

POLITECNICO DI TORINO



Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

**Ottimizzazione del trattamento di  
solubilizzazione e successiva  
applicazione dell'HIP-quench su  
campioni in superlega di Nickel  
prodotti tramite LPBF**

**Relatori:**

Prof. Daniele Ugues  
Prof. Emilio Bassini

**Candidata:**

Ilaria Titonel

Novembre 2022



<b>SINOSSI.....</b>	<b>3</b>
<b>1. INTRODUZIONE .....</b>	<b>4</b>
1.1. LE SUPERLEGHE .....	L4
1.2. POST-TRATTAMENTI .....	18
1.3. RENÈ 80 .....	22
1.4. CM247 LC .....	26
1.5. TECNOLOGIE DI FABBRICAZIONE ADDITIVA .....	29
1.6. LASER POWDER BED FUSION.....	32
1.7. GAS ATOMIZZAZIONE .....	34
1.8. MICROSTRUTTURA E TRATTAMENTI TERMICI POST LPBF .....	35
<b>2. MATERIALI E METODI.....</b>	<b>45</b>
2.1. PRODUZIONE DEI CAMPIONI .....	45
2.2. POLVERE RENE' 80 .....	47
2.3. POLVERE CM247 LC .....	49
2.4. TRATTAMENTI TERMICI .....	52
2.5. PREPARAZIONE DEI CAMPIONI .....	57
2.6. CARATTERIZZAZIONE DELLE PROPRIETA' MICROSTRUTTURALI .....	58
<b>3. RISULTATI: RENÈ 80 .....</b>	<b>66</b>
3.1. ANALISI DELLA DIFETTOSITA'.....	66
3.2. ANALISI MICROSTRUTTURALE.....	70
3.3. ANALISI DELLA DUREZZA E DELLE TENSIONI RESIDUE .....	86
<b>4. RISULTATI: CM247 LC.....</b>	<b>88</b>
4.1 ANALISI DELLA DIFETTOSITA' .....	88
4.2. ANALISI MICROSTRUTTURALE.....	91
4.3. ANALISI DELLA DUREZZA E DELLE TENSIONI RESIDUE .....	104
<b>5. CONCLUSIONI.....</b>	<b>106</b>
<b>RIFERIMENTI.....</b>	<b>110</b>

# Sinossi

Le superleghe di Nickel vengono principalmente utilizzate nel campo della produzione di energia e in quello aeronautico, dove trovano particolare spazio nella realizzazione di pale e casing per turbine.

Il motivo dell'impiego di questi materiali risiede nella maggiore stabilità meccanica ad alte temperature; infatti, le superleghe di Nickel possono lavorare a temperature fino all'85% del punto di fusione senza subire una significativa perdita di resistenza [1]. Inoltre, presentano un'eccellente resistenza all'ossidazione indispensabile in settori che coinvolgono condizioni termiche estreme e possibile contatto con fluidi corrosivi (settore Oil&Gas).

Questa tesi, quindi, si pone come principale obiettivo quello di caratterizzare dal punto di vista microstrutturale due leghe a base Nickel la cui principale caratteristica è la bassa saldabilità. Tali leghe risultano complesse e costose da produrre con le tecniche tradizionali; per questo motivo si stanno compiendo significativi sforzi per utilizzare tecnologie di fabbricazione additiva. In particolare, il metodo usato nel presente lavoro viene chiamato LPBF (Laser Powder Bed Fusion) e le polveri in studio sono la Renè 80 e la CM247 LC.

Queste leghe sono caratterizzate da una matrice austenitica  $\gamma$  rinforzata sia dal precipitato denominato  $\gamma'$  di stechiometria  $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$ , sia da diverse tipologie di carburi: MC,  $\text{M}_6\text{C}$ ,  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  o carburi misti a struttura complessa. A seconda della composizione della lega e del trattamento subito si otterranno forme, distribuzioni e quantità di fase rinforzante variabili e, conseguentemente, proprietà termomeccaniche finali differenti. Ad impattare sulla caratteristica di bassa saldabilità è proprio l'elevata percentuale di fase  $\gamma'$ .

L'ottimizzazione del trattamento termico di queste leghe risulta quindi un passaggio fondamentale per migliorare le caratteristiche dimensionali e morfologiche di  $\gamma'$  e incrementare la resistenza meccanica alle alte temperature. Infatti, grazie ad una corretta ottimizzazione è possibile ottenere strutture estremamente regolari costituite da precipitati quasi perfettamente cubici in grado di ostacolare il moto delle dislocazioni.

Questa tesi si pone poi l'obiettivo di ridurre la quantità di difetti interni ereditati dal processo di stampa precedente. A tal proposito, le due leghe sono state sottoposte a differenti trattamenti all'interno di un forno per pressatura isostatica a caldo (HIP) per ridurre la quantità di cricche, pori e lack of fusion preesistenti. Inoltre, l'utilizzo dell'HIP permette sia di ridurre l'anisotropia cristallina tipica del processo LPBF in favore di una struttura maggiormente equiassiale, sia di spingere la precipitazione della fase rinforzante  $\gamma'$ . È necessario notare che il lento raffreddamento, tipico dei processi di HIP tradizionali, influenza taglia e forma della fase rinforzante e ne causa una precipitazione incontrollata.

Per tale ragione, si è provveduto a comparare gli effetti microstrutturali ottenuti a seguito di diversi trattamenti termici. Nello specifico, si è applicato un trattamento tradizionale costituito da un ciclo di HIP subsolvus seguito da un trattamento termico di solubilizzazione supersolvus eseguito in una fornace operante in bassa pressione, i cui effetti sono stati confrontati con l'HIP-quench, capace di ridurre drasticamente il tempo ciclo necessario per completare il processo produttivo, mantenendo la microstruttura ottimale. Tale trattamento, infatti, viene svolto interamente nel forno HIP e consiste nel raffreddare velocemente i campioni immediatamente dopo la loro completa densificazione. Questo permette di ottenere uno stato metallurgico equivalente a quello di un campione solubilizzato ed è, quindi, possibile continuare il trattamento normalmente.

# 1. Introduzione

## 1.1. LE SUPERLEGHE

Le superleghe sono state introdotte all'inizio del 1900 grazie alle loro caratteristiche uniche di resistenza alla corrosione e al creep che permettono a questi materiali di lavorare fino all'85% della temperatura di fusione senza una drastica perdita di prestazioni [1]. Queste proprietà ne hanno reso immediato l'utilizzo in molti settori industriali come il campo aeronautico e della produzione di energia.

In generale, sono state sviluppate tre classi di superleghe: a base Ferro, a base Cobalto e a base Nickel. Le prime contengono tra il 15 e il 60 % di Fe, elemento che viene sfruttato unicamente per diminuire il costo del prodotto; in funzione della resistenza richiesta possono sostituire le superleghe di Ni o di Co, ma comunque operano a temperature inferiori rispetto alle altre due classi. Le superleghe di Co, invece, bilanciano una minore resistenza alle sollecitazioni a caldo e una densità piuttosto alta con un'elevatissima resistenza all'ossidazione e alla corrosione ad alta temperatura [2].

La classe più numerosa è quella delle superleghe di Nickel per diversi motivi [3]:

- L'elemento base principale, ovvero il Ni stesso, presenta una cella cubica a facce centrate (CFC) che viene mantenuta da temperatura ambiente fino alla temperatura di fusione della lega. A tal proposito, bisogna specificare che le superleghe sono caratterizzate da un range di fusione che dipende dalla temperatura di Incipient Melting e dalla dissoluzione delle fasi rinforzanti interne alla matrice. Con Incipient Melting si intende la fusione localizzata di alcune parti della lega che, durante la solidificazione, non sono alla composizione di equilibrio e quindi fondono a temperature minori rispetto a quelle di equilibrio;
- La matrice austenitica CFC di Ni dona buona duttilità e tenacità che vengono mantenute anche ad alta temperatura. La resistenza meccanica, invece, è per la maggioranza legata alla presenza di fasi rinforzanti specifiche, normalmente si tratta di precipitati tra cui i principali sono  $\gamma'$  e  $\gamma''$  che verranno descritti nei successivi capitoli. In generale, però, le proprietà meccaniche sono strettamente correlate a numerosi fattori quali: la composizione chimica, la tecnologia di fabbricazione, trattamenti termici e termomeccanici applicati durante o in seguito alla produzione del componente [4];
- La velocità di diffusione nelle leghe con matrice CFC risulta bassa, caratteristica che favorisce la resistenza al creep;
- Densità contenuta che varia tra 7.8 e 8.9 g/cm<sup>3</sup> [4];
- Elevata resistenza alla corrosione e all'ossidazione che deriva dalla presenza di Cr e Al. Dal grafico in Figura 1.1 [3] si può osservare come le superleghe di Co e Ni presentino le migliori prestazioni sia in termini di resistenza al creep che all'ossidazione a caldo;
- Alta stabilità microstrutturale in temperatura.

Nonostante tutte queste vantaggiose caratteristiche bisogna tener presente che il Ni, come anche il Co, il Cr, il Mo, il Re, l'Hf e molti altri elementi che costituiscono le superleghe, sono spesso costosi e vengono classificati come strategici. Per questa ragione la loro disponibilità sul mercato e il relativo prezzo possono subire notevoli fluttuazioni nel tempo.

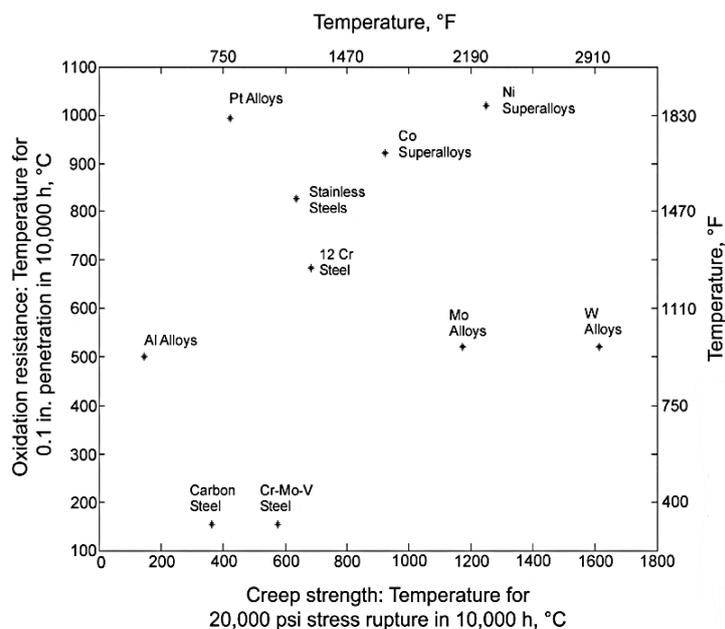


Figura 1.1-Confronto, per varie classi di leghe, della resistenza all'ossidazione al variare della temperatura e della resistenza a creep [3].

Diversamente dagli acciai o dalle leghe di Alluminio, le superleghe a base Nickel non hanno una classificazione standardizzata. Normalmente vengono designate con un nome relativo all'azienda che possiede il brevetto del materiale specifico seguito da numeri o codici che ne indicano la composizione. Ad esempio, nella tesi verranno trattate le leghe Renè 80, nome dato dalla General Electric, e la CM247 LC dove le prime due lettere indicano l'azienda Cannon Muskegon, mentre LC sta per "Low Carbon". Il principale ostacolo alla standardizzazione è dato dall'elevata complessità chimica di questi sistemi, in cui l'elemento principale spesso non supera il 50-60%. Per questo motivo sarebbe quasi impossibile riportare la composizione chimica direttamente nel nome come normalmente si fa nella classificazione degli acciai. Dato che la nomenclatura risulta essere un metodo inefficace per distinguere le tipologie di superleghe di Nickel, una utile classificazione (Figura 1.2) si basa sul principale meccanismo di rafforzamento.

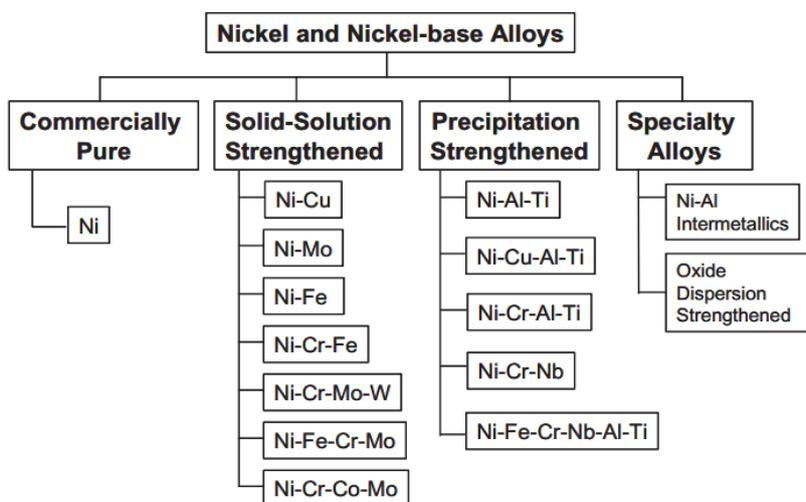


Figura 1.2-Classificazione delle leghe di Nickel [5].

In primo luogo, a garantire il rafforzamento della lega è la sua composizione chimica; di seguito, quindi, si mostrano i diversi elementi che caratterizzano queste classi di materiali e, soprattutto, i ruoli che possono assumere (Figura 1.3):

- Entrare in soluzione solida nella matrice austenitica  $\gamma$ ;
- Formare la seconda fase indurente intermetallica  $\gamma'$  o  $\gamma''$ ;
- Formare carburi o boruri;
- Passivare la superficie.

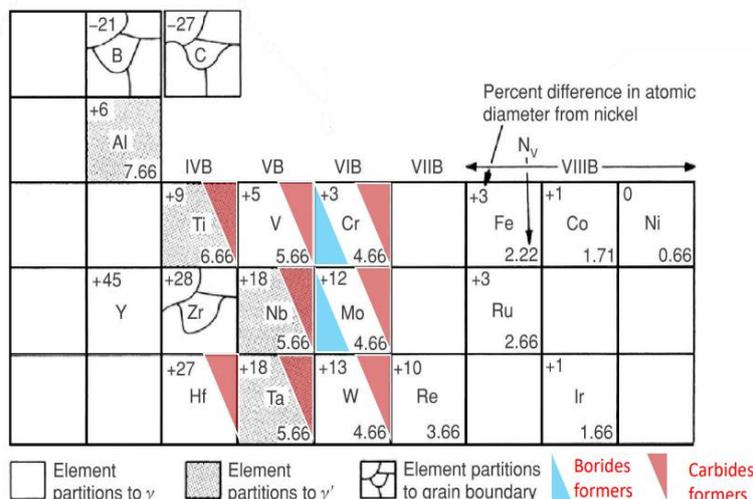


Figura 1.3-Elementi che concorrono alla formazione delle superleghe di Nickel (Adattato da: [6]).

Gli elementi in lega, quindi, possono avere più funzioni che influenzano le proprietà termo-meccaniche. Quanto detto indica la necessità sia dello stretto controllo della composizione chimica sia della precisa definizione di tutti gli step di trattamento termico che caratterizzano la microstruttura finale.

In generale, quindi, la classificazione utilizzata non si basa sul tipo e la quantità di elementi leganti che sono presenti ma sulla principale modalità di rafforzamento della lega che, come si vedrà successivamente, è comunque strettamente legata alla composizione chimica. I meccanismi di rafforzamento che possono intervenire in una lega metallica sono diversi. A seconda della specifica classe il rafforzamento è dato dalla combinazione di alcuni meccanismi ( 1.1 ):

$$\sigma_{YS} = \sigma_0 + \sigma_{gb} + \sigma_{ps} + \sigma_{ss} + \sigma_d \quad (1.1)$$

In cui :

- $\sigma_0$  è la resistenza intrinseca del materiale e contribuisce a circa l'1% [3] del rafforzamento.
- $\sigma_{gb}$  è il rafforzamento dato dal bordo grano (grain boundary) e contribuisce al 13% [3]. La presenza di bordi di grano ad alto angolo agisce come una barriera al moto delle dislocazioni; più alto è il numero di bordi di grano, maggiore è l'effetto ostacolante. Questo significa che  $\sigma_{gb}$  è maggiore in microstrutture a grani fini [7] in quanto l'estensione dei bordi di grano, necessariamente, aumenta. La legge di Hall-Petch ( 1.2 ) descrive questo tipo di rafforzamento:

$$\Delta\sigma_{gb} = \frac{k_y}{\sqrt{D}} \quad (1.2)$$

dove D è la taglia del grano e  $K_y$  è una costante che, per le superleghe di Nickel, vale  $750 \text{ MPa } \mu\text{m}^{-1/2}$ . In questo modello,  $\sigma_{gb}$  indica l'incremento nella resistenza allo snervamento del policristallo rispetto al corrispondente monocristallo.

- $\sigma_{ps}$  quantifica il rafforzamento per precipitazione di seconde fasi (precipitation strengthening) e contribuisce per circa il 44% [3]. Si tratta del meccanismo di rafforzamento più efficace e, nelle superleghe di Ni, aumenta con l'accrescere della fase  $\gamma'$ .

La spiegazione di questo meccanismo è da ricercare nell'interazione stessa tra le dislocazioni e la struttura  $L1_2$  che caratterizza  $\gamma'$ . Quando i precipitati presentano un basso raggio, le dislocazioni possono superarle grazie ai meccanismi di climb e cross slip oppure sono in grado di tagliarle poiché viene raggiunto e superato il valore di sforzo di taglio massimo che caratterizza la particella. Se, però, questo sforzo critico risulta eccessivamente alto e la particella ha dimensioni superiori ai 400 nm, avviene un altro meccanismo di interazione tra dislocazione e precipitato che viene chiamato Orowan Bowing [7]. Tale meccanismo prevede che la dislocazione si pieghi tra le particelle adiacenti finché diviene instabile, a questo punto la dislocazione viene rilasciata oltre l'ostacolo ma, a circondare la particella, ne rimane comunque una porzione (Figura 1.4 (a, b, c)). Minore è la spaziatura tra le particelle maggiore è il rafforzamento conseguito. Nelle superleghe di Ni si osserva il meccanismo di l'Orowan Bowing con minore frequenza perché sono caratterizzate da un  $\gamma'$  fine e con distribuzione bi/ tri modale per cui il fenomeno si presenta solo per interazione con i precipitati più grossolani.

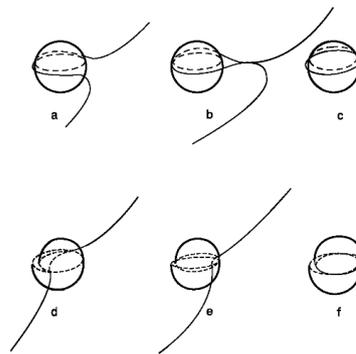


Figura 1.4-Schema che descrive il meccanismo di Orowan Bowing e di cutting che derivano dall'interazione tra le dislocazioni e i precipitati [7].

Le superleghe, però, mostrano un altro meccanismo di avanzamento delle dislocazioni, definito “order strengthening”, in quanto, sia la matrice che i precipitati presentano la stessa struttura CFC ma con una certa differenza di dimensione tra le due. In Figura 1.5 si vede come il passaggio di una singola dislocazione su un precipitato porti alla formazione di un “bordo di antifase” (APB) lungo il piano di scorrimento.

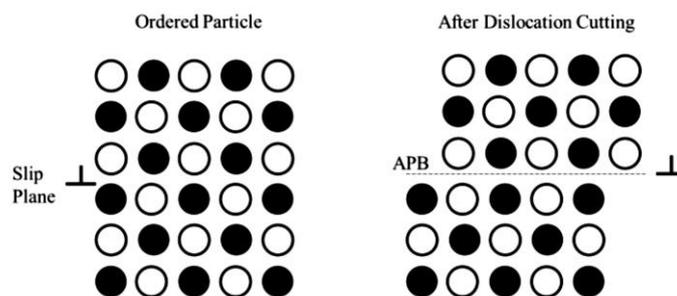


Figura 1.5-Schema della struttura di  $\gamma'$  prima e dopo il passaggio di una dislocazione [7].

Si tratta di una struttura fortemente instabile che può essere recuperata solo dal passaggio di una seconda dislocazione in grado di ristabilire la struttura ordinata (Figura 1.7). Con particelle molto fini (sotto ai 20 nm) solo una dislocazione alla volta riesce a tagliare la particella e quindi l'interazione risulta debole, mentre, quando si hanno dei precipitati rinforzanti grossi, la coppia possiede un'alta energia di bordo di antifase in quanto entrambe si trovano sulla stessa particella contemporaneamente (Figura 1.6).

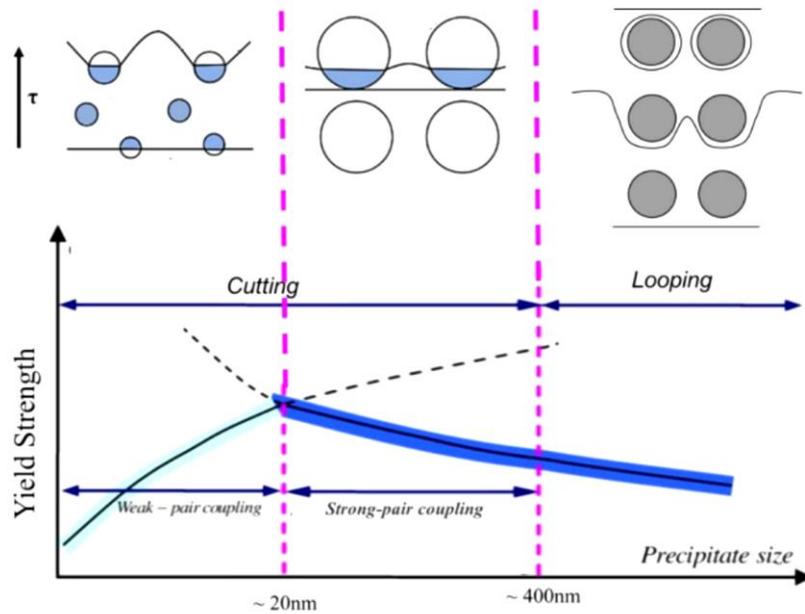


Figura 1.6-Interazione tra  $\gamma'$  e le dislocazioni in funzione della taglia dai precipitati [7].

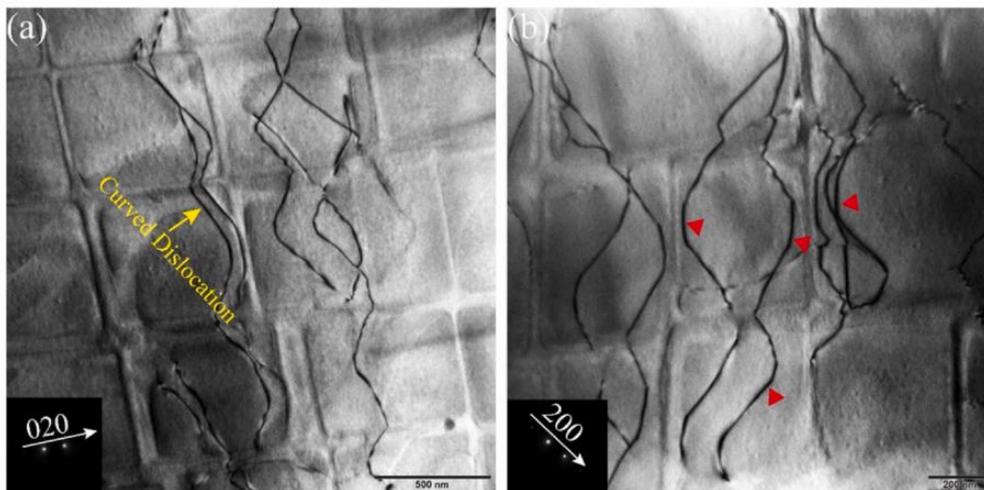


Figura 1.7-Micrografia TEM della CMSX-4 (a) dislocazione incurvata (b) dislocazioni accoppiate in cui l'APB viene evidenziato dai triangoli [8].

Il range di massimo rafforzamento si trova nella zona di transizione tra accoppiamento forte e debole che, però, dipende strettamente dall'energia di APB [7]. In generale, quindi i principali fattori che influenzano il rafforzamento per precipitazione e rientrano nell'equazione ( 1.1 ) sono un termine relativo al meccanismo di cutting e un termine legato alla generazione del bordo di antifase.

- $\sigma_{SS}$  quantifica il rafforzamento per soluzione solida nella matrice, contribuisce al 22% [3]. La differenza di taglia tra gli atomi di Ni e gli elementi in soluzione solida genera dei campi di deformazione che rallentano il moto delle dislocazioni. L'equazione di Gypen e Deruyettere studia il rafforzamento della matrice  $\gamma$  per leghe con alto numero di elementi alliganti ( 1.3 ):

$$\Delta\sigma_{SS} = \sum_i \left( \frac{d\sigma}{\sqrt{dC_i}} \sqrt{C_i} \right) \quad (1.3)$$

In cui  $\frac{d\sigma}{\sqrt{dC_i}}$  è un coefficiente che dipende dalla concentrazione (C) dell'elemento  $i$ -esimo aggiunto [7].

- $\sigma_d$  è il rafforzamento dato dalla mutua interazione tra le dislocazioni che, incontrandosi, possono limitare la loro stessa mobilità [7]. In ogni caso,  $\sigma_d$  viene descritto dall'equazione di Taylor ( 1.4 ):

$$\Delta\sigma_d = M\beta Gb\sqrt{\rho_d} \quad (1.4)$$

Dove M è il fattore di Taylor,  $\beta$  è una costante che per le superleghe vale 1/3, G è il modulo elastico di taglio, b è il modulo del vettore di Burgers e  $\rho_d$  è la densità delle dislocazioni.

A contribuire alla generazione di dislocazioni troviamo anche le eventuali lavorazioni meccaniche a freddo che possono alterare la densità a seguito dell'incrudimento.

Come appena descritto, le proprietà meccaniche sono strettamente correlate alla microstruttura della lega; è quindi importante descrivere quali sono le fasi principali che costituiscono le superleghe di Nickel rafforzate per precipitazione, ovvero, la classe di materiali in cui rientrano la CM247 LC e la Renè 80. Di seguito si riporta una breve descrizione delle strutture caratterizzanti sia la matrice che la fase precipitata.

Per cominciare la trattazione, si consideri la matrice  $\gamma$ : essa è costituita da una fase austenitica a base Ni a struttura CFC che viene rafforzata per soluzione solida da elementi le cui dimensioni mostrano un misfit compreso tra l'1 e il 28 % (Figura 1.8) [3].

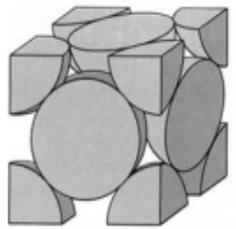


Figura 1.8-Cella CFC tipica della matrice di Nickel [6].

Data la sua struttura, può essere considerata la fase che dona duttilità alla lega. Nella Tabella 1.1 vengono riportati i principali elementi in lega, la differenza di taglia rispetto al Ni e la loro solubilità a 1000°C. Questi valori permettono di capire il loro ruolo nel rafforzamento della matrice. Gli elementi che mostrano un raggio atomico, una struttura elettronica e una struttura cristallina molto simile a quella del Ni rimangono preferibilmente in soluzione solida; tra questi troviamo Co, Fe, Mo e Cr.

D'altro canto, il rafforzamento vero e proprio è raggiunto solo con un elevato misfit dimensionale, per questo l'Al, il Ta, il W e il Ti risultano più efficaci. Nonostante questo, nelle leghe rinforzate per precipitazione il contributo dato al rafforzamento per soluzione solida di Al e Ti è molto basso, poiché vengono prevalentemente impiegati nella formazione dei precipitati rinforzanti, rimanendo solo in piccola parte all'interno della matrice. In merito agli altri elementi, Mo e W vengono spesso aggiunti in quanto la loro bassa diffusività nel Ni favorisce l'aumento della resistenza al creep. Tuttavia, Mo e W risultano affini al C e tendono, pertanto, a formare carburi. Altro elemento particolare è il Nb che può rafforzare sia per soluzione solida che per precipitazione di  $\gamma''$ , altra fase rinforzante che, però, non è presente nelle leghe oggetto del presente lavoro di tesi e quindi non verrà descritta [5].

Tabella 1.1-Valori approssimati di diametro atomico e solubilità a 1000°C nel Ni [5].

Elemento	Differenza di taglia atomica in relazione al Nickel (%)	Solubilità nel nickel a 1000°C, % peso
C	+43	0.2
Al	-15	7
Si	+6	8
Ti	-17	10
V	-6	20
Cr	-0.3	40
Mn	+10	20
Fe	+0.3	100
Co	-0.2	100
Cu	-3	100
Nb	-15	6
Mo	-9	34
Ta	-15	14
W	-10	38

La fase  $\gamma'$  si può definire come un composto intermetallico idealmente con composizione stechiometrica  $Ni_3Al$  e struttura cubica a facce centrate; più comunemente nelle superleghe si trova, però, nella forma  $Ni_3(Al,Ti)$  dove il Ti sostituisce l'Al fino al 65% [3].

Queste due categorie di  $\gamma'$  ( $Ni_3Al$  e  $Ni_3(Al,Ti)$ ) sono quelle termodinamicamente più stabili; a seguire si trovano  $Ni_3Ti$  (con reticolo esagonale compatto),  $Ni_3Nb$  (ortorombico o tetragonale a corpo centrato) e  $Ni_3Ta$  (tetragonale a corpo centrato).

La forma  $Ni_3(Al,Ti)$  genera precipitati coerenti, mentre, le altre forme di  $\gamma'$  elencate possono portare a precipitati incoerenti. Questo implica che si generino stati di tensione elastica all'interfaccia che variano a seconda del misfit dimensionale, della distribuzione e della forma della fase rinforzante, ottenendo diversi gradi di rinforzo. Gli studi hanno dimostrato che sussiste una correlazione tra il trattamento termico applicato e forma, taglia e segno (positivo o negativo, Figura 1.9) della differenza di dimensione tra i reticoli atomici di  $\gamma$  e  $\gamma'$  [3] [6].

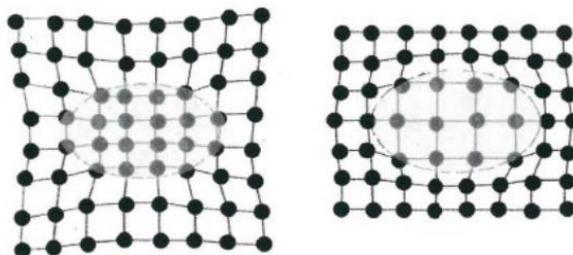


Figura 1.9-Schematizzazione del caso di misfit negativo (a sinistra) e positivo (a destra)[3].

Se da un lato non è stata trovata differenza nel comportamento tra misfit positivo e negativo, dall'altro si è visto che la fase  $\gamma'$  si sviluppa morfologicamente durante il trattamento di aging. Con il termine aging si indica un trattamento termico svolto tra 620 e 1040°C con cui si ottimizza la distribuzione e la forma di  $\gamma'$ . In Figura 1.10 si mostra l'evoluzione da geometrie semplici sferiche per poi passare alla forma cuboidale, nonché quella di maggiore interesse per le proprietà termomeccaniche, fino a strutture più complesse [6]. La morfologia cubica di  $\gamma'$  può essere raggiunta quando il mismatch tra  $\gamma$ - $\gamma'$  è nel range tra 0.5 e 1%.

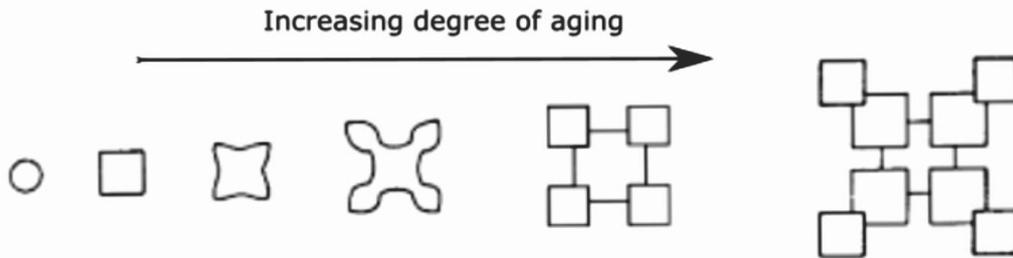


Figura 1.10-Evoluzione della morfologia di  $\gamma'$  all'aumentare del grado di aging [5].

È necessario evidenziare che per leghe a basso misfit tra  $\gamma$ - $\gamma'$ , la fase rinforzante in forma sferica necessita di essere più grossa prima che l'effetto della deformazione indotta dalla differenza di dimensioni sia sufficiente ad influenzare la forma di  $\gamma'$ . Ciò implica che sia la taglia di partenza delle particelle sferiche che la severità del trattamento termico da applicare per generare la forma cuboidale sono sensibili al misfit  $\gamma$ - $\gamma'$ . In poche parole, più il misfit è basso, più la fase rinforzante deve crescere prima di evolversi da sferica a cuboidale [6].

Un' elevata frazione e una distribuzione omogenea e uniforme di  $\gamma'$  perfettamente cuboidale (come in Figura 1.11) portano ad ottenere canali stretti (ordine di decine o centinaia di nm) di matrice austenitica tensionati a compressione e, per questo, in grado di rallentare il moto delle dislocazioni [6].

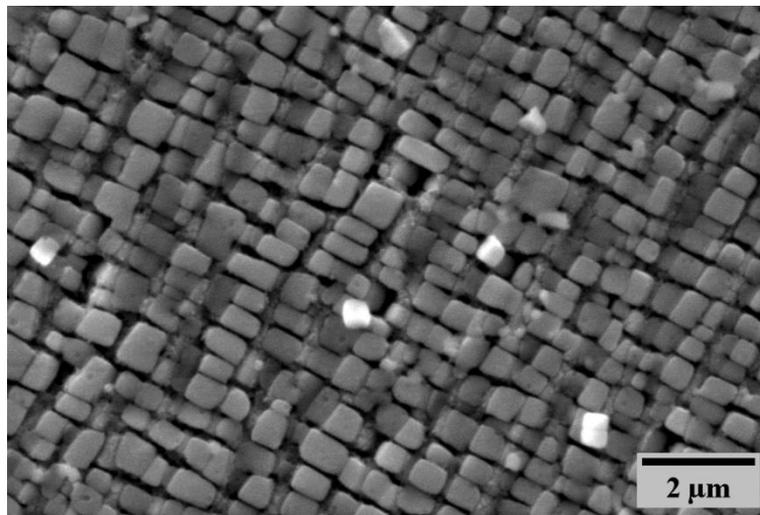


Figura 1.11-CM247 LC solubilizzata a 1270°C, struttura ordinata cuboidale.

Nella realtà si distinguono, tuttavia, diversi tipi di  $\gamma'$ , derivanti da diverse fasi del trattamento termico e, soprattutto, da diverse velocità di raffreddamento. Il lavoro svolto da J.P. Simmons et al. [9] indica che a basse velocità di raffreddamento la nucleazione dei precipitati avviene finché la spaziatura tra le particelle stesse diviene più piccola della distanza di diffusione, a questo punto,  $\gamma'$  ha tutto il tempo di coalescere e crescere. Ad alte velocità di raffreddamento il rate di nucleazione dei precipitati è maggiore della velocità di diffusione, per cui la crescita viene soppressa in favore della nucleazione e si ottiene, così, una distribuzione unimodale.

La distribuzione bimodale della taglia delle particelle è una combinazione di diffusione e sotto-raffreddamento a velocità intermedie: ne consegue che il sistema mostra due picchi isolati di nucleazione.

Nella pratica, però, spesso non si ottiene la distribuzione ideale di  $\gamma'$  in un unico step ma si applicano alla lega diversi step di trattamento termico che permettono di sfruttare tempi, temperature e velocità di raffreddamento diversi per spingere la precipitazione di  $\gamma'$  in frazione, taglia e forma precisi. Di seguito vengono elencati i diversi tipi di fase rinforzante ottenibili dal trattamento termico.

- $\gamma'$  primario (micrometrico): particelle grossolane a bordo grano che fungono da ostacolo all'auto-diffusione da creep. Non deve, però, formare dei film continui infragilenti.
- $\gamma'$  secondario (centinaia di nm): ha nella forma cubica la sua morfologia meccanicamente più efficace.
- $\gamma'$  terziario (qualche nm): di morfologia tipicamente cuboidale molto fine o sferica, è il più efficiente a bloccare il moto delle dislocazioni.

La Figura 1.12 è un ottimo esempio per mostrare queste tre tipologie di  $\gamma'$ , tuttavia questa distribuzione particolare deriva da un processo in forno sotto pressione isostatica (HIP) direttamente applicato alle polveri da cui si ricavano effetti molto diversi rispetto ai casi studiati, dove l'HIP è applicato al materiale massivo.

In Figura 1.11 si mostra un'immagine come esempio della struttura tipicamente ottenuta che è caratterizzata da un'elevata quantità di  $\gamma'$  secondario con una piccola frazione di primario al bordo di grano.

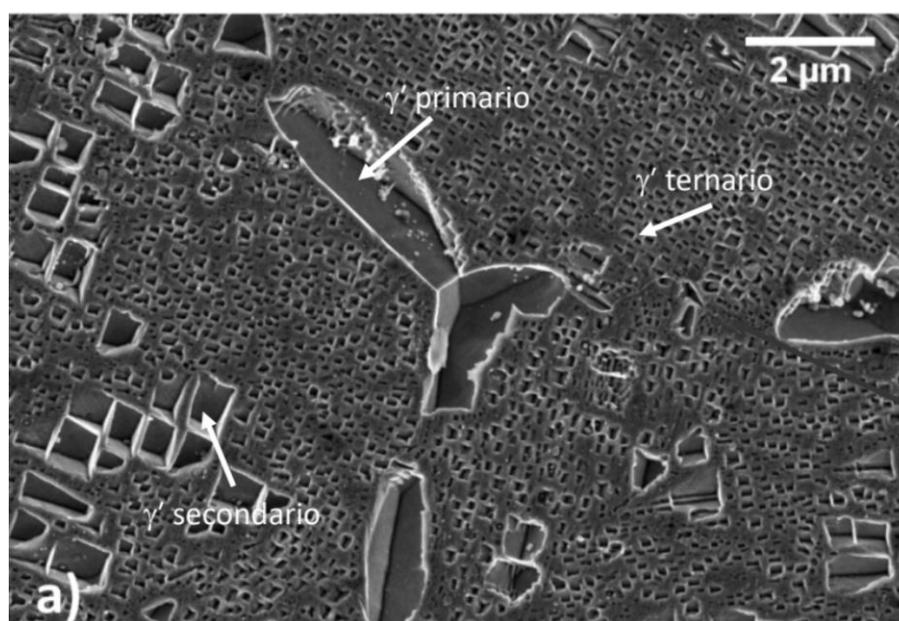


Figura 1.12-Superlega di Nickel: Astroloy che mostra la differenza di taglia e morfologia tra  $\gamma'$  primario,  $\gamma'$  secondario e  $\gamma'$  terziario [10].

Di base, un aumento nella frazione di  $\gamma'$  comporta un incremento nella resistenza meccanica, a patto però che dimensione e morfologia degli stessi precipitati siano ottimizzate per lo scopo.

La Figura 1.13 (a) mostra l'andamento della resistenza allo snervamento in funzione della frazione in volume di  $\gamma'$ . In particolare, la curva evidenziata in azzurro mostra il caso della sola matrice austenitica, le cui proprietà meccaniche subiscono un drammatico calo oltre gli 800°C. All'estremo opposto si trova il caso del solo intermetallico  $\gamma'$ , evidenziato in giallo. Dal grafico in Figura 1.13 (a), è facile desumere l'influenza positiva della frazione di precipitato sulla resistenza meccanica ad alta T di queste leghe.

Di contro, incrementando la frazione di precipitati, la lega diviene più complessa da lavorare; infatti, è comunemente riconosciuto che oltre il 40% in volume di  $\gamma'$  non sia più possibile la lavorazione a caldo, ma solamente la produzione per colata. Questo valore di soglia delimita anche la posizione dei picchi di resistenza a snervamento; al di sopra del 40%, infatti, la massima resistenza allo snervamento è situata oltre gli 800°C, il che porta ad avere un migliore controllo sul decadimento delle proprietà tensili dovuto ad invecchiamento termico [6].

In Figura 1.14 (b) viene mostrato il livello di carico sostenibile per 100 ore senza giungere a rottura; aumentare la quantità di Al e Ti significa aumentare la frazione di elementi coinvolti nella formazione di  $\gamma'$  e, di conseguenza, si incrementa anche la percentuale di fase rinforzante all'interno della matrice. Inoltre, una maggiore quantità di  $\gamma'$  influenza anche la sua stessa morfologia che passa da sferica a cubica; questo significa che l'aumento di Al e Ti porta a migliorare la capacità della fase rinforzante di agire come un ostacolo alle dislocazioni e, quindi, aumenta il carico sostenibile senza rottura [2] [6].

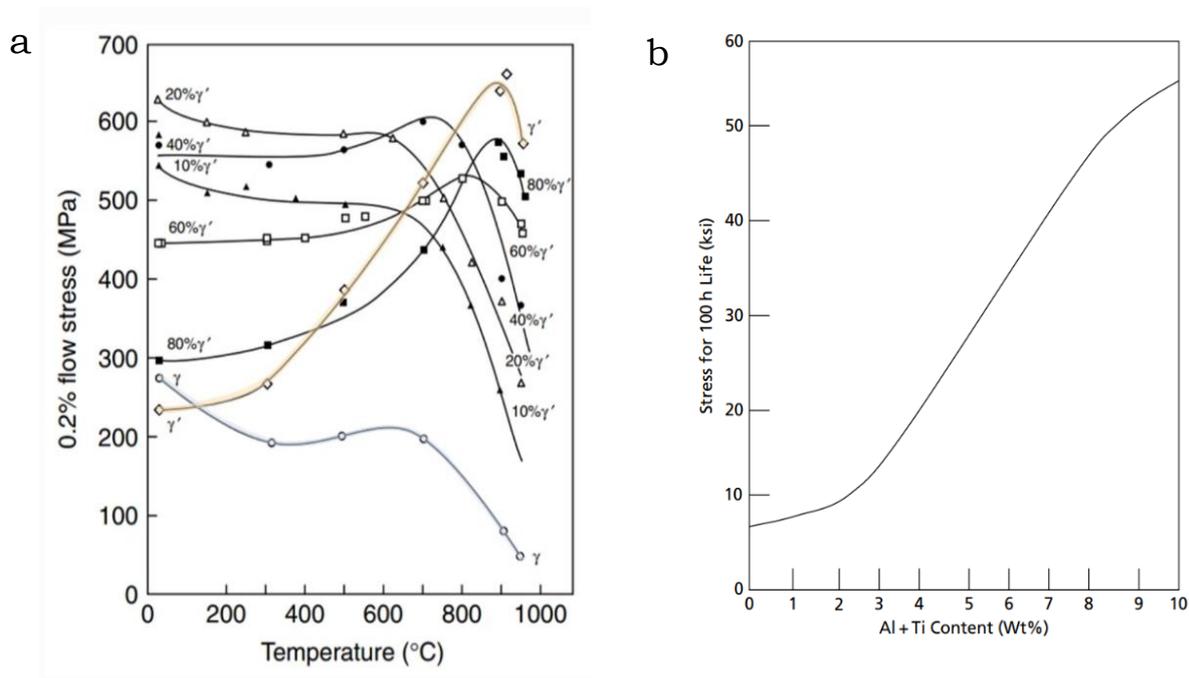


Figura 1.13-(a) Andamento del flow stress all'aumentare di temperatura e fase  $\gamma'$  [6] e (b) Andamento dello sforzo al variare del contenuto di Al e Ti a 870°C [2].

In relazione alla resistenza meccanica a caldo dalle superleghe di Ni, si riportano in Figura 1.14 i risultati ottenuti da Xiong et al. [8] durante lo studio della lega single crystal DD6; tale lega viene prodotta in un forno ad induzione in vuoto ed è caratterizzata da circa il 70% in volume di fase rinforzante. Nel grafico di sinistra (Figura 1.14 (a)) si osserva un tipico andamento con il picco di resistenza allo snervamento compreso tra i 600°C e gli 800°C, mentre a destra (Figura 1.14 (b)) si osserva quello che è definito come “*intermediate temperature brittleness*”, ossia il crollo di duttilità nel medesimo range di temperature che caratterizza il picco di resistenza allo snervamento. Questi comportamenti sono peculiari delle superleghe di Ni.

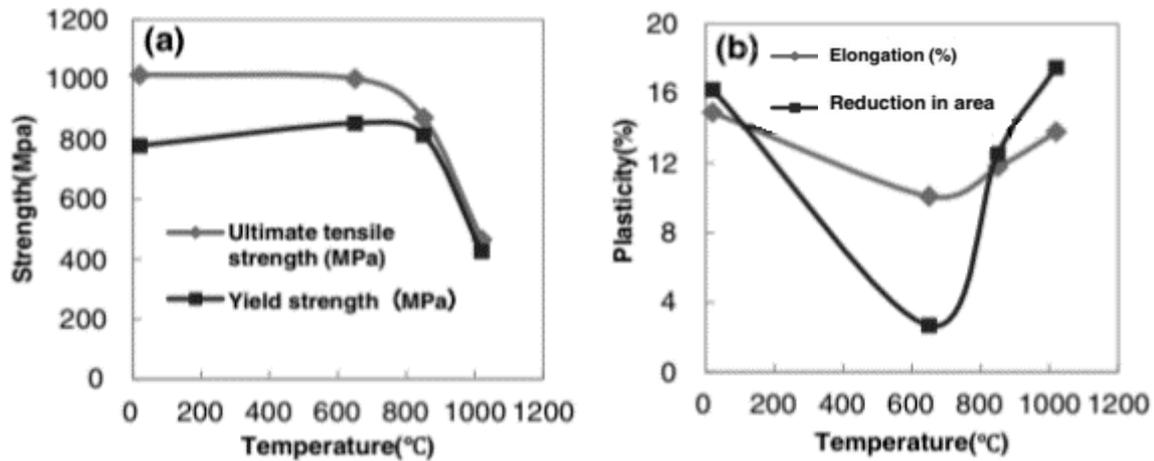


Figura 1.14-Influenza della temperatura su: (a) resistenza a trazione e allo snervamento, (b) elongazione e strizione [11].

Per via delle tipiche applicazioni che interessano queste leghe, il comportamento a creep diventa un elemento di vitale importanza. A tal proposito, si riporta in Figura 1.15 il grafico che confronta la velocità minima di creep con lo sforzo applicato. Si può facilmente vedere come le leghe rafforzate per precipitazione sono le più adatte a sostenere carichi ad alta temperatura, infatti, a parità di temperatura, le rette relative al Ni puro o alle leghe rafforzate per soluzione solida risultano molto più spostate in alto a sinistra, ovvero, verso valori di creep rate più alti già a basse temperature. Questa tendenza dimostra l'efficace lavoro svolto dai precipitati di  $\gamma'$  nell'ostacolare la deformazione a caldo.

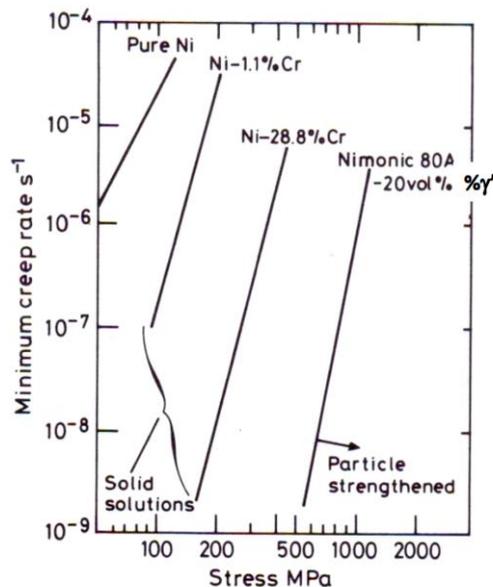


Figura 1.15-Confronto tra diverse classi di superleghe di Nickel: velocità minima di creep al variare dello stress applicato [3].

Un particolare esempio legato alle proprietà a creep è riportato in Figura 1.16 in relazione alla lega Nimonic 101, rafforzata per precipitazione, dove è stato studiato l'impatto delle caratteristiche di  $\gamma'$  sulla resistenza a creep. I grafici in Figura 1.16 (a, b) forniscono rispettivamente le velocità di creep e la vita utile al variare dello stress applicato, mostrando che un aumento della percentuale di fase rinforzante migliora nettamente le performance a parità di carico [6].

A differenza di quanto introdotto precedentemente circa i meccanismi di rafforzamento, il creep è notevolmente favorito da una microstruttura a grana fine. Questo fatto è legato al tipico indebolimento a cui vanno incontro i bordi di grano ad alta temperatura che li porta ad essere siti preferenziali sia per fenomeni diffusivi (Nabarro-Herring-Coble diffusion creep) che per scorrimento relativo dei grani (sliding) e, quindi, per la nucleazione di danneggiamenti. Se l'applicazione finale richiede quindi elevate performance in creep, allora è meglio cercare di lavorare con policristalli a grana grossolana. Estremizzando questa tendenza, sono state introdotte le superleghe single crystal, ossia monocristalline, in cui l'assenza di bordi di grano massimizza la resistenza al creep [6].

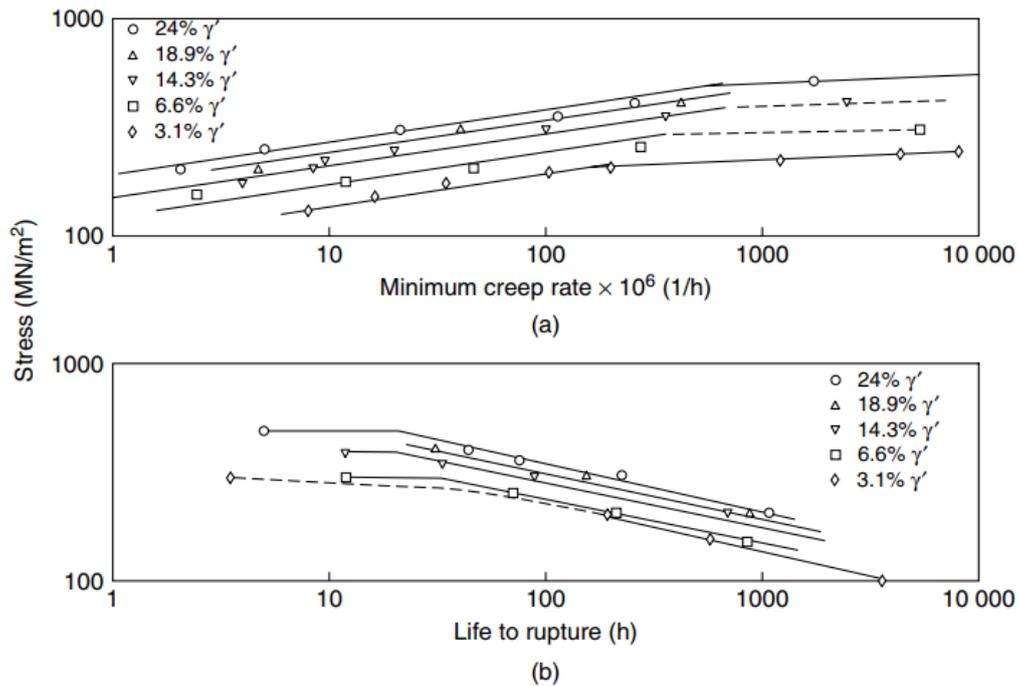


Figura 1.16-(a) Creep rate minimo e (b) Vita utile a rottura in funzione della frazione di  $\gamma'$  per la lega Nimonic 101 [6].

Se da un lato si è precedentemente visto come un'elevata frazione di  $\gamma'$  porti ad un miglioramento nelle proprietà meccaniche, lo stesso risvolto positivo non si ha per quanto concerne la saldabilità della lega. In particolare, come si può notare dal grafico in Figura 1.17 esiste una relazione che identifica la soglia nella concentrazione relativa di Al e Ti, oltre alla quale si parla di leghe "difficilmente saldabili" o "sensibili alla cricatura". Il valore di soglia è dato da  $\%Al + (0.5 \cdot \%Ti) = 1$  ed è segnato, in Figura 1.17, con una linea verde al di sotto della quale le superleghe vengono definite saldabili e, viceversa, nell'area soprastante. Entrambe le leghe in studio sono classificate come difficilmente saldabili, il che ne rende critica la processabilità attraverso tecniche di manifattura additiva come il Laser Powder Bed Fusion (LPBF), che sarà oggetto del presente lavoro. Una strategia per migliorare la saldabilità delle superleghe di Ni può essere quella utilizzata, ad esempio, nell'Inconel 718, in cui si cerca di ridurre la frazione di  $\gamma'$  sfruttando la precipitazione di un'altra fase rinforzante, detta  $\gamma''$  [3] [12].

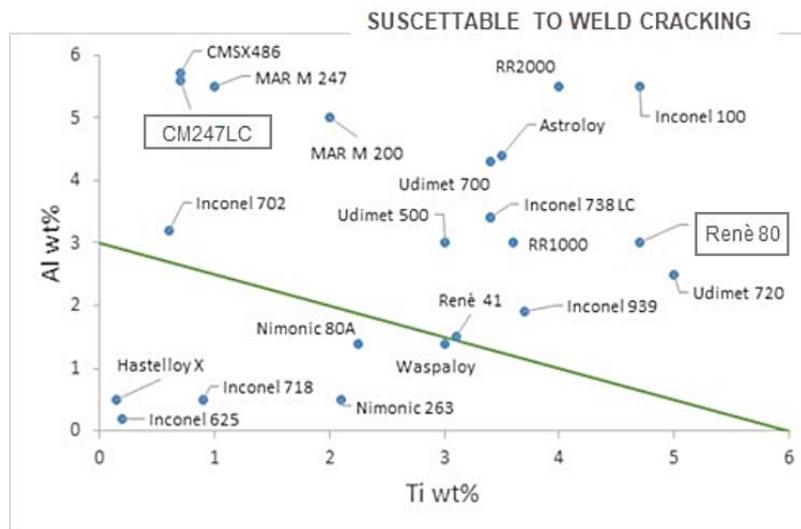


Figura 1.17-Saldabilità delle superleghe di Nickel, sono sottolineate le leghe utilizzate nel seguente studio: CM247 LC e Renè 80 [3].

Descritti effetti e caratteristiche di  $\gamma'$  si considerino i carburi, ovvero, l'altra fase in grado di impattare sul comportamento termomeccanico delle superleghe di Ni.

Denominando M l'elemento metallico e C il carbonio, le stechiometrie più comuni sotto cui si presentano i carburi sono: MC,  $M_6C$ ,  $M_{23}C_6$  ed  $M_7C_3$ . Tipici elementi metallici formatori di carburi presenti nelle superleghe metalliche sono Mo, Ti, Cr, Hf e Ta. Gli MC sono detti carburi primari in quanto precipitano ad alta temperatura dalla fase liquida; di solito sono ricchi in Ti, Ta o Hf. Derivando dalla solidificazione del fuso, spesso si localizzano nelle zone interdendritiche all'interno del grano senza mostrare particolari orientamenti. Si tratta di carburi termodinamicamente molto stabili e tenaci grazie alla struttura CFC.

Gli  $M_{23}C_6$  si generano a circa  $750^\circ\text{C}$  nelle leghe ricche di Cr e, in secondo luogo, Mo e W, in seguito a lunghi tempi di esposizione. La formazione di questa famiglia di carburi è spesso legata a processi di decomposizione dei carburi primari MC e, pertanto, la facilità con cui può verificarsi è favorita da bassi tenori di elementi formatori di MC. La reazione di formazione dei carburi  $M_{23}C_6$  ( 1.5 ) è di seguito riportata:



Inoltre, possono anche formarsi per reazione diretta tra gli elementi rimasti disciolti nella fase austenitica. Questi carburi precipitano a bordo di grano (Figura 1.18) e sono stabili proprio nel range di temperatura tipico delle applicazioni aeronautiche ( $870\text{-}980^\circ\text{C}$ ). Dal momento che questi carburi possono formare film infragilenti, nel tempo si è cercato di diminuire l'apporto di cromo e molibdeno (Figura 1.19).

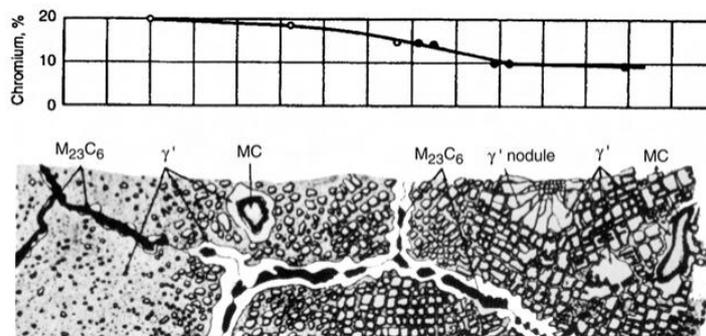


Figura 1.18-Descrizione qualitativa della microstruttura e variazione del contenuto di Cr per una superlega di Nickel [4].

Nella stessa figura, si può poi osservare la suddivisione in generazioni di superleghe di Ni caratterizzate da una crescente complessità delle composizioni chimiche nel tempo. Lo scopo di tutti questi elementi aggiunti è principalmente rallentare i fenomeni diffusivi e garantire sempre migliori prestazioni.

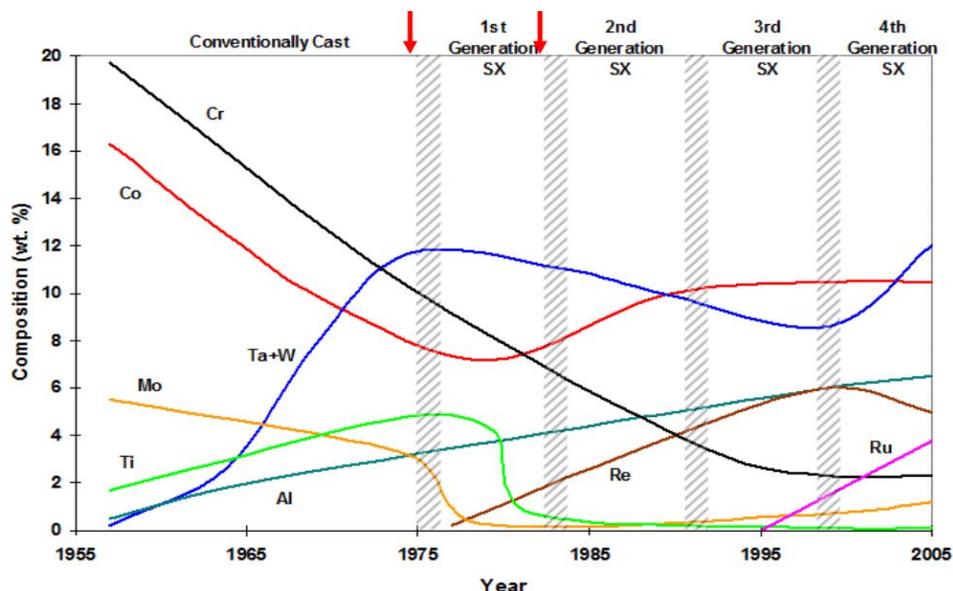


Figura 1.19-Andamento nel tempo dei diversi elementi in lega [6].

Ad esempio, è aumentata la quantità di Ta e W, elementi capaci di sostituire Ti e Al, mentre Re e Ru sono stati introdotti in quanto rallentano l'accrescimento di  $\gamma'$  a caldo, inoltre, il Ru inibisce la formazione delle TCP (Topologically Close Packed) [6] [4].

Le altre tipologie di carburi ( $M_6C$  e  $M_7C_3$ ) si originano da Mo e W nel range tra 815 e 980°C e quindi risultano termodinamicamente molto stabili; per questo vengono sfruttati per il controllo della crescita del grano [4].

Tuttavia, l'effetto dei carburi sulle proprietà meccaniche a caldo è ancora discusso e ipotesi discordanti possono essere trovate in letteratura. Occorre anche sottolineare che un'elevata concentrazione di C può favorire fenomeni di corrosione intergranulare. Per queste ragioni, nel tempo, sono state sviluppate anche composizioni a basso tenore di C come la CM247 LC.

Per quanto riguarda, invece, i boruri, è stato osservato che ne basta una minima quantità (50-500ppm) per dare origine a  $M_3B_2$  tetragonali, aventi una struttura molto complessa e dura. Questi boruri sono in grado di bloccare a bordo grano i fenomeni diffusivi, la nucleazione di cricche e la precipitazione di fasi indurenti. Il Boro è presente solamente nelle leghe policristalline, in quanto, non ha senso avere un elemento che rallenta la diffusione a bordo grano in una lega monocristallina. La trattazione dei boruri non viene approfondita ulteriormente in quanto questa fase non è presente nelle leghe trattate in questo progetto di tesi.

In conclusione, questi precipitati possono aiutare al rafforzamento della lega, anche se il loro contributo alle alte temperature è tutt'ora sotto discussione. In particolare, per i carburi si pone molta attenzione nell'evitarne la formazione di film infragilenti.

In precedenza, sono state citate le cosiddette TCP, che saranno di seguito descritte. Le topologically close packed (Figura 1.20) sono composti intermetallici ad alto numero di coordinazione che si generano da eccessive quantità in lega di Cr, Mo, W e Re e sono caratterizzati da:

- Densità di impacchettamento degli atomi molto alta e uniforme;
- Un certo grado di legame non metallico direzionale;
- Struttura cristallina complessa e molto fragile.

Si distinguono tre tipologie di TCP:

- FASE  $\sigma$  che ha stechiometria  $A_xB_y$  ( $x,y$  variabili tra 1 e 7) e si forma tra 650 e 925°C. La sua formazione viene favorita dalla presenza di Cr e Mo;
- FASE  $\mu$  di stechiometria  $A_7B_6$ ;
- FASE Laves di stechiometria  $A_2B$  e struttura esagonale CFC.

Questi composti si formano in seguito a lunghi tempi di esposizione in temperatura dalla dissoluzione di altre fasi indurenti. Il problema correlato a queste strutture e che si concentrano a bordo di grano con una forma allungata che favorisce la nucleazione di cricche [6].

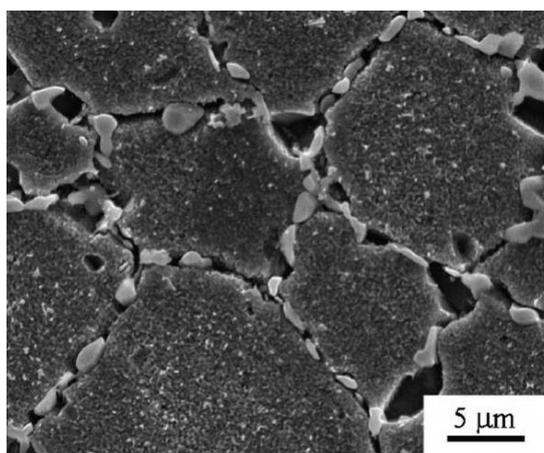


Figura 1.20-Immagine SEM delle TCP (fasi  $\sigma$  a bordo grano) presenti nella superlega RR1000 dopo un trattamento di 5000h a 750°C [6].

In conclusione, le superleghe di Ni sono caratterizzate da numerose fasi che possono avere un'influenza positiva o negativa sulle proprietà finali; per quanto detto, per ottenere le prestazioni migliori risulta indispensabile ottimizzare il trattamento termico in modo da garantire la microstruttura ideale all'applicazione.

## 1.2. POST-TRATTAMENTI

Tradizionalmente le superleghe di Ni vengono prodotte per investment casting, sfruttando spesso la solidificazione direzionale. Tuttavia, questo metodo, come anche il casting tradizionale, presenta numerosi problemi, tra cui: porosità residue, ingrossamento eccessivo del grano, possibili inflessioni e spostamenti dei core ceramici che modificano la geometria e gli spessori delle pareti delle cavità interne e, infine, si possono avere difficoltà nel proteggere la superficie metallica dall'attacco chimico (leaching) necessario per rimuovere i core stessi [4]. Con il termine "core" si indicano le geometrie che riproducono i canali interni al componente da colare: senza di essi non sarebbe possibile creare pezzi cavi. Inoltre, nella solidificazione direzionale si possono riscontrare problemi di errato orientamento dei grani, aumento della tendenza alla formazione di inclusioni (a causa dell'Hf che in alcune leghe viene introdotto per migliorare la duttilità trasversale) e generazione dei cosiddetti "freckle". Si tratta di difetti generati dalla segregazione inversa dovuta all'erosione delle dendriti [4] o, in altre parole, quando la velocità di solidificazione è troppo bassa le dendriti primarie che per prime si formano espellono buona parte del contenuto di soluto che si accumula in stretti canali, ovvero, i freckle (Figura 1.21). Tali canali sono caratterizzati da una concentrazione di elementi in soluzione così elevata che difficilmente vengono dissolti da trattamenti termici successivi e, inoltre, sono punti preferenziali per la formazione di fasi di Laves e carburi.

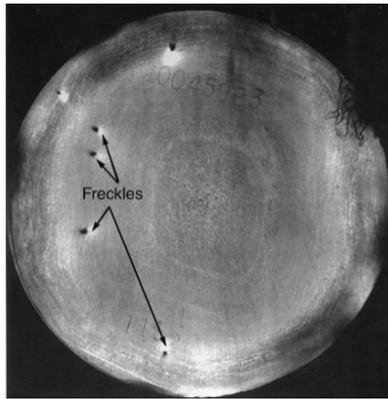


Figura 1.21-Freckles nella lega IN718 [4].

Tutti questi fattori riducono le proprietà termomeccaniche della superlega, oltre che la resa del processo di colata. Nel tempo è stato possibile mitigare il loro impatto sulle caratteristiche della lega grazie al miglioramento delle tecnologie di fusione, dei materiali di investment e di leaching ma soprattutto grazie ai trattamenti successivi che permettono di ottimizzare la microstruttura e, quindi, ottenere le proprietà finali desiderate.

Per definizione, un trattamento termico consiste nel sottoporre il materiale ad un certo ciclo termico per un tempo definito, in modo da ottenere uno o più dei seguenti effetti [4]:

- Rilassare le tensioni interne;
- Omogeneizzare la distribuzione degli elementi in lega;
- Favorire processi di ricristallizzazione e crescita del grano;
- Dissolvere o spingere la precipitazione di fasi diverse;
- Promuovere le reazioni superficiali in modo da cambiarne la composizione e modificarne le proprietà (ex. Coating diffusion).

Nei paragrafi che seguono, verranno spiegati alcuni dei più importanti trattamenti termici e meccanici applicati alle superleghe di Ni e, in particolare, quelli che sono stati utilizzati per il seguente studio:

#### 1) Sabbiatura/pallinatura

Si tratta di un'operazione meccanica preliminare ai trattamenti termici, che serve a generare uno stato di compressione superficiale, capace anche di superare i 1000MPa. Tuttavia, è bene sottolineare come l'effettivo risultato di questo processo sia fortemente influenzato dallo stato tensionale pre-trattamento, derivante, quindi, dai processi di produzione. Da un punto di vista operativo, delle sfere di materiale ceramico (es: corindone) colpiscono la superficie dell'oggetto, causando la formazione di stati tensionali di compressione, che sono funzione della granulometria, velocità e angolo di impatto del materiale abrasivo. L'importanza di avere stati tensionali di compressione in superficie è legata al fatto che essi contrastano efficacemente la propagazione delle cricche, tendendo a chiuderne l'apice. Oltre a questo effetto, la sabbiatura porta anche ad una riduzione nella rugosità superficiale e, conseguentemente, delle asperità di picchi e valli che possono fungere da siti di innesco per cricche termiche. Infine, si ha una rimozione di eventuali formazioni di ossidi superficiali.

#### 2) Stress relief

Si tratta di un trattamento termico atto a permettere il rilassamento delle tensioni interne al materiale ed evitare la distorsione o la rottura dei pezzi. Infatti, le tensioni interne, derivanti dai processi produttivi, si sommano ad ogni campo tensionale di cui risente il materiale in esercizio o durante un successivo trattamento termico.

Nelle leghe da colata gli stress residui si sviluppano a causa di velocità di espansione e contrazione disuniformi all'interno del fuso; queste tensioni sono funzione del sovra-riscaldamento applicato (aumenta il sovra-riscaldamento e aumenta lo stress), della complessità geometrica del pezzo (aumenta la complessità e aumenta lo stress) e della composizione chimica. In particolare, in questa tesi, le leghe trattate vengono rinforzate per precipitazione e, quindi, risultano sensibili allo stress relief in quanto tale trattamento termico può comunque modificare le caratteristiche microstrutturali. Tuttavia, la tecnologia di fabbricazione scelta è LPBF che genera forti stati tensionali interni per via della fusione e solidificazione rapidissima per cui, lo stress relief, risulta necessario ed andrebbe applicato prima di rimuovere i componenti dalla piattaforma. Nel seguente studio lo stress relief viene applicato direttamente sui campioni in quanto gli studi precedenti del gruppo di ricerca avevano già verificato che il taglio dalla piattaforma non causasse deformazioni del pezzo. A livello di parametri, i tempi e le temperature tipicamente applicati durante questo trattamento termico variano notevolmente a seconda delle caratteristiche metallurgiche della lega, della geometria del pezzo e del processo di produzione precedentemente usato [4]. Di norma, si applica una temperatura al di sotto della temperatura di annealing o ricristallizzazione. Il ciclo ideale di stress relief per molte leghe viene individuato tramite dei test di diffrazione ai raggi X in cui si analizza decadimento dello stress al variare del tempo e della temperatura. Tuttavia, spesso questo metodo risulta inefficace per l'elevato numero di parametri critici che impattano sul risultato del ciclo di rilassamento delle tensioni.

### 3) Full annealing (ricottura completa)

Con questo termine si indica un trattamento di completa ricristallizzazione che, nella pratica, è applicabile solo per le wrought alloy non rafforzabili per invecchiamento. Per la maggior parte delle leghe, tra cui la Renè 80 e la CM247 LC, questo trattamento coincide con la solubilizzazione. Nonostante ciò, i due processi hanno scopi diversi: la ricottura serve per omogenizzare il materiale, diminuirne la durezza e, quindi, aumentarne la duttilità, mentre, la solubilizzazione porta a dissolvere le secondi fasi e a farle riprecipitare in quantità, geometria e dimensione controllate. Il tipico trattamento termico di ricottura prevede un rapido riscaldamento fino a 955-1120°C, mantenimento per 5-20 min, e successivo raffreddamento fino a 650-870°C [2]. Il veloce aumento di temperatura serve per minimizzare la precipitazione di carburi e preservare la lavorabilità a caldo che poi è necessaria per ricristallizzare e/o per la crescita del grano. Il rapido raffreddamento, invece, è utile per evitare la precipitazione di carburi secondari. In generale, però, nel full annealing le velocità di riscaldamento e raffreddamento sono più lente e meno controllate in quanto non si tratta del passaggio chiave per definire le caratteristiche di  $\gamma'$ . Nonostante molte superleghe possano essere lavorate a freddo, si tratta di un'operazione ben più difficile rispetto alla formatura di acciai inox austenitici. Per questo, durante un processo complesso di lavorazione a freddo è possibile ritrovare step intermedi definiti come "In-Process Annealing", seguiti da un rapido raffreddamento [4].

### 4) Solution annealing

Il solution annealing (solubilizzazione) serve a dissolvere le secondi fasi rinforzanti e promuoverne, previo trattamento di invecchiamento, una riprecipitazione controllata in termini di morfologia e distribuzione. Oltre a ciò, si può ottenere una ricristallizzazione dei grani, in funzione anche della precedente storia del materiale. La solubilizzazione delle superleghe prevede un riscaldamento nel range tra 982 e 1315°C, seguito da tempra in gas, olio o acqua per mantenere la struttura austenitica a bassa temperatura.

Lunghi tempi di permanenza possono portare alla parziale dissoluzione dei carburi primari e, in alcuni casi che prevedono condizioni ottimizzate di trattamento, anche all'ingrossamento del grano. Risulta evidente come la temperatura impostata per tale trattamento sia funzione del punto di solvus del corrispondente precipitato di cui si vuole promuovere la precipitazione, ossia  $\gamma'$  nel caso specifico delle superleghe di Ni di interesse. La condizione ideale è chiaramente quella in cui si lavora in condizione *supersolvus*, che elimina completamente la microstruttura antecedente al trattamento, promuovendo una successiva riprecipitazione fine e uniforme. Allo stesso tempo, tuttavia, occorre ottimizzare i parametri di processo anche in funzione dell'effetto che tale step ha sulla crescita dei grani; infatti, promuovere la formazione di grani grossolani ha un benefico effetto su proprietà come resistenza al creep e alla corrosione ma potrebbe portare ad un calo nelle proprietà meccaniche a trazione e fatica [2].

## 5) Invecchiamento

La fase di aging (invecchiamento) si costituisce di uno o più step che servono per raggiungere le proprietà meccaniche volute grazie allo stretto controllo della precipitazione delle seconde fasi rinforzanti, quali  $\gamma'$ ,  $\gamma''$  (non presente nelle leghe in studio) e i carburi. Le fasi rinforzanti ( $\gamma'$  o  $\gamma''$ ) si generano per precipitazione dalla matrice super satura, arricchita di Al, Ti o Nb, durante il trattamento di solubilizzazione a cui l'invecchiamento segue immediatamente dopo ad un rapido raffreddamento. Le temperature di aging possono variare da 621°C fino a 1038°C a seconda del tipo di lega. Spesso si utilizzano più step di aging per ottimizzare diversi tipi, quantità e taglie di precipitati, compresi i carburi. Com'è ben noto, i processi di invecchiamento vengono generalmente ottimizzati sfruttando prove di durezza, che danno un'idea dell'efficacia del processo. Si osserva, infatti, un andamento che presenta un picco ad un certo tempo e per una data temperatura di esposizione. Successivamente a questo picco, si osserva un fenomeno di *sovra-invecchiamento*, che corrisponde ad un calo nella durezza del materiale. Questo fenomeno corrisponde quindi ad una ridotta capacità del materiale di opporsi alla deformazione plastica imposta; il che si traduce in una condizione di scarso interesse ingegneristico. Per tale motivo, il trattamento di invecchiamento deve essere correttamente ottimizzato, in modo da ottenere alla fine precipitati nella forma e nelle dimensioni che massimizzano le proprietà meccaniche [2]. Nel grafico in Figura 1.22 viene mostrata una tipica curva di invecchiamento che descrive l'andamento nel tempo della durezza della superlega di Ni UDIMET 720Li trattata con tre temperature di aging diverse: 600,700,800°C [35] [13].

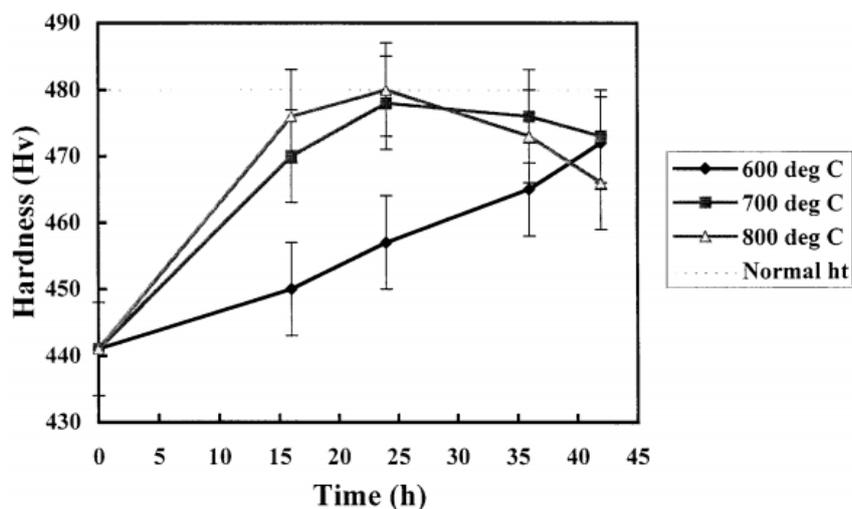


Figura 1.22-Variazione della durezza nel tempo in funzione della temperatura di aging: 600, 700 e 800°C [13].

Un altro aspetto critico, oltre al tipo di trattamento scelto, è anche la velocità di riscaldamento e raffreddamento con cui l'equilibrio termico è raggiunto. Nelle leghe da colata, ad esempio, una limitazione alla temperatura di solubilizzazione potrebbe essere data da eventuali fasi basso-fondenti: nelle superleghe di Ni, questa caratteristica è data dalla formazione di eutettici  $\gamma-\gamma'$  [4]. Pertanto, applicare in queste leghe una bassa velocità di riscaldamento significa omogeneizzare le zone basso-fondenti in lega, spostando la temperatura di fusione incipiente verso valori maggiori e incrementando così il range di temperature utilizzabili durante la solubilizzazione [4]. Invece, la velocità di raffreddamento dal campo di solubilizzazione può, di contro, avere un'influenza sulla morfologia e la distribuzione dei precipitati.

Descritti i principali trattamenti di interesse, di seguito verranno delineate nel particolare le leghe Renè 80 e CM247 LC, spiegando il metodo di produzione tradizionale e le proprietà meccaniche ottenibili, le quali verranno successivamente confrontate con le caratteristiche ottenute tramite manifattura additiva.

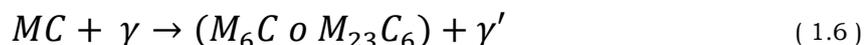
### 1.3. RENÈ 80

La Renè 80 trova tipicamente applicazioni nel settore aeronautico tra i 760 e i 982°C e mostra i massimi valori di resistenza al creep quando è caratterizzata da una fase rinforzante di tipo  $\gamma'$  [Ni<sub>3</sub>(Al,Ti)] cuboidale, la cui dimensione deve rientrare in un certo range a seguito dell'ottimizzazione del trattamento termico. Processando la lega per colata, la microstruttura dopo il trattamento termico è caratterizzata da un  $\gamma'$  primario grossolano situato a bordo di grano, di forma irregolare e con dimensioni anche nell'ordine dei  $\mu\text{m}$ , ed un  $\gamma'$  secondario, riprecipitato durante il ciclo di solubilizzazione e doppio invecchiamento, di forma cubica e dimensione nell'ordine delle centinaia di nm [14]. Di seguito viene mostrata la composizione nominale della Renè 80 da colata (Tabella 1.2) [15]:

Tabella 1.2-Composizione nominale per la lega da colata Renè 80 [15].

	composizione nominale %									
	C	Zr	Cr	Co	Mo	Al	B	Ti	W	Ni
<b>Renè 80</b>	0.17	0.03	14.6	8.7	4.5	3	0.015	5	4	Bal

Si tratta quindi di una lega con elevata resistenza a corrosione a caldo grazie all'apporto di Cr che, insieme a Ti, Co, Mo e W, favorisce anche la precipitazione di carburi. Una panoramica esaustiva del processo di formazione dei carburi viene riportata nel lavoro di Yang et al. [15]. Inizialmente si ha la formazione di strutture MC, ricche in Ti, W e Co, le quali tendono a dissociare a seguito dei trattamenti di invecchiamento, come riportato nella seguente formula ( 1.6 ):



dove i carburi  $M_6C$  sono tipicamente ricchi in Mo, mentre gli  $M_{23}C_6$  in Cr.

La densità e alcune altre proprietà della Renè 80 vengono riportate in Tabella 1.3:

Tabella 1.3-Proprietà della Renè 80 AsCast.

Densità	8,16 g/cm <sup>3</sup> [16]
Temperatura liquidus/solidus	1335°C /1264°C [17]
Temperatura solvus	1141°C [17]
Incipient melting	1160°C [17]

Nell'articolo di M.M. Barjesteh et al. [14] si trovano dei dati sulla durezza, tale caratteristica risulta variabile a seconda del trattamento termico: 460 HV nel campione AsCast, 408 HV dopo solubilizzazione a 1204°C e tra 470 e 550 HV in funzione del tipo di trattamento di invecchiamento applicato.

Il tradizionale processo di investment casting [13] per questo tipo di lega rafforzata per precipitazione prevede, successivamente alla colata in vuoto, diverse fasi:

- Solubilizzazione supersolvus a 1204°C per 2 h in vuoto (con una velocità di riscaldamento pari a 15-20°C/min fino a 1100°C e 5°C/min da 1100 a 1200°C), seguita dal raffreddamento operato dal forno a 50°C/min in atmosfera inerte fino a 1095°C [18]. Questo primo step permette alla lega di raggiungere temperature di utilizzo maggiori grazie all'omogeneizzazione della distribuzione degli elementi in lega. Il processo di colata, infatti, genera delle strutture dendritiche che sono caratterizzate da un'alta concentrazione di elementi refrattari (W, Ta, Re...), mentre, la composizione tra i bracci dendritici è definita da una maggiore quantità di elementi come l'Al e il Ti. Questo tipo di distribuzione genera zone a bassa temperatura di fusione e promuove la formazione di TCP. Questa fase, quindi, serve per eliminare gli eutettici  $\gamma$ - $\gamma'$  basso fondenti e per dissolvere le particelle di  $\gamma'$  grossolano derivate dalla colata, infatti, si solubilizzano tutte le fasi presenti in lega eccetto i carburi MC primari [18]. La solubilizzazione a 1204°C promuove la formazione del 20-25% in volume di precipitati  $\gamma'$  primario con una dimensione di circa 136±30 nm, tuttavia, la morfologia ricavata dagli studi di J. Safari et al. [18] risulta ancora non perfettamente cubica.
- First aging a 1095°C (sotto al  $\gamma'$  solvus) per 4 ore con tempra a gas in forno [18]. Questo passaggio permette di ottimizzare forma e dimensione della fase rinforzante;  $\gamma'$ , infatti, si presenta con una frazione del 28-35 %, in forma cubica e con una dimensione di 325±42 nm [18]. L'articolo di Barjesteha et al. [14] riporta la curva tempo-temperatura in relazione alla precipitazione di  $\gamma'$  per la Renè 80 (Figura 1.23); da questo grafico si nota come la precipitazione più rapida si ha proprio a 1095°C, mentre, abbassando la temperatura di aging, aumenta il tempo impiegato.

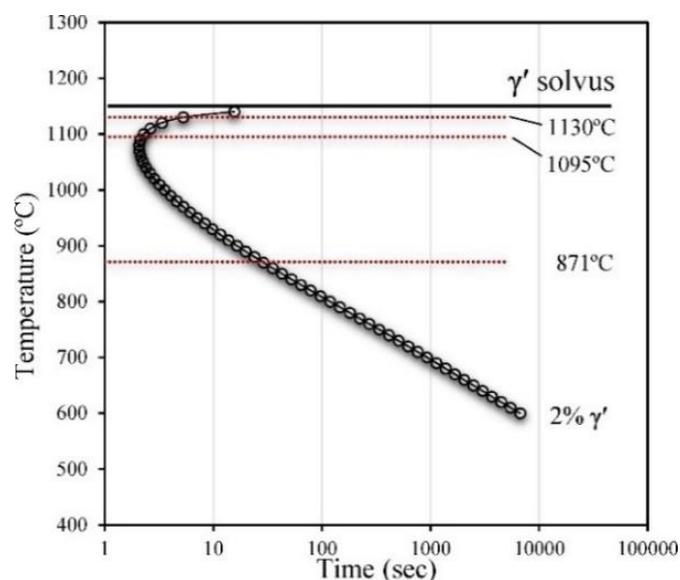


Figura 1.23-Grafico tempo-temperatura che mostra la massima velocità di precipitazione di  $\gamma'$  [14].

- Stabilizzazione a 1054°C per 4 ore a cui può seguire o un raffreddamento lento in forno a 50°C/min o una tempra ad Argon ad una velocità di 150°C/min. La stabilizzazione promuove la crescita di  $\gamma'$  primario (a circa 400nm) e ne stabilizza la forma cubica. Durante questi primi step: solubilizzazione, first aging e stabilizzazione, è importante notare che i carburi sostanzialmente non cambiano le proprie caratteristiche. Si presentano, perlopiù, in forma di carburi primari di tipo MC sia all'interno che al bordo di grano, al 2% in volume e con una dimensione di circa 20µm [18].

- Second aging a 873°C per 16 ore con raffreddamento a gas in forno [36]. Sebbene sia lo step più lungo, è quello che garantisce durezza e resistenza meccanica alla lega perché permette la precipitazione di  $\gamma'$  secondario tra i precipitati più grossi di circa 450 nm di  $\gamma'$  primario. A seconda del cooling rate applicato nella fase di stabilizzazione si ottengono diversi effetti sulle caratteristiche della fase rinforzante; infatti, con una velocità di raffreddamento elevata si favorisce la nucleazione di  $\gamma'$  secondario che quindi mostra un'elevata densità in volume ma con dimensione ridotta ( $55 \pm 10$  nm in percentuale compresa tra il 7 ed il 13%). Nel caso di raffreddamento lento, invece, si osserva un  $\gamma'$  di dimensioni maggiori ( $90 \pm 18$  nm) ma che occupa una frazione in volume tra il 5 e l'11% [18]. Il second aging ha, però, una notevole influenza sui carburi che, in parte, subiscono la trasformazione (1.6) che causa la precipitazione di  $M_{23}C_6$  e  $M_6C$  a bordo di grano [18]. Gli step di aging servono, quindi, a stabilizzare i carburi  $M_{23}C_6$  e a ottenere la distribuzione bimodale di  $\gamma'$ .

Per maggiore chiarezza viene riportato il grafico in Figura 1.24 che illustra il comportamento dei carburi al variare della temperatura [19] per la lega René 80. Questo grafico conferma quanto detto prima, ovvero, che ad alta temperatura, sopra i 1054°C, perlomeno si hanno solo carburi MC. Durante il second aging a 870°C, invece, ci si trova già nel campo di stabilità dei carburi  $M_{23}C_6$  e  $M_6C$ , tuttavia, la quantità relativa che si può osservare rimane bassa.

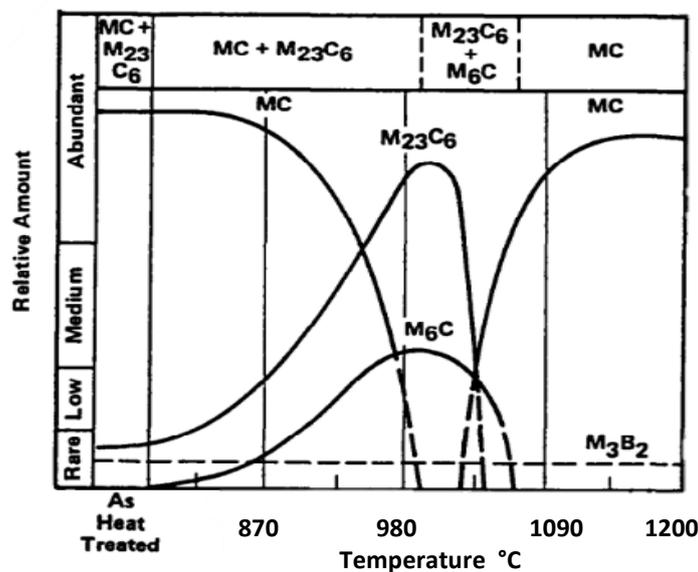


Figura 1.24-Precipitazione dei carburi in funzione della temperatura [19].

Per quanto riguarda l'effetto della stabilizzazione sulle proprietà finali della lega, lo studio di Yang et al. [15] riporta i risultati ricavati da prove di trazione e da prove di stress-rupture. Nel primo caso si riportano i valori di sforzo massimo  $\sigma_b$ , resistenza allo snervamento  $\sigma_s$  ed elongazione a rottura  $\epsilon$  misurati a temperatura ambiente con uno strain rate di  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ; nel secondo caso il test viene condotto a 310 MPa ad una temperatura di 871°C e si ricavano i valori di vita utile a rottura, elongazione  $\epsilon$  e riduzione della sezione  $\Psi$ .

I campioni sono stati testati dopo un trattamento termico simile a quello descritto precedentemente, variando la temperatura dell'invecchiamento finale:

- 1204°C/4h/ air cooling (AC)
- 1093°C/4 h (AC)
- 1054 C/4 h (AC)
- Aging campione 1: 913°C/16h (AC)
- Aging campione 2: 873°C/16h (AC)
- Aging campione 3: 840°C/16h (AC)

I risultati dello studio sono riportati in Tabella 1.4 e mostrano come, a parità di durata del trattamento, si ottengano le migliori proprietà meccaniche in seguito all'invecchiamento a più bassa temperatura (840°C), sia in seguito a prova di trazione che di stress rupture a caldo. Nello studio citato questo è correlabile alla formazione di un  $\gamma'$  più fine e alla maggiore frazione volumetrica dopo il trattamento a 840°C.

Tabella 1.4- Renè 80: Andamento di  $\sigma_b$ ,  $\sigma_s$ ,  $\epsilon$  in condizioni di trazione uniassiale (temperatura ambiente e strain rate di  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ); test di stress-rupture life a 310 MPa e 871°C, in queste condizioni si ricava l'elongazione  $\epsilon$  e la riduzione di sezione  $\Psi$  [15].

Aging Temperature (°C)	$\sigma_b$ (MPa)	$\sigma_s$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	Stress-rupture life (h)	$\epsilon$ (%)	$\Psi$ (%)
913	940	795	2.09	120	4.0	5.0
873	995	820	2.87	155	5.5	6.0
840	1040	950	3.18	174	6.5	6.7

Prima dei trattamenti termici, si può applicare il trattamento di Hot Isostatic Pressing (HIP) (Figura 1.25). La Renè 80 è una lega sensibile alla cricatura e, quindi, spesso si applica lo step di HIP dopo la fase di colata. Oltre all'intrinseca sensibilità alla cricatura della lega, è da considerare la presenza di porosità legate al processo di investment casting. L'HIP permette di chiudere la maggior parte dei difetti interni ed aumentare notevolmente le prestazioni meccaniche; in particolare, minimizzando la frazione di difetti interni, migliorano molto le prestazioni a fatica del componente, come viene riportato a titolo di esempio nel grafico Figura 1.25 [4].

Nel paragrafo 2.4 verrà descritto nel dettaglio il funzionamento del forno per trattamenti di HIP e, soprattutto, l'effetto dell'applicazione di questo tipo di processo sulle superleghe di Nickel prodotte per fabbricazione additiva.

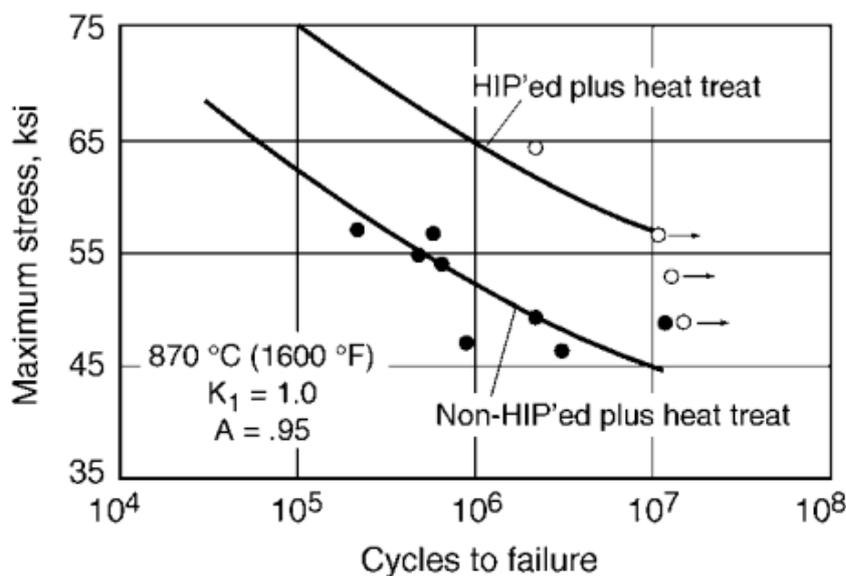


Figura 1.25-Effetto dell'HIP sulla Renè 80 [4].

## 1.4. CM247 LC

Questa superlega è un'evoluzione della MAR M 247 e nasce per superare i problemi delle precedenti leghe da solidificazione direzionale utilizzate nelle turbine dei motori aeronautici. L'introduzione della CM247 LC è dovuta alla necessità di migliorare la colabilità, diminuire i problemi cricatura a bordo grano e ridurre l'alta reattività del fuso [20]. Al fine di ottenere questi miglioramenti è stata dimezzata la quantità di carbonio (circa 700 ppm in meno) per stabilizzare i carburi e migliorare la duttilità e la saldabilità della lega. In più, si è notevolmente ridotto l'apporto di Zr e Ti per diminuire la formazione di cricche a bordo grano senza impattare sulla resistenza del materiale (Tabella 1.5). Un'ulteriore riduzione di W e Mo ha, inoltre, permesso di limitare la formazione di carburi  $M_6C$  e TCP [20]. La densità è di  $8.50 \text{ g/cm}^3$  [21].

Tabella 1.5-Composizione nominale per la lega da colata CM247 LC [20].

Composizione nominale (% peso)												
	C	Cr	Co	W	Mo	Ta	Al	Ti	Hf	B	Zr	Ni
<b>MAR M 247</b>	0.15	8.4	10.0	10.0	0.7	3.0	5.5	1.0	1.5	0.015	0.05	Bal
<b>CM247 LC</b>	0.07	8.1	9.2	9.5	0.5	3.2	5.6	0.7	1.4	0.015	0.015	Bal

La CM247 LC presenta applicazioni analoghe alla Renè 80 e viene utilizzata in range di temperatura che vanno da  $870$  a  $982^\circ\text{C}$  [22]; anche in questo caso il materiale è caratterizzato dalla matrice austenitica rinforzata dai carburi e dalla fase cuboidale  $\gamma'$  a distribuzione bimodale che presenta  $\gamma'$  primario nell'ordine del  $\mu\text{m}$  e  $\gamma'$  secondario nell'ordine delle centinaia di nm [22]. Per quanto riguarda i carburi, la presenza abbondante di Hf, Nb, Cr, Ti e W ne genera una quantità maggiore rispetto alla superlega Renè 80. Sarà quindi importante studiare l'effetto dei vari trattamenti termici su forma, dimensione e distribuzione dei carburi al fine di evitare la formazione di reticoli continui al bordo grano che possono infragilire la lega.

Nell'articolo di Kim et al. [23] è possibile trovare un esempio di trattamento termico applicabile alla CM247 LC AsCast a solidificazione direzionale (DS) che viene denominato "heat treatment, solubilized, aged" (HTSA) e prevede:

- Solubilizzazione:  $1260^\circ\text{C}/2\text{h}$  (AC)
- Primo invecchiamento:  $1079^\circ\text{C}/4\text{h}$  (AC)
- Secondo invecchiamento:  $871^\circ\text{C}/20\text{h}$  (AC)

A valle del suddetto trattamento, si ottiene un  $\gamma'$  primario cubico di dimensione compresa tra  $300$  e  $500 \text{ nm}$  (Figura 1.26); questo implica che quasi tutto il  $\gamma'$  primario delle dendriti e anche buona parte dell'eutettico  $\gamma$ - $\gamma'$  eutettico si dissolve durante la solubilizzazione e riprecipita in forma cubica.

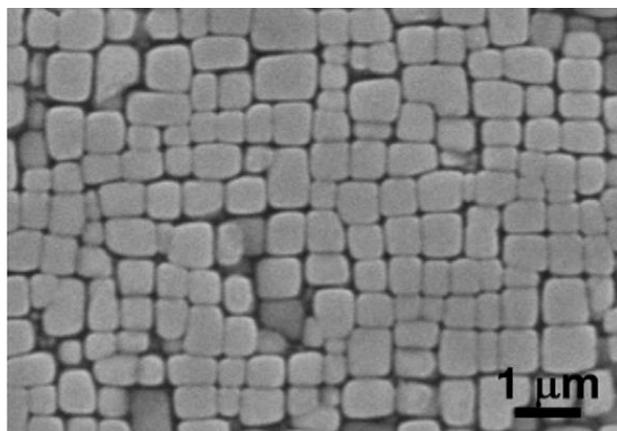


Figura 1.26-DS CM247 LC dopo solubilizzazione e aging [23].

Si riportano in questo paragrafo anche alcuni risultati, ottenuti sempre da Kim et al. [23], in grado di caratterizzare meglio le proprietà meccaniche della lega. In seguito a prove di trazione uniassiale in aria, con uno strain rate di  $8 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  e in un range di temperature tra i 25 e i  $982^\circ\text{C}$  [23], si osserva un picco di resistenza (ultimate tensile strength UTS) che viene raggiunto a circa  $650^\circ\text{C}$  (1200 MPa) e che, poi, decresce molto velocemente al crescere della temperatura (600 MPa a  $1000^\circ\text{C}$ ) (Figura 1.27 (a)). Incrementando la temperatura si osserva, invece, che l'allungamento a rottura (Figura 1.27 (b)) tende a crescere lentamente fino ai  $650^\circ\text{C}$  (da 10 al 15 % circa), per poi aumentare rapidamente fino al 32-33% a  $1000^\circ\text{C}$  [23].

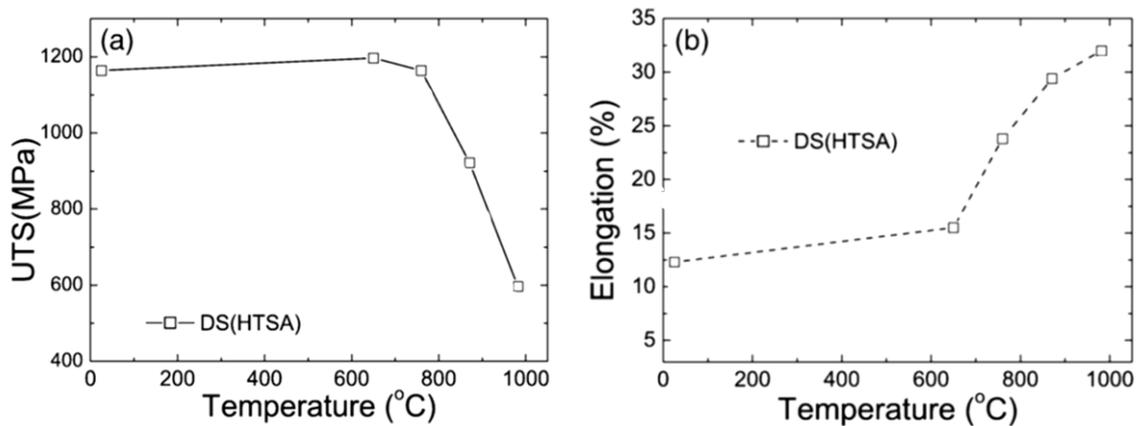


Figura 1.27-Andamenti di (a) UTS e (b) Elongazione in funzione della temperatura per la CM247 LC solubilizzata ed invecchiata [23].

Questi dati confermano quelli precedentemente ottenuti da Erickson et al. [20] che, già nel 1980, studiarono in particolare l'effetto della solubilizzazione sulle proprietà di una CM247 LC DS. I risultati di questo lavoro sono riportati in Tabella 1.6.

Si può osservare che un doppio step di solubilizzazione, che consiste in una pre-omogeneizzazione a  $1232^\circ\text{C}$  per 2 ore più una seconda fase a  $1260^\circ\text{C}$  per altre 2h, ha portato a migliori proprietà meccaniche finali. Questo dato può essere così spiegato: il primo trattamento, sfiorando la temperatura di fusione incipiente, serve per generare una struttura maggiormente omogenea che permette poi di trattare la lega all'ottimale temperatura di  $1260^\circ\text{C}$ , senza raggiungere il punto di fusione incipiente dato dall'eutettico  $\gamma-\gamma'$ .

Inoltre, l'omogeneizzazione ad alta temperatura seguita dalla solubilizzazione a  $1260^\circ\text{C}$  permette di dissolvere alcuni dei carburi primari che, nei campioni prodotti per colata, si presentano con una forma molto allungata definita "script".

Di conseguenza, si genera una popolazione distribuita di piccoli carburi secondari con basso aspect-ratio che possono portare anche al miglioramento delle proprietà di resistenza a fatica e all'impatto.

Di seguito in Tabella 1.6 vengono confrontate le proprietà meccaniche a temperatura ambiente [20] per diversi trattamenti termici applicati e, in particolare, vengono analizzati gli effetti dello step di solubilizzazione. I vari trattamenti comprendono: un solo step di solubilizzazione a  $1221^\circ\text{C}/2\text{h}$ , la doppia solubilizzazione descritta precedentemente e le proprietà della MAR-M247 solubilizzata a  $1232^\circ\text{C}$ . Inoltre, viene identificato come trattamento termico ottimale il doppio step descritto prima, che risulta il più performante in quanto si ottengono delle elevate proprietà meccaniche con un tempo ciclo inferiore rispetto agli altri casi.

Tabella 1.6-Confronto tra CM247 LC trattata con 4 processi diversi e la MAR M 247 [20].

<b>DS longitudinale – Test trazione a RT</b>				
<b>DS CM247 LC VS. DS MAR M 247</b>				
<b>Trattamento termico</b>	0.2% YS (MPa)	UTS (MPa)	EL (%)	RA (%)
1221°C/ 2h/AC	828	1113	14	15
*	828	1103	13	15
1232°C/ 2h+	918	1184	12	16
1260°C /2h + AC	1014	1224	11	14
*				
<u>1232°C/ 2h+</u>				
<u>1260°C /2h + AC</u>	<u>989</u>	<u>1177</u>	<u>10</u>	<u>13</u>
□				
1232°C/ 2h+	955	1213	12	11
1260°C /2h + AC				
**				
DS MAR M 247 AVE. NASA MATE PROGRAM 1232°C/ 2h/ GFQ	855	1082	12	15
*				
* + 982°C/5h/AC + 871°C/20 h /AC				
□ + 1079°C / 4h/AC + 871°C/ 20h/AC				
** + 1050°C/16 h/AC + 1600°C/ 20h/AC				
Diametro campione: 6,35 mm				

In aggiunta, a seguito del doppio step di omogenizzazione, sono stati testati 3 diversi trattamenti termici di aging, i cui effetti vengono studiati grazie a dei test di trazione eseguiti a 871°C. Come si osserva dalla Tabella 1.7 il migliore risulta essere il trattamento sottolineato in quanto mostra le massime proprietà meccaniche.

Si imposta, quindi, il primo aging a 1079°C per 4 ore (air cooling) e il secondo aging a 871°C per 20 ore (air cooling) [20].

Tabella 1.7-Confronto tra i diversi trattamenti di aging utilizzati su CM247 LC (singola e doppia solubilizzazione) e MAR M 247 [20].

<b>DS longitudinale – Test trazione a 871°C</b>				
<b>DS CM247 LC VS. DS MAR M 247</b>				
<b>Trattamento termico</b>	0.2% YS (MPa)	UTS (MPa)	EL (%)	RA (%)
1221°C/ 2h/AC	563	839	32	38
*				
<u>1232°C/ 2h+</u>				
<u>1260°C /2h + AC</u>	<u>797</u>	<u>992</u>	<u>14</u>	<u>16</u>
□				
DS MAR M 247 AVE. NASA MATE PROGRAM 1232°C/ 2h/ GFQ	717	951	13	18
*				
* + 982°C/5h/AC + 871°C/20 h /AC				
□ + 1079°C / 4h/AC + 871°C/ 20h/AC				
Diametro campione: 6.35 mm				

I valori di UTS nelle precedenti tabelle sono confrontabili con il grafico in Figura 1.27 sia a bassa che ad alta temperatura.

I trattamenti applicati, in conclusione, aumentano la frazione di  $\gamma'$  fine e per questo incrementano la resistenza a trazione e al creep; per di più si genera una struttura stabile quando testata in condizioni di lavoro (tra 871 e 1093°C) che non degenera in TCP. Bisogna sottolineare che i dati riportati nelle tabelle sono relativi a leghe DS, le cui proprietà meccaniche sono testate parallelamente alla direzione di sviluppo dei grani e, perciò, risultano massimizzate rispetto alla direzione trasversale.

Infine, come per la Renè 80, viene riportata l'influenza di un trattamento di Hot Isostatic Pressing (HIP) sulla CM247 LC (Figura 1.28). In particolare, si confronta la fatica a basso numero di cicli a 425°C per la lega prodotta in modo tradizionale (colata, solubilizzazione ed invecchiamento) con un processo di colata, HIP, solubilizzazione e medesimo trattamento di aging [24]. Chiaramente, si osserva che grazie all'HIP si raggiunge un livello di stress sostenibile maggiore a parità di numero di cicli applicati.

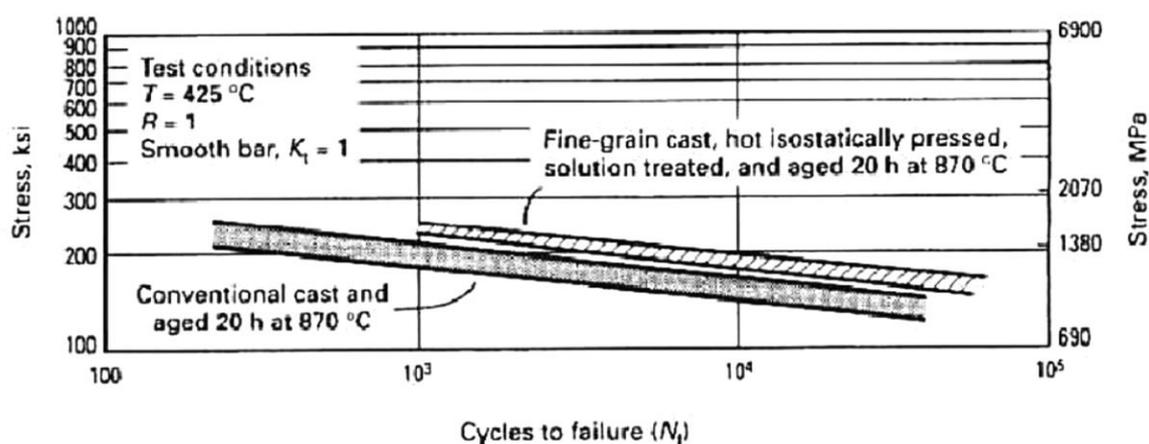


Figura 1.28-Effetto dell'HIP sulla CM247 LC: grafico che correla lo stress applicato al numero di cicli a rottura [24].

## 1.5. TECNOLOGIE DI FABBRICAZIONE ADDITIVA

La fabbricazione additiva (AM: additive manufacturing) rappresenta un innovativo approccio produttivo in grande crescita e sviluppo che permette la realizzazione di oggetti a geometria complessa direttamente dalla loro modellazione 3D ottenuta con un software CAD.

Per quanto appena detto, quindi, è possibile realizzare componenti definiti come “near net shape” (NNS) con cui si indica che la loro produzione viene eseguita interamente in unico step e, successivamente, si necessitano solo di processi di rettifica e/o finitura superficiale. La definizione ASTM 52900-21 “Additive manufacturing - General principles - Fundamentals and vocabulary” descrive l’additive manufacturing come: “un processo di giunzione dei materiali che, in contrapposizione alle metodologie di produzione sottrattiva, realizza oggetti, solitamente strato per strato, a partire dai dati del modello 3D” [25]. L’idea di base è cercare di produrre l’intero oggetto con un solo utensile e minimizzare gli sprechi, questo perché generalmente si può recuperare e riutilizzare il materiale in eccesso senza doverlo riprocessare e, inoltre, non sono più necessari molteplici step di formatura come nel caso delle tecnologie tradizionali.

I vantaggi e gli svantaggi dell'AM possono essere suddivisi tra processo e prodotto [26]:

- Vantaggi inerenti il processo:
  1. Utilizzo di un singolo macchinario e assenza di attrezzature secondarie dal costo elevato;
  2. Assenza di dispositivi di bloccaggio del pezzo;
  3. Minori sprechi di materiale.
- Vantaggi inerenti il prodotto:
  1. Libertà di progettazione (freedom of design): ad esempio è possibile progettare design ergonomici e personalizzati;
  2. Possibilità di produrre parti integrate, con conseguente riduzione del numero di componenti da assemblare successivamente;
  3. Riduzione dei tempi e dei costi di prototipazione.

Questi vantaggi sono, tuttavia, capitalizzabili solamente se il pezzo viene appositamente progettato per AM. Per tale motivo sempre più spesso si parla di *Design for Additive* (DfA).

- Svantaggi inerenti il processo:
  1. Volumi di produzione limitati: il mantenimento di un'atmosfera controllata, il controllo della temperatura e la movimentazione delle polveri sono solo alcuni dei limiti tecnologici che obbligano a moderare i volumi di produzione delle macchine. Questo rende spesso svantaggioso sfruttare queste tecnologie per settori ad alta produttività come quello automotive;
  2. Costo di investimento elevato legato ai sistemi di produzione AM; alcuni modelli arrivano fino ad 1.5 milioni di euro. Di nuovo, il settore applicativo deve giustificare tali costi;
  3. Carenze sul controllo on-line: se è già possibile avere sensori per verificare il corretto funzionamento, ad ora è impossibile correggere eventuali errori rilevati senza scartare il pezzo.
- Svantaggi inerenti il prodotto:
  1. Molte tecniche, ad esempio l'LPBF, necessitano di strutture di supporto per le superfici a sbalzo al di sopra di un certo angolo di inclinazione rispetto alla direzione di fabbricazione;
  2. Per alcune tecnologie di AM la rugosità superficiale è elevata, questa caratteristica rende spesso necessaria la finitura superficiale, in funzione delle applicazioni finali;
  3. Numero limitato e alto costo dei materiali commerciali utilizzabili. Per tale motivo, la ricerca sta ponendo molto sforzo nello sviluppare leghe appositamente studiate per i processi di AM;
  4. La mancanza di standard e specifiche tecniche limita la replicabilità e la certificazione delle proprietà dei prodotti.

Si è precedentemente parlato di libertà di design, in relazione alla possibilità di ottenere forme molto complesse. A tal proposito, il grafico in Figura 1.29 mostra chiaramente che, nonostante un capitale necessario maggiore rispetto alla fabbricazione tradizionale, l'AM ha un costo per parte quasi costante all'aumentare della complessità. Questo concetto si riassume con l'espressione "*complexity for free*" che indica, appunto, la possibilità di creare oggetti complicati a piacere senza impattare eccessivamente sui costi di produzione [27].

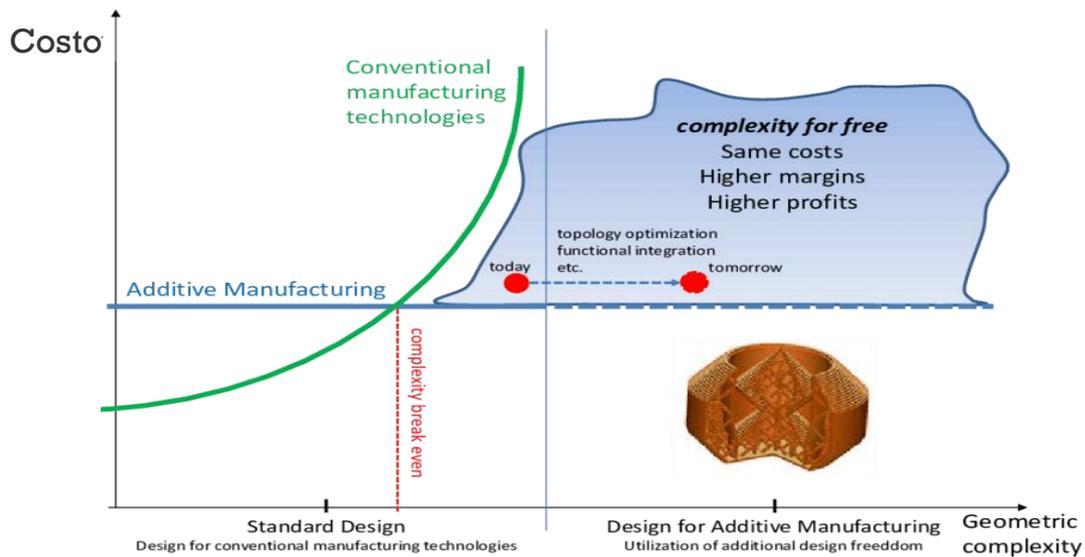


Figura 1.29-Schematizzazione del concetto di "Complexity for free" [27].

La fabbricazione additiva nasce nel 1984 con il brevetto per la stereolitografia, quindi in ambito polimerico; solo a metà degli anni 90', con l'introduzione dei sistemi di fusione a letto di polvere (laser powder bed fusion, LPBF), si inizia ad applicare la teoria della stampa tridimensionale anche in ambito metallurgico.

Ad oggi sono state sviluppate numerose tecnologie in grado di lavorare i metalli (Figura 1.30) ed ognuna di queste è in grado di fornire caratteristiche particolari e può interfacciarsi solo con classi specifiche di materiali. Per questo motivo la scelta della tecnica di fabbricazione additiva è strettamente legata al tipo di applicazione finale.

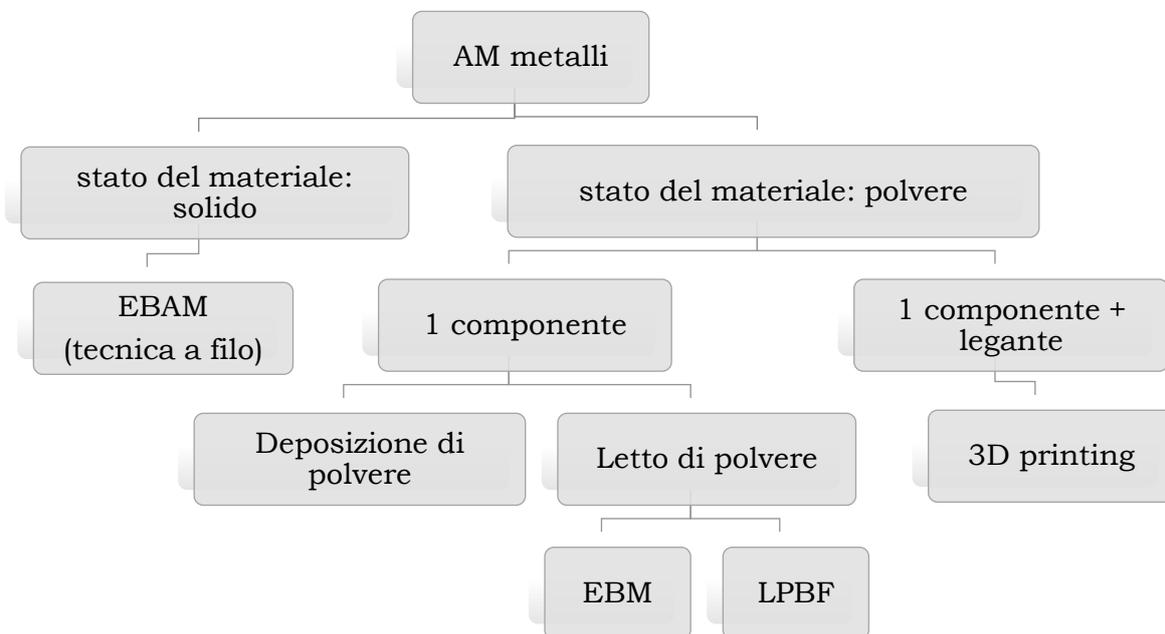


Figura 1.30-Schema delle tecnologie AM metallo.

Nel caso del lavoro di tesi in oggetto, si è utilizzato un sistema LPBF e, pertanto, verrà di seguito dedicato un breve paragrafo introduttivo per questa specifica tecnologia.

## 1.6. LASER POWDER BED FUSION

La tecnologia LPBF, ad oggi, presenta tre campi applicativi principali: biomedicale, motorsport e aeronautico, ovvero, ambiti che forniscono prodotti ad alto valore aggiunto. Il primo settore è particolarmente radicato perché dà la possibilità di costruire impianti personalizzati in seguito ad una ricostruzione 3D eseguita direttamente sul paziente; in questo modo si sfrutta al massimo la versatilità della suddetta tecnologia. D'altro canto, motorsport e aeronautica sono sempre attratte da un lato dalla possibilità di sfruttare la flessibilità della tecnologia e dall'altro dalla sua capacità di ridurre il peso delle strutture e aggregare più componenti per diminuire il numero di fasi di assemblaggio. In generale, tutti questi settori sono in grado di sostenere e giustificare l'elevato investimento iniziale richiesto dalla tecnologia.

I materiali più utilizzati e sviluppati per l'LPBF sono, quindi, collegati alle applicazioni per i settori appena descritti: acciai per stampi, inox, leghe di Ti (es: Ti6Al4V), leghe di Ni (es: Inconel 625, Inconel 718), Cu, Au, leghe di Al (es: AlSi10Mg), leghe di Cr e Co [7].

Lo schema riportato in Figura 1.31 mostra le componenti principali di un sistema LPBF [7] [26]:

- Il recoater che è in grado di muoversi lungo il piano xy e svolge il compito di stendere lo strato di polvere;
- Il laser che può essere di due tipologie: "neodymium-doped yttrium aluminium garnet"(Nd:YAG) che possiede una lunghezza d'onda  $\lambda$  pari a  $1.06 \mu\text{m}$ , oppure, un laser a CO<sub>2</sub> con  $\lambda$  di  $10.6 \mu\text{m}$ . Nel tempo si è preferito l'utilizzo dei laser Nd:YAG in quanto, a parità di velocità di scansione e profondità di penetrazione, si è osservato un maggiore livello di assorbimento per la maggior parte dei metalli o dei compositi a matrice metallica. Inoltre, il basso valore di  $\lambda$  permette di guidare il fascio laser attraverso dei cavi in fibra ottica; ne consegue la possibilità di comandare la workstation LPBF da remoto. Un altro vantaggio rispetto alla tecnologia a CO<sub>2</sub> risiede nella qualità del fascio stesso, i cui parametri risultano maggiormente stabili e controllabili in funzione dell'applicazione. I laser Nd-YAG hanno una potenza variabile tra i 100 e 500 W ma esistono nuove generazioni con un  $\lambda$  pari a  $1.07 \mu\text{m}$  in grado di generare una potenza di 10 kW. In particolare, il laser del sistema LPBF permette la fusione e solidificazione rapida e localizzata del letto di polvere in funzione della geometria del pezzo stesso. Un altro parametro che si può comandare per regolare la storia termica del materiale è la strategia di scansione, ossia come il laser fonde la porzione corrispondente al layer corrente [28].
- Il laser viene poi deviato grazie ad un'unità ottica comandata da un galvanometro;
- La piattaforma di stampa su cui si genera il pezzo e che, quindi, scende lungo z man mano che si formano i vari strati. Di norma si usa riscaldare la piattaforma per ridurre gli shock termici ed evitare l'insorgenza di gradienti troppo elevati. Tuttavia, non si può scaldare eccessivamente, in quanto aumentando la temperatura cala l'assorbanza del materiale alla radiazione laser;
- Il dispenser, in cui viene caricata la polvere a monte del job, da cui si rifornisce il recoater.

In particolare, la produzione effettiva del componente avviene seguendo le seguenti fasi:

1. Stesura dello strato di polvere per il layer i-esimo;
2. Fusione localizzata in base alla geometria del layer i-esimo del modello;
3. Abbassamento della piattaforma di una quota pari allo spessore di layer impostato;
4. Stesura dello strato di polvere per il layer (i+1)-esimo e ripetizione del ciclo dal punto iniziale.

Per garantire che la polvere raccolta dal recoater copra l'intera superficie ne viene, in realtà, presa una quota in eccesso, la quale viene recuperata da un contenitore di raccolta posto a valle della piattaforma [7] [26].

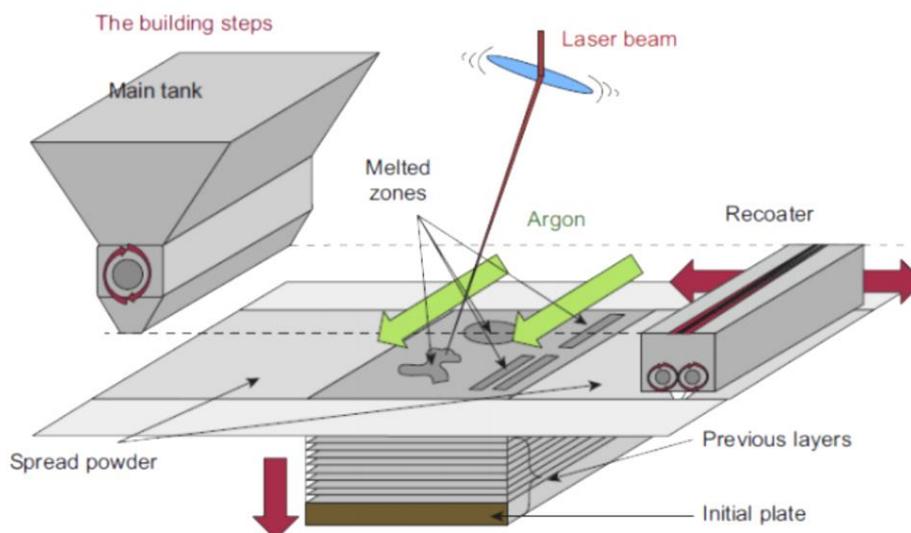


Figura 1.31-Schema di funzionamento del sistema laser powder bed fusion (LPBF) [7].

La camera di lavoro in cui si opera richiede un'atmosfera controllata per evitare il più possibile l'ossidazione; ad esempio, si immette Argon o Azoto a seconda del tipo di materiale utilizzato. Il gas che compone l'atmosfera controllata della camera viene insufflato radente al letto di polvere, in modo da portare via eventuali ceneri e non contaminare il layer successivo, senza però provocare vortici di polvere. L'atmosfera inerte gioca un ruolo fondamentale in quanto si utilizzano materiali in stato di polveri caratterizzate da ridotte granulometrie ed elevatissima area superficiale. In queste condizioni, se il tenore di  $O_2$  non venisse controllato, ci sarebbe il rischio di innescare la combustione, con seri pericoli di incendio ed esplosione.

La maggiore difficoltà di un sistema LPBF risiede nella gestione di tutti i parametri di stampa: potenza del laser e dimensione dello spot, temperatura di preriscaldamento della piattaforma, spessore dello strato e, infine, le caratteristiche di scansione: velocità, hatching distance e strategia di scansione. A questo, si vanno ad aggiungere le caratteristiche del materiale e della polvere usati. Tutti questi aspetti influenzano notevolmente il processo di stampa e, per questo motivo, necessitano un'attenta ottimizzazione, soprattutto quando si lavora con materiali sensibili alla cricatura come la CM247 LC e la Renè 80. Sbagliare i parametri di processo significa introdurre difetti non recuperabili con trattamenti successivi, ad esempio: delaminazioni, cricche o particelle di polvere non fuse.

Un modo per diminuire gli stress locali ed evitare fenomeni negativi come cricature e delaminazioni tra i layers è quello di procedere alla fusione di ogni strato con una direzione opposta o inclinata di un certo angolo rispetto al precedente. La strategia di scansione influenza numerose caratteristiche del processo tra cui: l'impatto del fascio sulla polvere, il trasferimento di calore, la temperatura raggiunta e le modalità di ritiro della parte dopo solidificazione. Per tale motivo, anche se non sembrerebbe inizialmente scontato, risulta necessaria anche un'ottimizzazione della strategia di scansione, sia internamente al layer singolo che rispetto a layer successivi.

## 1.7. GAS ATOMIZZAZIONE

Uno dei principali problemi della fabbricazione via LPBF è, come descritto nel capitolo precedente, proprio la scarsa disponibilità di materiali commerciali utilizzabili. In parte il problema deriva dal processo stesso di stampa ma, d'altro canto, anche il metodo di produzione della polvere risulta spesso complesso ed applicabile solo ad alcune tipologie di materiale.

Il metodo principale per produrre polveri è, in generale, l'atomizzazione a gas inerte (Figura 1.32). La composizione ottimale della lega viene ottenuta dalla fusione di precursori metallici massivi in un forno VIM (vacuum induction melting) per minimizzare la quantità di Ossigeno e Azoto; successivamente, si cola nelle lingottiere per poi rifondere tramite VIM, forno ad arco elettrico o plasma. A questo punto si passa nell'atomizzatore dove la lega viene colata attraverso uno stretto canale in refrattario. Lo schema in Figura 1.32 (a) mostra bene la presenza di getti di gas (Argon) all'uscita dell'ugello. L'elevata pressione del gas rompe il fluido e genera delle goccioline sferiche che solidificano ad una velocità di circa  $10^2$  K/s [2] [4].

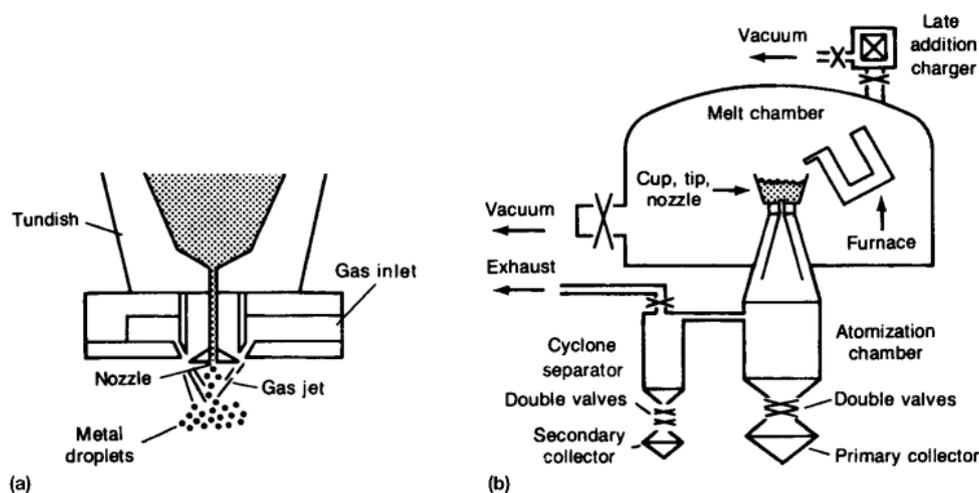


Figura 1.32-Shema di un atomizzatore a gas per la produzione di superleghe: (a) Ugello in dettaglio (b) Sistema generale [10].

La dimensione delle particelle ottenute dipende strettamente dalla tensione superficiale, dalla viscosità e dalla densità del fluido ma anche dalla velocità di flusso del gas. In ogni caso, si ottiene una distribuzione di taglia che, nei moderni atomizzatori, viene raffinata nella camera di atomizzazione stessa grazie a dei cicloni che separano la parte molto fine, depositandola in un secondo collettore [2].

In generale, più fine è la granulometria desiderata, minore è la resa e, quindi, maggiori i costi; però, bisogna ricordare che taglia e numero di inclusioni, come ossidi e ceramici, sono direttamente proporzionali alla massima taglia permessa nella distribuzione granulometrica stessa. Quindi, incrementando la taglia della polvere aumenta anche la taglia e la quantità delle inclusioni. La resa dipende molto dal tipo di lega ma normalmente è tra il 91 e il 98%, così ripartita: circa 40% tra 25-60  $\mu\text{m}$ , 15-18% sotto ai 20  $\mu\text{m}$  e di nuovo circa 40% tra i 60-125  $\mu\text{m}$  [29]. Ciò implica che a seconda dell'utilizzo si andrà a selezionare solo una parte delle polveri prodotte.

Le polveri dei materiali per LPBF devono essere sferiche per favorire la scorrevolezza e generare strati omogenei e, inoltre, devono presentare una dimensione compresa tra i 10 e 50  $\mu\text{m}$  (D50 di norma compreso tra i 20-25  $\mu\text{m}$ ).

Bisogna tenere in considerazione che gli spessori di layer tipici dei processi LPBF sono di poche decine di  $\mu\text{m}$ . Infine, si preferisce una distribuzione larga rispetto ad una molto stretta perché si incrementa la densità di impacchettamento dello strato grazie al comportamento delle particelle più piccole che tendono a riempire i vuoti tra quelle più grossolane [29].

Nonostante le polveri siano altamente sferiche, si possono osservare comunque dei difetti derivanti dal processo di gas atomizzazione, definiti come:

- Satelliti: derivano dal ricircolo delle particelle più leggere nella colonna di atomizzazione, che impattano sulle nuove particelle generate in caduta, aderendovi;
- Guscio: si creano particelle con vuoti interni che possono essere causa di porosità durante il successivo processo di LPBF, in quanto liberano gas durante la fusione che resta intrappolato nel materiale, non avendo tempo di evacuare;
- Cold Splat : velo di fluido fuso che impatta e solidifica sulla particella;
- Porosità interne: piccole quantità del gas di atomizzazione che rimangono intrappolate nelle polveri. Le porosità possono anche derivare dall'idrogeno dissolto nel fuso. Statisticamente è più probabile trovare questo tipo di difetti nelle particelle più grandi ed è per questo motivo che si tende a selezionare le particelle più fini in modo da minimizzare il problema.

Tutte le caratteristiche precedentemente illustrate devono essere caratterizzate, in modo tale da monitorare lo stato della polvere e prevenire problemi di stendimento e/o fusione durante il processo di LPBF.

## 1.8. MICROSTRUTTURA E TRATTAMENTI TERMICI POST LPBF

Nella presente trattazione, le leghe Renè 80 e CM247 LC, che tradizionalmente vengono prodotte per colata, sono state fabbricate via LPBF. Il motivo di questa scelta deriva dal fatto che, con le tecniche di additive, si possono generare pezzi dalla geometria più complessa in un solo step produttivo, superando molti dei problemi discussi precedentemente che caratterizzano il processo di investment casting. Ad esempio, le pale di turbina possono essere progettate con complicati canali di raffreddamento interni che, con le tecniche tradizionali, sarebbero eccessivamente costosi, se non impossibili da fabbricare.

Il metodo LPBF produce una struttura a grani molto più fini del casting e con una forte anisotropia tra la direzione di crescita  $z$  e il piano  $xy$ . La piattaforma di costruzione, infatti, agisce come uno scambiatore di calore che incanala il flusso termico generato dalla fusione; questo determina la formazione di grani colonnari allungati lungo l'asse di crescita  $z$ . Numerosi studi riportano la presenza di ossidi, carburi e piccoli sub-grani a decorazione del bordo dei grani colonnari principali [30] [31] [32] [33] [34] [35]. L'articolo di Philpott et al. [35] confronta i risultati ottenuti dalla lega IN939 prodotta per colata e per LPBF; l'analisi dei carburi mostra che i campioni AsCast sono caratterizzati da precipitati molto larghi (circa  $5\mu\text{m}^2$  di area) mentre i campioni LPBF presentano dei carburi finissimi (attorno a 50 nm di diametro) visibili solo ad alto ingrandimento, l'analisi EDS mostra, poi, che si tratta di carburi di tipo MC molto ricchi in Ti. Tuttavia, come si può vedere in Figura 1.33 (b), questi precipitati si trovano molto vicini tra loro ed in grande numero; in conclusione nonostante la piccola dimensione, la frazione occupata dai carburi risulta leggermente maggiore rispetto al caso (a) (colata).

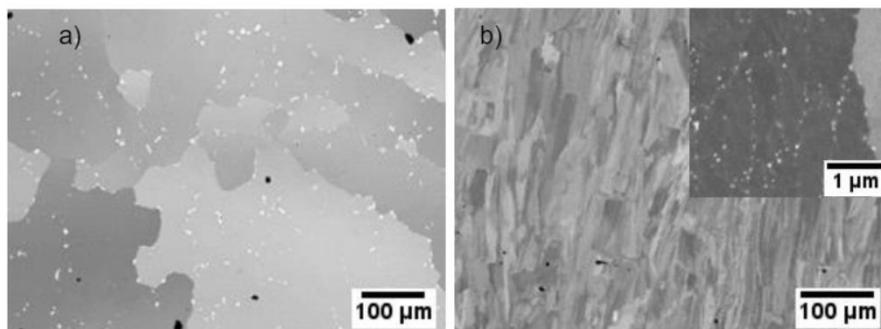


Figura 1.33-Immagine BSE dei campioni AsBuilt di IN939: (a) colata, (b) LPBF [35].

Inoltre, grazie all'analisi TEM, vengono riconosciuti alcuni piccoli carburi di tipo  $M_{23}C_6$  ricchi in Cromo ma presenti in quantità molto bassa.

Il risultato più importante di questa ricerca, però, viene ottenuto studiando l'evoluzione dei carburi durante l'applicazione di successivi trattamenti termici (HIP, solubilizzazione e aging) sia per i campioni cast che per LPBF.

Infatti, da un lato, si è ricavato che, durante gli step di aging, i campioni AsCast subiscono l'ingrossamento dei carburi, mentre, nel materiale LPBF si ha una tendenza opposta in cui i carburi continuano a precipitare fino alla fine del trattamento termico. Dall'altro lato, si è osservato che il rapido raffreddamento rende metastabili i carburi che, quindi, a seconda delle temperature dei trattamenti termici successivi, possono subire la trasformazione in  $M_{23}C_6$  o  $M_6C$  ( 1.6 ). Questo implica che il materiale prodotto per fabbricazione additiva, durante il servizio, si comporta in modo differente in quanto i carburi possono continuare a precipitare e possono modificare la loro struttura. La presenza di questi precipitati finissimi, inoltre, può aumentare la resistenza a creep ma anche infragilire se presenti in eccessiva quantità. Anche per questi motivi, quindi, è necessario impostare un trattamento termico diverso da quello progettato per il casting [35].

L'articolo di Dyvya et al. [34] riporta, invece, i risultati ottenuti proprio sulla CM247 LC prodotta via LPBF. Vengono mostrate in Figura 1.34 delle immagini EBSD caratteristiche ricavate dall'AsBuilt, non trattato termicamente, lungo la direzione xy e z. Come descritto precedentemente, si osservano i grani allungati sulla direzione di crescita, mentre, nella direzione trasversale è stata ricavata una distribuzione bimodale dei grani. In Figura 1.34 (b) e (d) si osservano bande alternate di grani allungati e cluster di piccoli grani equiassiali di circa  $5\ \mu\text{m}$  di diametro. Le bande allungate presentano uno spessore simile al diametro del fascio laser, mentre, le bande equiassiche risultano più piccole e derivano dalla sovrapposizione tra due scansioni adiacenti che porta alla rifusione parziale del materiale. Piccoli cluster di questo tipo si possono osservare anche in direzione longitudinale (Figura 1.34 (a, c)).

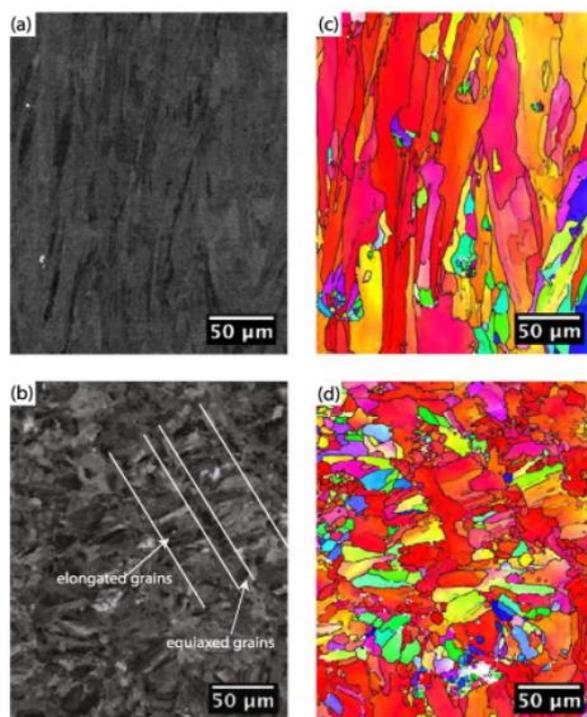


Figura 1.34-Immagini BSE e rispettive mappe EBSD dei campioni di CM247 LC: (a,c) direzione z, (b,d) direzione xy [34].

L'analisi a più alto ingrandimento ha caratterizzato la struttura cellulare fine all'interno dei grani. In Figura 1.35, acquisita in BSE (Backscattered electron), si mostra una sezione lungo xy di questa struttura, l'elevato contrasto indica un'ingente concentrazione di elementi ad alto numero atomico [34]. Sezionando lungo z, però, si riconosce una microstruttura differente, ovvero, dendritica colonnare in cui si possono distinguere i bracci primari e secondari. A supporto di questa evidenza sperimentale si riporta la Figura 1.36 (a) e (b) ottenuta dallo studio di Bassini et al. [22] sulla medesima superlega prodotta via LPBF.

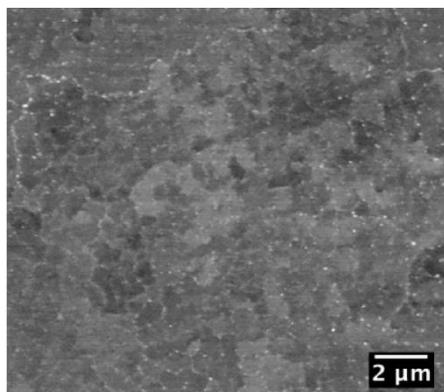


Figura 1.35-Immagine BSE di una sezione trasversale della CM247 LC che mostra la struttura cellulare [34].

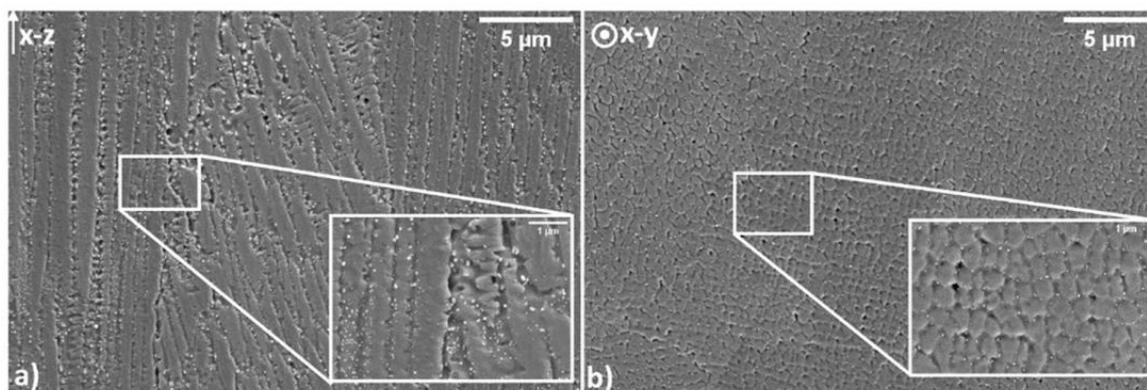


Figura 1.36-Microstruttura della CM247 LC prodotta via LPBF: (a) direzione z, (b) direzione xy [22].

In generale, la struttura da solidificazione nei pezzi fabbricati via LPBF viene definita sia dal gradiente termico  $G$  (che può raggiungere i  $10^8\text{C/s}$ ), sia dalla velocità del fronte di solidificazione (growth rate)  $R$  [7] [36]. Il rapporto  $G/R$  ( 1.7 ) viene quindi usato per definire la stabilità del fronte di solidificazione e per predire il tipo di microstruttura finale; al diminuire di  $G/R$  la microstruttura passa da planare a cellulare, dendritica colonnare, dendritica equiassiale.

$$\frac{G}{R} \geq \frac{\Delta T}{D_L} \quad (1.7)$$

$\Delta T = T_L - T_S$  intervallo di congelamento all'equilibrio;

$D_L$  = coefficiente di diffusione del liquido;

L'equazione ( 1.7 ) definisce il criterio per ottenere una crescita planare; infatti, per una lega, questa modalità di solidificazione è ottenibile solamente se  $G/R$  non supera il valore  $\Delta T/D_L$ . Questa relazione indica che maggiore è il gradiente di temperatura  $G$  e minore la velocità di crescita  $R$  più facilmente il fronte tra solido e liquido sarà stabile. D'altro canto, aumentando  $\Delta T$  e abbassando il coefficiente di diffusione  $D_L$  più difficile sarà stabilizzare l'interfaccia tra solido e liquido [36].

Nell'LPBF sia G che R risultano molto elevati, per questo motivo il limite per la propagazione di un fronte planare non viene rispettato e, quindi, il risultato è la formazione di grani colonnari con una struttura dendritica altrettanto colonnare e allungata sulla direzione di crescita z [22] [36].

Di seguito viene mostrato il grafico in Figura 1.37 che descrive le zone di crescita cellulare e dendritica in funzione di R e della temperatura.

In arancione viene sottolineato il limite tra solidificazione con fronte planare per cui:  $\frac{G}{R} = \frac{\Delta T}{D_L}$ ; tra le linee in azzurro viene, invece, evidenziata la regione in cui si posiziona il valore di G/R relativo alla tecnologia LPBF. Viene poi riportata un'immagine dove chiaramente si distinguono le varie tipologie di struttura ottenibile (Figura 1.38).

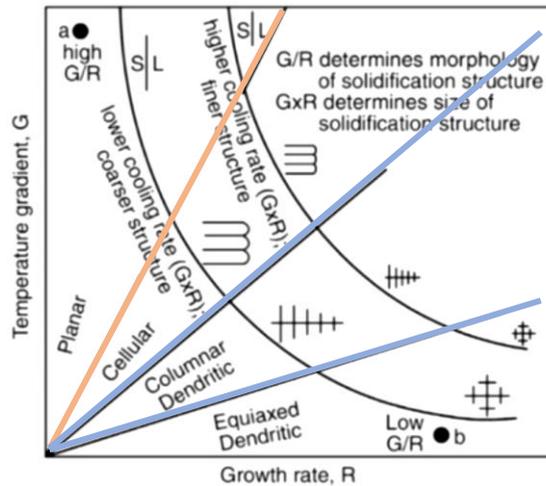


Figura 1.37-Grafico Temperatura-Growth Rate [22] [36].

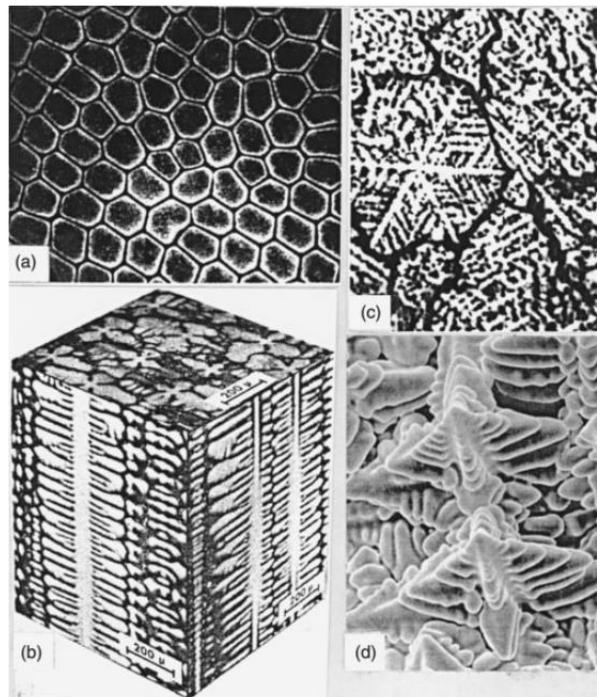


Figura 1.38-Esempi di solidificazione non planare: (a) Struttura cellulare di una lega Pb-Sn, (b) Dendriti colonnari di una lega di Ni, (c) Dendriti equiaxiali di una lega Mg-Zn, (d) Vista tridimensionale sulle dendriti di una superlega di Ni [36].

Un ulteriore effetto della velocità di raffreddamento elevata è l'assenza di  $\gamma'$  o la presenza di tale precipitato in frazioni e dimensioni così ridotte da non essere praticamente risolvibile [22] [34].

Le superleghe di Ni prodotte tramite LPBF, si può, quindi, dire siano caratterizzate da una matrice sovra-satura in condizione AsBuilt. Questo fatto, unito alla necessità di ricristallizzare la struttura generata da LPBF in favore di grani equiassiali con dimensioni maggiori implica nuovamente l'utilizzo dei trattamenti termici descritti nella sezione 1.2, al fine di ottenere la microstruttura e le proprietà desiderate. Tuttavia, è strettamente necessaria l'ottimizzazione specifica per la struttura da LPBF; applicare i trattamenti tradizionali su questo tipo di microstruttura, infatti, non avrebbe senso perché a causa dei grani estremamente fini il  $\gamma'$  solvus viene spinto molto più in alto e, di conseguenza, si rischia di non arrivare a completa solubilizzazione.

A monte di questi trattamenti termici, però, è indispensabile lo stress relief (Sezione 1.2) perché il processo stesso LPBF causa elevatissimi gradienti termici che si riflettono all'interno della lega con altrettanto alte tensioni interne. La natura degli stress residui dipende strettamente sia dai parametri di stampa sia dalle proprietà del materiale, sia dalla geometria del pezzo. Ottenere forti campi di tensione anisotropi all'interno del componente può portare a distorsioni, delaminazioni e cricche. Quindi, inizialmente bisogna ottimizzare il processo di produzione e, in seguito, è necessario rilassare gli stress interni in modo da prevenire l'apertura di cricche termiche e distorsioni durante i successivi trattamenti. Le temperature e i tempi di stress relief devono essere attentamente calibrati in modo da non rimanere a lungo in condizioni che favoriscono la formazione di fasi di Laves infragilenti.

I successivi trattamenti normalmente applicati sono la solubilizzazione e uno o più fasi di aging; tali trattamenti però hanno effetti diversi a seconda del metodo di produzione. Gli studi, precedentemente citati, di Philpott et al. [35] riportano anche la descrizione dell'evoluzione di  $\gamma'$  in funzione del tipo di trattamento termico e del metodo di fabbricazione. Come già descritto precedentemente nella forma AsBuilt LPBF la fase  $\gamma'$  è presente in quantità e dimensioni trascurabili; tuttavia, ciò che si osserva è che già solamente con il primo step di solubilizzazione si ottiene una distribuzione e una morfologia della fase rinforzante molto simile a quella ottenuta nei campioni AsCast sottoposti allo stesso trattamento. Infatti, i precipitati si presentano leggermente più grandi in quest'ultimo caso ma, applicando anche il successivo stadio di aging, si osserva una dimensione del tutto comparabile. Dopo l'aging, i campioni prodotti via LPBF presentano una morfologia di  $\gamma'$  complessa, in cui i cuboidi si dividono parzialmente in precipitati più piccoli; questa proprietà è dovuta al metodo di fabbricazione stesso che genera una matrice supersatura la cui microstruttura è caratterizzata da un'elevata quantità di energia immagazzinata. Rispetto ai campioni AsCast, quindi, si ha una maggiore forza trainante che permette la formazione e l'evoluzione dei precipitati. Questo si rispecchia nel fatto che, nonostante la dimensione inferiore di  $\gamma'$ , la frazione volumica risulta complessivamente maggiore [35]. L'articolo di Dyvya et al. [34] conferma questo andamento anche sulla CM247 LC e, in particolare, dopo la fase di solubilizzazione a 1230°C, individua tre classi di  $\gamma'$ :

- Irregolare di 1-2  $\mu\text{m}$ , localizzato al bordo dei grani ricristallizzati. La presenza di precipitati  $\gamma'$  irregolari al bordo di grano è giustificata dalla maggiore diffusività del soluto in queste zone dove, nella forma AsBuilt dopo LPBF, si riscontra un'elevatissima densità di dislocazioni;
- Piccoli cuboidi di 200-500 nm, distribuiti uniformemente all'interno dei grani ricristallizzati che mostrano caratteristiche del tutto simili a quelle ricavate dalla medesima lega prodotta per colata. Inoltre, si osserva del  $\gamma'$  terziario di circa 50 nm maggiormente sferico;
- Precipitati della stessa taglia ma di forma più irregolare, distribuiti uniformemente all'interno dei grani non ricristallizzati.

Si osserva, quindi, che la solubilizzazione ha effettivamente prodotto un'estesa ricristallizzazione della struttura colonnare derivata dall'LPBF e tale processo è riconoscibile non solo dalla presenza di grani ad aspect ratio minore ma anche dalla sostanziale differenza delle caratteristiche di  $\gamma'$  tra le regioni ricristallizzate e non ricristallizzate.

In conclusione, la necessità di ottimizzare gli step di solubilizzazione e aging nasce dall'evidenza sperimentale che ha mostrato come i precipitati  $\gamma'$  nei campioni LPBF siano in grado di evolvere molto più velocemente a seconda del trattamento termico. Questo implica che applicare il classico trattamento termico può generare, in un primo momento, una struttura ottimale che, però, poi non rimane stabile nel tempo.

Una delle più comuni operazioni applicate alle superleghe prodotte con tecnologia additiva è l'Hot Isostatic Pressing (HIP), mediante il quale si applica pressione alla superficie di un oggetto, isostaticamente, grazie all'utilizzo di un gas inerte (Figura 1.39). Le alte temperature e pressioni coinvolte nel processo permettono di chiudere le porosità interne grazie alla combinazione di flusso plastico e diffusione di atomi e vacanze. Tuttavia, difetti e cricche superficiali o affioranti non vengono chiusi.

Quindi, per incrementare la vita a fatica e la resistenza al creep è necessario pensare a priori a step successivi di tornitura e finitura superficiale in modo da asportare eventuali zone difettate.

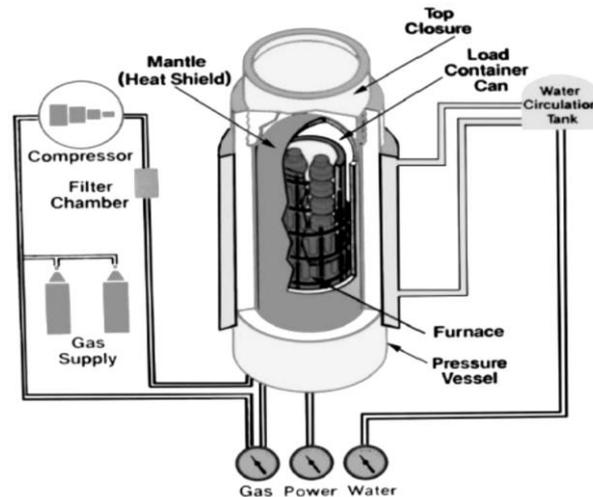


Figura 1.39-Schema di funzionamento dell'HIP [37].

Normalmente, per le leghe da colata questo trattamento viene eseguito in atmosfera inerte, nell'intervallo di temperatura tra 1100-1200°C, con una pressione pari o anche superiore a 100MPa e per una durata fino a 4 ore [2]. Infatti, inizialmente l'HIP è stato applicato ad oggetti prodotti per investment casting ma risulta ancora più determinante se correlato alla fabbricazione additiva, per via della maggiore difettosità risultante. Come per i trattamenti termici classici, però, anche l'HIP necessita di un'ottimizzazione specifica a causa della microstruttura particolare che si ottiene dopo LPBF.

In studi precedenti sulla CM247 LC fabbricata via LPBF [22] si mostra come l'applicazione dell'HIP sia fondamentale per promuovere la chiusura di porosità e micro-cricche e, quindi, sicuramente, avere effetti benefici sulla duttilità e sulla tenacità (Figura 1.40 (a, b)).

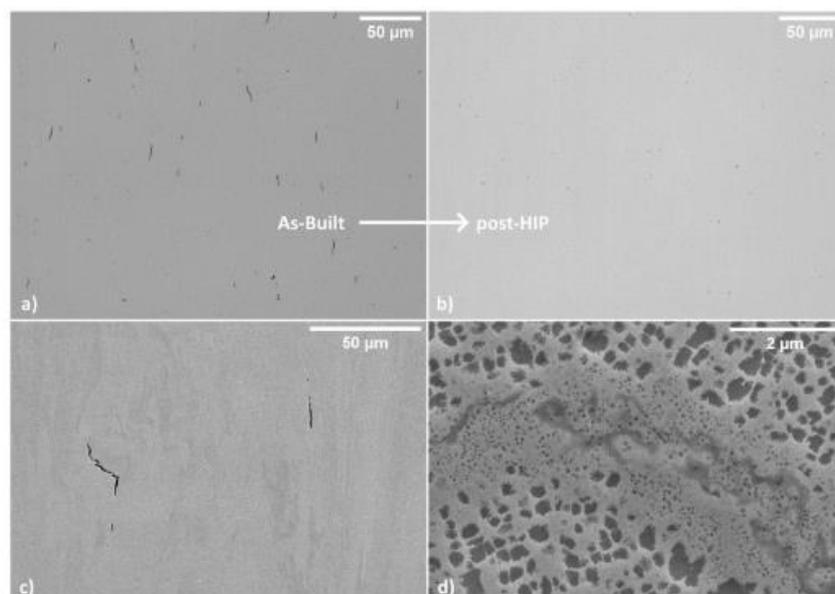


Figura 1.40-(a) e (b) immagini al microscopio ottico che mostrano la chiusura della maggior parte dei difetti dopo HIP, (c) mostra una cricca iniziale e (d) mostra al SEM come appare una cricca dopo la sua chiusura grazie all'applicazione dell'HIP [22].

Nonostante ciò, la letteratura riporta parecchi casi in cui l'applicazione dell'HIP risulta inefficace nel chiudere i difetti superficiali e si osserva che eccessive tensioni interne derivate dalle fasi produttive precedenti portano, durante il processo stesso, a micro-criccature interne [30] [38]. In alcune ricerche è stato anche osservato che il trattamento di HIP può far precipitare fasi TCP che infragiliscono la lega [39]. Tuttavia, l'ottimizzazione del trattamento di stress relief e di HIP stesso porta ad un complessivo effetto benefico sulle proprietà della lega.

Alcune tipologie di forni per HIP, possono eseguire, in seguito al trattamento termico, anche la fase di quench per mantenere la microstruttura a bassa temperatura. La diretta conseguenza non è solamente la modifica delle proprietà microstrutturali ma anche il risparmio di tempo. Tale risparmio è ottenuto in quanto si ha la possibilità di eseguire il trattamento di HIP in condizioni supersolvus; in tal modo, si chiudono le difettosità interne e contemporaneamente si esegue la fase di solubilizzazione, alla cui conclusione si necessita la tempra [1]. Per questo, nel presente lavoro di tesi è stata studiata anche l'applicabilità dell'HIP-quench, in quanto rappresenta un grosso vantaggio economico rispetto al procedimento tradizionale. I sistemi avanzati di HIP che permettono la compressione isostatica unitamente al trattamento termico sono stati inventati dall'azienda ABB alla fine del 1980 [40]. L'azienda introdusse questo metodo poiché, in primo luogo, è in grado di ridurre i costi del 50% grazie all'elevata produttività e, inoltre, i trattamenti termici possono essere eseguiti senza spese aggiuntive e si riduce ulteriormente il problema di distorsioni e cricatura.

I successivi miglioramenti nel design dei forni portarono allo sviluppo dell'URC, ovvero, "Uniform Rapid Cooling System" che combina HIP e quenching con velocità superiori a 500°C/min. Il grafico in Figura 1.41 mostra un tipico esempio di ciclo termico dell'HIP e mette a confronto il raffreddamento rapido con quello lento operato in modo naturale dal gas.

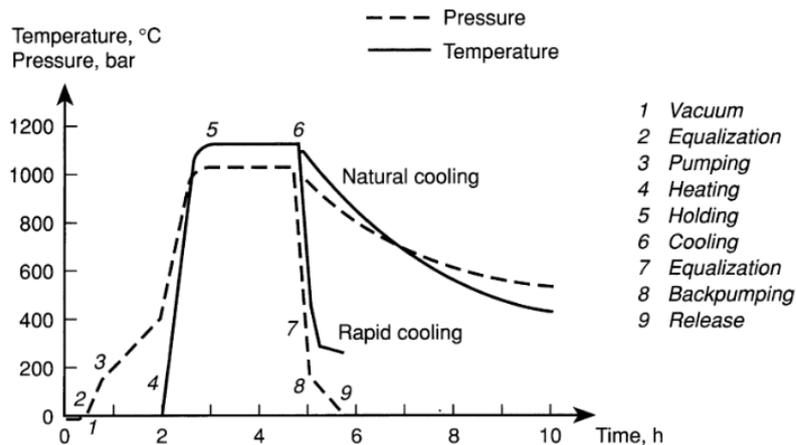


Figura 1.41-Esempio di un ciclo HIP con confronto tra raffreddamento rapido e naturale. Da notare la notevole riduzione del tempo ciclo [40].

In generale, il gas ad alta pressione è un ottimo mezzo per il trasferimento di calore e per garantire un raffreddamento uniforme anche in presenza di sezioni a diverso spessore. In ogni caso è necessario controllare attentamente il cooling rate del gas; l'articolo di Bergam e Skogum [40] riporta, infatti, un esperimento in cui sono state comparate le distorsioni ottenute da un lato con l'HIP-quench e dall'altro con un forno a vuoto combinato con due diversi metodi di raffreddamento rapido: Sali fusi e letto fluido. L'oggetto scelto per lo studio è stato una sorta di pala di turbina in acciaio AISI A2 con una geometria semplificata in modo da simulare un'effettiva applicazione dell'HIP-quench in ambito industriale. Nonostante le tre lame prodotte abbiano subito il medesimo trattamento termico sia in riscaldamento che in raffreddamento è stato osservato che la distorsione risultante sul filo della lama, dopo tempra dalla temperatura di 955°C, per l'HIP-quench era solamente il 30% della deformazione misurata sui campioni trattati in forno a vuoto.

Il passo successivo è stato misurare il coefficiente di scambio termico ( $h$ ) per i vari metodi di quenching; a tal proposito si sono utilizzati dei campioni cilindrici in Inconel 600 scaldati a 1000°C. Di seguito vengono riportate le caratteristiche dei mezzi tempranti (Tabella 1.8) e il grafico che mostra  $h$  (Figura 1.42) al variare della temperatura.

Tabella 1.8-Caratteristiche dei differenti metodi di tempra [40].

Metodo di quenching	Temperatura del mezzo temprante (°C)	Gas	Pressione (MPa)
Vuoto	60	Azoto	0.4
Bagno di sali	230	-	-
Fluidised bed	20	Azoto	0.1
HIP-quencher	Decrescente da 1000°C	Argon	80-180

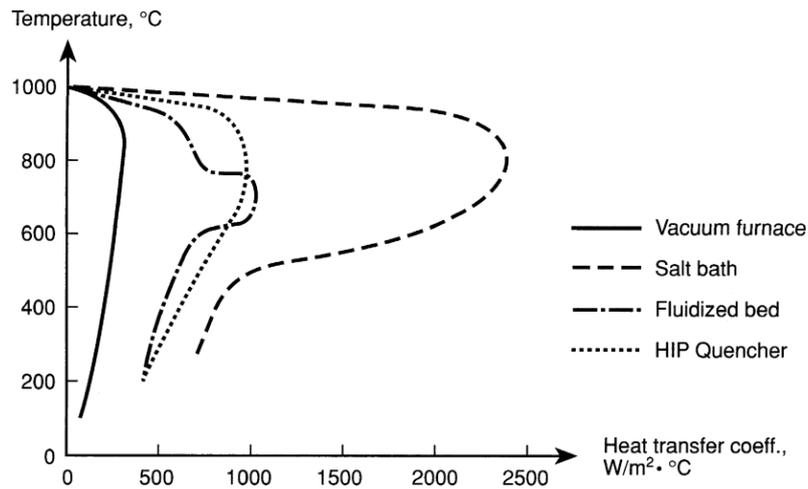


Figura 1.42-Coefficiente di scambio termico  $h$  per diversi metodi di raffreddamento [40].

Si osserva che il coefficiente  $h$  per l'HIP-quencher, con la temperatura dell'Argon che decresce da  $1000^{\circ}\text{C}$ , è dello stesso ordine di grandezza del Fluidised Bed e circa tre volte maggiore rispetto al forno in vuoto. I test seguenti mostrano che, impostando la temperatura del gas dell'HIP-quencher a  $200^{\circ}\text{C}$ , si ottiene una curva di raffreddamento dell'HIP confrontabile con quella dei bagni di sale e più veloce rispetto al letto fluido. Questo avviene perché l'alta pressione mantiene vicini gli atomi di gas e migliora la rimozione del calore alla superficie metallica e, in sostanza, permette di mantenere bassa la differenza di temperatura tra gas e componente, diminuendo le distorsioni grazie all'uniformità del raffreddamento. In Figura 1.43 sono riportate le curve di raffreddamento per diversi metodi di tempra applicati a delle barre di acciaio rapido.

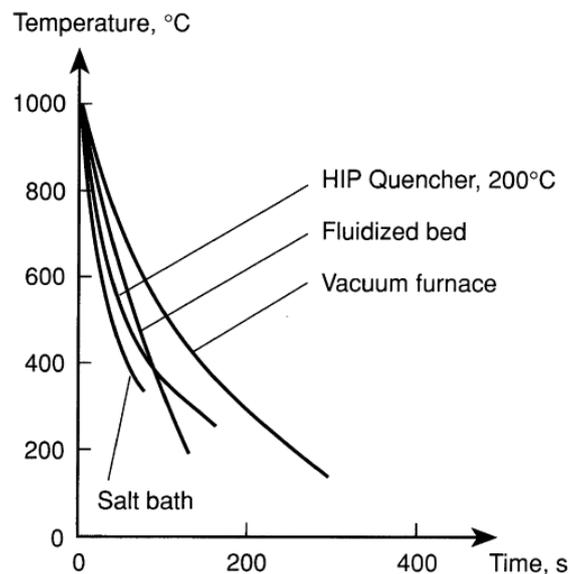


Figura 1.43-Curve di raffreddamento con differenti metodi di tempra per delle barre di acciaio [40].

Questo significa che la tempra a gas in forno HIP riesce ad essere efficace tanto quanto la tecnica a bagno di Sali, e quindi garantisce un'elevatissima velocità di raffreddamento. In conclusione, si è ricavato che non solo si chiudono le difettosità interne ma che l'HIP è un processo in grado di limitare le distorsioni del pezzo, garantendo, quindi, una migliore precisione e qualità di produzione.

A questo punto è quindi importante capire come i parametri di temperatura, pressione e velocità di raffreddamento influiscono sulla microstruttura finale; l'articolo di Mujica Roncery et al. [1] torna utile in quanto confronta i risultati ottenuti da numerosi test effettuati modificando i parametri del trattamento termico. Come già detto, applicare un'elevata velocità di raffreddamento è necessario in quanto è questo parametro che definisce la forma di  $\gamma'$ . La solubilizzazione può essere sia supersolvus che subsolvus ma se si raffredda lentamente la geometria della fase rinforzante sarà comunque irregolare. L'articolo, poi, sottolinea il forte impatto della temperatura; il trattamento supersolvus, infatti, permette di chiudere le porosità quasi al 100% e ottenere una frazione elevata di  $\gamma'$ . Questo avviene grazie ad un ottimale processo di dissoluzione delle seconde fasi presenti nella lega e ad una maggiore diffusività degli elementi ad alta temperatura.

Inoltre, si riporta in Figura 1.44 che in un processo di HIP eseguito al di sotto del  $\gamma'$  solvus, la pressione stessa promuove l'aumento delle tensioni nell'intorno delle porosità e, quindi, si provoca il *rafting* di  $\gamma'$ . Con questo termine si indica il processo di degenerazione della fase rinforzante che prevede la perdita della geometria cubica in favore di una più allungata nella direzione dello sforzo applicato. Può generarsi sia a causa di un errato trattamento termico sia in effettivo servizio [4].

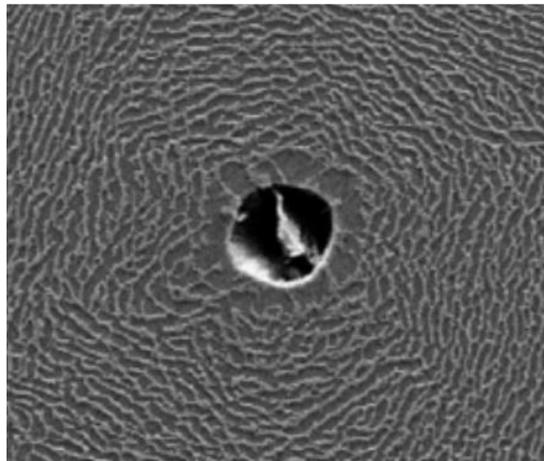


Figura 1.44-ERBO/1, a causa del trattamento di HIP subsolvus si osserva il fenomeno di rafting attorno ad una porosità [1].

Esiste un valore limite di pressione al di sotto del quale queste porosità non sono chiuse; questo accade quando la concentrazione degli sforzi nell'intorno del difetto è così bassa da causare una velocità di ritiro altrettanto modesta che nel tempo di trattamento non è in grado di portare all'eliminazione del difetto stesso.

Il medesimo documento [1] afferma che tenendo costante la temperatura (trattamento supersolvus a 1300°C), il tempo (3h) e la velocità di raffreddamento (45-20 K/s), l'effetto della variazione della pressione, sulle caratteristiche microstrutturali è trascurabile. Bisogna però sottolineare che negli esperimenti svolti da Mujica Roncery et al. i campioni trattati in forno HIP avevano già subito un pretrattamento di solubilizzazione in forno a bassa pressione a 1300°C per 6h. Questo implica che nel momento in cui vengono inseriti nel forno isostatico, i campioni possiedono già una struttura a grani grossi e con  $\gamma'$  cuboidale omogeneo.

Risulta quindi interessante studiare se la pressione abbia qualche effetto sulla microstruttura di campioni prodotti tramite LPBF che, quindi, in partenza sono ben lontani dall'idealità: grani fini e  $\gamma'$  talmente piccolo e in scarsa quantità da non essere risolvibile con il SEM.

## 2. Materiali e Metodi

In questo capitolo viene descritta la procedura sperimentale seguita per lo studio delle superleghe di Ni in oggetto (Renè 80 e CM247 LC) e riguarda la caratterizzazione delle polveri, la preparazione dei campioni, i trattamenti post-building applicati e le tecniche di analisi impiegate.

### 2.1. PRODUZIONE DEI CAMPIONI

Sono stati prodotti 12 campioni per ogni lega utilizzando il sistema LPBF Printsharp 250 (Figura 2.1), della casa produttrice Prima Additive (Prima Industrie), che presenta le seguenti caratteristiche:

- Volume di lavoro: 258·258·330 mm
- Velocità di costruzione: 12-30 cm<sup>3</sup>/h (in funzione del materiale e della geometria)
- Spessore del layer: 0.02-0.1 mm
- Larghezza dello spot del laser: 0.1 mm (larghezza della singola traccia)
- Potenza del laser: 500W (single mode IR fiber laser).



Figura 2.1-PrintSharp 250 (Adattata da: [41]).

In Tabella 2.1 sono riportati i range all'interno dei quali si trovano i valori dei parametri principali di stampa effettivamente utilizzati per i campioni sia di Renè 80 che di CM247 LC.

Tabella 2.1-Parametri di stampa.

<b>Parametro</b>	
Potenza del laser	170-195 [W]
Velocità di scansione	1000-1900 [mm/s]
Distanza di Hatching	0.03-0.08 [mm]
Stipes-Head Overlapping	0.1-0.2
Atmosfera	Argon puro

In particolare, la strategia di scansione prevede di dividere il layer depositato in sottosezioni di forma quadrata; per ognuna di esse il laser procede con una scansione zig-zag e, quindi, si definisce, da un lato, la distanza di Hatching come lo spazio che intercorre tra il centro di due scansioni del laser successive e dall'altro lo stipes-head overlapping come il grado di sovrapposizione tra due aree quadrate consecutive.

Inoltre, la strategia di scansione prevede una rotazione di  $67^\circ$  nella direzione di scansione tra un layer e quello successivo, il che, mitigando gli stress termici, permette di limitare il fenomeno di delaminazione e garantisce maggiore isotropia delle proprietà sul piano xy (considerando z come la direzione di crescita).

Si utilizza questo tipo di scansione perché risulta comunque semplice dal punto di vista computazionale ma permette di minimizzare le tensioni generate sia all'interno dello strato stesso che tra gli strati sovrapposti.

Nella Figura 2.2 è mostrata la disposizione dei campioni sulla piattaforma di costruzione, la direzione con cui il recoater deposita la polvere metallica e la direzione del gas di protezione (Ar). La disposizione dei vari campioni sulla piattaforma non è casuale ma è stata studiata per minimizzare la sovrapposizione dei pezzi sia nella direzione di avanzamento del recoater che nella direzione del flusso di gas.

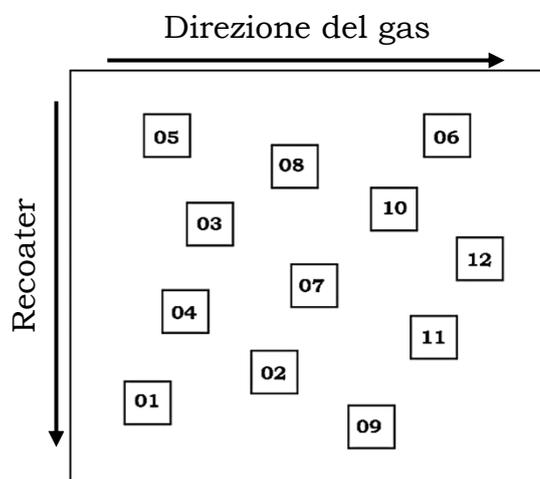


Figura 2.2-Disposizione dei campioni sulla piattaforma valido sia per il Job R-28 che per CM-27.

Il Job relativo alla Renè 80 verrà nominato in seguito come R-28 mentre quello relativo alla CM247 LC sarà CM-27. Questa denominazione deriva dallo storico dei job prodotti con la PrintSharp 250 per queste due leghe. Si specifica che la definizione di Job indica l'insieme dei componenti generati da una singola sessione di produzione, partendo quindi dalla stessa piattaforma.

Per quanto riguarda la geometria dei campioni, essi sono cubi a base quadrata di lato 20 mm stampati su una piastra in acciaio basso legato, tranne lo 09 che presenta sempre una base quadrata (20·20 mm) ma con un'altezza di 30 mm. Dopo aver rimosso i campioni dalla base mediante taglio ad elettro-erosione a filo (W-EDM), lo 09 viene ulteriormente sezionato in modo da rimuovere 10mm dal fondo; questa operazione è stata eseguita per rendere disponibile il campione ai successivi trattamenti termici ma avere comunque a disposizione del materiale AsBuilt su cui effettuare le analisi microstrutturali. Si noti che in entrambi i job il campione 04 è stato eliminato; nel caso della Renè 80 perché si è osservata delaminazione tra i layers già dai primi stadi di produzione, mentre per la CM247 LC questo campione mostrava problemi nell'assegnazione delle coordinate durante l'utilizzo del software dedicato per il posizionamento del modello.

## 2.2. POLVERE RENE' 80

La polvere utilizzata (Figura 2.4 (a)) è stata prodotta dall'azienda Praxair tramite gas atomizzazione impiegando come gas vettore Argon ed è caratterizzata dalla seguente composizione nominale, secondo datasheet d'azienda, riportata in Tabella 2.2:

Tabella 2.2-Composizione da datasheet Praxair della polvere Renè 80 (\*riportato per confrontare la composizione della Renè 80 con la CM247 LC).

	<b>Ni</b>	<b>Cr</b>	<b>Co</b>	<b>Mo</b>	<b>Al</b>	<b>Ta</b>	<b>Ti</b>	<b>W</b>	<b>Hf</b>
<b>Renè 80</b>	bal	14	9	4	3	*	4.7	4	0.8

Rispetto alla composizione tipica da casting si nota una piccola percentuale di Hf e l'assenza di Zr e B. Il datasheet indica, inoltre, una dimensione delle particelle che varia dai 16 a 45  $\mu\text{m}$ ; questi dati vengono confermati dai numerosi test effettuati con il granulometro laser Mastersizer 3000 (Malvern Panalytical) per ricavare le curve di particle size distribution (PSD) (Figura 2.3). I dati ottenuti da ogni campione prelevato risultano altamente ripetibili e mostrano una distribuzione monomodale non troppo stretta proprio come si addice alla produzione per LPBF, mentre la curva cumulativa è caratterizzata da un D10 di 17,9  $\mu\text{m}$ , un D50 di 28,9  $\mu\text{m}$  e D90 di 43,7  $\mu\text{m}$ .

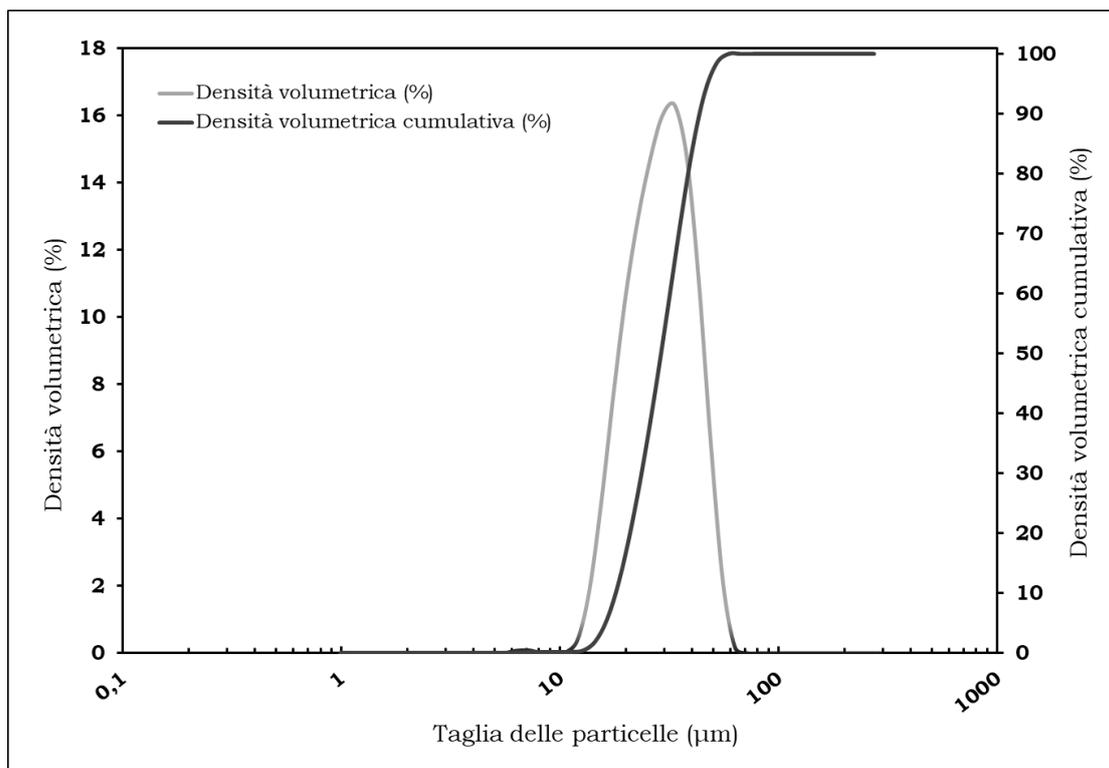


Figura 2.3-Distribuzione granulometrica Renè 80.

La diffrazione laser [42], ovvero il metodo utilizzato per ricavare queste curve, è una tecnica di misura della granulometria in un campo che va da centinaia di nanometri a diversi millimetri. La tecnica si basa sul principio che le particelle illuminate da un fascio laser diffondono la luce ad un angolo correlato alla loro dimensione. Al diminuire della dimensione delle particelle, l'angolo osservato di scattering aumenta in maniera logaritmica. L'intensità di scattering dipende anch'essa dalle dimensioni delle particelle e diminuisce, con una buona approssimazione, in relazione alla superficie della sezione trasversale della particella. Semplificando, particelle grandi diffondono la luce con angoli stretti ed alta intensità, mentre particelle piccole con angoli più ampi e bassa intensità. La granulometria della particella viene riportata come diametro della sfera di volume equivalente.

Un tipico sistema è costituito da:

- Un laser per fornire una fonte di luce con lunghezza d'onda fissa coerente ed intensa.
- Una struttura di presentazione del campione per garantire che il materiale in prova passi attraverso il raggio laser come un flusso omogeneo di particelle in uno stato di dispersione noto e riproducibile.
- Una serie di rilevatori che analizzano la diffusione della luce ottenuta in una vasta gamma di angoli.

In Figura 2.4 (b) è possibile osservare che le particelle possiedono una struttura dendritica; questa conformazione si genera proprio a causa dell'elevata velocità di raffreddamento tipica del processo di atomizzazione ( $10^5$ - $10^6$ °C/s). Infatti, la composizione della lega appena solidificata risulta meno ricca di elementi leganti che quindi vanno ad arricchire il metallo ancora fuso e ne abbassano ulteriormente il punto di solidificazione. La struttura ramificata si genera in quanto le zone sporgenti sono quelle dove si ha un migliore smaltimento del calore. In realtà Ti, Mo e Cr segregano maggiormente nella zona interdendritica e allo stesso tempo Al, W e Co si comportano al contrario con valori maggiori nel core dendritico. Infine, sono visibili i tipici difetti descritti nella sezione 1.7, ovvero, cold splats e satelliti (Figura 2.4 (b)). Tuttavia, la presenza di tali difettosità è molto limitata e non tale da impattare sui processi di spandimento della polvere.

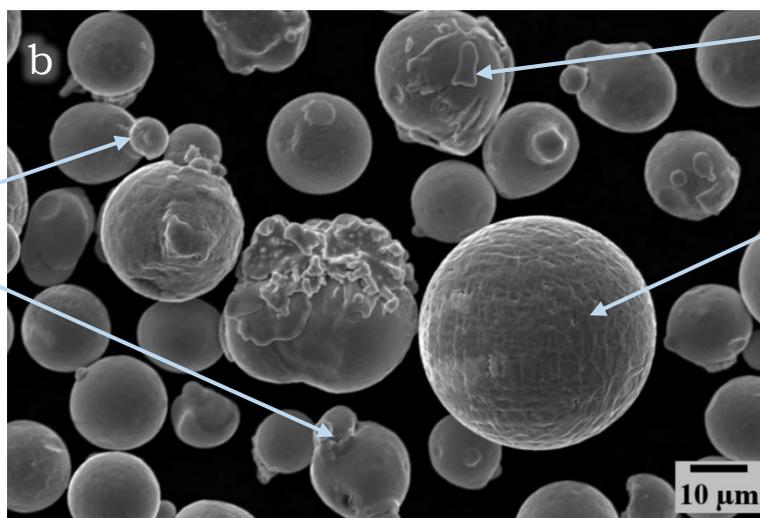
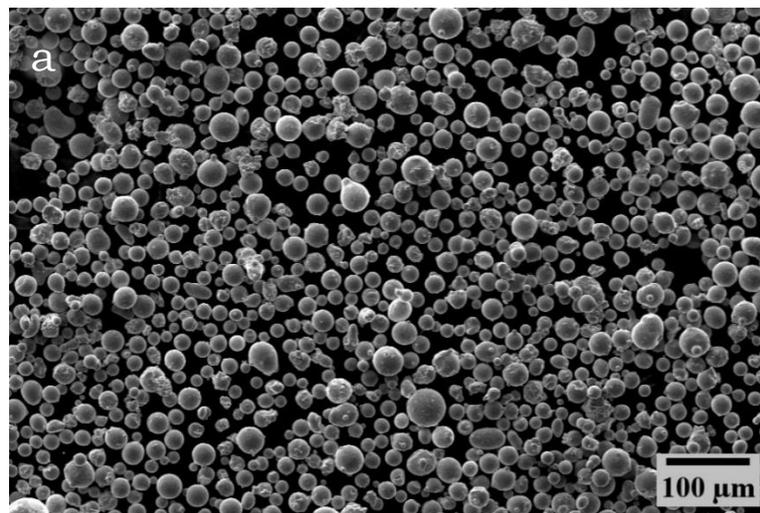


Figura 2.4-Caratterizzazione della polvere al SEM:(a) 300X (b) 2000X.

L'analisi EDS (Figura 2.5) effettuata su una particella conferma la composizione chimica nominale ma non risulta sufficientemente sensibile a dimostrare la presenza di segregazione; inoltre, si rileva la presenza del carbonio che sarà poi l'origine dei carburi durante i trattamenti successivi.

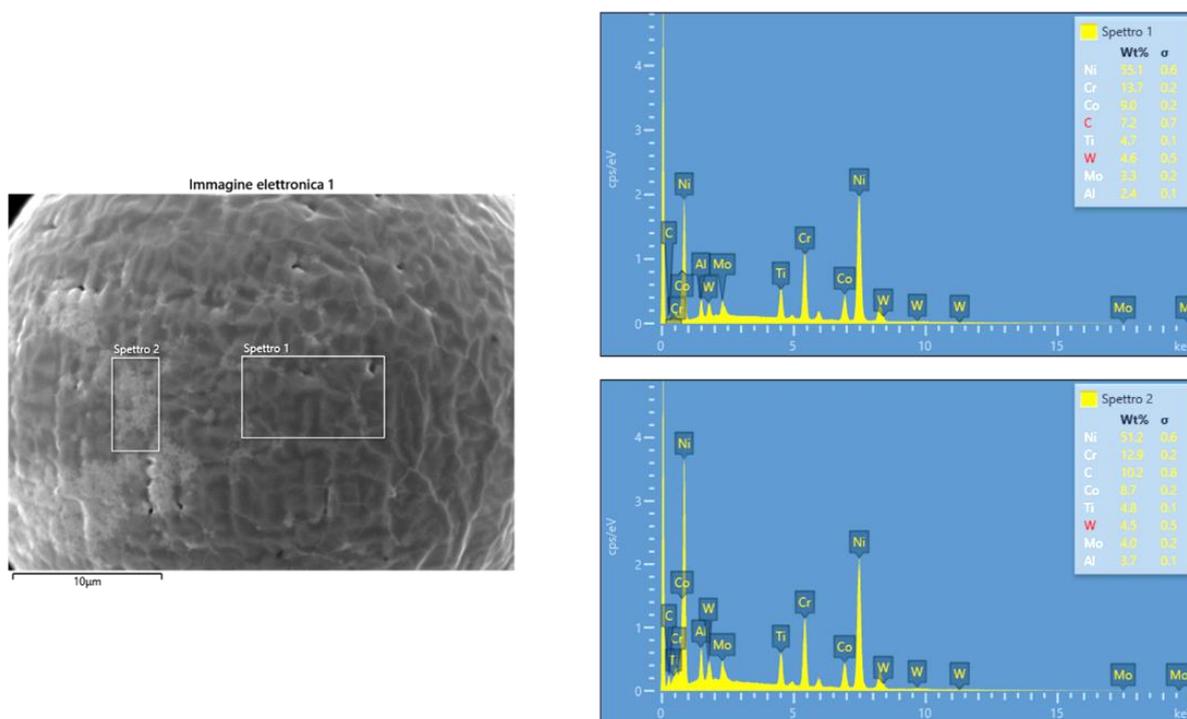


Figura 2.5-Spettri EDS su una particella di Renè 80: Immagine elettronica 1(Spettro 1 e Spettro 2).

### 2.3. POLVERE CM247 LC

Anche queste polveri sono prodotte per gas atomizzazione ad Argon dall'azienda Praxair. La composizione chimica nominale secondo datasheet d'azienda è riportata in Tabella 2.3:

Tabella 2.3-Composizione da datasheet Praxair della polvere CM247 LC.

	<b>Ni</b>	<b>Cr</b>	<b>Co</b>	<b>Mo</b>	<b>Al</b>	<b>Ta</b>	<b>Ti</b>	<b>W</b>	<b>Hf</b>
<b>CM247 LC</b>	bal	8	9.3	0.5	5.2	3.6	0.8	9.7	1.7

Rispetto alla lega per casting la composizione chimica, in questo caso, rimane molto simile con solo piccole variazioni di qualche decimo. Tuttavia, qui, il livello di carbonio è ancora più basso, non oltre i 300 ppm. Dai test con il granulometro laser Mastersizer 3000 (Malvern Panalytical) si ricava un D10 di 23  $\mu\text{m}$ , un D50 di 34  $\mu\text{m}$  e un D90 di 50  $\mu\text{m}$ ; in generale le particelle sono comprese in un range tra 18 e 76  $\mu\text{m}$  (Figura 2.6). Si tratta di una distribuzione simile a quella descritta dal datasheet del produttore (16-45  $\mu\text{m}$ ) che risulta leggermente più larga rispetto alla Renè 80.

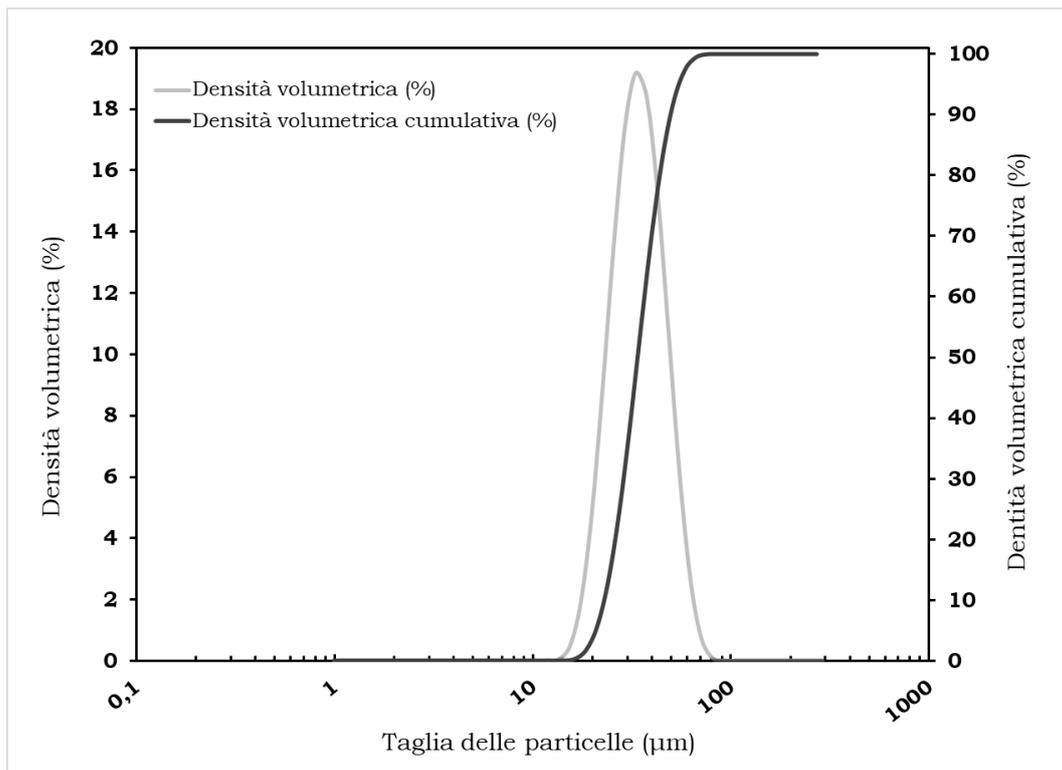


Figura 2.6-Distribuzione granulometrica CM247 LC.

Come per le polveri di Renè 80 si nota anche qui la struttura dendritica derivata dall'elevata velocità di raffreddamento e dall'alta quantità di elementi leganti (Figura 2.7 (b, c, d)). Inoltre, si possono osservare in Figura 2.7 (a) i classici difetti da gas atomizzazione, satelliti, gusci e cold splat che, comunque, sono estremamente contenuti e non impattano sulle proprietà reologiche della polvere.

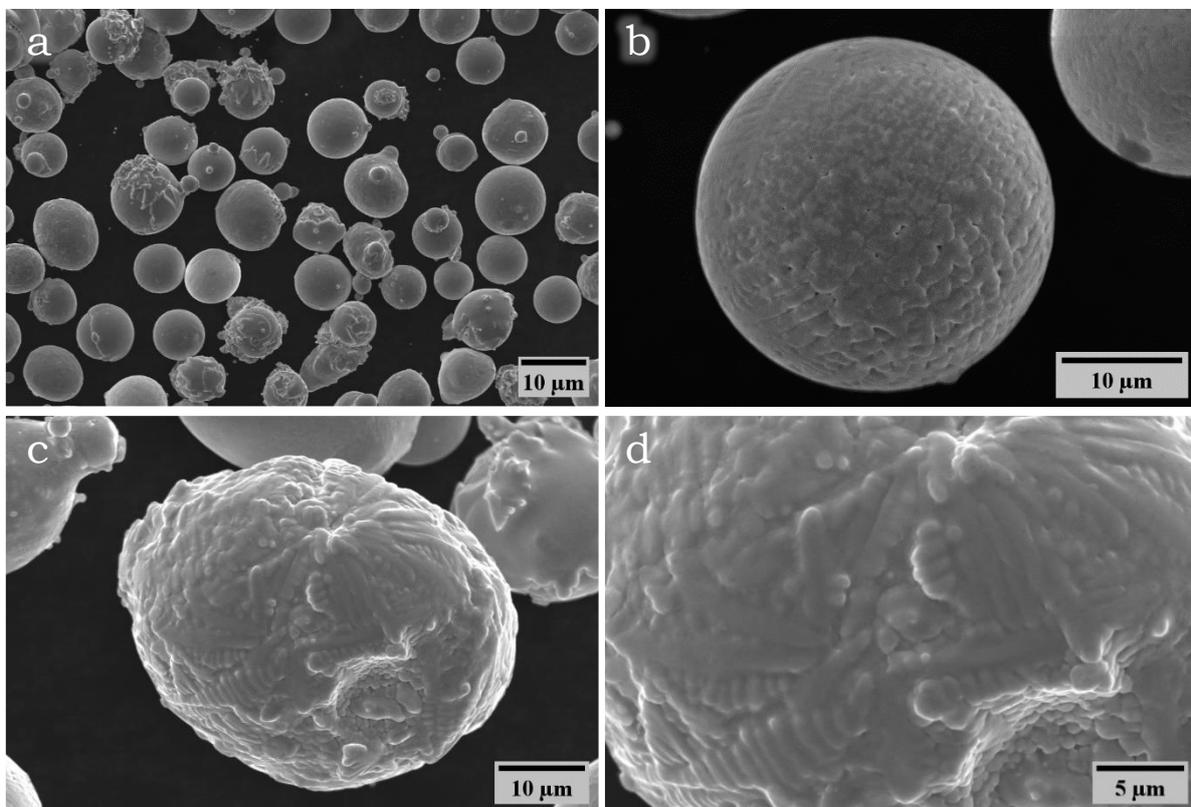


Figura 2.7-(a) immagine SEM che mostra i tipici difetti da atomizzazione, (b) e (c) ingrandimenti su singole particelle, (d) particolare che mostra la segregazione interdendritica

In questa lega, già prima di processare la polvere, è possibile notare la presenza di piccoli carburi sferici dovuti alla presenza di Hf e Ta. In Figura 2.8 si riconoscono grazie all'analisi EDS che confronta la composizione base nello spettro 4 e quella specifica del carburo nello spettro 3 dove risaltano Hf, Mo, Ti e Ta.

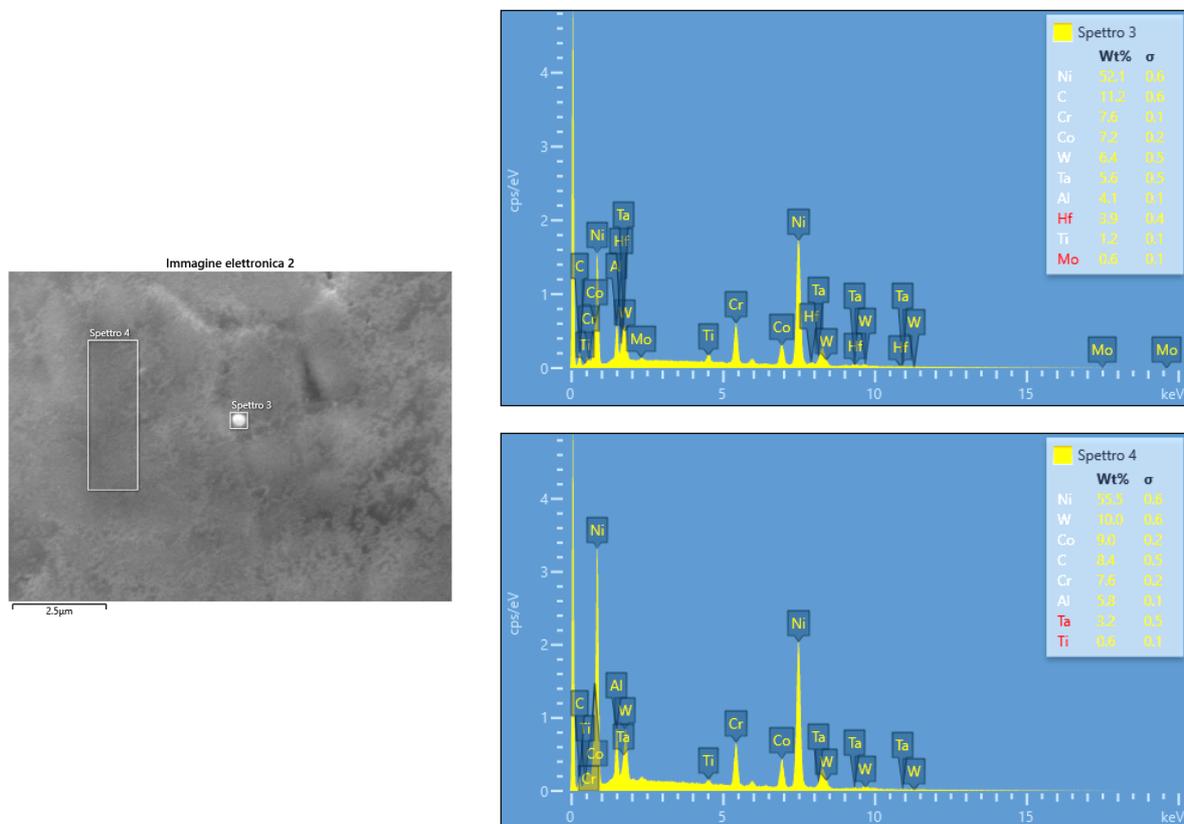


Figura 2.8-Spettri EDS su una particella di CM247 LC: Immagine elettronica 2 (Spettro 3 e Spettro 4).

## 2.4. TRATTAMENTI TERMICI

I trattamenti termici sono stati svolti in tre diverse fornaci a seconda della temperatura e delle condizioni richieste.

I trattamenti che non richiedevano atmosfere controllate sono stati svolti all'interno di un Nabertherm LH60. Si tratta di un convenzionale forno a muffola con resistori ceramici e refrattari in allumina con una capacità di 60 litri che può lavorare fino ad una temperatura massima di 1400°C.

Tuttavia, per ridurre i processi ossidativi dei materiali sopracitati, i trattamenti a temperature sopra i 1000°C richiedono l'uso di atmosfere controllate con bassissime frazioni di Ossigeno. Per tale ragione i trattamenti di solubilizzazione e di first aging sono stati condotti all'interno di un forno operante in bassa pressione TAV Minijet. Questo forno, che non può raggiungere temperature superiori ai 1300°C, è riscaldato da un sistema di resistenze in grafite e lavora a pressioni prossime ai  $10^{-3}$  mbar. Tale valore è ottimale per le leghe di Ni o per acciai alto legati ma risulta inefficace per il Ti che risulterebbe comunque ossidato. Infine, sia la riduzione dei difetti contenuti nei campioni che i trattamenti di HIP-quench sono stati svolti all'interno di una pressa isostatica a caldo o HIP. Nello specifico i trattamenti sono stati operati all'interno di una pressa QIH 15L della Quintus Technologies AB. Questo modello di HIP contiene all'interno una fornace in Molibdeno che il produttore chiama (URC™). L'acronimo significa Uniform Rapid Cooling ad indicare il fatto che, a differenza di altri forni HIP realizzati da altri Brand, questa fornace è in grado di eseguire rapidi raffreddamenti al termine del ciclo di HIP con velocità di raffreddamento prossime ai 250°C/min grazie ad uno speciale sistema che spinge del gas Argon all'interno della camera di trattamento (Figura 2.9 (b)). La possibilità di poter raffreddare velocemente i campioni dopo HIP permette essenzialmente di ricavare microstrutture simili a quelle ottenibili in tradizionali fornaci operanti in bassa pressione e concludere i trattamenti in tempi sensibilmente più brevi rispetto a quei forni HIP in cui il raffreddamento si ottiene esclusivamente per conduzione e convezione con scambiatori di calore a liquido. Questo tipo di forno lavora con gas Argon comprimibile fino a 207 MPa e raggiunge una temperatura massima di 1400°C (Figura 2.9 (a)).

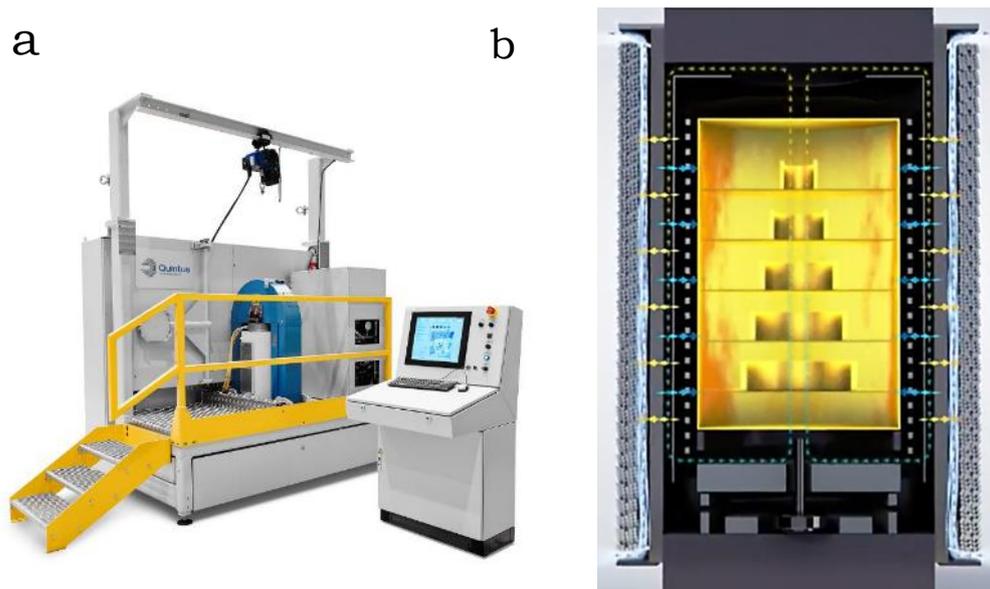


Figura 2.9-(a) Forno HIP Quintus QIH 15L (Adattato da: [43]), (b) sistema URC (Adattato da: [44]).

In questo capitolo verranno, quindi, identificati e descritti tutti i trattamenti termici utilizzati (Tabella 2.4); in questo modo sarà possibile riconoscere ogni campione sia per il codice di stampa che per il trattamento subito (Tabella 2.5).

Tabella 2.4-Descrizione dei trattamenti termici utilizzati con le relative denominazioni.

<b>Nome del trattamento termico</b>	<b>Descrizione del trattamento termico</b>
Stress relief	Riscaldamento:10°C/min fino a 700° per 1h, mantenimento 1h, raffreddamento in aria fino a temperatura ambiente, poi 1100°C per 1 ora, raffreddamento in aria fino a 20°C. <u>Tutti i campioni AsBuilt subiscono stress relief prima dei vari trattamenti termici.</u>
Sol1230	Solubilizzazione (in bassa pressione): 10°C/min fino a 1230°C, mantenimento 2h e tempra. *
Sol1245	Solubilizzazione (in bassa pressione): 10°C/min fino a 1245°C, mantenimento 2h e tempra. *
Sol1260	Solubilizzazione (in bassa pressione): 10°C/min fino a 1260°C, mantenimento 2h e tempra. *
Sol1270	Solubilizzazione in aria: 10°C/min fino a 1270°C, mantenimento 2h e tempra.**
HIPtrad	Trattamento di HIP eseguito in regime subsolvus attualmente non divulgabile.
HIP-quench	Trattamento di HIP: riscaldamento 10°C/min fino a 1260°C, mantenimento 4h a 160MPa, raffreddamento rapido a 250°C/min, riferito alla temperatura del gas. ***
TTcompleto	Trattamento di HIP: riscaldamento 10°C/min fino a 1260°C, mantenimento 2h a 160 MPa e raffreddamento fino a 700°C con una velocità di 250°C/min. First Aging a 1080°C per 4h a 150 MPa poi tempra (250°C/min riferito alla temperatura del gas ***).
HIP+sol1260	HIP(@1260°C)-quench + solubilizzazione a 1260°C (Sol1260) in forno a bassa pressione.
HIPtrad+sol1260	HIPtrad + solubilizzazione a 1260°C (Sol1260) in forno a bassa pressione.

\* Tempra in gas Azoto a 1,5 bar che provoca un raffreddamento controllato compreso tra i 50 e 70°C/min.

\*\* Tempra in aria; per cui la velocità di raffreddamento non viene controllata e misurata.

\*\*\* Grazie a modelli precedenti si è a conoscenza che il campione si raffredda con una velocità pari a 50-70°C/min.

In Tabella 2.5 si riporta per entrambe le superleghe l'associazione univoca tra campione e relativo trattamento termico applicato.

Tabella 2.5-Denominazione dei campioni prodotti.

<b>Legha</b>	<b>Codice di produzione</b>	<b>Nome (Trattamento subito)</b>
Renè 80	28-03/ (28-09)	AsBuilt (Nessun trattamento termico)
	28-07	Sol1230
	28-02	Sol1245
	28-10	Sol1260
	28-11	Sol1270
	28-09	HIPtrad
	28-12	HIP-quench
	28-06	TTcompleto
	28-01	HIP+sol1260
	28-09 bis	HIPtrad+sol1260
CM247 LC	27-01/ (27-09)	AsBuilt (Nessun trattamento termico)
	27-11	Sol1245
	27-06	Sol1260
	27-09	Sol1270
	27-12	HIPtrad
	27-10	HIP-quench
	27-08	TTcompleto
	27-07	HIP+sol1260
	27-12 bis	HIPtrad+sol1260

In quest'ultima tabella si nota che sotto la voce AsBuilt si hanno diversi campioni; il motivo è che il 28-03 e il 27-01 sono stati utilizzati per le analisi microstrutturali al SEM mentre il 28-09 è stato utilizzato per l'analisi della difettosità interna derivante dal processo di LPBF. In particolare, tra le parentesi non è indicato un effettivo campione cubico ma si tratta della sezione di 10 mm rimossa dal fondo del parallelepipedo originale dopo il taglio dalla piattaforma di costruzione (capitolo 2.1). Con il termine "bis", invece, si indica che, per ottenere i campioni HIPtrad+sol1260, si è semplicemente applicato il trattamento di solubilizzazione all'interno del forno in bassa pressione sulla metà restante dopo il taglio del campione HIPtrad.

Il trattamento HIPtrad viene definito "tradizionale" poiché, diversamente dall'HIP-quench, è caratterizzato da una temperatura di solubilizzazione sotto al  $\gamma'$  solvus e da un raffreddamento lento che, come si vedrà, ha un notevole impatto sulla microstruttura. Inoltre, un ulteriore motivo risiede nel fatto che queste caratteristiche sono quelle applicate dal gruppo di ricerca già dai primi studi sulla Renè 80 e sulla CM247 LC. Per questo motivo è importante confrontare i risultati ottenuti da questo trattamento termico con l'HIP-quench. Tuttavia, non è possibile riportare i valori di pressione e temperatura in quanto attualmente non divulgabili per ragioni di proprietà intellettuale.

Per maggiore chiarezza, poi, vengono riportati gli andamenti di temperatura e pressione riferiti ai trattamenti più importanti e complessi, ovvero, quelli che coinvolgono l'HIP: HIPtrad (HIP tradizionale), HIP-quench e TTcompleto (Trattamento Termico Completo). Per quanto riguarda il trattamento di HIP-quench (Figura 2.10) si osserva che, dalla temperatura iniziale di circa 50°C si raggiunge la temperatura di 1260°C grazie ad una velocità di riscaldamento di 10°C/min; allo stesso modo, si misura un graduale aumento della pressione fino a 160 MPa. A questo punto, la temperatura e la pressione vengono mantenuti stabili per le successive 4 ore. Conclusa la fase di mantenimento avviene la fase di quenching in cui si passa da 1260°C a 200°C in circa 5 minuti, con un cooling rate di 250°C/min.

Anche la pressione subisce un drastico calo ma si comporta diversamente dalla temperatura; quest'ultima, infatti, dopo i 200°C cala lentamente mentre la pressione si stabilizza a 50 MPa in quanto si lavora con un fluido che secondo le leggi della fisica dei gas reali diminuisce la pressione a seguito del raffreddamento. L'ultimo particolare importante riguarda la primissima parte del grafico, quella zona dove la temperatura risulta costante attorno ai 50°C e la pressione dell'Argon è ancora nulla. In questi primi 30 minuti avvengono, infatti, due cicli successivi di vuoto a  $10^{-3}$  mbar ( $10^{-7}$ MPa) che permettono di eliminare l'aria e i contaminanti come l'ossigeno presenti nella camera di lavoro.

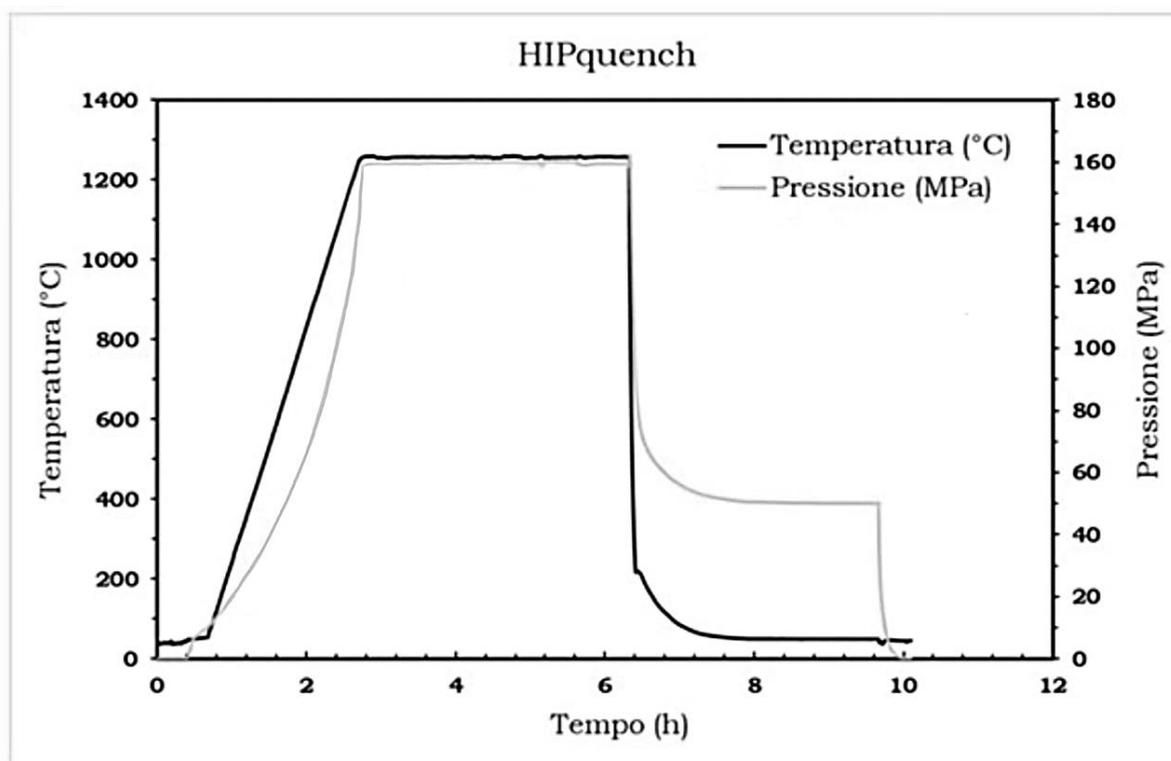


Figura 2.10-Andamento della temperatura e della pressione nel tempo per il trattamento di HIP-quench.

Il trattamento termico completo (TTcompleto, Figura 2.11) prevede un procedimento più complicato. Come per l'HIP-quench nei primi 30 minuti si eseguono i due cicli di vuoto per preparare la camera al flusso di Argon puro; in seguito, si inizia il riscaldamento dai 50°C di partenza a 1260°C con una velocità pari a 10°C/min. Dopo circa 2 ore si raggiunge la temperatura target di 1260°C (temperatura di solubilizzazione) e si può procedere con la fase di mantenimento dalla durata di altre 2 ore a 160 MPa a cui segue la tempra (250°C/min) che si ferma a 680°C. A questo step segue il First Aging che si protrae per 4 h a 1080°C e 150 MPa di pressione. Tale valore di pressione viene raggiunto a causa del raffreddamento del gas e non si è reputato necessario l'utilizzo di ulteriore gas per riportare la pressione alla condizione precedente di 160 MPa. La seguente fase di quenching avviene in modo simile al caso precedente; si passa da 1080°C a 200°C con un cooling rate di 250°C/min e, poi, la temperatura cala lentamente fino a T ambiente.

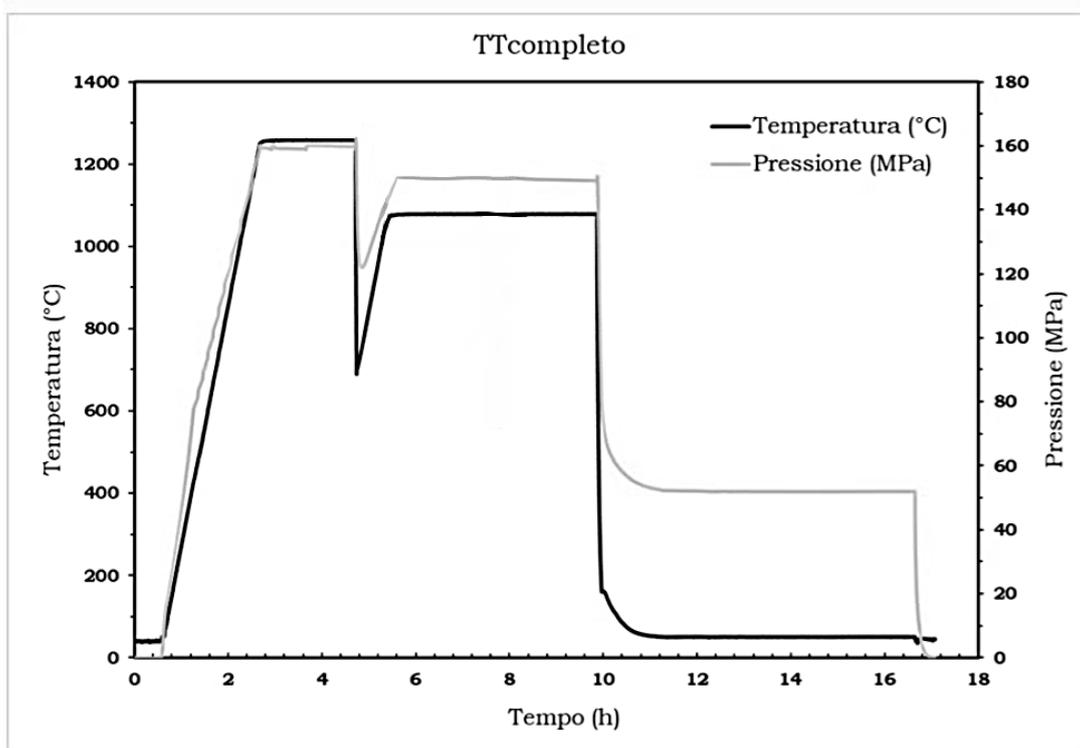


Figura 2.11-Andamento della temperatura e della pressione nel tempo per il trattamento termico completo.

Infine, viene mostrato l'andamento di temperatura e pressione nel caso dell'HIP tradizionale. Nonostante i dati del trattamento non possano essere mostrati si fa presente al lettore che la fase di raffreddamento è più lenta rispetto ai casi precedenti (Figura 2.12).

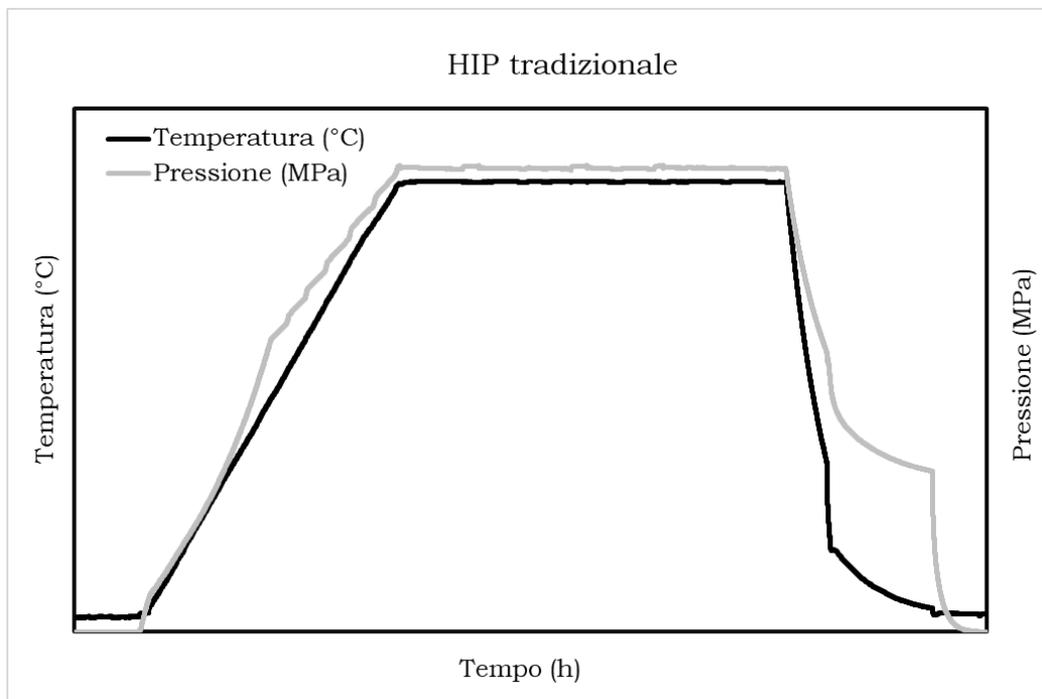


Figura 2.12-Andamento della temperatura e della pressione nel tempo per il trattamento di HIP tradizionale.

## 2.5. PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

Lo studio delle due superleghe è possibile solamente grazie alla preparazione dei campioni. Tutti i cubi prodotti, infatti, sia in forma AsBuilt sia trattati termicamente devono subire un trattamento di preparazione metallografica per ottenere delle superfici pronte per le analisi di microscopia sia ottica che elettronica (Figura 2.13). Di seguito vengono elencati i diversi passaggi applicati:

- Taglio mediante troncatrice dei campioni: si ricavano delle sezioni sia su xy che sul piano z in modo da osservare la microstruttura nelle due direzioni.
- Le sezioni vengono, poi, inglobate a caldo in una resina epossidica.
- Lappatura e Lucidatura: per l'analisi dei difetti interni si esegue l'operazione di lappatura con carte a base di SiC in ordine: 180, 400, 800, 1200 grit. A seguire si passa alla lucidatura vera e propria con sospensioni diamantate da 6, 3, 1  $\mu\text{m}$  (Figura 2.13). Per l'analisi microstrutturale si procede nel medesimo modo fino alla sospensione diamantata 1  $\mu\text{m}$  e, in più, si lucida con una soluzione colloidale a base silice di 0.3 $\mu\text{m}$ . Quest'ultimo passaggio è necessario per avere una migliore finitura superficiale ed evitare che l'attacco chimico successivo evidenzi eventuali righe di lucidatura; inoltre, la silice è debolmente acida ed è in grado di provocare un leggero attacco al bordo di grano, utile durante l'analisi al microscopio ottico.



Figura 2.13-Campioni AsBuilt cubici e campione dopo inglobatura e lucidatura (sezione z in basso e xy in alto) per l'analisi di cricche e pori.

- Attacco chimico: la superficie subisce un attacco chimico in modo da mettere in risalto le caratteristiche microstrutturali (bordo di grano e fasi rinforzanti); per questo motivo non viene applicato nel caso dell'analisi della difettosità. Si sono utilizzati due reagenti per evidenziare meglio forma, dimensioni e distribuzione della fase  $\gamma'$ .
  1. Attacco chimico Kalling 2: descritta dalla normativa ASTM E407-07(2015) e 1 "Standard Practice for Microetching Metals and Alloy" con il numero 94 e avente composizione: 2 g  $\text{CuCl}_2$ , 40mL  $\text{HCl}$ , 40-80 mL di etanolo (95%) o metanolo (95%).

È necessario depositare il liquido in modo omogeneo sulla superficie e attendere solo qualche secondo; è stato osservato che tempi di attacco chimico maggiore rischiano di corrodere eccessivamente la superficie dei campioni. Il Kalling attacca preferenzialmente la fase  $\gamma'$  mentre non ha effetto sui carburi e sulla matrice.
  2. Attacco elettrolitico: prevede di depositare qualche goccia di  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in soluzione acquosa al 30 %, di per sé innocuo per la superficie del campione, per poi applicare una differenza di potenziale di 3.5 V per pochi secondi mediante un elettrodo in grafite separato sulla superficie del campione mediante un filetto fluido di soluzione acida. Il circuito viene chiuso mediante un altro elettrodo in rame. Questo tipo di attacco chimico dissolve preferenzialmente la matrice  $\gamma$  austenitica ed evidenzia la fase rinforzante; come per la soluzione Kalling anche qui i carburi non vengono attaccati.

## 2.6. CARATTERIZZAZIONE DELLE PROPRIETA' MICROSTRUTTURALI

Il microscopio ottico Leica DMI 5000 M è stato utilizzato sia per l'analisi delle difettosità che per ricavare la dimensione media del grano. Nel primo caso, si sono analizzate 15 foto a ingrandimento 50X, mentre nel secondo caso sono state utilizzate 10 foto a 100X. Il microscopio a scansione elettronica (SEM) Zeiss EVO15 viene, invece, utilizzato per l'osservazione dei precipitati ottenuti a seguito dei trattamenti termici che non sarebbero analizzabili con metodi classici operanti con la luce visibile. In particolare, le foto al microscopio elettronico sono state impiegate per ricavare morfologia, dimensione e distribuzione di  $\gamma'$  e dei carburi (Figura 2.14). La quantificazione delle seconde fasi presenti nelle leghe è stata eseguita su 5 foto a 10000 X, per la caratterizzazione morfologica invece si sono prese diverse immagini con ingrandimenti variabili dai 5000 ai 40000 X.

Bisogna sottolineare che la resina che circonda il campione non è conduttiva, quindi, successivamente all'attacco chimico, è stato necessario depositare un sottile strato di oro mediante sputtering per migliorare la conducibilità del campione e permetterne l'osservazione con il microscopio.



Figura 2.14-Zeiss EVO15 [45]

Tutte le immagini collezionate di difettosità, dimensione del grano e microstruttura sono, poi, state processate grazie al software ImageJ [32]. Si tratta di un programma di analisi di immagine che permette di mostrare, modificare, studiare e processare immagini di ogni sorta. È possibile calcolare aree, distanze, angoli; può generare grafici di densità e di proprietà statistiche, inoltre, si possono manipolare luminosità, contrasto, applicare filtri e individuare bordi e forme interne all'immagine. Per tutti questi motivi e per le numerose altre capacità di questo software, risulta uno strumento utile ed efficace in ambito scientifico per l'analisi delle micrografie e, in questo caso, delle caratteristiche delle due leghe in studio.

In particolare, per ricavare la dimensione del grano è bastato impostare su ImageJ la scala dell'immagine ottenuta al microscopio ottico, tracciare la diagonale e contare il numero di grani intersecati. Grazie alla normativa ASTM E112-13 (2021) "Standard Test Methods for Determining Average Grain Size" si è ricavato il valore di Grain Size  $G$  ( 2.1 ) che, poi, è stato convertito in diametro medio  $\bar{d}$  mediante la tabella riportata nella medesima normativa. L'equazione utilizzata per ricavare  $G$  è:

$$G = (-6,643856 \log_{10} l) - 3,28 \quad (2.1)$$

In cui  $l$  è la lunghezza media dei grani calcolata come la divisione tra la dimensione della diagonale tracciata sull'immagine e il numero di grani contati. Il valore finale di  $\bar{d}$  indica il diametro medio di un grano idealmente circolare.

Di seguito viene riportata la Tabella 2.6 della normativa ASTM E112-13 (2021) “Standard Test Methods for Determining Average Grain Size” che associa ad ogni valore di G diverse caratteristiche tra cui  $\bar{d}$ ; i valori intermedi di G tra le varie righe vengono calcolati per interpolazione lineare.

Tabella 2.6-Tabella di conversione da G (Grain Size) a diametro medio.

Grain Size No. G	$\bar{N}_A$ Grains/Unit Area		$\bar{A}$ Average Grain Area		$\bar{d}$ Average Diameter		$\bar{r}$ Mean Intercept	$\bar{N}_L$	
	No./in. <sup>2</sup> at 100X	No./mm <sup>2</sup> at 1X	mm <sup>2</sup>	μm <sup>2</sup>	mm	μm	mm	No./mm	
00	0.25	3.88	0.2581	258064	0.5080	508.0	0.4525	452.5	2.21
0	0.50	7.75	0.1290	129032	0.3592	359.2	0.3200	320.0	3.12
0.5	0.71	10.96	0.0912	91239	0.3021	302.1	0.2691	269.1	3.72
1.0	1.00	15.50	0.0645	64516	0.2540	254.0	0.2263	226.3	4.42
1.5	1.41	21.92	0.0456	45620	0.2136	213.6	0.1903	190.3	5.26
2.0	2.00	31.00	0.0323	32258	0.1796	179.6	0.1600	160.0	6.25
2.5	2.83	43.84	0.0228	22810	0.1510	151.0	0.1345	134.5	7.43
3.0	4.00	62.00	0.0161	16129	0.1270	127.0	0.1131	113.1	8.84
3.5	5.66	87.68	0.0114	11405	0.1068	106.8	0.0951	95.1	10.51
4.0	8.00	124.00	0.00806	8065	0.0898	89.8	0.0800	80.0	12.50
4.5	11.31	175.36	0.00570	5703	0.0755	75.5	0.0673	67.3	14.87
5.0	16.00	248.00	0.00403	4032	0.0635	63.5	0.0566	56.6	17.68
5.5	22.63	350.73	0.00285	2851	0.0534	53.4	0.0476	47.6	21.02
6.0	32.00	496.00	0.00202	2016	0.0449	44.9	0.0400	40.0	25.00
6.5	45.25	701.45	0.00143	1426	0.0378	37.8	0.0336	33.6	29.73
7.0	64.00	992.00	0.00101	1008	0.0318	31.8	0.0283	28.3	35.36
7.5	90.51	1402.9	0.00071	713	0.0267	26.7	0.0238	23.8	42.04
8.0	128.00	1984.0	0.00050	504	0.0225	22.5	0.0200	20.0	50.00
8.5	181.02	2805.8	0.00036	356	0.0189	18.9	0.0168	16.8	59.46
9.0	256.00	3968.0	0.00025	252	0.0159	15.9	0.0141	14.1	70.71
9.5	362.04	5611.6	0.00018	178	0.0133	13.3	0.0119	11.9	84.09
10.0	512.00	7936.0	0.00013	126	0.0112	11.2	0.0100	10.0	100.00
10.5	724.08	11223.2	0.000089	89.1	0.0094	9.4	0.0084	8.4	118.9
11.0	1024.00	15872.0	0.000063	63.0	0.0079	7.9	0.0071	7.1	141.4
11.5	1448.15	22446.4	0.000045	44.6	0.0067	6.7	0.0060	5.9	168.2
12.0	2048.00	31744.1	0.000032	31.5	0.0056	5.6	0.0050	5.0	200.0
12.5	2896.31	44892.9	0.000022	22.3	0.0047	4.7	0.0042	4.2	237.8
13.0	4096.00	63488.1	0.000016	15.8	0.0040	4.0	0.0035	3.5	282.8
13.5	5792.62	89785.8	0.000011	11.1	0.0033	3.3	0.0030	3.0	336.4
14.0	8192.00	126976.3	0.000008	7.9	0.0028	2.8	0.0025	2.5	400.0

L’analisi di cricche e pori, invece, ha richiesto l’utilizzo di un programma (definito CP\_Imagej, Figura 2.15), scritto con un linguaggio specifico e capace di interfacciarsi con ImageJ [46], in grado di fornire informazioni sulla popolazione di difetti presenti all’interno di una micrografia. In particolare, il software restituisce per ciascuna immagine la percentuale di superficie occupata da difetti, la loro dimensione media e la relativa deviazione standard di queste quantità. Inoltre, restituisce informazioni più accurate anche sulle diverse tipologie di difetto, distinguendo tra: pori, lack of fusion e cricche. Allo stesso modo, quindi, è possibile classificare la quantità e le dimensioni di questi difetti dividendoli per tipo. Nello specifico l’algoritmo CP\_ImageJ fornisce un file per ogni immagine in input con tutte le caratteristiche di ogni difetto presente; dato che risulterebbe complesso da analizzare è stato quindi utilizzato un secondo programma (che sarà richiamato come CP\_python, Figura 2.16) che permette di riassumere e mediare le caratteristiche del campione scelto in un unico file Excel. Per l’analisi microstrutturale con le immagini al SEM si è utilizzato un’altra coppia di algoritmi; il primo (SEM\_ImageJ, Figura 2.17) permette al software ImageJ di ricavare le informazioni su dimensione e quantità di  $\gamma'$  e dei carburi, il secondo (SEM\_python, Figura 2.18) permette di riassumere, come nel caso precedente, le informazioni contenute nei file di ogni immagine relativa ad uno stesso campione.

Come si può dedurre dal nome CP\_python e SEM\_python sono scritti in linguaggio Python e per questo lavorano sulla piattaforma Anaconda.Navigator, nello specifico nell’ambiente di programmazione JupyterLab.

Nei seguenti diagrammi ci si riferirà spesso al termine “ROI”, si tratta dell’acronimo di Region of Interest ovvero le zone che ImageJ seleziona e classifica come zone di interesse. In altre parole, gli algoritmi sopra citati ricavano dalle immagini in input i particolari rilevanti per l’analisi (le ROIs) che in un caso sono i difetti e nell’altro sono  $\gamma'$  o i carburi, poi, le analizzano e riassumono i dati in un solo file.

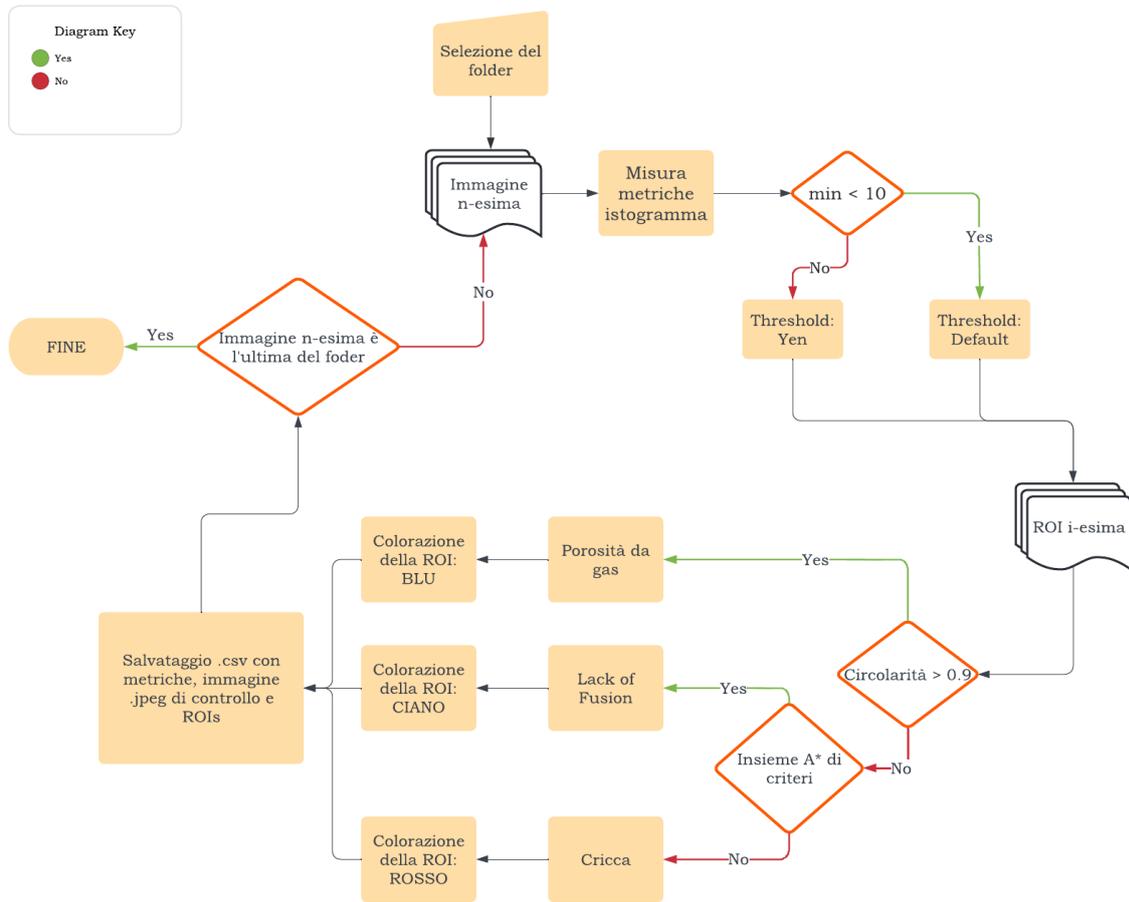


Figura 2.15-Diagramma di flusso che descrive il procedimento logico dell'algorithm " CP\_Imagej ".

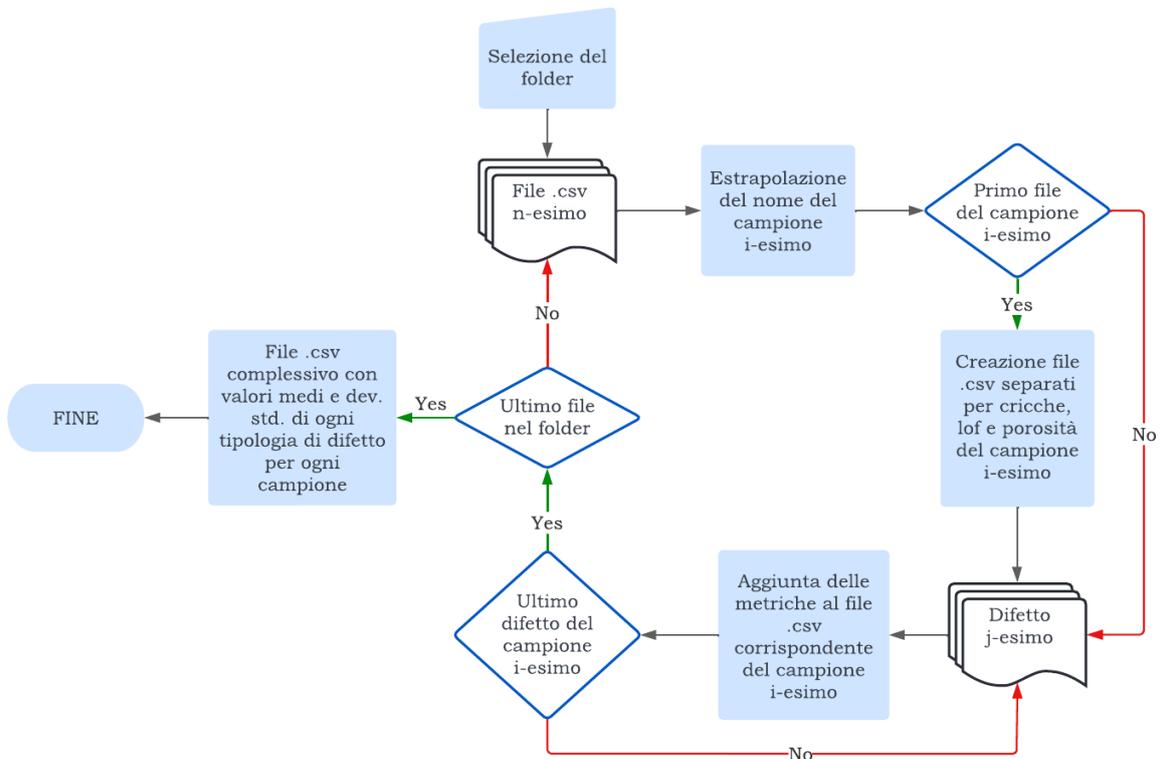


Figura 2.16-Diagramma di flusso che descrive il procedimento logico dell'algorithm " CP\_python ".

Nello schema in Figura 2.15 si fa riferimento ad un certo insieme A di parametri che caratterizzano una lack of fusion; per essere considerata tale una LOF deve soddisfare UNO dei seguenti requisiti:

- Area > 1800 $\mu\text{m}^2$
- Circolarità > 0,6
- Angolo < 21° OR Angolo > 170°
- Area > 1000 $\mu\text{m}^2$  AND Solidità > 0.8
- (Area > 500 $\mu\text{m}^2$  OR Circolarità > 0.3) AND (Angolo < 45° OR Angolo > 120°)
- Circolarità > 0.3 AND (Angolo < 64° OR Angolo > 120°)
- Spessore max > 18 $\mu\text{m}$
- Spessore max > 9 $\mu\text{m}$  AND [(Max/Min) < 1.9 OR (Solidità > 0.7 AND (Angolo < 60° OR Angolo > 130°))] OR (Angolo < 30° OR Angolo > 145°)

Questo complesso insieme di parametri è stato precedentemente ottimizzato dal gruppo di ricerca utilizzando un sub-set di immagini scelte ad hoc per contenere tutte le possibili tipologie morfologiche di difetti. In seguito, è stato applicato e validato su interi insiemi di immagini raccolte da campioni successivamente prodotti, sia per René 80 che per CM247 LC.

Parametri considerati:

- Area: area del difetto (“Area”)
- Solidità:  $\frac{\text{Area del difetto}}{\text{Area della superficie convessa}}$
- Angolo: inclinazione dell’asse maggiore dell’ellisse equivalente rispetto all’ortogonale della direzione di building (0°-180°)
- Spessore max: massimo spessore del difetto
- Max: asse maggiore dell’ellisse equivalente
- Min: asse minore dell’ellisse equivalente
- Circolarità:  $\frac{4\pi \cdot \text{Area}}{\text{Perimetro}}$

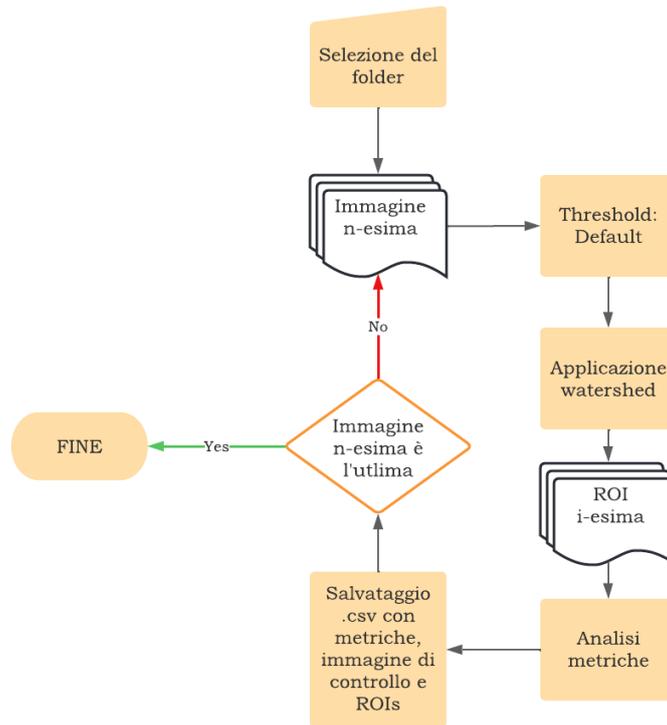


Figura 2.17-Diagramma di flusso che descrive il procedimento logico dell' algoritmo " SEM\_ImageJ " .

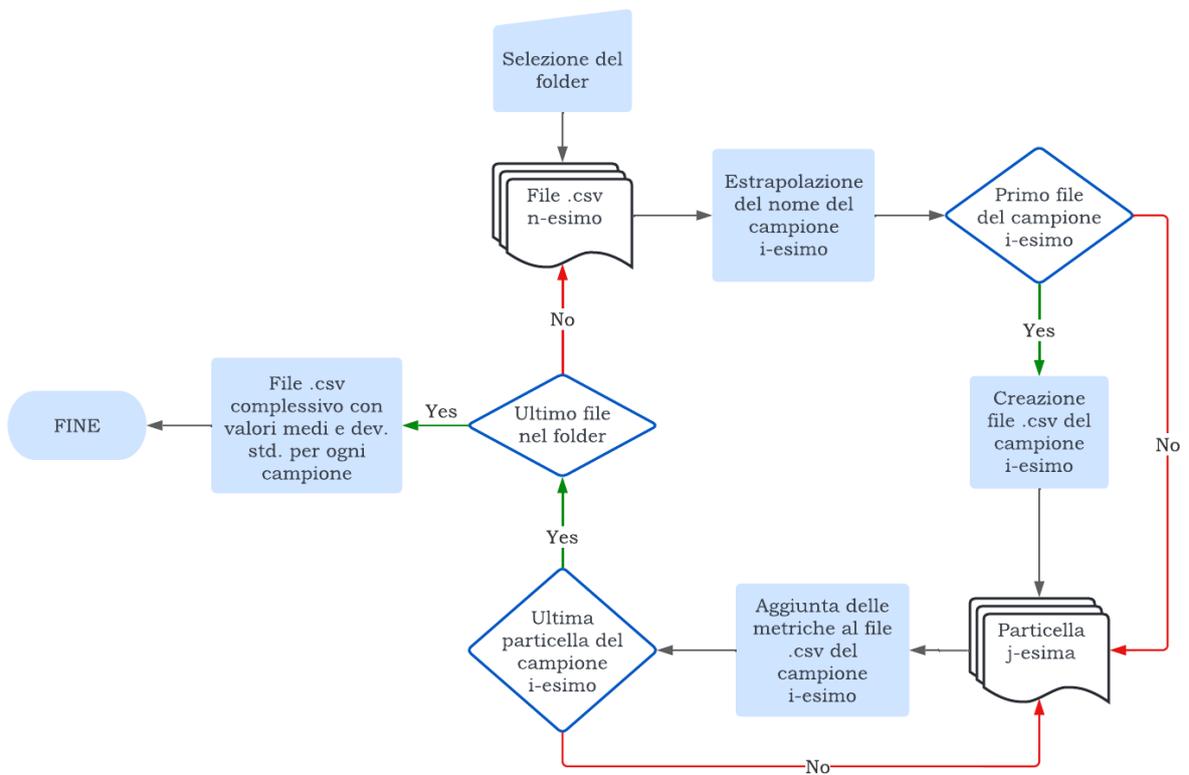


Figura 2.18-Diagramma di flusso che descrive il procedimento logico dell' algoritmo " SEM\_python " .

Questo lavoro di tesi è propedeutico a studi più sofisticati e maggiormente correlati alla valutazione delle proprietà meccaniche, che saranno condotti nel prossimo futuro. La tipologia di campioni realizzati in questo lavoro non ha permesso di svolgere test meccanici, tuttavia, essendo le prove di durezza correlabili al carico di snervamento dei materiali, è stato possibile comporre un quadro di insieme sufficiente per valutare gli effetti dei vari trattamenti termici sui materiali qui studiati. Sono, dunque, stati ricavati i valori di durezza. Il durometro EMCOTEST stationary machine (M4U 025) (Figura 2.19 (a)) è stato utilizzato per ottenere i valori di durezza Brinell; per ogni campione si sono effettuate 3 prove sul piano xy e 3 prove sul piano z con una penetratore sferico in carburo di Tungsteno di 2.5 mm di diametro caricato con 62.5 Kg (HB10).

Per la misura di durezza Brinell è stato seguito lo standard ASTM E10-18 “*Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials*” che definisce questo tipo di durezza come un test di indentazione che utilizza un attuatore meccanico per forzare un indentatore (una sfera in WC con diametro D), sotto specifiche condizioni, sulla superficie del materiale analizzato. Il diametro d risultante dall’indentazione viene misurato dopo la rimozione della forza. Il valore di durezza calcolato ( 2.2 ) sarà, quindi, un numero proporzionale al quoziente ottenuto dividendo la forza applicata dalla pressa per la superficie di indentazione che viene assunta sferica.

$$HBW = \frac{\text{Test Force}}{\text{Surface area of indentation}} = \frac{2F_{kgf}}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (2.2)$$

$F_{kgf}$  = forza applicata (kgf);

D= diametro dell’ indentatore (mm);

d= diametro medio dell’impronta lasciata dall’indentatore (mm);

Per ottenere una misura più accurata si possono misurare più diametri sull’impronta e farne una media e, successivamente, eseguire più test sulla superficie del campione in modo da trovare un valor medio di durezza Brinell. Nella Figura 2.19 (b) si può osservare contemporaneamente l’attacco Kalling sulla sinistra del campione, quello elettrolitico sulla destra e i 6 punti della prova di durezza.

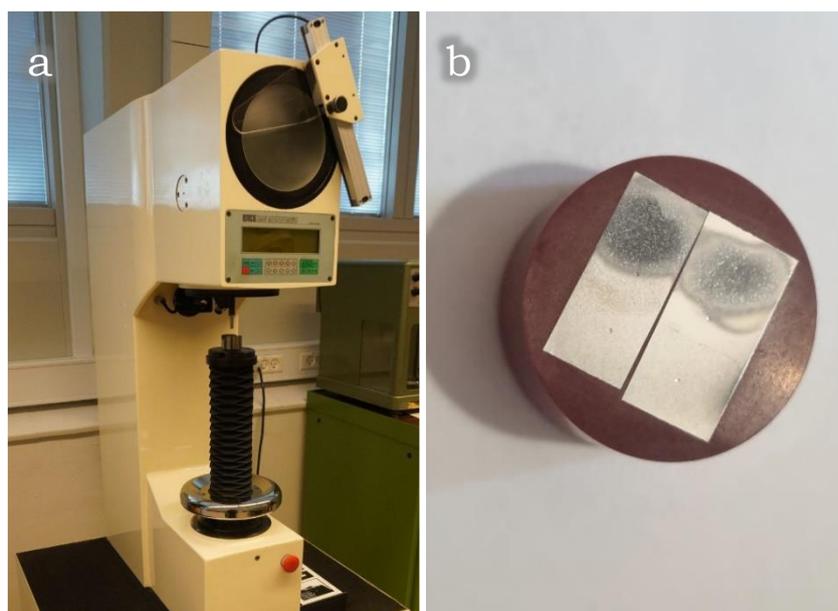


Figura 2.19-(a) Durometro EMCOTEST M4U 025 e (b) Campione che mostra i segni dell’attacco elettrolitico (zona a destra), dell’attacco Kalling (zona a sinistra) e le impronte di durezza Brinell.





Figura 2.21-Dispositivo Pulstec  $\mu$ 360 [48].



Figura 2.22-Schema per individuare i punti di misura sulla superficie delle varie facce del campione in studio.

### 3. Risultati: Renè 80

Dal punto di vista sperimentale la tesi ha avuto due punti di partenza differenti rispetto alla lega analizzata; per la CM247 LC, infatti, era già stato trovato il  $\gamma'$  solvus da studi precedenti (1245-1260°C) e quindi i primi campioni prodotti che subiscono solo solubilizzazione risultano utili per confermare e confrontare i risultati ottenuti. Diversamente, per la Renè 80 il punto di partenza è stato proprio la ricerca della temperatura che permettesse di ottenere la massima solubilizzazione dei precipitati  $\gamma'$ , identificando quindi una condizione di trattamento “supersolvus”.

Successivamente si è provveduto a confrontare gli effetti di diverse temperature di solubilizzazione. Una volta trovato questo parametro la tipologia di trattamenti termici applicati è stata la medesima per entrambe le superleghe; vale a dire che HIPtrad, HIP-quench, TTcompleto, HIP+sol1260 e HIPtrad+sol1260 indicati in Tabella 2.4 nel Capitolo 2.4 presentano stessi tempi e temperature sia per la Renè 80 che per la CM247 LC.

Con questo primo obiettivo, si parte considerando il metodo di produzione scelto, ovvero l'LPBF. Come descritto precedentemente il fatto di ottenere grani molto fini alza notevolmente la temperatura di  $\gamma'$  solvus (Paragrafo 1.8), quindi, la solubilizzazione sarà eseguita a temperature pari o maggiori di 1230°C, questo perché al di sotto, si ha la certezza che la solubilizzazione di  $\gamma'$  non sarebbe sufficiente a generare precipitati in quantità e forma adatte.

Come verrà chiarito nei capitoli sulla microstruttura di  $\gamma'$ , una volta che si è trovata la temperatura ottimale che garantisce una buona distribuzione e forma della fase rinforzante, si sono potuti applicare i vari trattamenti nel forno HIP.

Nei seguenti sottoparagrafi verranno descritti con maggiore dettaglio i risultati delle varie analisi effettuate sui campioni.

#### 3.1. ANALISI DELLA DIFETTOSITA'

Questo tipo di analisi ha lo scopo di investigare tutti i possibili difetti all'interno del materiale; in particolare si analizzano:

- Porosità da gas, riconoscibili poiché piccole e altamente sferiche. Si originano a causa del gas intrappolato nel metallo fuso durante il processo LPBF.
- Lack of fusion (LOF), ovvero, un altro tipo di difetto caratteristico della produzione per AM via laser, in particolare, si tratta di un problema legato alla scarsa saldabilità delle leghe in analisi. Ne consegue la presenza di difetti normalmente di forma irregolare che si sviluppano spesso nell'intorno delle pozze di fusione; nonostante non siano cricche sono ugualmente pericolose perché possono raggiungere notevoli dimensioni, portare alla concentrazione degli sforzi e alla rottura sotto sforzo.
- Cricche: nei campioni AsBuilt si generano a causa delle tensioni residue indotte dal processo produttivo; si riconoscono per la forma stretta e allungata nella direzione di crescita  $z$ . Come per le LOF anch'esse portano alla concentrazione degli sforzi e alla diminuzione della vita utile sotto carico ciclico.

In generale, tutta l'analisi dei difetti, per entrambe le leghe, si basa su immagini al microscopio ottico prese focalizzandosi sul bulk del campione. Il motivo risiede nel fatto che il forno HIP non è in grado di chiudere i difetti affioranti sulla superficie, quindi, i primi 25-50  $\mu\text{m}$  rimangono ricchi di difetti che possono essere eliminati solo tramite lavorazione meccanica.

Nella trattazione dei difetti non verranno considerati i campioni solo solubilizzati in quanto questi ultimi servivano unicamente per determinare gli effetti della temperatura di solubilizzazione sulla morfologia di  $\gamma'$ .

Di seguito vengono aggiunte alcune immagini al microscopio ottico, acquisite a 50X, utili a capire l'effettivo stato della superficie dei campioni.

La prima immagine (Figura 3.1) identifica le classi di difetti ed è rappresentativa per l'AsBuilt, poi, si osserva il campione dopo trattamento termico completo (Figura 3.2 (a)) che risulta privo di porosità; l'immagine è esemplificativa anche del risultato ottenuto sui campioni che hanno subito il trattamento HIPtrad e HIP-quench.

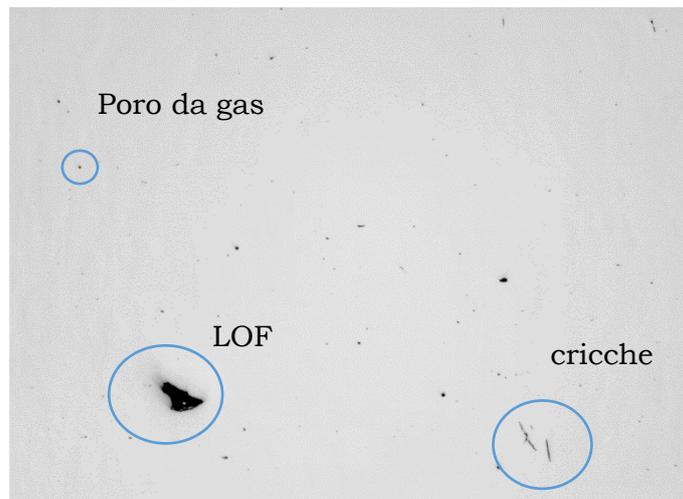


Figura 3.1-Immagine al microscopio ottico, 50X, AsBuilt, vengono mostrati i diversi tipi di difetti.

In Figura 3.2 (b, c, d) si presentano, poi, delle immagini rappresentative dei campioni che hanno subito solubilizzazione a 1260°C dopo il trattamento in forno HIP, ossia, HIPtrad+sol1260 e HIP+sol1260. Nel primo caso, immagine (b), è evidente la presenza di difetti causati dall'espansione del gas Argon durante la solubilizzazione, nel secondo caso sono visibili grandi difetti di stampa non richiusi dall'HIP. In particolare, nelle immagini (c) e (d) si mostra un esempio della notevole disomogeneità della distribuzione dei difetti sul campione HIP+sol1260.

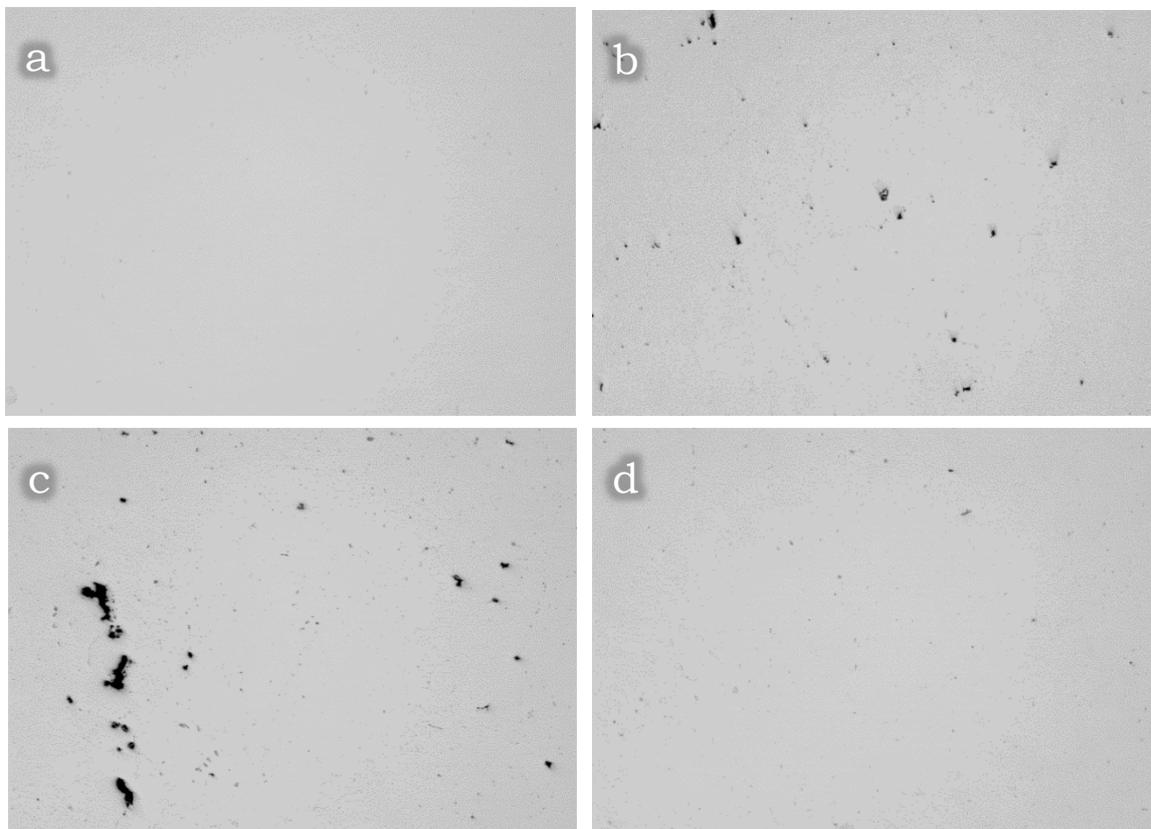


Figura 3.2-Immagine al microscopio ottico a 50X: (a) TTcompleto, (b) HIPtrad+sol1260, (c) e (d) HIP+sol1260.

L'analisi della lega Renè 80 (Figura 3.3) mostra che globalmente la frazione di difetti risulta bassa, sotto lo 0.8%, questa è la diretta conseguenza della produzione via laser powder bed fusion. Nel dettaglio si osserva che i campioni AsBuilt presentano, correttamente, una frazione maggiore di porosità rispetto ai campioni trattati con HIP, sia nel caso tradizionale sia in forma HIP-quench. Il risultato migliore si ottiene con il trattamento termico completo in cui si permane ad alta pressione ed elevata temperatura per circa 10 ore. Consiste nel trattamento più lungo che quindi permette di raggiungere il valore maggiore di densità, tuttavia, la differenza con i trattamenti HIPtrad e HIP-quench rimane minima. Il particolare più evidente rimane, però, il picco legato ai campioni HIPtrad+sol1260 e HIP+sol1260. Nel primo caso, nonostante il passaggio nel forno isostatico abbia inizialmente chiuso i difetti interni, il secondo step di solubilizzazione, a temperatura maggiore, svolto nel forno classico senza pressione ha portato all'espansione dell'Argon intrappolato nelle porosità. Si tratta quindi di Thermal Induced Porosity (TIP) visibili in Figura 3.2(b); si presentano come difetti grossi ma piuttosto sferici. Nel caso dell'HIP+sol1260, invece, la seconda solubilizzazione avviene alla stessa temperatura della prima (svolta in forno HIP) quindi non si dovrebbero riscontrare TIP. Per tale motivo e per la morfologia dei difetti visibili in Figura 3.4 (grosse cricche o porosità irregolari), l'elevata frazione di difetti rilevati in questo campione è attribuita a problemi avvenuti durante la fase di stampa LPBF che l'HIP non è stato in grado di risolvere. Il risultato è, quindi, una combinazione di aree ad alta densità, prive di imperfezioni, con altre zone molto difettate. Per questi motivi anche la deviazione standard risulta alta sia nel campione HIP+sol1260 che per l'HIPtrad+sol1260.

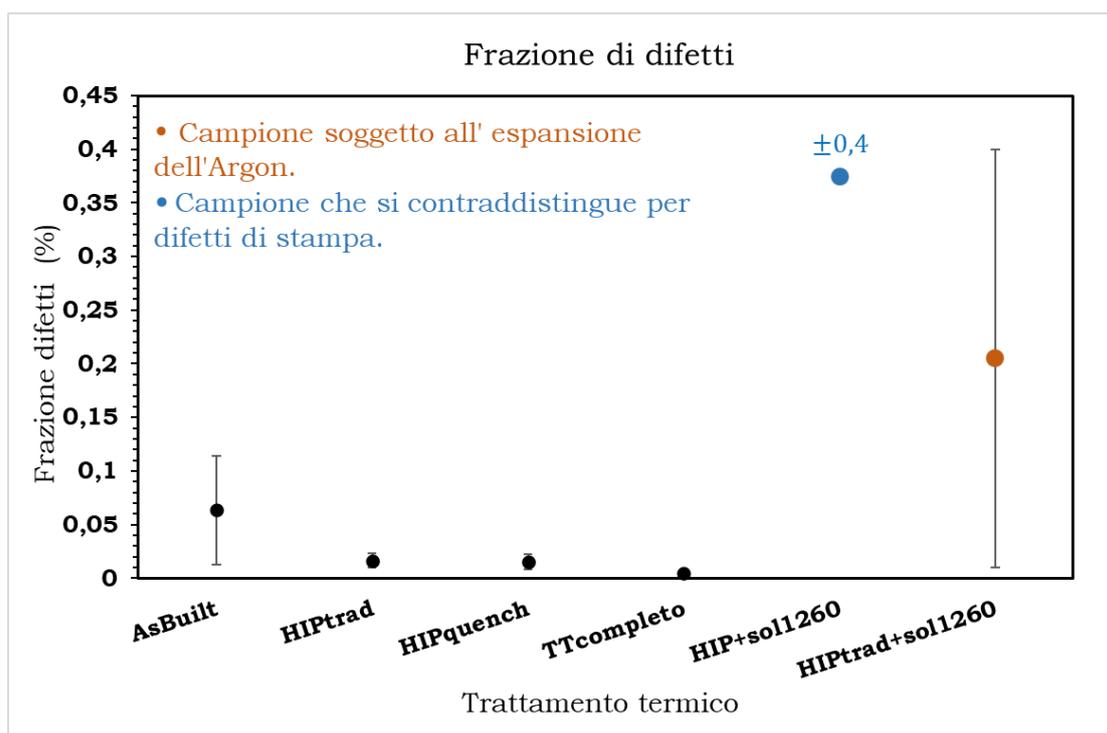


Figura 3.3-Renè 80: frazione di difetti individuati a 50X al variare del trattamento termico, in arancione sono segnati i campioni soggetti ad espansione dell'Argon, in blu il campione caratterizzato da difetti di stampa.

La deviazione standard del campione HIP+sol1260 è riportata come valore numerico ( $\pm 0.4$ ) poiché il range di variabilità sarebbe così ampio da rendere illeggibili i valori ricavati per i campioni che hanno subito solo HIP (HIPtrad, HIPquench, TTcompleto).



Figura 3.4-HIP+sol1260, su z (a destra) si vedono bene le cricche aperte dal gas in espansione.

I successivi grafici in Figura 3.5 e Figura 3.7 descrivono in modo più dettagliato la frazione e la dimensione massima di pori, LOF e cricche.

Chiaramente qui si vede proprio la grande differenza nella percentuale di lack of fusion che vengono rilevati. In accordo con il grafico in Figura 3.3, nei campioni trattati solamente con HIP la frazione di difetti, per tutte e tre le categorie, rimane bassissima. Nel momento in cui si applica anche la solubilizzazione a 1260°C dopo l'HIP, si osserva un picco di lack of fusion nel caso HIP+sol1260 dovuto a grossi difetti generati durante la stampa LPBF che l'HIP non è riuscito a chiudere e un altro picco per il campione HIPtrad+sol1260 causato dall'espansione dell'Argon. Tali difetti, però, si presentano spesso con forma non sufficientemente sferica e per questo motivo vengono riconosciuti dall'algoritmo CP\_Imagej come lack of fusion.

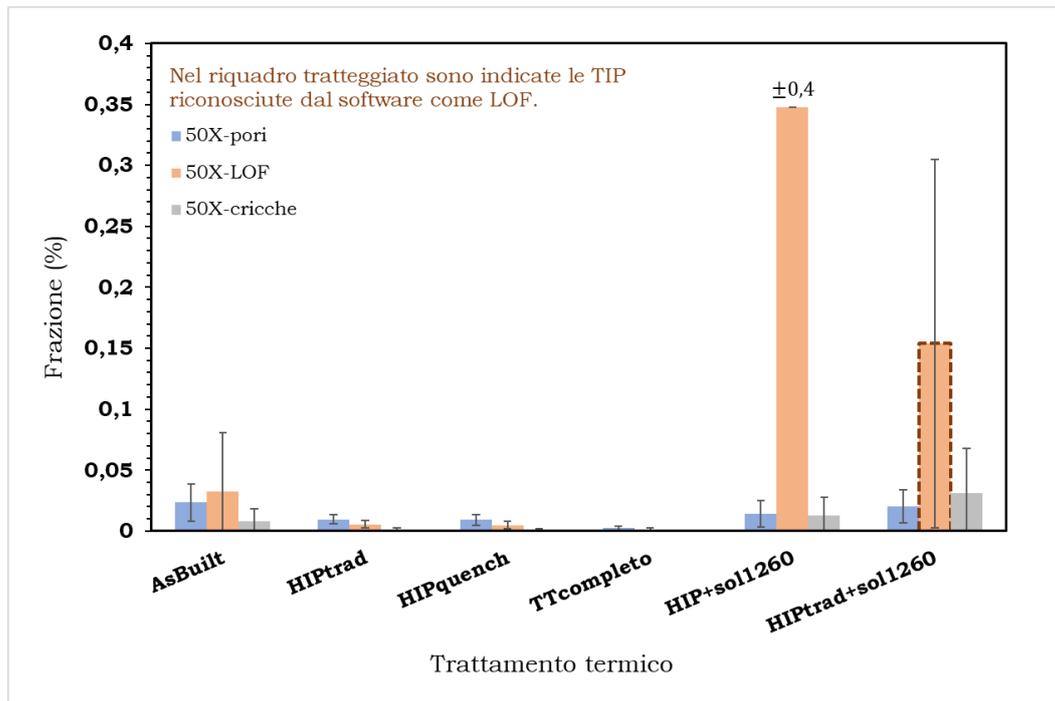


Figura 3.5-Frazione di pori, lack of fusion e cricche a 50X al variare del trattamento termico.

Nell'ultimo grafico (Figura 3.7) è invece mostrata la dimensione massima che caratterizza la specifica classe di difetti. Ciò significa che per i pori si indica il diametro medio in  $\mu\text{m}$ , per le lack of fusion si utilizza il diametro medio dell'area di un cerchio equivalente all'area della LOF specifica ( $\mu\text{m}$ ) e per le cricche si utilizza la lunghezza di scheletro ( $\mu\text{m}$ ). In sostanza si ricava la lunghezza massima delle cricche seguendo l'effettivo percorso che compie nel metallo come mostrato in Figura 3.6.

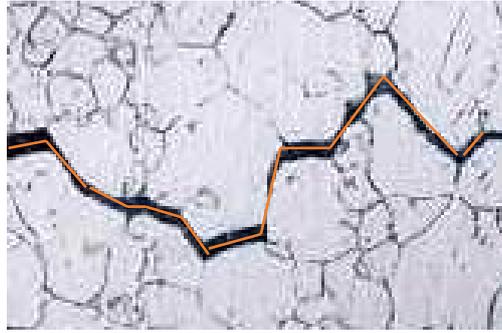


Figura 3.6-Esempio che mostra come è stata calcolata la lunghezza dalla cricca: scheletro.

In Figura 3.7 si osserva la costanza della dimensione massima dei pori che si aggira attorno ai 25/30  $\mu\text{m}$  e che risulta leggermente più piccola nei campioni trattati solamente in forno HIP. Per quanto riguarda le LOF e le cricche, rimangono di piccola dimensione nei campioni HIPtrad, HIP-quench e TTcompleto mentre nel campione HIPtrad+sol1260 si presentano nettamente più grandi poiché derivano dall'espansione ad alta temperatura dell'Argon. Come riportato in Figura 3.7 la colonna tratteggiata si riferisce alle thermal induced porosity (TIP), tuttavia a causa della loro forma il software le riconosce come lack of fusion.

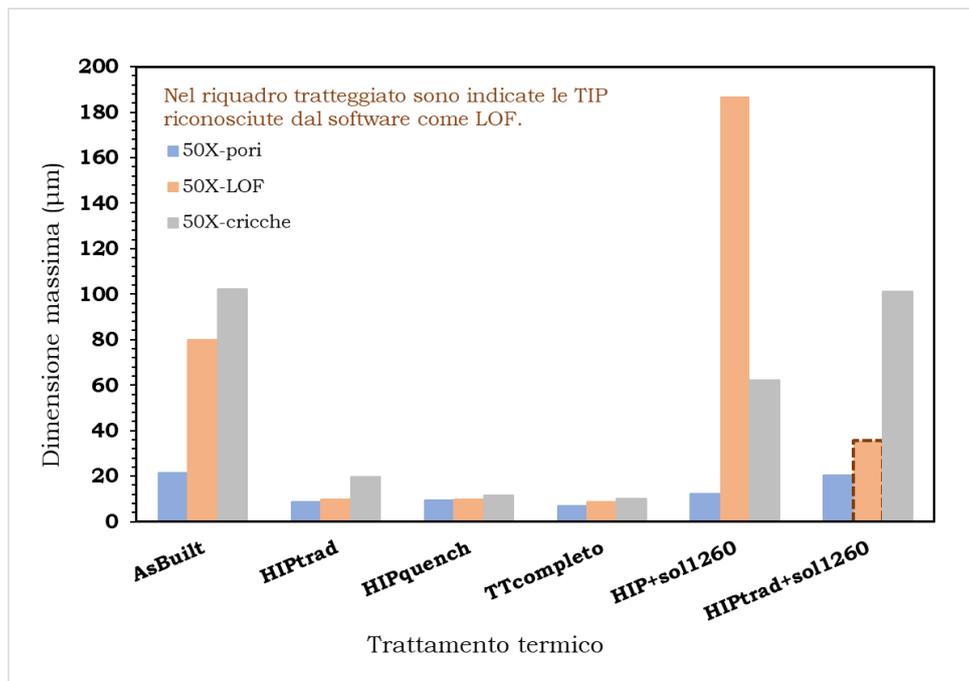


Figura 3.7-Andamento della dimensione massima di pori, cricche e LOF a 50X al variare del trattamento termico. La colonna tratteggiate in realtà si riferisce perlopiù alle TIP.

### 3.2. ANALISI MICROSTRUTTURALE

L'analisi microstrutturale parte dal campione AsBuilt, ovvero il 28-03, che non ha subito nessun trattamento termico dopo la produzione via LPBF. Le immagini al microscopio ottico mostrano sia il piano z sia il piano xy. Nel primo caso sono ben visibili le pozze di fusione in Figura 3.8 (c) caratterizzate da dimensioni variabili a causa della rotazione della direzione di stampa ad ogni layer. Si nota però che, all'interno di ogni strato, i melt pool mantengono dimensioni simili. Lungo xy si osservano, invece, le passate del laser che sono inclinate di circa 67 gradi ad ogni strato per evitare la delaminazione del campione (Figura 3.8 (a)). Le immagini riportano i classici difetti derivati da questa tipologia di produzione: cricche, porosità da gas e lack of fusion; inoltre, si notano particelle non fuse.

In Figura 3.8 (b), in particolare, si osserva una particella non fusa che, in questo caso, mantiene la struttura dendritica derivante dal processo stesso di produzione della polvere che, ugualmente, prevede una velocità di raffreddamento alta (nell'ordine di  $10^6$  °C/sec).

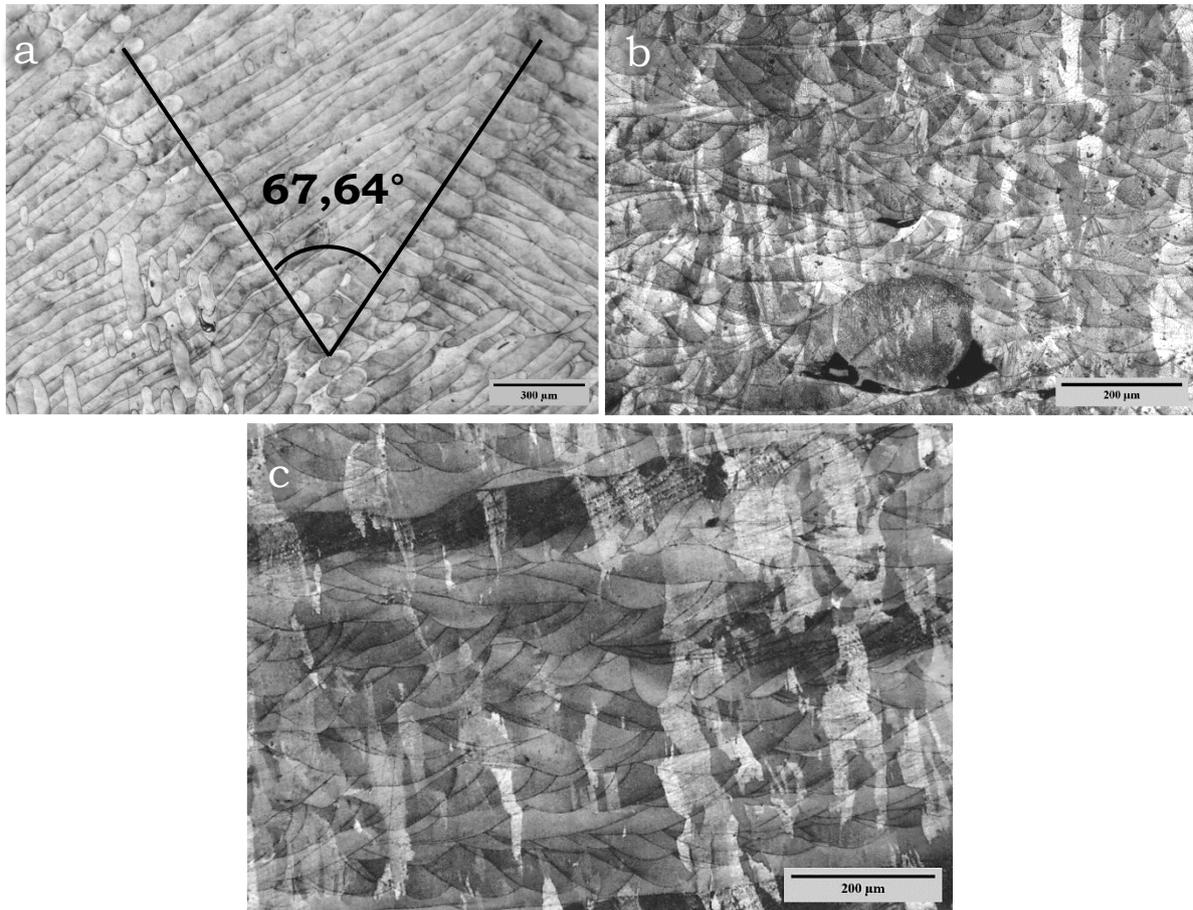


Figura 3.8-Immagine acquisite al microscopio ottico per il campione AsBuilt Renè80, 28-03: (a) angolo di  $67^\circ$  tra gli strati sul piano xy, (b) particella infusa visibile lungo z e (c) melt pool lungo z.

Diversamente dalla produzione per colata, l'utilizzo dell'LPBF genera una struttura cellulare fine con i grani allineati in direzione di crescita (Paragrafo 1.8, Figura 3.9). L'analisi al microscopio a scansione elettronica, inoltre, non riporta la presenza di fase  $\gamma'$  perché la velocità di raffreddamento del processo LPBF è troppo elevata per permetterne la precipitazione in taglia sufficientemente grande da poter essere risolta dal microscopio SEM.

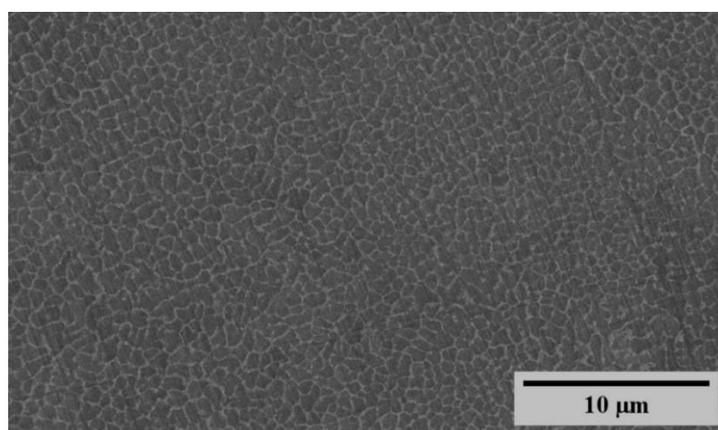


Figura 3.9-Immagine acquisita al SEM per il campione AsBuilt Renè 80; si osserva la sezione xy dopo attacco chimico elettrolitico che mette in risalto la struttura cellulare.

Il passo successivo è stato, quindi, applicare diversi trattamenti termici per ottenere una microstruttura maggiormente adatta alle applicazioni aeronautiche, in altre parole, grani più grossi ed equiassiali in grado di resistere meglio allo sforzo ad alta temperatura. Nelle seguenti immagini, quindi, verranno mostrate le micrografie ricavate sia sulla sezione xy sia su z dei campioni solubilizzati a diverse temperature, in seguito verranno esposti gli effetti della solubilizzazione sia subsolvus che supersolvus in forno HIP, seguiti, in una seconda fase, da solubilizzazione in forno a bassa pressione. Infine, si presenterà un esempio di trattamento completo in forno HIP che comprende solubilizzazione supersolvus e first aging.

I primi quattro campioni (28-07, 28-02, 28-10, 28-11) sono sottoposti a solubilizzazione a 4 temperature diverse per 2 ore: 1230°C (Figura 3.10), 1245°C (Figura 3.11), 1260°C (Figura 3.12) e 1270°C (Figura 3.13). Si può osservare che aumentando la temperatura aumenta anche la dimensione del grano che passa da circa 15  $\mu\text{m}$  a 75  $\mu\text{m}$ . Diversamente da quello che si osserverà nella lega CM247 LC, qui la differenza di dimensione del grano tra il solubilizzato a 1230°C e a 1270°C è davvero elevata, al punto che, per ricavare i dati utili per i campioni Sol1230 e Sol1245, è stato necessario l'utilizzo del microscopio SEM (Figura 3.10, Figura 3.11). Infatti, in questi casi, l'attacco Kalling e l'analisi al microscopio ottico non davano risultati chiari e facilmente interpretabili. Come si può notare dalle immagini, a partire dai 1260°C il valore di dimensione del grano sembra raggiungere un plateau attorno ai 60  $\mu\text{m}$ ; dalla semplice osservazione visiva, infatti, non si notano differenze di forma (Figura 3.12 e Figura 3.13).

A queste temperature rimane ancora traccia dell'anisotropia cristallina tra il piano xy e il piano z ma complessivamente la variazione del grain size G è molto bassa. Questa caratteristica è comune a tutti i campioni trattati termicamente e indica che il numero di grani contati lungo la diagonale sul piano xy e sul piano z risulta molto simile. Le Figura 3.10 (a, b) mostrano che il campione Sol1230 possiede dei grani piuttosto allungati su entrambe le sezioni, l'aspect ratio misurato sulle medesime immagini risulta essere basso, 2 per il piano xy e 1.7 per il piano z. Valori comparabili caratterizzano anche il campione Sol1245 in Figura 3.11 (a, b) mentre Sol1260 e Sol1270, in Figura 3.12 (a, b) e Figura 3.13 (a, b), presentano grano fortemente equiassiali su xy (aspect ratio tra 1.12 e 1.5) ma su z rimangono i grani allungati anche se di grande dimensione. Questo perché l'ingrossamento del grano avviene preferenzialmente nella direzione in cui i grani presentano la sezione minore in modo da ridurre la loro energia superficiale. Ne consegue un aspect ratio medio attorno a 2.4.

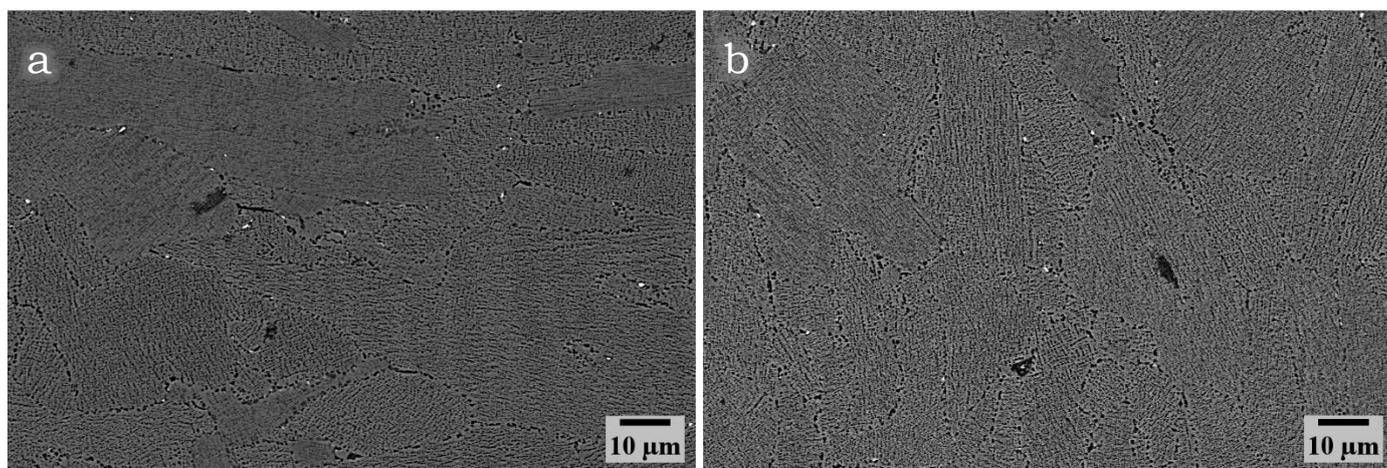


Figura 3.10-Sol1230, R28-07, (a) sezione xy (b) sezione z.

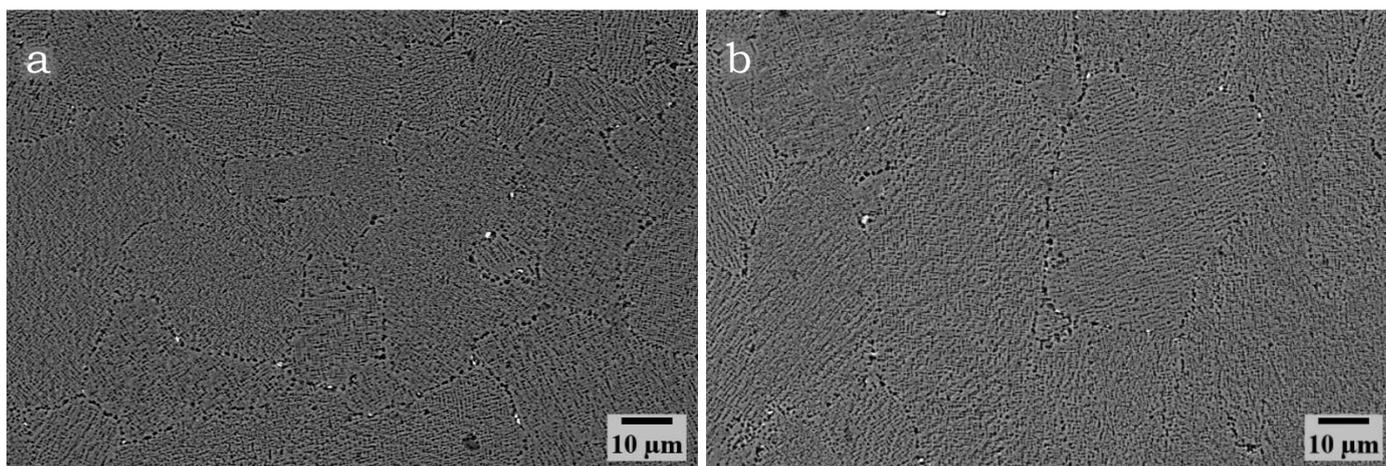


Figura 3.11-Sol1245, R28-02, (a) sezione xy (b) sezione z.

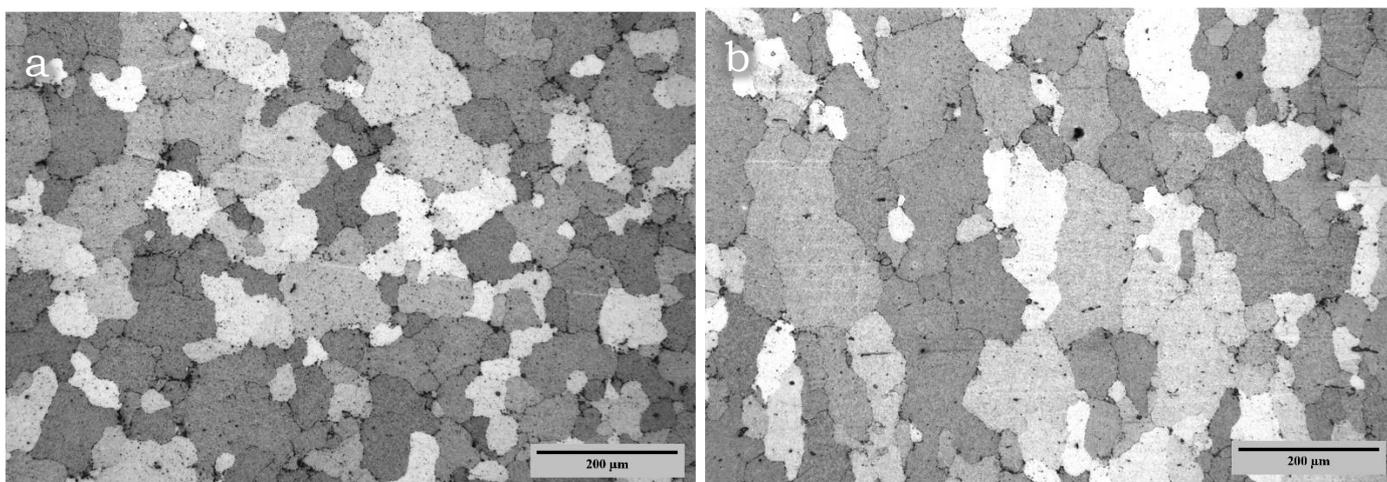


Figura 3.12-Sol1260, R28-10, (a) sezione xy (b) sezione z.

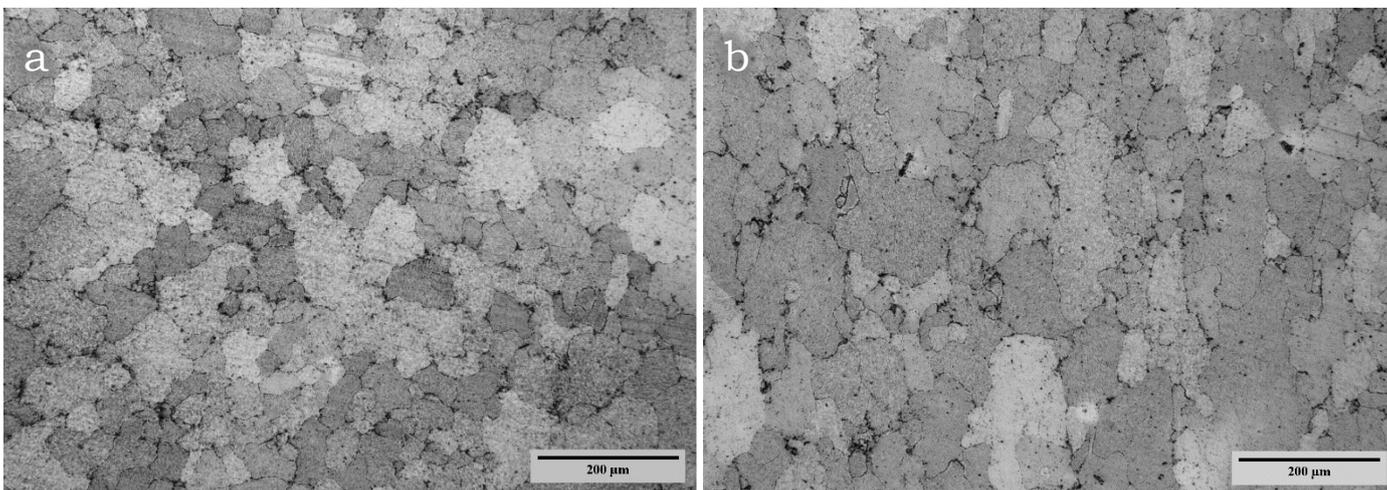


Figura 3.13-Sol1270, R28-11, (a) sezione xy (b) sezione z.

Il grafico in Figura 3.14 riassume quanto detto e mostra i valori di  $G$  calcolati secondo la normativa ASTM E112-13 (Paragrafo 2.6), mentre la Tabella 3.1 seguente riporta la conversione da Grain Size  $G$  a diametro equivalente  $\bar{d}$ .

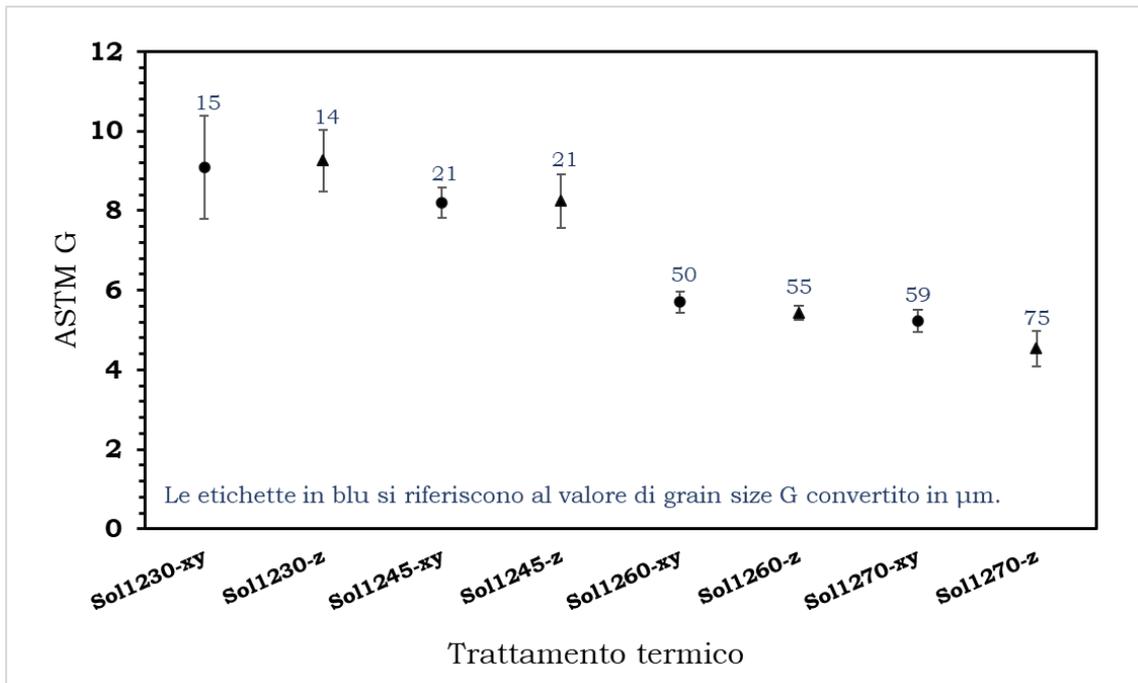


Figura 3.14-Andamento della dimensione del grano sia sulla sezione xy sia su z per i campioni solamente solubilizzati.

Tabella 3.1-Tabella di conversione da Grain Size G a diametro equivalente  $\bar{d}$

G	9,1	9,3	8,2	8,2	5,7	5,4	5,2	4,5
$\bar{d}$ (μm)	15	14	21	21	50	55	59	75

Come già detto precedentemente, il primo passo per la lega Renè 80 è stata l'individuazione della temperatura di  $\gamma'$  solvus. A tal fine si sono eseguite delle analisi più approfondite sulle caratteristiche della fase rinforzante mediante l'utilizzo del microscopio a scansione elettronica. A 1230°C (Figura 3.15 (a, b)) grazie all'attacco elettrolitico si osserva ancora una geometria della fase rinforzante molto irregolare; in generale solo su pochi grani si riesce a individuare un accenno di forma cubica.

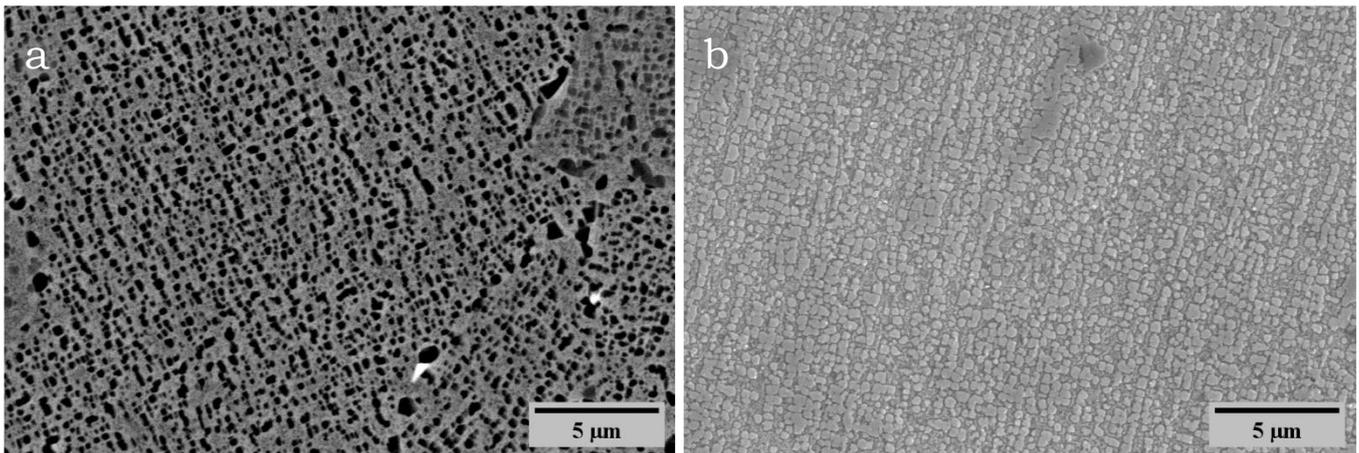


Figura 3.15-Sol1230, (a) dopo attacco Kalling, (b) dopo attacco elettrolitico.

Alla temperatura di solubilizzazione pari a 1245°C, invece si riesce ad ottenere una struttura uniforme sia come distribuzione, sia come forma; in Figura 3.16 (a, b)  $\gamma'$  appare cubico sulla maggior parte della superficie eccetto per alcune zone vicino ai bordi di grano. In generale, quindi si può affermare che la temperatura di  $\gamma'$  solvus sia attorno a 1245°C.

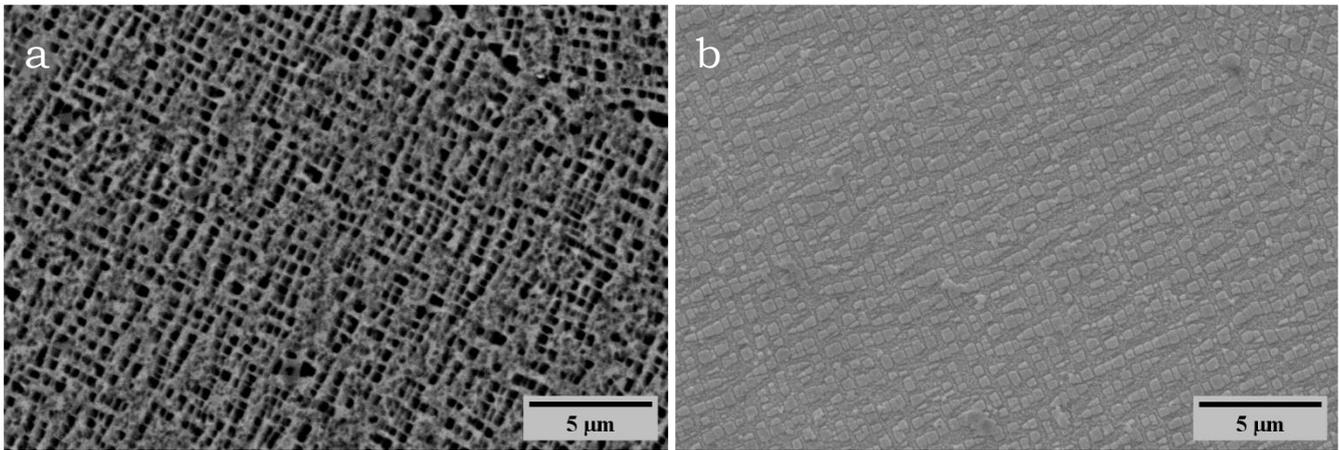


Figura 3.16-Sol1245, (a) dopo attacco Kalling, (b) dopo attacco elettrolitico.

I campioni successivi trattati rispettivamente a 1260°C e 1270°C sono, quindi, a una temperatura supersolvus e sono caratterizzati dalla conformazione migliore di  $\gamma'$  (Figura 3.17 (a, b, c), Figura 3.18 (a, b)). Dalle immagini SEM sia con attacco Kalling che con attacco elettrolitico si nota la perfetta forma cubica e l'omogenea distribuzione. La solubilizzazione a 1270°C è stata effettuata per vedere se durante il trattamento termico si potesse raggiungere la temperatura di fusione incipiente con conseguenti microfusioni e se si riuscisse a solubilizzare ancora di più  $\gamma'$ . Dalle analisi effettuate si è ricavato che non sono presenti segni di fusione ma la quantità di  $\gamma'$  solubilizzato rimane sostanzialmente invariata rispetto ai casi precedenti (1245°C e 1260°C) per questo motivo si è scelta come temperatura di solubilizzazione 1260°C. Inoltre, il trattamento a 1270°C è stato eseguito con tempra in aria, questo tipo di raffreddamento risulta talmente drastico da dar luogo a proprietà meccaniche che non sono confrontabili con tutti gli altri campioni prodotti.

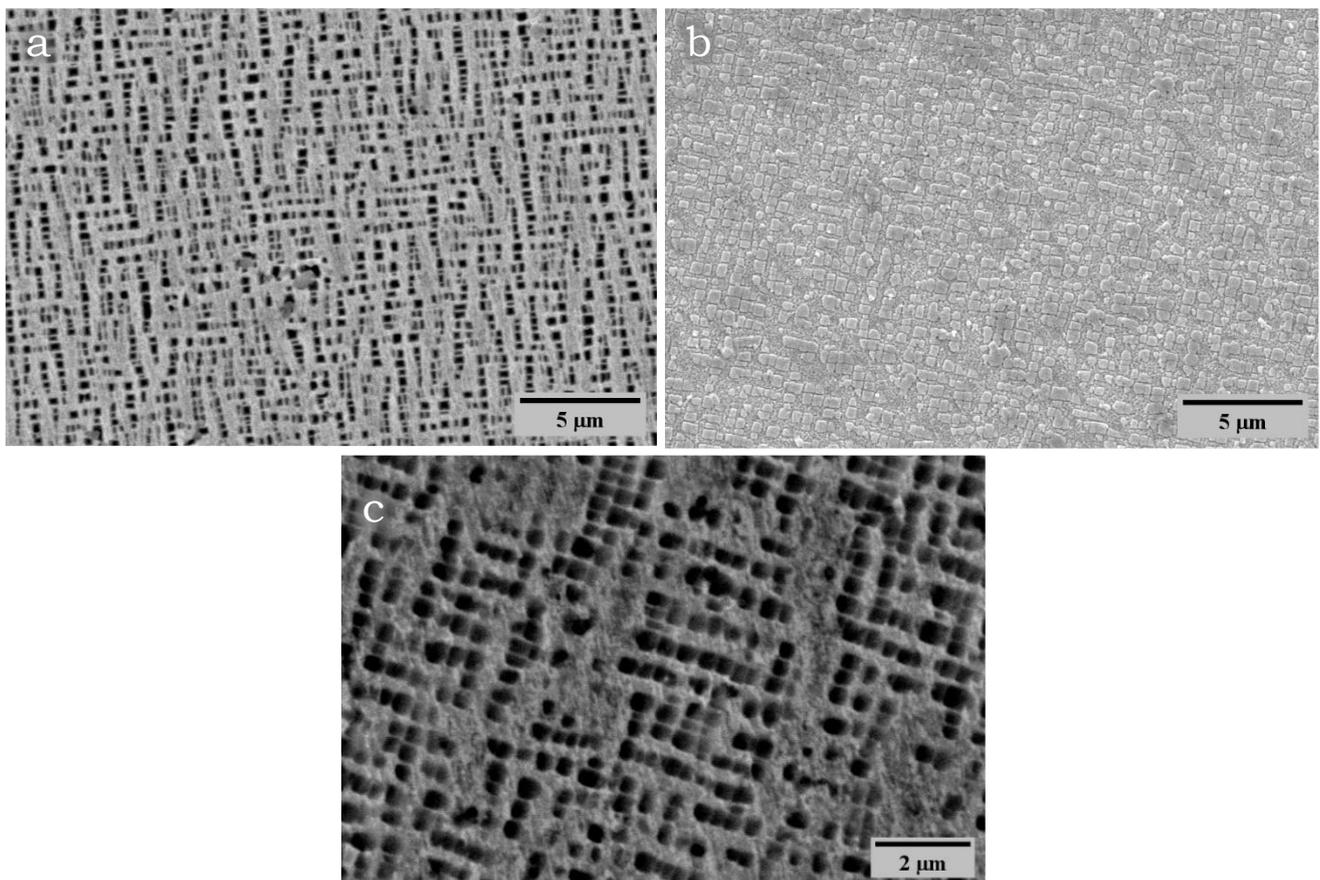


Figura 3.17-Sol1260, (a, c) dopo attacco Kalling, (b) dopo attacco elettrolitico.

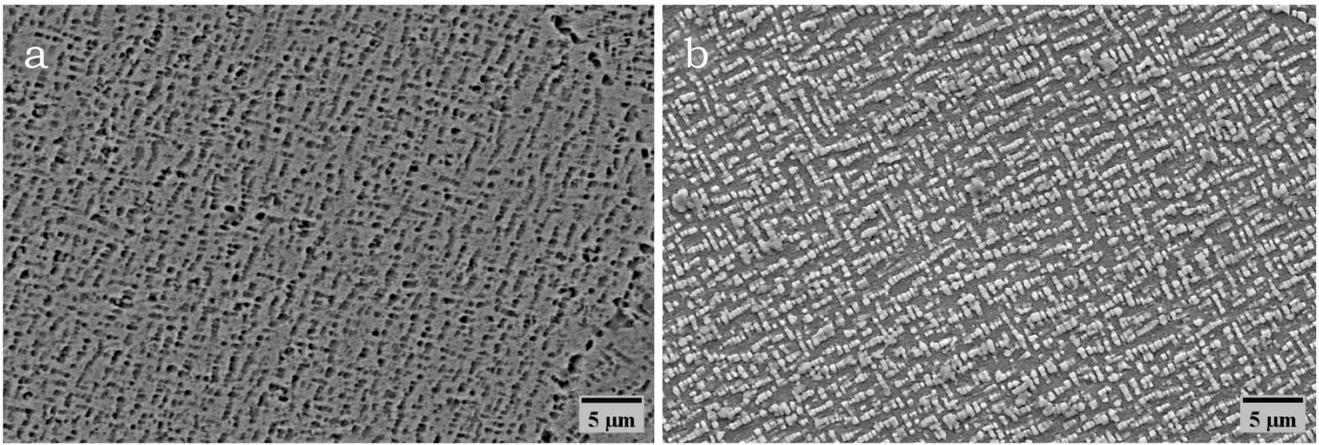


Figura 3.18-Sol1270, (a) dopo attacco Kalling, (b) dopo attacco elettrolitico.

Di seguito vengono riassunte in un grafico le principali caratteristiche di  $\gamma'$  calcolate tramite il software SEM\_ImageJ, ovvero, la frazione media, considerata come percentuale in volume e la taglia media. Per quest'ultimo valore l'algoritmo utilizza tre metodi diversi di approssimazione della dimensione di  $\gamma'$ ; la prima è quella più generale, ovvero indipendente dalla forma effettiva della particella e va a ricavare il diametro del cerchio con area equivalente a quella della fase rinforzante. Il secondo e il terzo metodo partono già dalla considerazione che la particella sia di forma quadrata, per cui, in un caso il software ricerca il diametro di Feret che, considerata la geometria, coinciderà con la diagonale da cui si può ricavare il lato del quadrato. Nel terzo caso il programma misura l'area e la considera direttamente come quella di un quadrato da cui calcolare il lato e quindi la taglia.

In particolare, nel grafico in Figura 3.19 si sono confrontati i valori di taglia con i tre metodi ottenuti dalla solubilizzazione, in quanto più è ottimizzata la struttura di  $\gamma'$  migliore sarà l'approssimazione che prevede già l'area quadrata. Dal grafico si nota che a 1260°C le curve che utilizzano Feret e il lato del quadrato sono molto simili e i campi di deviazione standard si sovrappongono, questo è giustificato dal fatto che si ha una struttura altamente cuboidale.

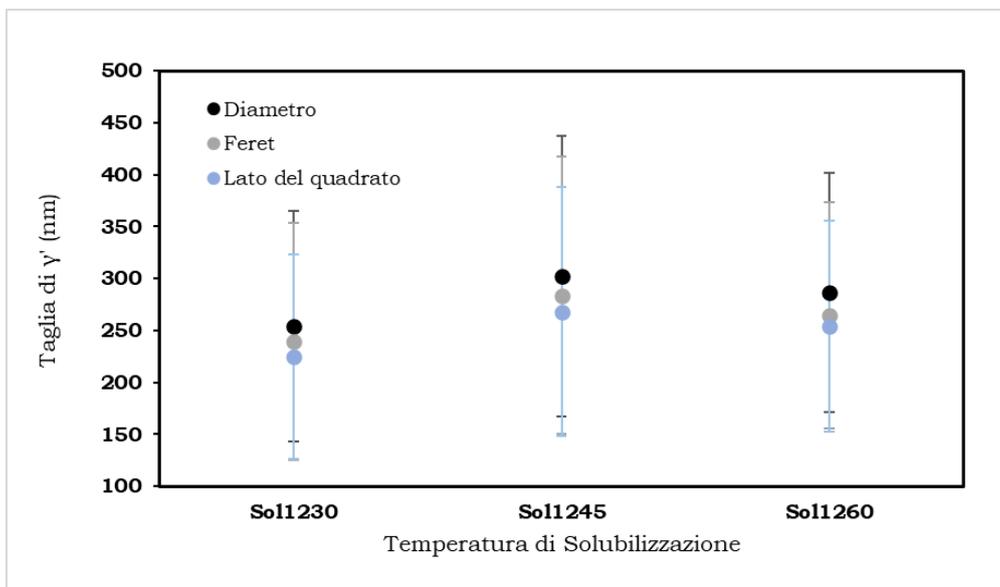


Figura 3.19-Andamento della taglia di  $\gamma'$  in funzione della temperatura di solubilizzazione e del metodo di calcolo della taglia stessa.

Per la solubilizzazione a 1270°C i valori di taglia si attestano a: 358nm (Diametro), 344nm (Feret) e 318nm (Lato del quadrato), numeri complessivamente maggiori ma non confrontabili con i casi precedenti a causa del diverso tipo di raffreddamento.

Il grafico in Figura 3.20 mostra, quindi, l'evoluzione della frazione e della taglia (calcolata con il metodo del lato del quadrato) di  $\gamma'$  per i trattamenti di solubilizzazione. Dalle immagini precedenti si ricava una frazione di  $\gamma'$  attorno al 20% che, in generale, si mantiene stabile per tutti i campioni.

Anche la taglia media di  $\gamma'$  non subisce grosse variazioni; globalmente rimane tra i 210 e 310 nm, quello che, però, bisogna sottolineare è la grande deviazione standard che caratterizza tutti i campioni. La causa è la presenza di  $\gamma'$  primario di grosse dimensioni che, seppur in bassa percentuale, impatta sulla variabilità della taglia.

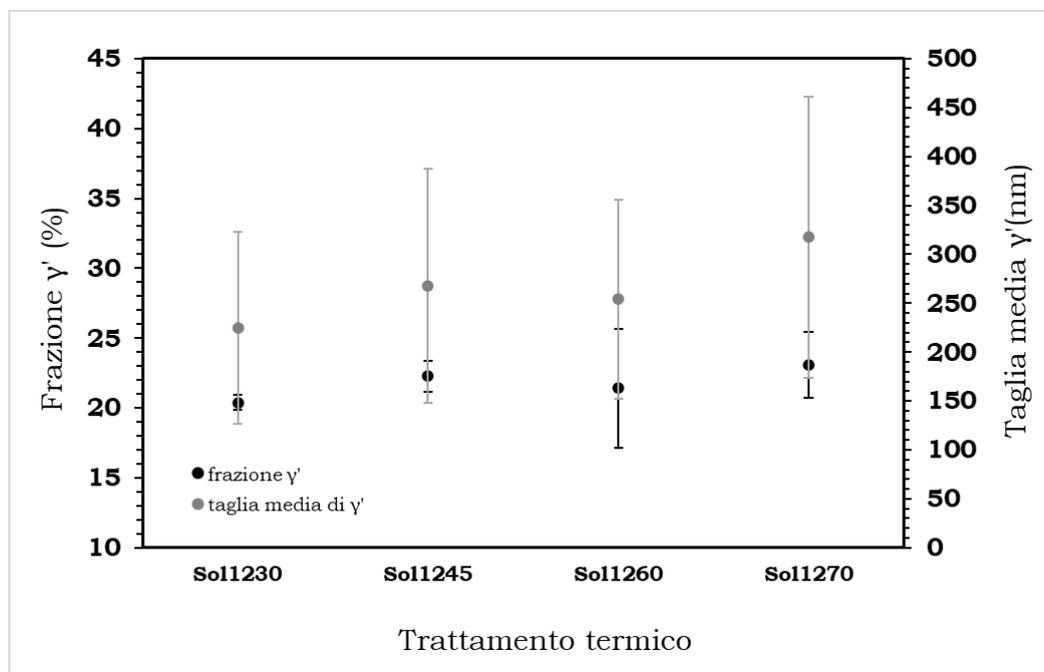


Figura 3.20-Frazione e della taglia media di  $\gamma'$  in funzione della temperatura di solubilizzazione.

Successivamente sono stati analizzati i campioni HIP tradizionale (R 28-09, Figura 3.21 (a, b)) e HIP-quench (R 28-12, Figura 3.22 (a, b)). In cui il primo subisce solubilizzazione subsolvus in forno HIP, mentre il secondo viene comunque trattato in forno HIP ma ad una temperatura supersolvus di 1260°C (4h, 160MPa) seguito da tempra in gas Argon. Questi campioni mostrano un indice G molto simile fra loro causato dalla dimensione dei grani molto piccola e simile sia sul piano xy che su z. Dalle immagini, però, si nota molto bene la direzionalità dei grani cristallini rispetto ai solubilizzati, ne risulta che, per i campioni HIPtrad e HIP-quench, viene misurato un valore di aspect ratio su xy pari a circa 2-2.5 mentre su z si osservano dei grani estremamente allungati con un aspect ratio compreso tra 5 e 7. Inoltre, è evidente la conformazione a grani serrati di piccole dimensioni (30  $\mu\text{m}$ ) con una forma molto complessa.

Correttamente, l'HIP tradizionale, in Figura 3.21, presenta una geometria dei grani simile all' AsBuilt, infatti, il trattamento subsolvus non è in grado di solubilizzare totalmente  $\gamma'$  che, quindi, rimane a bordo grano e ne blocca la crescita durante il trattamento termico. Ciò che risulta anomalo è riscontrate la stessa morfologia e, soprattutto, la stessa dimensione dei grani nel campione HIP-quench; qui, il trattamento supersolvus teoricamente permette la totale solubilizzazione e, quindi, dovrebbe generare dei grani grossi equiassiali. Si può spiegare questo comportamento solo ipotizzando un forte impatto della pressione di HIP; infatti, se l'alta pressione impedisse la completa solubilizzazione anche a 1260°C, si spiegherebbe nuovamente la presenza di grani fini molto allungati dovuti alla presenza di  $\gamma'$  a bordo grano che ne blocca l'ingrossamento.

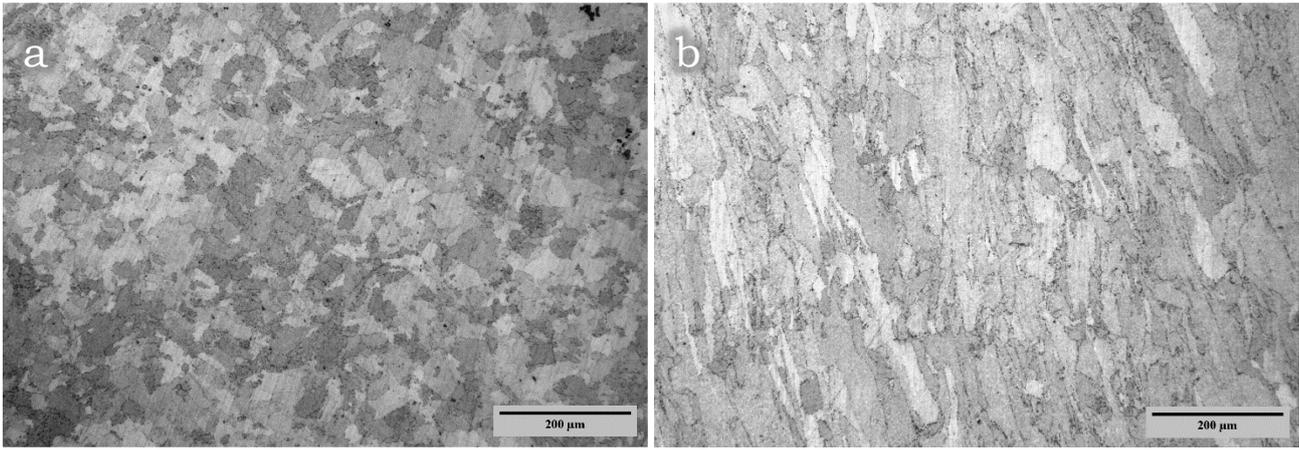


Figura 3.21-HIPtrad, R28-09, (a) sezione xy (b) sezione z.

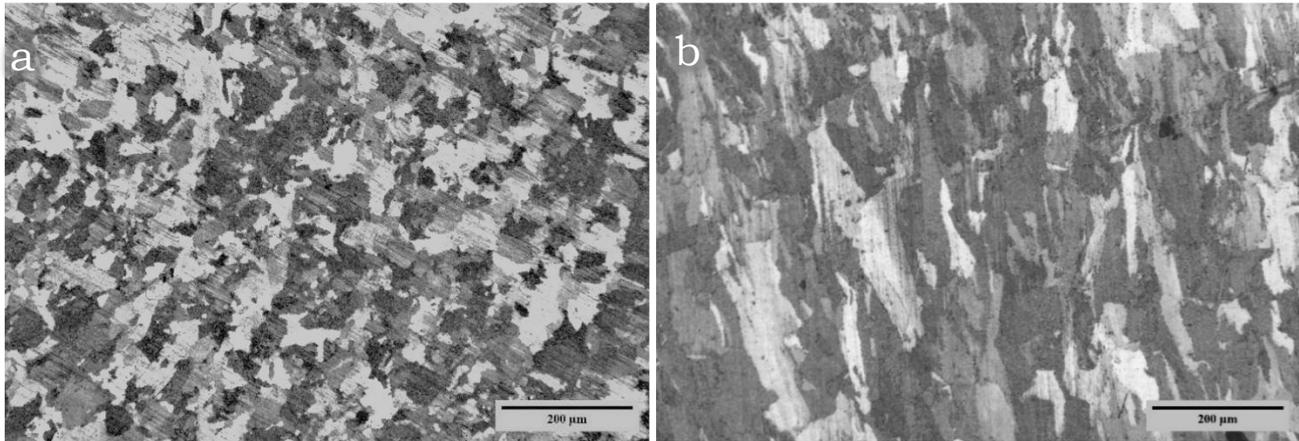


Figura 3.22-HIP-quench, R28-12, (a) sezione xy (b) sezione z.

Nel grafico sulle proprietà della fase rinforzante  $\gamma'$  non verranno inseriti i campioni HIP trad e HIP-quench in quanto la struttura ottenuta presenta una conformazione “fan like” (ovvero simili a delle ventole) ben lontana dalla struttura ottimale cubica. In entrambi i casi, dall’algoritmo SEM\_ImageJ, è stata misurata una maggiore percentuale di  $\gamma'$  rispetto ai casi precedenti, attorno al 30% e soprattutto si nota la presenza di  $\gamma'$  primario molto grande di forma irregolare, con una lunghezza superiore al micron rispetto alle particelle fan like di  $\gamma'$  secondario che si aggirano attorno ai 700 nm (Figura 3.23, Figura 3.24(a)). Bisogna notare che, diversamente dalla CM247 LC, per queste immagini il software ha avuto maggiori problemi a distinguere correttamente le particelle di  $\gamma'$  a causa della forma estremamente irregolare. Infatti, da ulteriori analisi manuali svolte su ImageJ si è ricavata una percentuale di fase rinforzante tra il 20 e il 25 %. Tale valore risulta maggiormente attendibile se si considera vera l’ipotesi che la pressione abbia un effetto negativo sul processo di solubilizzazione. Il dettaglio più importante, qui, è proprio dato dal fatto che se da un lato nell’HIP tradizionale è sensato ottenere la struttura fan like a causa del raffreddamento lento del processo stesso che porta all’ingrossamento incontrollato di  $\gamma'$ . Dall’altro, nell’HIP-quench, l’elevata velocità di raffreddamento imposta dovrebbe portare a  $\gamma'$  cubico, cosa che non avviene (Figura 3.24 (a, b)). L’evidenza sperimentale che mostra  $\gamma'$  irregolare anche in questo campione conferma l’ipotesi precedente che afferma il forte impatto della pressione nel processo di solubilizzazione e precipitazione della fase rinforzante.

Riassumendo, si è ipotizzato che la pressione applicata in forno HIP causi in primo luogo un’errata solubilizzazione di  $\gamma'$  che rimane a bordo grano in forma irregolare e limita la crescita del grano; in secondo luogo, impatta sulla morfologia con cui la fase rinforzante riprecipita nonostante l’elevata velocità di raffreddamento.

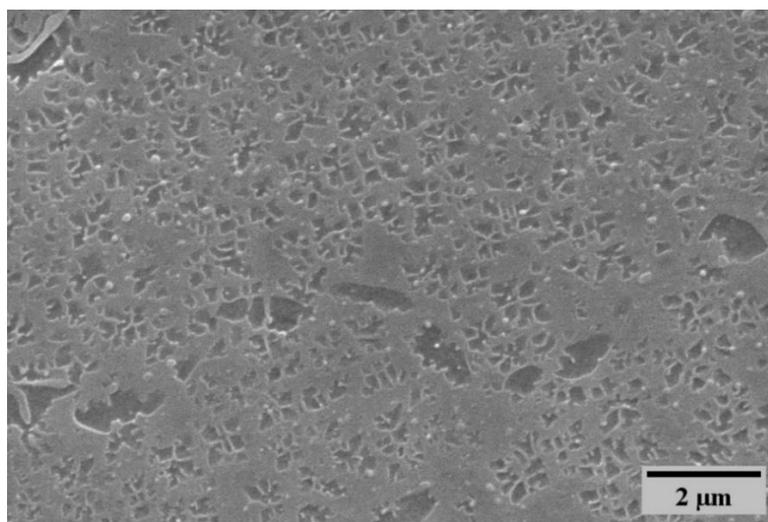


Figura 3.23-HIPtradizionale dopo attacco Kalling.

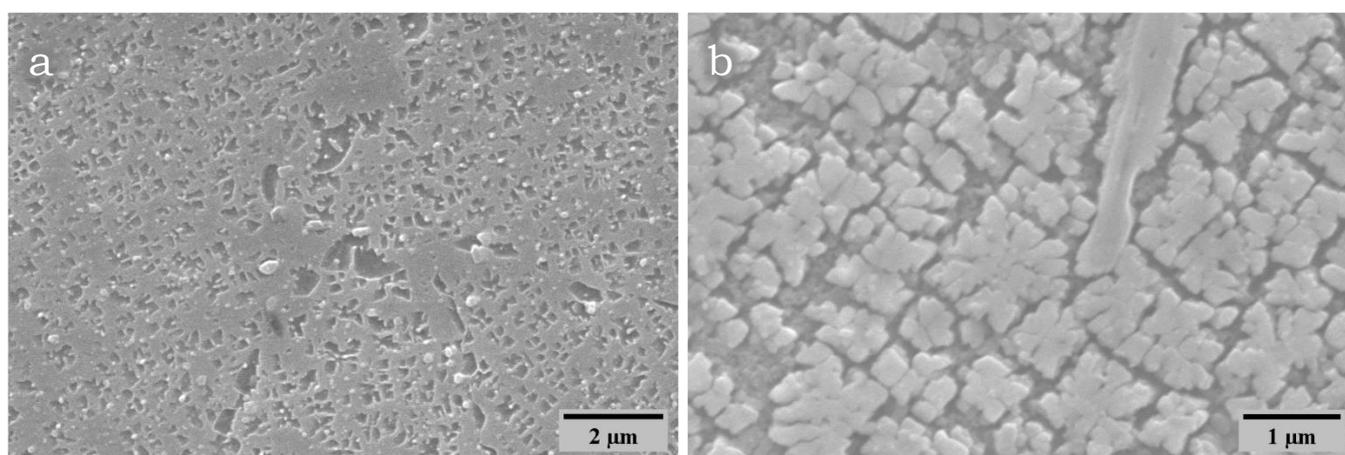


Figura 3.24-HIP-quench: (a) dopo attacco Kalling, (b) dopo attacco elettrolitico.

Successivamente, i campioni 28-09 e 28-01 vengono definiti rispettivamente come HIPtrad+sol1260 (Figura 3.25 (a, b)) e HIP+sol1260 (Figura 3.26 (a, b)) in quanto subiscono un processo di seconda solubilizzazione eseguito a 1260°C in forno a bassa pressione subito dopo i trattamenti in forno HIP. La prima solubilizzazione in HIP prevede i medesimi parametri descritti per i due campioni precedenti, ovvero in un caso HIP tradizionale (HIPtrad+sol1260) e nell'altro HIP-quench (HIP+sol1260).

Il risultato della seconda solubilizzazione è una dimensione media del grano decisamente più grande rispetto ai campioni che subiscono solamente HIP. I grani risultano infatti molto simili ai solubilizzati a 1260°C e 1270°C, ovvero variabili tra i 50 e 70 μm. Il motivo risiede nel fatto che, in entrambi i casi, applicare il primo step di HIP permette di dissolvere solo parzialmente  $\gamma'$ ; nel campione HIPtrad+sol1260 a causa della temperatura troppo bassa, mentre nel campione HIP+sol1260 a causa dell'elevata pressione. Ne consegue che nella seconda solubilizzazione a 1260°C in forno a bassa pressione si segue il processo classico che permette la totale dissoluzione di  $\gamma'$ . Quindi, si hanno meno particelle di fase rinforzante che limitano la crescita del grano. Inoltre, in Figura 3.25 (a, b) e Figura 3.26 (a, b) si osserva che la differenza tra le immagini prese sul piano xy e quelle prese su piano z è minima.

L'aspect ratio risulta essere di circa 1.3-1.6 su xy e circa 1.8-2.3 lungo z, valori validi sia per il campione HIPtrad+sol1260 in Figura 3.25 che per l'HIP+sol1260 in Figura 3.26. Rispetto ai due campioni precedenti, dunque, si ottengono grani grossolani, non con una forma contorta, e con un alto grado di isotropia in entrambe le sezioni (xy e z).

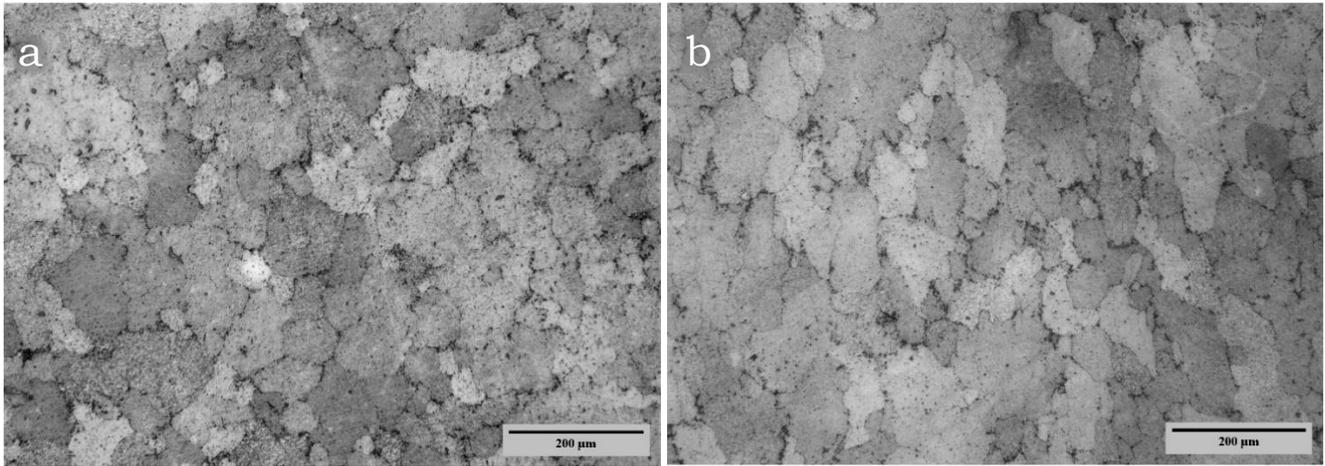


Figura 3.25-HIPtrad+sol1260, R28-09, (a) sezione xy (b) sezione z.

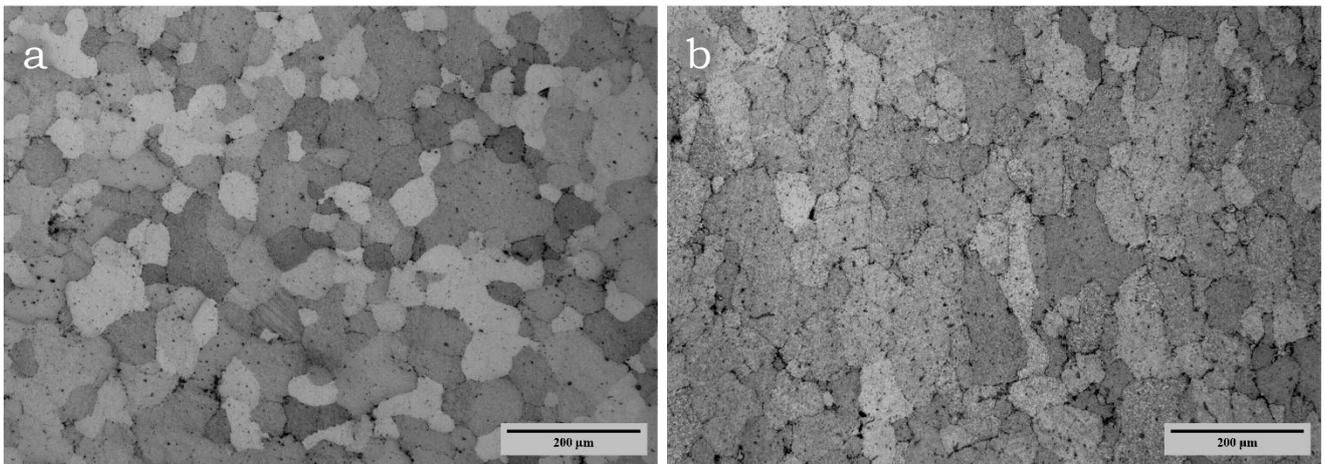


Figura 3.26-HIP+sol1260, R28-01, (a) sezione xy (b) sezione z.

Infine, si mostra il campione che subisce trattamento termico completo che consiste nella solubilizzazione a 1260°C (2h a 160MPa) seguita da first aging a 1080°C (4h a 150MPa) con tempra ad Argon, il tutto eseguito in forno HIP. Questo campione, mostrato in Figura 3.27, presenta un basso livello di anisotropia tra xy e z, grani di circa 44 μm ma che sono comunque caratterizzati da una forma contorta a grano serrato. Subendo un solo step di solubilizzazione in forno HIP i grani risultano più piccoli dei campioni HIPtrad+sol1260 e HIP+sol1260, nonostante questo risultano comunque più grandi rispetto ai solo solubilizzati in HIP (HIPtrad e HIP-quench) grazie al lungo trattamento termico di circa 10 ore che permette l'ingrossamento del grano.

Seguendo la logica precedente si può ipotizzare che alla fine del trattamento di solubilizzazione e tempra si sia ricavata una struttura simile al campione HIP-quench (Figura 3.22 e Figura 3.24), ovvero,  $\gamma'$  a struttura fan like e grani irregolari allungati su z. In seguito, il trattamento di aging a 1080°C per 4 ore potrebbe aver permesso l'ingrossamento di  $\gamma'$  e l'aumento del mismatch tra matrice austenitica e fase rinforzante che, quindi, causa la degenerazione della morfologia fan like in  $\gamma'$  nuovamente cubico (Figura 3.31 e Figura 3.32). Così facendo si spiega anche il motivo per cui i grani, nonostante siano più grossi e maggiormente equiassiali del campione HIP-quench, mantengono una forma piuttosto irregolare e una dimensione che, comunque, potrebbe non essere ancora sufficiente per avere una buona resistenza al creep (aspect ratio di circa 1.4 su xy e 2.2 lungo z). Infatti, si può pensare che rimanga del  $\gamma'$  a bordo grano derivante dalla fase di solubilizzazione (a causa dell'alta pressione) che, quindi, anche in fase di aging, ha lo stesso effetto e limita la dimensione dei grani e provoca la forma irregolare (Figura 3.27 (a, b)).

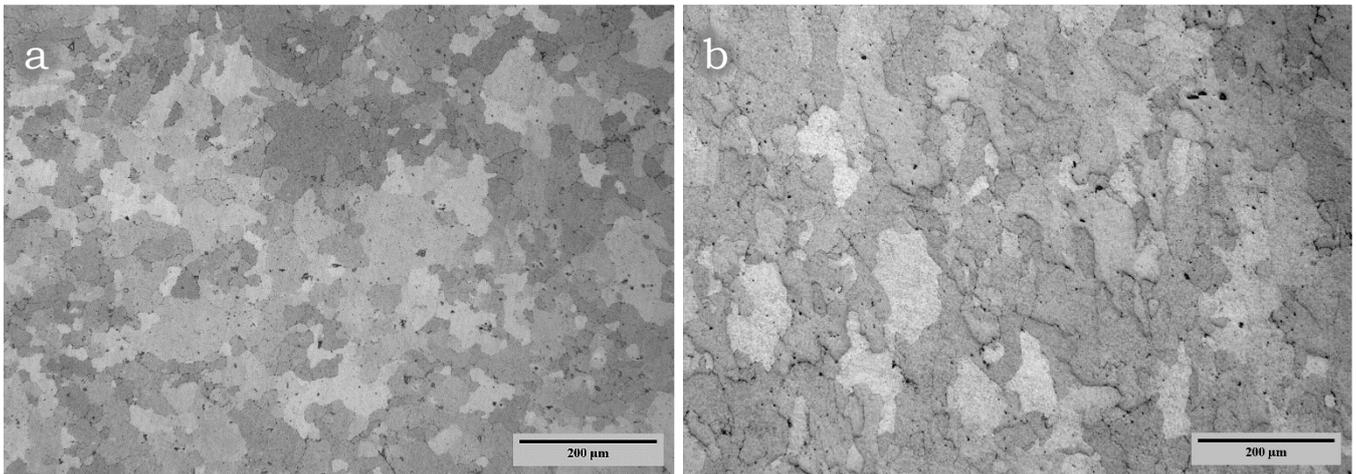


Figura 3.27-TTcompleto, R28-06, (a) sezione xy (b) sezione z.

Di seguito viene, quindi, schematizzato in Figura 3.28 l'andamento della dimensione del grano G per i campioni che hanno subito il processo di HIP e la relativa tabella di conversione (Tabella 3.2).

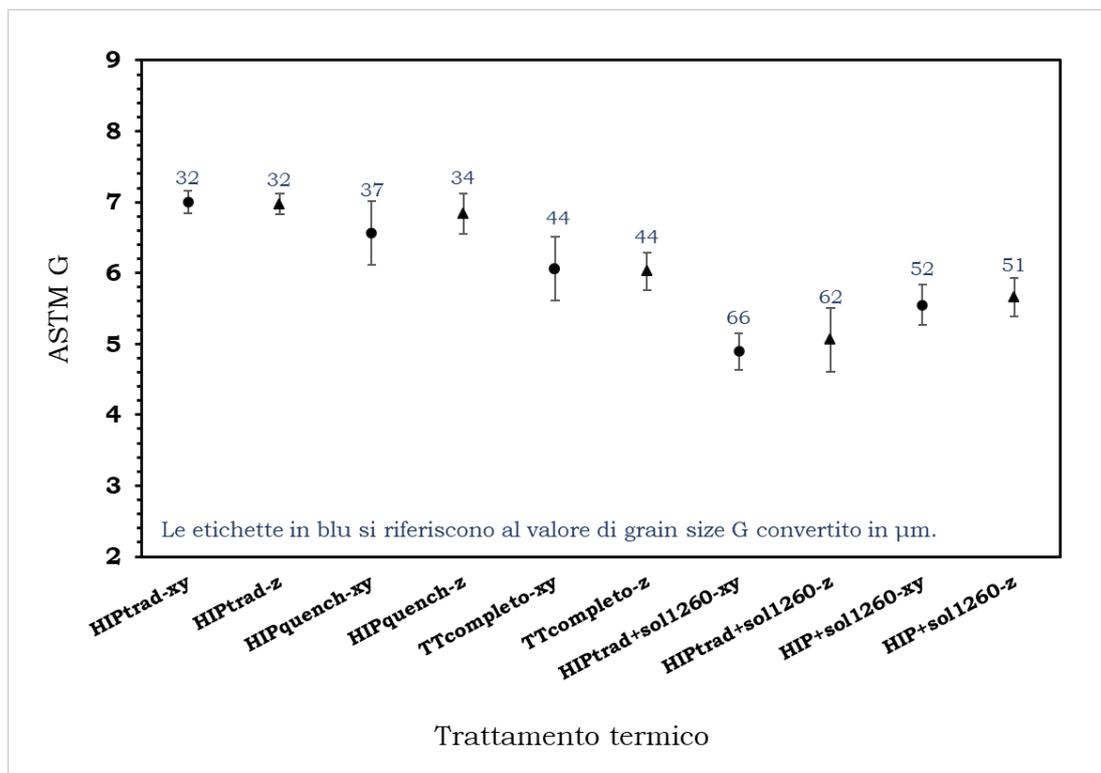


Figura 3.28-Andamento di G (grain size) sia su XY sia su Z per i campioni che subiscono HIP.

Tabella 3.2-Tabella di conversione da Grain Size G a diametro equivalente  $\bar{d}$

G	7,0	7,0	6,6	6,8	6,1	6,0	4,9	5,1	5,6	5,7
$\bar{d}$ (μm)	32	32	37	34	44	44	66	62	52	51

Si procede, poi, con la descrizione delle caratteristiche di  $\gamma'$  per i campioni HIPtrad+sol1260, HIP+sol1260 e TTcompleto. Se da un lato si è capito che la sola solubilizzazione sia subsolvus (HIPtrad) che supersolvus (HIP-quench) in forno HIP non porta a buon risultati in termini di microstruttura di  $\gamma'$ , dall'altro si è cercato di ottenere nuovamente le caratteristiche ottimali della fase rinforzante applicando una seconda solubilizzazione in forno a bassa pressione.

Il risultato è stato ottenere una distribuzione bimodale di  $\gamma'$  con  $\gamma'$  primario piuttosto irregolare ma di dimensioni solo leggermente più grandi di  $\gamma'$  secondario. Quest'ultimo invece si presenta altamente cuboidale con una taglia media di circa 200 nm, con una frazione volumetrica attorno al 20%. Queste caratteristiche risultano comuni sia al campione HIPtrad+sol1260 (Figura 3.29 (a, b)) che all'HIP+sol1260 (Figura 3.30 (a), (b)).

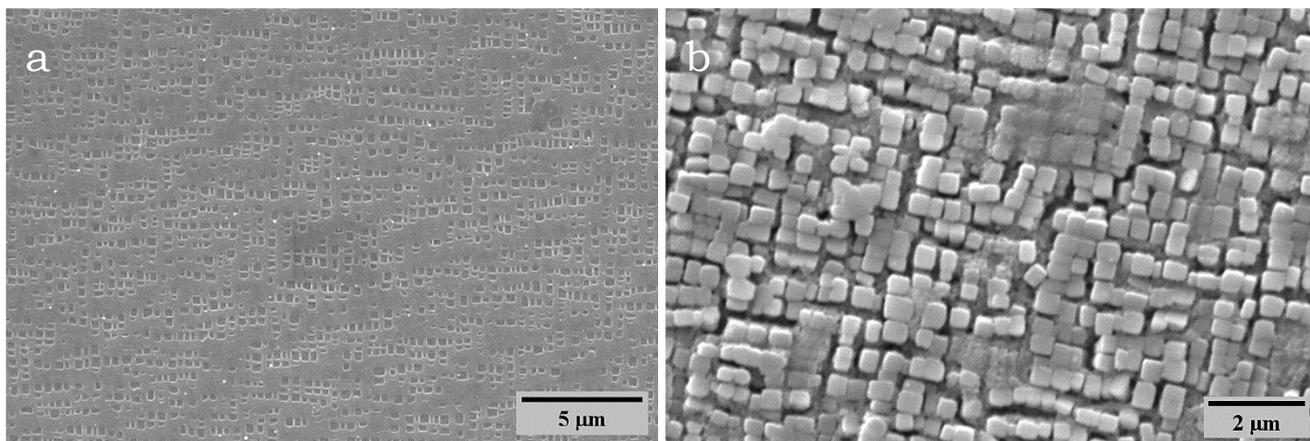


Figura 3.29-HIPtrad+sol1260: (a) dopo attacco Kalling, (b) dopo attacco elettrolitico.

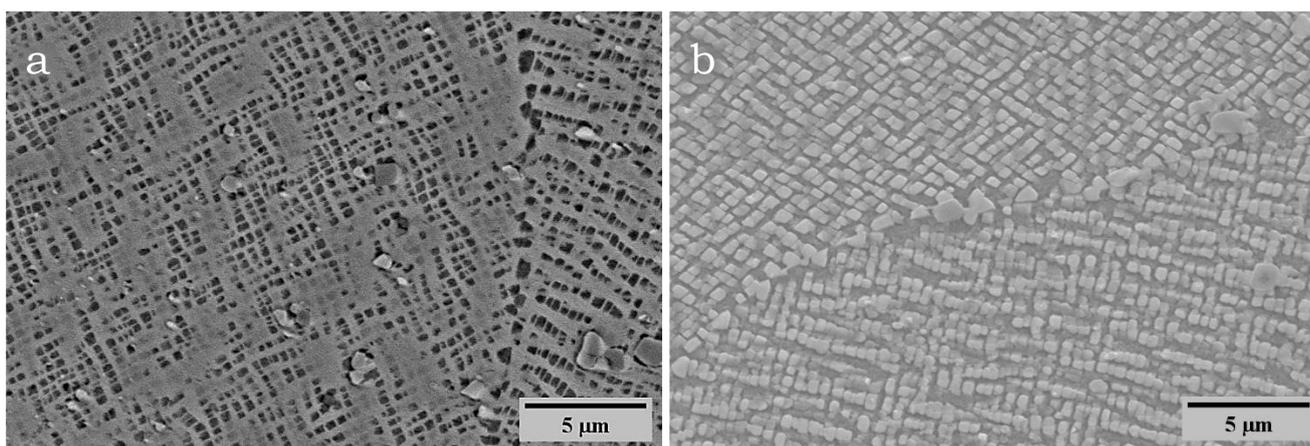


Figura 3.30-HIP+sol1260: (a) dopo attacco Kalling, (b) dopo attacco elettrolitico.

Infine, è mostrata la microstruttura ottenuta dal trattamento termico completo, ovvero l'unico campione che prevede oltre alla fase di solubilizzazione supersolvus a 1260°C anche una fase di aging, svolta sempre in forno HIP, a 1080°C. Tale campione risulta caratterizzato da circa il 36% di  $\gamma'$  con una dimensione media di 250 nm. La fase rinforzante si presenta ordinata e perfettamente cubica, inoltre, si osserva la presenza di  $\gamma'$  primario a bordo grano ma in bassa percentuale e con dimensioni piuttosto simili al secondario per quanto, comunque, di forma irregolare (Figura 3.31 (a, b)). Si ipotizza che sia questa tipologia di  $\gamma'$  che blocca la crescita del grano in quanto deriva dalla fase di solubilizzazione e rimane fissa senza dissolversi durante il trattamento di aging.

Il motivo per l'elevata percentuale di fase rinforzante è, semplicemente, lo step di Aging a 1080°C che permette la precipitazione della fase cuboidale in grande quantità (Figura 3.32).

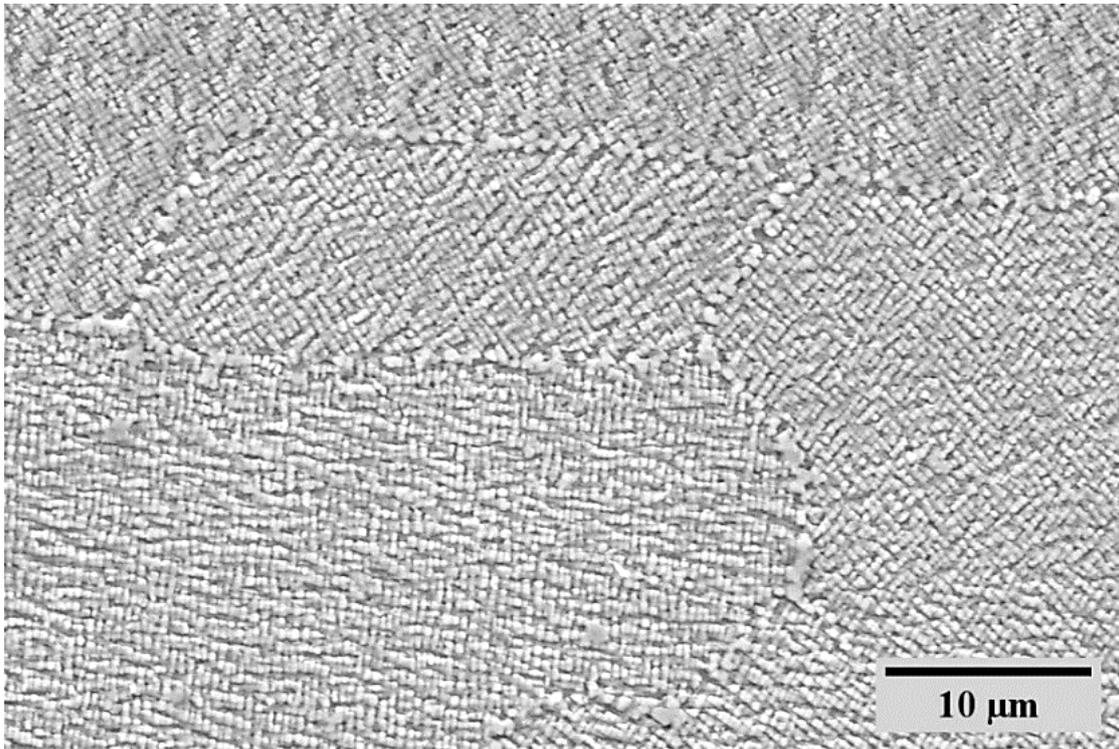


Figura 3.31-TTcompleto, attacco chimico elettrolitico.

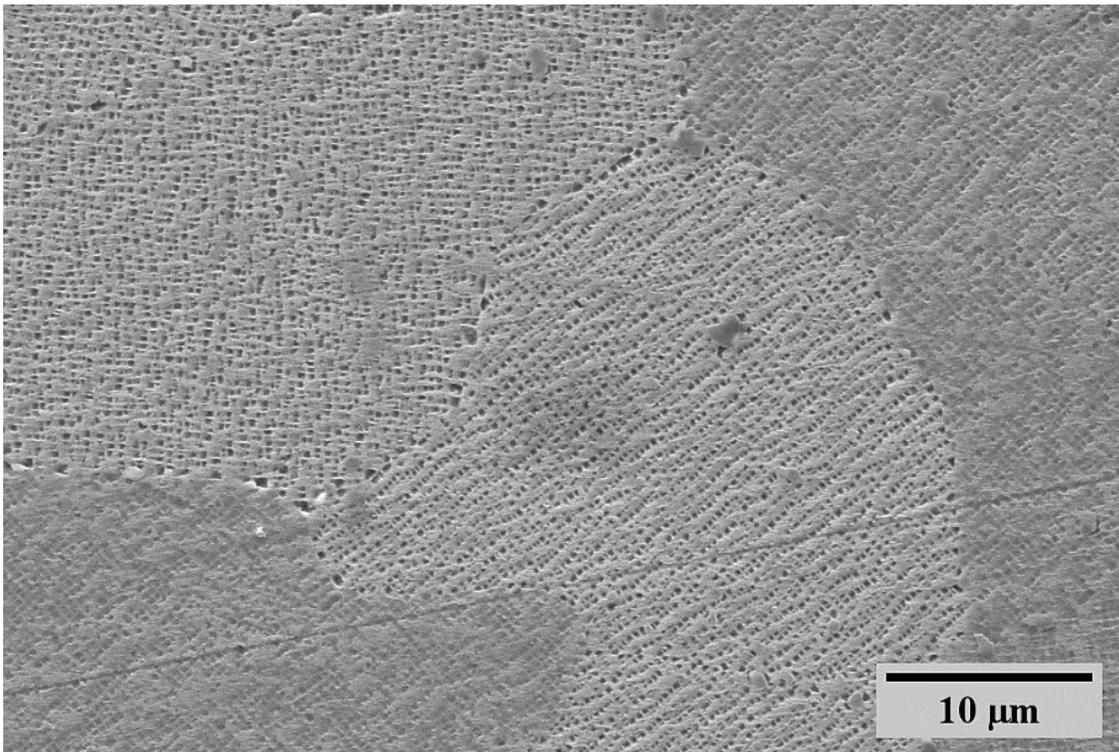


Figura 3.32-TTcompleto, attacco chimico Kalling.

Nel grafico in Figura 3.33 si riassume l'andamento della frazione e della taglia di  $\gamma'$ ; in generale si osserva che la dimensione rimane costante tra i 200 e 250 nm mentre si ha una grossa differenza nella quantità di fase rinforzante.

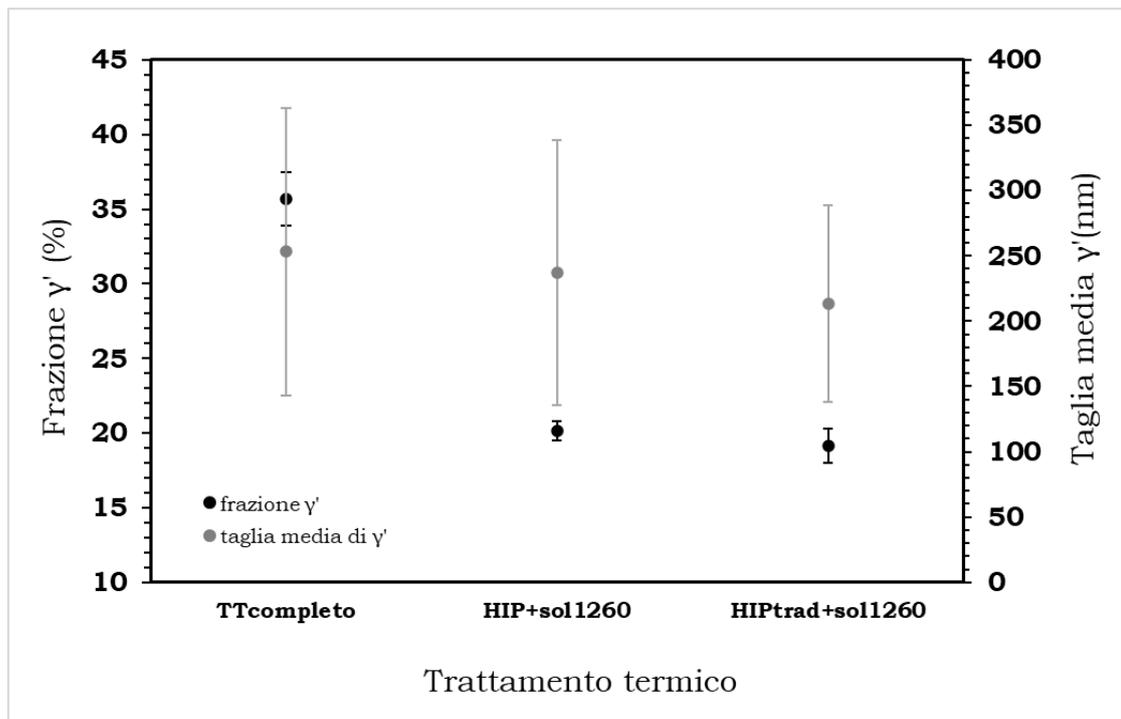


Figura 3.33-Andamento della frazione e della taglia media di  $\gamma'$  per i campioni che subiscono un passaggio in forno HIP.

A conclusione del paragrafo si riassumono i dati ricavati dallo studio della microstruttura dei vari campioni a seguito dei diversi trattamenti termici. Si osserva quindi che la maggior parte dei campioni presenta una dimensione media del grano che varia tra i 44 e 75 $\mu\text{m}$  (Figura 3.34 e Tabella 3.3) ad esclusione dei solubilizzati a 1230 e 1245 $^{\circ}\text{C}$ , per cui la temperatura non è sufficientemente alta a permettere l'espansione del grano, e dei campioni che subiscono solo il trattamento di solubilizzazione in forno HIP (HIPtrad e HIP-quench). In questi ultimi due campioni si ipotizza che l'effetto della pressione influisca sul processo di solubilizzazione e sulla crescita stessa dei grani.

Per quanto riguarda la fase  $\gamma'$ , mediamente rimane costante sia in quantità che in taglia per tutti i campioni presentati in Figura 3.35 eccetto per il TTcompleto che, grazie allo step di aging, è caratterizzato da una frazione di  $\gamma'$  molto maggiore. A subire notevoli variazioni, invece è la sua morfologia; solo applicando una solubilizzazione pari o superiore a 1260 $^{\circ}\text{C}$  in forno a bassa pressione o in aria si ottiene la struttura cuboidale ben uniforme. Invece, nonostante l'HIP-quench coinvolga questo stesso trattamento supersolvus a 1260 $^{\circ}\text{C}$ , si ricava un  $\gamma'$  molto irregolare più simile al trattamento subsolvus HIPtrad. Questo implica, in primo luogo, che il solo passaggio di solubilizzazione in forno HIP seguito da rapido raffreddamento non è in grado di garantire la microstruttura necessaria per le applicazioni pratiche. In secondo luogo, la termodinamica che definisce la crescita dei grani e la cinetica legata alla solubilizzazione e riprecipitazione di  $\gamma'$  risultano essere funzione della pressione oltre che della temperatura.

L'ultimo particolare da evidenziare riguarda l'analisi dei carburi che, qui, diversamente dalla lega CM247 LC, non è stata eseguita in quanto in molte delle immagini acquisite al SEM la presenza di queste fasi è così scarsa da rendere la valutazione troppo complessa ed inefficace.

Data la microstruttura ottenuta nei campioni HIP-quench e TTcompleto è stato necessario andare ad analizzare anche i medesimi campioni prodotti per la CM247 LC. Questo confronto è, infatti, indispensabile per verificare che il comportamento sia costante e comune a questo tipo di superleghe ad alto contenuto di  $\gamma'$ . Nel Capitolo 3 verranno, quindi, riportati i dati delle analisi effettuate.

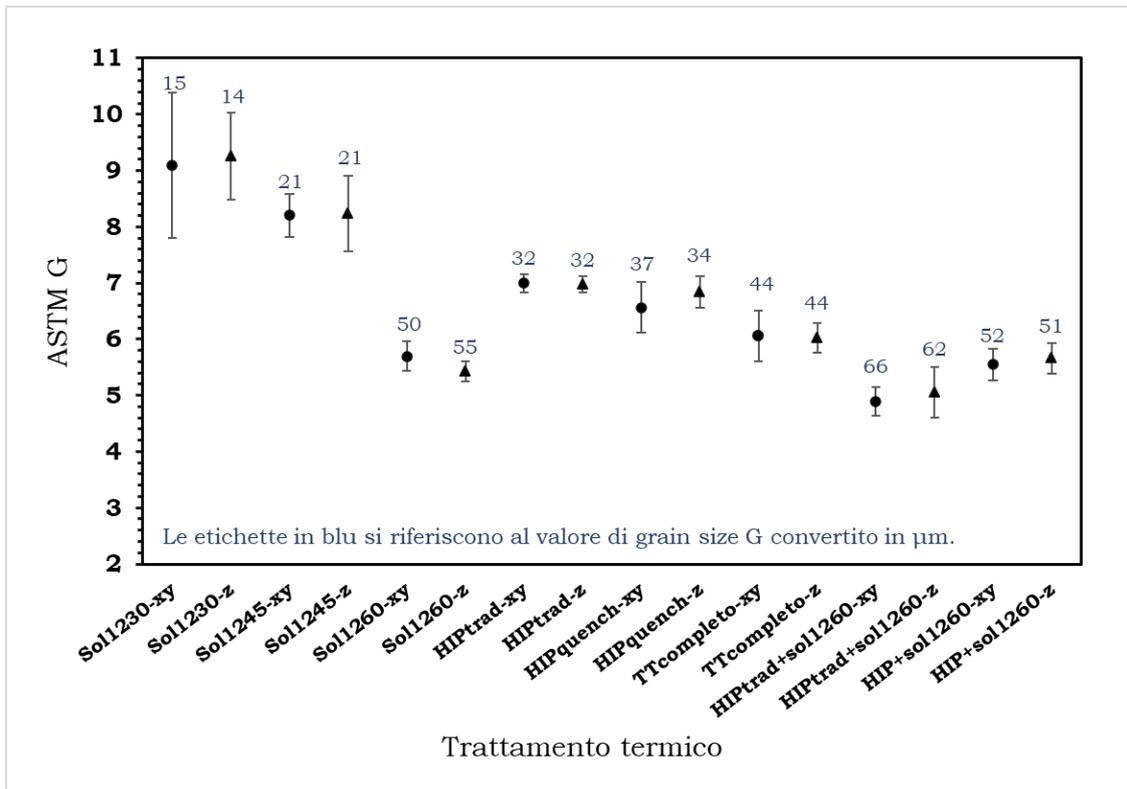


Figura 3.34-Andamento globale della taglia del grano sia sulla sezione XY sia su Z a seconda del tipo di trattamento termico applicato.

Tabella 3.3-Tabella di conversione da Grain Size G a diametro equivalente  $\bar{d}$

G	9,1	9,3	8,2	8,2	5,7	5,4	5,2	4,5	7,0	7,0	6,6	6,8	6,1	6,0	4,9	5,1	5,6	5,7
$\bar{d}(\mu\text{m})$	15	14	21	21	50	55	59	75	32	32	37	34	44	44	66	62	52	51

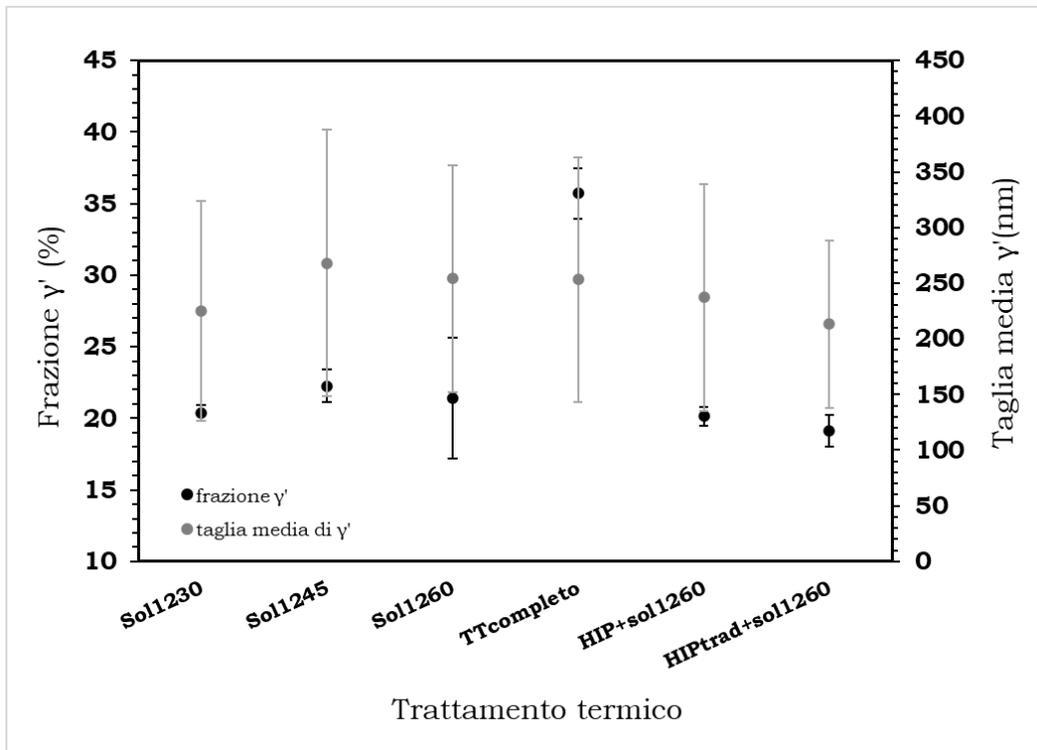


Figura 3.35-Andamento della frazione di  $\gamma'$  e della taglia media di  $\gamma'$  a seconda del trattamento termico applicato.

### 3.3. ANALISI DELLA DUREZZA E DELLE TENSIONI RESIDUE

Di seguito in Figura 3.36 viene mostrato l'andamento della durezza Brinell in funzione del tipo di trattamento termico applicato.

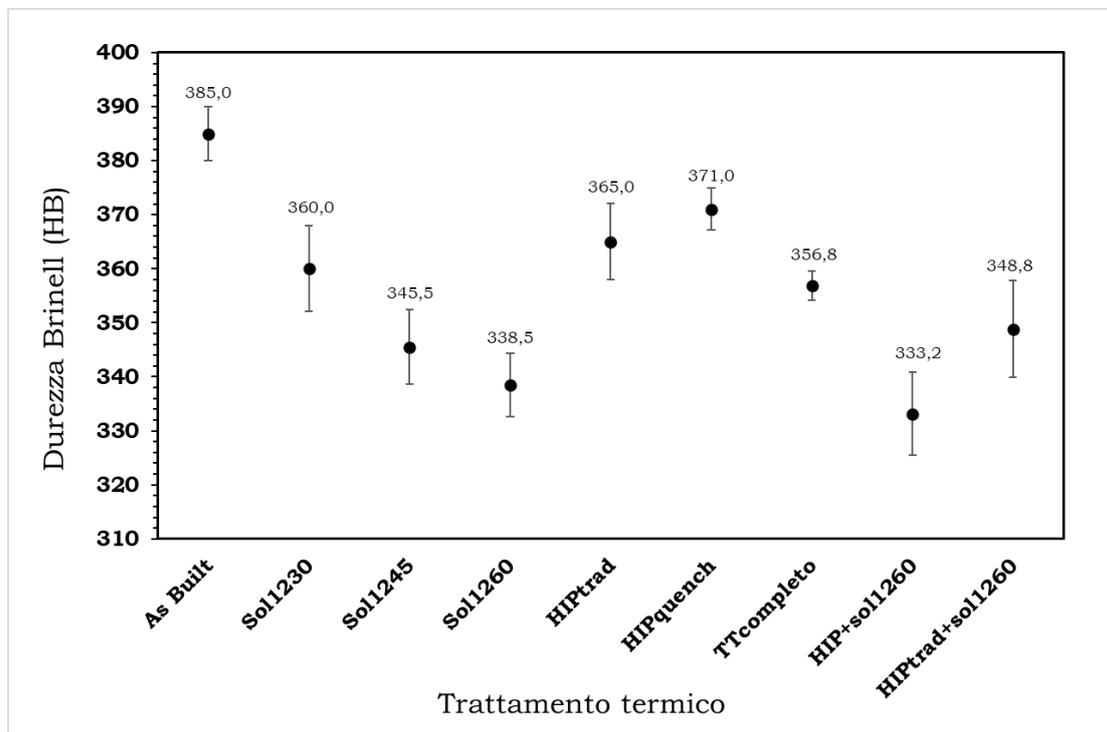


Figura 3.36-Andamento della durezza Brinell in funzione del tipo di trattamento termico.

Per le fasi di sola solubilizzazione, da 1230°C a 1260°C, il grafico è caratterizzato da un andamento decrescente della durezza. Infatti, a 1230°C il contributo maggiore al valore di durezza è dato dalla dimensione molto bassa del grano (360 HB e 15 µm di dimensione del grano); successivamente, aumentando la temperatura aumenta il grano e, di conseguenza, diminuisce la durezza fino a 338,5 HB. Dal grafico in Figura 3.35, si vede che l'aumento di frazione e taglia di  $\gamma'$  è presente e dovrebbe portare a durezza maggiore con l'aumentare della temperatura. Tuttavia, l'ingrossamento del grano provocato dalla temperatura stessa è molto più significativo della variazione di quantità e dimensione della fase  $\gamma'$ ; per tale ragione la dimensione del grano risulta essere il parametro più importante del determinare la durezza dei campioni solo solubilizzati. Il valore di durezza del campione solubilizzato a 1270°C non è stato inserito in quanto subisce una diversa modalità di tempra; infatti, il Sol1270 viene raffreddato in aria e questo causa una velocità di raffreddamento elevatissima che rende impossibile il confronto con le proprietà meccaniche degli altri campioni.

I successivi campioni: l'HIP tradizionale e l'HIP-quench presentano una durezza decisamente maggiore; rispettivamente 365 e 371 HB, questo a causa dei grani molto fini di circa 35 µm a struttura serrata. Tuttavia, la fase rinforzante è caratterizzata dalla geometria "fan like" in quantità attorno al 20% che non realizza le massime proprietà meccaniche. In questo caso, quindi, il valore alto di durezza è collegato alla dimensione molto piccola dei grani e anche alla presenza di  $\gamma'$  primario irregolare, non totalmente solubilizzato, che rimane a bordo grano e blocca il moto delle dislocazioni.

Invece, il campione che ha subito il trattamento termico completo mostra una durezza molto simile al solubilizzato a 1230°C; infatti, la fase  $\gamma'$  si presenta cuboidale e presente in elevata quantità (circa il 35% contro il 20-25% in media degli altri campioni) ma a contrastare l'effetto rinforzante della fase rinforzante è la presenza di grani grossolani.

La loro dimensione si attesta attorno ai 44  $\mu\text{m}$ , quindi maggiore della dimensione dei grani nei campioni HIPtrad e HIP-quench ma minore dell'HIPtrad+sol1260 e dell'HIP+sol1260; perciò, anche la durezza rimane con un valore intermedio tra queste stesse coppie di campioni appena citate.

Gli ultimi due campioni (HIP+sol1260 e HIPtrad+sol1260) risultano, infine, avere un grano piuttosto grosso, simile al solo solubilizzato a 1260°C, che quindi permette elevata resistenza al creep. Allo stesso tempo, questi campioni sono caratterizzati da una fase  $\gamma'$  altamente cuboidale, ben distribuita e in elevata quantità che aumenta il valore di durezza raggiunta. Nonostante ciò, rispetto a HIP trad, HIP-quench e TTcompleto, si hanno dei valori di durezza minori perché lo step di solubilizzazione successivo causa un netto ingrossamento del grano e, inoltre, dall'analisi di cricche e pori si osserva che entrambi i campioni sono caratterizzati da un'alta percentuale di difetti interni. Il campione HIPtrad+sol1260 subisce la riapertura di pori e cricche per l'espansione del gas intrappolato, mentre, l'HIP+sol1260 presenta una quantità e una dimensione così alti e forma così grossolana dei difetti da essere giustificati solamente da problemi avvenuti durante la fase di stampa LPBF. Ciò significa che le proprietà meccaniche di questi ultimi due campioni comunque non sono sufficienti nonostante le ottime caratteristiche microstrutturali.

Di seguito è aggiunta la Tabella 3.4 che dimostra che inizialmente i campioni sono fortemente tensionati a causa del processo stesso di produzione; successivamente al trattamento termico le tensioni vengono rilasciate e, al contrario, si osserva uno stato di compressione superficiale.

Tabella 3.4-Tensioni residue nei campioni AsBuilt e Stress relieved.

<b>Sezione</b>	<b>Punto</b>	<b>Distanza (mm)</b>	<b>AsBuilt:<math>\sigma</math> (MPa)</b>	<b>Stress relieved:<math>\sigma</math>(MPa)</b>
xy	1	2	245	-135
	2	10	260	-122
	3	18	281	-72
z	1	2	42	-138
	2	10	14	-177
	3	18	-77	-127

## 4. Risultati: CM247 LC

Diversamente dalla lega precedente, nella CM247 LC il range di temperature che permettono completa solubilizzazione era già stato individuato e risulta essere tra 1245 e 1260°C. Nonostante questo, sono state eseguite delle prove a diverse temperature di solubilizzazione in modo da verificare questi valori e confrontare i risultati ottenuti. I dati interessanti, quindi, sono quelli ricavati dall'applicazione dei vari trattamenti di HIP: HIPtrad, HIP-quench, TTcompleto, HIPtrad+sol1260 e HIP+sol1260 che verranno descritti con maggiore dettaglio nei seguenti paragrafi.

### 4.1. ANALISI DELLA DIFETTOSITA'

Anche in questo caso il software CP\_Imagej va a ricercare la presenza di pori, lack of fusion e cricche. Dall'analisi, quindi, si ricava la frazione di difetti globale e la sua suddivisione rispetto alle 3 classi di difetti interni. Come per la Renè 80 non sono stati analizzati i campioni solo solubilizzati in quanto sono di scarso interesse mentre è stata prestata maggiore attenzione nel confronto tra la caratterizzazione delle porosità nel bulk metallico ad ingrandimento 50X. Nelle seguenti figure vengono presentati alcuni esempi di difetti presenti sulla superficie delle sezioni lucidate. Nella Figura 4.2 (a) si vede, chiaramente, la superficie criccata del campione AsBuilt mentre, alla sua destra (b) il campione TTcompleto mostra una superficie ottimale priva di LOF e cricche, caratterizzata perlopiù da piccoli pori sferici. I campioni HIPtrad e HIP+sol1260 esibiscono proprietà molto simili al TTcompleto e, perciò, le rispettive immagini non vengono aggiunte.

In Figura 4.2 (c) si osserva il campione HIP-quench e la presenza di piccoli precipitati che sono distinguibili dalle porosità sferiche poiché riflettono la luce in modo diverso e appaiono grigio scuro anziché neri. Infine, nell' HIPtrad+sol1260 l'espansione dell'Argon è stata talmente energica da danneggiare buona parte del campione; le immagini acquisite nella sezione rimanente però mostrano una superficie piuttosto uniforme caratterizzata perlopiù da porosità sferiche (Figura 4.2 (d) area segnata in arancione). Data la geometria dei difetti (cricche allungate) è possibile che già a priori il campione non sia stato stampato in modo ottimale. Il risultato visibile in Figura 4.1, quindi, può essere spiegato considerando da un lato grossi difetti che l'HIP non è stato in grado di chiudere e dall'altro l'espansione del gas che ha favorito la riapertura delle cricche.

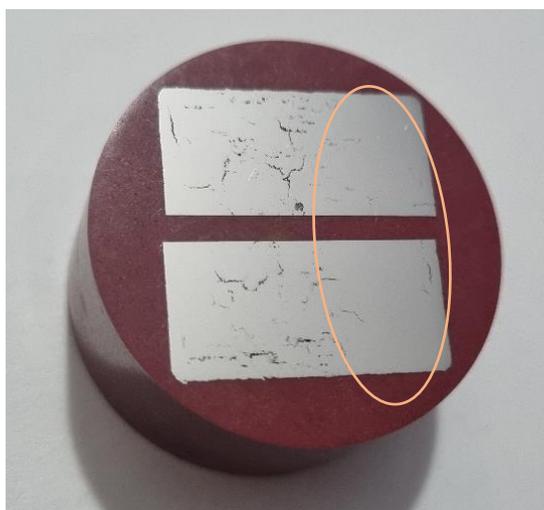


Figura 4.1-Campione HIPtrad+sol1260, si vedono chiaramente le cricche aperte dal gas in espansione. In arancione è cerchiata la zona analizzata che si è mantenuta intatta.

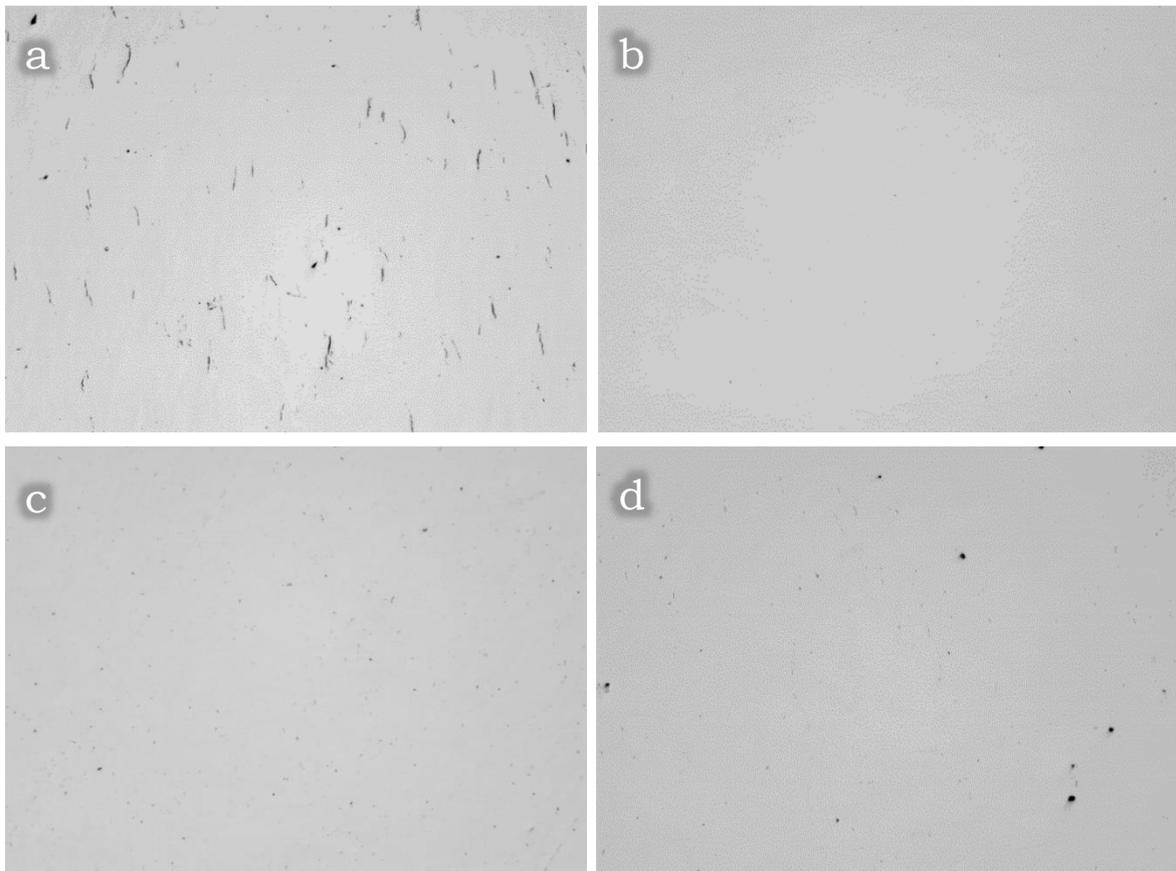


Figura 4.2-Immagine al microscopio ottico a 50X (a) AsBuilt (b) TTcompleto (c) HIP-quench e (d) HIPtrad+sol1260.

Il primo grafico presentato in Figura 4.3 indica l'ottimale andamento per cui le porosità derivate dal processo di stampa vengono chiuse quasi al 100%; infatti, per tutti i trattamenti che hanno coinvolto il forno HIP si osserva una percentuale di difetti inferiore allo 0.1%. È necessario sottolineare nuovamente che il campione HIPtrad+sol1260 è stato danneggiato dall'espansione dell'argon e che i dati presenti nei seguenti grafici sono riferiti alla sezione segnata in arancione che si è mantenuta intatta (Figura 4.1).

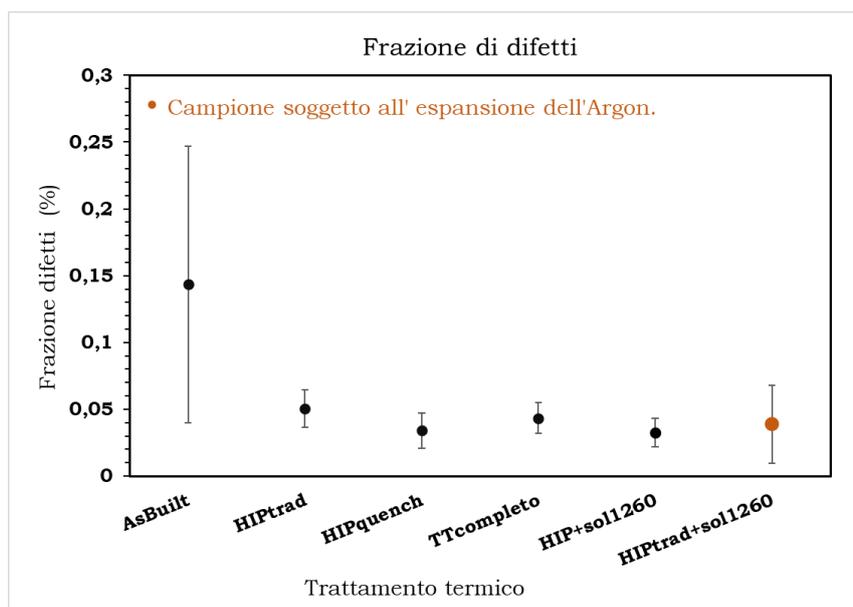


Figura 4.3-CM247 LC: frazione di difetti individuati a 50X. Il campione segnato in arancione è caratterizzato dalla presenza di TIP.

L'analisi in Figura 4.4 della frazione specifica per pori, cricche e LOF mostra che globalmente la quantità di porosità da gas rimane piuttosto costante per tutti i trattamenti, per cricche e LOF invece si ha un picco iniziale nel campione AsBuilt che, poi, cala e si stabilizza attorno allo 0.02% per le cricche e 0.04% per le LOF.

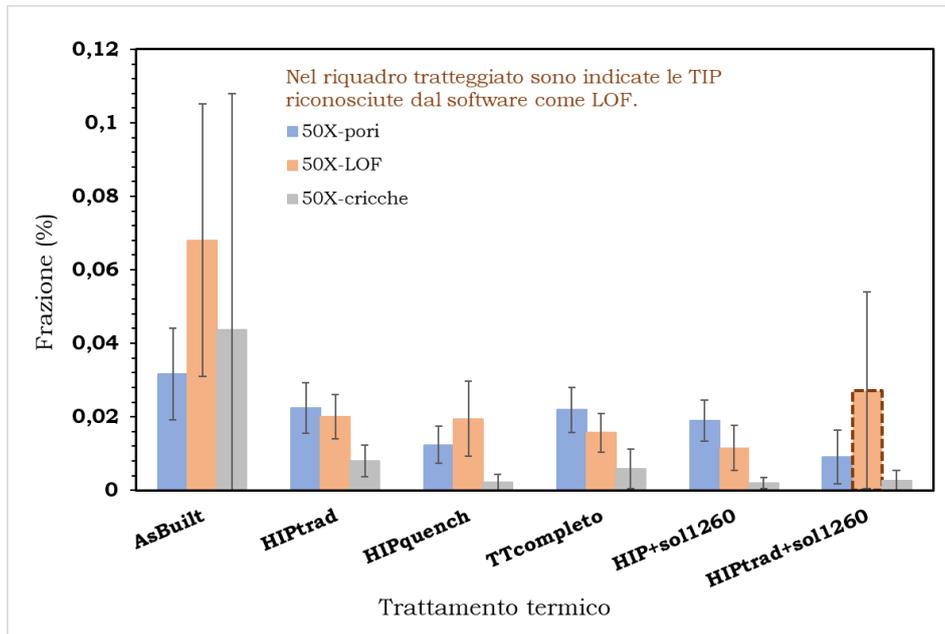


Figura 4.4-Frazione di pori, LOF e cricche a 50X. Il campione HIPtrad+sol1260 è caratterizzato da TIP che, per la loro dimensione sono riconosciute dal software CP\_ImageJ come LOF.

Nell'ultimo grafico in Figura 4.5, che caratterizza la difettosità della CM247 LC, si osserva la dimensione massima che definisce pori, cricche e LOF. Come descritto nel capitolo della Renè 80, per i pori è riportato il diametro massimo in  $\mu\text{m}$ , per le cricche la lunghezza di scheletro, mentre, per le lack of fusion si utilizza il diametro ( $\mu\text{m}$ ) del cerchio avente la medesima area del difetto stesso. In generale, si mantiene l'andamento dei grafici precedenti, in cui, le cricche di dimensione maggiore le troviamo nel campione AsBuilt: circa  $130\mu\text{m}$  per poi calare tra i 20 e i  $60\mu\text{m}$  nei campioni trattati con l'HIP. Pori e LOF, invece, si mantengono rispettivamente sempre sotto ai  $20\mu\text{m}$ . Tranne nel campione HIPtrad+sol1260 dove le TIP raggiungono i  $40\mu\text{m}$  nella sezione rimasta intatta, mentre, in quella danneggiata si vedono difetti dalla forma irregolare allungata con dimensione nell'ordine dei mm.

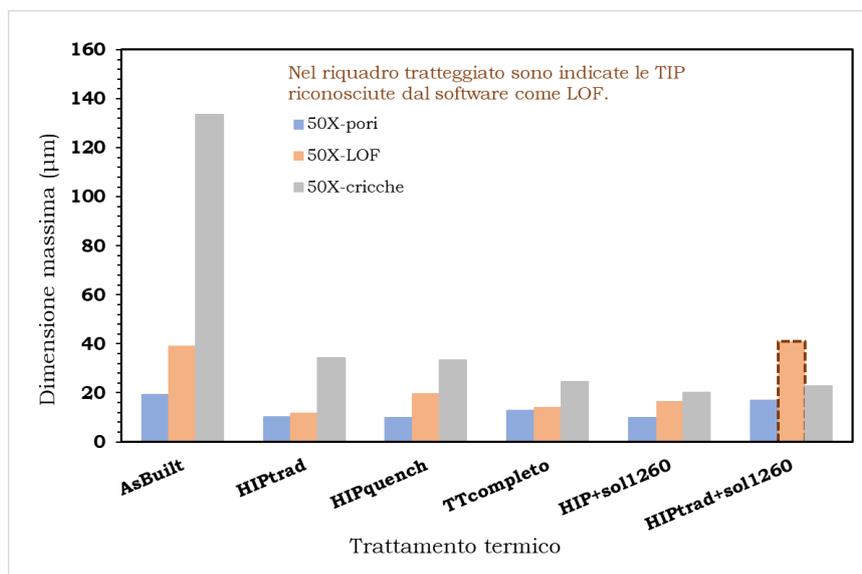


Figura 4.5-Andamento della dimensione massima di pori, cricche e LOF a 50X.

## 4.2. ANALISI MICROSTRUTTURALE

Il primo campione studiato è stato il 27-01, questo primo cubo viene definito AsBuilt, ovvero, dopo l'LPBF non ha subito alcun tipo di trattamento termico.

Le immagini mostrano la microstruttura ottenuta sia in direzione xy che lungo z. Lungo xy, in Figura 4.6 (a) si osservano le passate del laser inclinate di circa 67 gradi come per la Renè 80; mentre lungo z (b) si notano le pozze di fusione di dimensioni variabili da strato a strato per via della rotazione della direzione di stampa.

Anche in questo caso si osservano i classici difetti derivati da questa tipologia di produzione: cricche, porosità da gas e lack of fusion; inoltre, si notano particelle infuse e zone a struttura dendritica prevalentemente orientate lungo z. In Figura 4.6 (c) si nota una particella infusa, accanto ad una lack of fusion, che mantiene la struttura dendritica originaria.

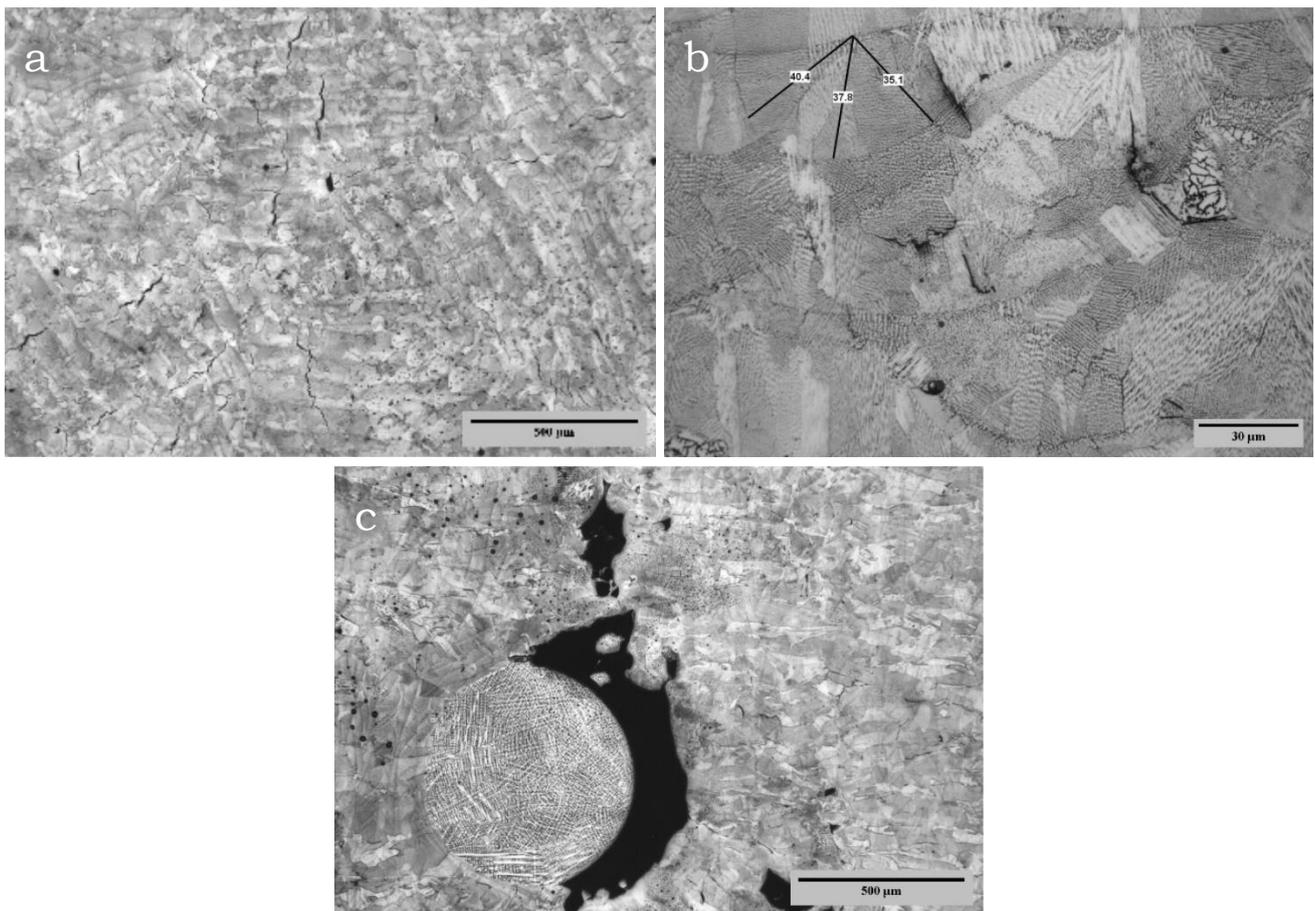


Figura 4.6-Immagini acquisite al microscopio ottico per il campione AsBuilt CM247 LC, 27-01: (a) angolo di 67° tra gli strati sul piano xy, (b) melt pool lungo z, (c) particella infusa visibile lungo z.

L'attacco chimico elettrolitico in Figura 4.7 evidenzia, inoltre, la struttura cellulare a grani fini tipica della produzione mediante LPBF. L'analisi SEM e, in particolare, l'EDS mostrano, poi, la presenza di carburi di Hf, Al, W e Co di tipo  $M_6C$  o  $M_{23}C_6$ . Questi stessi carburi di piccole dimensioni sono presenti anche nelle zone interdendritiche dove la maggiore concentrazione di elementi segregati ne stabilizza la struttura (Figura 4.8). Esattamente come per la Renè 80 l'analisi al microscopio a scansione elettronica non mostra alcun segno della fase rinforzante in quanto la velocità di raffreddamento è troppo elevata. Tracce di  $\gamma'$  potrebbero essere osservate solo con un microscopio più performante, il SEM utilizzato in questo studio non è in grado di rilevarne la presenza.

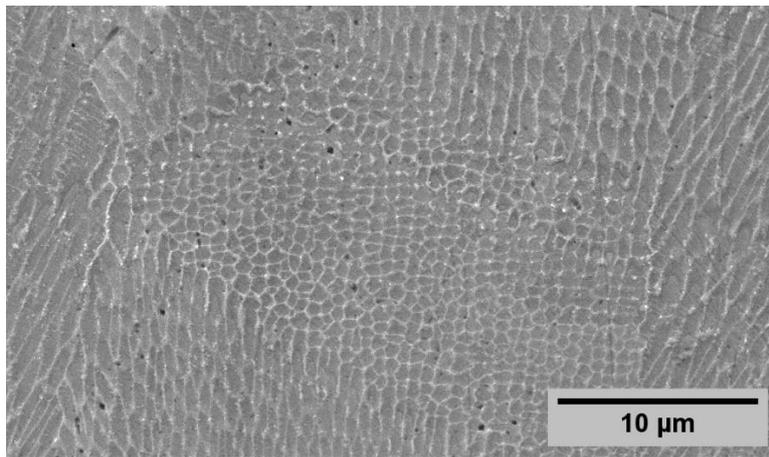


Figura 4.7- Struttura cellulare della CM247 LC AsBuilt.

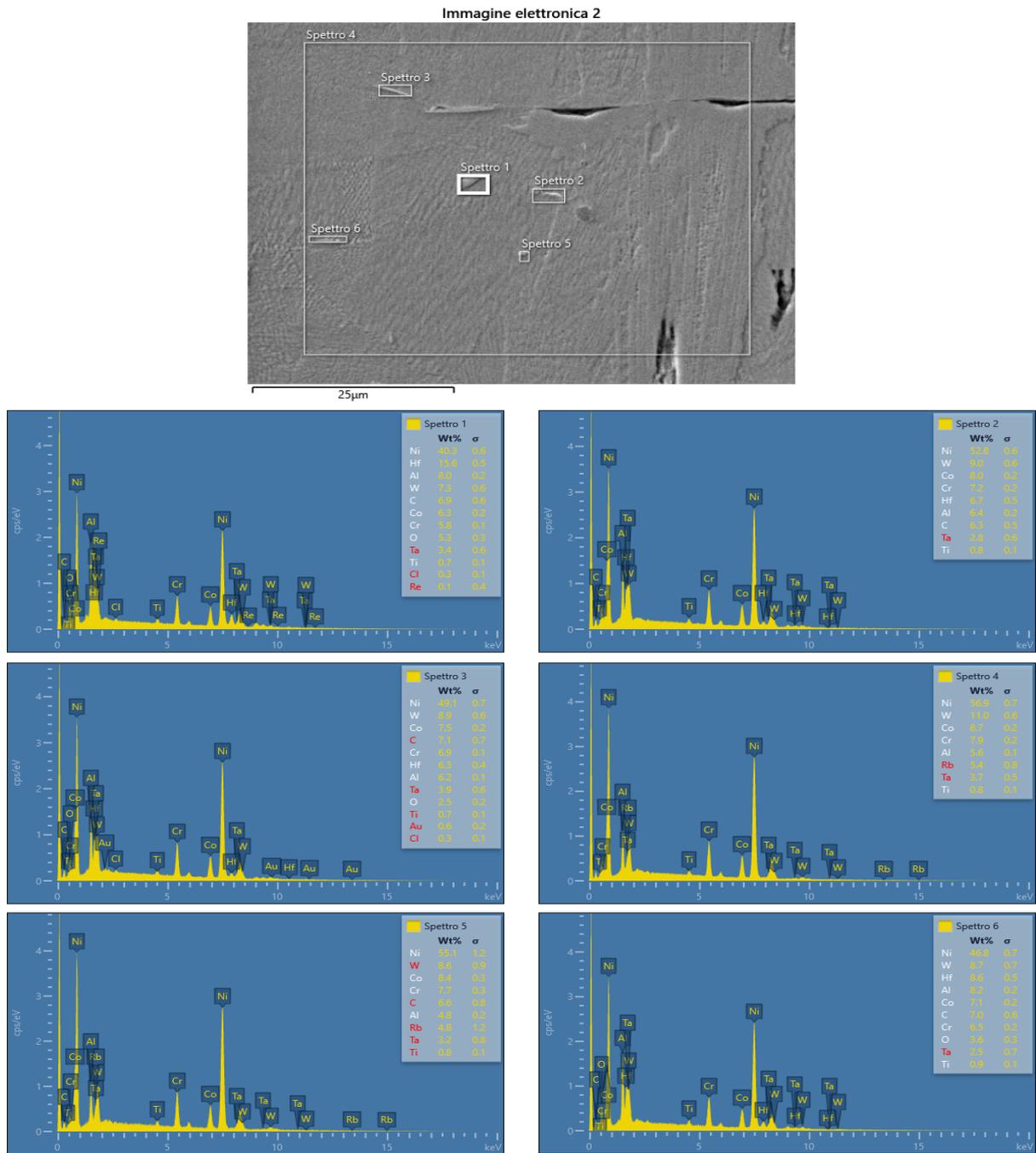


Figura 4.8-EDS del campione AsBuilt che mostra la presenza di carburi.

In seguito alla produzione via LPBF tutti i campioni subiscono inizialmente il trattamento indispensabile di stress relief (Paragrafo 1.2) e, in seguito, una serie di trattamenti termici utili al fine di ottenere una microstruttura ottimale per le applicazioni pratiche, sia in termini di dimensione del grano sia per quanto riguarda la morfologia e la distribuzione di  $\gamma'$ .

I primi 3 campioni, quindi, vengono trattati per 2 ore rispettivamente con le 3 temperature di solubilizzazione citate nelle seguenti immagini: 1245 in Figura 4.9 (a, b), 1260 in Figura 4.10 (a, b), 1270°C in Figura 4.11(a, b). Diversamente dalla Renè 80 il confronto mostra dei grani grossolani equiassiali lungo la direzione xy (aspect ratio di circa 1.4 in tutti e tre i casi) ma piuttosto allungati lungo z (aspect ratio di circa 2.5-2.7). Visivamente, quindi, si riscontra un certo grado di anisotropia cristallina che, però, dall'applicazione della normativa ASTM E112-13 per la misura della taglia del grano, risulta essere non così elevata. Questo significa che mediamente lungo la diagonale delle immagini si conta un numero di grani simile sia su xy che su z.

Il grafico in Figura 4.12 mostra che incrementando la temperatura del trattamento di solubilizzazione (da 1245°C a 1270°C) anche la dimensione del grano aumenta rispettivamente da 59  $\mu\text{m}$  a 72  $\mu\text{m}$  circa di diametro medio sul piano xy, mentre lungo z si hanno valori globalmente maggiori che passano da circa 68  $\mu\text{m}$  a 88  $\mu\text{m}$ . Inoltre, i campi di deviazione standard si sovrappongono ed è per questo motivo che si può affermare che globalmente il grado di anisotropia non sia così marcato.

Si osserva che dopo i 1260°C la dimensione del grano risulta comunque piuttosto stabile. Dalle immagini (Figura 4.10, Figura 4.11), infatti, non si notano grandi differenze nella conformazione del grano.

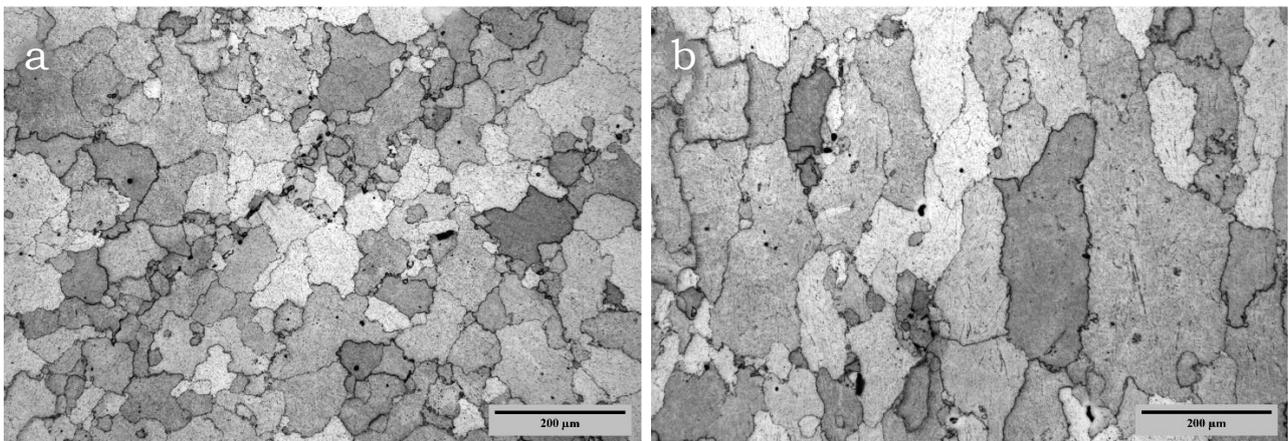


Figura 4.9-Sol1245, CM 27-11, (a) sezione xy (b) sezione z.

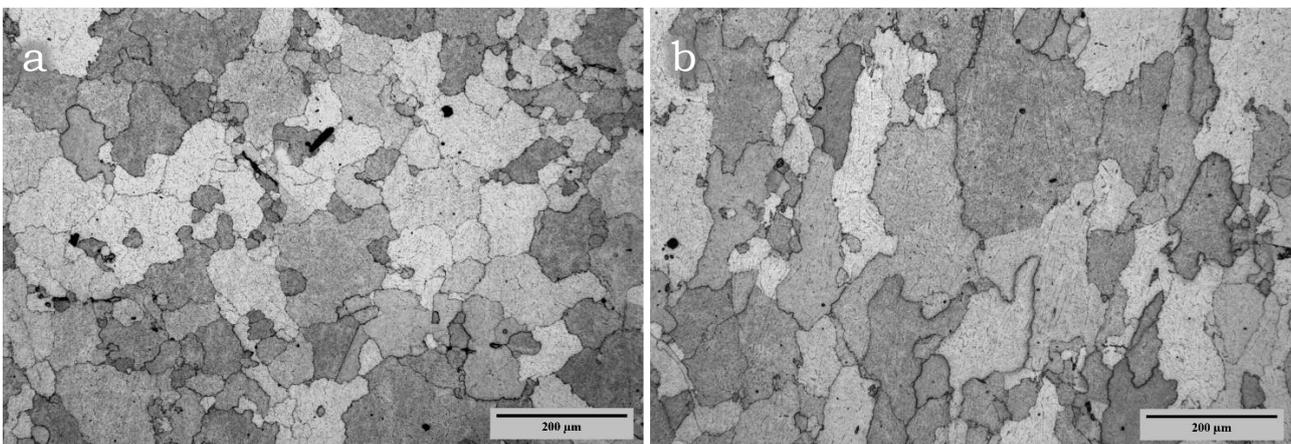


Figura 4.10-Sol1260, CM 27-06, (a) sezione xy (b) sezione z.

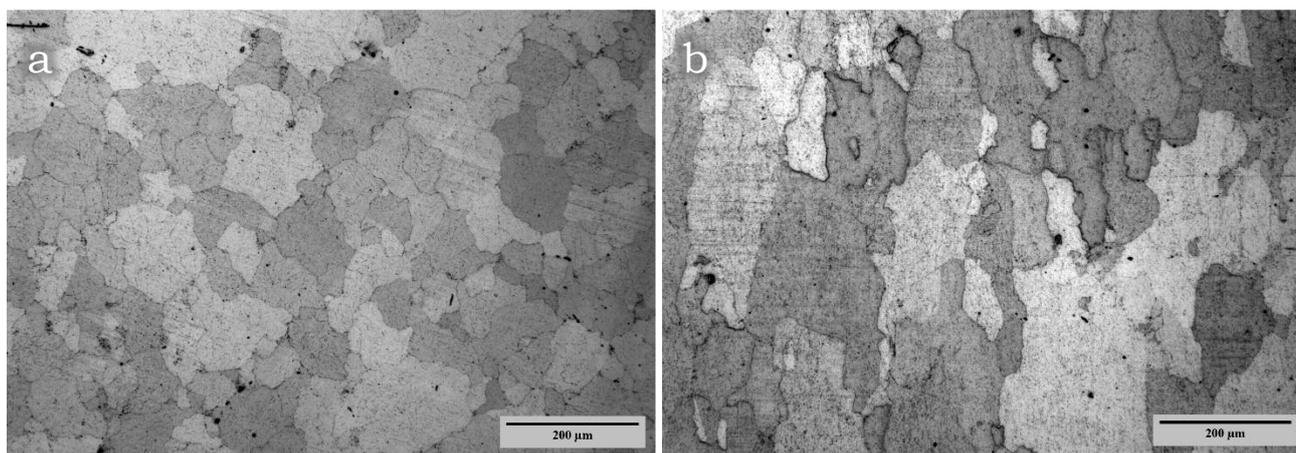


Figura 4.11-Sol1270, CM 27-09, (a) sezione xy (b) sezione z.

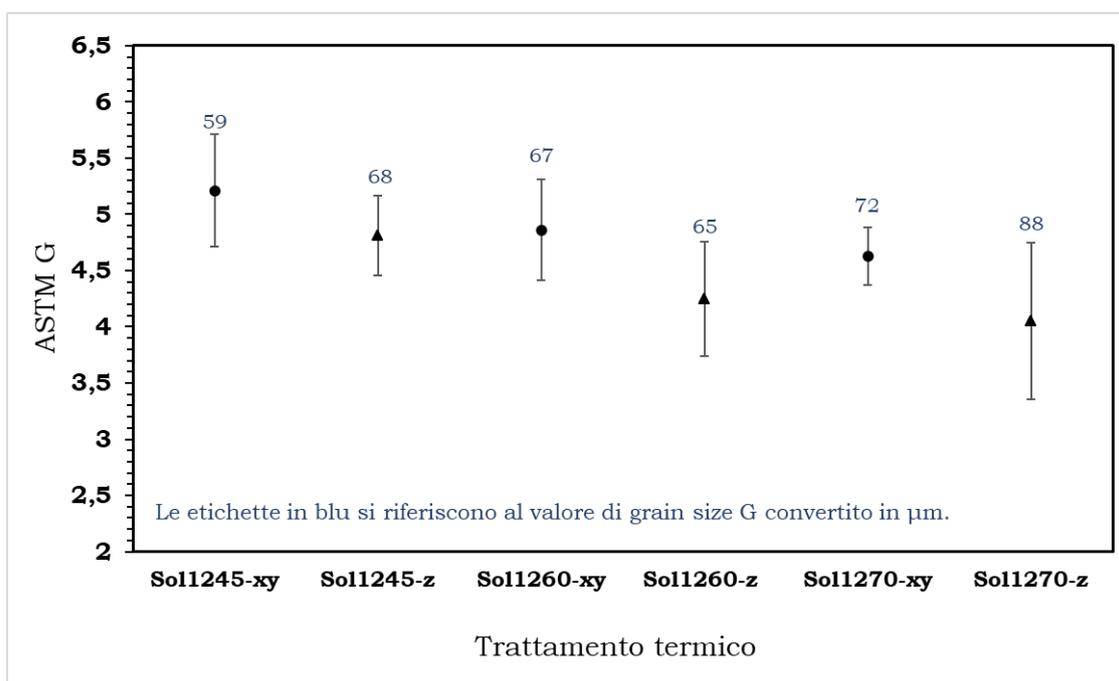


Figura 4.12-Andamento della taglia del grano sia sulla sezione XY sia su Z a seconda della temperatura di solubilizzazione.

Tabella 4.1-Tabella di conversione da Grain Size G a diametro equivalente  $\bar{d}$

<b>G</b>	5,2	4,8	4,9	4,2	4,6	4,1
$\bar{d}$ ( $\mu\text{m}$ )	59	68	67	65	72	88

Nel caso della CM247 LC si era già a conoscenza sia della temperatura di  $\gamma'$  solvus che della temperatura ottimale di trattamento termico cioè 1260°C. Quindi, i vari step di solubilizzazione applicati sono solo serviti a confermare i dati presenti in letteratura. Dato che si solubilizza a temperatura pari o maggiore del  $\gamma'$  solvus si otterrà sempre una struttura cuboidale; per questo motivo il metodo migliore per rappresentare la taglia della fase rinforzante è, sicuramente, uno dei due metodi che approssimano l'area misurata dall'algoritmo SEM\_Imagej come quella di un quadrato. In particolare, anche qui si è utilizzato come valore di taglia di  $\gamma'$  il lato di un quadrato con area equivalente.

Di seguito, quindi, sono mostrate le immagini SEM dei campioni solubilizzati a diverse temperature e, poi, il grafico in Figura 4.16 che riassume le proprietà di  $\gamma'$  ricavate dall'analisi d'immagine. Sia con l'attacco Kalling che elettrolitico è ben visibile la morfologia altamente cuboidale di  $\gamma'$  che caratterizza tutti e tre i campioni.

Solo nel caso del trattamento a 1245°C (Figura 4.13) è stato possibile trovare ancora qualche area disomogenea soprattutto nell'intorno del bordo di grano. Come per la precedente lega, la Renè 80, anche qui il trattamento di solubilizzazione a 1270°C (Figura 4.15) è eseguito in un forno classico, senza un'atmosfera controllata, ed è stata applicata una tempra in aria. Di conseguenza le proprietà meccaniche finali di questo campione non sono confrontabili con gli altri casi; tuttavia, questo campione risulta utile per confermare che non sono presenti segni di microfusioni all'interno del materiale e che frazione e taglia di  $\gamma'$  rimangono sostanzialmente invariati rispetto al campione Sol1260 in Figura 4.14. Per tale motivo si è scelto 1260°C come temperatura di trattamento.

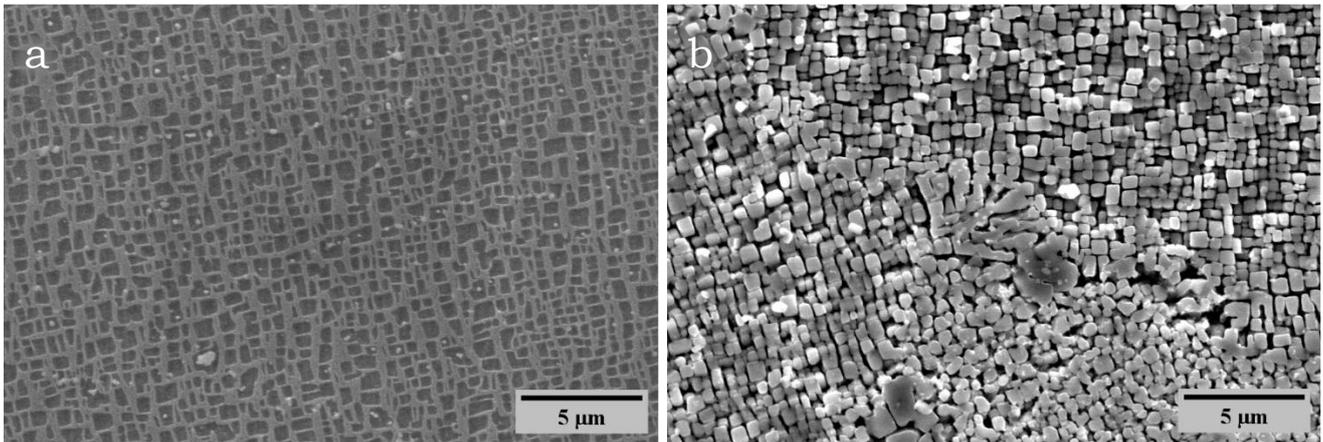


Figura 4.13-Sol1245: (a) dopo attacco Kalling, (b) dopo attacco elettrolitico.

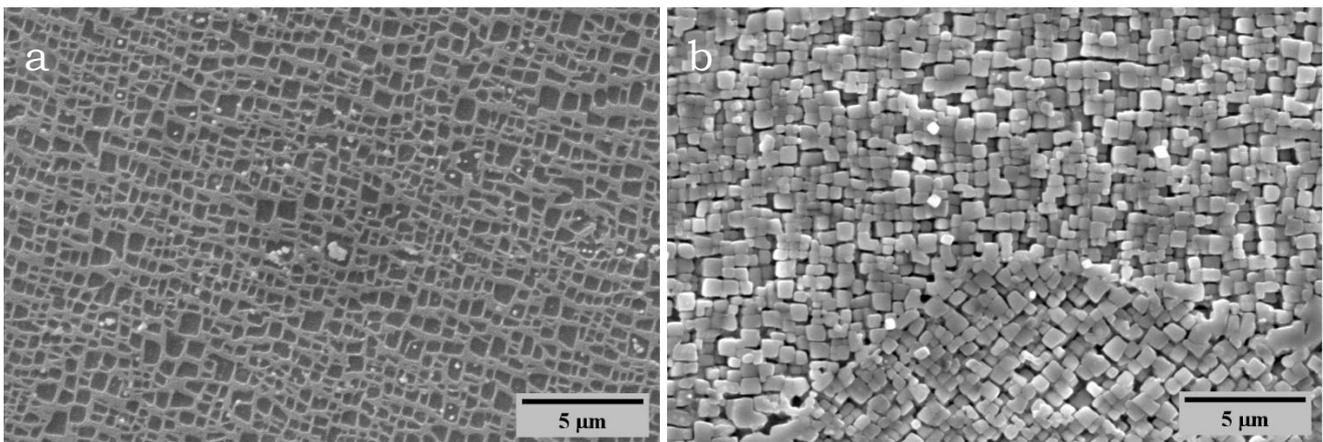


Figura 4.14-Sol1260: (a) dopo attacco Kalling, (b) dopo attacco elettrolitico.

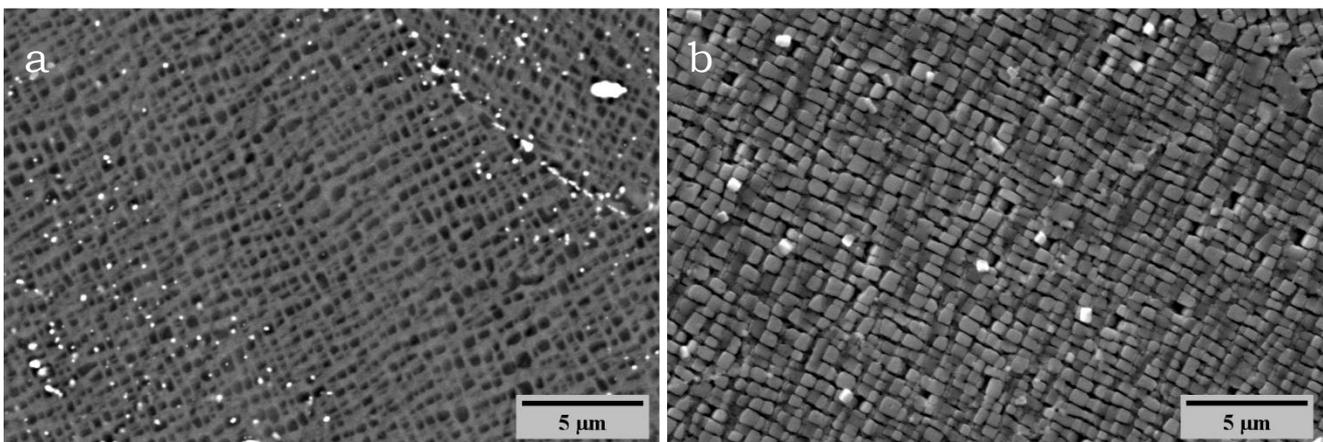


Figura 4.15-Sol1270: (a) dopo attacco Kalling, (b) dopo attacco elettrolitico.

L'analisi ha, poi, dimostrato che in tutti e tre i casi si ottiene una frazione di  $\gamma'$  variabile tra il 40 e il 45%, con un basso grado di deviazione standard, mentre la taglia risulta essere tra i 250 e i 350 nm. Il valore di dimensione della fase rinforzante, tuttavia, è soggetto ad una forte deviazione standard dovuta alla presenza di  $\gamma'$  primario grossolano a bordo di grano. La particolarità rimane però l'elevato grado di cubicità che si riscontra nelle immagini con attacco elettrolitico, questo implica che la lega CM247 LC sarà in grado di bloccare il moto delle dislocazioni in modo molto efficiente proprio grazie all'elevata quantità di  $\gamma'$  e alla sua morfologia.

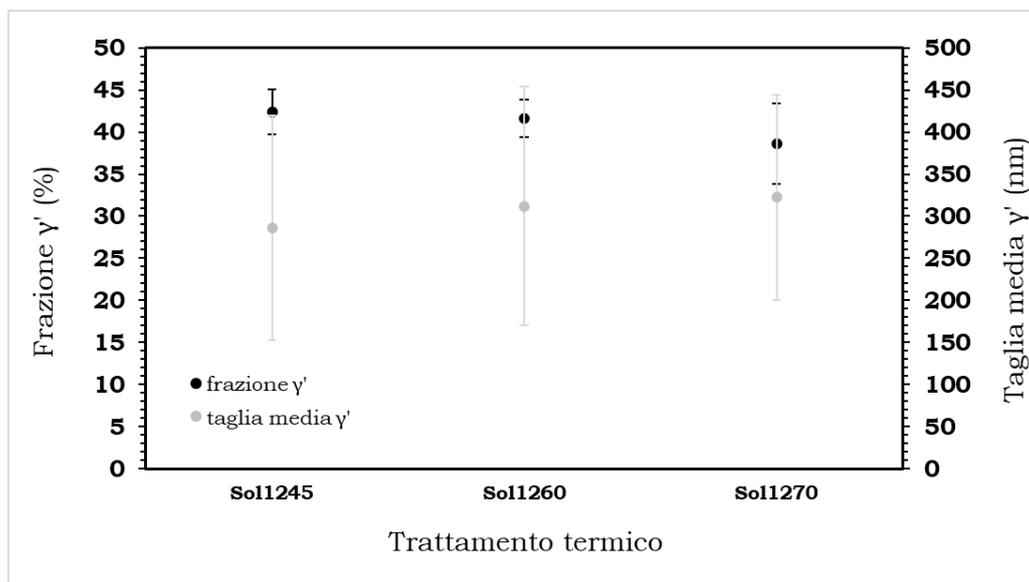


Figura 4.16-Frazione e taglia media di  $\gamma'$  in funzione della temperatura di solubilizzazione.

I campioni analizzati successivamente subiscono i trattamenti di HIP tradizionale in Figura 4.17 (a, b), di HIP seguito dal rapido raffreddamento (quench) in Figura 4.18 (a, b). Si tratta dei due campioni in cui si vuole analizzare la capacità del forno HIP di chiudere i difetti interni e allo stesso tempo applicare il trattamento di solubilizzazione, subsolvus (HIPtrad) o supersolvus (HIP-quench) a seconda del caso in analisi. Dal punto di vista della dimensione del grano si può osservare, sia dal grafico che dalle immagini, come il solo trattamento di HIP generi una struttura finissima con dei grani di circa 35  $\mu\text{m}$  dal bordo molto irregolare. In entrambi i casi: HIPtrad e HIP-quench si ha ancora una evidente anisotropia cristallina tra il piano xy e z; sul piano xy si hanno grani equiassiali di circa 30  $\mu\text{m}$  e un aspect ratio attorno a 1.9-2 mentre lungo z si hanno grani allungati di circa 40  $\mu\text{m}$  con aspect ratio di circa 5-6.

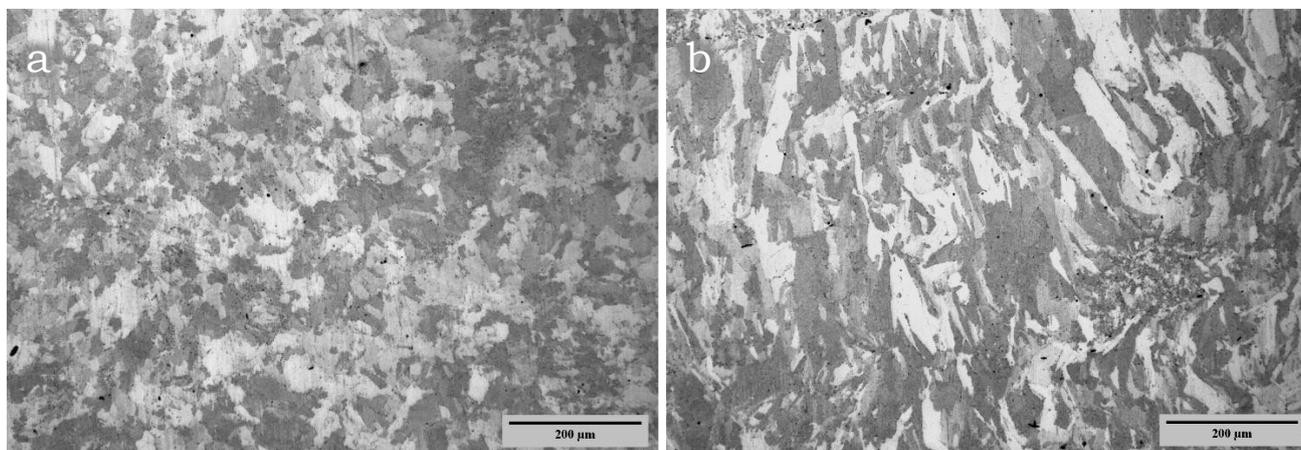


Figura 4.17-HIPtrad, CM 27-12, (a) sezione xy (b) sezione z.

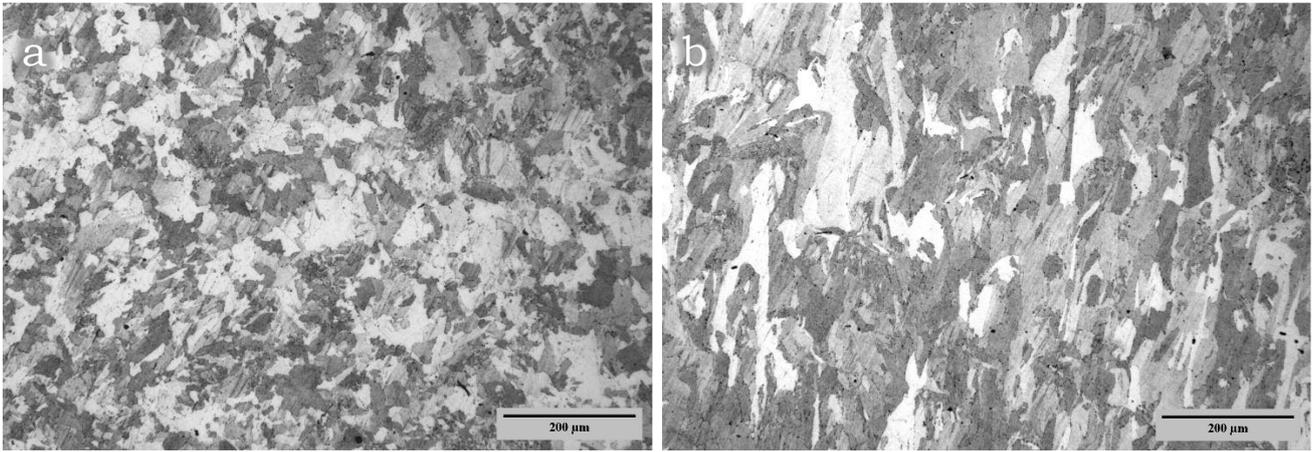


Figura 4.18-HIP-quenched, CM 27-10, (a) sezione xy (b) sezione z.

Nonostante il trattamento di HIP tradizionale dovrebbe comunque eliminare la struttura dendritica iniziale, nel campione 27-12 si possono chiaramente notare delle anomalie con una conformazione molto allungata che mostrano ramificazioni dendritiche (Figura 4.19 (a, b, c)). In particolare, sembra che queste strutture abbiano origine da zone di difetto o dal bordo di grano stesso (Figura 4.19 (c)). La possibile spiegazione è che siano residui di particelle infuse dal processo LPBF; infatti, nei campioni AsBuilt della CM247 LC sono state osservate zone con una struttura dendritica particolarmente sviluppata (Figura 4.19 (d)) che potrebbero non essere state effettivamente dissolte nel processo di solubilizzazione subsolvus. Queste zone rappresentano punti di difetto nel materiale perché la segregazione interdendritica porta a proprietà termomeccaniche locali differenti e incontrollate; nonostante ciò, in tutti gli altri campioni trattati non si rileva più la presenza di questi elementi.

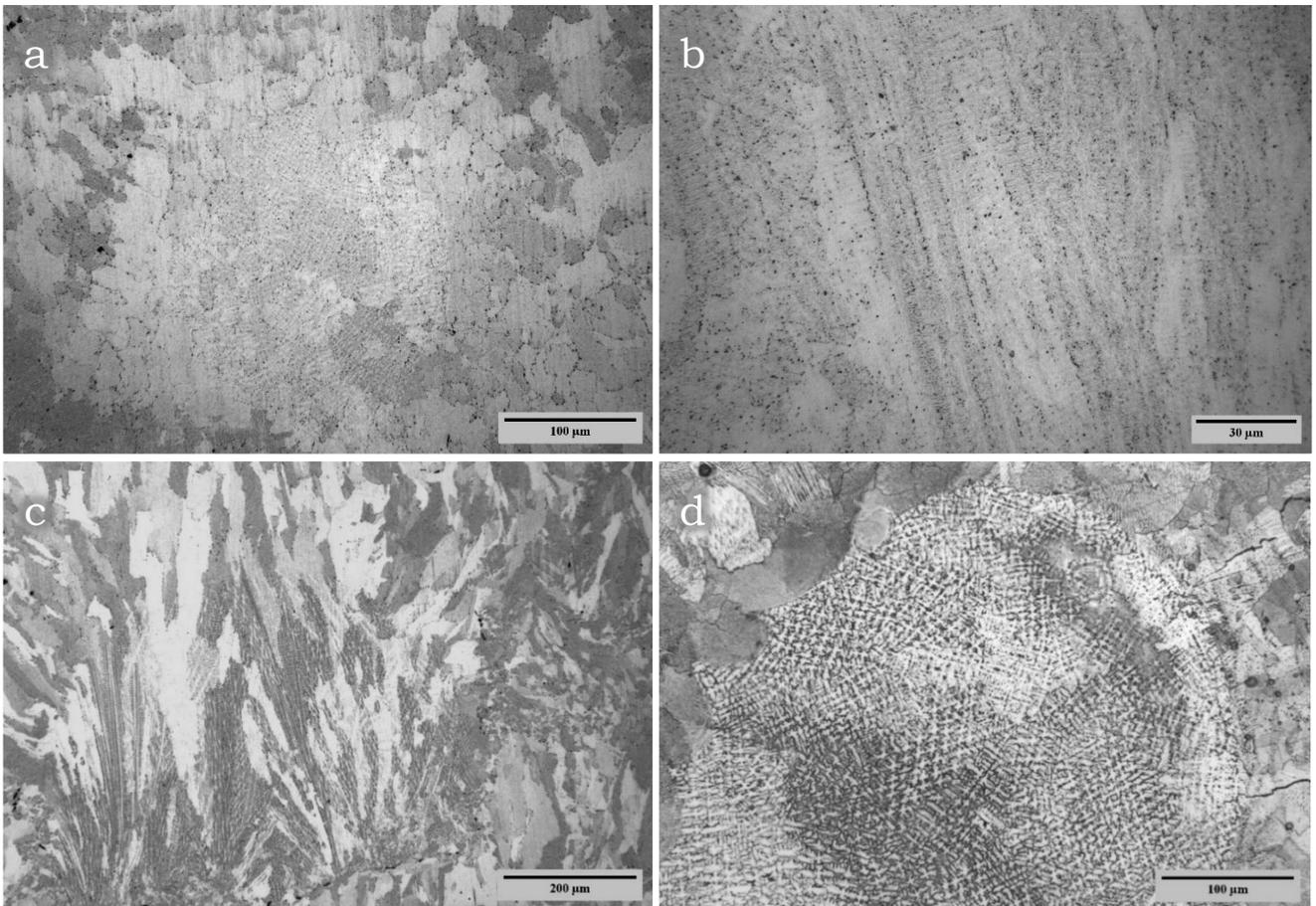


Figura 4.19-HIPtrad: (a)sezione lungo xy, (b) e (c) sezioni lungo z, (d) dendriti del campione AsBuilt.

Anche in questo caso, come per la Renè 80, si osserva un eccessivo ingrossamento di  $\gamma'$  e una morfologia del tutto irregolare sia per il campione HIPtrad che per l'HIP-quench. Per questo motivo frazione e taglia della fase rinforzante non sono stati aggiunti nel grafico in Figura 4.30 che ne descrive l'andamento al variare del trattamento termico. L'analisi di questi due campioni in Figura 4.20 (a, b) e Figura 4.21 (a, b), però, indica una percentuale di  $\gamma'$  attorno al 45% e con una dimensione di circa 400 nm sia per il campione HIP-quench che per il campione HIPtrad. In questi casi la taglia di  $\gamma'$  si riferisce al diametro del cerchio equivalente all'area della particella in quanto, come si può ben vedere, utilizzare l'approssimazione ad area quadrata non sarebbe corretto. Si osserva inoltre che non è possibile distinguere  $\gamma'$  primario dal secondario; la loro conformazione è talmente irregolare da rendere difficile l'individuazione del bordo di grano che è resa possibile solo grazie alla presenza dei carburi. Rispetto alla superlega Renè 80 l'analisi delle immagini SEM (HIPtrad e HIP-quench) è risultata molto più affidabile e precisa nel riconoscere  $\gamma'$ .

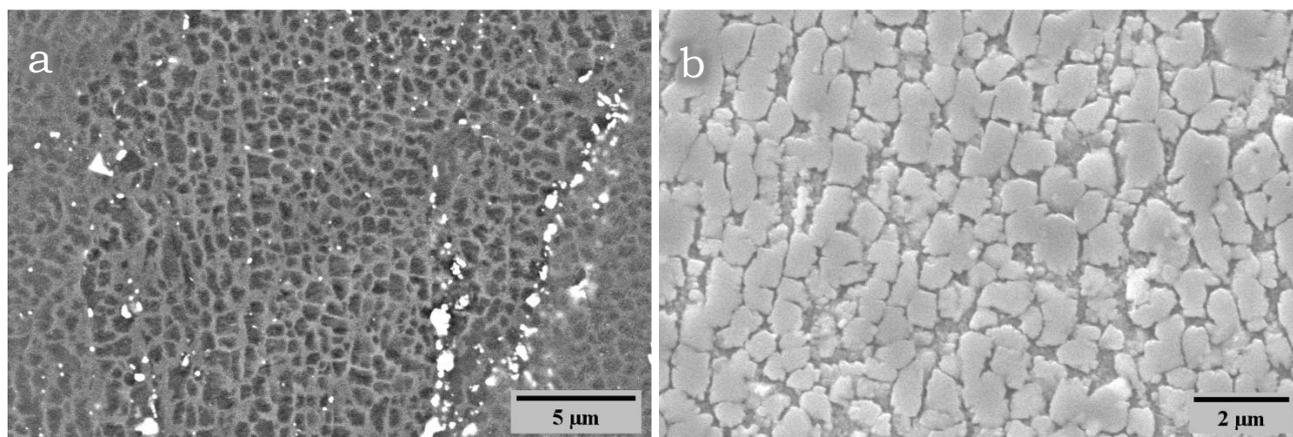


Figura 4.20-HIPtradizionale: (a) dopo attacco Kalling, (b) dopo attacco elettrolitico.

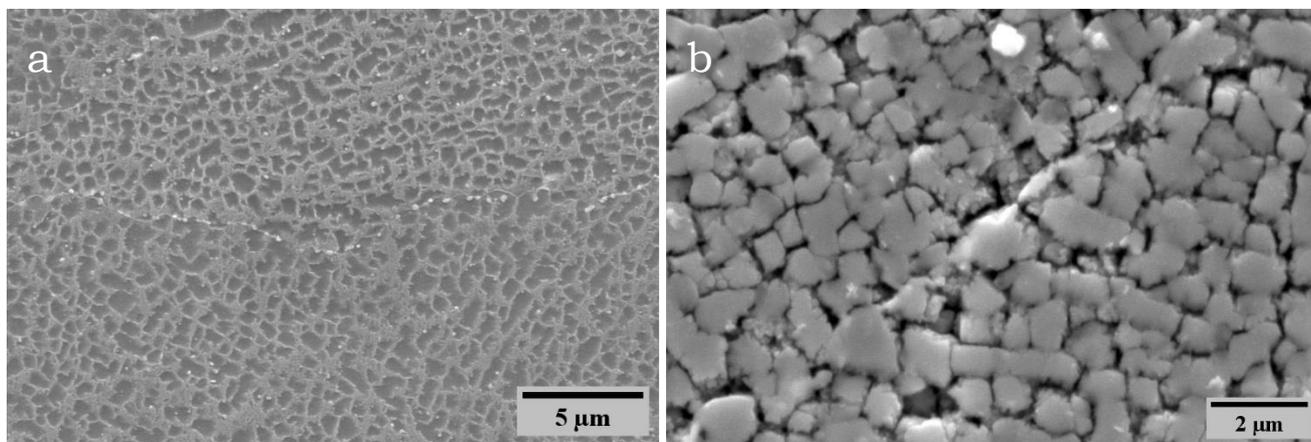


Figura 4.21-HIP-quench: (a) dopo attacco Kalling, (b) dopo attacco elettrolitico.

I risultati sperimentali applicati alla CM247 LC, quindi, supportano la teoria presentata nel Paragrafo 3.2, per cui l'effetto dell'alta pressione impatta notevolmente sul processo di solubilizzazione di  $\gamma'$ . Ne risulta quindi solo una parziale dissoluzione che, nonostante il raffreddamento rapido tipico dell'HIP-quench, porta alla formazione di  $\gamma'$  irregolare. Oltretutto, questa ipotesi permette, anche nel caso della CM247 LC, di spiegare il motivo per cui nel campione HIP-quench si hanno dei grani così fini e allungati su z. Solo supponendo che la pressione possa avere un ruolo nella cinetica di solubilizzazione di  $\gamma'$  e nella termodinamica di accrescimento dei grani si può capire il motivo per cui non si ottengono grani grossolani a dispetto del trattamento supersolvus. Ammettendo un processo di sola parziale solubilizzazione si può, infatti, pensare che rimanga della fase  $\gamma'$  a bordo grano che ne blocca la crescita.

Successivamente, i due campioni studiati sono stati HIP più solubilizzazione a 1260°C in Figura 4.22 (a, b) e l'HIP tradizionale più solubilizzazione a 1260°C in Figura 4.23 (a, b). Ovvero, dopo lo step in forno HIP è avvenuta una seconda solubilizzazione in forno a bassa pressione per cercare di migliorare le caratteristiche della fase rinforzante. In entrambi i casi, la differenza di dimensione del grano tra il piano xy e z è abbastanza basso, infatti, dalle immagini mostrate in Figura 4.22 e Figura 4.23 non si notano differenze significative. La taglia dei grani si trova attorno ai 100  $\mu\text{m}$  per l'HIP+sol1260 e circa 70  $\mu\text{m}$  per l'HIPtrad+sol1260; il motivo risiede nel post trattamento di solubilizzazione ad alta temperatura che permette di rigenerare una struttura equiassiale. Sul piano xy si riscontra un aspect ratio di 1.8 per il campione HIP+sol1260 e 1.6 per HIPtrad+sol1260, mentre, lungo z si calcolano dei valori solo leggermente maggiori, rispettivamente 2 e 1.7.

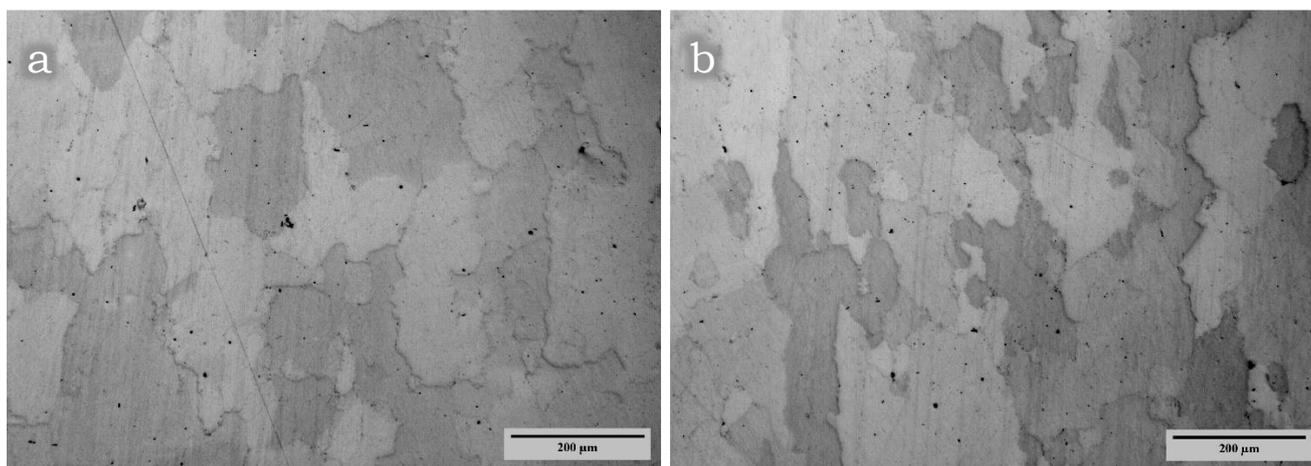


Figura 4.22-HIP+sol1260, CM 27-07, (a) sezione xy (b) sezione z.

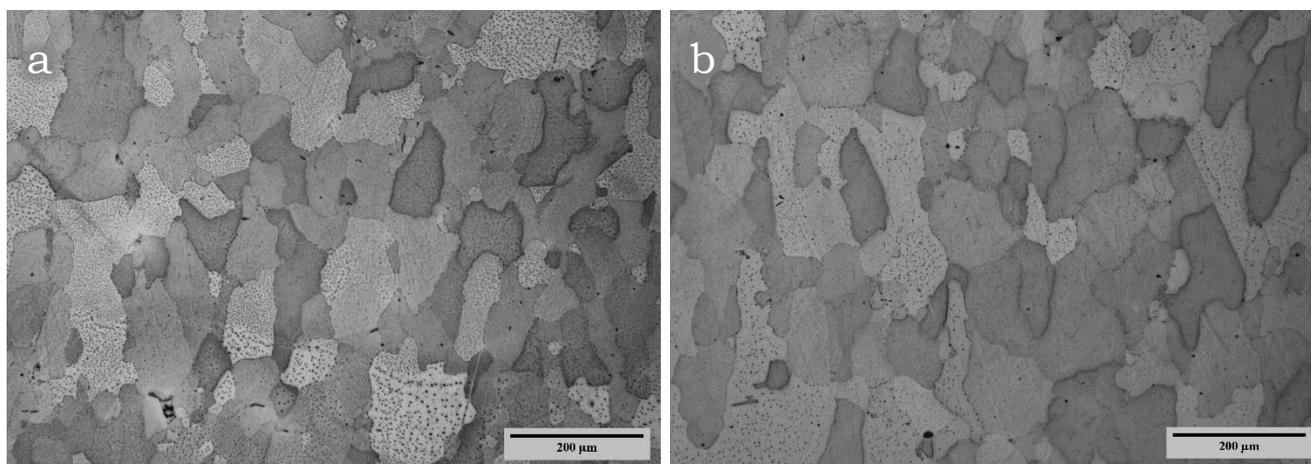


Figura 4.23-HIPtrad+sol1260, CM 27-12, (a) sezione xy (b) sezione z.

Inoltre, l'applicazione di due step di solubilizzazione permette di promuovere la dissoluzione di  $\gamma'$  che quindi, durante la fase in forno a bassa pressione, precipita in modo omogeneo, in forma cubica, con una frazione volumica attorno al 43% e una dimensione media di circa 200 nm.

Queste proprietà della fase rinforzante sono comuni sia al campione HIP+sol1260 in Figura 4.24 (a, b) che al campione HIPtrad+sol1260 in Figura 4.25 (a, b).

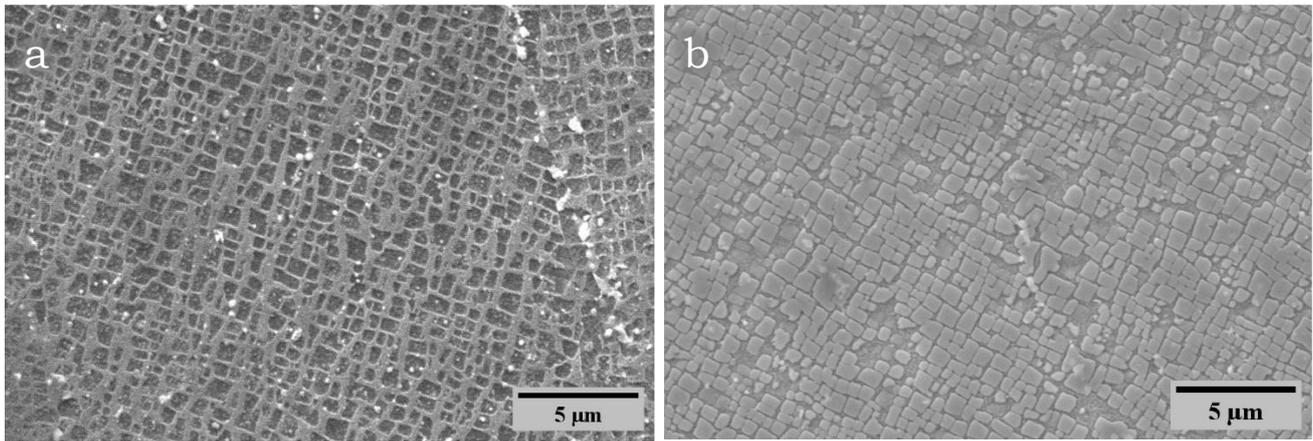


Figura 4.24-HIP+sol1260: (a) dopo attacco Kalling, (b) dopo attacco elettrolitico.

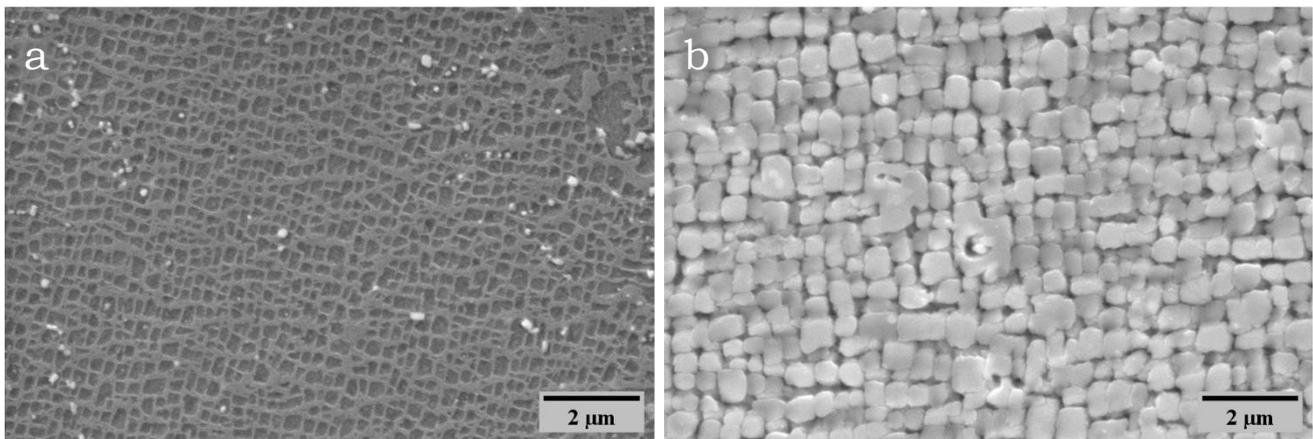


Figura 4.25-HIPtrad+sol1260: (a) dopo attacco Kalling, (b) dopo attacco elettrolitico.

Il trattamento completo (Figura 4.26 (a, b), Figura 4.27 e Figura 4.28), applicato sull'ultimo campione, si contraddistingue per la dimensione del grano nettamente maggiore, tra i 90 e 100  $\mu\text{m}$ , rispetto agli altri campioni che subiscono solo il passaggio nel forno HIP; questo perché il trattamento termico prevede più fasi ad alta temperatura che si protraggono per molto tempo causando l'ingrossamento del grano (circa 10 ore). Dall'analisi del grano sui piani xy e z, inoltre, si riscontra solo una minima differenza sul valore G (grain size) che quindi indica grani maggiormente equiasiali rispetto ai campioni HIP-quench e HIPtrad. L'analisi dell'aspect ratio, inoltre, mostra correttamente dei valori prossimi a 1, in particolare 1.2 sul piano xy e 2.2 lungo z. Grazie agli step di solubilizzazione ed aging all'interno del forno HIP, questo campione è caratterizzato dalla maggiore percentuale di  $\gamma'$  (55%). Nell'immagine SEM (Figura 4.27), in cui il campione ha subito attacco Kalling, si può osservare  $\gamma'$  cubico di circa 380 nm, ordinato con canali molto stretti di matrice austenitica. Questa morfologia viene, poi, confermata grazie all'attacco chimico elettrolitico. Anche in questo caso si può supporre che dal processo di solubilizzazione a 1260°C e tempra si sia ottenuta una microstruttura irregolare che poi, durante l'aging, evolve. In questa seconda fase in forno HIP, infatti, aumenta il mismatch tra matrice e fase rinforzante per cui si ricostituisce una struttura cubica per rottura della struttura "fan like". Riconoscere tale microstruttura sia per la superlega Renè 80 che per la CM247 LC rappresenta una prima conferma dell'attendibilità della teoria proposta. Considerando tutte le ipotesi effettuate per giustificare le evidenze sperimentali è stato, quindi, necessario svolgere ulteriori test per accertarsi che l'applicazione del trattamento di HIP-quench (a 1260°C con tempra ad argon) causi effettivamente la formazione di  $\gamma'$  irregolare. I risultati hanno nuovamente dimostrato che la pressione ha un concreto impatto sulla microstruttura; infatti, nei successivi campioni di conferma, si è ottenuta, ancora una volta, la geometria fan like.

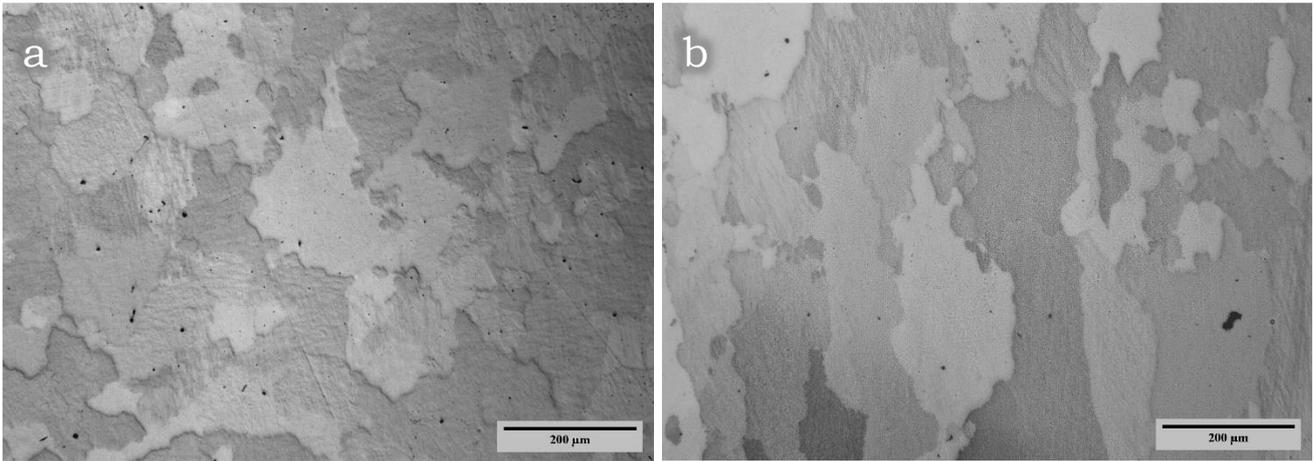


Figura 4.26-TTcompleto, CM 27-08, (a) sezione xy (b) sezione z.

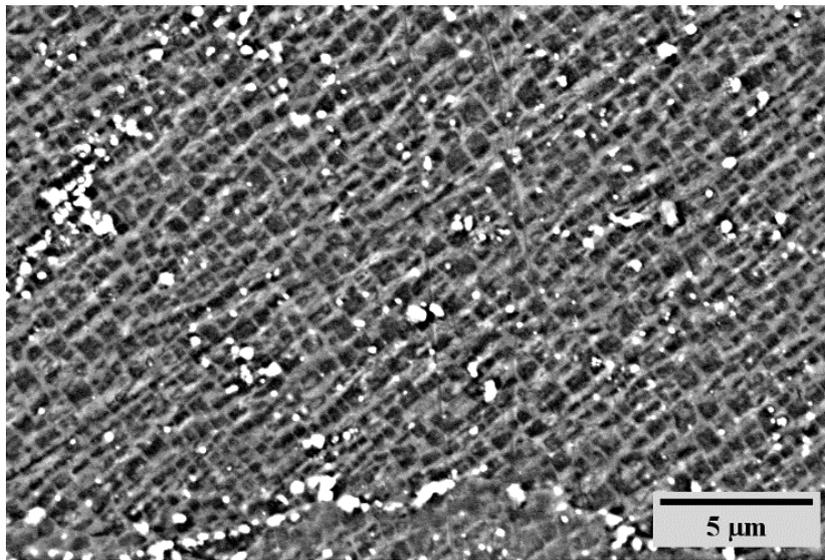


Figura 4.27-TTcompleto, attacco chimico Kalling.

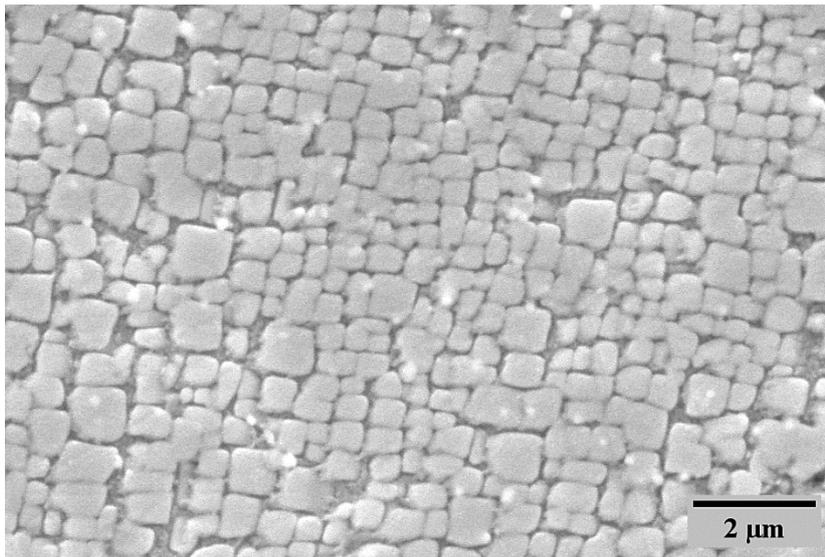


Figura 4.28-TTcompleto, attacco chimico elettrolitico.

Di seguito viene aggiunto in Figura 4.29 il grafico riassuntivo sulla dimensione del grano al variare dei trattamenti termici e la Tabella 4.2 di conversione a diametro equivalente; come precedentemente detto il maggiore grado di anisotropia si ha con i campioni HIPtrad e HIP-quench. Il trattamento termico completo garantisce, inoltre, dei grani piuttosto grossi attorno ai 100  $\mu\text{m}$ ; si osserva una dimensione simile nel caso HIP+sol1260, questo perché il primo step a 1260°C in forno HIP permette di dissolvere parzialmente  $\gamma'$  e quindi nella seconda solubilizzazione, in bassa pressione sempre a 1260°C, si hanno meno particelle di fase rinforzante che limitano la crescita del grano.

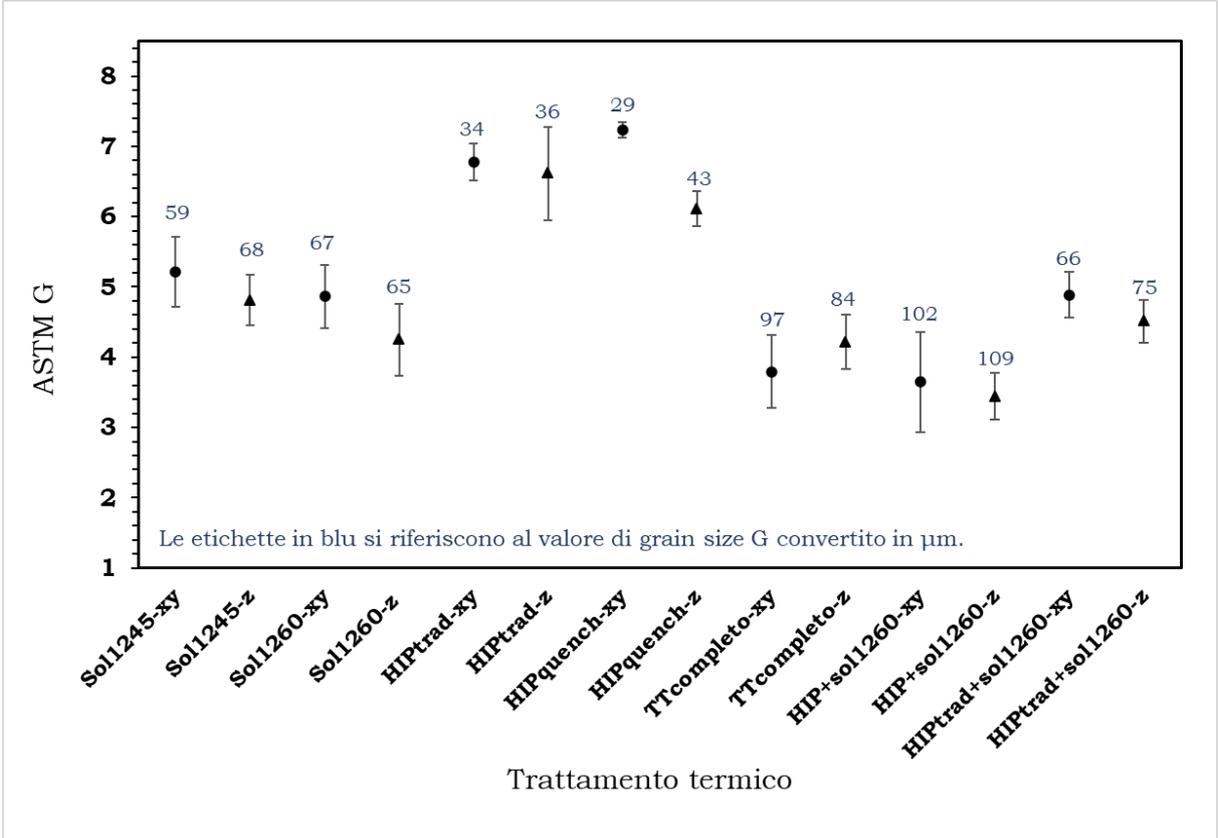


Figura 4.29- Andamento della taglia del grano sia sulla sezione XY sia su Z a seconda del trattamento termico applicato.

Tabella 4.2-Tabella di conversione da Grain Size G a diametro equivalente  $\bar{d}$ .

G	5,2	4,8	4,9	4,2	4,6	4,1	6,8	6,6	7,2	6,1	3,8	4,2	3,6	3,4	4,9	4,5
$\bar{d}(\mu\text{m})$	59	68	67	65	72	88	34	36	29	43	97	84	102	109	66	75

Come per la Renè 80, dal grafico in Figura 4.30 possiamo considerare che la percentuale di  $\gamma'$  nei campioni Sol1245, Sol1260, Sol1270, HIP+sol1260 e HIPtrad+sol1260 sia sostanzialmente invariata attorno al 40%. Si osserva una percentuale del 55% solo per il campione TTcompleto che subisce anche la fase di invecchiamento a 1080°C per 4 ore. L'analisi della taglia, invece, mostra che, globalmente, la fase rinforzante presenta una dimensione media di 300 nm; anche se nel grafico la taglia risulta variare tra i 200 e 400 nm si osserva un'elevata deviazione standard dovuta alla presenza di  $\gamma'$  primario grossolano.

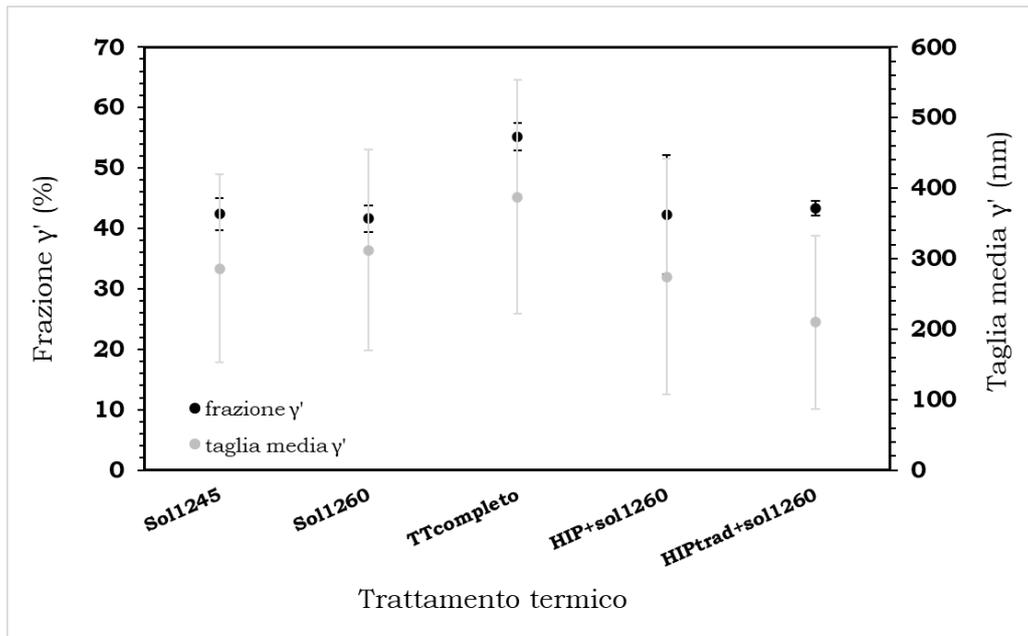


Figura 4.30-Frazione e taglia media di  $\gamma'$  in funzione del tipo di trattamento termico.

Diversamente dalla Renè 80, in tutte le immagini precedenti è possibile osservare la presenza di carburi sia all'interno dei grani che al bordo. La frazione di carburi risulta variare tra l'1 e il 4% ma mediamente si riscontra una percentuale attorno al 3%; il picco massimo è raggiunto con il trattamento termico completo. Dato il metodo di produzione, l'LPBF, il processo di aging è caratterizzato dalla continua precipitazione dei carburi, il che può quindi giustificare la maggiore quantità. Tenendo, però, conto della deviazione standard si può considerare che la quantità di carburi sia abbastanza costante perché si tratta di carburi di Hf che sono i più stabili.

Ne consegue che all'aumentare della temperatura di solubilizzazione diminuisca la frazione di carburi per dissoluzione ma, al contempo, cresce la dimensione media poiché rimangono solo i carburi più grossi. Complessivamente si osserva in Figura 4.31 e Figura 4.32 che i carburi sono preferenzialmente localizzati a bordo di grano con una forma irregolare che può raggiungere i 350/400  $\mu\text{m}$  mentre a cuore si presentano più piccoli e sferici. Si nota, inoltre, che la deviazione standard sulla dimensione dei carburi è piuttosto alta per tutti i casi studiati. La conseguenza è che i campi di deviazione standard si sovrappongono e, quindi, si può assumere che mediamente tutti i campioni siano caratterizzati da dei carburi fini di circa 100/150 nm con particelle di dimensioni maggiori a bordo grano.

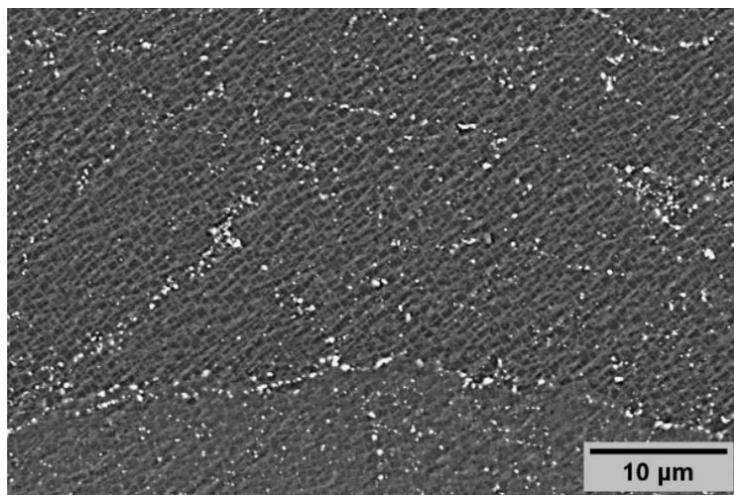


Figura 4.31-TTcompleto immagine BSE, evidente precipitazione di carburi soprattutto a bordo grano.

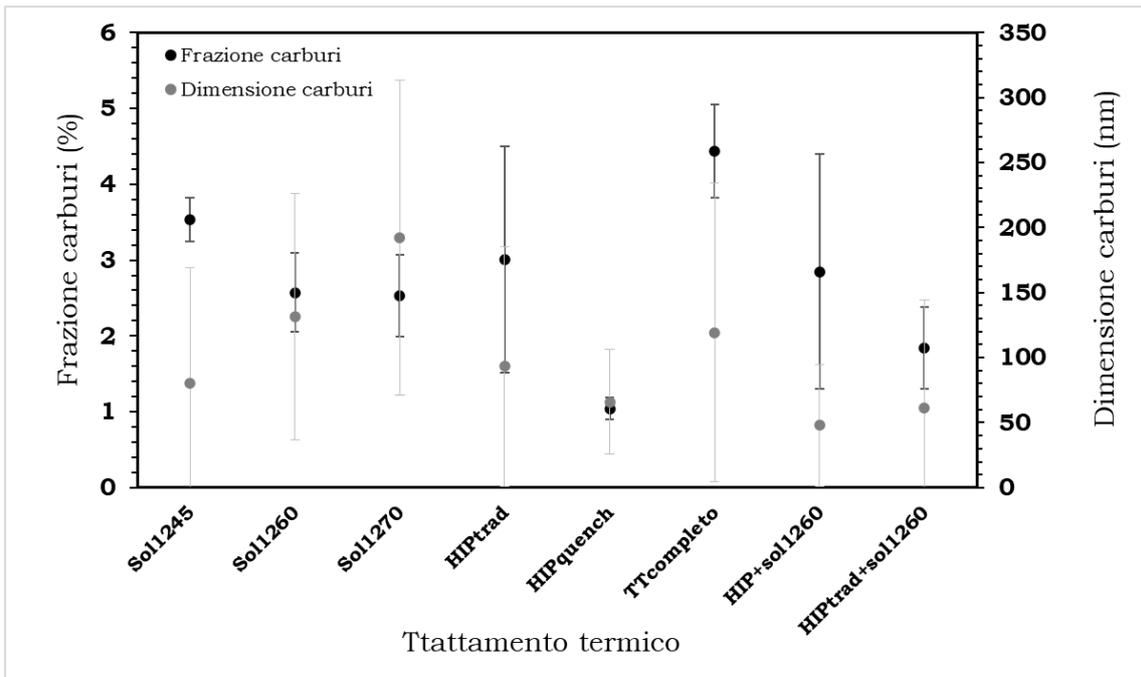


Figura 4.32-Andamento della taglia e della frazione di carburi a seconda del tipo di trattamento termico applicato.

#### 4.3. ANALISI DELLA DUREZZA E DELLE TENSIONI RESIDUE

In Figura 4.33 viene mostrato l'andamento della durezza Brinell in funzione del tipo di trattamento termico applicato.

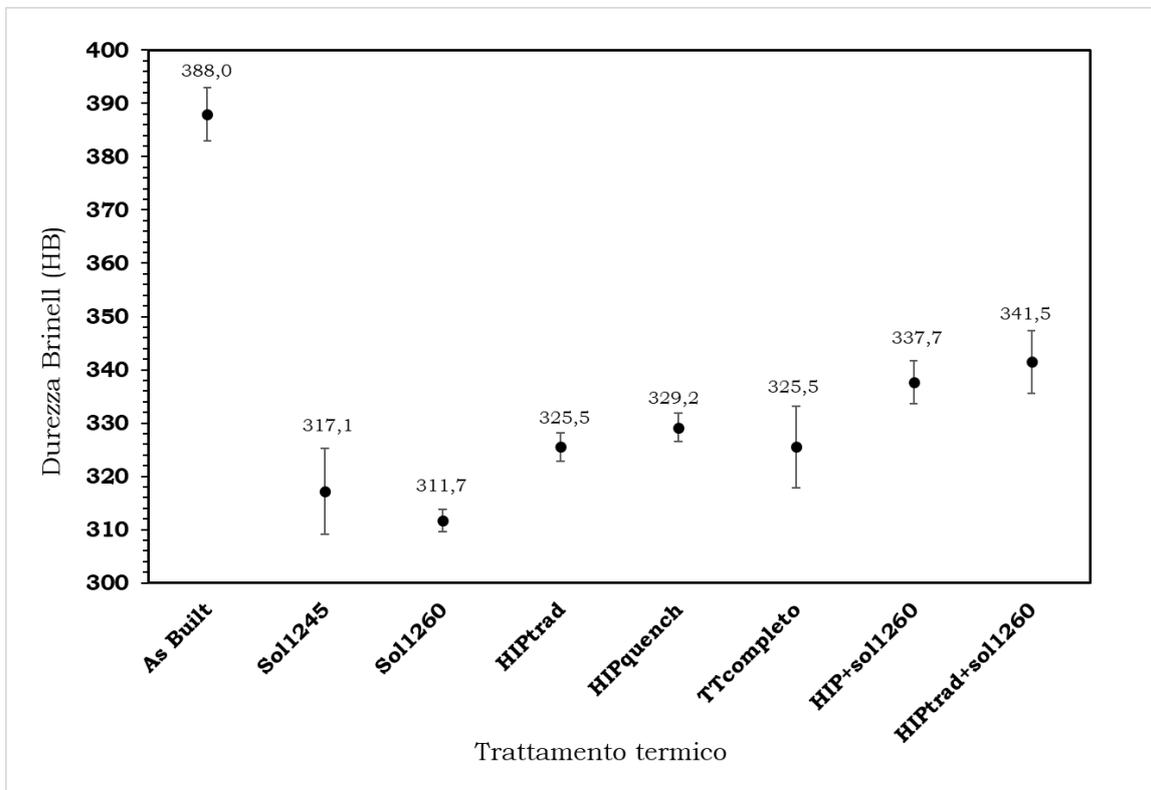


Figura 4.33-Andamento della durezza Brinell in funzione del trattamento termico.

Il grafico della durezza mostra un andamento iniziale decrescente, infatti, la durezza Brinell minore (311,71 HB) si ha a 1260°C dove abbiamo un grano molto più grosso rispetto al trattamento a 1245°C. Questo perché la quantità di fase rinforzante rimane simile ma la dimensione del grano aumenta.

Il solubilizzato a 1270°C, anche qui, non è stato incluso del grafico poiché è stato trattato e temprato in aria e, quindi, a causa della velocità di raffreddamento nettamente maggiore, le proprietà meccaniche non sono confrontabili con gli altri campioni. Dall'analisi SEM è stato confermato che sostanzialmente nei trattamenti di solubilizzazione la frazione e la taglia di fase rinforzante rimangono quasi invariate (rispettivamente attorno al 40% in volume e 300nm circa) questo implica che il maggiore contributo alla durezza, in questo caso, viene dato dalla dimensione dei grani.

I trattamenti successivi di HIP tradizionale, HIP-quenched e trattamento termico completo mostrano un valore di durezza piuttosto stazionario, variabile tra i 325 e 329 HB. Questo perché l'HIP tradizionale e l'HIP-quenched presentano dei grani molto fini ma la fase rinforzante è caratterizzata dalla geometria "fan like" che non realizza le massime proprietà meccaniche. Questo spiega invece perché il campione che ha subito il trattamento termico completo mostri una durezza molto simile ai precedenti; infatti, nonostante la dimensione dei grani nettamente superiore la fase  $\gamma'$  risulta cuboidale e presente in elevata quantità. Da notare, però, che presenta un'elevata deviazione standard, il valore di durezza, infatti, si trova nel range tra  $325 \pm 8$  HB. Gli ultimi due campioni (HIP+sol1260 e HIPtrad+sol1260) risultano avere un grano piuttosto grosso, simile se non maggiore del solo solubilizzato a 1260°C, che quindi presenta elevata resistenza al creep ma, contemporaneamente, sono caratterizzati da una fase  $\gamma'$  altamente cuboidale, ben distribuita e in elevata quantità. Questo unitamente alla presenza di carburi a bordo grano aumentano il valore di durezza raggiunta. Il campione HIPtrad+sol1260 è soggetto ad una forte espansione dell'Argon che provoca un'elevata percentuale di difettosità interne, quindi, sicuramente non sarà in grado di fornire le prestazioni meccaniche richieste.

Infine, è aggiunta la Tabella 4.3 che dimostra che inizialmente i campioni sono fortemente tensionati a causa del processo stesso di produzione; successivamente al trattamento termico di stress relief le tensioni vengono rilasciate e, al contrario, si osserva uno stato di compressione superficiale esattamente come accade per la Renè 80.

Tabella 4.3-Tensioni residue nei campioni AsBuilt e Stress relieved.

<b>sezione</b>	<b>Punto</b>	<b>distanza(mm)</b>	<b>AsBuilt:<math>\sigma</math> (MPa)</b>	<b>Stress relieved:<math>\sigma</math>(MPa)</b>
xy	1	2	183	-134
	2	10	192	-80
	3	18	236	-91
z	1	2	36	-124
	2	10	66	-176
	3	18	57	-153

## 5. Conclusioni

Il lavoro svolto ha permesso di ottimizzare il trattamento di solubilizzazione per la superlega di Nickel Renè 80 prodotta via LPBF e, in una seconda fase, ha consentito di capire gli effetti di diverse tipologie di trattamenti termici, svolti all'interno di un forno HIP, sulle proprietà microstrutturali sia della Renè 80 che della lega CM247 LC, sempre prodotte via LPBF.

In particolare, per quanto riguarda la lega la Renè 80, si è dimostrato che il materiale ottenuto attraverso la manifattura additiva presenta notevoli differenze rispetto all'omologo ottenuto tradizionalmente, in particolare alcune temperature critiche risultano notevolmente più elevate. Più precisamente, la temperatura di  $\gamma'$  solvus è stata individuata sperimentalmente nel range tra 1245 e 1260 °C. Un intervallo decisamente superiore a quello riportato in letteratura per la Renè 80 ottenuta tradizionalmente dove la dissoluzione di  $\gamma'$  inizia intorno ai 1141°C. Molto probabilmente questo fenomeno è dovuto principalmente alla dimensione del grano, decisamente più fine nei materiali LPBF rispetto a quello ottenuto dopo colata.

In dettaglio, sotto i 1245°C come si vede in Figura 5.1, infatti, si riscontra ancora una netta differenza nella morfologia di  $\gamma'$  tra i diversi grani; in alcuni, la fase rinforzante appare a geometria irregolare mentre in altri si ha già la forma cubica ottimale. In questo senso, un'analisi EBDS sarebbe utile a confermare se  $\gamma'$  di forma irregolare si trovi prevalentemente in quei grani che non hanno subito completa ricristallizzazione. Tale indagine può essere condotta, ad esempio, confrontando la tipologia dei bordi di grano della fase  $\gamma$ , valutando se si tratta di bordi ad alto o basso angolo. Infine, sempre nell'ambito di un approfondimento condotto con EBSD, potrebbe essere utile determinare la quantità di grani  $\Sigma 3$  che normalmente appaiono a seguito di una completa ricristallizzazione. Una loro distribuzione irregolare potrebbe dimostrare efficacemente che alcuni grani hanno subito un fenomeno di ricristallizzazione più intenso di altri.

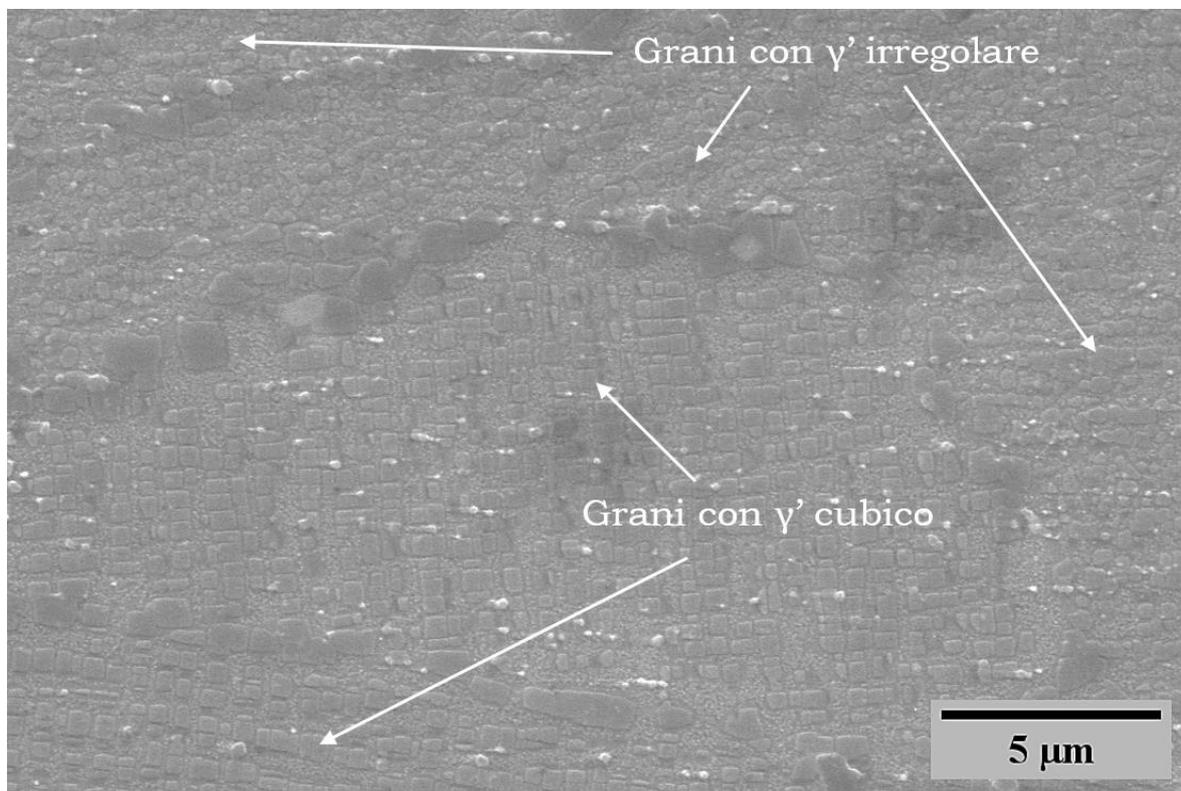


Figura 5.1-Renè 80, Sol1230: si osservano grani a struttura cubica e grani con ancora irregolare.

In conclusione, i vari test di solubilizzazione effettuati sulle due leghe in studio hanno dimostrato che la temperatura di  $\gamma'$  solvus si attesta per entrambe attorno tra i 1245°C e 1260°C e che la microstruttura ottimale, in termini di distribuzione e forma della fase rinforzante, si ottiene alla temperatura di 1260°C. A questa temperatura il campione Sol1260 della Renè 80 mostra il 20-25% in volume di  $\gamma'$  con dimensione di circa 250 nm, mentre la CM247 LC presenta precipitati  $\gamma'$  di circa 300 nm, in frazione tra il 40 e il 45%. I successivi test di sola solubilizzazione in forno HIP hanno permesso di comprendere che, in entrambe le leghe, sia il trattamento subsolvus che supersolvus, portano ad avere lo stesso tipo di microstruttura della fase  $\gamma'$ . Si tratta di una geometria chiamata “fan like” che deriva da processi differenti.

Nel caso di un trattamento subsolvus si tratta di una conformazione che ci si aspettava già in partenza a causa della bassa velocità di raffreddamento.

Nel caso dell'HIP-quench supersolvus invece riscontrare questa struttura di  $\gamma'$  non è stato affatto ovvio poiché l'elevata velocità della tempra avrebbe dovuto generare la morfologia cubica. Dopo numerosi test di conferma si è giunti alla conclusione che la pressione ha un effetto non trascurabile sulla solubilizzazione di  $\gamma'$  nei campioni prodotti via LPBF che dopo la fase di produzione vedono lo step di stress relief e subito dopo il passaggio in forno HIP.

Questo significa che, al termine dalla solubilizzazione in HIP, è possibile generare una la struttura ottimale con grani grossi e  $\gamma'$  cubico, solamente se a monte di questo passaggio si applica una prima fase di solubilizzazione supersolvus in forno a bassa pressione. Così facendo la pressione non influenza la struttura della fase rinforzante, già ottimizzata a priori, ma si perde il vantaggio di eseguire il trattamento in un unico step e si aumenta il tempo ciclo.

Come si può osservare dalle immagini in Figura 5.2 che rappresenta il campione HIP-quench sia per la Renè 80 (a) sia per la CM247 LC (b), i rispettivi precipitati  $\gamma'$  mostrano una geometria differente anche se sempre definita “fan like”. Mentre nel primo caso si osserva una struttura a otto lobi, nel secondo caso, si osserva un forte ingrossamento di  $\gamma'$  e la formazione di strutture a quattro lobi.

L'analisi dei dati mostra, per la Renè 80, circa il 20-25% di  $\gamma'$  con una dimensione di circa 700nm, mentre la CM247 LC è caratterizzata da circa il 45% di  $\gamma'$  con una dimensione media di circa 400 nm.

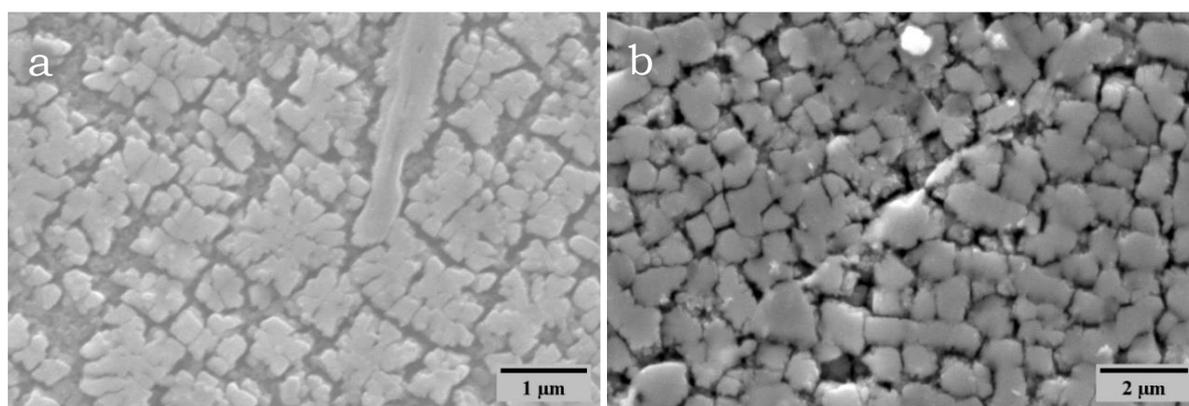


Figura 5.2-(a) Renè 80, (b) CM247 LC HIP-quench.

Inoltre, si osserva che nel momento in cui si applica uno step di aging a seguito della solubilizzazione (il tutto svolto in forno HIP), la struttura grossolana “fan like” viene recuperata e si ottiene la precipitazione di  $\gamma'$  altamente cuboidale e in elevata quantità. Come mostrato dallo schema in Figura 5.3, infatti l'evoluzione della fase rinforzante durante l'invecchiamento prevede che, successivamente alla formazione delle strutture fan-like, il mismatch tra la matrice austenitica e  $\gamma'$  aumenti così tanto da rendere instabili i precipitati e portare alla loro rottura in sezioni più piccole che, a loro volta, possono riacquistare la forma cubica.

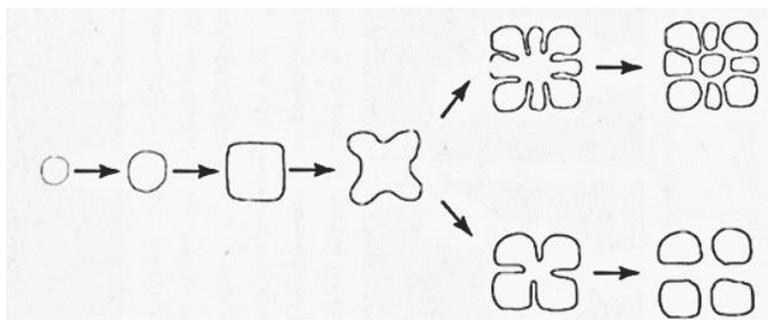


Figura 5.3-Schema che mostra il processo di ingrossamento e rottura dei precipitati [49].

Si ricava, così, il 35% in volume di  $\gamma'$  con una taglia media di 250 nm per la Renè 80 e il 55% con una dimensione di circa 470 nm per la CM247 LC. Questo risultato permette di poter affermare che il trattamento di aging sia risolutivo nei confronti della microstruttura irregolare che si ottiene dalla solubilizzazione. Si è, poi, dimostrato che con il trattamento termico completo si ottiene una dimensione del grano, attorno ai 100  $\mu\text{m}$ , per la CM247 LC mentre la Renè 80 mostra dei grani ancora piuttosto piccoli, attorno ai 40  $\mu\text{m}$ ; nonostante ciò, in entrambi i casi si tratta di grani equiassiali. A causa della parziale solubilizzazione, infatti, rimane del  $\gamma'$  irregolare a bordo grano che permane anche durante la fase di aging a 1080°C (subsolvus) e blocca la crescita del grano. Ne consegue che si riesce a recuperare la morfologia cubica di  $\gamma'$  a discapito dell'ingrossamento del grano. Inoltre, è stato confermato che l'utilizzo dell'HIP, nelle condizioni descritte nei capitoli precedenti, porta alla chiusura della maggior parte dei difetti interni, rimangono visibili solo cricche affioranti e piccoli pori sferici. Per entrambe le leghe si riscontra una percentuale di difetti interni inferiore allo 0.05% nei campioni che subiscono trattamento termico completo. Ciò nonostante, si è visto che applicare una seconda solubilizzazione a 1260°C dopo il passaggio in forno HIP subsolvus (HIPtrad) può facilmente portare alla formazione di thermal induced porosity (TIP) dovute alla riapertura delle cricche per espansione del gas Argon, intrappolato all'interno del materiale. Questo problema è caratteristico della produzione via LPBF, anche solo minime variazioni nella modalità in cui la polvere viene stesa dal recoater possono portare a diverse quantità di gas inglobato nel materiale. Conseguentemente quindi basta davvero poco per determinare o meno la riformazione di difetti interni dopo un trattamento ad alta temperatura fuori dal forno HIP.

Per la lega CM247 LC si è, poi, approfondita la trattazione sui carburi. Proprio come viene descritto nel Paragrafo 1.8 si è osservato che il trattamento di aging, applicato al campione TT completo, non provoca l'ingrossamento dei carburi come succede quando si utilizza come metodo di produzione la colata classica. Al contrario, si osserva che durante tutto il trattamento termico i carburi continuano a precipitare ma rimangono di piccole dimensioni, in particolare si è misurato circa il 4,5% in volume di carburi con una dimensione media di 100 nm. Dalle immagini BSE si nota la presenza di carburi sia a bordo grano in elevata quantità ma anche all'interno dei grani stessi. Mentre nei pezzi prodotti per casting è possibile ritrovare carburi di forma allungata che quindi possono essere punti di concentrazione degli sforzi e possono essere eliminati solo con un trattamento di solubilizzazione supersolvus, qui, il rapido raffreddamento dovuto all'LPBF porta alla formazione di carburi perlopiù sferici e di piccole dimensioni già nei campioni AsBuilt. Bisogna sottolineare che si tratta di carburi a base Hf ovvero i più stabili che, infatti, mantengono una dimensione e una frazione complessivamente costante al variare del trattamento termico.

Infine, per quanto riguarda la durezza si osserva che mediamente il campione TT completo ha una durezza maggiore dei solo solubilizzati in forno a bassa pressione mentre risulta inferiore rispetto ai campioni che hanno subito lo stesso processo ma in forno HIP. Il motivo è che presentano una maggiore quantità di  $\gamma'$  rispetto ai solubilizzati in forno a bassa pressione ma mostrano dei grani più grossi rispetto ai trattamenti HIP-quench e HIP tradizionale. In particolare, si nota proprio come nel caso della CM247 LC, il trattamento completo abbia generato dei grani decisamente più grandi rispetto al medesimo campione della Renè 80, il motivo potrebbe essere connesso ad un migliore processo di solubilizzazione in forno HIP.

Considerando, quindi, che la pressione ha un notevole effetto sulla microstruttura i possibili futuri sviluppi di questa tesi saranno rivolti a:

- Eseguire ulteriori prove sia di sola solubilizzazione, sia di solubilizzazione seguita da invecchiamento in forno HIP variando tempo, temperatura e soprattutto pressione. In modo da capire se esiste una nuova combinazione di temperatura e tempo di mantenimento che permetta di dissolvere totalmente  $\gamma'$ . Abbassare la pressione, inoltre, potrebbe permettere di migliorare la dissoluzione della fase rinforzante e, contemporaneamente, mantenere la capacità del processo di chiudere i difetti interni in un tempo accettabile.
- Ottimizzare la dimensione del grano che, al momento, risulta essere ancora mediamente bassa.
- Eseguire prove meccaniche e soprattutto di creep in modo da caratterizzare il comportamento in condizioni simili a quelle dell'applicazione finale.
- Evitare la formazione di TIP, problema che è strettamente connesso con le prove di creep. Tali test sono utili a capire se dopo l'utilizzo per lungo tempo sotto sforzo e ad alta temperatura si possano riaprire delle cricche per espansione dell'Argon.
- Emulare l'esperimento condotto da M. Rocery et al. [1] adattandolo ai materiali in studio. Questo significa prima solubilizzare le leghe in forno a bassa pressione in condizioni supersolvus e, poi, applicare il trattamento di HIP-quench. Tale procedura dovrebbe, quindi, generare una struttura cubica che non viene influenzata dalla pressione.
- Applicare l'HIP-quench e il trattamento termico completo anche su leghe a basso contenuto di  $\gamma'$ . L'idea è che l'influenza della pressione sia un problema legato alla quantità di  $\gamma'$ , quindi, su leghe come l'Inconel, rafforzate con  $\gamma''$ , la variazione di questo parametro non dovrebbe avere un effetto così marcato.

## Riferimenti

- [1] Mujica Roncery et al., «Influence of Temperature, Pressure, and Cooling Rate during Hot Isostatic Pressing on the Microstructure of an SX Ni-base Superalloy,» *Materials & Design* 97, pp. 544-52, 2016.
- [2] F.C. Campbell et al., «Manufacturing Technology for Aerospace Structural Materials,» *Elsevier Science & Technology, Burlington*, 2006.
- [3] D.Ugues, «Corso di Strategie di sviluppo dei materiali,» *Politecnico di Torino*, 2021.
- [4] M. J. Donachie et al., «SUPERALLOYS A Technical Guide,» *ASM international*, 2002.
- [5] J.C. Lippold et al., «Welding Metallurgy and Weldability of Nickel-Base Alloys,» *John Wiley & Sons, Incorporated*, 2009.
- [6] R. C. Reed, «The Superalloys: Fundamentals and Applications,» *Cambridge University Press*, 2006.
- [7] S. E. Atabay, «Laser Powder Bed Fusion of Precipitation- Hardened Rene 41 and Rene 77 Nickel Base,» *Department of Mining and Materials Engineering, McGill University, Montreal*, 2021.
- [8] H. Zhang et al., «Dependence on temperature of compression behavior and deformation mechanisms of nickel-based single crystal CMSX-4,» *Journal of alloys and compounds*, 866, p. 158878, 2021.
- [9] J. P. Simmons et al., «Microstructural development involving nucleation and growth phenomena simulated with the Phase Field method,» *Materials science & engineering. A, Structural materials : properties, microstructure and processing*, 365(1), pp. 136-143, 2004.
- [10] E. Bassini et al., «Correction: E. Bassini et al., Study of the Effects of Aging Treatment on Astroloy Processed via Hot Isostatic Pressing. *Materials*, 2019, 12 , 1517,» *Materials*, 13.8, p. 1831, 2020.
- [11] X. Xiong et al., «Intermediate Temperature Brittleness and Directional Coarsening Behavior of Nickel-based Single-crystal Superalloy DD6,» *Materials & Design* 86, pp. 482-86., 2015.
- [12] J. Andersson, «Review of Weldability of Precipitation Hardening Ni- and Fe-Ni-Based Superalloys,» *Proceedings of the 9th International Symposium on Superalloy 718 & Derivatives: Energy, Aerospace, and Industrial Applications*, pp. 899-916, 2018.
- [13] M.P. Jackson & R.C. Reed, «Heat treatment of UDIMET 720Li: the effect of microstructure on properties,» *Materials science & engineering. A, Structural materials : properties, microstructure and processing*, 259(1), pp. 85-97, 1999.
- [14] M. M. Barjesteh et al., «The Effect of Heat Treatment on Characteristics of the Gamma Prime Phase and Hardness of the Nickel-based Superalloy Rene®80,» *Materials Chemistry and Physics* 227, pp. 46-55, 2019.
- [15] C. Yang et al., «Effects of heat treatments on the microstructure and mechanical properties of Rene 80,» *Materials & Design*, pp. 66-73, 2013.
- [16] Cannon Muskegon, «<https://cannonmuskegon.com/products/vacuum-alloys/>,» [Online]. [Consultato il giorno 5 10 2022].
- [17] R. K. Sidhu et al., «Sub-solidus melting of directionally solidified Rene 80 superalloy during solution heat treatment R,» *Journal of materials science & technology*, 43, pp. 3612-3617, 2008.
- [18] J. Safari et al., «On the heat treatment of Rene-80 nickel-base superalloy,» *Journal of materials processing technology*, 176(1), pp. 240-250, 2006.

- [19] G. F. Vander Voort, «Atlas of Time-Temperature Diagrams for Nonferrous Alloys,» *ASM international*, 1991.
- [20] G.L Erickson et al., «DS CM 247 LC—Characteristic properties with optimized solutioning techniques,» *Cannon-Muskegon corporation, P.O. Box 506*, 2022.
- [21] K. Harris et al., «MAR-M247 derivations—CM247 LC DS alloy, CMSX single crystal alloys, properties and performance,» *5th International Symposium*, 1984.
- [22] E. Bassini et al., «Effects of the Solution and First Aging Treatment Applied to As-built and Post-HIP CM247 Produced via Laser Powder Bed Fusion (LPBF),» *Journal of Alloys and Compounds*, 905, p. 164213, 2022.
- [23] I. S. Kim et al., «Influence of heat treatment on microstructure and tensile properties of conventionally cast and directionally solidified superalloy CM247LC,» *Materials letters*, 62(6-7), pp. 1110-1113, 2008.
- [24] Q. Zhang, «The microstructure and properties of powder HIPped Nickel-based superalloy CM247LC,» *School of Metallurgy and Materials, The University of Birmingham*, 2011.
- [25] L. C. Capozzi et al., «Powder Spreading and Spreadability in the Additive Manufacturing of Metallic Materials: A Critical Review,» *Journal of Materials Processing Technology* 308, p. 1, 2022.
- [26] Iuliano, L., «Corso di Tecniche di fabbricazione additiva,» *Politecnico di Torino*, 2021.
- [27] S. Merkt et al., «Geometric complexity analysis in an integrative technology evaluation model (ITEM) for selective laser melting (SLM),» *South African journal of industrial engineering*, 23(2), pp. 97-105, 2012.
- [28] P. V. Cobbinah et al., «Laser Powder Bed Fusion of Potential Superalloys: A Review,» *Metals (Basel)*, 11(1), p. 58, 2020.
- [29] M. Actis Grande, «Corso di Metal Forming Technologies,» *Politecnico di Torino*, 2022.
- [30] J.H. Boswell et al., «Cracking during thermal post-processing of laser powder bed fabricated CM247LC Ni-superalloy,» *Material & Design* 174, p. 107793, 2019.
- [31] Y. Tian et al., «Nickel-based superalloy microstructure obtained by pulsed laser powder bed fusion,» *Materials characterization*, 131, pp. 306-315, 2017.
- [32] H. Y. Wan et al., «Effect of scanning strategy on grain structure and crystallographic texture of Inconel 718 processed by selective laser melting,» *Journal of materials science & technology*, 34(10), pp. 1799-1804, 2018.
- [33] G. Marchese et al., «Study of the microstructure and cracking mechanisms of hastelloy X produced by laser powder bed fusion,» *Materials*, 11(1), p. 106, 2018.
- [34] V. D. Divya et al., «Microstructure of selective laser melted CM247LC nickel-based superalloy and its evolution through heat treatment,» *Materials characterization*, 114, pp. 62-74, 2016.
- [35] W. Philpott et al., «Comparison of the effects of a conventional heat treatment between cast and selective laser melted IN939 alloy,» *Department of Materials, Loughborough University*, 2016.
- [36] S. Kou, «Welding metallurgy 2nd edition,» *Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey*, 2003.
- [37] M. L. Gutierrez, «Mechanical performance of EBM Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo influenced by the effects of different Hot Isostatic Pressing Treatments,» *Department of Mechanical Engineering, The University of Texas at El Paso*, 2020.
- [38] Y.T. Tang et al., «Alloys-by-design: Application to new superalloys for additive manufacturing,» *Acta Mater.* 202, pp. 417-436, 2021.

- [39] I. Lopez-Galilea et al., «Additive manufacturing of CMSX-4 Ni-base superalloy by Selective Laser Melting: Influence of processing parameters and heat treatment,» *Additive Manufacturing*, 30, p. 100874, 2019.
- [40] L. Delaey et al., «Hot Isostatic pressing '93: proceedings of the International Conference on Hot Isostatic Pressing-HIP '93,» *ELSEVIER, Antwerp, Belgium*, 1993.
- [41] LPBF, «<https://www.primaadditive.com/it/tecnologie/powder-bed-fusion/print-sharp-250>,» [Online]. [Consultato il giorno 5 10 2022].
- [42] Granulometria laser, «<https://www.alfatest.it/tecniche/granulometria-laser-laboratorio/>,» [Online]. [Consultato il giorno 5 10 2022].
- [43] Quintus, «<https://www.thefabricator.com/thefabricator/news/shopmanagement/quintus-to-deliver-hot-isostatic-press-to-sintavia-llc>,» [Online]. [Consultato il giorno 5 10 2022].
- [44] Quintus, «<https://quintustechnologies.com/hot-isostatic-pressing/applications/additive-manufacturing/>,» [Online]. [Consultato il giorno 5 10 2022].
- [45] ZEISS SEM, «<https://www.zeiss.com/microscopy/en/products/sem-fib-sem/sem/evo.html>,» [Online]. [Consultato il giorno 5 10 2022].
- [46] ImageJ, «<http://rsb.info.nih.gov/ij/>,» [Online]. [Consultato il giorno 5 10 2022].
- [47] C. E. Murray , «Applied and Residual Stress Determination Using X-ray Diffraction,» *Practical Residual Stress Measurement Methods*, pp. 139-161, 2013.
- [48] X-ray, «<https://www.pulstec.co.jp/en/product/document/>,» [Online]. [Consultato il giorno 5 10 2022].
- [49] C. Qiu, «Net-shape hot isostatic pressing of a nickel-based powder superalloy,» *Department of Metallurgy and Materials, The University of Birmingham*, 2010.

## Ringraziamenti

*“Come serché ëd tiré fora ël mej da un tratament ant an fourn sota pression bin auta ëd na mës-cia ëd Nickel che, comensa, a lè stait tratà da un machinari à posta per fé ed saldature laser”*

Questo è il vero titolo della tesi. Quello che riassume in un'unica frase non solo il lavoro tecnico e scientifico ma che include nel migliore dei modi l'esperienza in sé di “fare la tesi”. Rappresenta benissimo l'idea di “tiré fora el mej” da ogni situazione in modo da raggiungere un preciso obiettivo. È, quindi, d'obbligo ringraziare i miei genitori che mi hanno aiutato a scrivere il titolo in piemontese e che, in realtà, mi hanno aiutato a scrivere il titolo di praticamente qualsiasi avventura mi sia capitata.

Grazie a Gaia ed Elisa, devono ancora inventare un materiale resistente, tenace e, diciamocelo, anche esteticamente bello quanto la nostra amicizia. Grazie a tutti quegli amici sempre pronti... per cosa non importa, basta chiedere e qualcosa si fa.

Vorrei ringraziare, poi, le mie compagne di università che hanno condiviso con me disagi e conquiste, gioie e appuntamenti in segreteria e, dall'altro lato, ringrazio il prof. Ugues, Emilio e Pietro perché siamo stati un'ottima squadra; abbiamo raggiunto egregiamente l'obiettivo ma senza mai privarci di una buona dose di humor.

E poi un abbraccio alla nonna che fa sempre bene.