							
1, 2, 3	1	1	Campioni di riferimento	/			
4, 5	1	2	Interno realizzato con strategia 2	30.29			
6, 7, 8	1	Polveri non fuse	Setto verticale interno	40.29			
9, 10, 11	1	Polveri non fuse	Polvere interna non fusa	41.56			
1Q, 2Q	2	Polveri non fuse	Polvere interna non fusa	52.30			
3Q 4Q	2	Polveri non fuse	Setto interno	51.03			
5Q, 6Q	2	Polveri non fuse	Due setti a croce	49.90			
7Q, 8Q	2	Polveri non fuse	Due setti paralleli	49.83			
9Q, 10Q	2	Polveri non fuse	Guscio di spessore 2 mm	27.59			
11Q, 12Q	2	2	Interamente realizzato con strategia 2	66.64			
Campioni cilindrici per prove di compressione							
1D, 2D	3	1	Cilindri per compressione di riferimento	/			
1PC, 2PC	3	2	Interno realizzato con strategia 2	41.13			
1C, 2C	3	Polveri non fuse	Polvere interna non fusa	59.02			

Esaminando questi risultati è possibile fare le seguenti considerazioni: i campioni realizzati interamente con la strategia non ottimizzata (11Q, 12Q) presentano un tempo di stampa del 66.64% inferiore al tempo di costruzione del prisma completamente denso, ciò è ovviamente dovuto alla velocità di scansione tre volte maggiore che è stata utilizzata nella strategia 2. Chiaramente l'utilizzo di questi parametri non ottimizzati per la realizzazione dell'intero provino comporta la presenza di evidenti difetti anche in superficie, i quali sono difficilmente

richiudibili con il trattamento di HIP. I dettagli relativi alla microstruttura di questi provini pree post trattamento termico verranno trattati nel *Paragrafo 3.5.2*.

Analizzando i risultati delle simulazioni relative alla costruzione dei campioni per shelling con polveri interne non fuse è possibile constatare che la riduzione percentuale dei tempi di costruzione rispetto al prisma ottenuto con parametri ottimizzati è notevole e varia dal 27.59% al 59.02%. Questo è chiaramente dovuto al fatto che i tempi di stampa tramite LPBF di questi provini sono dettati solamente dallo spessore e dall'altezza del guscio ottenuto con la strategia di scansione 1. Confrontando la diminuzione percentuale dei tempi di costruzione dei campioni con polvere interna non fusa, ma con cavità interna a geometria differente (9, 10, 11/1Q, 2Q/1C, 2C), è possibile notare che quelli del job 1 presentano tempi di costruzione maggiori rispetto a quelli del job 2 e del job 3, in quanto il volume della cavità rispetto a quello totale del corpo è inferiore. Questo porta all'evidenza che il guadagno in termini di tempo dei campioni per shelling è tanto maggiore quanto elevato è il rapporto tra il volume interno del core e il volume totale del corpo. In *Figura 3.7* è riportato graficamente l'andamento della riduzione del tempo di costruzione dei provini con polvere non fusa al loro interno stampati nei 3 job in funzione del rapporto tra il volume della campione.



Figura 3.7: riduzione dei tempi di costruzione % dei campioni per shelling in funzione del rapporto tra il volume della camera interna e il volume del provino.

Da questo grafico è facilmente osservabile come i provini cavi e con un setto realizzati nel job 2 (i.e. 1Q, 3Q) presentino tempi di costruzione nettamente inferiori rispetto ai corrispettivi campioni del job 1 (i.e. 6, 10). Ciò è chiaramente dovuto al fatto che la cavità prismatica a base quadrata esibisce un volume superiore a quella a base circolare, ed essendo maggiore il volume di polveri non fuse durante il processo LPBF la fabbricazione di questi campioni risulta ovviamente più rapida.

Il risultato importante che si ricava da queste simulazioni è che, utilizzando lo shelling, è possibile dimezzare o addirittura ridurre di due terzi il tempo di stampa di un componente, aumentando notevolmente la produttività del processo.

## 3.3 Prove di densità

Le prove di densità descritte nel *Paragrafo 2.5* sono state fondamentali per stimare la densità media dei campioni as-built e per valutarne l'effettiva densificazione una volta eseguito il trattamento di pressatura isostatica a caldo. Le misurazioni sui campioni as-built sono state eseguite attraverso l'utilizzo del picnometro, mentre per le misure effettuate a seguito del trattamento termico è stato utilizzato il metodo di Archimede in quanto il non poteva essere impiegato. In *Figura 3.8* e *Figura 3.9* sono rappresentate graficamente, attraverso un grafico a barre, le densità medie dei campioni dei primi due job nella condizione as-built ottenute con la picnometria.







Figura 3.9: densità media dei campioni del job 2 nella condizione as-built.

I risultati delle misure di densità effettuate con il picnometro ed esposte nei grafici precedenti sono perfettamente in accordo con l'ipotesi che i provini con più polvere non fusa al loro interno risultano i meno densi. Il calcolo della densità dei campioni 11Q e 12Q tramite picnometro è risultato quello con la deviazione standard più elevata. Ciò è imputabile al fatto che, durante le prove al picnometro, l'elio presente all'interno della camera è stato adsorbito superficialmente dalle porosità aperte di questi provini indotte dalla strategia di scansione con parametri non ottimizzati che è stata utilizzata, portando a risultati leggermente differenti ad ogni misurazione. Questo non è successo ad esempio con i provini 4 e 5 (i.e. shelling con solo interno a porosità controllata) in quanto questi presentavano sì un core poroso, ma una superficie esterna completamente densificata in quanto realizzata con la strategia di scansione 1.

Successivamente è stato utile calcolare la densità apparente delle polveri all'interno della capsula dei provini per shelling in maniera tale da valutare quale fosse la percentuale di gas presente negli interstizi tra le particelle. Per fare ciò è stata utilizzata la seguente equazione:

$$\rho_{app_{pow}} = \frac{(w_{tot} - [(V_{tot} - V_c) \cdot \rho_{SLM}])}{V_c \cdot \rho_{SLM}} \cdot 100$$
<sup>(5)</sup>

dove  $w_{tot}$  è il peso medio del singolo campione misurato con 3 pesate su una bilancia di precisione,  $V_{tot}$  è il volume totale del provino fornito dal picnometro,  $V_c$  è il volume della camera ottenuto dal disegno CAD e  $\rho_{SLM}$  è la densità del provino 1 (ovvero quello stampato con la strategia di scansione ottimizzata, in condizione as-built) pari a 8.23 g/cm<sup>3</sup>. Le densità apparenti delle polveri non fuse contenute all'interno della camera dei provini per shelling, calcolate con la (5) sono esposte in Tabella 3.3.

Campione	Densità teorica apparente % della polvere non fusa
1Q	52.37
2Q	52.36
3Q	51.62
4Q	51.50
5Q	51.17
6Q	50.80
7Q	49.60
8Q	49.26
9Q	51.27
10Q	50.94
6	54.61
7	54.39
8	53.90
9	54.79
10	54.65
11	54.76

Taballa 2.2: densità teorica apparente % della polyere pon fusa all'interno dei compioni per shelling

Questi valori sono confrontabili con la densità apparente del 50% che si riscontra mediamente nelle polveri metalliche micrometriche utilizzate per le tecnologie di manifattura additiva [76], ma sono assolutamente inferiori alle tap density del 63-65% caratteristiche delle polveri utilizzate per formatura tramite HIP [54]. Questa evidenza è nuovamente dovuta al fatto che le polveri per NSHIP presentano generalmente una distribuzione granulometrica più ampia e quindi una maggiore compattazione e un miglior riempimento della capsula. I risultati esposti in *Tabella 3.3* inoltre indicano che all'interno degli shell è presente una frazione notevole di vuoti e di interstizi tra le particelle. Questo significa che per ottenere un materiale con una densità prossima al 90-100% a seguito del trattamento di HIP vi sarà una notevole deformazione del campione.

Una volta effettuato il trattamento di hot isostatic pressing è stato necessario effettuare ulteriori misurazioni di densità prima di iniziare la preparazione metallografica dei campioni per verificarne l'effettiva densificazione. Le misure di densità dei provini as-HIPped realizzate con il metodo di Archimede descritto nel *Paragrafo 2.5* sono riportate in *Tabella 3.4*. La misurazione relativa al provino 1 non è presente in quanto questo è stato troncato e lucidato per l'analisi microstrutturale del materiale nella condizione as-built, mentre i campioni 8 e 11 non sono inseriti in quanto non sono stati trattati termicamente. Le righe della *Tabella 3.4* sono state evidenziate in rosso per i campioni che sono stati trattati termicamente a 1160°C e in blu per quelli HIPpati a 1200°C; questa colorazione viene ripresa successivamente nell'istogramma esposto in *Figura 3.11*.

Campione	Densità apparente [g/cm <sup>3</sup> ]	Densità relativa [%]	Porosità residua [%]	Aumento di densità post- HIP [%]
2	8.23	99.97	0.03	0.00
3	8.23	100.00	0.00	0.00
4	8.23	100.00	0.00	3.91
5	8.21	99.80	0.20	3.69
6	8.22	99.88	0.12	21.20
7	8.23	99.93	0.07	19.74
9	6.84	88.13	16.87	0.87
10	6.85	88.23	16.77	1.07
1Q	8.22	99.90	0.10	31.52
2Q	8.22	99.81	0.19	31.52
3Q	8.22	99.91	0.09	29.63
4Q	8.21	99.75	0.25	29.63
5Q	8.21	99.73	0.27	27.18
6Q	8.21	99.78	0.22	27.54
7Q	8.21	99.70	0.30	28.25
8Q	8.22	99.89	0.11	28.83
9Q	7.25	88.14	11.86	0.98
10Q	7.25	88.07	11.93	1.05
11Q	7.53	91.54	8.46	-4.44
12Q	7.44	90.41	9.59	-7.67

Tabella 3.4: aumento % della densità dei campioni a seguito del trattamento di HIP.

Questi risultati mostrano che il trattamento di hot isostatic pressing è stato efficace per quanto riguarda la densificazione della maggior parte dei provini, avendo questi raggiunto una densità relativa prossima al 100%. In particolare:

• Secondo i dati esposti in *Tabella 3.4* i campioni ottenuti con i parametri di stampa ottimizzati (2 e 3) non hanno subito un visibile incremento della densità in quanto questa era prossima al valore teorico dell'IN718 ottenuto per tecniche tradizionali già in condizione as-built. In *Figura 3.10* sono rappresentate due micrografie a basso ingrandimento del campione 1 in condizioni as-built (*Figura 3.10a*) e del campione 2 successivamente al trattamento di HIP (*Figura 3.10b*). Da queste è possibile notare come, a livello microscopico, sia avvenuta una quasi totale richiusura delle porosità micrometriche residue del processo di stampa.



Figura 3.10: micrografie a ingrandimento 50x (a) del campione 1 nella condizione as-built e (b) del campione 2 a seguito del trattamento di HIP.

- I provini per shelling con interno a porosità controllata (4 e 5) hanno raggiunto un livello di densità relativa molto elevato; ciò significa che la capsula densa ha trasferito efficacemente la pressione isostatica e ha contribuito alla richiusura dei pori originati durante la stampa.
- In alcuni provini per shelling con polveri interne alla capsula non fuse (6, 7, 1Q, 2Q, 3Q, 4Q, 5Q, 6Q, 7Q e 8Q) è stata riscontrata una notevole solidificazione in seguito al trattamento di HIP, che ne ha portato la densità fino al 99.7%. Questo risultato indica che la sinterizzazione delle polveri è avvenuta e che si è riusciti ad ottenere dei manufatti densi. I campioni del job 2 presentano un guadagno in termini di densità relativa maggiore rispetto ai corrispettivi del job 1 in quanto per questi il volume della camera, e quindi delle polveri da sinterizzare, era maggiore.
- Le prove di densità hanno dimostrato che i campioni 9, 10, 9Q e 10Q non hanno avuto nessun beneficio dal trattamento di HIP. Questo risultato è imputabile al fatto che lo shell si è danneggiato, nelle sue parti più sottili, a causa delle elevate deformazioni generate dal trattamento di HIP, indipendentemente dalla temperatura scelta. Una volta fessurato il guscio, il gas riesce a permeare all'interno e quindi non è più in grado di esercitare una pressione isostatica e di densificare la polvere. Ciò è stato messo in

evidenza anche da A. Du Plessis et al. [77], che hanno dimostrato come gusci dallo spessore troppo sottile tendono a criccare e a rendere inefficace il trattamento di HIP.

- I campioni interamente realizzati con la strategia di stampa non ottimizzata (i.e. 11Q e 12Q) non hanno subito un aumento di densità a causa dello stesso motivo: essendo questi caratterizzati da porosità aperte anche sulla superficie, l'argon è riuscito a permeare e ad accumularsi all'interno del campione impedendone la sinterizzazione. In questo modo le porosità non sono state richiuse e la struttura del provino è rimasta pressoché inalterata. Il valore di densità fornito dal metodo di Archimede risulta inferiore a quello calcolato con il picnometro semplicemente perché i pori superficiali di questi campioni hanno adsorbito piccole bolle d'aria durante la pesatura a secco e quindi, una volta immersi in acqua, il loro peso e la loro densità è risultata inferiore.
- Dai risultati riportati in *Tabella 3.4* non vi sono differenze apprezzabili relative alla densità dei campioni trattati termicamente a temperature differenti. I livelli di porosità e le densità relative sono infatti confrontabili tra campioni dalla stessa geometria, il che conferma che la temperatura più bassa sarebbe già sufficiente a far procedere la sinterizzazione nell'HIP. Ingegneristicamente questa soluzione potrebbe sembrare migliore in quanto meno costosa e in teoria meno gravosa per la microstruttura dell'Inconel che dovrebbe subire un minor ingrossamento del grano. Tuttavia, questa condizione potrebbe essere svantaggiosa se si considera la presenza dei PPB. È stato infatti dimostrato in letteratura che temperature più elevate permettono di ottenere buone sinterizzazioni nonostante la presenza dei PPB, con grani cristallini che riescono a varcare queste barriere solo se viene fornita sufficiente energia termica [66].

La verifica della densità apparente dei provini calcolata con il metodo di Archimede è stata effettuata tramite l'analisi d'immagine delle sezioni metallografiche. Questa è stata condotta con l'utilizzo di un algoritmo scritto nel linguaggio di programmazione *Phyton* che sfrutta il software ImageJ per identificare eventuali cricche e pori all'interno di una micrografia e valutarne la concentrazione. In *Figura 3.11* sono esposti i risultati della valutazione della porosità dei campioni HIPpati tramite analisi d'immagine.



Porosità residua % dei campioni as-HIPped

Figura 3.11: porosità residua dei campioni densificati tramite trattamento di HIP.

Da questo grafico a barre è possibile notare che la percentuale di porosità residua calcolata tramite analisi d'immagine è dell'ordine di grandezza di quella derivata dalle misurazioni effettuate con il metodo di Archimede. I valori puntuali relativi ad alcuni campioni variano tra le due misurazioni principalmente per l'errore sperimentale associato alla prova di Archimede e al fatto che l'algoritmo per analisi d'immagine alcune volte confonde seconde fasi e precipitati per porosità e microvuoti; nonostante ciò, questo metodo risulta sufficientemente affidabile per stimare la densità dei provini.

## 3.4 Caratterizzazione del ritiro da sinterizzazione

Una volta determinata la densità dei campioni questi sono stati misurati con un profilometro in modo tale da valutare la deformazione indotta dal trattamento di HIP. Le misurazioni sono state anche utili a verificare l'effettiva utilità delle strutture che sono state poste all'interno degli shell per contrastarne la distorsione. In *Figura 3.12* sono rappresentati i profili dei campioni 2Q, 4Q, 6Q, 8Q e 5 non quotati, i setti interni sono stati evidenziati con delle linee tratteggiate.



Figura 3.12: profili laterali dei campioni 2Q, 4Q, 6Q, 8Q e 5, le linee tratteggiate indicano i setti presenti all'interno della cavità.

Dalla *Figura 3.12* è possibile notare come i campioni abbiano subito un ritiro volumetrico notevole a causa della sinterizzazione tramite HIP. Si può inoltre evidenziare come i setti posti all'interno degli shell siano stati efficaci a limitare la deformazione plastica del campione nella direzione lungo il quale questi si estendono (Y e/o X).

Una volta ricavati i profili, l'entità della massima deformazione laterale è stata calcolata attraverso il software di analisi del profilometro; queste misurazioni sono riportate in *Tabella 3.5*.

Campione	Deformazione	Deformazione	Deformazione	Deformazione
	faccia A [mm]	faccia B [mm]	faccia C [mm]	faccia D [mm]
1Q	1.483	1.308	1.202	1.095
2Q	1.509	1.312	1.278	1.179
3Q	1.792	0.455	1.726	0.412
4Q	1.961	0.527	1.709	0.405
5Q	1.048	1.014	0.903	1.136
6Q	1.113	0.919	0.979	1.097
7Q	0.172	1.954	NA	1.916
8Q	0.259	1.995	0.271	1.834
9Q	NA	NA	NA	NA
10Q	NA	NA	NA	NA
11Q	NA	NA	NA	NA
12Q	NA	NA	NA	NA
2	NA	NA	NA	NA
3	NA	NA	NA	NA
4	0.112	0.261	0.113	0.213
5	0.122	0.359	0.15	0.168
6	1.746	0.455	1.688	0.852
7	1.358	0.176	1.483	1.472
9	NA	0.805	NA	0.124
10	NA	0.846	NA	NA

Tabella 3.5: deformazione delle facce laterali dei campioni dei primi due job a seguito del trattamento di HIP.

Da questi risultati è possibile ricavare le seguenti informazioni:

- I provini che non sono densificati (9Q, 10Q, 11Q, 12Q, 9 e 10) e che hanno subito una minima richiusura delle porosità dovute al processo di stampa (2 e 3) non presentano una deformazione delle facce laterali rilevante;
- I campioni per shelling senza nessun setto al loro interno (1Q e 2Q) sono caratterizzati dalle maggiori distorsioni laterali, le quali sono pressoché uniformi per tutte le superfici;
- I provini con strutture interne allo shell esibiscono una deformazione nettamente inferiore nelle direzioni lungo quali queste si estendono, ma superiore nelle altre due. In particolar modo i campioni con due setti paralleli (7Q e 8Q) presentano le più ingenti distorsioni lungo le facce B e D (parallele ai setti) e quasi nulle lungo le superfici A e C (perpendicolari ai setti). Questo perché, impedendo il ritiro volumetrico causato dalla sinterizzazione lungo una direzione, questo viene compensato da una deformazione maggiore lungo le altre.
- I campioni con due setti incrociati (5Q e 6Q) presentano una deformazione contenuta e soprattutto omogenea su tutte le facce laterali rispetto a quelli senza nessuna struttura interna.
- I campioni con shell denso e core a porosità controllata (4 e 5) esibiscono una deformazione molto contenuta, a fronte di una densificazione elevata.

Il ritiro volumetrico delle differenti famiglie di campioni per shelling si può apprezzare ancora meglio attraverso al grafico a barre presentato in *Figura 3.13*. In questa rappresentazione grafica gli istogrammi di diverso colore indicano la freccia di deformazione di una determinata faccia, è facilmente osservabile che i provini con i setti interni si sono deformati meno lungo alcune direzioni e più lungo quelle perpendicolari e inoltre non si denota una sensibile differenza tra provini dalla stessa geometria ma trattati a temperature differenti.



Figura 3.13: deformazione delle facce laterali dei campioni per shelling dei primi due job, suddivisi per geometria.

Una volta confermata l'efficacia dei setti nel limitare il ritiro volumetrico dei provini per shelling lungo una direzione piuttosto che un'altra, sono state analizzate le ricostruzioni a basso ingrandimento delle sezioni dei campioni per investigare quale fosse il comportamento di queste strutture interne a seguito del trattamento di HIP.

In *Figura 3.14* è fornita una rappresentazione della sezione *XY* del campione 6Q, post preparazione metallografica e attacco chimico, ottenuta grazie alla ricostruzione di 75 micrografie sovrapposte ottenute con ingrandimento 50x al microscopio ottico.



Figura 3.14: ricostruzione con micrografie a 50x della sezione XY del campione 6Q, i setti sono evidenziati con curve rosse tratteggiate, la sezione del disegno CAD del campione è rappresentata con un tratteggio bianco.

Da questa micrografia è possibile notare come, in seguito al trattamento di HIP, i setti incrociati abbiano resistito alla pressione isostatica deformandosi plasticamente come se soggetti a carico di punta. Il buckling del setto soggetto alla pressione isostatica a caldo è infatti assimilabile all'instabilità di una colonna assoggettata ad un carico di compressione superiore alla sua resistenza allo snervamento. Nonostante la regione di destra della sezione del campione non abbia subito un attacco chimico sufficiente, è possibile apprezzare, da questa prima micrografia, che la microstruttura dello shell sia sostanzialmente differente da quella del core; gli aspetti legati alla caratterizzazione microstrutturale sono riportati nel paragrafo seguente.

### 3.5 Caratterizzazione microstrutturale

La caratterizzazione della microstruttura dei campioni ottenuti con differenti strategie di scansione e tecnologie di formatura è importante per avere un'idea indicativa delle proprietà del materiale e delle fasi presenti al suo interno. In questo lavoro lo studio della microstruttura è stato condotto attraverso analisi di microscopia ottica, EDS, microscopia elettronica con elettroni secondari e retrodiffusi e analisi EBSD. Le principali caratteristiche che sono state investigate sono: la dimensione del grano cristallino, l'eventuale presenza di porosità residue a seguito del processo di HIP, l'effettivo grado di sinterizzazione delle polveri, le zone di interazione tra le polveri, lo shell e i setti, la microstruttura della regione a porosità controllata, la presenza e la natura delle seconde fasi precipitate e l'evoluzione microstrutturale a seguito del trattamento di HIP.

## 3.5.1 LPBF as-built

La microstruttura dei campioni realizzati con la strategia tradizionale e parametri ottimizzati, in condizione as-built, è evidenziata mediante l'attacco chimico con la soluzione Kalling n°2. Il reagente si è dimostrato efficace nel rilevare tutte le caratteristiche metallografiche del campione, ma solo in questa specifica condizione metallografica e di stampa. Dalla micrografia del piano XZ del provino 1 presentata in *Figura 3.15* è possibile notare che i layer di polvere fusa risultano perfettamente adesi e parzialmente sovrapposti; ciò è dovuto alla strategia di scansione con rotazione del laser track di 67° tra uno strato di polvere e il successivo. Sono anche facilmente distinguibili i melt pool a forma di "squame di pesce" caratteristici della costruzione additiva [43] [64].



Figura 3.15: micrografia a ingrandimento 100x del campione 1 in condizione as-built.

Da questa immagine è inoltre possibile notare come i grani cristallini non siano confinati dal singolo layer di polvere o dai melt-pool, ma come questi siano riusciti ad attraversare i diversi strati solidificati. Si denotano infatti delle chiare strutture colonnari orientate lungo la direzione di costruzione; questa crescita epitassiale tra differenti layer è causata dalla parziale ri-fusione del penultimo strato di polvere a seguito del passaggio del laser. Sono inoltre presenti alcuni micro-vuoti di colore scuro tra i layer, derivanti dal processo di costruzione additiva.

Maggiori ingrandimenti permettono di studiare i singoli melt-pool e di evidenziarne al meglio la microstruttura. La micrografia esposta in *Figura 3.16* è stata realizzata ad un ingrandimento di 500x e mette bene in risalto le strutture dendritiche caratteristiche delle polveri che, in seguito alla fusione, risultano più allungate lungo la direzione di costruzione e formano quindi un pattern striato. Queste dendriti si presentano di dimensione minore nella parte superiore del melt-pool dove il materiale solidifica per primo, mentre sono decisamente più grandi nella zona inferiore del layer.



Figura 3.16: micrografia a ingrandimento 500x del campione 1 in condizione as-built.

È stata successivamente condotta un'analisi ancora più approfondita del campione al SEM in modo tale da studiarne la microstruttura a bordo dei melt pool. In *Figura 3.17* è presentata una micrografia presa con elettroni retrodiffusi ad un ingrandimento di 2500x.



Figura 3.17: micrografia SEM del campione 1 in condizioni as-built.

Da questa immagine è possibile notare che a bordo della traccia di materiale fuso è presente un sottile film che è risultato di colore scuro anche ad un'analisi con elettroni secondari. Per questo motivo è stato ipotizzato che sono precipitate, durante la fase di costruzione, delle seconde fasi fini a bordo del melt-pool che sono state successivamente consumate dall'attacco chimico. Oltre a ciò, in questa figura si evidenzia nuovamente la struttura dei grani cristallini prettamente colonnare e, in basso a sinistra, una particella di polvere che non è stata fusa durante il processo di fabbricazione additiva, contornata da PPB.

## 3.5.2 LPBF as-HIPped

A seguito del trattamento termico di hot isostatic pressing la microstruttura dei campioni fulldensity, ovvero di quelli realizzati interamente con la strategia ottimizzata (2 e 3) è cambiata notevolmente. Come è stato già precedentemente descritto nel *Paragrafo 3.3* e illustrato in *Figura 3.10* le porosità di taglia micrometrica derivanti dalla costruzione tramite LPBF sono state interamente richiuse e il materiale esibisce una densità prossima al 100%. Per quanto riguarda la microstruttura questa risulta notevolmente differente rispetto a quella dei campioni nello stato as-built. Dalla micrografia ottenuta con microscopio ottico presentata in *Figura 3.18* è possibile notare come sia avvenuto un notevole ingrossamento del grano cristallino, dovuto al mantenimento ad alta temperatura per tempi prolungati.



Figura 3.18: micrografia a basso ingrandimento del provino 2 a seguito del trattamento termico.

Analizzando attentamente questa immagine è possibile notare come il materiale costruito tramite LPBF e trattato con HIP presenti una microstruttura con grani cristallini prevalentemente colonnari di grandi dimensioni. Nonostante l'alterazione microstrutturale indotta dal trattamento termico sia evidente, la microstruttura presenta ancora un orientamento preferenziale dei grani di più grandi dimensioni lungo la direzione di costruzione. Ciò è in accordo con i risultati sperimentali della ricerca condotta da A. Rezaei et al. [78], i quali hanno dimostrato che la forte anisotropia microstrutturale indotta dalla costruzione additiva tramite LPBF non sia totalmente eliminata in seguito al trattamento di pressatura isostatica a caldo. Per investigare ulteriormente la microstruttura con un maggiore ingrandimento sono state analizzate delle immagini al SEM dei campioni ed è stato utilizzato un filtro ad alto contrasto per evidenziare in maniera migliore le seconde fasi precipitate. In *Figura 3.19* è possibile notare la microstruttura del campione in colore scuro, con carburi di Nb dalla stechiometria NbC, molto grossolani messi in risalto dal loro colore più chiaro. Questi ultimi sono particolarmente utili a bloccare la crescita dei grani cristallini ad alta temperatura tramite il meccanismo del pinning.



Figura 3.19: micrografia SEM del campione 2.

Da questa micrografia ad alto ingrandimento e contrasto è possibile vedere che è presente anche un elevato quantitativo di seconde fasi intragranuari, le quali sono evidenziate da un colore più chiaro. Questi sono carburi di Ti, Mo e Cr (elementi che tendono a segregare meno del Nb) e particelle di  $\gamma$ ' e  $\gamma$ ". Si può inoltre notare il grande quantitativo di geminati (*twin boundaries*) che si sono formati in seguito al trattamento termico ad alta pressione.

## 3.5.3 Campioni interamente stampati con strategia non ottimizzata

Per quanto riguarda i campioni 11Q e 12Q, ovvero quelli ottenuti interamente con la strategia di scansione non ottimizzata, la struttura interna del materiale si presenta prevalentemente porosa, con una elevata concentrazione di microvuoti sia superficialmente che nel bulk. Come già accennato in precedenza nel *Paragrafo 3.3* il trattamento di HIP non è stato efficace a densificare il componente richiudendo questi microvuoti a causa della presenza dei pori in superficie. In *Figura 3.20* è rappresentata una ricostruzione della sezione del campione 12Q realizzata con micrografie a 50x ottenute con il microscopio ottico.



Figura 3.20: ricostruzione con micrografie 50x della sezione XZ del provino 12Q.

Dato che il trattamento di HIP non ha avuto alcun effetto dal punto di vista della densificazione di questo provino, è verosimile pensare che la struttura di quest'ultimo sia rimasta inalterata e che sia quindi quella generata dalla costruzione additiva con la strategia più rapida. Analizzando l'immagine sono evidenti pori micrometrici dovuti alla mancata fusione delle polveri e sono anche visibili le porosità superficiali che hanno reso il trattamento di HIP inefficace.

La microstruttura di questi campioni non è stata ulteriormente investigata in quanto l'elevata concentrazione di porosità ha reso difficoltosa la parte di preparazione metallografica. Tuttavia, dato che la strategia di costruzione e la storia termica di questi campioni è identica a quelli ottenuti per shelling ma che sono effettivamente densificati (i.e. provini 4 e 5), non ci si aspettano differenza microstrutturali.

## 3.5.4 Guscio dei provini per shelling

Una volta caratterizzata la microstruttura dei campioni di riferimento interamente stampati per LPBF con strategia ottimizzata sono state investigate le caratteristiche microstrutturali dei gusci dei campioni ottenuti per shelling. Essendo questi realizzati con gli stessi parametri dei campioni di controllo, la microstruttura risulta pressoché identica, con caratteristici grani colonnari fortemente ingrossati a causa del mantenimento ad alta temperatura del ciclo di HIP. In *Figura 3.21* è rappresentata una micrografia del guscio del campione 2Q nello stato metallurgico as-HIPped.



Figura 3.21:micrografia a basso ingrandimento del guscio del provino 2Q a seguito del trattamento di HIP.

Anche in questo caso, a seguito dell'analisi al microscopio ottico è possibile evidenziare un evidente cambiamento della microstruttura del materiale rispetto allo stato metallurgico as-built esposto nel *Paragrafo 3.5.1*. Successivamente è stata effettuata un indagine microstrutturale a più alto ingrandimento dei gusci dei provini per shelling per evidenziare eventuali seconde fasi precipitate. Dall'immagine presentata in *Figura 3.22* è possibile apprezzare l'elevata concentrazione di carburi, probabilmente di Nb, finemente dispersi a bordo grano.



Figura 3.22: micrografia SEM di carburi intergranulari di Nb presenti nel guscio del campione 4Q.

Sono state successivamente realizzate altre micrografie ad ingrandimento maggiore per poter investigare la morfologia e la concentrazione delle seconde fasi precipitate all'interno del grano. In *Figura 3.23* è presentata un'immagine ottenuta al SEM con elettroni secondari, a ingrandimento 10000x, dello shell del campione 4Q successivamente al trattamento di HIP.



Figura 3.23: micrografia ad alto ingrandimento di un bordo di grano dello shell del campione 4Q.

Da questa immagine è possibile notare, oltre al carburo NbC micrometrico a bordo grano, una serie di seconde fasi precipitate finemente all'interno del grano cristallino. Queste sono particelle sub-micrometriche di carburi di Ti e Mo e delle fasi rinforzanti  $\gamma' e \gamma''$ . Queste ultime si presentano come particelle di forma globulare e di taglia molto inferiore al decimo di micrometro. Queste fasi si formano in seguito al rilascio di atomi di Nb dalle fasi metastabili e dai carburi, dovuto al mantenimento ad alta temperatura caratteristico del trattamento di HIP [43]. In prossimità del bdg si possono evidenziare delle zone più scure a forma di cratere; queste sono dovute all'attacco elettrochimico troppo aggressivo che ha consumato una frazione dei carburi presenti.

Da questa indagine microstrutturale non sono sorte evidenti differenze tra la microstruttura degli gusci dei campioni per shelling, shelling con core a porosità controllata e quella dei campioni di controllo. Questo è essenzialmente dovuto al fatto che la strategia di stampa utilizzata per la realizzazione di questi elementi e la loro storia termica è identica.

## 3.5.5 Core dei campioni ottenuti per shelling

La struttura macroscopica dei campioni per shelling a seguito del trattamento termico di HIP è stata studiata andando a ricostruire la sezione del campione lucidata e attaccata chimicamente andando a unire una serie di micrografie parzialmente sovrapposte con il software Autostitch, come fatto per la *Figura 3.14*. In *Figura 3.24* è rappresentata un'immagine similare della sezione XZ campione 2Q, ovvero un provino per shelling senza strutture interne.



Figura 3.24: ricostruzione con micrografie a 50x della sezione XZ del campione 2Q.

Questa immagine della sezione del campione attaccata chimicamente mostra chiaramente come ci sia una differenza sostanziale tra la microstruttura dello shell ottenuto con additive manufacturing e del core, realizzato con la densificazione delle polveri non fuse tramite HIP. In particolare è possibile evidenziare come la struttura del guscio sia particolarmente grossolana con una modesta orientazione preferenziale dei grani lungo la direzione di costruzione, derivata dal processo di stampa. La zona superiore del campione non ha subito un attacco elettrochimico sufficiente, in quanto questa è la regione nella quale è stato posizionato il controelettrodo, ma si possono comunque apprezzare, nell'angolo in alto a destra dell'immagine, alcuni grani cristallini colonnari di lunghezza superiore a 400  $\mu$ m. Al contrario, la microstruttura del core presenta piccoli grani cristallini micrometrici dalla morfologia prettamente sferica. Questa tipologia di microstruttura è tipica delle polveri sinterizzate dei campioni formati attraverso NSHIP a temperatura inferiore a quella di solidus.

La parte superiore del core di polveri sinterizzate a forma di cupola è stata messa in evidenza con un tratteggio blu; questa risulta la regione nel quale sono presenti alcune porosità residue. Ciò è probabilmente dovuto al fatto che in questa zona il guscio presentava uno spessore leggermente maggiore e quindi non riuscendo a deformarsi a sufficienza durante la pressatura isostatica a caldo, questo non è riuscito a trasferire sufficiente pressione sulle polveri per richiudere tutte le porosità presenti tra esse. La presenza di questi pori isolati può anche essere data dall'argon residuo all'interno del core che, a seguito del processo di stampa, è risalito fino alla parte superiore della cavità.

Dalla *Figura 3.24* si può inoltre notare come le pareti laterali e la faccia inferiore del guscio abbiano subito un'ingente deformazione plastica a seguito del trattamento di HIP in quanto non erano rinforzate da nessuna struttura interna. Nell'angolo inferiore sinistro della capsula è evidente che la deformazione dello shell è stata talmente elevata che nel materiale si è formata una cricca che è propagata sino ad arrivare a circa 180 µm di distanza dal core. Se la cricca avesse raggiunto il core soprastante, probabilmente l'argon presente all'interno del forno per HIP sarebbe entrato all'interno della capsula e le polveri non sarebbero densificate. In *Figura 3.25* è presente una micrografia ottenuta al microscopio ottico a 50x di questa cricca.



Figura 3.25: dettaglio della cricca dello shell del campione 2Q.

Da questa immagine a basso ingrandimento è possibile apprezzare meglio le differenze microstrutturali presenti tra shell e core e si può inoltre notare una parziale ricristallizzazione della zona del guscio ottenuto tramite LPBF in prossimità della cricca. Questa è dovuta all'elevata deformazione plastica ad alta temperatura che si è manifestata in quella porzione di materiale durante il trattamento di HIP [79] [80]. Si possono fare anche alcune prime considerazioni per quanto riguarda l'adesione tra il core e lo shell. In particolare, si evidenzia come l'interfaccia tra le polveri sinterizzate e il guscio denso sia differente per la parete sinistra e quella inferiore. Per la prima si denota un'interfaccia particolarmente continua, con una buona adesione delle polveri sinterizzate al materiale ottenuto per LPBF. Nella faccia inferiore, al contrario, la linea di demarcazione tra guscio e core è netta e distinguibile a causa delle seconde fasi fini che sono precipitate al PPB delle polveri e che, ad un analisi al microscopio ottico, risultano come un film continuo di colore più scuro all'interfaccia con il materiale ottenuto per LPBF. Per quanto riguarda la costruzione delle facce laterali interne del guscio invece, il laser genera una zona termicamente alterata in prossimità dello shell che garantisce l'adesione di una porzione di particelle di polvere del core, realizzando un'interfaccia più continua. Questa evidenza è confermata anche in prossimità dei setti all'interno dei gusci. In Figura 3.26 sono rappresentate due micrografie: una a 100x dell'interfaccia tra l'incrocio dei setti e la polvere sinterizzata all'interno del campione 6Q e una a 200x dell'interfaccia tra shell e core del provino 6.



Figura 3.26: (a) micrografia 100x dell'interfaccia tra l'incrocio dei setti e la polvere sinterizzata all'interno del provino 6Q e (b) micrografia a 200x dell'interfaccia tra shell e core nel provino 6.

Nella *Figura 3.26a* è stato messo in evidenza l'incrocio dei setti con delle linee tratteggiate rosse; anche in questo caso l'interfaccia tra la parte realizzata tra LPBF risulta buona, si percepisce chiaramente la differenza microstrutturale tra i due elementi, ma è presente una certa continuità. È inoltre evidente che, al centro dell'incrocio dei due setti, la taglia dei grani cristallini è molto grande; ciò è dovuto al fatto che, per realizzare i due setti incrociati, il laser è dovuto passare al centro per due volte. Il doppio riscaldamento, combinato al successivo trattamento di HIP ad alta temperatura per 4h, ha portato in questa regione ad un ingrossamento eccessivo del grano. Nella micrografia ad alto ingrandimento in *Figura 3.26b* si può meglio apprezzare la struttura del core e l'interfaccia con lo shell. Le polveri sinterizzate presentano una microstruttura simile a quella trovata da G. Appa Rao et al. [81] nei campioni di IN718 formati tramite HIP, ma con una maggiore quantità di geminati. In questa microstruttura le particelle di polvere sono ancora chiaramente visibili in quanto è presente una serie di precipitati al PPB che le contornano. A questo ingrandimento l'interfaccia con lo shell si presenta abbastanza continua, ma con la presenza di una netta linea di demarcazione.

Per poter comprendere al meglio sia la natura dei PPB che dei precipitati presenti all'interfaccia tra shell e core, questa è stata analizzata al SEM con elettroni secondari e retrodiffusi e con EDS. In *Figura 3.27* è rappresentata un'immagine SEM ad alto contrasto dell'interfaccia tra shell e core del campione 4Q attaccato elettroliticamente a 2V con acido ortofosforico.



Figura 3.27: micrografia SEM ad alto contrasto dell'interfaccia tra shell e core del provino 4Q.

In questa immagine sono evidenziati ancora meglio, in colore più chiaro, i precipitati presenti al bordo di grano delle polveri sinterizzate. Quelle che appaiono come macchie più scure di grandezza micrometrica non sono altro che i vuoti lasciati dai carburi NbC che sono stati scalzati durante l'attacco elettrochimico. La loro presenza al bordo dei grani cristallini è dovuta principalmente alla segregazione del Nb, ma anche alla maggiore facilità di nucleazione in prossimità di piccoli ossidi [83], i quali sono sicuramente presenti all'interno del materiale stampato, data l'elevata concentrazione di ossigeno rilevata dalla precedente analisi elementare. Questa immagine mette in risalto anche i fini precipitati intragranulari e i twin boundaries che erano già visibili dalle immagini prese al microscopio ottico ed esposte in precedenza. La formazione di questi ultimi all'interno dell'IN18 in seguito al trattamento di HIP è stata studiata da J. Cortes et al [84].; questi hanno trovato che la concentrazione di geminati all'interno delle polveri di Inconel 718 sinterizzate con NSHIP dipende fortemente dalla temperatura. In particolare è stato evidenziato come un trattamento superiore a 1170°C, ma inferiore alla temperatura di solidus della superlega, sia efficace ad aumentare notevolmente la concentrazione di twin boundaries. Inoltre maggiore è il numero dei geminati e maggiore è la duttilità del materiale a temperatura ambiente e ad alta temperatura (650°C). Per quanto riguarda l'interfaccia, questa risulta più discontinua rispetto alle micrografie a basso ingrandimento; in particolare è visibile una catena di precipitati molto fine di colore più chiaro che contornano la superficie di contatto tra le polveri sinterizzate e il guscio. L'analisi EDS di questi precipitati è fondamentale per fare ipotesi sulla loro natura chimica. In Figura 3.28 sono esposte le mappe composizionali per gli elementi Nb, Ti, Al e Mo condotte su una micrografia SEM dell'interfaccia tra shell e core del campione 3Q.



Figura 3.28: mappe composizionali dell'interfaccia tra shell e core ottenute con analisi EDS.

Da queste mappe si evince che i precipitati di maggiori dimensioni presenti a bordo grano sono effettivamente carburi misti ad alto contenuto di Nb con tracce di Mo e Ti. La catena di precipitati molto fini e di forma allungata presente all'interfaccia tra shell e core presenta invece un alto contenuto di Al. Dato che l'alluminio presenta una grande affinità con l'ossigeno e dato che l'analisi elementare effettuata sulle polveri ha rilevato un grado di ossidazione moderatamente elevato, è stato determinato che la fase presente all'interfaccia è prevalentemente Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La presenza di questo ossido al bordo di grano, abbinata al TiO<sub>2</sub>, è frequente all'interno delle polveri sinterizzate per mezzo di un trattamento di HIP [81] e può compromettere la duttilità del materiale e la resistenza dell'interfaccia.

La presenza di ossi-carburi misti di Al e Ti è confermata anche nei precipitati di forma più allungata che si formano ai PPB delle particelle di polvere sinterizzata. In *Figura 3.29* è rappresentata un'analisi EDS puntuale del materiale di core.



Figura 3.29: micrografia SEM e analisi composizionale EDS di una particella di polvere sinterizzata e delle seconde fasi precipitate al PPB all'interno del campione 2Q.

Lo spettro composizionale puntuale delle tre regioni evidenziate nella micrografia SEM permette chiaramente di distinguere che le particelle di forma allungata al PPB sono ossicarburi misti di Ti e Al, mentre il carburo a bordo di grano è indubbiamente un carburo di Nb. Un altro tipo di seconda fase precipitata a bordo grano che è stata riscontrata durante lo studio della microstruttura dei campioni per shelling sono carburi misti di forma discoidale ad elevata concentrazione di Ti. In *Figura 3.30* è fornito un esempio di questi precipitati al PPB e una mappa composizionale ottenuta con EDS.



Figura 3.30: micrografia SEM del campione 1Q e mappe composizionali ottenute tramite EDS.

La presenza di precipitati più o meno fini al PPB è una caratteristica propria dell'IN718 ottenuto con tecniche di metallurgia delle polveri, ed è causata dal sottile strato di ossido che si forma sulla superficie delle particelle quando esposte ad atmosfere ossidanti. Come già accennato nel *Paragrafo 1.7.3.2* maggiore è la concentrazione di ossigeno presente all'interno delle polveri di partenza e maggiore sarà il quantitativo di ossidi o carburi a decorare i PPB nel materiale sinterizzato [54] [82]. Dato che gli ossi-carburi e gli ossidi che precipitano a bordo grano sono fasi infragilenti e possono limitare la duttilità della lega, sono state condotte numerose ricerche volte all'eliminazione di questi PPB dall'IN718 formato tramite NSHIP. È stato trovato che per

limitare il quantitativo di ossidi al PPB si può procedere attraverso un trattamento termico di *plasma droplet refining* (PDR) per realizzare delle polveri caratterizzate da un basso quantitativo di ossigeno [82] [85]. Se si utilizzano invece polveri di IN718 atomizzate a gas, l'unico trattamento termico che si può effettuare per eliminare i PPB ad oggi conosciuto è l'Hot Isostatic Pressing a temperatura superiore alla curva di solidus del materiale (1275°C), ma in questo modo si va incontro alla formazione di fasi di Laves e ad un eccessivo ingrossamento del grano cristallino [86].

L'analisi EBSD effettuata sui campioni per shelling ha messo in evidenza alcuni particolari microstrutturali già visibili dalle micrografie SEM e ha permesso di comprendere meglio l'orientamento cristallografico dei grani cristallini dello shell e del core. In *Figura 3.31* è rappresentata una micrografia EBSD con *band contrast* (BC) e *inverse pole figure* (IPF) dell'interfaccia shell-core del campione 2Q.



Figura 3.31: micrografia EBSD con band contrast (BC) e inverse pole figure (IPF) dell'interfaccia shell-core del campione 2Q.

Da questa immagine è evidente come la taglia dei grani cristallini delle polveri sinterizzate sia di gran lunga inferiore a quella del materiale dello shell. Inoltre, l'orientazione cristallografica del core è totalmente casuale in quanto, non avendo subito fusione durante la costruzione tramite LPBF, non eredita una direzione preferenziale di crescita dei grani cristallini.

## 3.5.6 Core dei campioni a porosità controllata ottenuti per shelling

La struttura interna dei provini ottenuti con shelling a porosità controllata (i.e. 4 e 5), in condizione as-built, si presenta pressappoco come quella rappresentata in *Figura 3.20*, ovvero con evidenti lack of fusion e porosità localizzate in tutto il core. Successivamente al trattamento di HIP, questi sono densificati fino a raggiungere una densità prossima al 100%; per questo motivo sono stati preparati metallograficamente per la caratterizzazione microstrutturale. In *Figura 3.32* è rappresentata una micrografia a ingrandimento 100x del core del provino 5.



Figura 3.32: micrografia 100x dell'interno del campione 5.

Da questa immagine si può notare come le porosità indotte dalla strategia di scansione non ottimizzata siano state totalmente richiuse e come la microstruttura presenti un grano fine anche a seguito del mantenimento ad alta temperatura durante l'HIP. Andando ad analizzare l'interfaccia tra il core e lo shell rappresentata in *Figura 3.33* la differenza della dimensione media del grano cristallino tra queste due regioni risulta ancora più evidente.



Figura 3.33: micrografia a 100x dell'interfaccia tra lo shell e il core del campione 5.

Da questa micrografia l'interfaccia tra shell e core risulta più continua rispetto ai provini per shelling; ciò probabilmente è dovuto al fatto che, in questo caso, non c'è stata una mancata

fusione tra le due parti e si ha quindi una migliore adesione della regione centrale del provino con il guscio. Successivamente la microstruttura del core dei provini a PC è stata ulteriormente analizzata con immagini SEM ad alto ingrandimento. In *Figura 3.34* è rappresentata una micrografia a maggiore ingrandimento del core a porosità controllata in condizione as-HIPped ed as-polished, realizzata con elettroni retrodiffusi.



Figura 3.34: micrografia SEM con elettroni retrodiffusi del core del campione 4.

Questa micrografia mette bene in evidenza il fatto che alcune polveri metalliche non siano state fuse durante la scansione con parametri non ottimizzati. In particolare, è possibile notare ancora qualche particella sferica contornata da PPB. Questi ultimi sono rappresentati con colorazioni più scure o più chiare in funzione della composizione chimica dei precipitati, dato che quella che è qui presentata è una micrografia realizzata con elettroni retrodiffusi. Nonostante sia presente una discreta quantità di precipitati intorno ai PPB, questa è notevolmente inferiore a quella riscontrata nei campioni per shelling. Il grado di sinterizzazione e della chiusura delle porosità risulta eccellente; ciò è testimoniato dal fatto che non sono visibili microvuoti e che alcuni grani cristallini sono riusciti a crescere a cavallo tra particelle di polvere differenti. Si denota inoltre una grande quantità di geminati, esattamente come nelle polveri sinterizzate dei campioni per shelling e nei gusci as-HIPped.

È stata quindi condotta un'analisi EDS per investigare la natura dei precipitati presenti a bordo di grano nel core del campione. In *Figura 3.35* è rappresentata una micrografia SEM e lo spettro composizionale dei PPB presenti all'interno del campione 4.



Figura 3.35: micrografia SEM e spettro composizionale della matrice e delle seconde fasi precipitate al PPB del core del provino 4.

Da questo spettro composizionale è possibile vedere che le particelle precipitate al bordo dei grani del core del campione a porosità controllata sono sostanzialmente degli ossi-carburi misti di Al, Ti e Nb. Nonostante l'EDS non sia una tecnica quantitativa, da questa analisi risulta più evidente, rispetto a quella presentata in *Figura 3.29*, che vi è una quantità rilevante di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>, insieme a numerosi carburi di Nb, che precipitano a bordo grano.

Per investigare se vi fosse un'orientazione cristallografica preferenziale dei grani cristallini del core dei campioni a porosità controllata sono state effettuate delle analisi EBSD. Una mappa EBSD che mette in risalto i bordi di grano e la loro orientazione è presentata in *Figura 3.36*.



Figura 3.36: micrografia EBSD con band contrast (BC) e inverse pole figure (IPF) dell'interfaccia shell-core del campione 5.

Da questa immagine si denota meglio come la dimensione media dei grani cristallini del core sia molto inferiore rispetto a quella del guscio. In questo campione, inoltre, si può vedere come sia presente una orientazione cristallografica preferenziale, sia per lo shell che per il core, lungo la direzione <111> evidenziata in blu. Questa texture deriva dalla fusione localizzata e dalla successiva solidificazione che avvengono durante il processo di stampa; è per questo motivo che questo effetto è visibile nei campioni per shelling con interno a porosità controllata e non per quelli con polveri interne non fuse.
## 3.6 Caratterizzazione delle proprietà meccaniche

Una volta effettuata la caratterizzazione microstrutturale sono state condotte delle prove meccaniche volte a stimare la resistenza dei campioni ottenuti tramite shelling e con shelling a porosità controllata. In particolare, sono state effettuate delle prove di microdurezza Vickers con un carico da 200 g sui provini dei job 1 e 2 e delle prove a compressione sui cilindri realizzati con il job 3.

## 3.6.1 Transizione shell-core

Per comprendere la variazione di durezza tra lo shell e il core dei provini per shelling è stata effettuata una serie di misurazioni lungo tutta la sezione del campione 2Q e del campione 4, come esposto in *Figura 3.37*. Utilizzare un microdurometro, invece di un durometro tradizionale, è stato fondamentale in quanto è stato necessario che l'indentatore dello strumento avesse una dimensione molto inferiore allo spessore dello shell; in questo modo si è riusciti ad analizzare puntualmente tutte le regioni della sezione del campione.



Figura 3.37: indentazioni delle prove di microdurezza eseguite sui campioni 2Q, 4 e 5.

Le indentazioni sono state effettuate a 400  $\mu$ m di distanza le une dalle altre in modo tale da evitare che l'incrudimento associato alla deformazione plastica a freddo di una regione indentata potesse falsare la misurazione della durezza in un punto adiacente.

Successivamente i valori di durezza sono stati visualizzati sottoforma di grafico a linee e punti in maniera tale da mettere in evidenza la resistenza puntuale delle differenti zone del provino. In *Figura 3.38* sono presentati i risultati relativi alle campagne di prove di microdurezza condotte sui provini 2Q (ottenuto per shelling), 4 e 5 (ottenuti per shelling a PC), confrontati con la durezza media riscontrata sul campione 1 in condizioni as-built.



Figura 3.38: confronto tra microdurezze dei campioni per shelling e la durezza media del campione 1 in condizione as-built.

Il grafico in *Figura 3.38* mostra come la durezza dello shell sia di circa 30 HV0.2 inferiore a quella delle polveri sinterizzate. Si può infatti notare che, dopo le prime due misurazioni la durezza del materiale salga repentinamente per stabilizzarsi intorno ad un valore medio di circa 237 HV0.2. Un discorso simile può essere fatto per le ultime misurazioni effettuate, essendo queste state prese sullo shell, si denota una diminuzione evidente della durezza del materiale per tutto il set di campioni HIPpati. Per quanto riguarda i campioni per shelling con interno a porosità controllata la discrepanza tra i valori di durezza di shell e core è meno marcata, ma comunque evidente. Le differenti proprietà del materiale presente nel guscio e nel core possono essere spiegate dal fatto che questi due elementi presentano delle dimensioni medie del grano cristallino completamente differenti. La grande differenza di durezza che si riscontra tra i campioni in condizione as-treated e as-built può invece essere dovuta al fatto che in questi ultimi sono presenti rilevanti tensioni residue derivanti dal processo di stampa, oltre ovviamente ad un grano cristallino mediamente più fine dovuto al rapido raffreddamento della lega.

Nel *Paragrafo 3.5.5* è stato mostrato infatti, con le mappe EBSD, che le polveri sinterizzate presentano un grano cristallino di taglia molto inferiore a quello del guscio ottenuto per LPBF. Quest'ultimo inoltre ha subito un eccessivo ingrossamento del grano a causa del mantenimento in temperatura per 4h del trattamento di HIP. Secondo la legge di Hall-Petch (6), la resistenza allo snervamento di un materiale policristallino  $\sigma_y$  aumenta al diminuire della dimensione media del grano cristallino *d*, attraverso una proporzionalità quadratica inversa [87].

$$\sigma_y = \sigma_0 \frac{k_y}{\sqrt{d}} \tag{6}$$

Dove  $\sigma_0$  è una costante propria del materiale che dipende dalla resistenza reticolare al moto delle dislocazioni e  $k_y$  è il tasso di incrudimento del materiale. Da questa equazione è possibile

evincere come il materiale di core presenti una resistenza allo snervamento, e quindi anche una durezza [74], superiore allo shell.

Sono state inoltre condotte due ulteriori campagne di prove di microdurezza sui campioni 5Q e 6Q lungo le loro sezioni parallele al piano *XY*, per evidenziare se vi fosse una correlazione tra la direzione di misura e la durezza dello shell e per verificare se fosse presente una differenza di proprietà meccaniche tra due provini identici trattati con HIP a diverse temperature. In questo caso le 10 misurazioni sono state effettuate con un angolo a  $45^{\circ}$  rispetto al lato del campione, partendo dal bordo e andando verso il centro del core (*Figura 3.39*).



Figura 3.39: indentazioni delle prove di microdurezza eseguite tra shell e core dei campioni 5Q e 6Q.

Questa serie di indentazioni è stata scelta anche per investigare la durezza della parte compresa tra lo spigolo del guscio e la polvere sinterizzata. Le durezze dei campioni 5Q e 6Q sono riportate in *Figura 3.40*.



Figura 3.40: profilo di microdurezza tra shell e core dei campioni 5Q e 6Q e relative linee di tendenza.

Questo grafico, oltre a confermare la durezza inferiore dello shell ottenuto con LPBF rispetto alle polveri sinterizzate, mostra anche una leggera differenza per quanto riguarda la durezza dei campioni trattati termicamente a differenti temperature. In questo caso infatti, il provino 5Q, trattato a 1160°C, mostra una durezza mediamente maggiore del 6Q HIPpato a 1200°C. Ad ogni modo, i valori di durezza delle polveri sinterizzate riscontrati con questa seconda campagna di misurazioni sono confrontabili con quelli esposti nel grafico di *Figura 3.38*. Ciò dimostra quanto trovato con l'analisi EBSD dei campioni per shelling, ovvero che il materiale di core non esibisce un'orientazione preferenziale dei grani cristallini e quindi la sua durezza non dipende dalla direzione di misurazione.

#### 3.6.2 Transizione setti-core

Allo stesso modo utilizzato per la caratterizzazione meccanica tra shell e core è stata misurata anche la variazione di durezza tra il centro dei provini con polvere sinterizzata e i setti interni di supporto. In particolare è stata effettuata una campagna di prove di microdurezza HV0.2 sulla sezione *XY* del campione 6Q con un orientazione di 45°, in modo tale da riuscire ad effettuare le indentazioni anche sulla parte di incrocio dei due setti presenti in questo provino. In Figura *3.41* è rappresentato, sulla ricostruzione del campione 6Q, l'ordine delle misurazioni che sono state effettuate. I risultati di questa campagna di misurazioni sono riportati in *Figura 3.42*.



Figura 3.41: indentazioni delle prove di microdurezza eseguite tra il core e l'incrocio dei setti nei campioni 5Q e 6Q.



Figura 3.42: profili di durezza tra il core e l'incrocio dei setti dei provini 5Q e 6Q.

Da quest'ultimo grafico è possibile notare come la durezza dei setti realizzati con LPBF sia di circa 20 HV0.2 inferiore alla durezza media delle polveri sinterizzate. Ciò è dovuto sempre al fatto che i setti, come lo shell, hanno subito un ingrossamento eccessivo del grano cristallino avvenuto durante il trattamento di HIP. L'incrocio dei setti inoltre ha subito due passate del laser e per questo motivo è caratterizzato da una dimensione del grano cristallino ancora maggiore di quella del guscio. Per quanto riguarda la durezza media del materiale di core, questa è in linea con quanto trovato in precedenza per il campione 2Q. La durezza calcolata all'interfaccia tra le polveri e l'incrocio dei setti è intermedia tra quelle di questi due elementi; ciò conferma la buona adesione interfacciale tra il core e le strutture interne già evidenziata dall'analisi microstrutturale. A differenza del grafico presentato in *Figura 3.40* in questo caso il provino HIPpato a 1200°C (6Q) presenta una durezza sono confrontabili ed è ipotizzabile che non vi siano notevoli differenze per quanto riguarda le proprietà meccaniche a seguito del trattamento a differente temperatura.

In generale a seguito delle prove di microdurezza dei campioni per shelling, si può determinare che la durezza degli shell e dei setti realizzati con LPBF e trattati con HIP per 1200°C per 4h è confrontabile con quella dell'IN718 ottenuto con tecniche additive e solubilizzato a 1250°C per 1h o a 1100°C per 7h [36]. La durezza delle polveri sinterizzate presenti all'interno del core dei campioni è invece di circa 30 HV0.2 maggiore rispetto a tali valori di riferimento. Ciò è merito anche della presenza di seconde fasi precipitate al PPB che hanno evitato un eccessivo ingrossamento del grano durante il trattamento ad alta temperatura.

#### 3.6.3 Resistenza a compressione

La resistenza a compressione dei provini stampati nel job 3 e successivamente torniti, è stata valutata attraverso i metodi descritti nel *Paragrafo 2.11*. L'intento di queste prove di compressione è stato principalmente quello di verificare se i grani cristallini avrebbero resistito ad una intensa deformazione plastica rimanendo adesi gli uni agli altri, oppure se i PPB e i vari ossi-carburi presenti al bordo di grano avrebbero portato a fenomeni di microfragilità. Queste non sono state infatti delle prove normate in quanto i provini sono stati fresati da un lato per l'investigazione microstrutturale a seguito della deformazione plastica; tuttavia, queste misurazioni forniscono dati importanti relativi alla resistenza meccanica a compressione del materiale di core dei provini stampati. In *Figura 3.43* sono riportati i risultati delle prove di compressione condotte sui cilindri LPBF, per shelling con interno a porosità controllata e con polveri non fuse trattati con il ciclo di HIP n°2 esposto in *Tabella 2.4*.



Figura 3.43: confronto della resistenza a compressione dei provini stampati nel Job 3.

Da questo grafico è possibile notare come, dopo un primo tratto in cui i campioni esibiscono un comportamento puramente elastico, si ha una regione di intensa deformazione plastica con un evidente strain-hardening del materiale. A seguito dello snervamento, infatti, la resistenza alla compressione dei campioni aumenta costantemente in maniera lineare fino al raggiungimento di una deformazione percentuale del 53% e del limite di carico del macchinario di 100 kN. Questo risultato indica una elevatissima duttilità del materiale, dovuta probabilmente all'ingrossamento del grano cristallino avvenuto durante il trattamento di HIP. Dal grafico risulta inoltre che il comportamento del campione a porosità controllata è sostanzialmente identico a quello del materiale stampato con LPBF. Quest'evidenza conferma quanto già ipotizzato a seguito delle prove di microdurezza, ovvero che il materiale a porosità controllata, a seguito del trattamento di HIP, esibisce proprietà paragonabili all'IN718 stampata via LPBF con parametri ottimizzati. La riduzione di duttilità causata della presenza dei PPB che era stata

ipotizzata non è stata riscontrata; tuttavia la prova di compressione effettuata nasce con l'obbiettivo di valutare la risposta dei bordi di grano alla deformazione plastca imposta e rimane decisamente conservativa. Al contrario, una prova di trazione su campioni correttamente dimensionati risulterebbe più attendibile e probabilmente, arrivando a rottura, i campioni mostrerebbero un certo grado di frattura intergranulare. Dal grafico si evidenzia inoltre che la resistenza allo snervamento del campione a porosità controllata è maggiore rispetto a quello ottenuto per shelling e per LPBF con parametri ottimizzati; ciò è probabilmente dovuto alla sua minore taglia media del grano cristallino che ostacola maggiormente il moto delle dislocazioni e ad una minore concentrazione di PPB rispetto al provino con polveri sinterizzate.

Come accennato in precedenza i provini sono stati dimensionati in maniera conservativa, in modo tale da poter osservare al microscopio elettronico la superficie fresata. Ciò è stato importante per capire i meccanismi di deformazione plastica del materiale ottenuto con le differenti tecniche di formatura. In *Figura 3.44* sono riportate le micrografie ottenute al SEM con elettroni retrodiffusi dei provini LPBF e a porosità controllata a seguito della prova di compressione.



Figura 3.44: micrografie della superficie fresata dei provini 1D e 1PC a seguito della prova di compressione.

Da queste figure è evidente come, a seguito della deformazione plastica indotta dalla prova di compressione, i grani cristallini dei due provini siano altamente distorti e presentino delle evidenti bande di scorrimento. Questi sono difetti cristallografici mesoscopici che si formano, con un angolo di circa 35-40° rispetto alla direzione di applicazione del carico, all'interno di materiali a bassa *stacking fault energy* in seguito a deformazione plastica [88] [89]. È evidente, inoltre, che i precipitati che contornano i PPB dei grani del provino a PC hanno seguito la deformazione del grano e non hanno causato un evidente scollamento dei grani o dei microvuoti caratteristici delle superfici di frattura dei materiali duttili nonostante la deformazione plastica subita fosse estremamente intensa.

Successivamente è stata analizzata la microstruttura dei campioni ottenuti per shelling con polveri sinterizzate a seguito della prova di compressione. In *Figura 3.45* è rappresentata una micrografia di questo provino realizzata con elettroni retrodiffusi e secondari. È stato utilizzato questo confronto diretto tra le due immagini per mettere in risalto le caratteristiche morfologiche e composizionali del materiale.



Figura 3.45: micrografie SEM realizzate con elettroni retrodiffusi ed elettroni secondari del campione per shelling deformato plasticamente a seguito della prova di compressione.

Da questa immagine si può chiaramente apprezzare come, a seguito dell'intensa deformazione plastica, vi sia stato un modesto scollamento dei grani causato probabilmente dalla presenza di particelle di natura ossidica al PPB. In *Figura 3.46* questo fenomeno risulta ancora più evidente, in quanto è chiaramente presente un microvuoto all'interfaccia tra un grano cristallino, quelli adiacenti e un carburo di dimensioni micrometriche.



Figura 3.46: micrografía SEM dello scollamento di un grano cristallino a seguito della prova di compressione.

Si ipotizza che, se lo scollamento dei grani è avvenuto con prove di compressione condotte su provini dimensionati in modo conservativo, questo fenomeno di diminuzione della duttilità del core ottenuto per shelling sia ulteriormente più evidente a seguito di una prova a trazione su provini normati.

# 4. Conclusioni

Il presente lavoro di tesi è stato svolto per investigare la possibilità di combinare differenti tecnologie di metallurgia delle polveri al fine di ridurre le tempistiche di realizzazione di componenti realizzati in Inconel 718 tramite additive manufacturing. A tale scopo sono stati realizzati, grazie ad un macchinario per LPBF, tre job costituiti da: campioni densi di riferimento, campioni per shelling con al loro interno polveri non fuse e campioni per shelling con core a porosità controllata realizzato con una strategia di scansione LPBF più rapida. Una volta costruiti, i provini sono stati densificati, tramite Hot Isostatic Pressing, con due set di parametri differenti in maniera tale da evidenziare eventuali correlazioni tra la densificazione, la microstruttura, le proprietà meccaniche e la temperatura di HIP. La possibilità di poter raffreddare velocemente i campioni al termine del processo di densificazione ha ulteriormente permesso di ottimizzare i tempi e la microstruttura del materiale, che può essere assimilabile a quella di un IN718 solubilizzata e quindi pronta per subire il trattamento di invecchiamento. Utilizzando un unico trattamento di HIP per la densificazione e la solubilizzazione a 1200°C si riduce ulteriormente il rischio di formazione di TIPs (thermal induced porosities) nei successivi trattamento di invecchiamento.

Le simulazioni di stampa effettuate con un software CAM hanno permesso di stimare una riduzione dei tempi di costruzione per i campioni per shelling, rispetto ai corrispettivi massivi, compreso tra il 30.3% e il 52.9%. L'entità del guadagno del tempo di stampa ovviamente aumenta all'aumentare del rapporto tra il volume del core e il volume totale dei provini.

Precedentemente e a seguito del trattamento di HIP, sono state effettuate delle misurazioni di densità utilizzando le tecniche di picnometria e di pesata con metodo di Archimede. Ciò è stato fatto allo scopo di poter valutare l'effettivo grado di sinterizzazione e densificazione indotto dalla pressatura isostatica a caldo. È stato trovato che solamente i provini per shelling con un guscio dallo spessore uniforme di circa 1 mm sono densificati; i campioni con shell troppo sottile o troppo spesso non sono sinterizzati. Uno shell non abbastanza spesso può infatti criccare a seguito delle elevate deformazioni indotte dal trattamento di HIP; in questo modo il gas presente all'interno del forno-pressa può permeare all'interno del guscio rendendo impossibile la densificazione. Al contrario, un involucro troppo spesso può risultare troppo resistente e, non riuscendo a deformarsi a sufficienza, non permette di trasferire efficacemente gli sforzi indotti dal gas ad alta pressione al materiale di core. Naturalmente questo valore è funzione del materiale in oggetto e della sua resistenza a creep e potrebbe cambiare se lo shell fosse stato realizzato con un materiale differente.

I provini caratterizzati da uno shell uniforme di 1 mm hanno esibito, a seguito del trattamento di densificazione, una densità prossima al 100%, dimostrando che questo metodo di formatura ibrido permette di realizzare manufatti massivi. È stato trovato inoltre che, non è possibile realizzare campioni con guscio a porosità controllata. Nonostante questo tipo di campioni sia risultato quello con minore tempo di costruzione, la presenza di porosità aperte sulla superficie esterna del guscio permette all'Argon dell'HIP di permeare all'interno del campione, rendendo

inefficace il trattamento e impossibile la sinterizzazione delle polveri a core e la richiusura delle porosità residue dalla costruzione con parametri non ottimizzati.

Sono stati inseriti all'interno di alcuni campioni dei setti, disposti con orientazioni differenti, in modo da poter studiare se questi potessero mitigare il ritiro volumetrico del provino avvenuto durante la sinterizzazione. È stato trovato che la presenza di strutture interne è efficace alla diminuzione dell'entità della distorsione del campione nella direzione lungo la quale questi setti si estendono, ma favorisce una maggiore deformazione nelle direzioni perpendicolari ad essi. I dati sperimentali raccolti potranno in seguito venire impiegati per stampare dei nuovi campioni con una geometria specifica, capace di controbilanciare il ritiro volumetrico misurato sperimentalmente.

L'analisi microstrutturale dell'IN718 realizzata interamente tramite LPBF con parametri ottimizzati [64] ha evidenziato una microstruttura con grani colonnari fortemente orientati verso la direzione di crescita, con l'occasionale presenza di precipitati a bordo grano. A seguito del trattamento termico di HIP a 1200°C e 170 MPa per 4h la microstruttura dei campioni di riferimento e del guscio dei provini per shelling risulta alterata; si ha infatti un notevole ingrossamento del grano cristallino dovuto al trattamento termico ad alta pressione. Nonostante ciò, la microstruttura appare ancora colonnare con un'evidente orientazione preferenziale dei grani lungo la direzione di costruzione, come evidenziato dalle analisi EBSD. In seguito al trattamento di HIP si formano a bordo grano carburi primari di Nb e carburi misti di Nb, Ti, e Mo, anche di dimensioni micrometriche. Ciò è dovuto al basso coefficiente di partizione di questi elementi che segregano a bordo grano e qui formano seconde fasi a seguito del trattamento termico [24] [39] [75].

La caratterizzazione dei campioni per shelling ha messo in evidenza una microstruttura fine molto simile a quella dei manufatti in IN718 ottenuti per NSHIP. Dalle sezioni metallografiche analizzate sono infatti distinguibili le singole particelle di polvere sinterizzate. Queste presentano una grande quantità di geminati e i loro PPB sono contornati da carburi e altre seconde fasi che, grazie ai fenomeni diffusivi attivati dal trattamento termico ad alta pressione, hanno potuto precipitare ed ingrandirsi, in alcuni casi anche considerevolmente. Questi sono prevalentemente carburi misti, ma anche ossi-carburi di Ti, Al e Mo. L'analisi EDS e le micrografie SEM ad elevato contrasto hanno inoltre permesso di mettere in evidenza la presenza di numerosi precipitati fini all'interno dei grani cristallini del core; questi sono caratterizzati prevalentemente da carburi di Ti e seconde fasi  $\gamma$ ' e  $\gamma$ ". Lo studio dell'interfaccia tra la polvere sinterizzata e lo shell/i setti ha evidenziato una buona adesione tra le due parti, sono tuttavia presenti delle regioni in cui tra le particelle e il guscio è presente un sottile film di PPB di natura ossidica, prevalentemente composti da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub> [54]. La microstruttura dei campioni per shelling con interno a porosità controllata è caratterizzata da grani cristallini di taglia media più fine rispetto allo shell ottenuto con parametri ottimizzati, con l'occasionale presenza di evidenti particelle di polvere non fuse contornate da PPB. L'analisi EBSD ha evidenziato una parziale orientazione preferenziale dei grani del core lungo la direzione di costruzione; ciò è dovuto alla fusione e alla successiva rapida solidificazione che sono avvenuti durante il processo di stampa, anche se con parametri non ottimizzati.

La caratterizzazione delle proprietà meccaniche dei provini è stata condotta mediante prove di microdurezza Vickers e con prove di compressione. I risultati relativi alle prove Vickers hanno evidenziato come la durezza dei core dei provini per shelling sia di circa  $39 \pm 16$  HV0.2 superiore a quella dei gusci, a causa della inferiore taglia media del grano e della presenza di una grande quantità di precipitati indurenti. Le prove di compressione sono state condotte su provini non normati aventi una faccia laterale fresata e hanno evidenziato come i campioni a porosità controllata siano caratterizzati da una resistenza allo snervamento superiore all'IN718 stampato con LPBF trattato con HIP e un comportamento a compressione similare ad essi. È emerso inoltre che, a seguito dell'HIP, il materiale esibisce strain hardening e una deformazione percentuale superiore al 50% senza arrivare a rottura. L'analisi microstrutturale al SEM dei campioni per shelling deformati a seguito delle prove di compressione ha mostrato che i PPB hanno inficiato la duttilità della superlega, causando un parziale scollamento dei grani.

# 5. Sviluppi futuri

È stato dimostrato che è possibile produrre componenti massivi in IN718, riducendo notevolmente il tempo di costruzione, utilizzando la tecnologia dello shelling. Con questo studio è stata investigata la fattibilità di questa nuova combinazione di tecniche di metallurgia delle polveri; tuttavia, sono stati realizzati e analizzati campioni dalla geometria relativamente semplice. In futuro sarà di grande interesse approfondire questa nuova tecnologia, andando a realizzare componenti dalla geometria più complessa, caratterizzando più a fondo le proprietà meccaniche del materiale sinterizzato a core. Sarà inoltre importante effettuare trattamenti termici di invecchiamento sui campioni as-HIPped, per poter evidenziare come possono variare le caratteristiche microstrutturali e le proprietà meccaniche di questo materiale.

Per quanto riguarda lo shelling con interno a porosità controllata, questo risulta chiaramente come la tecnica che, in questo studio, ha garantito un compromesso tra la rapidità di stampa e le performance meccaniche adeguate. A questo proposito sarà interessante in futuro sviluppare parametri di stampa ottimizzati anche per il core a PC, in modo tale da poter trovare una strategia che possa minimizzare il tempo di costruzione e massimizzare le proprietà del materiale.

Alcuni ricercatori hanno sviluppato delle variazioni di questa tecnologia per la realizzazione di componenti in Ti-6Al-4V [77] [90] [91], AISI L6 e AISI A11 [92] con buoni risultati, ma sicuramente può essere di interesse investigare l'applicabilità di questa tecnologia a materiali difficili da formare con tecniche tradizionali.

## 6. Bibliografia e sitografia

- [1] L. Iuliano, Dispense del corso di Tecniche per la Fabbricazione Additiva, Torino, 2022.
- [2] D. Herzog, V. Seyda, E. Wycisk, C. Emmelmann, "Additive manufacturing of metals", *Acta Mater.*, vol. 117, pp. 371–392, 2016.
- [3] B. Zheng, et al., "Gas Atomization of Amorphous Aluminum Powder: Part II. Experimental Investigation." *Metallurgical and Materials Transactions B.*, 2009.
- [4] R. Long, S. Sun, Z. Lian, "The influence of scanning methods on the cracking failure of thin-wall metal parts fabricated by laser direct deposition shaping", *Eng. Fail. Anal.* 59, 2016.
- [5] M. Galati, L. Iuliano, "A literature review of powder-based electron beam melting focusing on numerical simulations," *Additive Manuf.*, vol. 19, pp. 1–20, 2018.
- [6] S. Sabbadini, O. Tassa, P. Gennaro, U. Ackelid, "Additive manufacturing of gamma titanium aluminide parts by electron beam melting". *TMS Annu. Meet.*, 2010.
- [7] A. Kirchner, et al., "Powders for Additive Manufacturing", *WorldPM 2016 Congress and Exhibition*, 2016.
- [8] C. Panwisawas, et al., "On the role of thermal fluid dynamics into the evolution of porosity during LPBF", *Scr. Mater.* 105, 2015.
- [9] F. Calignano et al., "Overview on Additive Manufacturing Technologies", *Proceedings of the IEEE*, vol. 105, no. 4, pp. 593-612, 2017.
- [10] X. Wang, K. Chou, "The effects of stress relieving heat treatment on the microstructure and residual stress of Inconel 718 fabricated by laser metal powder bed fusion additive manufacturing process", *Journal of Manufacturing Processes*, Volume 48, pp. 154-163, 2019.
- [11] R. Mertens, et al., "Influence of powder bed preheating on microstructure and mechanical properties of H13 tool steel LPBF parts", *Physics Procedia*, vol. 83, pp. 882-890, 2016.
- [12] M. Yakout, M.A. Elbestawi, et al., "Influence of thermal properties on residual stresses in LPBF of aerospace alloys", *Rapid Prototyping Journal*, vol. 26 No. 1, pp. 213-222, 2020.
- [13] Pouya Moghimian, Thomas Poirié, et al., "Metal powders in additive manufacturing: A review on reusability and recyclability of common titanium, nickel and aluminum alloys", *Additive Manufacturing*, vol. 43, 2021.
- [14] Zhao, et al., "Metallurgical defect behavior, microstructure evolution, and underlying thermal mechanisms of metallic parts fabricated by LPBF additive manufacturing", *Journal of Laser Applications*, 2020.
- [15] H. Jia, H. Sun, H. Wang, et al., "Scanning strategy in LPBF (LPBF): a review", *Int J Adv Manuf Technol* 113, pp. 2413–2435, 2021.

- [16] I. Tolosa, F. Garciandía, F. Zubiri, et al., "Study of mechanical properties of AISI 316 stainless steel processed by LPBF, following different manufacturing strategies", *Int J Adv Manuf Technol* 51, pp. 639–647, 2010.
- [17] A. Armillotta, R. Baraggi, S. Fasoli, "LPBF tooling for die casting with conformal cooling channels", *Int J Adv Manuf Technol* 71, pp. 573–583, 2014.
- [18] C. Fleißner-Rieger, T. Pfeifer, et al., "LPBF of a Near-α Ti6242S Alloy for High-Performance Automotive Parts", *Advanced Engineering Materials*, vol. 23, iss. 12, 2020;
- [19] C. Y. Yap, et al., «Review of LPBF: Materials and applications,» Appl. Phys. Rev., vol. 2, pp. 1-16, 2015.
- [20] K. Gruber, et al., "Effect of stress relief and inherent strain-based pre-deformation on the geometric accuracy of stator vanes additively manufactured from inconel 718 using laser powder bed fusion", *Precision Engineering*, vol. 76, pp. 360-376, 2022.
- [21] J. Rösler, H. Harders, M. Bäker, "Mechanical behaviour of engineering materials: metals, ceramics, polymers, and composites", Springer Science & Business Media, 2007.
- [22] M. J. Donachie, S. J. Donachie, "Superalloys A Technical Guide, 2nd edition", *ASTM International, Materials* Park, Ohio, USA, 2002.
- [23] E. Akca, A. Gursel, "A Review on Superalloys and IN718 Nickel-Based INCONEL Superalloy", *Periodical of engineering and natural sciences*, 2015.
- [24] R. C. Reed, "The Superalloys Fundamentals and Applications, 1st edition", Cambridge University Press, New York, USA, 2006.
- [25] I. Thamir, M. Rahman, "Study on effective parameter of the triple-pressure reheat combined cycle performance", *Thermal Science* vol.16, 2012.
- [26] https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/areas-specific-interest/critical-rawmaterials\_en (consultato in data 19/07/2022).
- [27] N.V. Petrushin, E.S. Elyutin, et al., "Development of a Single-Crystal Fifth-Generation Nickel Superalloy", *Russ. Metall.*, 2017.
- [28] H. Fecht, D. Furrer, "Processing of nickel-base superalloys for turbine engine disc applications", *Advanced Engineering Materials 2*, 2000.
- [29] G. M. Volpato, U. Tetzlaff, M. C. Fredel, "A comprehensive literature review on laser powder bed fusion of Inconel superalloys", *Additive Manufacturing*, vol. 55, 2022.
- [30] M. Pröbstle, S. Neumeier, J. Hopfenmüller, L.P. Freund, T. Niendorf, D. Schwarze, M. Göken, "Superior creep strength of a nickel-based superalloy produced by LPBF", *Materials Science & Engineering A*, 2016.
- [31] G.H. Cao, et al., "Investigations of  $\gamma'$ ,  $\gamma''$  and  $\delta$  precipitates in heat-treated Inconel 718 alloy fabricated by LPBF", *Materials Characterization*, vol. 136, pp. 398-406, 2018.

- [32] C. I. Garcia, A. K. Lis, E. A. Loria, A. J. DeArdo, "Thermomechanical Processing and Continuous Cooling Transformation Behavior of IN-718", *Superalloys 1992: 7th International Symposium on Superalloys*, 1992.
- [33] J. He, S. Fukuyama, K. Yokogawa, "Gamma double prime precipitate in Inconel 718", J. Mater. Sci. Technol. 10, 1994.
- [34] S. T. Wlodek, R. D. Field, "The Effects of Long Time Exposure on Alloy 718, in: Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives", The Minerals, Metals & Materials Society, 1994.
- [35] C. Slama, C. Servant, G. Cizeron, "Aging of the Inconel 718 alloys between 500 and 750°C", *Journal of Materials Research 12*, 1997.
- [36] W.M. Tucho, V. Hansen, "Characterization of LPBF-fabricated Inconel 718 after solid solution and precipitation hardening heat treatments", J. Mater. Sci. 54, 2019.
- [37] A. Drexler, B. Oberwinkler, S. Primig, C. Turk, E. Povoden-Karadeniz, A. Heinemann, W. Ecker, M. Stockinger, "Experimental and numerical investigations of the  $\gamma$ " and  $\gamma$ ' precipitation kinetics in Alloy 718", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 723, 2018.
- [38] D. Ugues, Dispense del corso di Strategie di sviluppo dei materiali, Torino, 2022.
- [39] X. Chen, Z. Yao, et al., "The effect of stress on primary MC carbides degeneration of Waspaloy during long term thermal exposure", *Journal of Alloys and Compounds 735*, 2018.
- [40] L. Jiang, et al., "M2C and M6C carbide precipitation in Ni-Mo-Cr based superalloys containing silicon", *Materials & Design*, vol. 112, pp. 300-308, 2016.
- [41] C.-M. Kuo, Y.-T. Yang, H.-Y. Bor, C.-N. Wei, C.-C. Tai, "Aging effects on the microstructure and creep behavior of Inconel 718 superalloy", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 510–511, 2009.
- [42] T. Liang, L. Wang, et al., "Role of script MC carbides on the tensile behavior of laserwelded fusion zone in DZ125L/IN718 joints at 650 °C", J Mater Sci 55, 2020.
- [43] M. Calandri, "Inconel 718 superalloy produced through LPBF for harsh environment applications", Politecnico di Torino, 2019.
- [44] Y. Chen, et al., "Investigation of dendritic growth and liquation cracking in laser melting deposited Inconel 718 at different laser input angles", *Materials & Design*, vol. 105, pp. 133-141, 2016.
- [45] S. Zhang, et al., "Precipitation behavior of δ phase and its effect on stress rupture properties of selective laser-melted Inconel 718 superalloy", Composites Part B: Engineering, vol. 224, 2021.
- [46] S. Azadian, L. Y. Wei, R. Warren, "Delta phase precipitation in Inconel 718", *Materials Characterization 53*, 2004.

- [47] X. Liang, et al., "The Structure and Mechanical Properties of Alloy 718 DA Disk on Hammer, Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives", *The Minerals, Metals & Materials Society*, 1994.
- [48] T. Trosch, J. Strößner, R. Völkl, U. Glatzel, "Microstructure and mechanical properties of selective laser melted Inconel 718 compared to forging and casting", *Materials Letters 164*, 2016.
- [49] J.M. Oblak, D.F. Paulonis, D.S. Duvall, Metall. Trans. 5, pp. 143–153, 1974.
- [50] B. Pieraggi, J. F. Uginet, "Fatigue and Creep Properties in Relation with Alloy 718 Microstructure, in: Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives", *The Minerals, Metals & Materials Society*, 1994.
- [51] S. Periane, et al., "Influence of heat treatment on the fatigue resistance of Inconel 718 fabricated by LPBF (LPBF)", *Materials Today: Proceedings*, vol. 46, 2021.
- [52] D. Fournier, A. Pineau, "Low cycle fatigue behavior of inconel 718 at 298 K and 823 K", *Metallurgical Transactions A* 8, 1977.
- [53] A. S. Baskoro, S. Supriadi, Dharmanto, "Review on Plasma Atomizer Technology for Metal Powder", MATEC Web Conf. 269 05004, 2019.
- [54] G. Appa Rao, M. Srinivas, D.S. Sarma, "Effect of oxygen content of powder on microstructure and mechanical properties of hot isostatically pressed superalloy Inconel 718", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 435–436, 2006.
- [55] M. Actis Grande, Dispense del corso di Metal Forming Technologies, Torino, 2022.
- [56] M. Kongas, "Mineral Slurry On-Stream Particle Size Analysis", *Filtr.*, 2003.
- [57] H.V. Atkinson, S. Davies, "Fundamental aspects of hot isostatic pressing: An overview", *Metall. Mater. Trans. A 31*, 2000.
- [58] K. Essa, R. Khan, H. Hassanin, et al., "An iterative approach of hot isostatic pressing tooling design for net-shape IN718 superalloy parts", *Int J Adv Manuf Technol 83*, 2016.
- [59] E. Bassini, L. Iannucci, D. Ugues, et al., "Net shape HIPping of a Ni-superalloy: A study of the influence of an as-leached surface on mechanical properties", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 271, 2019.
- [60] J. Campbell, C. Flake, "Manufacturing technology for aerospace structural materials", Elsevier, 2011.
- [61] J.Zhang, J. Liu, et al., "Characterization of the prior particle boundaries in a powder metallurgy Ti2AlNb alloy", *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 35, 2019.
- [62] <u>https://www.eos.info/03\_system-related-assets/material-related-contents/metal-materials-and-examples/metal-material-datasheet/nickelalloy-inconel/material\_datasheet\_eos\_nickelalloy\_in718\_en.pdf</u> (consultato in data 04/08/2022).

- [63] <u>https://www.ge.com/additive/sites/default/files/2021-</u> 02/DMLM\_Mlab\_Bro\_4\_US\_EN\_v1\_0.pdf (consultato in data 05/08/2022).
- [64] R. Barros, G. Marchese, S. Biamino, et al., "Laser Powder Bed Fusion of Inconel 718: Residual Stress Analysis Before and After Heat Treatment", *Metals*, 2019.
- [65] <u>https://quintustechnologies.com/hot-isostatic-pressing/products/hot-isostatic-presses/</u> (consultato in data 05/08/2022).
- [66] W. Tillmann, C. Schaak, J. Nellesen, et al., "Hot isostatic pressing of IN718 components manufactured by LPBF", *Additive Manufacturing*, vol. 13, 2017.
- [67] S.H. Chang, S.C. Lee, T.P. Tang & H.H. Ho, "Evaluation of HIP pressure on Inconel 718 superalloy", *International Journal of Cast Metals Research*, 2006.
- [68] ASTM B962-17, "Standard Test Methods for Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy (PM) Products Using Archimedes'Principle", 2017.
- [69] <u>https://www.directindustry.it/prod/anton-paar/product-16352-2270805.html</u> (consultato in data 06/08/2022).
- [70] G. Vander Voort, E. Manilova, "Metallographic Techniques for Superalloys", *Microscopy and Microanalysis*, 10, 2004.
- [71] <u>https://www.leica-microsystems.com/it/prodotti/microscopi-ottici/dettagli/product/leica-dmi5000-m/</u> (consultato in data 08/08/2022).
- [72] <u>https://atomikateknik.com/uploads/products/s9000-183.pdf</u> (consultato in data 08/08/2022).
- [73] ISO 6507-4, Metallic materials Vickers hardness test Part 1: test method.
- [74] J. Datsko, L. Hartwig, B. McClory, "On the tensile strength and hardness relation for metal", J. of Materi Eng and Perform 10, pp. 718–722, 2001.
- [75] S.-H. Kang, Y. Deguchi, K. Yamamoto, K. Ogi, M. Shirai, "Solidification Process and Behavior of Alloying Elements in Ni-Based Superalloy Inconel718", *Materials Transactions* 45, pp. 2728–2733, 2004
- [76] S. Kumar, "10.05 Selective Laser Sintering/Melting", Editor(s): Saleem Hashmi, Gilmar Ferreira Batalha, Chester J. Van Tyne, Bekir Yilbas, *Comprehensive Materials Processing*, Elsevier, 2014.
- [77] A. Du Plessis, et al., "Productivity enhancement of laser powder bed fusion using compensated shelled geometries and hot isostatic pressing." Advances in Industrial and Manufacturing Engineering 2, 2021.
- [78] A. Rezaei, A. Kermanpur, et al., "Contribution of hot isostatic pressing on densification, microstructure evolution, and mechanical anisotropy of additively manufactured IN718 Nibased superalloy", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 823, 2021.

- [79] Y. Xu, M. A. Meyers, "Chap.3 Nanostructural and Microstructural Aspects of Shear Localization at High-Strain Rates for Materials, Editor(s): Bradley Dodd, Yilong Bai, *Adiabatic Shear Localization (Second Edition)*, Elsevier, 2012.
- [80] L. Zhao, J. Beddoes, W. Wallace, "The Deformation and Dynamic Recrystallization in a Hot Isostatically Pressed Ti-48A1-2W Powder Alloy", *MRS Proceedings*, 1992.
- [81] G.Appa Rao, Mahendra Kumar, M. Srinivas, D.S. Sarma, "Effect of standard heat treatment on the microstructure and mechanical properties of hot isostatically pressed superalloy inconel 718", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 355, 2003.
- [82] Y. Kuo, K. Kakehi, "Effect of the Prior Particle Boundary on the Microstructure and Mechanical Properties of Hot-Isostatic-Pressed IN718 Alloy" *Materials Transactions*, 2017.
- [83] S. Fox, J.W. Brooks, M.H. Loretto, R.E. Smallman, "Influence of Carbides on the Mechanical Properties on Inconel 718", *Strength of Metals and Alloys* (ICSMA 7), Pergamon, 1985.
- [84] J. Cortes, M. Aristizabal, et al., "Effect of HIP temperature and post-HIP heat treatments on coincidence site lattices and twin boundaries in IN718", *PM World*, 2016.
- [85] Y. Nakayama, K. Kakehi, D. Kondo, "Microstructure and Ductility of HIPed P/M 718 Using Thermal-Plasma-Droplet-Refined Powder", *Journal of the Japan Institute of Metals* and Materials, 2014
- [86] L. Chang, W. Sun, Y. Cui, R. Yang, "Influences of hot-isostatic-pressing temperature on microstructure, tensile properties and tensile fracture mode of Inconel 718 powder compact", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 599, 2014.
- [87] W.D. Callister, C. Caneva, "Scienza e ingegneria dei materiali. Una introduzione", Edises, 2007.
- [88] D. Raabe, "Chap.23 Recovery and Recrystallization: Phenomena, Physics, Models, Simulation", Editor(s): David E. Laughlin, Kazuhiro Hono, *Physical Metallurgy (Fifth Edition)*, Elsevier, 2014.
- [89] Y. Cao, P. Bai, F. Liu, X. Hou, Y. Guo, "Effect of the Solution Temperature on the Precipitates and Grain Evolution of IN718 Fabricated by Laser Additive Manufacturing", *Materials* 13, 2020.
- [90] A. du Plessis, S. M. J. Razavi, D. Wan, F. Berto, et al., "Fatigue performance of shelled additively manufactured parts subjected to hot isostatic pressing", *Additive Manufacturing*, vol. 51, 2022.
- [91] H. Hassanin, K. Essa, C. Qiu, A.M. Abdelhafeezet al., "Net-shape manufacturing using hybrid LPBF/hot isostatic pressing", *Rapid Prototyping Journal*, Vol. 23, 2017.
- [92] S. Rihem, A. Kaltesch, C. Broeckmann, et al., "Tailor-Made Net-Shape Composite Components by Combining Additive Manufacturing and Hot Isostatic Pressing", *Materials Research Proceedings*, Vol. 10, 2019.

# Lista dei simboli e degli acronimi

A	Superficie			
AM	Additive Manufacturing			
BC	Band Contrast			
BCC	Body Centered Cubic			
bdg	Bordo di grano			
BSE	Backscattered Electrons			
C&W	Cast and Wrought			
CAD	Computer Aided Design			
CAM	Computer Aided Manufacturing			
CCT	Continuous Cooling Trasformation			
CRM	Critical Raw Materials			
CTE	Thermal Expansion Coefficient			
d	Dimensione media del grano cristallino			
$d_{\scriptscriptstyle HV}$	Diametro medio dell'impronta dell'indentatore Vickers			
DED	Direct Energy Deposition			
DfAM	Design for Additive Manufacturing			
DS	Directionally Solidified			
$E_{v}$	Densità volumetrica dell'energia del laser			
EBM	Electron Beam Melting			
EBSD	Electron Backscattered Diffraction			
EDM	Electrical Discharge Machining			
EDS	Spettroscopia a dispersione di elettroni			
EIGA	Electrode Induction Gas Atomization			
ESR	Electro Slag Remelting			
F	Forza applicata			
FAST	Field Assisted Techniques			
FCC	Face Centered Cubic			
h	Hatch distance			
HIP	Hot Isostatic Pressing			
HDBSD	High Definition Back Scattered Detector			
HV	Microdurezza Vickers			
IN718	Superlega di Nichel Inconel 718			

IPF	Inverse Pole Figure			
$k_p$	Costante di ossidazione			
$k_y$	Tasso di incrudimento del materiale			
LPBF	Laser Powder Bed Fusion			
LPS	Liquid Phase Sintering			
NA	Non valutato			
NSHIP	Net Shape Hot Isostatic Pressing			
MIM	Metal Injection Moulding			
Р	Potenza del laser			
$p_{O_2}$	Pressione parziale di ossigeno			
P&S	Press and Sintering			
PBF	Powder Bed Fusion			
PC	Porosità Controllata			
PDR	Plasma Drop Refining			
РН	Precipitation Hardening			
PM	Powder Metallurgy			
PPB	Particle Prior Boundary			
PSD	Particle Size Distribution			
SEM	Scanning Electron Microscopy			
LPBF	LPBF			
SLS	Selective Laser Sintering			
STL	Standard Triangulation Language			
t	Spessore strato di polvere			
$T_{m}$	Temperatura di fusione			
$T_{max}$	Massima temperatura di impiego di un materiale			
TCP	Topologically Closed Packed phases			
TEM	Transmission Electron Microscopy			
TET	Turbine Entry Temperature			
TIPs	Thermal Induced Porosities			
TP	Temperature Performance			
URC	Uniform Rapid Cooling			
v	Velocità di scansione			
$V_c$	Volume della camera dello shell ottenuta da disegno CAD			
$V_{tot}$	Volume del campione fornito dal picnometro			
VAR	Vacuum Arc Remelting			

VIGA	Vacuum	Inert	Gas	Atomization

- VIM Vacuum Induction Melting
- *w* Peso del componente in aria
- $W_{H_2O}$  Peso del componente in acqua distillata
- *w*<sub>tot</sub> Peso totale del campione
- ZI Zona Interdendritica
- $\Delta G^{\circ}$  Energia di Gibbs di formazione standard
- $\Delta m$  Aumento della massa dovuto all'accrescimento dello strato di ossido
- γ Energia superficiale
- $\rho_a$  Densità apparente del componente

 $\rho_{app_{pow}}$  Densità apparente delle polveri

- $\rho_{H_20}$  Densità dell'acqua distillata
- $\rho_{SLM}$  Densità del provino 1
  - $\sigma$  Tensione
  - $\sigma_0$  Costante di Hall-Petch del materiale
  - $\sigma_y$  Tensione di snervamento