



**Politecnico  
di Torino**

# Politecnico di Torino

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali  
A.a. 2023/2024  
Sessione di Laurea di Marzo/Aprile 2024

Prova finale:

Studio delle proprietà di un acciaio Superduplex ad alto  
tenore di azoto prodotto mediante manifattura additiva

Relatore:

Marco Actis Grande

Correlatore:

Federico Simone Gobber

Candidato:

Leonardo Dutto

# Sommario

Introduzione.....	1
1 Generalità sugli acciai DSS e SDSS .....	3
1.1 Nomenclatura e definizioni .....	3
1.2 Proprietà a trazione.....	4
1.3 Resistenza a corrosione.....	5
1.3.1 Il tenore di Azoto .....	7
2 Microstruttura e trasformazioni di fase.....	9
2.1 Introduzione .....	9
2.2 DDS ed effetto della velocità di raffreddamento .....	11
2.3 Effetto dell'Azoto.....	14
2.4 Fasi Deleterie.....	14
2.4.1 Fase Sigma $\sigma$ .....	15
2.4.2 Fase Chi $\chi$ .....	16
2.4.3 Fase Alpha primo $\alpha'$ .....	16
2.5 Carburi e Nitruri .....	17
2.5.1 Carburi $M_{23}C_6$ .....	17
2.5.2 Nitruri CrN, $Cr_2N$ .....	17
3 AM di DSS e SDSS: Lo stato dell'arte.....	19
3.1 Atomizzazione in Gas di DSS e SDSS: Effetto della temperatura, del gas di processo e della pressione .....	19
3.2 LPBF e altre tecniche di AM di DSS e SDSS – Una Overview .....	21
3.2.1 Duplex tramite L-PBF ed altre tecniche .....	22
3.2.2 Duplex tramite L-PBF : Stato dell'arte.....	22
3.2.3 Trattamento termico di componenti LPBF: Stato attuale della ricerca	25
4 Materiali e Metodi .....	29
4.1 Introduzione e Obiettivi .....	29
4.2 Atomizzazione .....	29
4.3 Misura di elementi leggeri ed Interstiziali (O, N, H, C, S).....	31
4.4 Determinazione di Morfologia e Distribuzione Granulometrica .....	32
4.5 Quantificazione delle fasi presenti.....	33
4.5.1 Diffrattometria .....	33
4.5.2 Analisi di immagine.....	34
4.6 Misura della densità .....	35

4.7	Preparazione metallografica ed analisi microstrutturale .....	36
4.8	Misura della scorrevolezza e delle proprietà reologiche delle polveri .....	37
4.9	Stampa .....	38
4.10	Trattamento termico del materiale As-Built .....	40
4.11	Misura della durezza.....	42
4.12	Attacco Metallografico.....	42
4.12.1	NaOH Elettrolitico .....	42
4.12.2	Beraha II .....	42
4.13	Misura di calorimetria su campioni As-Built .....	42
5	Risultati e discussione.....	43
5.1	Polveri .....	43
5.1.1	As Atomized : Analisi composizionale, microstruttura e PSD .....	43
5.1.2	Densità .....	46
5.1.3	Morfologia .....	47
5.1.4	Caratterizzazione delle polveri per la stampa: Granulometria, Reometria e Flow rate .....	49
5.2	As-Built .....	52
5.2.1	Ottimizzazione dei parametri di stampa.....	52
5.2.2	Microdurezza .....	57
5.2.3	Percentuale di Austenite e concentrazione di Azoto.....	60
5.3	Trattamenti termici.....	62
5.3.1	Analisi DSC.....	62
5.3.2	Microstruttura ed equilibrio delle fasi.....	63
5.3.3	Microdurezza .....	66
5.3.4	Ripartizione degli elementi .....	67
6	Conclusioni e Sviluppi Futuri .....	69
6.1.1	Conclusioni .....	69
6.1.2	Sviluppi futuri .....	70
	Bibliografia .....	71



# Introduzione

Lo sviluppo degli acciai inossidabili Duplex, inizialmente ferritico-martensitici, e poi, ferritico-austenitici, affonda le sue radici nei primi anni del '900. L'interesse nei confronti di questi acciai è dovuto alla loro resistenza allo *stress corrosion cracking (SCC)*, ottenuta con una quota composizionale di nickel relativamente contenuta (4-7 wt%) rispetto agli ASS. In particolare, lo sviluppo dei DSS ha visto dei picchi di interesse durante periodi di scarsità del nickel [1], ed oggi, grazie all'entrata di tale metallo nella lista degli *strategic raw materials* (2023) [2], l'interesse è rinnovato, con un aumento della percentuale di acciai duplex sul totale dell'acciaio prodotto quadruplicata in 5 anni [3].

I DSS costituiscono una valida alternativa ai più tradizionali acciai inossidabili austenitici, in settori come: industria *offshore (oil and gas)*, alimentare, farmaceutica e cartiera [1]. Applicazioni non convenzionali degli acciai Duplex sono in via di sviluppo, tra cui l'utilizzo dei DSS ottenuti tramite L-PBF nel settore biomedicale, per l'ottenimento di protesi temporanee. [4]

Lo scopo del presente elaborato è di illustrare, in una prima parte, le potenzialità dei DSS, le variazioni microstrutturali possibili e l'effetto della velocità di raffreddamento sulla microstruttura. Inoltre, vengono esposti i punti salienti dello stato dell'arte della ricerca in ambito AM per quanto riguarda leghe DSS e SDSS.

In una seconda parte (sperimentale), si illustra un caso specifico attraverso la caratterizzazione dell'acciaio super-duplex UNS 32760 (noto anche come: AISI F55, ZERON 100) durante un ciclo produttivo completo di *Additive Manufacturing*. In particolare, vengono caratterizzate: polveri, campioni massivi ottenuti per L-PBF, campioni massivi trattati termicamente.

Per quanto riguarda le polveri, l'atomizzazione di queste è stata condotta utilizzando quattro diversi *setup* sperimentali alternando N<sub>2</sub> e Ar come gas in camera di fusione e gas di atomizzazione. Si evidenziano quindi le differenze tra queste, in termini di quantità di Austenite, densità, distribuzione granulometrica e Morfologia. Una miscela delle polveri precedentemente atomizzate è stata caratterizzata ed impiegata per la realizzazione di 3 serie di provini cubici tramite L-PBF. Le 3 serie impiegano parametri di processo convergenti nella direzione della massimizzazione della densità di Archimede. I campioni delle 3 serie e la loro caratterizzazione viene discussa in termini di rapporto Austenite:Ferrite, Microdurezza, densità di Archimede e difettologie di diversa natura.

Infine, il trattamento termico di alcuni campioni della terza serie viene caratterizzato attraverso le tecniche descrittive già impiegate per i campioni nello stato *As-Built*. Come discusso nella sezione bibliografica, il tenore di N<sub>2</sub> all'interno della lega gioca un ruolo importante nel determinare la possibilità di ottenere una quota soddisfacente di austenite all'interno dell'acciaio (*target*: ~50%). Si vuole quindi indagare la possibilità di ottenere quote sostanziali di austenite già a partire dalle polveri e dal componente massivo *As-built*. Si indaga quindi la possibilità di eliminare un passaggio finale di trattamento in forno, o di ottimizzarlo per l'ottenimento del rapporto austenite:ferrite

*target* (~1) evitando la formazione di fasi infragilenti ed intermetallici, ed ottenendo una microstruttura fine.

# 1 Generalità sugli acciai DSS e SDSS

## 1.1 Nomenclatura e definizioni

Gli acciai inossidabili Duplex e Superduplex sono sistemi Fe-Cr-Ni caratterizzati da due fasi principali: Austenite FCC e Ferrite BCC. Tipicamente la percentuale di Ferrite presente nel materiale è dipendente dal ciclo produttivo a cui è stato sottoposto il materiale ed è compresa tra il 20 e il 70vol.%.

Gli acciai si definiscono Lean Duplex, Duplex, Super Duplex o Hyper Duplex sulla base del loro PRE (Pitting Resistance Equivalent) (Equazione 1) secondo lo schema in Tabella 1.1. [5]

PRE	Definizione
$\leq 35$	Lean Duplex
$35 < \text{PRE} < 40$	Duplex
$40 \leq \text{PRE} < 45$	Super Duplex
$\geq 45$	Hyper Duplex

Tabella 1.1 - Classificazione degli acciai Duplex sulla base del PRE (*Pitting Resistance Equivalent*) [5]

Questi acciai possono essere formati attraverso tecniche di Colata, Forgiatura e Metallurgia delle polveri. [6]. La lista più completa di leghe Duplex ottenute per deformazione plastica e colata è fornita dallo Unified Numbering System (UNS) Americano. Nonostante il sistema di nomenclatura fornisca informazioni esclusivamente di carattere composizionale, rimane il più utilizzato in letteratura e viene impiegato nel presente elaborato. In Tabella 1.2 è presente una lista delle leghe per deformazione plastica più comuni, dei loro nomi commerciali, e delle designazioni EN [1]. La norma di riferimento europea per la nomenclatura degli acciai inossidabili è la UNI EN – 10088-1:14 nella sua versione più aggiornata del 2014. [7]

UNS	Common tradenames	European coding (EN)	Typical PRE <sub>N</sub>
<b>Alloy lean</b>			
S31500	3RE60, <sup>1</sup> A903, <sup>9</sup> VLX 569 <sup>3</sup>	1.4417	23
S32304	SAF2304, <sup>1,11</sup> UR35N, <sup>2</sup> VLX534 <sup>3</sup>	1.4362	25
S32404	UR50 <sup>2</sup>	–	31
<b>Standard 22%Cr</b>			
S31803	2205, <sup>1</sup> UR45N, <sup>2</sup> Falc223, <sup>8</sup> AF22, <sup>10</sup> VS22, <sup>3</sup> VLX562, <sup>3</sup> DP8, <sup>4</sup> 318LN, A903, <sup>9</sup> 1.4462/PRES35, <sup>12</sup> NKCr22, <sup>13</sup> SM22Cr, <sup>4</sup> Remanit 4462 <sup>14</sup>	1.4462	34
S32205	UR45N +, <sup>2</sup> 2205 <sup>1</sup>	1.4462	35
<b>High alloy</b>			
S31200	UHB 44LN, UR 47N, <sup>2</sup> VLX547 <sup>3</sup>	–	38
S31260	DP3 <sup>4</sup>	–	38
S32550	Ferralium 255, <sup>5</sup> UR52N <sup>2</sup>	1.4507	38
S32900	AISI 329, UHB 44L, 10RE51, <sup>1</sup> 453S	1.4460	33
S32950	7Mo Plus <sup>15</sup>	–	36
<b>Superduplex</b>			
S32520	UR52N +, <sup>2</sup> SD40 <sup>5</sup>	1.4507	41
S32750	SAF2507, <sup>1,11</sup> UR47N + <sup>2</sup>	1.4410	41
S32760	Zeron 100, <sup>6</sup> FALC100 <sup>8</sup>	1.4501	> 40
S39226			> 40
S39274	DP3W <sup>4</sup>	–	42*
S39277	AF918, <sup>7</sup> 25.7NCu <sup>7</sup>	–	42

Tabella 1.2 - Lista degli acciai Duplex e Superduplex ottenuti per deformazione plastica più comuni, associati ai loro nomi commerciali e alla nomenclatura EN corrispondente [1]

## 1.2 Proprietà a trazione

Le proprietà meccaniche, e nello specifico le proprietà a trazione dei DSS sono di rilievo. Questo grazie ad una tensione di snervamento  $R_{p0.2}$  quasi doppia rispetto ai tradizionali acciai inossidabili austenitici. Tale evidenza può essere osservata in Tabella 1.3, dove sono riportati le tensioni minime di snervamento di alcuni acciai ferritici, austenitici e duplex riportati nella norma ASTM A240 [8].

Un allungamento a rottura intorno al 25% ed una tensione di rottura pari o superiore agli acciai austenitici, rendono i DSS una valida alternativa a questi ultimi. Infatti, grazie a questo tipo di proprietà è possibile andare ad ottenere una riduzione della sezione resistente a parità di prestazioni. In generale queste prestazioni sono dovute a diversi motivi.



	Grades	R <sub>p0.2</sub> MPa	R <sub>m</sub> MPa	A <sub>5</sub> %	Hardness	
					HB	HRC
Ferritic	S40900	205	380	20	179	–
	S44700	415	550	20	223	20
Austenitic	S31603	170	485	40	217	–
	S31254	300	650	35	223	–
Duplex	S31200	450	690	25	293	31
	S31260	485	690	20	290	–
	S31803	450	620	25	293	31
	S32304	400	600	25	290	32
	S32550	550	760	15	302	32
	S32750	550	795	15	310	32
	S32760	550	750	25	270	–
	S32900	485	620	15	269	28
S32950	485	690	15	293	32	

Tabella 1.3 - Proprietà a trazione minime, e durezza massima di acciai inossidabili Forgiati e Ricotti [8]

Il primo motivo per cui è possibile ottenere queste proprietà meccaniche è la compresenza di due fasi. In prima battuta, questa compresenza porta l'austenite ad essere sostenuta da una fase più dura, la ferrite, aumentando le proprietà meccaniche. Tuttavia, il ruolo dell'austenite come fase meno prestante all'interno della lega, viene invertita con l'effetto dell'azoto a tenori superiori allo 0.2%wt. Al di sopra di questi tenori si assiste ad un aumento delle prestazioni dell'austenite rispetto alla ferrite. In seconda battuta, la presenza di due fasi, porta a un affinamento del grano, oltre che ad una deformazione e quindi incrudimento dello stesso in fase di raffreddamento [1].

### 1.3 Resistenza a corrosione

La resistenza a corrosione degli acciai inossidabili duplex è di importanza fondamentale. Lo scopo principale di un acciaio inossidabile, come è noto, è di ottenere uno strato di passivazione superficiale che permetta di bloccare una ulteriore ossidazione del materiale.

Gli acciai inossidabili Duplex presentano generalmente una concentrazione di Cromo pari o superiore al 20%. Questa quota è significativamente superiore rispetto alla maggioranza degli acciai Austenitici, il che rende il film passivante degli acciai duplex generalmente più resistente. Inoltre, l'aggiunta di ulteriori elementi notoriamente positivi per la resistenza a corrosione come Tungsteno e Rame li rende adatti alle condizioni operative severe a cui sono esposti, anche grazie all'insorgenza di alcuni comportamenti sinergici. Generalmente il Rame permette di ottenere risultati migliori in Acido Solforico, mentre il Tungsteno permette di migliorare la resistenza a fenomeni di corrosione abrasione simultanea.

L'impiego del Manganese è controverso, infatti permette di ottenere una solubilità dell'Azoto più elevata e quindi una migliore stabilizzazione dell'austenite. Tuttavia, la

sua presenza ha degli effetti negativi sulla resistenza al pitting del materiale. [9] In Figura 1.1 l'effetto dei più comuni elementi alliganti sulla curva di polarizzazione degli acciai Duplex.

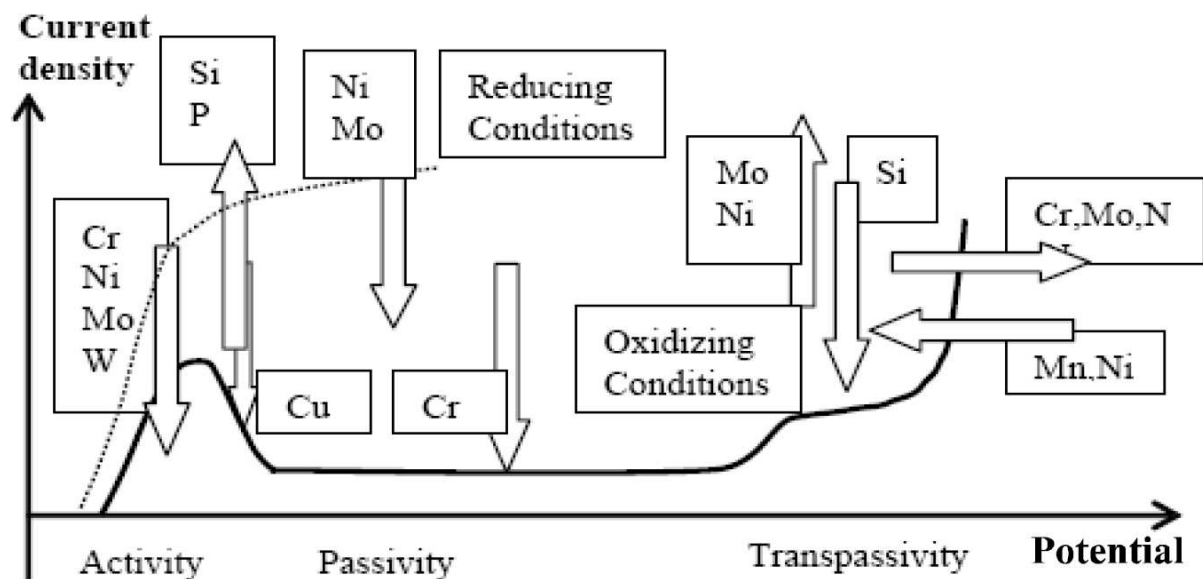


Figura 1.1 - Effetto degli elementi in lega sulla curva di polarizzazione Anodica [9]

In merito alla corrosione generalizzata dei DSS, questi offrono in molti ambienti acidi (Acido solforico, Acido cloridrico) e caustici una prestazione più elevata dei concorrenti austenitici 304L e 316L. In Figura 1.2 è presente una comparativa tra diversi acciai inossidabili, tra cui degli austenitici e dei Duplex.

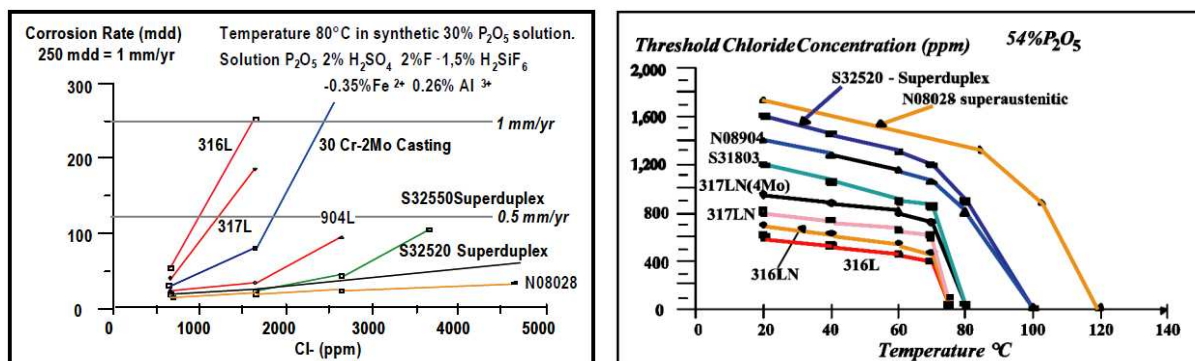


Figura 1.2 – Dati relativi a prove di corrosione effettuate su diversi acciai inossidabili Austenitici, Duplex e Super-Duplex [9]

I DSS e i SDSS sono caratterizzati da *corrosion rate* particolarmente ridotti in molti ambienti presenti in applicazioni industriali, rendendoli appetibili per le applicazioni nel settore *oil and gas* e nell'industria cartiera. [9]

In termini qualitativi, la resistenza al *pitting* degli acciai inossidabili può essere confrontata attraverso il PRE (*Pitting Resistance Equivalent*) che tiene conto degli elementi alliganti presenti e della loro quantità. In generale queste espressioni (presenti

nell'Equazione 1 e 2), vengono utilizzate in letteratura per confrontare in maniera qualitativa la resistenza a corrosione degli acciai inossidabili, ma non forniscono uno strumento di previsione esatto della resistenza a corrosione dei DSS. [1]

Equazione 1

$$PRE_N = \%Cr + 3.3 \times \%Mo + 16 \times \%N$$

Equazione 2

$$PRE_W = \%Cr + 3.3 \times (\%Mo + 0.5 \times \%W) + 16 \times \%N$$

La resistenza a corrosione è influenzata su più livelli dalla composizione. In particolare, alcuni elementi come Cr, Mo, N e Ni sono parte attiva dei meccanismi di prevenzione della corrosione, ma forniscono anche effetti sul rapporto Austenite:Ferrite. È fondamentale per l'ottimizzazione della resistenza a corrosione il mantenimento del rapporto 1:1 Austenite:Ferrite, rapporto per il quale si riscontrano i risultati migliori di resistenza al pitting. [10]

I meccanismi che portano alla corrosione del materiale, nel caso dei DSS si complicano. Questo è dovuto alla compresenza di austenite e ferrite, fasi nelle quali Cr, Mo, N e Ni si ripartiscono in quantità differente. Generalmente, la ferrite risulta essere arricchita in Cr e Mo, mentre l'austenite in Ni e N. Questo fenomeno porta ad avere una differente resistenza a corrosione delle due fasi, instaurando dei meccanismi di interazione tra di esse, come la dissoluzione selettiva di una delle due fasi. Lo sviluppo di leghe duplex alto-legate, denominate SDSS (es. UNS 32750), ha permesso di inibire in parte questo comportamento. Infatti, la regolazione delle quantità di Mo (per la ferrite) e di N (per l'austenite) permettono una modulazione, e quindi un pareggiamento, della resistenza a corrosione di entrambe le fasi, riequilibrando in parte il comportamento. Questo permette di inibire l'insorgenza di quei fenomeni che abbiano inizio attaccando selettivamente una fase meno resistente: come *pitting*, *SCC* e *crevice corrosion*. [11]

Visto il ruolo centrale della ripartizione degli elementi, ulteriore aspetto da tenere in considerazione è lo stato fisico metallurgico del materiale. Infatti, trattamenti termici realizzati impiegando tempi e temperature differenti coinvolgono processi diffusivi che possono portare a una variazione composizionale delle due fasi. Nel lavoro di Tan H. et Al. [12] viene osservato che a causa dell'aumento della percentuale in volume di Ferrite all'aumentare della temperatura di trattamento, si registra una riduzione del PRE della stessa, per effetto di una "diluizione" degli elementi alliganti nella fase.

### 1.3.1 Il tenore di Azoto

L'azoto è un elemento chiave nella composizione dei DSS, consente la modifica delle proprietà meccaniche, dell'equilibrio delle fasi e delle proprietà a corrosione. Ha un effetto positivo su resistenza meccanica, quantità di austenite(aumento) e resistenza al pitting. Insieme a Mo e Cr rappresenta uno degli elementi che permette di ottenere un ampliamento della zona di passivazione del materiale, come mostrato nella curva di

polarizzazione in Figura 1.1. Questo effetto positivo viene preso in considerazione durante il calcolo del PRE, con un coefficiente moltiplicativo che è generalmente pari a 16, ma variabile per l'austenite e la ferrite. Questa differenza è dovuta alla tendenza dell'Azoto a collocarsi nell'austenite, fase in cui è più solubile, e a concentrarsi nel film di passivazione del materiale.

Diverse teorie sono state proposte sul ruolo dell'azoto nella resistenza a corrosione e nel suo meccanismo. L'evidenza sperimentale dimostra che l'azoto tende ad accumularsi al di sotto dello strato superficiale passivato e in superfici di dissoluzione anodiche. Inoltre, viene suggerito da alcuni studi il fatto che la dissoluzione di azoto porti, a causa della sua combinazione con l'idrogeno, alla formazione di Ioni  $\text{NH}_4^+$  [13]. La formazione di questi ioni porterebbe ad un aumento di pH, condizione ottimale per la ri-passivazione.

Sperimentalmente si osserva che l'aumento dell'azoto in lega permette di migliorare in maniera significativa la resistenza al pitting, rendendo le leghe non bilanciate meno sensibili alla variazione dal rapporto ottimale 1:1. La variazione della quota di Azoto ha effetti principalmente sul comportamento dell'austenite, a causa della sua solubilità ridotta nella ferrite. Questo permette un aumento della quantità di Mo e Cr nell'austenite oltre che una riduzione del loro coefficiente di diffusione, risultando in una minore sensibilità alla precipitazione di fasi intermetalliche, generalmente deleterie in termini di resistenza a corrosione. Oltre a questi aspetti, si verifica un aumento della quota di austenite, effetto da considerarsi positivo solamente nel caso in cui questo non sia indotto da una variazione della quota di Nickel, che porta ad una diluizione della quantità di Azoto nella fase. In ultimo, si osserva una variazione del meccanismo di Pitting, che passa dall'attaccare primariamente l'austenite, ad attaccare i bordi di grano  $\delta/\gamma$  o  $\delta/\delta$ , effetto coerente con l'aumento del PREN della fase, che in alcuni casi può superare quella della ferrite. [10]

## 2 Microstruttura e trasformazioni di fase

### 2.1 Introduzione

Il continuo sviluppo degli acciai Duplex ha inevitabilmente portato all'implementazione di composizioni complesse, contenenti un numero ed una quantità percentuale di elementi alliganti sempre maggiore. Generalmente, queste varianti composizionali vengono sviluppate per uno specifico motivo: resistenza a corrosione, resistenza meccanica o una combinazione specifica delle due per una specifica applicazione e/o metodo di formatura. Come per ogni variazione composizionale, con i vantaggi, si presenta un certo numero di svantaggi. Questi svantaggi, nelle leghe con percentuale di alliganti elevata solitamente sono rappresentati da una instabilità microstrutturale del materiale. Gli acciai Duplex durante il loro esercizio o durante il processo produttivo sono soggetti a molte trasformazioni di fase, tra cui un numero rilevante di esse possono portare alla formazione di fasi indesiderate, spesso infragilenti e/o deleterie per la resistenza a corrosione. Per tale motivo approfondire le dinamiche di formazione di tali fasi per evitarne la formazione, o minimizzarla, è di primaria importanza. In Tabella 2.1 sono riportate tutte le fasi che è possibile osservare negli acciai Duplex. In particolare, negli acciai Duplex moderni si osservano principalmente Austenite e Ferrite come fasi principali. È poi possibile osservare la formazione di fasi intermetalliche, Carburi e Nitruri. [9]

Phase	UNIT CELL	Atoms per cell	Space group	Lattice parameters (nm)	Composition
<b>Main phases</b>					
Austenite ( $\gamma$ )	fcc	4	Fm3m	a = 0.358-0.362	(Fe,Cr,Ni,Mo,N)
Ferrite ( $\delta$ or $\alpha$ )	bcc	2	Im3m	a = 0.285-0.289	(Fe,Cr,Ni,Mo)
Martensite ( $\alpha'$ )	bcc	2	Im3m	a = 0.285-0.289	(Fe,Cr,Ni,Mo,N)
Martensite ( $\epsilon$ )	hcp	2 (6)	P6 <sub>3</sub> /mmc	a = 0.250-0.255; c = 0.410-0.420	(Fe,Cr,Ni,Mo,N)
<b>Intermetallic phases</b>					
Sigma ( $\sigma$ )	bct	30	P4 <sub>2</sub> /mmm	a = 0.87-0.92; c = 0.4554-0.48	(Fe,Ni) <sub>x</sub> (Cr,Mo) <sub>y</sub>
Chi ( $\chi$ )	bcc	58	I43m	a = 0.881-0.895	Fe <sub>36</sub> Cr <sub>12</sub> Mo <sub>10</sub> ; (Fe,Ni) <sub>36</sub> Cr <sub>18</sub> Mo <sub>4</sub>
Laves ( $\eta$ )	hex.	12	P6 <sub>3</sub> /mmc	a = 0.473-0.483; c = 0.772-0.786	Fe <sub>2</sub> Mo; Fe <sub>2</sub> Nb; Fe <sub>2</sub> Ta; Fe <sub>2</sub> Ti; Fe <sub>2</sub> W
G	fcc	116	Fd3m	a = 1.115-1.120	Ni <sub>16</sub> Nb <sub>6</sub> Si <sub>7</sub> ; Ni <sub>16</sub> Ti <sub>6</sub> Si <sub>7</sub> ; (Ni,Fe,Cr) <sub>16</sub> (Nb,Ti) <sub>6</sub> Si <sub>7</sub>
R	hex.	53 (159)	R3	a = 1.08-1.10; c = 1.92-1.94	Fe <sub>22</sub> Mo <sub>18</sub> Cr <sub>13</sub> ; (Fe,Ni) <sub>10</sub> Cr <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>
<b>Carbides</b>					
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	fcc	116	Fm3m	a = 1.057-1.068	(Cr, Fe, Mo) <sub>23</sub> C <sub>6</sub> ; (Cr <sub>16</sub> Fe <sub>5</sub> Mo <sub>2</sub> )C <sub>6</sub>
MC	ord fcc	8	Fm3m	a = 0.4131- 0.4698	(Ti,Nb,V)C
M <sub>6</sub> C	fcc	112	Fd3m	a = 1.085-1.128	(Fe, Mo, Nb,Cr) <sub>6</sub> C
M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	pseudo hex.	40	Pnma	a = 1.395-1.400; c = 0.452-0.453	(Cr,Fe) <sub>7</sub> C <sub>3</sub>
<b>Nitrides</b>					
MN	ord fcc	8	Fm3m	a = 0.4097- 0.4577	CrN, ZrN;TiN; NbN; VN
M <sub>2</sub> N	hexagonal	9	P31m	a = 0.475-0.480; c = 0.443-0.447	(Cr,Fe) <sub>2</sub> N
Z-phase	tetragonal	6	P4/nmm	a = 0.303-0.306; c = 0.738-0.740	CrNNb

Tabella 2.1 - Tabella riassuntiva delle fasi che è possibile osservare all'interno di Acciai Duplex [9]

## 2.2 DDS ed effetto della velocità di raffreddamento

Gli acciai inossidabili Duplex e Superduplex vengono generalmente ottimizzati in modo da ottenere un rapporto 1:1 di Austenite  $\gamma$  (FCC) e Ferrite  $\delta$  (BCC) al termine del processo produttivo. In generale, per le leghe commerciali la percentuale di Austenite all'interno della microstruttura può oscillare tra il 45% ed il 60%. A causa della presenza di leganti in quantità rilevante, e della elevata differenza composizionale che intercorre tra le leghe di questa classe di acciai, il calcolo dei DDS è generalmente affidato a metodi computazionali. [1]

Osservazioni di carattere generale sulle leghe possono essere fatte sulla base di diagrammi di stato ternari e loro sezioni (diagrammi quasi-binari), come quello presente in Figura 2.1.

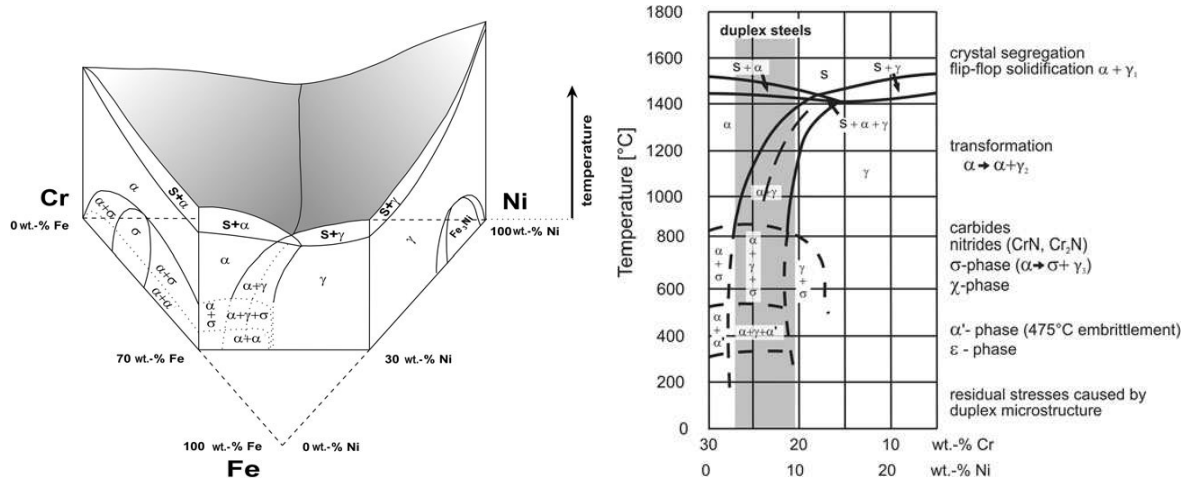


Figura 2.1 - Sezione di un diagramma ternario Fe-Cr-Ni, realizzata a 70%Fe. La figura presenta una nomenclatura diversa rispetto a quella impiegata nell'elaborato. Ci si riferisce alla Ferrite come  $\alpha$ , mentre nel presente elaborato si utilizza la lettera  $\delta$ . [5]

In funzione della composizione chimica è possibile assistere essenzialmente a due tipi di solidificazione a partire dal fuso. Il primo tipo di solidificazione si verifica in caso di elevata presenza di elementi stabilizzanti della Ferrite (Cr, Si, Al, Mo), la solidificazione avviene a sinistra dell'eutettico (lato ad alto contenuto di Cr). In questo caso quindi la solidificazione avviene secondo la reazione:  $L \rightarrow \delta$  e successivamente avviene la precipitazione inter ed intragranulare di  $\gamma$  secondo la reazione:  $\delta \rightarrow \delta + \gamma$  allo stato solido. Il secondo tipo di solidificazione può avvenire vicino all'eutettico, con velocità di raffreddamento lente e con una elevata concentrazione di elementi austenitizzanti (C, N, Ni, Cu, Mn). Questo tipo di solidificazione viene definito flip-flop, infatti prevede l'alternarsi di stadi in cui la nucleazione di cristalli  $\gamma$  o  $\delta$  sono favoriti. La solidificazione inizia con la formazione di cristalli  $\delta$ , permettendo uno sbilanciamento di concentrazione degli elementi a favore degli austenitizzanti. A valle di questo fenomeno quindi si ricade nella zona  $L + \gamma + \delta$ , dove è possibile osservare la formazione di cristalli di austenite  $\gamma$ , che a sua volta sposta la concentrazione degli elementi a favore degli elementi ferritizzanti, e così via fino al completo consumo della fase liquida. Proseguendo con il

raffreddamento si verifica un ulteriore arricchimento in austenite della microstruttura, che vede un aumento della dimensione dei cristalli già presenti grazie a fenomeni diffusivi, e la formazione di nuovi grani a partire dalla reazione allo stato solido  $\delta \rightarrow \delta + \gamma$ . Tipicamente si definisce Austenite primaria  $\gamma_1$ , l'austenite ottenuta direttamente dal fuso, e secondaria  $\gamma_2$  l'austenite ottenuta dalla reazione allo stato solido.

Le modalità di solidificazione appena descritte tuttavia non prendono in considerazione la possibilità di avere raffreddamenti veloci. In generale, operazioni come la saldatura, oppure l'ottenimento di componenti per *Additive Manufacturing* prevedono velocità di raffreddamento non assimilabili a condizioni ideali di equilibrio, e comprese tra  $10^2$  e  $10^6$  K/s. La reazione di formazione di  $\gamma$  primaria è generalmente considerata soppressa a velocità di raffreddamento elevate. È possibile osservare dopo raffreddamenti a velocità elevate una forma di austenite secondaria  $\gamma_2$  ottenuta da una trasformazione quasi-displensiva ed avente composizione del tutto simile a quella ferritica. Sia per  $\gamma_1$  che per  $\gamma_2$  al crescere della velocità di raffreddamento si osserva la formazione di un numero crescente di nuclei con velocità di crescita decrescente. Questo porta alla formazione di Austenite di tipo Widmanstätten riconoscibile per la morfologia generalmente aciculare.

A temperature inferiori ai  $1000^\circ\text{C}$  è stato osservato un terzo tipo di Austenite  $\gamma_3$ , che si forma dalla decomposizione della ferrite con formazione di fase  $\sigma$ , secondo la reazione:  $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_3$ .

Considerazioni semi-quantitative su raffreddamenti veloci possono essere fatte su diagrammi realizzati per la saldatura, come il Diagramma Schaeffler-DeLong presente in Figura 2.2, calcolando i valori di Cromo equivalente  $Cr_{eq}$  e Nickel equivalente  $Ni_{eq}$  presenti nell'Equazione 3.

Equazione 3 - Cromo equivalente e Nickel equivalente

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5\%Si + 0.5\%Nb + 2\%Ti$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30\%C + 30\%N + 0.5\%Mn + 0,5\%Cu$$



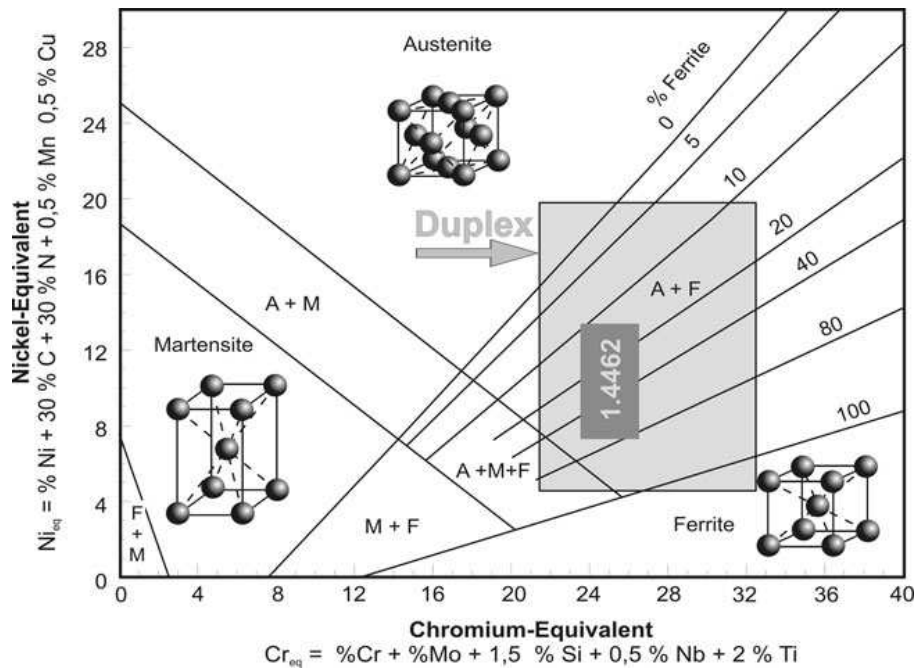


Figura 2.2 - Diagramma Schaeffler-Delong [5]

Più alto è il rapporto  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  più lentamente è necessario raffreddare il materiale per ottenere la microstruttura bifasica 1:1. [5] Nonostante gli aggiornamenti fatti al diagramma Schaeffler-Delong nel tempo (diagramma WRC-1992), la sua efficacia predittiva nel caso di raffreddamenti molto veloci tende a calare, specialmente nel caso di saldature *laser* ed *electron beam*. Nel lavoro di Sindou Kou [14] viene discusso in maniera esaustiva l'effetto della velocità di raffreddamento sulle microstrutture osservate in sistemi Fe-Cr-Ni in diversi studi, tra cui quello di Elmer et Al. [15]. Un primo risultato interessante di tale lavoro è la correlazione della velocità di movimento del fascio elettronico con la velocità di raffreddamento calcolata a partire dal DAS. In particolare, variando la velocità di scansione da 6.3 a 5000mm/s si assiste a una variazione della velocità di raffreddamento di 4 ordini di grandezza:  $10^2$  K/s per il primo estremo  $10^6$  K/s per il secondo estremo. A livello microstrutturale, ciò che si è osservato sperimentalmente è che leghe con rapporto  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  basso, solidificano con  $\gamma$  come fase principale, e la quantità di ferrite diminuisce con l'aumento della velocità di raffreddamento. Viceversa, leghe con un rapporto  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  alto solidificano con  $\delta$  come fase principale e la quota di austenite diminuisce all'aumentare della velocità di raffreddamento. In Figura 2.3 è presente un diagramma riassuntivo dei concetti appena espressi. [10]

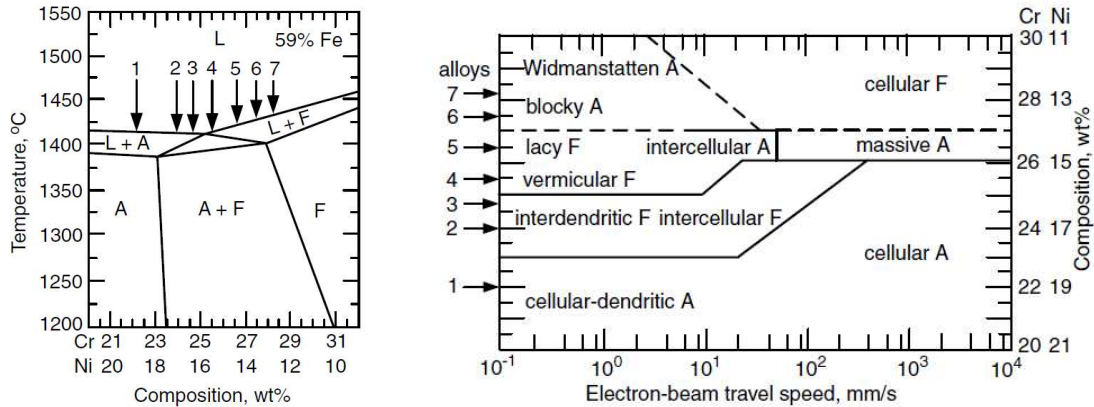


Figura 2.3 - A sinistra un diagramma quasi-binario di un sistema Fe-Cr-Ni al 59% di Fe, a destra un diagramma rappresentante le fasi ottenute al variare del rapporto Cr/ Ni e della velocità di movimento del fascio elettronico (direttamente correlabile alla velocità di raffreddamento) [14], [15]

Si può quindi affermare che per sistemi Fe-Cr-Ni la velocità di raffreddamento, influenzata in maniera importante dalla velocità di scansione di una fonte di energia, risulta essere una variabile fondamentale per la determinazione della microstruttura finale. Poiché le operazioni di saldatura e l'*Additive Manufacturing* sono processi legati a doppio filo da similitudini profonde, le considerazioni presentate costituiscono una guida per la discussione dei dati presentati nel presente elaborato.

## 2.3 Effetto dell'Azoto

L'azoto è un elemento stabilizzante dell'austenite, ed i suoi effetti sul DDS e le trasformazioni di fase sono molteplici. Il primo effetto è l'aumento del rapporto Austenite:Ferrite, con un aumento della quantità di Cr e Mo nell'austenite. Grazie all'aumento della quota in volume di Austenite, l'Azoto, nonostante la sua scarsa solubilità nella ferrite, non modifica in maniera rilevante la precipitazione di Nitruri, a meno di sovrasaturazione. Generalmente, negli acciai inossidabili austenitici si osserva una traslazione verso tempi più lunghi delle curve di sensibilizzazione. Questo effetto si riscontra in maniera molto ridotta nel caso dei Duplex. Un secondo effetto riguarda principalmente la saldatura, e tutte le tecniche ad essa affini; L'aumento della quota di Azoto in lega determina una stabilità più elevata dell'austenite anche ad alte temperature, rallentando il processo di trasformazione  $\gamma \rightarrow \delta$ , tipico della HAZ. In ultimo si osserva un aumento della velocità  $\delta \rightarrow \gamma_1$  all'aumentare della concentrazione di Azoto. [10]

## 2.4 Fasi Deleterie

Al di sotto di una temperatura pari a circa 1000°C gli acciai duplex sono generalmente soggetti a trasformazioni di fase che portano alla precipitazione di fasi intermetalliche e deleterie. Le principali fasi che è possibile osservare sono  $\sigma$  e  $\chi$  tra i 650 e i 970°C e  $\alpha'$  tra i 300°C e i 500°C come è possibile osservare dal diagramma TTT semi-quantitativo in Figura 2.4. [9]

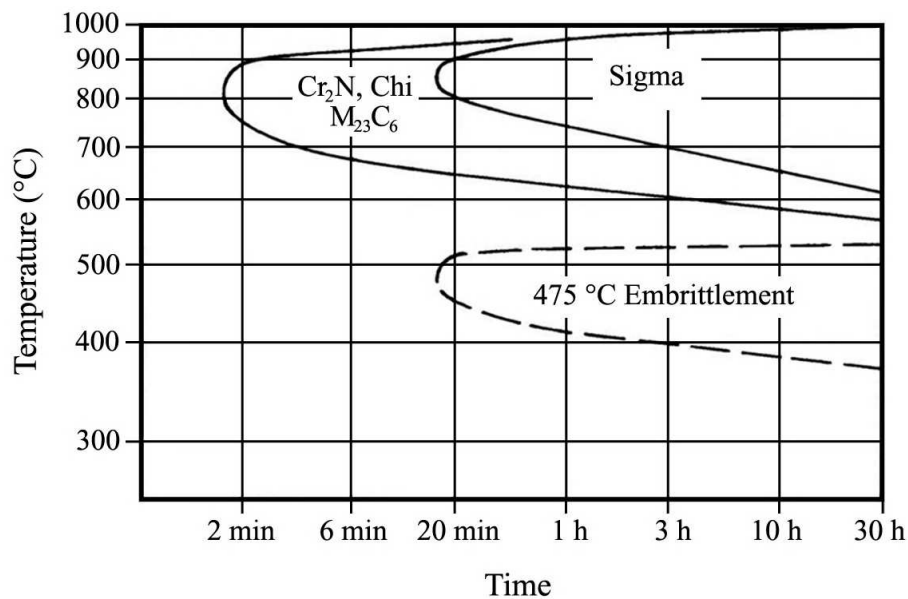


Figura 2.4 - Diagramma TTT semi-quantitativo per un generico acciaio Duplex, sono evidenziate le aree di precipitazione delle fasi intermetalliche e dei carburi. [9]

#### 2.4.1 Fase Sigma $\sigma$

La fase Sigma è tra le fasi più studiate degli acciai Duplex ed Austenitici. Questo interesse è dovuto al suo effetto deleterio sul materiale in termini di resistenza meccanica e a corrosione, e alla relativa facilità di osservazione. A causa della sua elevata durezza, la sua precipitazione porta ad un infragilimento del materiale, ed in particolare di giunti saldati. Un esempio di tale effetto è rappresentato da uno studio realizzato su un acciaio Zeron 100 (nome commerciale dell'acciaio UNS 32760), nel quale si riporta un piccolo aumento dello snervamento e del carico di rottura, il cui rovescio della medaglia è un crollo dell'allungamento a rottura dal 40%(no-sigma) al 7%(sigma) [16].

In merito alla resistenza a corrosione, in uno studio realizzato sulla medesima lega, si è osservata una promozione della reazione anodica da parte di  $\sigma$ , e una riduzione del contenuto di Cr e Mo nella ferrite adiacente ai domini  $\sigma$  dovuto alla precipitazione. Tale depauperamento della concentrazione di Cr e Mo può portare ad un abbassamento sostanziale della resistenza a corrosione locale. [17]

Per questo motivo, gli studi al riguardo sono generalmente orientati allo sviluppo di condizioni che inibiscano la precipitazione di  $\sigma$ . La sua formazione è generalmente lenta, dunque può essere osservata a valle di trattamenti termici effettuati nel suo campo di stabilità (700-1000°C), oppure trattamenti termici effettuati al di sopra del campo di stabilità seguiti da raffreddamenti lenti. L'aumento in lega di Cr, Mo e W favoriscono la precipitazione allargando l'area del campo di precipitazione nel diagramma TTT, come è possibile osservare in Figura 2.5.

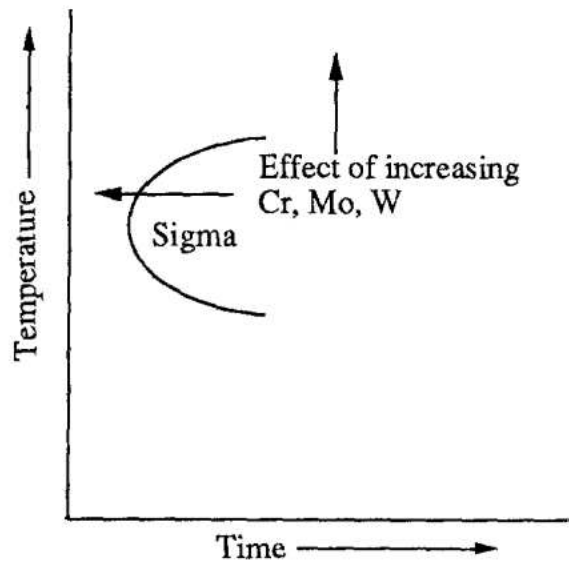


Figura 2.5 - Effetto degli elementi in lega sul campo di precipitazione della fase Sigma in un diagramma TTT. [16]

Poiché una presenza massiccia di tali elementi è alla base delle leghe Super Duplex, queste ultime sono particolarmente sensibili alla formazione di fase  $\sigma$ . La sua presenza è generalmente osservata a bordo di grano su interfacce  $\gamma/\delta$  e  $\delta/\delta$ . L'inibizione della formazione di fase  $\sigma$ , e la sua eventuale asportazione dalla microstruttura, può essere fatta utilizzando dei trattamenti termici di solubilizzazione al di sopra del campo di stabilità della fase seguiti da raffreddamento veloce in acqua. [16]

#### 2.4.2 Fase Chi $\chi$

La fase  $\chi$  si presenta in acciai ferritici, austenitici e Duplex. Come per  $\sigma$  la sua precipitazione è associata a riduzioni rilevanti della resistenza meccanica e a corrosione. La comparsa della fase  $\chi$  è subordinata a un contenuto minimo di Molibdeno pari o superiore a circa il 2%. Come  $\sigma$ , nuclea ai bordi di grano  $\gamma/\delta$  e  $\delta/\delta$ , ma il suo campo di stabilità è più ristretto e compreso tra 600 e 900°C. Questa fase è generalmente meno studiata in quanto la sua precipitazione avviene molto lentamente, non per questo la sua comparsa è considerata meno deleteria. [9]

#### 2.4.3 Fase Alpha primo $\alpha'$

Alpha primo è una fase principalmente costituita da Fe e Cr con un reticolo BCC coerente con la ferrite. Solitamente si presenta sotto forma di precipitati molto piccoli di dimensioni comprese tra 20 e 200 Å. È considerata il principale responsabile del fenomeno dell'infragilimento della ferrite dopo esposizione alla temperatura di 475°C. A questa temperatura si forma per decomposizione spinodale. Il suo effetto sul materiale è simile a  $\sigma$  e  $\chi$ , provoca una riduzione sostanziale dell'allungamento a rottura e della tenacità, ed un aumento del carico di rottura e snervamento. Questo effetto è dato dal fatto che i piccoli precipitati rappresentano un ostacolo al movimento delle dislocazioni

all'interno della ferrite. La fase incide anche sulla resistenza a corrosione, riducendo notevolmente la resistenza al pitting. [9]

## 2.5 Carburi e Nitruri

Nel range di temperatura compreso tra 600 e 1000°C è possibile osservare la precipitazione di carburi e nitruri, principalmente del tipo  $M_{23}C_6$ , CrN e  $Cr_2N$ . Questo è dovuto alla limitata solubilità di N e C all'interno della lega, e al progressivo abbassamento di tale solubilità con il raffreddamento. Grazie al numero più elevato di siti tetraedrici del reticolo FCC, l'austenite è la fase in cui questi elementi interstiziali si concentrano maggiormente. Nel caso della ferrite, la solubilità è decisamente più bassa. Per questo motivo carburi e nitruri sono tipicamente presenti all'interno dei domini ferritici o su interfacce  $\gamma/\delta$ . La presenza di questi precipitati è generalmente deleteria per il materiale in termini di perdita di tenacità e resistenza a corrosione. [18]

### 2.5.1 Carburi $M_{23}C_6$

La presenza di carbonio ed elementi formatori di carburi (es. Cr, Mo) in lega porta alla precipitazione di carburi. La loro precipitazione è stata osservata in acciai Duplex con un contenuto di carbonio superiore allo 0.05%wt, a valle di ricottura e raffreddamento rapido. Per tale motivo, 0.05%wt è il limite superiore di accettabilità per gli acciai Duplex Low Carbon. Generalmente negli acciai Duplex si osservano carburi del tipo  $M_{23}C_6$ , aventi reticolo FCC. La composizione è dominata da C e Cr, ma altri elementi affini come Mo, V, Mn, Si e Ni hanno la possibilità di partecipare alla composizione chimica del carburo.

I carburi  $M_{23}C_6$  precipitano in un range di temperatura compreso tra i 550 e i 1050°C, con un picco di velocità di precipitazione a 850°C. Poiché posseggono una velocità di precipitazione elevata, possono essere osservati dopo soli 60s di mantenimento delle temperature sopra citate. La formazione dei carburi avviene secondo la reazione  $\alpha \rightarrow \gamma_3 + M_{23}C_6$ . La reazione prevede la diffusione del Cr dalla ferrite al carburo, a causa di questo depauperamento degli elementi, la ferrite si trasforma in austenite, formando una struttura lamellare. A causa di questa riduzione del contenuto di Cr nella ferrite, si ha una diminuzione della resistenza a corrosione del materiale. [18]

### 2.5.2 Nitruri CrN, $Cr_2N$

L'utilizzo dell'azoto come elemento alligante porta numerosi benefici, tra cui la stabilizzazione dell'austenite. L'aumento della sua solubilità può essere realizzato attraverso l'aggiunta di Cr, elemento col quale tuttavia, N ha una elevata affinità. Tale affinità porta alla formazione di Nitruri, che risultano essere deleteri per le prestazioni del materiale. Nonostante la solubilità dell'azoto nel reticolo ferritico sia sostanzialmente superiore a quella del carbonio, questa risulta essere decisamente inferiore rispetto a quella austenitica. Per questo motivo la precipitazione avviene anche

in questo caso nella ferrite o nei bordi di grano  $\gamma/\delta$ . In generale è possibile osservare due tipi di nitruri, distinguibili sulla base del loro meccanismo di precipitazione: CrN (reticolo cubico) e Cr<sub>2</sub>N (reticolo esagonale).

La precipitazione di CrN è legata alla variazione della solubilità di N nel reticolo ferritico, poichè al di sopra dei 1100°C la solubilità dell'azoto nell'austenite aumenta in modo esponenziale, anche raffreddamenti veloci non sono in grado di produrre una distorsione del reticolo cristallino tale da permettere di ritenere in soluzione solida una quantità così elevata di N. La formazione di nitruri del tipo Cr<sub>2</sub>N è del tutto simile alla precipitazione dei carburi M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, che avviene in un range di temperatura tra 550 e 1000°C, con una cinetica che vede la sua massima velocità tra 700 e 900°C. Come per la maggior parte dei precipitati descritti, l'effetto negativo dei Nitruri porta ad una riduzione della tenacità del materiale e a fratture di tipo fragile. Poiché non è possibile sopprimere la precipitazione di nitruri attraverso raffreddamenti veloci, la prevenzione della loro comparsa in quantità elevata può essere fatta riducendo la quantità di azoto presente, o effettuando trattamenti termici che al raffreddamento permettano la diffusione dell'azoto presente nella ferrite all'interno dell'austenite. [18]

### 3 AM di DSS e SDSS: Lo stato dell arte

Poiché la ricerca in merito all'utilizzo degli acciai inossidabili Duplex e Super-duplex nell' Additive Manufacturing è, al momento della scrittura, un argomento il cui interesse risulta essere all'esordio, la letteratura in merito è costituita da un numero esiguo di studi. Pertanto, il presente lavoro può essere considerato esplorativo in tal senso, e poggia le sue fondamenta su considerazioni e dati ottenuti per leghe simili alla UNS 32760 (AISI F55). In generale, la lega che ha ottenuto più attenzione è la UNS 32750 (AISI F53), di cui un numero soddisfacente di articoli è presente in letteratura. In questa sezione si intende approfondire alcuni aspetti riguardanti l'atomizzazione delle polveri di DSS e SDSS, la stampa tramite L-PBF e, secondariamente, altre tecniche. Infine, si intende fornire una panoramica dei trattamenti termici realizzati su componenti della medesima categoria di materiali ottenuti per L-PBF presenti in letteratura e sui loro effetti.

#### 3.1 Atomizzazione in Gas di DSS e SDSS: Effetto della temperatura, del gas di processo e della pressione

L'ottenimento di polveri metalliche può essere realizzato per via meccanica o chimica. Per le applicazioni L-PBF, ma in generale per tutte le applicazioni che prevedano la stesura di polveri tramite una racla, è necessario ottenere una bassa resistenza allo scorrimento delle polveri. Per questo motivo, è generalmente associato il fatto che le polveri atomizzate in Gas siano le più adatte allo scopo. Questo è dovuto alle caratteristiche morfologiche che l'atomizzazione in gas riesce a impartire alle polveri, tra cui una elevata sfericità e una bassa quantità di ossidazione superficiale. [19]

A parità di impianto, i parametri principali che permettono di modificare le caratteristiche morfologiche e composizionali delle polveri sono: i gas di processo impiegati, la pressione di utilizzo di tali gas e la velocità con cui impattano sul flusso di metallo uscente dall'ugello. In aggiunta a questi parametri vi è un effetto della temperatura del fuso, che in base alla sovratemperatura realizzata rispetto alla temperatura di fusione, regola la viscosità del fuso e quindi la portata di materiale in uscita dall'ugello. [6]

##### *Granulometria*

Per il processo L-PBF, il range granulometrico generalmente utilizzato è quello compreso tra 20 e 63  $\mu\text{m}$ ; dunque, il processo di GA viene generalmente ottimizzato al fine di ottenere un  $D_{50}$  delle polveri *As-atomized* compreso tra questi due estremi.

Una delle modalità possibili che permettano di ottenere questo risultato è un aumento sostanziale della velocità del gas impiegato. In particolare, al fine di ottenere un processo stabile, è necessario che il gas venga preriscaldato. Questo accorgimento ne evita l'eccessivo raffreddamento durante l'espansione nell'ugello, il quale porterebbe ad

instabilità durante il processo. Inoltre, l'impiego di gas a temperatura più elevata permette di incrementare l'efficacia dei meccanismi di atomizzazione secondaria, responsabili per la formazione di polveri sferiche.

Questo aspetto è stato approfondito in un recente studio (2023) realizzato sulla lega UNS 32760, durante il quale sono state realizzate atomizzazioni con gas a temperatura ambiente (TA) e 330°C. Si è osservato tale effetto per diversi gas di processo (N<sub>2</sub> e Ar indistintamente), ottenendo una riduzione del D<sub>50</sub> (distribuzione di massa) da 65 µm a 55 µm e da 67 µm a 61 µm rispettivamente per gas di processo N<sub>2</sub> e Ar. Come precedentemente accennato, la distribuzione granulometrica è dipendente da due parametri di processo: la portata di materiale fuso che attraversa l'ugello e la pressione del Gas di atomizzazione. Alcuni modelli predittivi sviluppati per l'atomizzazione di polveri metalliche in gas, permettono di ottenere una stima del D<sub>50</sub>. In tali modelli, e nella realtà sperimentale, si osserva una proporzionalità inversa del D<sub>50</sub> rispetto alla portata di Gas di atomizzazione, parametro direttamente proporzionale alla pressione di Atomizzazione. [20] Pertanto, aumentare la pressione del gas di atomizzazione permette di ottenere un D<sub>50</sub> più basso, utilizzando però una quantità di gas più elevata. Questo tipo di andamento si è riscontrato anche per l'atomizzazione in Gas di polveri SDSS UNS32760 in uno studio cronologicamente antecedente a questo, realizzato al Politecnico di Torino. Nello studio si sono prese in considerazione 4 diverse pressioni del gas di atomizzazione (Argon): 30, 35, 40, 45 bar ottenendo un D<sub>50</sub> rispettivamente di 86,70,61 e 64 µm. Il miglior risultato si è quindi ottenuto per una pressione di 40bar. [21]

#### *Effetto del Gas di processo: N<sub>2</sub> o Ar*

Un aspetto da tenere in considerazione nell'utilizzo di Argon come gas di atomizzazione è la sua tendenza a formare porosità all'interno delle polveri. Questo fenomeno porta generalmente ad un aumento di porosità nel componente stampato, depauperandone le proprietà meccaniche. Tale comportamento viene attribuito alla sua scarsa solubilità e diffusività all'interno della matrice ferrosa. Per questo motivo il gas viene incapsulato all'interno delle polveri senza possibilità di uscirne, portando ad una riduzione della densità. Questo aspetto è tipico della categoria degli acciai inossidabili, e non è quindi circoscritto a DSS e SDSS. Per quanto riguarda l'utilizzo dell'Azoto, in questo caso la sua solubilità in lega permette di controllare questo fenomeno riducendolo in maniera rilevante, ottenendo un effetto positivo sulla qualità delle polveri. [22]

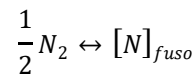
Un aspetto fondamentale osservato nella trattazione di Cui C. et Al. [23] è la variazione di composizione in funzione del gas di processo. L'utilizzo di N<sub>2</sub> in sostituzione dell'Ar come gas in camera di fusione e/o come gas di atomizzazione permette di ottenere un aumento della concentrazione dello stesso all'interno delle polveri, in contrapposizione ad una diminuzione osservata impiegando l'Ar. Non si osserva variazione del fenomeno in funzione della temperatura del gas. [23]

L'aumento della percentuale di Azoto nelle polveri è attribuito ad un aumento della concentrazione nel fuso ad opera dell'atmosfera gassosa di azoto nella camera di fusione.



Tale fenomeno è descritto dalla legge di Sievert, che permette di mettere in relazione la pressione parziale di  $N_2$  e la solubilità di N nel fuso. L'equilibrio che si instaura tra il Gas in camera di fusione e l'azoto disciolto nel fuso è descritto dall'Equazione 4. La legge di Sievert, presente nell'Equazione 5, descrive una proporzionalità diretta tra la radice quadrata della pressione parziale di  $N_2$  e la solubilità dell'Azoto nel bagno all'equilibrio termodinamico ed in condizioni ideali. [24]

Equazione 4 - Equilibrio tra il Gas in camera di fusione e l'Azoto disciolto nel fuso [24]



Equazione 5 - Legge di Sievert [24]

$$[Pct N] \propto \sqrt{P_{N_2}}$$

### *Microstruttura*

Le velocità di raffreddamento che si realizzano all'interno dell'atomizzatore sono dell'ordine di  $10^5 - 10^6$  K/s, generalmente sufficienti a sopprimere la trasformazione Ferrite – Austenite tipica degli acciai Duplex. In letteratura non è stato trovato alcuno studio specifico che smentisse tale osservazione, o che approfondisse in maniera esaustiva questo aspetto. Per questo motivo, allo stato attuale della ricerca, le polveri di DSS e SDSS *as-atomized* presentano generalmente microstruttura completamente Ferritica. In ogni caso, per quanto concerne l'utilizzo delle polveri con tecniche L-PBF, la fusione delle polveri durante il processo comporta la distruzione di una eventuale microstruttura preesistente. Pertanto, analisi di questo tipo condotte sulle polveri, possono essere impiegate esclusivamente come preliminari, ed atte ad accertare la tendenza della lega atomizzata a formare rapporti Austenite:Ferrite soddisfacenti ad alte velocità di raffreddamento.

## 3.2 LPBF e altre tecniche di AM di DSS e SDSS – Una Overview

L' *additive manufacturing* di acciai inossidabili DSS e SDSS sta riscuotendo sempre più interesse grazie ai vantaggi che questi acciai portano in termini di resistenza meccanica ed a corrosione. Gli obiettivi principali di questo sviluppo tecnologico sono i medesimi dell'AM in senso ampio, ovvero densificazione del materiale, riduzione delle porosità, riduzione del tempo di stampa, isotropia, omogeneizzazione di microstruttura e riduzione degli stress residui; Oltre a questi vi sono degli obiettivi relativi alla specifica categoria di Acciai, ovvero l'ottenimento del rapporto 1:1 Austenite:ferrite ed inibire la precipitazione di fasi infragilenti, le quali sono oggetto principale di questo studio.

### 3.2.1 Duplex tramite L-PBF ed altre tecniche

Le principali tecniche utilizzate fino ad ora per l'additive manufacturing di leghe Duplex e Super-Duplex sono tecniche PBF e DED. Tra queste le più studiate sono L-PBF, WAAM e LMD (LMD-W e LMD-P). Come descritto nel lavoro di *review* di Zhang D. et Al. [3] i processi DED sono caratterizzati da velocità di raffreddamento di diversi ordini di grandezza più basse rispetto ai processi L-PBF, in un range tra  $10^2$  e  $10^4$  K/s per i primi, e  $10^6$ - $10^7$  K/s per i secondi. Questo aspetto porta i processi LMD ad ottenere percentuali di Austenite superiori al processo L-PBF, e molto vicine ad ottenere il rapporto 1:1. [25] Nei processi WAAM il problema si inverte, ottenendo un eccesso di Austenite e quindi sbilanciando la microstruttura in maniera opposta. Un ulteriore problema che si riscontra nelle tecniche DED è la presenza di fasi infragilenti nella microstruttura *As-Built*. [3] Per queste motivazioni, nonostante il rapporto Austenite:Ferrite sia favorevole, il trattamento termico di solubilizzazione si rende necessario, per rimuovere le fasi infragilenti e ottenere la parità tra le fasi. Ulteriori differenze tra le tecniche si riscontrano in termini di tensioni residue, che aumentano la loro intensità all'aumentare dell'apporto di calore, portando quindi i processi DED ad esserne affetti in maniera maggiore rispetto ai processi L-PBF.

In merito alla distribuzione degli elementi si sono osservati diversi aspetti. Le elevate velocità di raffreddamento che si riscontrano in tutte le tecniche tendono a sopprimere la diffusione degli elementi in tutte le tecniche. Nel caso del WAAM, tuttavia, si osserva una ripartizione degli elementi austenitizzanti e ferritizzanti nelle rispettive fasi. Questo viene attribuito ad uno stadio diffusivo successivo alla solidificazione, che si realizza a causa del riscaldamento dovuto alla deposizione di strati successivi. Poiché la microstruttura è generalmente completamente ferritica, nel caso del L-PBF la ripartizione non è stata investigata nello stato *As-Built*. Grazie ad un grano più fine, nello stato *As-Built* il processo LPBF permette di ottenere durezza e sforzi di rottura superiori alle tecniche DED, a discapito di duttilità ed allungamento a rottura inferiori. [3] Poiché la resistenza a corrosione varia in funzione del rapporto Austenite:Ferrite [12], della presenza di fasi infragilenti ( $\sigma$  [17]), e dello stato metallurgico del materiale, non vi sono i presupposti per fare confronti di massima tra le tecniche. Ad ogni modo, il rapporto HED – Velocità di raffreddamento risulta essere cruciale nella definizione della microstruttura finale in termini di rapporto tra Austenite:Ferrite e comparsa di fasi infragilenti.

### 3.2.2 Duplex tramite L-PBF : Stato dell'arte

Poiché il presente lavoro sperimentale si concentra sulla tecnica L-PBF, si intende in questa sezione illustrare lo stato dell'arte della ricerca in questo specifico ambito. In Tabella 3.1 sono presenti i dati ricavati da diversi studi del settore, discussi nei paragrafi successivi.

Acciaio	Rif	HED [J/mm <sup>3</sup> ]	Atm	%N polveri	%N A.B.	%Aust	Durezza [HV]	Densità relativa	R <sub>m</sub>	A <sub>r</sub>
UNS31803	[26]	-	Ar	-	0.12%	-	-	99.6%	865	8%
UNS32750	[26]	-	Ar	-	0.25%	-	-	99.6%	1031	14%
UNS31803	[27]	300	N <sub>2</sub>	0.21%	0.2%	1%	-	99.98%	>1200	
UNS32750	[27]	300	N <sub>2</sub>	0.3%	0.3%	2%	-	99.98%	>1200	
UNS32750	[28]	112.8	Ar	0.31%	-	30%	408.4	89-93%	-	
UNS32750	[29]	-	Ar	0.3%	-	2%	450	99%	1320	8%
UNS32707	[30]	-	-	0.36%	0.24%	0.2%	530	-	1391	13.2%
UNS32760	[23]	-	N <sub>2</sub>	0.38%	0.393%	-	-	99.92%	-	-
UNS31803	[31]	65	Ar	0.13%	-	0%	-	99.98%	-	-
UNS32750	[31]	59	Ar	0.29%	-	0%	-	99.95%	-	-
UNS32750	[32]	97.69	Ar	0.26- 0.31%		10%	-	99.96%	1256	10%

Tabella 3.1 - Tabella riassuntiva riportante i risultati di diversi articoli relativi a L-PBF di acciai inossidabili Duplex, Super Duplex e Hyper Duplex. Ottenuta con modifiche dal riferimento. [3]

### *Microstruttura As-Built*

Dal punto di vista microstrutturale i due parametri più importanti da considerare sono: dimensione e morfologia del grano e rapporto Austenite:Ferrite. La dimensione del grano riportata in letteratura è compresa tra 1 e 10  $\mu\text{m}$  e varia in funzione dei parametri di stampa. In particolare, diminuisce con l'aumentare della velocità di raffreddamento, e dunque con la velocità di scansione e la potenza del Laser. [3]

Per quanto riguarda i piani paralleli all'asse di stampa, nella letteratura citata in Tabella 3.1 si ottiene una microstruttura ferritica colonnare orientata nella direzione di stampa, e la presenza di austenite a bordo di grano [31]. Nel lavoro di Jiang D. et Al [27] si osserva una microstruttura simile ma intervallata da una microstruttura ferritica epitassiale attribuita all'impiego di Hatch energy density elevate ( $>100 \text{ J/mm}^3$ ). Sul piano perpendicolare all'asse di stampa, si osserva in quasi tutti i casi una tipica microstruttura definita a "mosaico", generalmente dovuta al metodo di scansione scelto. [32], [27], [26], [29], [31]

In generale come si può notare dalla Tabella 3.1 la percentuale di Austenite rilevata nello stato As-Built risulta essere nulla o quasi nulla. Come approfondito precedentemente nella sezione 2.2 questo è dovuto alla soppressione della trasformazione Ferrite-Austenite ad opera di una velocità di raffreddamento elevata ( $10^6$ - $10^7 \text{ K/s}$ ). Le uniche eccezioni sono rappresentate dai lavori di Mulhi A. et Al. [32] e Davidson K.P. et Al [28]. Nel primo si menziona una percentuale di Ferrite pari al 73, 89.3 e 94.7% (XRD) in funzione rispettivamente di Hatch energy density pari a 22.22, 97.69 e 428.87  $\text{J/mm}^3$ . Si ottiene quindi una variazione della percentuale di austenite decrescente con l'aumento della HED. Tale andamento viene giustificato dall'autore con la possibile vaporizzazione di azoto e altri elementi leganti a causa delle HED elevate. Nel secondo caso si ottengono risultati simili con una percentuale di

ferrite (ferriscopio e XRD) pari al 69.6% a 98.7 J/mm<sup>3</sup>. Dalle metallografie è possibile osservare principalmente austenite di Widmanstätten e Austenite a bordo di grano, ottenendo quantità superiori con Hatch energy density crescenti, andamento contrario rispetto a quanto osservato precedentemente. Dunque, allo stato attuale della ricerca, non è stato ottenuto il caratteristico rapporto 1:1 per componenti As-Built. Inoltre, non vi è accordo sul ruolo della HED nella determinazione del rapporto Austenite:Ferrite.

### *Variazione composizionale*

Nel processo L-PBF è possibile osservare il fenomeno della evaporazione di alcuni elementi durante la stampa. Questo è generalmente causato dalle alte temperature presenti durante la formazione del *Keyhole*. Tale fenomeno porta con sé delle variazioni composizionali, tra cui la perdita di Cr e Mn negli acciai. [33] Nel caso dei DSS, come menzionato nello studio di Mulhi A. et Al. [32] la perdita di elementi austenitizzanti ad HED elevate potrebbe causare una riduzione della quantità di austenite riscontrata nello stato As-Built, parametro sensibile per l'ottenimento del rapporto 1:1 Austenite:Ferrite. Nel lavoro di Jiang D. et Al [27] realizzato su UNS32750 si osserva una riduzione di Mn e Mo tra la composizione delle polveri e lo stato As-Built; tuttavia, non viene menzionato alcun effetto di tale variazione. Poiché l'azoto ha un effetto austenitizzante, ed è uno degli elementi che potrebbe essere soggetto a evaporazione durante il processo LPBF, i valori di concentrazione riportati nelle polveri e nello stato As-Built di alcuni studi sono raccolti in Tabella 3.1. Negli studi riportati, nel caso dell'impiego dell'N<sub>2</sub> come atmosfera protettiva non si osserva una riduzione della quota di azoto tra le polveri e lo stato *As-built*. Un risultato interessante è riportato nello studio di Chengsong Cui et Al. [23] dove la quota di azoto misurata è aumentata durante il processo LPBF, risultato attribuito all'impiego di N<sub>2</sub> come atmosfera di processo.

### *Durezza As-Built*

Negli studi presenti in letteratura, i cui risultati e riferimenti sono presenti in Tabella 3.1, sono riportate durezza nello stato *As-Built* superiori alle durezza dello stato *As-Cast* e Forgiato. Un esempio di tale evidenza è riportato nel lavoro di Davidson K.P. et Al. [28] che riporta una durezza di 125HV superiore a un forgiato di pari lega. Questo aspetto può essere spiegato a partire dalla dimensione del grano, infatti nei processi L-PBF si ottengono microstrutture con grano più fine della controparte da deformazione plastica. Una ulteriore spiegazione può essere fornita dalla possibile precipitazione di CrN a causa di elevate velocità di raffreddamento, tipiche della tecnica. Un ulteriore aspetto evidenziato nello studio è la diminuzione della durezza con l'aumentare della HED. Questo può essere spiegato dalle osservazioni appena fatte riguardo la dimensione del grano, che come precedentemente citato, aumenta con l'HED.

### *Proprietà a trazione As-Built*

Prendendo in considerazione i dati di studi che abbiano sottoposto a test di trazione provini con densità superiore al 99%, si è osservato che in tutti i casi presi in considerazione [29], [30] le proprietà risultavano differenti rispetto allo stato As-Cast trattato termicamente. In particolare, si sono osservati carichi di rottura più elevati ( $>1000\text{Mpa}$ ), accompagnati da una riduzione della tenacità e dell'allungamento a rottura. Questo aspetto è prevalentemente attribuito a un grano di dimensione ridotta (Effetto Hall-Petch), e ad una microstruttura prevalentemente ferritica. [3]

### *3.2.3 Trattamento termico di componenti LPBF: Stato attuale della ricerca*

Il trattamento termico più utilizzato per gli acciai Duplex prodotti per L-PBF, ed in generale per gli acciai alto legati è la ricottura di solubilizzazione. Una ricottura di distensione, alternativa proposta nel lavoro di Gargalis L. et Al [31] su referenze Duplex e Super-Duplex, ha ottenuto effetti trascurabili sulla microstruttura. La ricottura di solubilizzazione, seguita da un raffreddamento veloce (generalmente raffreddamento in Acqua) permette la dissoluzione di fasi intermetalliche, carburi e nitruri e di ridurne o evitarne la presenza nella microstruttura finale. Questo tipo di trattamenti per gli acciai Duplex viene generalmente condotto a temperature superiori ai  $1000^{\circ}\text{C}$  in modo da uscire dal campo di stabilità delle fasi infragilenti, come approfondito nel paragrafo 2.4.1. In generale, a valle di un trattamento termico di solubilizzazione si ottengono migliori proprietà meccaniche ed a corrosione. Questo è dovuto ad una modifica radicale del rapporto Austenite:Ferrite durante il processo, alla modifica del partizionamento degli elementi (Cr e Mo in  $\gamma$ , N in  $\delta$ ) nelle due fasi e alla dissoluzione di eventuali fasi infragilenti. [34] Per quanto riguarda i trattamenti termici realizzati su materiale ottenuto tramite LPBF, il trattamento termico fornisce un metodo efficace per riequilibrare il rapporto tra le fasi, aumentando la quota di Austenite, inizialmente quasi nulla. I trattamenti termici presenti in letteratura prevedono temperature comprese tra i  $1000$  e i  $1250^{\circ}\text{C}$ . La percentuale di Austenite presenta un andamento inversamente proporzionale alla temperatura, osservabile sia sperimentalmente, che attraverso il calcolo computazionale [35]. In Figura 3.1 è possibile osservare un diagramma ottenuto tramite calcolo computazionale, dove è evidente l'andamento appena descritto.

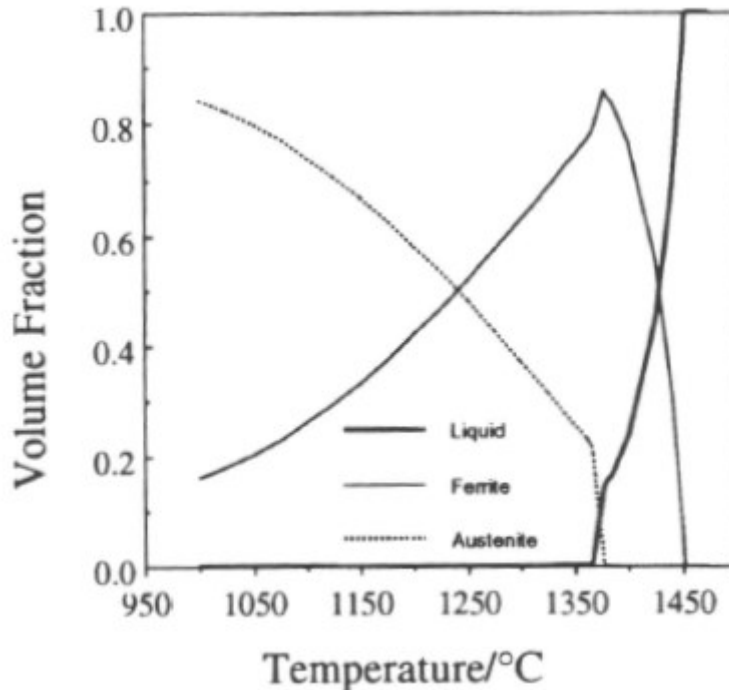


Figura 3.1 - Diagramma di equilibrio delle fasi calcolato con MTDATA per la lega commerciale ZERON 100 Super Duplex da deformazione Plastica (Designazione UNS32760) [35]

Innalzando la temperatura, la trasformazione della ferrite metastabile in austenite, viene messa in competizione con la trasformazione  $\gamma \rightarrow \delta$ , portando ad una diminuzione della quantità di austenite presente all'equilibrio [36], [12].

Le microstrutture osservate a valle dei trattamenti termici sono caratterizzate da una matrice ferritica e dalla comparsa di austenite in quantità e morfologie diverse in funzione della lega e del trattamento termico. Le Leghe Super-Duplex, a parità di trattamento termico presentano una quantità di Austenite superiore alle leghe Duplex, grazie alla maggiore concentrazione di Nickel e Azoto. È poi possibile riscontrare diversi tipi di Austenite, distinguibili per morfologia. Si osservano domini Austenitici che ricalcano i bordi delle *Melt-Pool*, derivanti dalla crescita dei grani precipitati (in quantità esigua) durante il raffreddamento. È poi possibile ottenere austenite di tipo intergranulare, generalmente di morfologia aciculare, ed intragranulare [26], [31], [23].

In Tabella 3.2 sono riportati i trattamenti effettuati ed i risultati in termini di proprietà di alcuni studi presenti in letteratura riguardanti acciai Duplex. Facendo un confronto con i dati dello stato *As-Built* presente in Tabella 3.1 si osserva che il trattamento termico riduce il carico di rottura ma permette un aumento dell'allungamento a rottura.

	Rif	T[°C]	Tempo	%Austenite	Seconde fasi	R <sub>m</sub> [Mpa]	A <sub>r</sub> [%]	Durezza
UNS31803	[26]	1050	3h	36%	-	750	19%	-
UNS32750	[26]	1050	3h	43%	-	859	21%	-
UNS31803	[23]	1100	5 min	45%	-	-	-	-
UNS32750	[23]	1170	5 min	52%	-	-	-	-
UNS32750	[25]	1200	5min/raf. lento	71%	Sigma e Chi	920	1.8%	400
UNS32707	[30]	1100-1200	1h	40.5-36.6%	-	941-851	24.6-29.2	321-285
UNS31803	[31]	1100	1h	34%	-	-	-	-
UN32750	[31]	1100	1h	65%	-	-	-	-

Tabella 3.2 - Trattamenti termici realizzati e risultati ottenuti in termini di rapporto Austenite:Ferrite, Presenza di Seconde Fasi, Durezza e Proprietà a trazione

Un ulteriore aspetto riscontrato è una diminuzione della durezza, che a valle del trattamento termico si riduce notevolmente, ottenendo valori paragonabili a quelli di riferimento per la lega da deformazione. [30] La considerazione appena fatta non risulta valida se durante il trattamento termico si verifica la precipitazione di fase Sigma, la quale presenza innalza il valore di durezza misurato in maniera rilevante e riduce in notevolmente la tenacità. Occorrenza possibile nel caso di trattamenti termici seguiti da raffreddamento lento. [25]





## 4 Materiali e Metodi

### 4.1 Introduzione e Obiettivi

L'obiettivo di questa sezione è di illustrare le procedure sperimentali adottate. La caratterizzazione presente in questo elaborato copre tutte le fasi produttive di un processo di PM con formatura attraverso LPBF. In particolare, si analizzano gli effetti dell'utilizzo dell'Azoto come gas in camera di fusione, durante la fase di atomizzazione, e del conseguente aumento in composizione all'interno della lega. In una fase preliminare sono state atomizzate polveri impiegando 4 configurazioni di gas (Gas in camera di Fusione/Gas di atomizzazione):  $N_2/N_2$ ,  $N_2/Ar$ ,  $Ar/N_2$  e  $Ar/Ar$ . Per verificare l'effetto del gas sulle polveri sono state caratterizzate tramite analisi elementare di O, N ed H, distribuzione granulometrica, diffrazione a raggi X, osservazione della cross section, picnometria, reometria, *flowability* e morfologia. Le polveri con contenuto di Azoto più elevato ( $N_2/N_2$ ,  $N_2/Ar$ ) sono poi state setacciate in modo da ottenere la distribuzione con estremi 20-63 $\mu$ m e caratterizzate in termini di distribuzione granulometrica ed analisi elementare. Queste ultime sono poi state spedite al laboratorio di AM, il quale ha eseguito la stampa e l'ottimizzazione dei parametri. I provini risultanti, ottimizzati e no, sono stati caratterizzati in termini di durezza, analisi DSC, analisi elementare, quantità di austenite ed osservazione di difettologie in funzione dei parametri di stampa. In ultimo, 5 provini ottimizzati sono stati sottoposti a trattamenti termici della durata di 35 minuti a temperature di 1020,1050,1080,1150 e 1200°C. I provini così ottenuti sono stati caratterizzati in termini di quota di austenite, durezza e ripartizione degli elementi in austenite e ferrite al variare della temperatura di trattamento.

### 4.2 Atomizzazione

Le polveri utilizzate nel processo sperimentale sono state prodotte impiegando un atomizzatore VIGA mod. PSI Hermiga 100/10. Il materiale di partenza utilizzato è uno scarto di produzione per forgiatura di UNS 32760, la cui composizione è stata accertata prima dell'atomizzazione con metodi di spettroscopia ad emissione ottica (OES). I risultati di tale analisi, confrontati con quelli della norma BS EN 10088-2-2014 sono presenti in Tabella 4.1. Da segnalare anche una quantità di P e S ben al di sotto dei limiti superiori della norma, non presenti in tabella.

UNS 32760	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Cu	Co	Nb	Ti	V	W	N	Fe
BS EN 10088-2-2014	≤ 0.030	≤ 1	≤ 1	24.0 to 26.0	3.0 to 4.0	6.0 to 8.0	0.50 to 1.0	-	-	-	-	0.50 to 1.0	0.20 to 0.30	bal
Campione	0.015 ± 0.001	0.406 ± 0.001	0.628 ± 0.003	25.8 ± 0.03	3.6 ± 0.01	7.15 ± 0.03	0.65 ± 0.01	0.065 ± 0.001	0.02	< 0.001	0.06 ± 0.008	0.65 ± 0.025	0.20 ± 0.007	bal

Tabella 4.1 - Confronto della composizione del materiale in esame con la composizione contenuta nella norma BS EN 10088-2-2014

La procedura è iniziata con l'evacuazione dell'aria dall'atomizzatore, portando la pressione a  $6 \cdot 10^{-3}$  mbar. Successivamente il materiale, per una massa pari a  $6.5 \pm 0.1 \text{ kg/batch}$ , è stato riscaldato con una rampa di temperatura lineare di pendenza  $18 \pm 4 \text{ }^\circ\text{C/min}$ . Al raggiungimento dei  $1000^\circ\text{C}$  le due camere dell'atomizzatore sono state riempite con i gas sperimentali scelti ( $\text{N}_2$  o  $\text{Ar}$ ) per evitare la perdita di elementi volatili durante la fusione. L'atomizzazione è stata condotta con camera di atomizzazione a pressione atmosferica, ed impostando una pressione nella camera di fusione pari a 0.25 barg, utile allo scopo di facilitare il fluire del materiale attraverso l'ugello. Indipendentemente dalla specifica combinazione di gas utilizzati nella specifica prova, la pressione di atomizzazione è stata mantenuta a 40 bar. La maggioranza della polvere è stata raccolta nella prima camera di raccolta, con una massa variabile tra 6.1 e 6.4kg, mentre una quantità ridotta, tra 0.15 e 0.3 kg è stata raccolta in una seconda. Dopo una miscelazione per ottenere distribuzione granulometrica uniforme e evitare potenziale segregazione tutte le polveri hanno subito un setacciamento con taglio a  $250 \mu\text{m}$ . Tale passaggio permette di eliminare eventuali scarti di atomizzazione dalla polvere.



Figura 4.1 - Camera di raccolta della polvere primaria (1) e secondaria (2)

### 4.3 Misura di elementi leggeri ed Interstiziali (O, N, H, C, S)

La misura della quantità di elementi leggeri (O, N, H, C, S) è stata condotta utilizzando due analizzatori elementari: Leco ONH 836 e Leco CS844 (In Figura 4.2). Per quanto riguarda il primo, lo strumento permette di ottenere una misura quantitativa della quantità di O, N, H presenti nel campione attraverso l'analisi del gas analita, prodotto durante il riscaldamento a impulso del campione. O e H vengono misurati attraverso un sensore NDIR, dopo aver reagito con rispettivamente con Grafite, formando  $\text{CO}_2$ , e Ossigeno, formando  $\text{H}_2\text{O}$ . Questi ultimi vengono poi rimossi lasciando come ultimo analita l'azoto, la cui misura quantitativa viene condotta attraverso analisi di conducibilità termica sul gas di trasporto, la cui conducibilità è nota. Il secondo strumento adotta un principio di funzionamento simile, ma la produzione del gas analita avviene attraverso la combustione del campione in un flusso di ossigeno puro. Il gas analita, contenente  $\text{SO}_2$  e  $\text{CO}$  viene misurato nuovamente attraverso celle NDIR. [37]

Per l'ottenimento dell'analisi elementare sono stati ottenuti 3 campioni di massa compresa tra 0,8 e 1g al fine di produrre un risultato affidabile. L'analisi è stata realizzata sulle polveri per 3 range granulometrici,  $<20 \mu\text{m}$ ,  $53-63 \mu\text{m}$ ,  $106-125 \mu\text{m}$ . Questa analisi è fondamentale per comprendere il variare della quota di Azoto, Carbonio, Idrogeno e Ossigeno in funzione dei gas impiegati e dei parametri di atomizzazione. L'analisi è stata poi eseguita nuovamente su campioni *As-Built* ottimizzati per verificare il contenuto di Azoto in essi, in modo da valutarne l'eventuale perdita durante il processo L-PBF.



Figura 4.2 - Sistema di misura degli elementi leggeri LECO ONH 836 e LECO CS844

## 4.4 Determinazione di Morfologia e Distribuzione Granulometrica

La caratterizzazione morfologica delle polveri è avvenuta attraverso tecniche di analisi di immagine statica (automatica) con uno strumento di Malvern Panalytical: Morphologi 4 (in Figura 4.3). Dato un campione di volume ridotto (al massimo 19 mm<sup>3</sup>), lo strumento utilizza un sistema di dispersione delle polveri e acquisizione di immagine, che permette di analizzare ogni particella presente nel campione. L'analisi delle immagini acquisite, impostando gli opportuni filtri per escludere automaticamente eventuali aggregati, permette di ottenere in output degli indicatori morfologici come CE Diameter, Circularity e Convexity. Sono state analizzate con questo metodo polveri ottenute da atomizzazione con combinazione di gas: N<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ed N<sub>2</sub>/Ar (Gas in camera di fusione/Gas di atomizzazione).

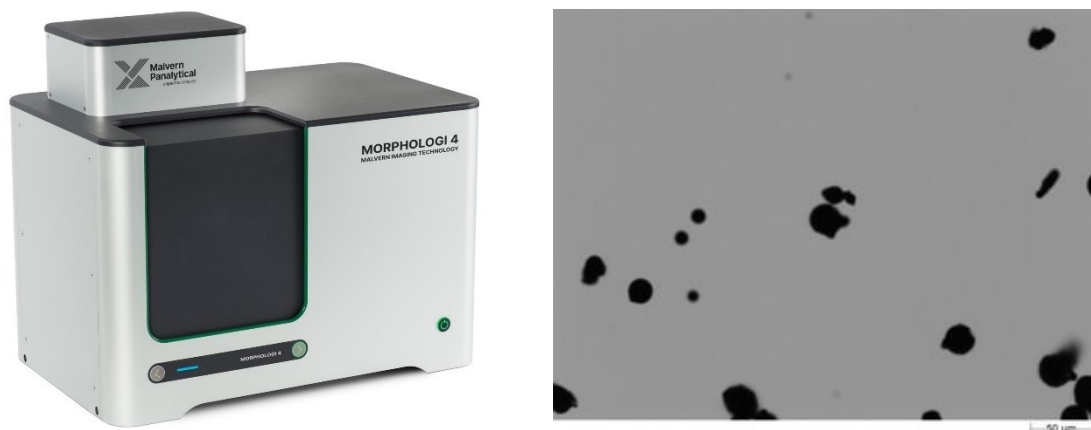


Figura 4.3 - Malvern Morphologi 4 a sinistra, ed un esempio di acquisizione di immagine a destra [38]

A completamento della caratterizzazione granulometrico-morfologica delle polveri è stata analizzata la distribuzione granulometrica, con un granulometro Laser (Malvern Mastersizer 3000 in Figura 4.4). Lo strumento fa uso della teoria di Mie per lo scattering della luce su particelle perfettamente sferiche con indice di rifrazione noto. L'analisi è stata condotta su campioni essiccati con un feed del 15% e gas di trasporto a 3 bar. Inoltre, è stato utilizzato un coefficiente di rifrazione adatto agli acciai inossidabili come indicato nel manuale dello strumento. [38]

Sono state misurate le curve granulometriche delle polveri nello stato *As-Atomized* e a valle della separazione per vagliatura del *range* granulometrico 20-63µm.



Figura 4.4 - Granulometro Laser Malvern Mastersizer 3000 [38]

## 4.5 Quantificazione delle fasi presenti

### 4.5.1 *Diffrazione*

La percentuale di Austenite è stata determinata con due metodi: diffrazione a raggi X ed Analisi d'immagine.

Per quanto riguarda la diffrazione, lo strumento impiegato è il  $\mu$ -x360 prodotto da Pulstech USA, Inc, devoto principalmente alla misura delle tensioni residue su Austenite e Ferrite, e alle misure di Austenite residua. Lo strumento fa uso di un rivelatore 2D e del metodo definito  $\cos\alpha$  per la determinazione dei dati richiesti. Nel caso specifico della misura di austenite residua, la diffrazione dei raggi X, descritta dalla legge di Bragg, permette di ottenere dei picchi di diffrazione a specifici angoli  $\vartheta$ . Tramite l'integrazione dei picchi, e rapportandone gli integrali è possibile ottenere un valore in percentuale di Austenite e Ferrite presenti.

Nel presente studio l'analisi è stata condotta con Anodo in Cr a 30 kV – 1.5 mA in un intervallo  $2\vartheta$  di 120-175°, sufficiente a ottenere i picchi di diffrazione di Austenite e Ferrite. Nel caso specifico delle polveri, le misure sono state effettuate direttamente sul campione, disteso su di una superficie piana e pareggiato in altezza attraverso vibrazione. Per quanto riguarda i campioni massivi, la percentuale di Austenite è stata misurata impiegando provini inglobati e lucidati. Tutti i provini impiegati sono stati lucidati con sospensioni diamantate aventi granulometria inferiore ai 6  $\mu\text{m}$ , come prescritto dalla norma di riferimento ASTM E975. Poiché i provini realizzati per le osservazioni microscopiche rispettavano i requisiti della norma, sono stati utilizzati i medesimi. Una foto del setup sperimentale impiegato per realizzare le misure è presente in Figura 4.5.



Figura 4.5 - Setup sperimentale per le misure di diffrazione su campione massivo

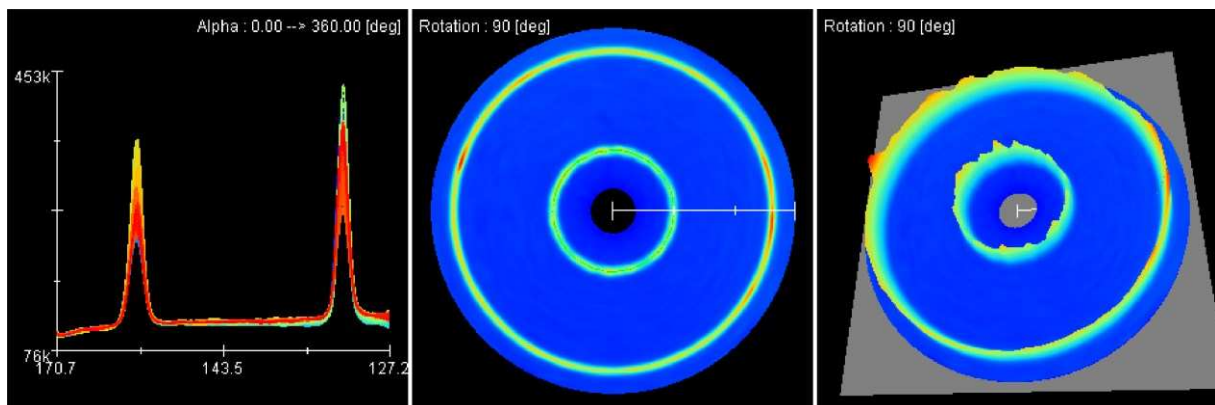


Figura 4.6 - Spettro di diffrazione a Sinistra, Anello di Debye al centro (2D) e a destra (3D). Dati relativi a un campione massivo di UNS32760 prodotto per LPBF, trattato termicamente.

In Figura 4.6 è possibile osservare uno spettro di diffrazione riportato a titolo esemplificativo. In particolare, nella figura di sinistra è possibile valutare i due picchi: Austenitico e Ferritico, rispettivamente a destra e a sinistra. In questo caso, la valutazione dei picchi restituisce un valore di Austenite superiore al valore di Ferrite. Questa analisi è stata condotta su polveri *As-Atomised*, su sezioni della PSD, su campioni massivi *As-Built* e su campioni massivi trattati termicamente.

#### 4.5.2 Analisi di immagine

Per quanto riguarda i provini trattati termicamente è stato possibile condurre una misura aggiuntiva della percentuale di austenite, attraverso l'analisi di immagine. La norma di riferimento per questo tipo di analisi è la ASTM E1245. A valle dell'attacco metallografico elettrolitico con soluzione di NaOH, è stato possibile evidenziare



attraverso delle osservazioni con microscopia ottica la presenza di entrambe le fasi, e grazie ad un contrasto elevato tra le due, misurarne il rapporto. Tale procedura è stata condotta attraverso un software di analisi di immagine: ImageJ. L'acquisizione di un numero non inferiore a 5 immagini, localizzate in modo casuale sul campione, con ingrandimento pari a 500x, ha portato al calcolo di un dato medio di percentuale di austenite per ogni provino trattato termicamente. L'elaborazione delle immagini ha previsto i passi presenti in Figura 4.7. Le immagini sono state acquisite a colori, portate in bianco e nero 8-bit e successivamente binarizzate imponendo un valore di *threshold*. A valle di ciò si è proceduto misurando le aree, ottenendo la percentuale di Austenite (area bianca).

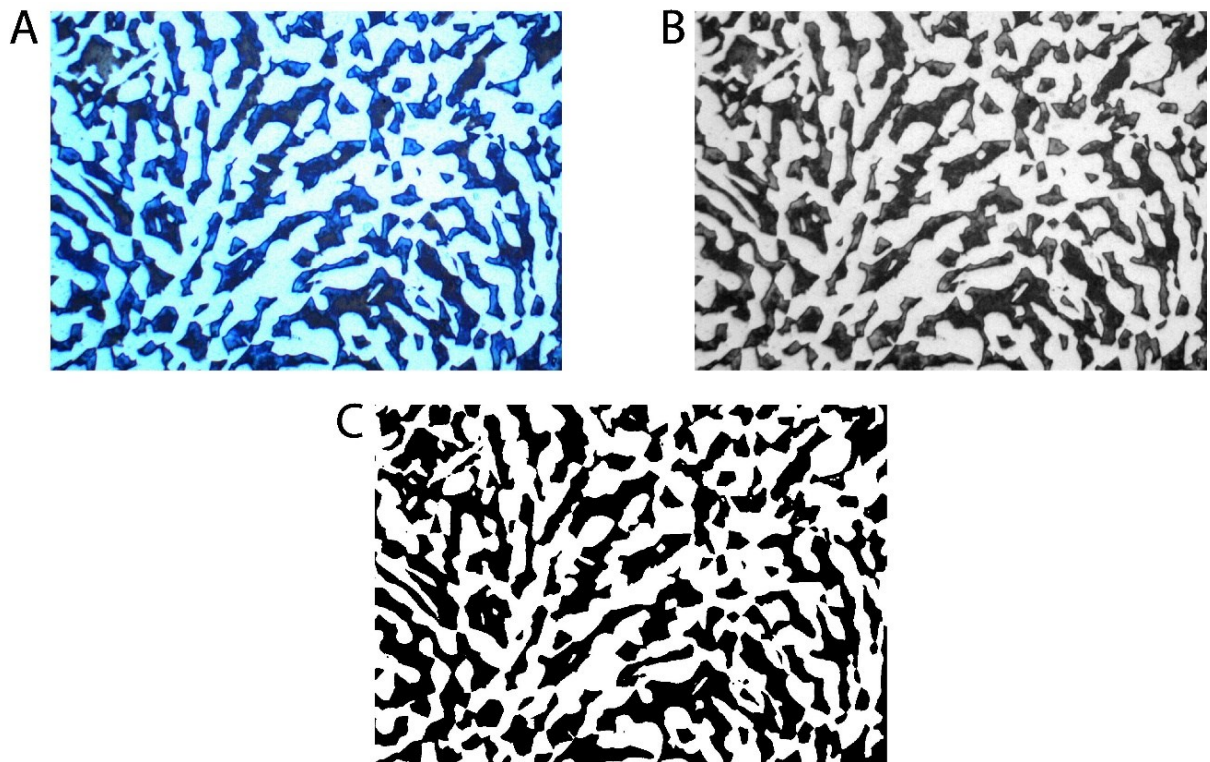


Figura 4.7 – (A) immagine di partenza ottenuta con a 500 ingrandimenti, (B) immagine riportata in bianco e nero a 8 bit, (C) immagine binarizzata dopo l'impostazione del valore di *threshold*.

## 4.6 Misura della densità

I valori di densità misurata riportati nella sezione dei risultati sono relativi a 3 tipi di prove: Densità di Archimede, Densità ottica e Densità reale tramite picnometria. Per quanto concerne le prime due tecniche, i dati sono stati forniti da un laboratorio esterno; pertanto, le condizioni sperimentali esatte non sono note all'autore. Per l'ottenimento della densità reale è stata utilizzata la tecnica della picnometria in gas impiegando un picnometro Anton Paar Ultrapyc 5000 (in Figura 4.8). La tecnica prevede l'utilizzo di due camere di volume noto e calibrato collegate da una valvola,

una vuota, l'altra ospitante il campione. La camera vuota viene portata ad una pressione nota, la valvola viene aperta, e viene fatta una ulteriore misura di pressione. Noti i volumi delle camere, la pressione di partenza, e la pressione finale è possibile calcolare il volume del campione. Prima della misura vengono pesati tutti i campioni con una bilancia analitica, in modo da ottenere da volume e massa, la densità. Nello specifico, l'analisi è stata condotta ad una pressione di 0.69 bar, temperatura di 20°C ed in modalità pulsata (fine powder) come consigliato dal manuale di istruzioni dello strumento.

L'analisi è stata condotta su un numero di ripetizioni non superiore a 10, ed inferiore a 10 se il dato ottenuto su 3 misure consecutive presentava una varianza percentuale inferiore allo 0.01%. Per l'analisi è stato utilizzato un porta-campione di dimensione ridotta rispetto a quelli standard, appositamente fornito dal produttore e utile nel caso di campioni di dimensioni contenute.



Figura 4.8 - Picnometro Anton Paar Ultrapyc 5000

## 4.7 Preparazione metallografica ed analisi microstrutturale

La presente descrizione della procedura di inglobamento e lucidatura è valida per i campioni di polvere e massivi. Per quanto riguarda i campioni di polveri, queste sono state miscelate con una resina termoindurente avendo cura di evitare la segregazione delle particelle fini. I campioni massivi sono stati tagliati con un seghetto a mano lungo i piani prestabiliti. Successivamente sono stati inglobati in resina con una pressa inglobatrice, attraverso un ciclo termico a 155°C per un tempo di circa 28 minuti. I campioni sono stati lucidati con carte abrasive progressive 600-1200-2400 grit, con panni e sospensioni diamantate da 6, 3 e 1  $\mu\text{m}$  e infine con sospensione di  $\text{SiO}_2$  come da norma sulla preparazione metallografica ASTM E3 [39]. Le immagini ottiche sono state ottenute con microscopio rovesciato Leica MEF4M equipaggiato con telecamera. I cubi As - Built sono stati campionati e fotografati con Stereomicroscopio. Analisi microstrutturali più approfondite sono state svolte con microscopio elettronico a scansione (SEM) Zeiss EVO15 equipaggiato con sonde per la rilevazione di elettroni



secondari (secondary electrons - SE) ed elettroni retrodiffusi (backscattered electrons - BSE). Analisi chimiche semiquantitative sono state svolte mediante sonda EDS (Oxford Ultimmax) montata su SEM.

#### 4.8 Misura della scorrevolezza e delle proprietà reologiche delle polveri

Le prove di reometria delle polveri forniscono informazioni quantitative sul comportamento delle polveri quando sottoposte a sforzi di taglio. Tali informazioni sono generalmente utilizzate nel confronto tra polveri differenti, o polveri con distribuzione granulometrica differente. Il reometro utilizzato per la misura è un Freeman Technology FT4, presente in Figura 4.9. Dopo la taratura e il riscaldamento dello strumento sono state effettuate tre prove per campione, su polveri differenti, in modo da evitare l'effetto della segregazione su prove successive. Il programma impiegato per le prove è lo Stability & Variable Flow Rate, che permette di ottenere informazioni di stabilità del comportamento delle polveri durante il flusso (Stability), e al variare della velocità di rotazione della lama (Variable Flow Rate). Nel caso specifico di questo programma le due misure sono effettuate in serie sul medesimo campione di polveri.



Figura 4.9 – Reometro Freeman Technology FT4

Le analisi di flowability sono state condotte impiegando i coni standard Hall e Carney, in Figura 4.10 il Setup sperimentale impiegato. La procedura seguita è descritta nel dettaglio nella norma ASTM B213 per il cono Hall, e nella norma ASTM B964 per il cono Carney.

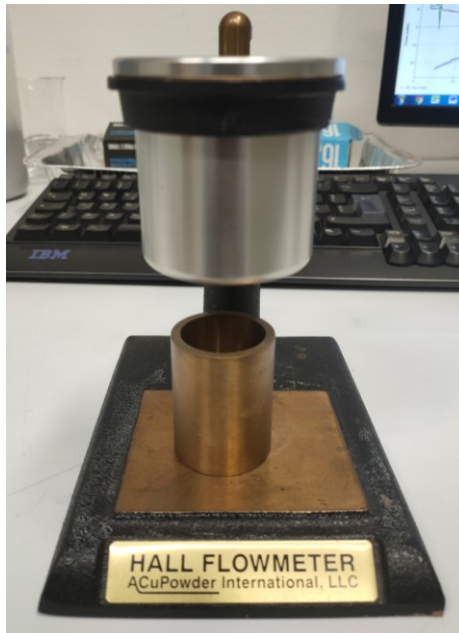


Figura 4.10 - Coni di Hall e Carney, Setup sperimentale

## 4.9 Stampa

I provini stampati ottenuti ed analizzati sono stati commissionati dal Politecnico di Torino al laboratorio di ricerca Inspire A.G. La stampa è avvenuta all'interno di una Aconity Mini (presente in Figura 4.11), una macchina devota alla ricerca e alla prototipazione veloce. [40]



Figura 4.11 - Aconity Mini 3D [40]

Il processo di stampa si è svolto in tre diverse iterazioni durante le quali si sono esplorati parametri di processo diversi. Il parametro guida nell'ottimizzazione è stato la densità di Archimede, che ha permesso di ottimizzare il processo fino all'ottenimento dei provini finali. Le misure di densità di Archimede sono state realizzate dal laboratorio Inspire A.G. dunque i dettagli sperimentali non sono noti all'autore. Tutte le prove sono state

realizzate variando unicamente i parametri di *Hatch laser speed* ed *Hatch laser power*. Per quanto riguarda i parametri fissi, è stato impiegato uno spessore del layer di stampa pari a 50  $\mu\text{m}$ , un diametro dello spot pari a 0.07 mm ed una strategia di scansione con una rotazione di 67° tra i piani di scansione. La stampa è avvenuta in atmosfera di Azoto. In

Tabella 4.2 sono riportati i parametri di stampa impiegati.

Hatch laser speed [mm/s]	Hatch laser Power [W]	Spessore layer di stampa [ $\mu\text{m}$ ]	Spot size [mm]	Atmosfera	Strategia di scansione
500-1100	200 - 300	50	0.07	Azoto	Rotazione di 67°

Tabella 4.2 - Parametri di Stampa impiegati

In Figura 4.12 è presente una foto della build plate relativa alla prima iterazione del processo di ottimizzazione. Come è possibile osservare, sono stati realizzati dei provini con geometria cubica 8×8×8 mm<sup>3</sup> esclusi supporti di stampa, con lo scopo di caratterizzarne le proprietà.

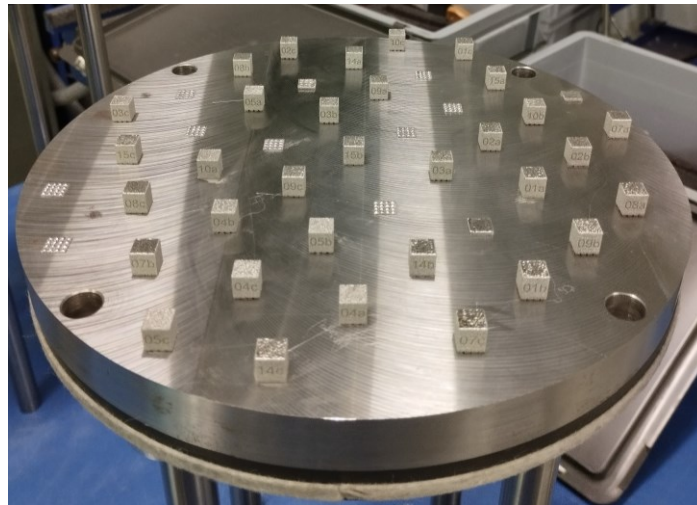


Figura 4.12 - Build plate della prima iterazione di stampa.

Al fine di ottenere una esposizione chiara e univocamente interpretabile si esplicita il sistema di riferimento con cui ci si riferisce ai provini realizzati. In Figura 4.13 il sistema di riferimento ortogonale utilizzato per la descrizione: si utilizza l'asse Z come direzione verticale di stampa (coerente con quello della macchina), e gli assi X e Y come assi del piano di stampa, paralleli alle facce dei provini.

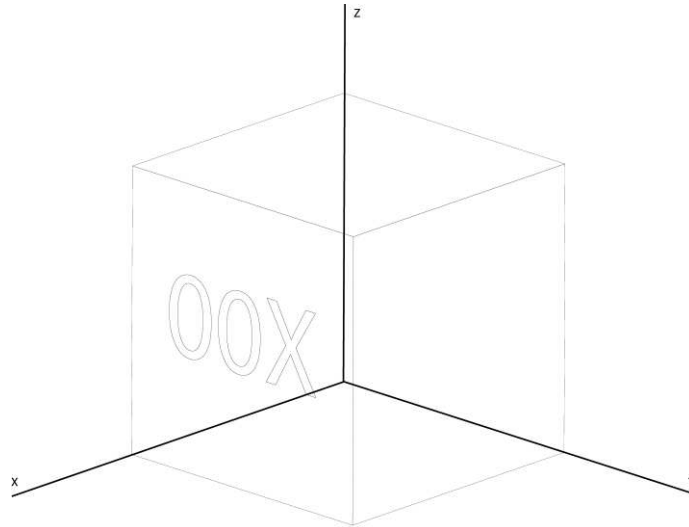


Figura 4.13 - Sistema di riferimento

## 4.10 Trattamento termico del materiale As-Built

Alcuni dei provini *As-Built*, appartenenti alla terza iterazione del processo di stampa, sono stati trattati termicamente in forno. Tutti i trattamenti termici sono stati condotti secondo le seguenti modalità. Il forno è stato preriscaldato alla temperatura selezionata, successivamente è stato inserito il pezzo avendo cura che la temperatura del forno non calasse eccessivamente, ed infine al termine del tempo prestabilito il componente è stato estratto e immediatamente raffreddato in acqua a temperatura ambiente.

Non tutti i trattamenti sono stati effettuati all'interno del medesimo forno. I trattamenti al di sotto dei 1100°C sono stati realizzati in un forno di dimensione ridotta modello Manfredi Warmy 9 presente in Figura 4.14.

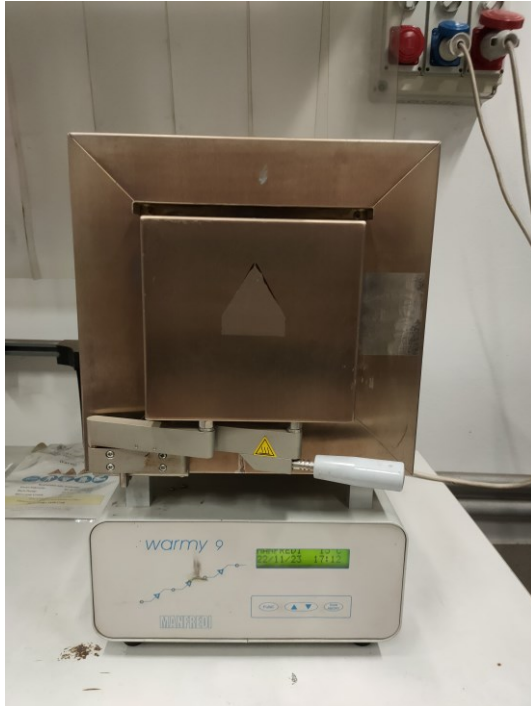


Figura 4.14 - Forno impiegato per i trattamenti  $T < 1000^{\circ}\text{C}$

Mentre i trattamenti termici al di sopra dei  $1100^{\circ}\text{C}$  sono stati realizzati in un forno della ditta Nabertherm con controllore C250. In Figura 4.15 è possibile osservarne le fattezze esterne e la disposizione delle resistenze all'interno.



Figura 4.15 - Forno impiegato per trattamenti  $T > 1100^{\circ}\text{C}$

Questa differenza nei trattamenti termici è stata introdotta in quanto il forno Manfredi non permette di raggiungere temperature superiori ai  $1100^{\circ}\text{C}$ . Tutti i trattamenti termici sono stati condotti in atmosfera non controllata ed hanno avuto una durata di 35 minuti. Le temperature utilizzate sono state 1020, 1050, 1080, 1150 e  $1200^{\circ}\text{C}$ .

## 4.11 Misura della durezza

Le prove di Microdurezza sono state condotte con uno strumento Leica VMHT, impiegando un indentatore Vickers. Il carico utilizzato è stato pari a 200gf con un *hold time* pari a 15s. Tutte le prove di microdurezza sono state svolte su provini inglobati, planari, lucidati e non attaccati come prescritto dalla norma ASTM E384. Poiché i provini realizzati per le osservazioni di microscopia ottica rispettavano i requisiti della norma, sono stati utilizzati i medesimi.

## 4.12 Attacco Metallografico

### 4.12.1 NaOH Elettrolitico

L'attacco elettrolitico è stato realizzato su provini precedentemente lucidati per l'osservazione al microscopio, impiegando una soluzione acquosa di NaOH (20g NaOH - 100ml H<sub>2</sub>O) ed una tensione pari a 3V. Il tempo di attacco utilizzato è indicativamente compreso tra 1 e 3 secondi. Nel caso dei provini As-Built l'obiettivo è l'osservazione tramite microscopia ottica, oltre che del pattern di stampa, a seconda dei piani di sezione osservati. Nel caso dei provini trattati termicamente è possibile osservare la microstruttura e la suddivisione delle fasi austenite e ferrite presenti, con la possibilità di effettuare l'analisi di immagine.

### 4.12.2 Beraha II

L'attacco metallografico noto con il nome di Beraha II è stato impiegato per ottenere una conferma visuale della presenza di austenite all'interno delle polveri. Tale procedura sperimentale è stata preceduta da una adeguata preparazione dei campioni per microscopia come precedentemente descritto. L'attacco ha previsto la preparazione del reagente Beraha II costituito come segue: 800ml H<sub>2</sub>O, 400ml di HCl fumante, 48g di Bifluoruro di Ammonio, 2g di Metabisolfito di Potassio. L'attacco è stato condotto ponendo a contatto i campioni con il reagente per un tempo di circa 20s.

## 4.13 Misura di calorimetria su campioni As-Built

Le misure di calorimetria a scansione differenziale sono state realizzate in una SETARAM TGA 92, impostando una rampa di temperatura pari a 20K/min tra 200°C e 1185°C. Sono stati impiegati crogioli in allumina da 0.1 ml e le prove sono state condotte sotto la copertura di un gas inerte (Ar) con un flusso di 1.5 l/min.

## 5 Risultati e discussione

### 5.1 Polveri

#### 5.1.1 *As Atomized* : Analisi composizionale, microstruttura e PSD

Il primo risultato rilevante riguarda la distribuzione granulometrica delle polveri al variare dei gas di processo. In particolare, si osserva dai dati in Tabella 5.1 che il valore di  $D_{50}$  non varia in maniera significativa variando i gas di processo, con un valore massimo di 67,8  $\mu\text{m}$  (Ar/Ar) ed un valore minimo di 64,7 ( $\text{N}_2/\text{N}_2$ ).

Gas in camera di fusione	Gas di Atomizzazione	$D_{10}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$D_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$D_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ]
Ar	Ar	26,0	67,8	148,3
Ar	$\text{N}_2$	24,4	64,5	137,3
$\text{N}_2$	$\text{N}_2$	27,2	64,7	141
$\text{N}_2$	Ar	24,1	65,2	154,4

Tabella 5.1 - Parametri della PSD in funzione dei gas di atomizzazione impiegati.

In Tabella 5.2 sono riportati i risultati delle analisi elementari di elementi leggeri e/o interstiziali (C, O, H, N). Assenti dalla tabella, ma conformi ai range composizionali, i valori relativi al Carbonio.

Atmosfera in camera di fusione	Gas di atomizzazione	Range Granulometrico [ $\mu\text{m}$ ]	O[wt%]	N[wt%]	H[ppm]
Ar	Ar	<20 $\mu\text{m}$	$0.0538 \pm 0.0058$	$0.214 \pm 0.001$	$12.2 \pm 3.00$
		53-63 $\mu\text{m}$	$0.0193 \pm 0.0004$	$0.159 \pm 0.001$	$3.62 \pm 1.44$
		106-125 $\mu\text{m}$	$0.0163 \pm 0.0002$	$0.153 \pm 0.002$	$1.33 \pm 2.17$
Ar	$\text{N}_2$	<20 $\mu\text{m}$	$0.0515 \pm 0.0005$	$0.240 \pm 0.007$	$8.51 \pm 4.69$
		53-63 $\mu\text{m}$	$0.0103 \pm 0.0003$	$0.211 \pm 0.001$	$1.87 \pm 7.05$
		106-125 $\mu\text{m}$	$0.0072 \pm 0.0005$	$0.216 \pm 0.002$	$0.19 \pm 2.98$
$\text{N}_2$	$\text{N}_2$	<20 $\mu\text{m}$	$0.0340 \pm 0.0007$	$0.473 \pm 0.004$	$6.80 \pm 1.85$
		53-63 $\mu\text{m}$	$0.0215 \pm 0.0001$	$0.479 \pm 0.002$	$1.88 \pm 3.06$
		106-125 $\mu\text{m}$	$0.0210 \pm 0.0002$	$0.479 \pm 0.005$	$2.00 \pm 1.21$
$\text{N}_2$	Ar	<20 $\mu\text{m}$	$0.0415 \pm 0.0002$	$0.409 \pm 0.002$	$3.52 \pm 2.16$
		53-63 $\mu\text{m}$	$0.0223 \pm 0.0001$	$0.409 \pm 0.004$	n.a
		106-125 $\mu\text{m}$	$0.0204 \pm 0.0003$	$0.400 \pm 0.009$	n.a

Tabella 5.2 - Risultati delle analisi elementi leggeri ed interstiziali per tutte le polveri atomizzate

L'utilizzo di diversi gas di atomizzazione non ha prodotto differenze rilevanti nel contenuto di ossigeno, che risulta dipendente dalla sola taglia granulometrica. L'utilizzo di solo Argon come gas di processo ha portato ad una riduzione della concentrazione di Azoto rispetto al materiale di partenza, tendenza che si è invertita inserendolo come gas di atomizzazione, in camera di fusione(cdf), o in entrambe le camere. La più elevata concentrazione di Azoto registrata è, come intuitivamente prevedibile, ottenuta nel campione atomizzato con solo Azoto, con un aumento di 0,260%wt rispetto alla composizione iniziale. Seconda per quantità di Azoto in composizione, e non lontana, è la polvere ottenuta con camera di fusione in Azoto e Argon come gas di atomizzazione. Caratteristica notevole della concentrazione di N è la sua variazione minima nelle diverse taglie granulometriche, in contrapposizione con il comportamento dell'ossigeno. In ultimo, la quantità di H registrata, in alcuni casi è rimasta al di sotto del limite di misura dello strumento.

In Tabella 5.3 sono riportati i valori di % di austenite misurati attraverso la tecnica XRD, da cui si evince una differenza marcata in termini di % di austenite tra le prime due atomizzazioni (Ar in cdf) e le ultime due (N<sub>2</sub> in cdf).

Atmosfera in camera di fusione	Gas di atomizzazione	Range Granulometrico [ $\mu\text{m}$ ]	Austenite [%]
Ar	Ar	<250	<5
Ar	N <sub>2</sub>	<250	<5
N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	<250	24.3
N <sub>2</sub>	Ar	<250	25.9

Tabella 5.3 - Risultati dell'Analisi XRD sul range granulometrico completo

Tutte le atomizzazioni sono state condotte con i medesimi parametri di processo, fuorchè i gas di processo impiegati. Pertanto, si evidenzia l'importanza dell'N<sub>2</sub> in camera di fusione al fine di ottenere una concentrazione più elevata di azoto nel fuso, e di conseguenza una quota di austenite a velocità di raffreddamento elevate. Dai dati in Tabella 5.2 e Tabella 5.3 si può notare una correlazione tra utilizzo di N<sub>2</sub> in camera di fusione, quantità di N<sub>2</sub> nelle polveri, e % di austenite nelle polveri. Poiché il focus principale del presente elaborato è la possibilità di ottenimento di austenite già a partire dalle polveri, e possibilmente nell' As-Built, si è proseguito con il lavoro di caratterizzazione esclusivamente con le polveri afferenti alle combinazioni N<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ed N<sub>2</sub>/Ar. In figura 5.1 si riporta l'andamento della percentuale di austenite da analisi XRD, in funzione degli intervalli granulometrici analizzati. Dai risultati delle analisi è possibile osservare un andamento marcatamente crescente della % di austenite all'aumentare della dimensione granulometrica. Tale andamento, vista la variabilità quasi nulla della quantità di azoto nelle tre taglie, e di tutti gli altri parametri di



processo, è imputabile alla diversa velocità di raffreddamento che si verifica in particelle di diversa dimensione.

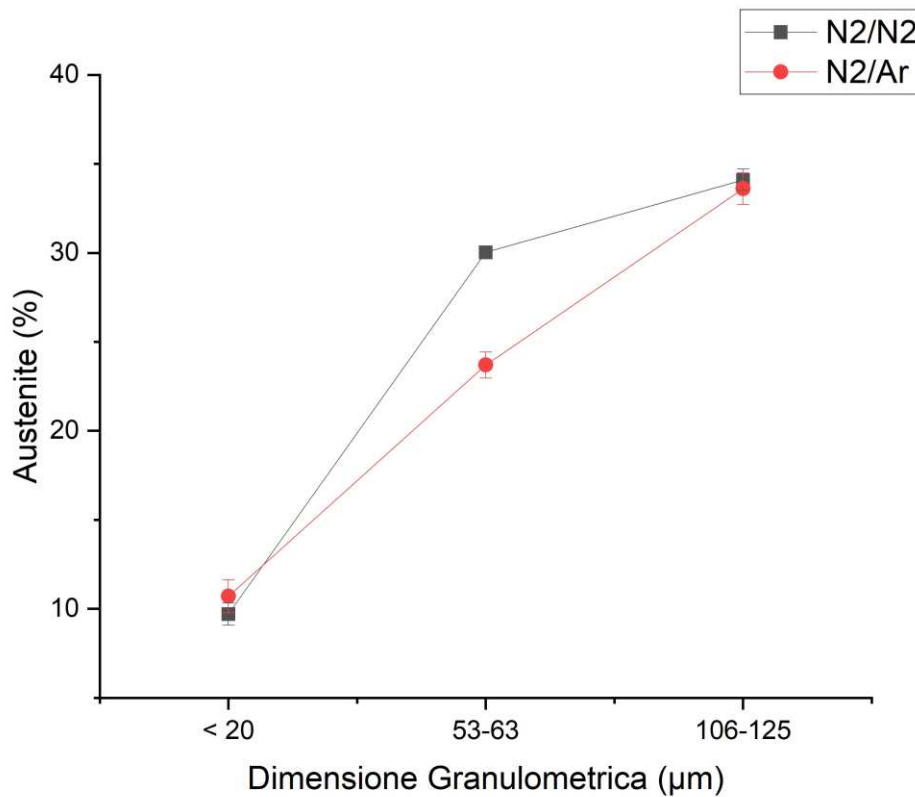


Figura 5.1 - Percentuale di Austenite relazionata alla dimensione granulometrica. Le barre di errore rappresentano la deviazione standard delle misure effettuate.

Una ulteriore conferma della presenza di Austenite all'interno delle polveri è fornita da osservazioni al microscopio ottico. A valle di un attacco realizzato con Beraha II si distinguono le due fasi; In Figura 5.2 si evidenzia in tono chiaro l'Austenite e in tono scuro la ferrite. La quantificazione di austenite e ferrite sulle polveri mediante attacco metallografico non è di semplice realizzazione. In seguito a numerosi tentativi non è stato possibile rivelare in modo uniforme la struttura di tutte le polveri attaccate. Si ipotizza che in base all'orientamento dei piani cristallografici, la risposta all'attacco possa infatti variare significativamente. Un'ulteriore conferma delle quantificazioni delle fasi effettuate tramite XRD potrebbe trovare riscontro attraverso analisi EBSD.

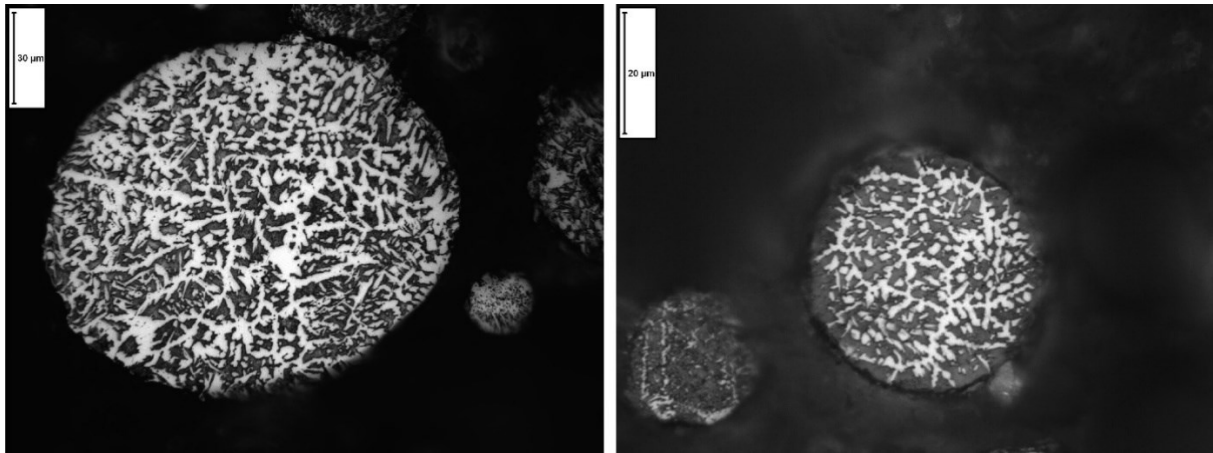


Figura 5.2 - Micrografie della cross-section di polveri attaccate con soluzione Beraha II

### 5.1.2 Densità

Da una osservazione al microscopio ottico e al SEM della *cross-section* delle polveri, è possibile notare una differenza sostanziale nell'occorrenza di porosità tra il campione  $N_2/N_2$  ed il campione  $N_2/Ar$ . Il campione  $N_2/Ar$  presenta un numero di porosità osservate qualitativamente superiore all'altro. Per quantificare tale osservazione, ci si è affidati alla misura della densità reale, ottenuta tramite picnometria, di cui in Tabella 5.4 sono presenti i risultati

Atmosfera in camera di fusione	Gas di atomizzazione	Densità reale [g/cm <sup>3</sup> ]	Varianza [%]
$N_2$	Ar	7.7028	0.0385
$N_2$	$N_2$	7.7904	0.0498

Tabella 5.4 - Risultati della picnometria sui campioni di polvere  $N_2/N_2$  e  $N_2/Ar$

Dai dati di Densità reale raccolti, si ottiene una conferma delle osservazioni di Microscopia. Le polveri  $N_2/Ar$  presentano una densità reale ridotta rispetto alle  $N_2/N_2$ . La variazione di densità causata da un aumento della porosità sostituendo l'Argon all'Azoto come gas di atomizzazione è un fenomeno noto in letteratura. In particolare, la differenza di comportamento tra i due gas di atomizzazione, è attribuita a una solubilità e diffusività quasi nulla dell'Argon all'interno della matrice ferrosa, in contrapposizione con il comportamento dell'Azoto che entra nel reticolo come interstiziale. [22] In Figura 5.3 sono riportate quattro immagini relative alla *cross-section* di polveri afferenti al range granulometrico 106-125µm. Le immagini riportate non sono quantitativamente rappresentative dell'intero lotto di polveri prodotto, e sono inserite con lo scopo di visualizzare la morfologia delle porosità presenti. Nel caso delle polveri  $N_2/Ar$  si osservano porosità macroscopiche Figura 5.3(A) e porosità di

dimensione più ridotta Figura 5.3(C e D), non osservate nel campione atomizzato  $N_2/N_2$ .

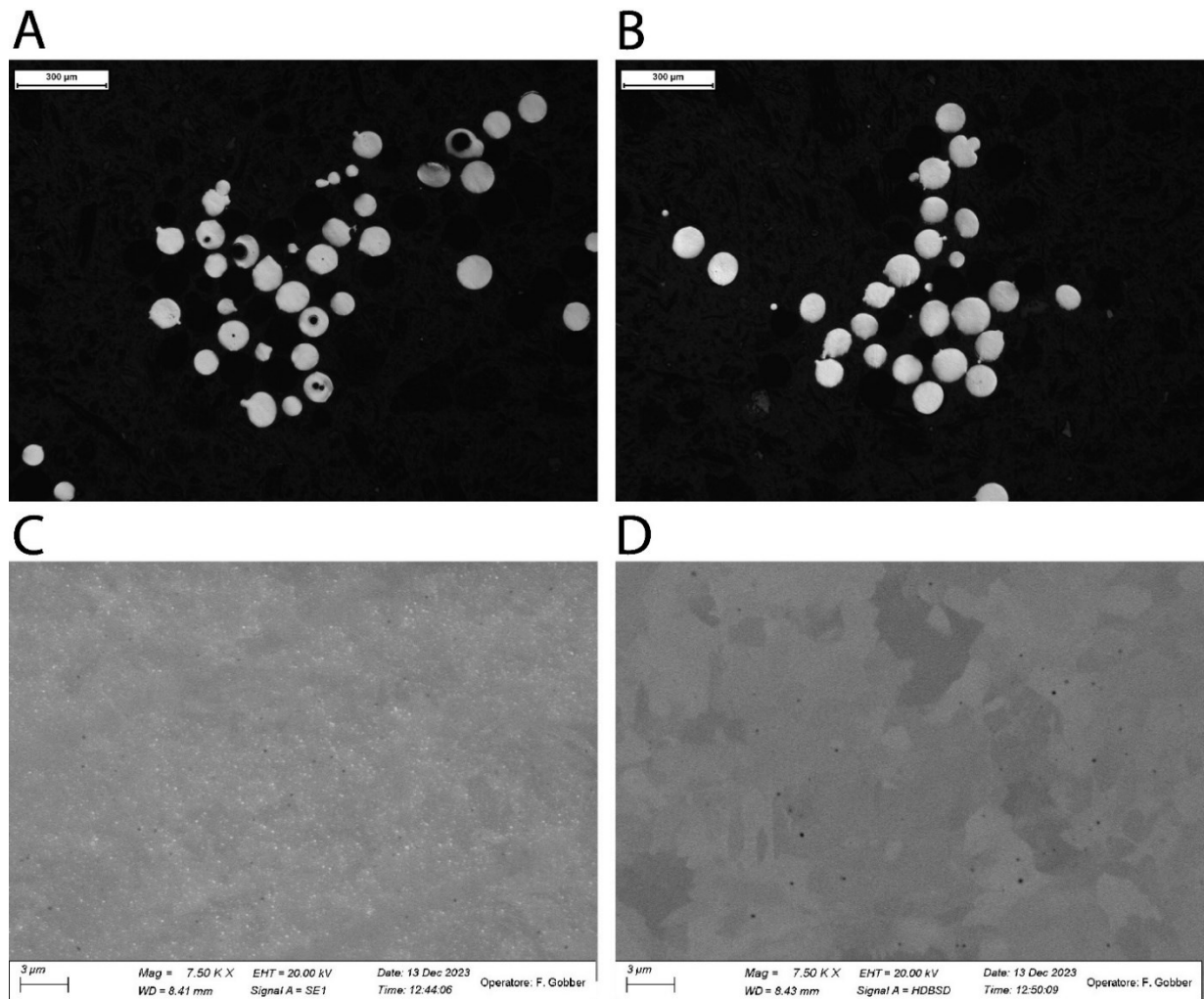


Figura 5.3 – Immagini al microscopio ottico realizzate su un campione lucidato afferente al range granulometrico 106-125μm atomizzato con gas  $N_2/Ar$  (A),  $N_2/N_2$  (B). Immagini SEM SE (C) e BSD (D) del campione di polveri  $N_2/Ar$ .

### 5.1.3 Morfologia

La caratterizzazione morfologica delle polveri, accoppiata a reometria e test normati di *flowability* forniscono strumenti analitici per comprendere se le polveri siano più o meno adatte ad un processo L-PBF. In diversi studi, di cui è presente una *overview* nel riferimento [41], sono stati evidenziati gli effetti della morfologia e della distribuzione granulometrica sul comportamento delle polveri durante il processo, e sulla qualità in termini di porosità e prestazioni meccaniche sul materiale stampato. In generale, polveri con morfologia tendente ad una sfera perfetta sono desiderabili per questa applicazione. Tale preferenza deriva da una migliore capacità di scorrimento delle polveri: abbattimento dell'attrito tra le polveri, abbattimento di fenomeni di *interlocking* e una diminuzione delle forze di attrazione, fortemente dipendenti dalla superficie specifica della particella. Dal punto di vista dell'analisi di immagine effettuata nel presente

lavoro, i parametri che definiscono la morfologia della particella sono *Circularity*, *Aspect Ratio* e *Convexity*.

Definizioni:

- *CE Diameter*: Diametro di un cerchio con la medesima area della particella
- *Circularity*: Perimetro del cerchio di area equivalente alla particella diviso per il perimetro reale
- *Convexity*: Perimetro del *Convex hull* diviso per il perimetro reale della particella
- *Aspect Ratio*: Diametro minimo misurabile diviso per il diametro massimo misurabile

La *Circularity*, misura quanto la proiezione fotografata della particella sia vicina ad un cerchio. La *Convexity* è una misura della rugosità superficiale della particella. L'*aspect ratio* misura la possibilità che la particella possa essere di forma allungata o perfettamente simmetrica lungo gli assi. Tutti i precedenti parametri descrivono l'idealità quando raggiungono il valore massimo pari a 1.

Le misure morfologiche realizzate su polveri atomizzate con combinazione di gas N<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>/Ar, i cui risultati sono riportati in Figura 5.4, hanno prodotto risultati paragonabili. In entrambi i casi si sono ottenuti valori medi di *Circularity* al di sopra di 0.93, valori medi di *Aspect Ratio* al di sopra di 0.92 e valori medi di *Convexity* al di sopra di 0.98. Si osserva un *Aspect Ratio* superiore per le polveri N<sub>2</sub>/Ar nel range granulometrico 20-50µm. Per tutti e tre i parametri si identifica un andamento decrescente con l'aumento della dimensione delle particelle, sintomo di una diminuzione della sfericità. Questo risultato è consistente con quanto osservato in letteratura [23].

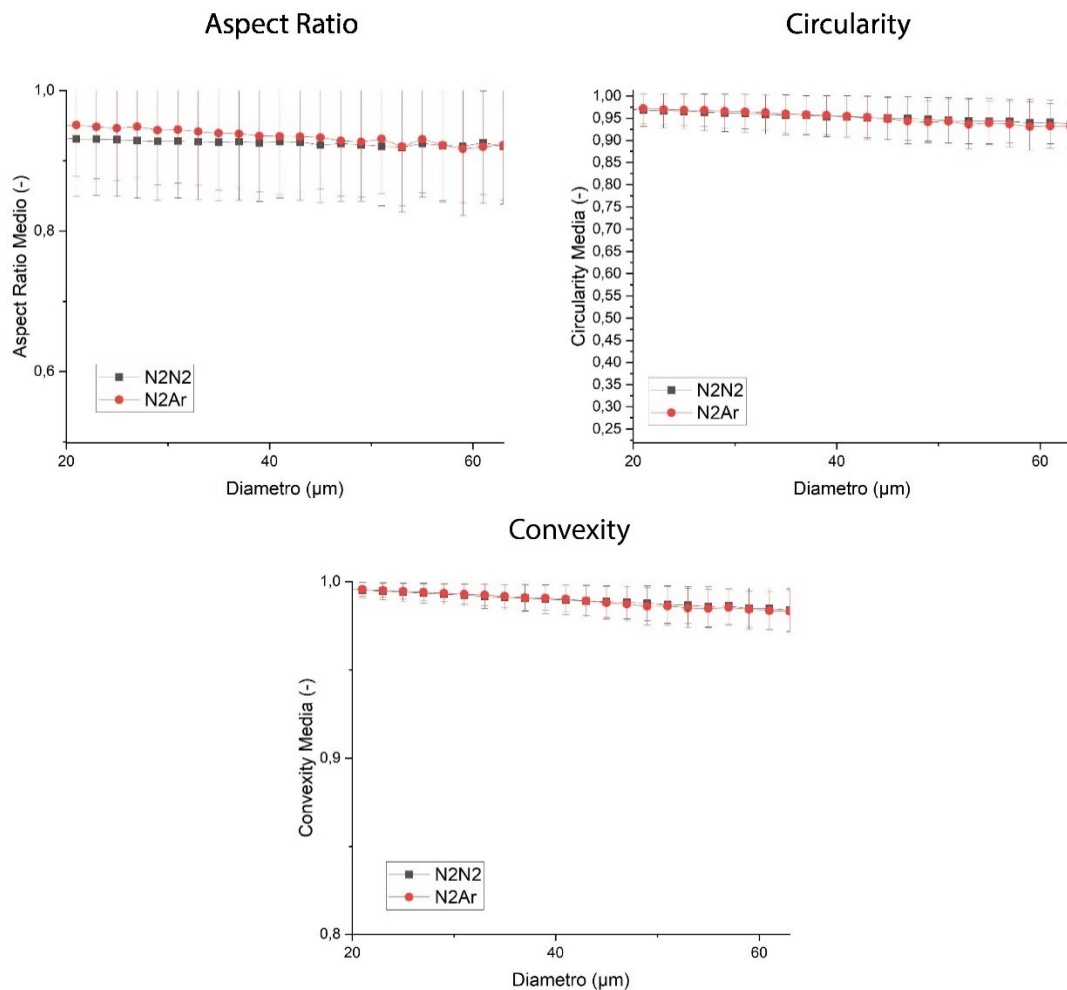


Figura 5.4 - Misure Morfologiche ottenute tramite analisi di immagine 2D. I dati riportati sono valori medi ricavati da un numero elevato di particelle per classe di dimensione. Ogni punto sperimentale è rappresentativo di una taglia granulometrica  $\text{Diametro} \pm 1 \mu\text{m}$ . Il diametro impiegato per la definizione delle taglie granulometriche è il *CE Diameter*. Le barre di errore rappresentano la deviazione standard.

#### 5.1.4 Caratterizzazione delle polveri per la stampa: Granulometria, Reometria e Flow rate

Con il fine di ottenere una quantità totale di polveri sufficiente a realizzare una stampa di provini massivi, considerando le differenze trascurabili tra le polveri prodotte con combinazione di gas  $\text{N}_2/\text{N}_2$  e  $\text{N}_2/\text{Ar}$ , si è proseguito il lavoro con un *blend* delle due. La granulometria del *blend* è caratterizzata da una frazione di fine al di sotto dei  $20\mu\text{m}$  pari a circa il 18%v. Ad un confronto diretto con una polvere commerciale di AISI 316L, presente in Figura 5.5, si osserva per le polveri UNS32760 una distribuzione granulometrica traslata verso classi di dimensione più basse ed una curtosi inferiore, oltre che una frazione di fine ( $< 20\mu\text{m}$ ) superiore. Si sono ottenuti  $d_{50}$  e  $d_{90}$  pari a  $31.9$  e  $54.3\mu\text{m}$  rispettivamente, valori inferiori rispetto alla polvere commerciale. Questi aspetti sono unicamente funzione della vagliatura effettuata, e tale scelta viene effettuata per ottenere un migliore impaccamento del letto di polvere.

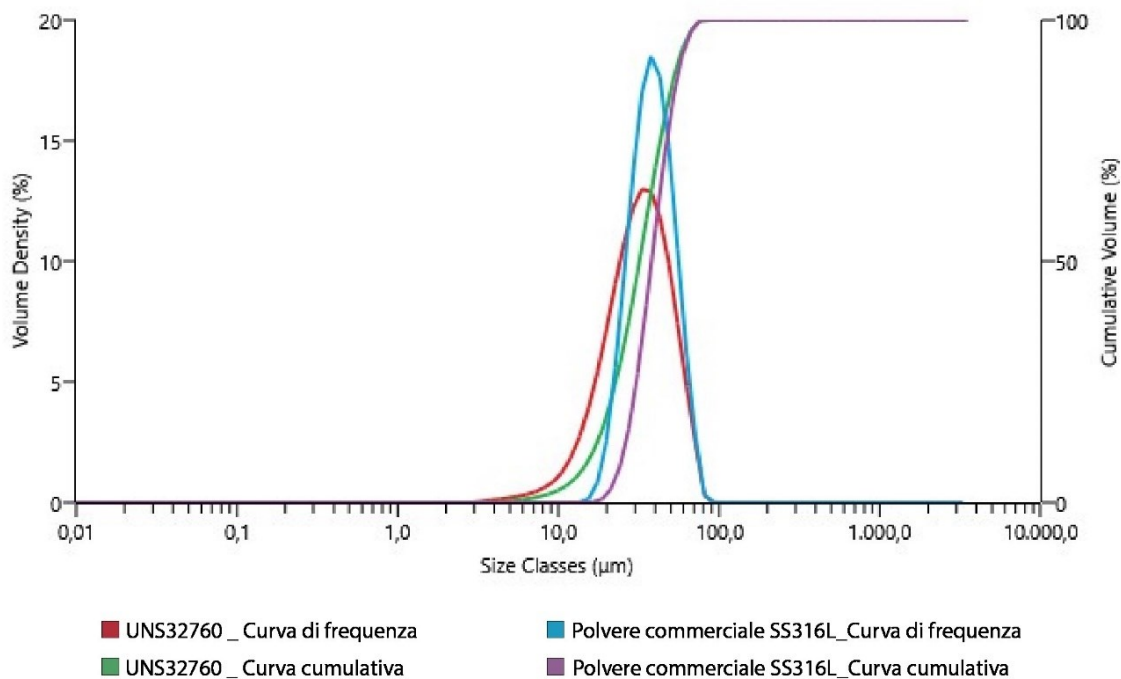


Figura 5.5 - Distribuzione Granulometrica delle polveri impiegate per la stampa. In Rosso la curva differenziale, in verde la curva cumulativa.

Parametro	UNS32760 [µm]	SS316L Commerciale [µm]
d <sub>10</sub>	16.1	25.2
d <sub>50</sub>	31.9	38.1
d <sub>90</sub>	54.3	56,8

Tabella 5.5 - Parametri caratteristici della distribuzione Granulometrica delle polveri impiegate per la stampa.

Gli indici reometrici impiegati per l'interpretazione dei dati raccolti tramite test di *Stability* e *Variable Flow Rate* sono: *Stability Index*, *Flow Rate Index* e *Basic Flowability Energy*. Gli indici sono definiti come segue:

Equazione 6 - Definizione dello Stability Index [42]

$$SI = \frac{\text{Energy Test 7}}{\text{Energy Test 1}}$$

Equazione 7 - Definizione del Flow Rate Index [42]

$$FRI = \frac{\text{Energy Test 11}}{\text{Energy Test 8}}$$

Equazione 8 - Definizione di Basic Flowability Energy [42]

$$BFE = \text{Energy Test 7}$$

I valori di stability index ottenuti per le polveri di UNS32760 sono tutti compresi nel range 0.9-1.1, dunque la polvere è da considerarsi stabile e non soggetta a variazioni rilevanti di comportamento reologico causati dal flusso, come è possibile osservare in Figura 5.6 dalle prove 1-7. I valori di Flow Rate Index sono in tutti i casi lievemente superiori a 1, descrivendo un andamento lievemente dipendente dal Flow Rate visualizzabile in Figura 5.6 dalle prove 8-11. Ad un confronto diretto con una polvere commerciale SS316L si osserva un andamento del tutto simile, con una differenza tra la BFE delle polveri commerciali e delle polveri UNS32760 di 100mJ. [42]

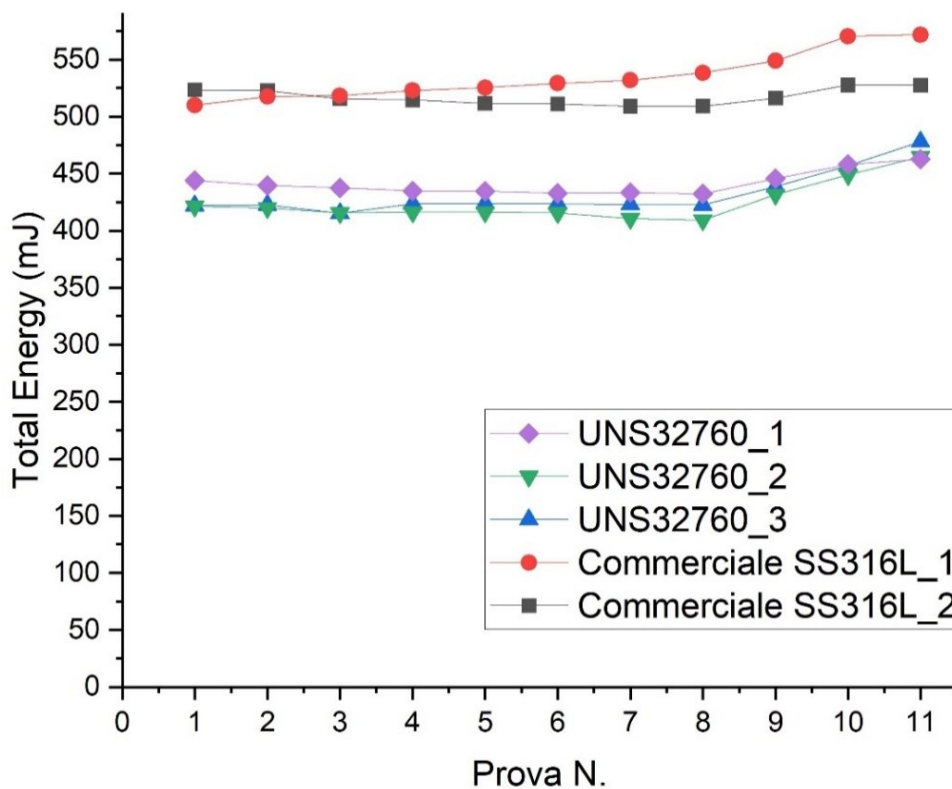


Figura 5.6 - Dati reometrici riguardanti polveri UNS32760 con distribuzione granulometrica 20-63  $\mu\text{m}$ , a confronto con polveri commerciali SS316L

Test	Stability Index	Flow Rate Index	Basic Flowability energy [mJ]
UNS32760_1	0.97	1.07	434
UNS32760_2	0.97	1.13	416
UNS32760_3	1.00	1.13	423
Commerciale SS316L_1	1.04	1.06	522
Commerciale SS316L_2	0.97	1.03	514

Tabella 5.6 - Indici relativi alla prova Stability e Variable Flow Rate

I valori di Flow Rate ottenuti con i coni Hall e Carney sono riportati in Tabella 5.7. Le polveri UNS32760 non presentano flusso durante la prova Hall, indicando una bassa flowability, ma presentano un Flow Rate di 12.8 s/150g per la prova con il cono Carney.

In questo caso la polvere commerciale SS316L presenta valori di Flow Rate migliori, ottenendo flusso durante la prova Hall e registrando un FR pari a 13.28s/50g. Questa differenza può essere spiegata dalla presenza di una quota di fine rilevante (18%v) nelle polveri UNS32760, responsabile di forze coesive di tipo Van Der Waals accentuate.

Campione	FR <sub>H</sub> [s/50g]	FR <sub>C</sub> [s/150g]
UNS32760	-	12.8
Commerciale SS316L	13.28	-

Tabella 5.7 - Flow Rate ottenuto tramite prove di flowability con i coni Carney e Hall per la frazione granulometrica 20-63µm

In generale, il movimento del reometro risulta essere dinamicamente più rappresentativo del movimento reale della racla impiegata nel processo L-PBF, mentre capita di rado che esse debbano scorrere sotto il proprio peso. Pertanto, è interessante osservare che risultati delle prove classiche, Carney e Hall, risultino in aperto contrasto con le più avanzate prove reometriche.

## 5.2 As-Built

### 5.2.1 Ottimizzazione dei parametri di stampa

I parametri di *hatch laser power* ed *hatch laser speed* sono stati ottimizzati per il materiale. In particolare, sono stati individuati due set di parametri che permettono di ottenere una densità pari a 7.76 g/cm<sup>3</sup>. Impiegando una densità teorica di 7.79 g/cm<sup>3</sup>, ottenuta dalla picnometria delle polveri più dense, è stata calcolata quindi una densità relativa per i parametri di stampa ottimizzati pari al 99.6%, in linea con i risultati riportati in letteratura ( Tabella 3.1 ).

In Figura 5.7 i risultati migliori in termini di densità per ogni set. Tutti parametri eccetto *Hatch Laser Power* (h.l.p.) ed *Hatch Laser Speed* (h.l.s.) sono stati mantenuti costanti.



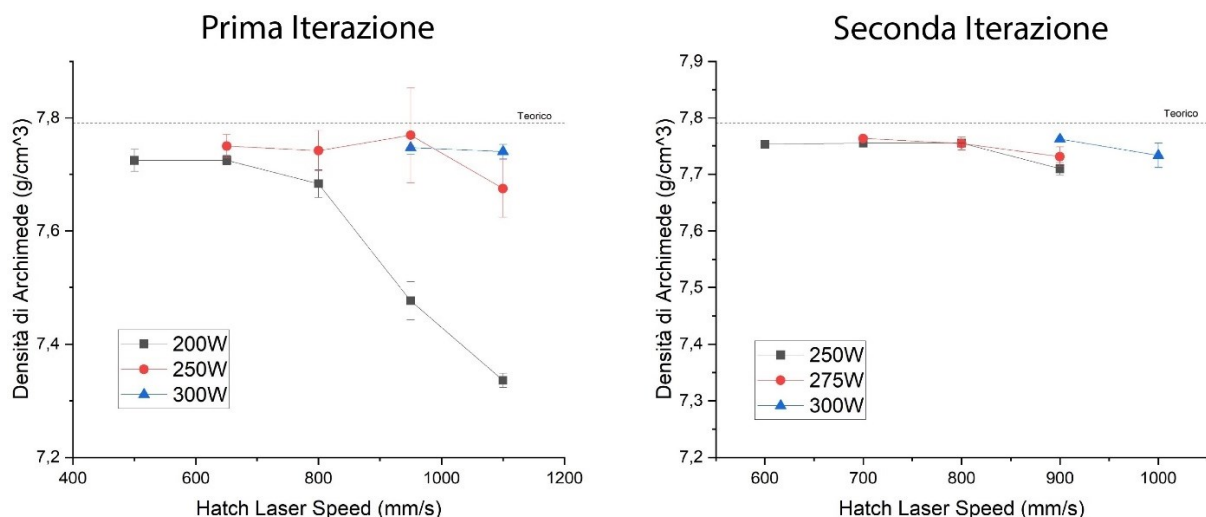


Figura 5.7 - A sinistra i risultati (in termini di densità) della prima iterazione, a destra per la seconda iterazione. I valori rappresentati sono: media del valore e deviazione standard corrispondente.

Per quanto riguarda la prima iterazione, i migliori risultati sono stati ottenuti per potenze di 250 e 300 W e velocità comprese tra 600 e 1100 mm/s. Grazie a queste informazioni il campo sperimentale si è ridotto, e dalla seconda iterazione è stato possibile ottenere dei risultati migliorati. I migliori risultati sono stati ottenuti per le coppie h.l.p. – h.l.s. 275 W – 700mm/s e 300 W – 900 mm/s. Tra le due coppie di valori è stata scelta la combinazione con velocità più elevata, a fronte di una riduzione notevole dei tempi. Infatti, per la prima combinazione il build rate è pari a 12.6 cm<sup>3</sup>/h, mentre per la seconda combinazione si attesta a 16.2 cm<sup>3</sup>/h. Una scansione della sezione del provino realizzato con la combinazione di parametri ottimizzata è presente in Figura 5.8. Dall’analisi di immagine di quest’ultima si è ricavata una percentuale di porosità ricavata otticamente dello 0.26%.

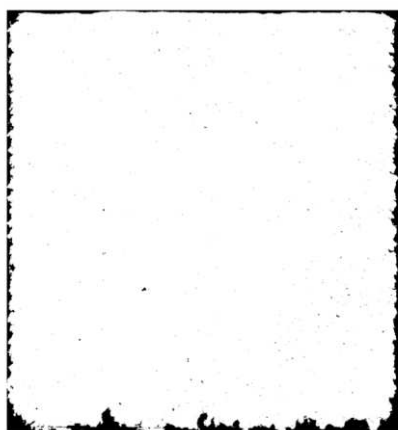


Figura 5.8 - Immagine binaria della sezione del provino stampato con parametri ottimizzati 300W – 900mm/s realizzata dal laboratorio Inspire A.G.

Alcuni dei provini appartenenti alla prima e alla seconda iterazione sono stati caratterizzati per ottenere informazioni riguardanti l’effetto della *hatch energy density* (anche riportata come VED: *Volume energy density*, o LED: *Laser energy density*)

sulla durezza e sulla percentuale di Austenite. Per completezza si riporta di seguito una definizione di HED

$$HED(VED) = \frac{Hatch\ Laser\ Power}{Hatch\ Laser\ Speed * Layer\ Thickness * Hatch\ Spacing} \quad \left[ \frac{J}{mm^3} \right]$$

Effettuando delle osservazioni allo stereomicroscopio dei campioni *As-Built* è stato possibile riscontrare una diversa finitura superficiale (piano XY) al variare dei parametri di stampa. In Figura 5.9 è presente un grafico riassuntivo che mette in evidenza l'aspetto esteriore in funzione dei parametri di stampa impiegati per la prima e la seconda iterazione. In verde vengono evidenziati i provini con densità di Archimede superiore, che hanno definito il range di ottimizzazione per la seconda iterazione, e i parametri ottimali per la terza iterazione. Si è riscontrata una variabilità rilevante della presenza di porosità superficiale in funzione dei parametri di stampa. In generale è possibile osservare che i casi evidenziati in verde, con densità di Archimede massima, presentano una finitura superficiale migliore, con una occorrenza della porosità aperta inferiore.

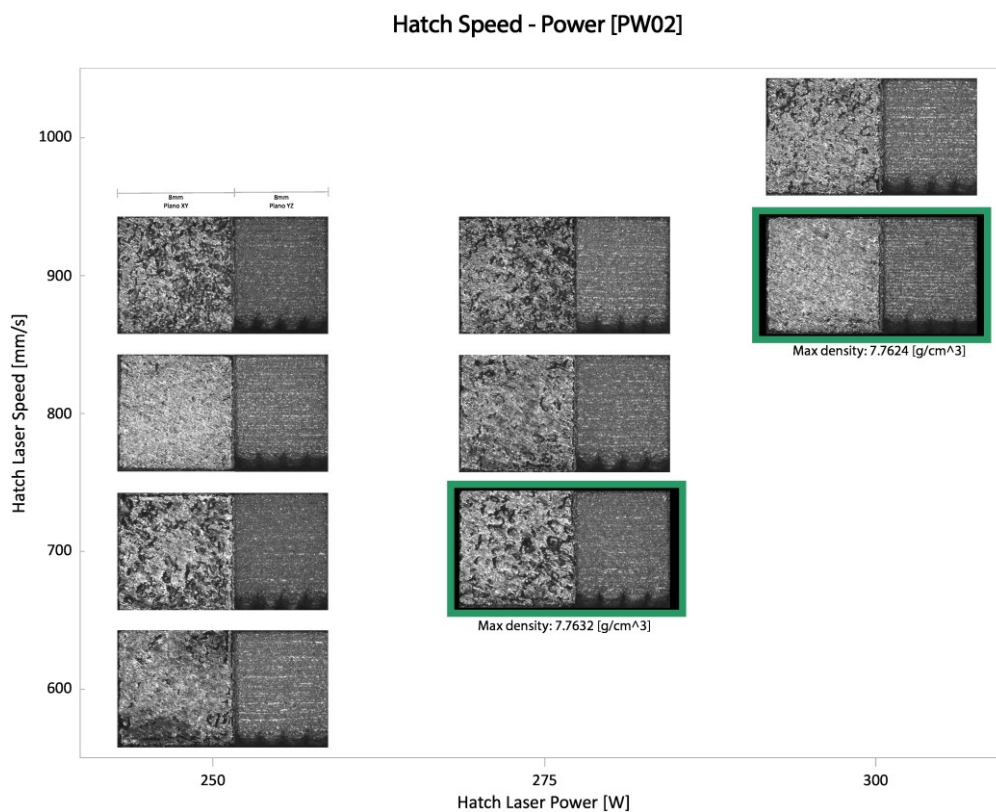
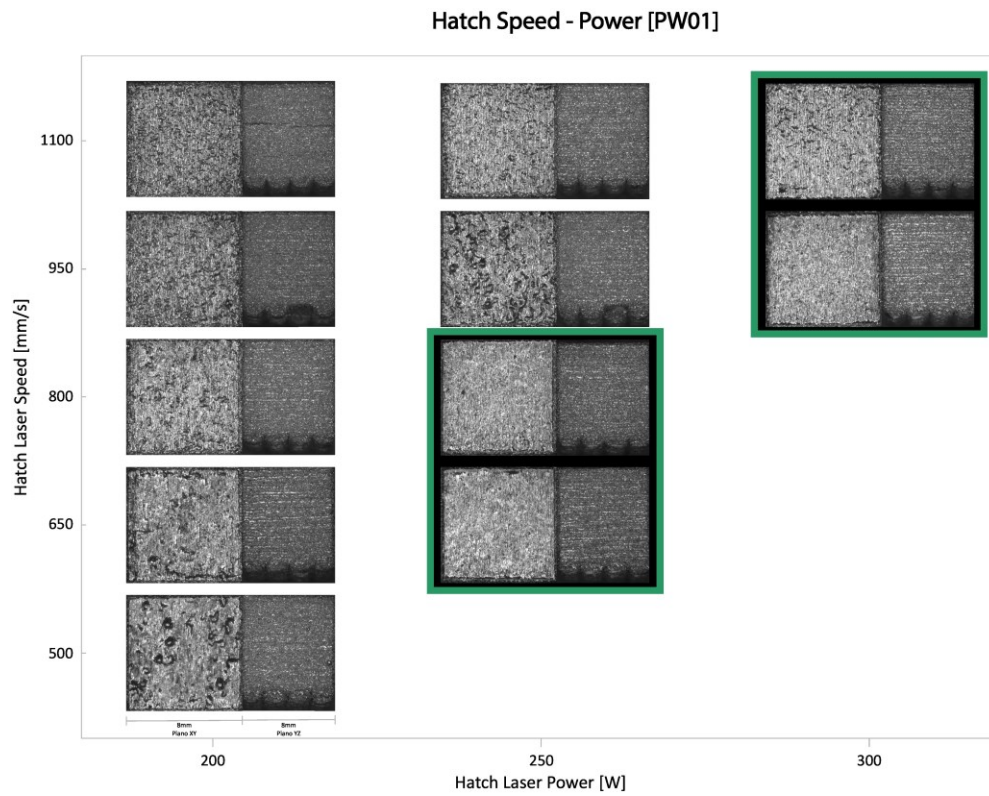


Figura 5.9 - Effetto dei parametri di stampa sull'aspetto esterno dei campioni, prima iterazione (in alto) e seconda iterazione (in basso).

Un ulteriore difetto, osservabile nei campioni non ottimizzati, è la presenza di delaminazione. Il difetto si osserva su provini con le più basse Hatch energy density sperimentalmente testate, corrispondenti a 42.1 e 36.4 J/mm<sup>3</sup>. In Figura 5.10 un

esempio di delaminazione, che si presenta su più piani all'interno del medesimo provino. La causa di questo fenomeno non è stata investigata con ulteriori analisi, in quanto il difetto non è più stato osservato nei campioni del secondo e terzo build job, in seguito all'ottimizzazione dei parametri di stampa in funzione della densità. Tuttavia, questo tipo di difetto è generalmente associato alla presenza di uno stato tensionale residuo che si sviluppa durante il processo di fusione-solidificazione tipico del LPBF a basse HED. [43]

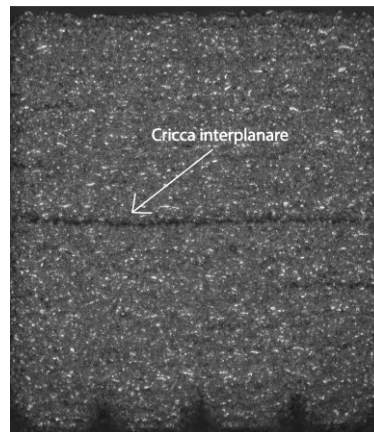


Figura 5.10 - Esempio di cricca inter-planare(delaminazione), Provino 200W – 1100mm/s

Una ulteriore considerazione è stata fatta in merito al posizionamento dei campioni sulla *build-plate*. Per ogni set di parametri sono stati stampati un numero pari a tre campioni, e in alcuni casi, si è osservata una finitura superficiale qualitativamente molto differente, oltre che una densità differente. Di seguito si riporta un esempio con le relative posizioni sulla *build-plate*. In Figura 5.11 si osserva in modo qualitativo, una differenza significativa in termini di porosità aperta superficiale tra due provini stampati con i medesimi parametri: 250 W – 950 mm/s. Tale differenza si riscontra anche nella misura della densità di Archimede, che coerentemente con le immagini mostrate, cala di 0,15 g/cm<sup>3</sup> rispetto agli altri due provini, suggerendo un aumento della porosità interna.

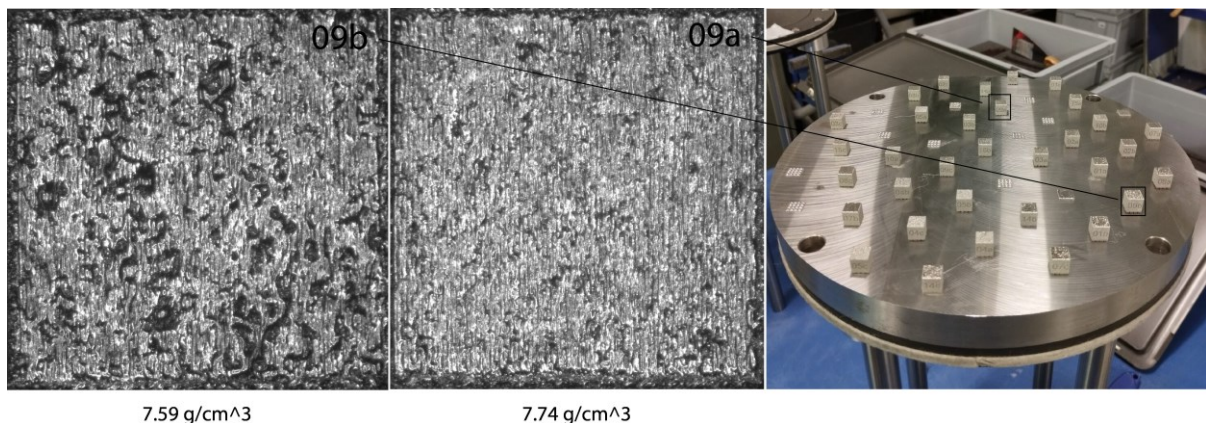


Figura 5.11 - Differenze in termini di porosità aperta a parità di parametri di stampa in funzione della posizione sulla build plate, densità di Archimede di entrambi i provini. Immagini ottenute con Stereomicroscopio.



L'attacco metallografico realizzato sul provino As-Built (NaOH elettrolitico) evidenzia la struttura del materiale. In particolare, osservando il piano XZ e il piano XY è stato possibile osservare le meltpool, e la differenza di angolo di scansione realizzata tra i piani di stampa. In Figura 5.12 alcune micrografie realizzate. Si osservano grani ferritici colonnari orientati nella direzione di stampa (asse Z), ma non è stato possibile evidenziare otticamente la presenza di austenite e la sua morfologia.

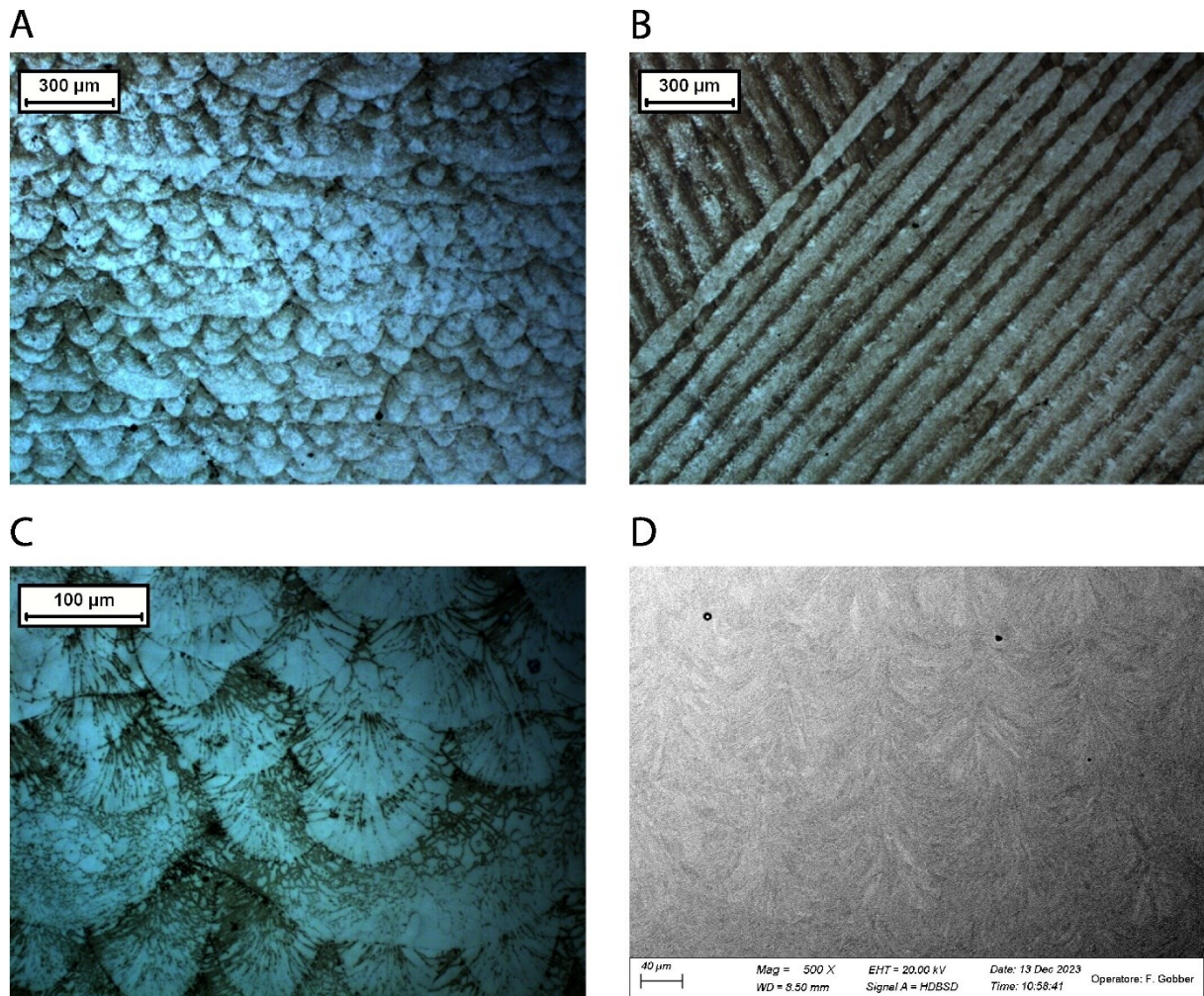


Figura 5.12 – (A) Piano XZ dopo attacco metallografico elettrolitico, ingr.50x, ottico – (B) Piano XY dopo attacco metallografico elettrolitico, ingr.50x, ottico – (C) Piano XZ dopo attacco metallografico elettrolitico, ingr.500x, ottico – (D) Piano XZ, ingr.500x, SEM-HDBSD

### 5.2.2 Microdurezza

Le prove di Microdurezza effettuate sui provini hanno evidenziato due aspetti. Il primo aspetto riguarda un difetto di stampa della prima iterazione. Questi provini infatti presentano un gradiente di durezza lungo il loro asse di stampa (Z), con durezze mediamente pari a 400HV0.2 a 1mm dalla superficie, 350HV0.2 a 3.5mm dalla superficie

e 260HV0.2 a 6.5mm dalla superficie. In Figura 5.13 sono presenti i dati relativi alle prove di durezza ottenute sui provini presi in esame. Poiché la problematica non si è ripresentata nella seconda iterazione, non sono state eseguite ulteriori verifiche sui provini per verificare l'andamento del fenomeno e la sua origine.

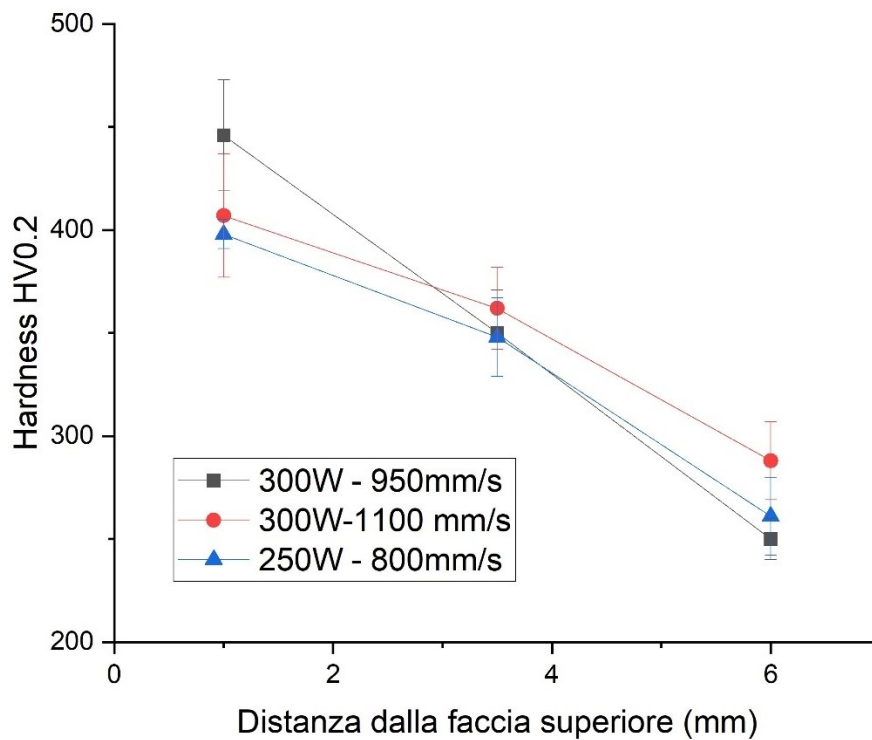


Figura 5.13 - Profilo di durezza relativo a n.3 provini della prima iterazione, si evidenzia una variazione di circa 140HV0.2 tra base e colmo del provino.

Il secondo aspetto evidenziato riguarda una dipendenza della durezza dalla *hatch energy density*. In questo caso si sono analizzati provini relativi a un range di *HED* compreso tra  $55 \text{ J/mm}^3$  e  $83 \text{ J/mm}^3$  e afferenti alla seconda iterazione di stampa. In Figura 5.14 è presente un grafico riassuntivo rappresentante risultati delle prove di durezza.

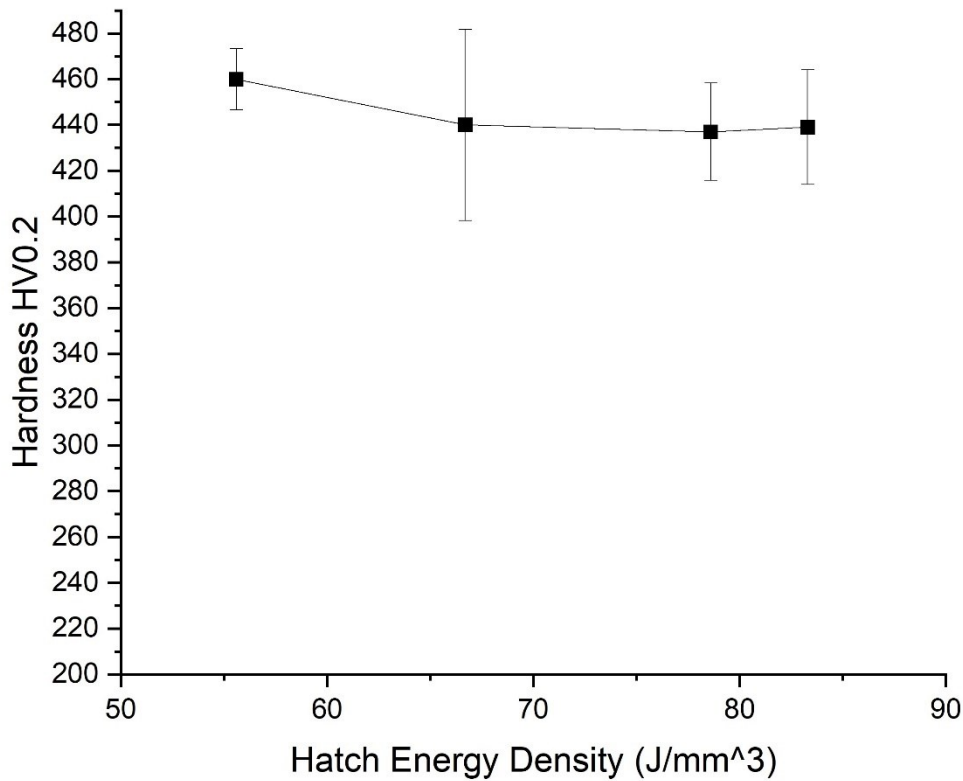


Figura 5.14 - Dipendenza della durezza dalla Hatch energy density

Dai dati raccolti si può apprezzare un andamento decrescente della durezza all'aumentare della *Hatch energy density*. Il range preso in considerazione è ridotto a causa di vincoli sperimentali, ma andamenti simili sono stati riscontrati in altri studi su leghe simili (UNS32750) e range di HED più ampi, estesi fino a 141 J/mm<sup>3</sup>. [28]. La durezza massima raggiunta è pari a 460HV0.2, mentre la più bassa 437HV0.2. La durezza media dei provini ottimizzati (300W – 900mm/s) misurata è pari a 440HV0.2. Si mette in evidenza il fatto che una durezza di circa 440HV0.2 è superiore di 155HV0.2 alla durezza di riferimento di 270HB per il materiale forgiato UNS 32760 [8] convertita in HV secondo norma ASTM E140. Questa differenza può essere attribuita a velocità raffreddamento elevate (10<sup>6</sup>-10<sup>7</sup> K/s), che si realizzano durante il processo LPBF. Queste condizioni portano alla formazione di un grano particolarmente fine, che permette di raggiungere durezza elevate grazie all'effetto Hall-Petch. Una ulteriore ipotesi da verificare è la precipitazione di nitruri, generalmente CrN e Cr<sub>2</sub>N, che negli acciai duplex si realizza a posteriori di raffreddamenti con velocità superiori a 20K/s. Questo avviene a causa di una incompleta diffusione dell'azoto dalla ferrite all'austenite ad opera del raffreddamento veloce, risultante in una ferrite che ne risulta soprassatura [10]. Una durezza superiore al forgiato è stata riscontrata in altri studi su DSS e SDSS ottenuti tramite LPBF. [28], [3]

### 5.2.3 Percentuale di Austenite e concentrazione di Azoto

Nel caso dei provini *As-Built*, la misura della percentuale di Austenite è stata misurata esclusivamente attraverso tecniche di diffrazione a raggi X. In particolare, come per la microdurezza, è stata investigata la sua dipendenza dalla *Hatch energy density*. In Figura 5.15 è presente un grafico che rappresenta i punti sperimentali e una retta di regressione lineare interpolante i dati. Si evidenzia un andamento crescente della percentuale di austenite all'aumentare della HED. In generale, HED più elevate sono realizzate con velocità di scansione più basse e potenze più elevate, il che permette di ottenere velocità di raffreddamento e dimensioni della *melt pool* differenti [44]. Come già osservato nella sezione 2.2, e confermato nella sezione 3.2.2, la velocità di raffreddamento ha un ruolo fondamentale nella trasformazione  $\delta \rightarrow \gamma$ , e HED più elevate permettono di ottenere raffreddamenti più lenti e di favorire la trasformazione.

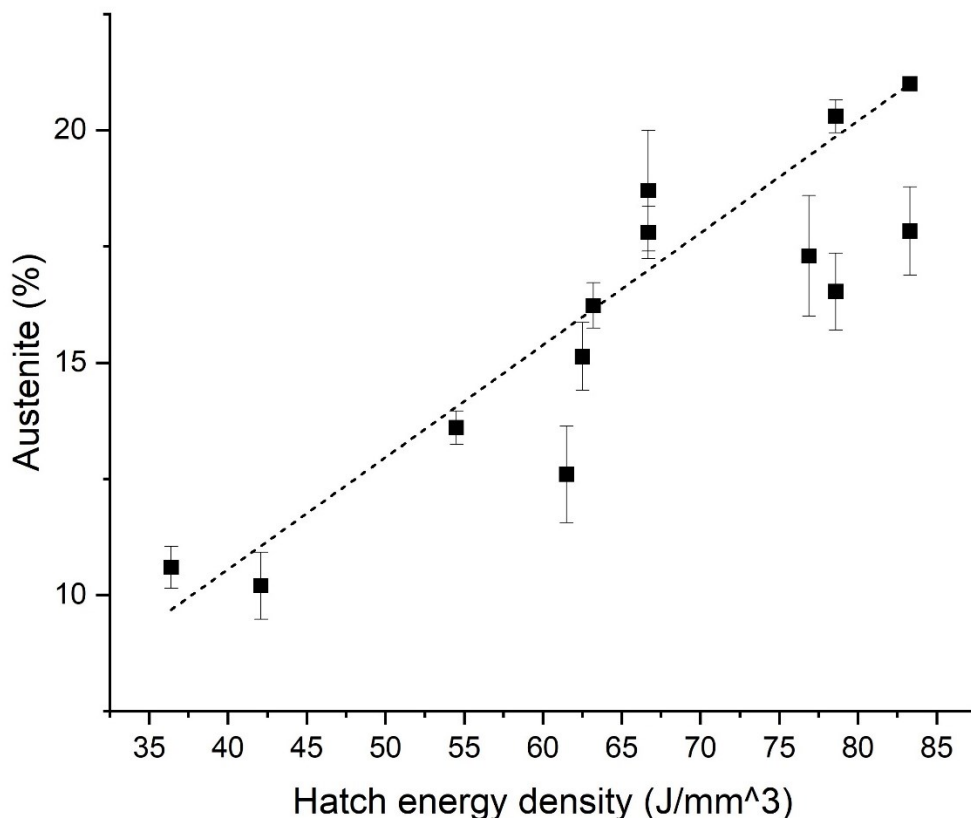


Figura 5.15 - Dipendenza della percentuale di Austenite dalla Hatch energy density

Si riscontra anche in questo caso una dipendenza dalla posizione del campione; infatti, campioni ottenuti con i medesimi parametri di stampa ma posizionati in zone diverse del piatto, presentano percentuali di austenite che differiscono di diversi punti. Un esempio è rappresentato dai campioni ottenuti con parametri 250W – 600mm/s, i cui dati e posizioni sono presenti in Figura 5.16.



Hatch Laser Power [W]	Hatch Laser Speed [mm/s]	Posizione	Austenite [%]
250	600	b	21
		c	17

Tabella 5.8 - Differenza di quota di Austenite in funzione della posizione del piatto

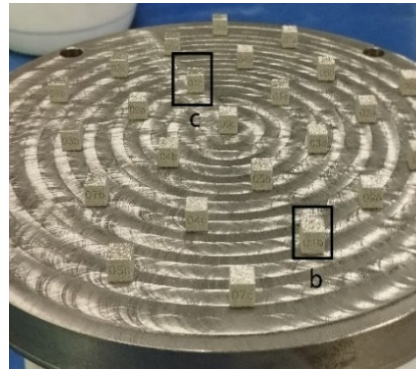


Figura 5.16 - Dipendenza dalla posizione sulla build plate della percentuale di austenite

La percentuale massima di austenite rilevata nei campioni As-Built è pari al 21% mentre la minima è pari al 12%, valori ottenuti rispettivamente per i parametri 250W – 600mm/s e 200W – 650 mm/s. Queste misure rappresentano una variazione rispetto ai risultati generalmente riportati da altri studi. Nella limitata letteratura disponibile, per lo stato *As-Built* di leghe simili (es. UNS32750) si riportano microstrutture totalmente Ferritiche o con percentuali di Austenite dell'ordine dell'1% [3], [27] e solamente in un numero ridotto di casi si ottengono quote di Austenite più elevate [32], [28]. Tale differenza può essere attribuita alla concentrazione più elevata di Azoto rispetto agli studi condotti fino ad ora. Questo aspetto ricalca le osservazioni fatte nella precedente sezione riguardante l'atomizzazione delle polveri, processo durante il quale si realizzano velocità di alcuni ordini di grandezza inferiori rispetto a quelle ottenute durante LPBF. Infatti, nel caso delle polveri, la concentrazione di azoto presente in lega ha permesso di ottenere percentuali di austenite intorno al 25% esclusivamente nei due casi con concentrazione pari allo 0.4%wt o superiore. Si tratta di un risultato positivo nell'ambito LPBF di DSS e SDSS, tuttavia non sufficiente a svincolare il processo da un successivo trattamento termico per ottenere il rapporto Au:Fer 1:1.

In ultimo, poiché l'azoto ha un effetto importante si è ritenuto necessario investigarne la concentrazione e la sua variazione durante il processo LPBF. In Tabella 5.9 sono riportati i risultati dell'analisi elementare, che ha messo in evidenza due aspetti interessanti. Il primo riguarda l'Azoto, la cui quota si riduce durante il processo LPBF, indicando la possibile occorrenza di fenomeni di evaporazione. Il secondo aspetto riguarda l'ossigeno, il cui aumento di concentrazione è riconducibile a possibili fenomeni di ossidazione durante il processo.

Campione	Elemento	Concentrazione [% wt]	Dev.Std.
Polveri (Blend impiegato per la stampa)	N	0.429	0.00296%
	O	0.0251	0.000289%
	H	0.00184	0.000277%
As-Built	N	0.372	0.00967%
	O	0.0309	0.00281%
	H	0.00185	0.000199%

Tabella 5.9 - Risultati dell'analisi elementare (O, N, H) sulle polveri impiegate per la stampa e i provini nello stato As-Built (300W-900mm/s)

## 5.3 Trattamenti termici

### 5.3.1 Analisi DSC

Temperature e tempi di trattamento termico sono stati valutati sulla base di prove di calorimetria a scansione differenziale, di dati di letteratura, e precedenti prove effettuate su leghe similari. In particolare, è stato possibile confrontare le curve DSC del presente studio, con le curve di uno studio precedente, effettuato su campione LPBF As-Built della medesima lega, ma il cui tenore di Azoto non supera lo 0.2%wt. Per l'analisi delle curve DSC e l'identificazione dei picchi si è utilizzato come riferimento uno studio di Khosnaw F. et Al. [45]. In questo studio attraverso una caratterizzazione microstrutturale e termoanalitica di un campione non prodotto tramite metallurgia delle polveri, è stato possibile ottenere informazioni sulle trasformazioni di fase e le loro temperature per la specifica lega. Nello studio sono presenti curve DSC realizzate con rampa di temperatura 3°C/min e 10°C/min, mentre le curve realizzate nel presente studio sono realizzate a 20°C/min. Per tale motivo è necessario premettere che le temperature sono affette da *thermal lag*, tipico delle prove DSC realizzate con rampe di riscaldamento differenti. In questo caso, come già evidenziato nello studio, le temperature presentano una traslazione verso valori più elevati. Ciò che si osserva con maggiore attenzione è il calo drastico di *Heat Flow* che si registra a circa 1300K (1026°C) corrispondente al calo della formazione della fase  $\sigma$  e all'aumento della formazione di Austenite  $\gamma_2$ . Questo andamento si registra fino ad una temperatura di 1500K dove, secondo l'analisi termoanalitica, la fase  $\sigma$  dovrebbe essere totalmente scomparsa. In Figura 5.17 i diagrammi delle analisi DSC, nei quali non si osservano variazioni significative della temperatura del picco a 1300K tra il campione prodotto con polveri Ar/Ar (F55-) ed il *blend* ad alto contenuto di Azoto (F55+).

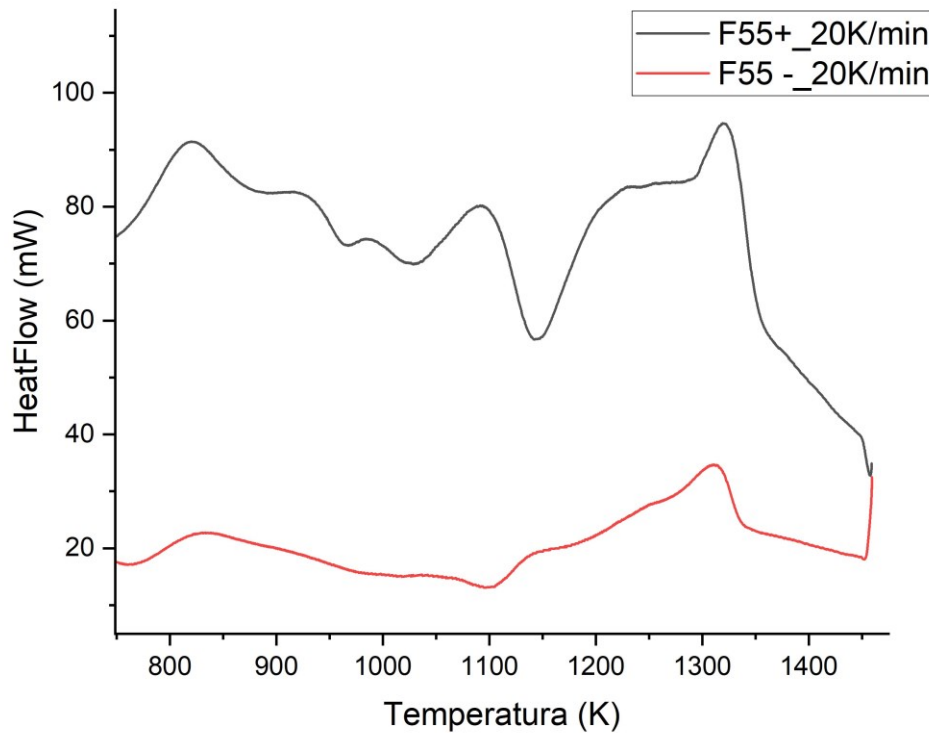


Figura 5.17 - Analisi DSC a confronto, in nero il grafico relativo al presente studio (F55+), in basso il grafico relativo ad uno studio precedente effettuato su provini realizzati con polveri a basso tenore di Azoto (F55-)

### 5.3.2 Microstruttura ed equilibrio delle fasi

I provini realizzati per lo studio del trattamento termico sono stati sottoposti a temperature di 1020, 1050, 1080, 1150 e 1200 °C per 35 minuti. Eccetto il caso del provino trattato a 1020°C, si è ottenuta una microstruttura costituita principalmente da Austenite e Ferrite. Come è possibile osservare in Figura 5.18, i domini ferritici (in blu) presentano una morfologia colonnare orientata nella direzione dell'asse di stampa. Per quanto riguarda la ferrite si può osservare austenite intragranulare, nucleata e cresciuta all'interno dei grani ferritici di partenza, e austenite ottenuta a bordo di grano.

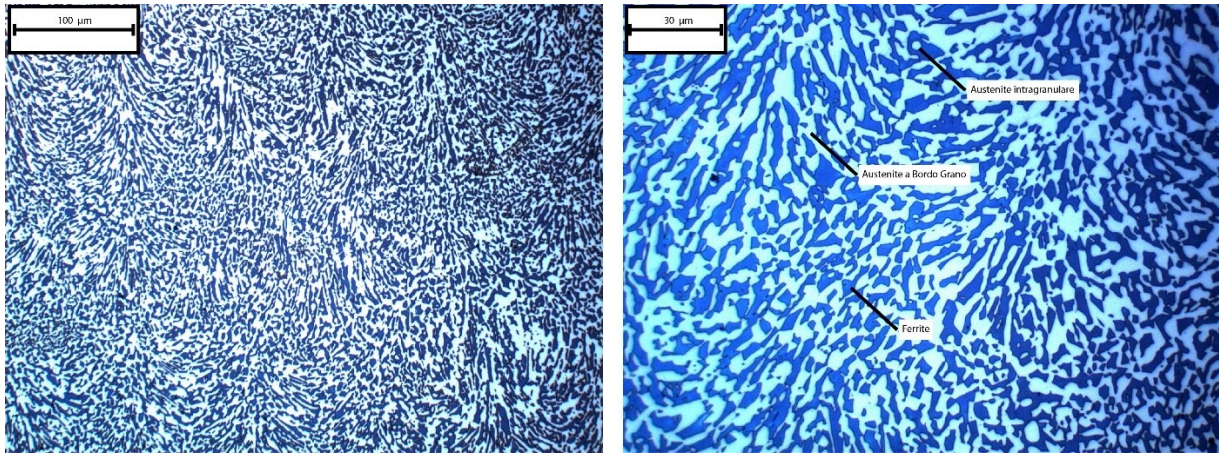


Figura 5.18 - A sinistra micrografia a ingr.200x di un provino attaccato elettroliticamente e trattato termicamente a 1050°C, Piano XZ. A destra il medesimo provino a ingr.500x

Dalle osservazioni microstrutturali è stato possibile rilevare la presenza di una quantità rilevante di fase  $\sigma$  unicamente nel caso del trattamento a 1020°C. In Figura 5.19 è possibile osservarne una micrografia: si osserva la fase  $\sigma$  in nero, l'austenite in bianco e la ferrite in blu.

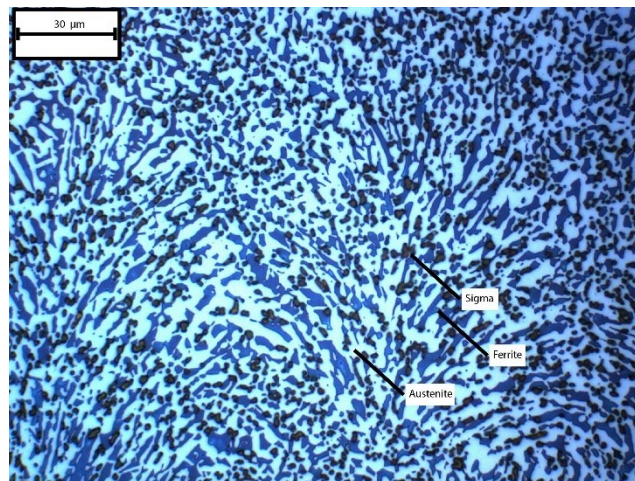


Figura 5.19 - Microstruttura rilevata dopo il trattamento termico a 1020°C per 35 min. Micrografia ottenuta a 500 ingrandimenti. (Marker da 30 µm)

Per quanto riguarda i trattamenti a temperature superiori è possibile osservare un aumento della dimensione dei domini austenitici e ferritici e una coalescenza in funzione della temperatura di trattamento termico. Questo è osservabile in maniera qualitativa dalle ricostruzioni tridimensionali delle microstrutture dei diversi piani presenti in Figura 5.20. Ciò che si osserva in prima battuta è il fatto che tra il piano XZ e YZ non vi siano differenze microstrutturali apprezzabili. Questo è dovuto alla strategia di stampa a 67° sviluppata per ottenere isotropia lungo tutte le direzioni appartenenti al piano XY.



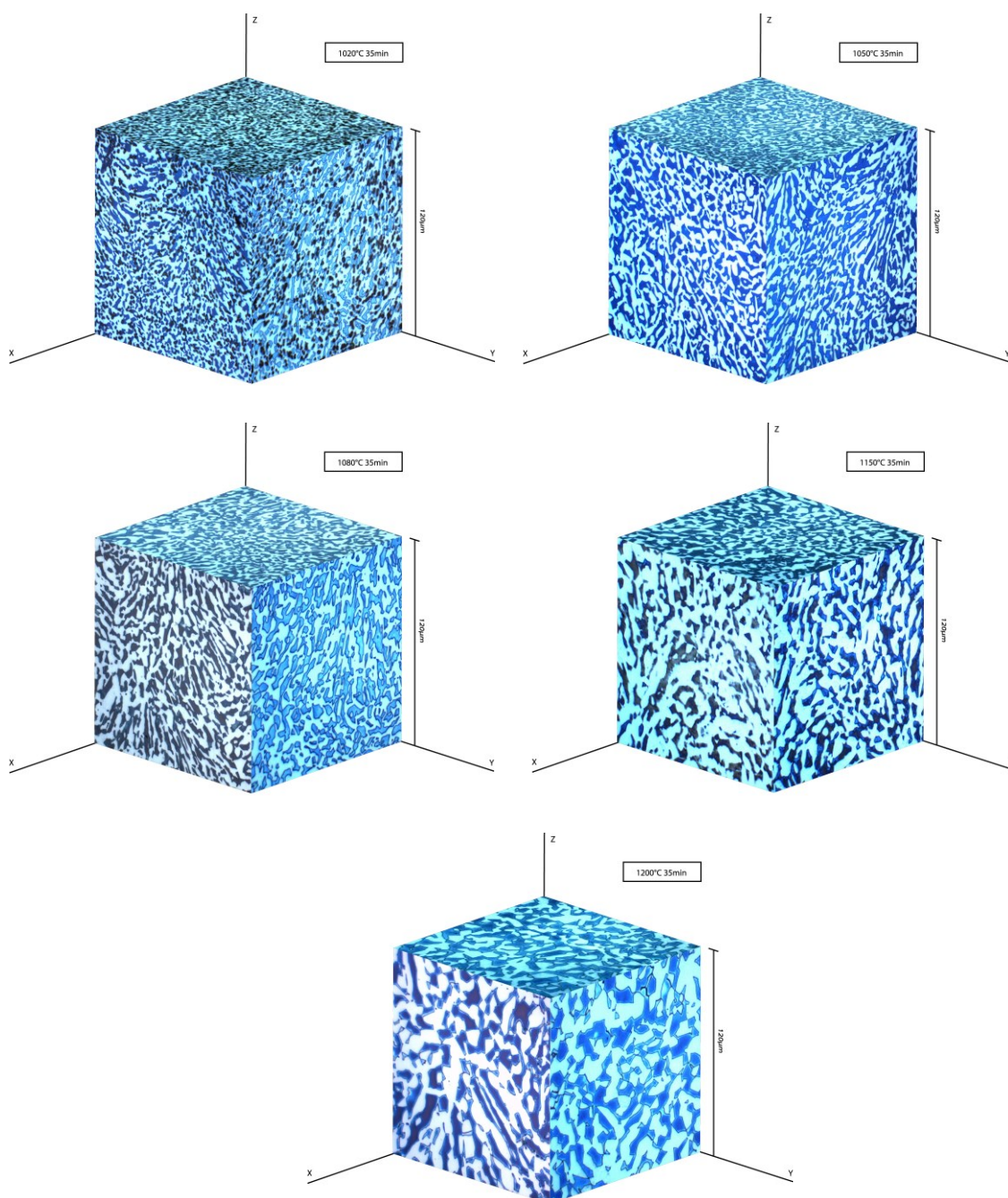


Figura 5.20 - Ricostruzione 3D delle microstrutture dei diversi piani del provino: XZ, YZ e XY.

Dall'analisi di immagine e dall'analisi tramite diffrazione di raggi X si sono ricavate le percentuali di austenite presenti all'interno del materiale trattato termicamente. Le due tecniche hanno portato a risultati con andamento simile ma valore assoluto differente. In particolare, la differenza in termini di percentuale di austenite tra le due misure è in media pari al 4%. Le misure tramite analisi di immagine sono state realizzate su due piani: XZ e YZ, che hanno prodotto risultati in accordo. Facendo riferimento ai valori relativi all'analisi di immagine, la percentuale di austenite più elevata si è riscontrata a valle del trattamento termico a 1150°C con una percentuale pari al 59%. La percentuale di austenite più bassa si è riscontrata per il trattamento termico a 1200°C con un valore pari al 52%. Valutando i risultati ottenuti con la tecnica di diffrazione, il risultato con percentuale di austenite più elevata, e pari al 62% si

è ottenuto per il trattamento a 1050°C. Il risultato con percentuale di austenite più basso è stato ottenuto nuovamente per il trattamento termico a 1200°C, pari al 57%.

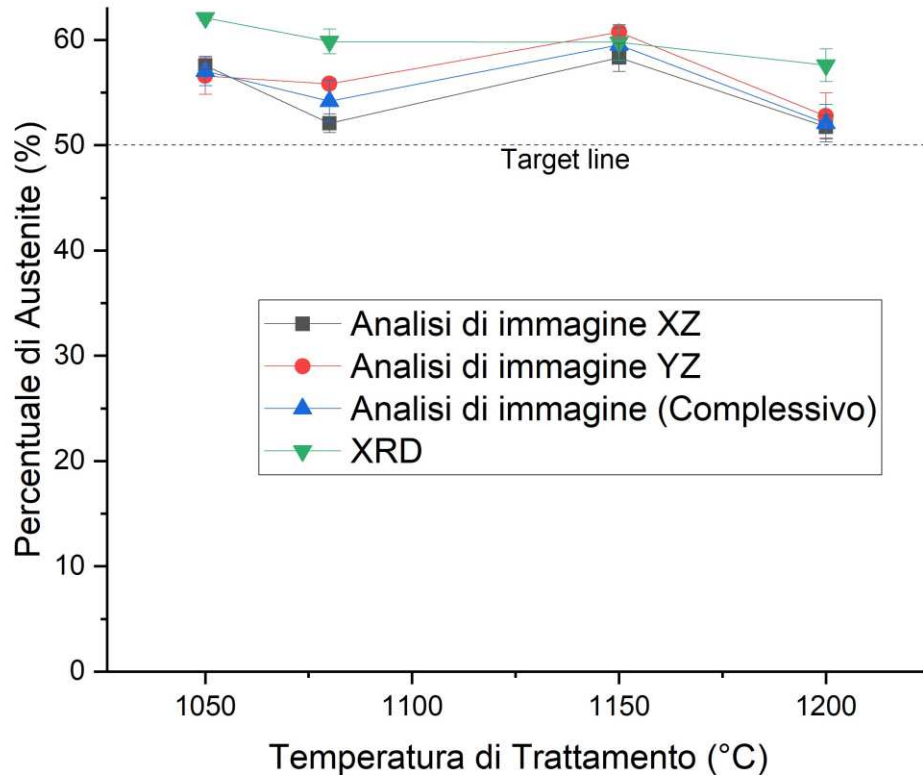


Figura 5.21 - Andamento della percentuale di Austenite in funzione della temperatura di trattamento termico. Misure realizzate con 2 tecniche: Analisi di immagine su provini attaccati elettroliticamente, Analisi XRD con strumento Pulstech  $\mu$ -x360.

La differenza di risultati tra i due metodi di misura è coerente con quanto viene riportato in letteratura per applicazioni simili. Poiché tramite la microscopia ottica generalmente non è possibile apprezzare l'austenite di Widmanstatten (di dimensioni ridotte e morfologia aciculare), la tecnica tende a sottostimare il rapporto tra le fasi. Una ulteriore possibilità è che l'area analizzata non sia rappresentativa dell'intero campione, ipotesi ragionevolmente confutata dalla deviazione standard trascurabile tra le misure effettuate su diverse immagini del medesimo campione. [46]

### 5.3.3 Microdurezza

Dalle misure di microdurezza effettuate su tutti i provini trattati termicamente è emerso un andamento decrescente in funzione della temperatura di trattamento. La durezza più elevata è stata riscontrata per il provino trattato termicamente 1020°C. La durezza riscontrata è pari a 374HV0.2 e risulta essere più elevata di circa 65HV0.2 rispetto agli altri risultati ottenuti. Tale differenza è dovuta alla presenza di fase  $\sigma$  che essendo più dura e presente in percentuale rilevante porta ad un aumento di durezza. Per quanto

riguarda la durezza più bassa, questa è stata riscontrata per il trattamento termico a 1150°C e pari a 293HV0.2. Facendo un confronto con la durezza ottenuta per i campioni *As-Built*, si è realizzato una riduzione della durezza di circa 110HV0.2 durante il trattamento termico. L'andamento decrescente con la temperatura di trattamento, e la diminuzione significativa rispetto allo stato *As-Built* sono imputabili ad un aumento della dimensione del grano indotta dal trattamento termico, e dall'aumento della sua temperatura nei diversi casi.

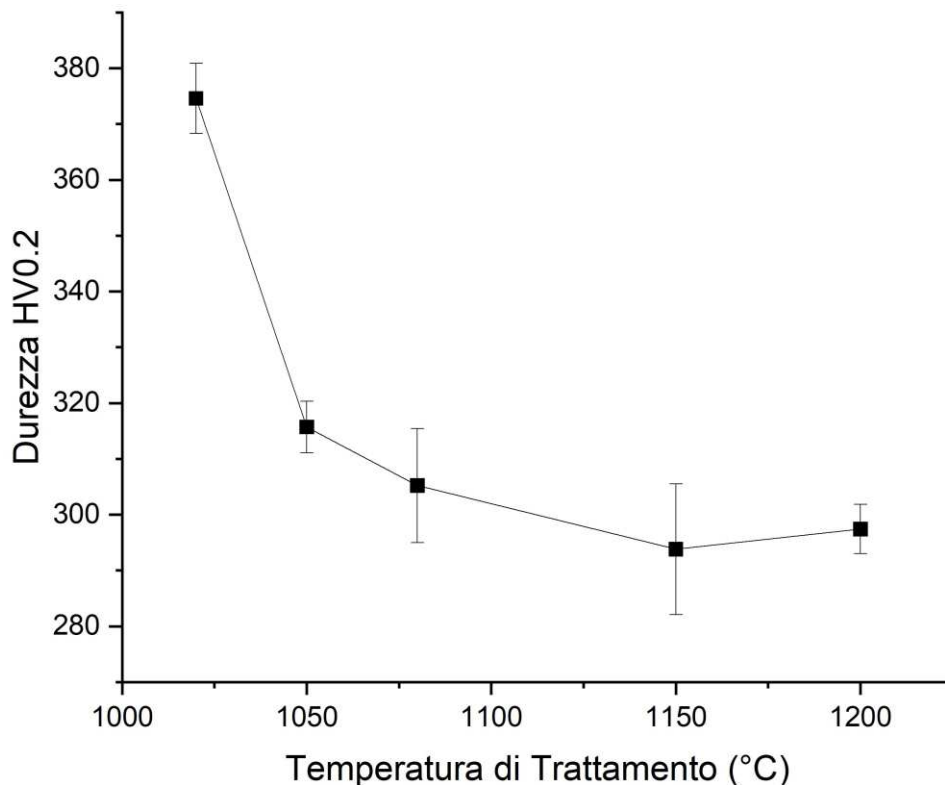


Figura 5.22 - Grafico rappresentante le misure di Microdurezza in funzione della temperatura di trattamento termico

#### 5.3.4 Ripartizione degli elementi

L'analisi EDS realizzata sui provini trattati termicamente ha permesso di evidenziare una ripartizione degli elementi evidente. In particolare, si osserva dai dati in Tabella 5.10, che per Cr, Mo e W si misurano concentrazioni più elevate nella ferrite, mentre per Ni, Mn e Cu si misurano concentrazioni più elevate nell'austenite. Si osserva inoltre che il trattamento termico a 1020°C risulta essere sufficiente a innescare il processo di diffusione degli elementi ed il loro partizionamento alla concentrazione di equilibrio. Infatti, anche per trattamenti termici a temperature superiori non si osservano significative variazioni composizionali delle fasi.

T.T.	Fase	Si [%]	Cr [%]	Mn [%]	Fe [%]	Ni [%]	Cu [%]	Mo [%]	W [%]
1020°C 35min	<i>a</i>	0.4	24.9	0.7	61.5	8.3	0.6	2.8	0.5
	<i>f</i>	0.4	28.0	0.6	60.4	5.0	0.4	4.1	0.8
1050°C 35min	<i>a</i>	0.3	24.8	0.8	61.1	8.3	0.6	3.0	0.5
	<i>f</i>	0.4	27.4	0.7	60.1	5.1	0.5	4.6	0.9
1080°C 35min	<i>a</i>	0.4	24.7	0.8	60.8	8.4	0.6	3.1	0.8
	<i>f</i>	0.4	27.1	0.6	59.8	5.7	0.5	4.9	1.0
1150°C 35min	<i>a</i>	0.4	25.1	0.7	61.3	8.2	0.5	3.0	0.3
	<i>f</i>	0.4	26.8	0.5	60.5	5.8	0.4	4.6	0.5
1200°C 35min	<i>a</i>	0.4	25.3	0.8	61.1	8.3	0.5	3.1	0.5
	<i>f</i>	0.5	27.1	0.6	60.3	5.7	0.5	4.5	0.9

Tabella 5.10 - Analisi EDS realizzata su tutti i provini trattati termicamente.



## 6 Conclusioni e Sviluppi Futuri

### 6.1.1 Conclusioni

Partendo dalle osservazioni bibliografiche di carattere generale presenti nella prima parte della tesi, da alcune osservazioni sperimentali preliminari, e dalla ristretta bibliografia nello specifico campo dell'additive manufacturing di leghe Duplex, il lavoro ha permesso di ottenere alcuni risultati e correlazioni sperimentali. In particolare, l'osservazione di quantità rilevanti di Austenite nelle polveri ad alto contenuto di Azoto, ha permesso di ipotizzare che tale modifica composizionale potesse variare in maniera significativa la quota di austenite rilevata nello stato *As-Built*. Tale ipotesi ha trovato conferma nelle analisi XRD, che hanno riscontrato quantità percentuali di austenite significativamente superiori ai valori presenti in letteratura. Nonostante questo risultato, la percentuale non è risultata sufficiente a raggiungere il rapporto 1:1 tra austenite e ferrite, portando all'esigenza di ottimizzare i trattamenti termici necessari.

In particolare:

- È stato possibile osservare che mantenendo costanti tutti i parametri di atomizzazione, eccetto la variazione del gas tra N<sub>2</sub> ed Ar (in camera di fusione e come gas di atomizzazione), non si ottengono variazioni significative della distribuzione granulometrica. Al contrario, si osserva una variazione della composizione in termini di %wt di Azoto, in maniera particolare nel caso del suo impiego come gas protettivo in camera di fusione.
- In maniera meno significativa, ma osservabile, l'impiego dell'Azoto come gas di atomizzazione permette di aumentare ulteriormente la concentrazione di Azoto presente in lega.
- È stata osservata per la prima volta con due tecniche di caratterizzazione la presenza di Austenite all'interno della microstruttura di polveri di Acciai Duplex atomizzati in Gas. Alla luce delle osservazioni fatte sul legame tra velocità di raffreddamento e quota di Austenite, la determinazione della sua presenza nelle polveri potrebbe essere una analisi preliminare utile. Permettendo l'identificazione di leghe, e declinazioni composizionali di esse, che manifestino una elevata inclinazione alla formazione di austenite.
- È stato possibile identificare una correlazione sperimentale tra la quota di austenite presente nello stato *As-Built* e la HED, a sua volta direttamente correlata tramite osservazioni di carattere sperimentale e teorico alla velocità di raffreddamento. Si evidenzia quindi un andamento crescente della percentuale

di Austenite con la HED, e quindi decrescente all'aumentare della velocità di raffreddamento.

- In aperto contrasto con quanto osservato in letteratura fino a questo momento, si è osservata una variazione significativa della concentrazione di Azoto in lega tra le polveri e lo stato As-Built. Dunque, l'utilizzo di N<sub>2</sub> come gas protettivo nella camera di stampa non è stato sufficiente a bilanciarne l'evaporazione.
- In un solo caso, per il trattamento 1020° C, si è evidenziata la comparsa di fase infragilente  $\sigma$ . Gli altri trattamenti termici effettuati hanno prodotto risultati soddisfacenti in termini morfologici, evidenziando l'assenza di fasi con morfologia aciculare. Tuttavia, la bontà operativa di tali microstrutture dovrà essere valutata con ulteriori test meccanici e corrosivi.

### *6.1.2 Sviluppi futuri*

Il lavoro non ha permesso di ottenere un rapporto 1:1 nello stato As-Built; tuttavia, si sono evidenziati alcuni concetti e correlazioni chiave che potrebbero guidare la ricerca futura in tal senso. L'aumento della HED, come evidenziato in questo lavoro, e come prevedibile attraverso le osservazioni fatte su tecniche DED che impiegano HED più elevate, fornisce una direzione percorribile. Questa strategia, tuttavia, comporta la nascita di un compromesso; infatti, l'ottimizzazione della densità dipende a sua volta direttamente dalla HED. Oltre a questo aspetto, una velocità di raffreddamento più bassa comporta un rischio concreto di ottenere fasi infragilenti nella microstruttura. Poiché il presente elaborato è costituito principalmente di una caratterizzazione di tipo microstrutturale, di natura del tutto esplorativa, visti i risultati positivi ottenuti a valle dei trattamenti termici effettuati, vi saranno degli sviluppi futuri diretti. Il primo sviluppo riguarda una caratterizzazione di tipo meccanico e corrosivo del materiale in diversi stati metallurgici, per saggiarne e validarne le proprietà meccaniche a trazione, resilienza e resistenza alla corrosione generalizzata. Un secondo sviluppo potrebbe coinvolgere l'utilizzo dell'HIP su campioni non ottimizzati, per comprendere se sia possibile ottenere la completa densificazione del materiale ed una microstruttura 1:1 attraverso l'impiego di questa tecnica.

# Bibliografia

- [1] R. N. Gunn, Duplex Stainless Steels, Abington Publishing.
- [2] [Online]. Available: [https://single-market-economy.ec.europa.eu/sectors/raw-materials/areas-specific-interest/critical-raw-materials\\_en](https://single-market-economy.ec.europa.eu/sectors/raw-materials/areas-specific-interest/critical-raw-materials_en). [Consultato il giorno 15 Ottobre 2023].
- [3] D. Zhang, A. Liu, B. Yin e P. Wen, «Additive manufacturing of duplex stainless steels - A critical review,» *Journal of Manufacturing Processes*, vol. 73, pp. 496-517, 2022.
- [4] M. L. Gatto, A. Santoni, E. Santecchia, S. Spigarelli, F. Fiori, P. Mengucci e M. Cabibbo, «The Potential of Duplex Stainless Steel Processed by Laser Powder Bed Fusion for Biomedical Applications: A Review,» *Metals*, vol. 13, n. 949, 2023.
- [5] M. Knyazeva e M. Pohl, «Duplex Steels: Part I: Genesis, Formation, Structure.,» *Metallogr. Microstruct. Anal.*, n. 2, pp. 113-121, 2013.
- [6] K. H. Ju`rgen Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilchner, E. J. Kramer, S. Mahajan e P. Veyssie`re, *Encyclopedia of Materials and Technology*, 2001.
- [7] «UNI EN WebSite,» [Online]. Available: <https://store.uni.com/uni-en-10088-2-2014>. [Consultato il giorno 10 12 2023].
- [8] «ASTM A240/240M - 23».
- [9] I. Alvarez-Armas e S. Degallaix-Moreuil, Duplex Stainless Steels, John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- [10] S. Hertzman e J. Charles, «On the effect of nitrogen on duplex stainless steels,» *Revue de M`etallurgie*, n. 108, pp. 413-425, 2011.
- [11] M. Femenia, J. Pan e C. Leygraf, «In Situ Local Dissolution of Duplex Stainless Steels in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1M NaCl by Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy,» *Journal of The Electrochemical Society*, n. 149, 2002.
- [12] H. Tan, Y. Jiang, B. Deng, T. Sun, X. Juliang e J. Li, «Effect of annealing temperature on the pitting corrosion resistance of super duplex stainless steel UNS S32750,» *Material Characterization*, n. 60, pp. 1049-1054, 2009.
- [13] R.F.A., Jargelius-Pettersson, J. Flyg e S. Wessman, «The influence of Nitrogen Alloying on the Pitting and Crevice Corrosion of Austenitic and Duplex Stainless Steels,» *Materials Science Forum* , Vol. %1 di %2318-320, pp. 489-494, 1999.
- [14] K. Sindo, *Welding Metallurgy*, Wiley, 2002.
- [15] J. Elmer, S. Allen e T. Eagar , «Microstructural development during solidification of stainless steel alloys,» *Metallurgical Transactions A*, vol. 20A, pp. 1989-2117, 1989.
- [16] S. Atamert e J. King, «Sigma-phase formation and its prevention in duplex stainless steels,» *Journal of materials science letters* , n. 12, pp. 1144-1147, 1993.

- [17] K. Nagae, K. Ejiri, J. Hirabayashi, Y. Yamamoto, M. Hatakeyama e S. Sunada, «Effect of Sigma Phase on Corrosion Behavior of Duplex Stainless Steel,» *Material Transactions*, vol. 63, n. 5, pp. 726-729, 2022.
- [18] M. Knyazeva e M. Pohl, «Duplex Steels. Part II: Carbides and Nitrides,» *Metallogr. Microstruct. Anal.*, vol. 2, pp. 343-351, 2013.
- [19] ASM Handbook, Powder Metallurgy, ASM.
- [20] N. Ashgriz, Handbook of Atomization and Sprays, Toronto: Springer, 2011.
- [21] F. Gobber e M. Actis Grande, «Effect Of Processing Parameters On The Characteristics Of UNS 32760 Duplex Stainless Steels Powders,» in *World PM2022 - Session 34 : Powder Production - Gas Atomisation Process Development*, Lione, 2022.
- [22] G. Janowski, F. Biancaniello e S. Ridder, «Beneficial Effects of Nitrogen, Atomization on an Austenitic Stainless Steel,» *Metallurgical Transactions A*, vol. 23A, pp. 3264-3272, 1992.
- [23] C. Cui, F. Stern, N. Ellendt, V. Uhlenwinkel, M. Steinbacher, J. Tenkamp, F. Walther e R. Fechte-Heinen, «Gas Atomization of Duplex Stainless Steel Powder for Laser Powder Bed Fusion,» *Materials*, vol. 16, n. 435, 2023.
- [24] J. Piktala, L. Holappa e A. Jokilaakso, «A Study of the Effect of Alloying Elements and Temperature on Nitrogen Solubility in Industrial Stainless Steelmaking,» *Metallurgical and materials transactions B*, vol. 53B, pp. 2364-2376, 2022.
- [25] A. D. Iams, J. S. Keist e T. A. Palmer, «Formation of Austenite in Additively Manufactured and Post-Processed Duplex Stainless Steel Alloys,» *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 2, n. 51, pp. 982-999, 2020.
- [26] J. Kunz, A. Boontanom, S. Herzog, A. Kaletsch e C. Broeckmann, «Influence of hot isostatic pressing post-treatment on the microstructure and,» *Materials Science & Engineering A*, 2020.
- [27] D. Jiang, N. Birbilis, C. Hutchinson e M. Brameld, «On the microstructure and electrochemical properties of additively manufactured duplex stainless steels produced using laser-powder bed fusion,» *Corrosion*, vol. 76, n. 9, pp. 871-883, 2020.
- [28] K. P. Davidson e S. B. Singamneni, «Metallographic evaluation of duplex stainless steel powders processed by selective laser melting,» *Rapid Prototyping Journal*, vol. 23, n. 6, pp. 1146-1163, 2017.
- [29] K. Saeidi, S. Alvi, F. Lofaj, V. Ivanov Petkov e F. Akhtar, «Advanced Mechanical Strength in Post Heat Treated SLM 2507 at Room and High Temperature Promoted by Hard/Ductile Sigma Precipitates,» *Metals*, vol. 9, n. 2, p. 199, 2019.
- [30] F. Shang, X. Chen, Z. Wang, Z. Ji, F. Ming, S. Ren e X. Qu, «The Microstructure, Mechanical Properties, and Corrosion Resistance of UNS S32707 Hyper-Duplex Stainless Steel Processed by Selective Laser Melting,» *Metals*, vol. 2, n. 9, p. 1012, 2019.

- [31] L. Gargalis, L. Karavias, J. S. Graff, S. Diplas, E. P. Koumoulos e E. K. Karaxi, «A Comparative Investigation of Duplex and Super Duplex Stainless Steels Processed through Laser Powder Bed Fusion,» *Metals*, n. 13, p. 1897, 2023.
- [32] A. Mulhi, S. Dehgahi, P. Waghmare e A. J. Gureshi, «Process Parameter Optimization of 2507 Super Duplex Stainless Steel Additively Manufactured by the Laser Powder Bed Fusion Technique,» *Metals*, n. 13, p. 725, 2023.
- [33] S. R. Narasimharaju, W. Zeng, T. L. See, Z. Zhu, P. Scott, X. Jiang e S. Lou, «A comprehensive review on laser powder bed fusion of steels: Processing, microstructure, defects and control methods, mechanical properties, current challenges and future trends,» *Journal of Manufacturing Processes*, n. 75, pp. 375-414, 2022.
- [34] S. S. Alturaihi, N. Serban, I. Cinca, M. L. Angelescu e I. V. Balkan, «Influence of solution treatment temperature on microstructural and mechanical properties of hot rolled UNS S32760 / F55 Super duplex stainless steel(SDSS),» *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*, vol. 3, n. 83, 2021.
- [35] S. Sharafi, «Tesi di dottorato in : Microstructure of Super-Duplex Stainless Steels,» Settembre 1993. [Online]. Available: <https://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/2007/Sharafi/Pt1.pdf>. [Consultato il giorno 20 12 2023].
- [36] S. Papula , M. Song, A. Pateras, X.-B. Chen, M. Brandt, M. Easton, Y. Yagodzinsky, I. Virkkunen e H. Hanninen, «Selective Laser Melting of Duplex Stainless Steel 2205: Effect of Post-Processing Heat Treatment on Microstructure, Mechanical Properties, and Corrosion Resistance,» *Materials*, n. 12, p. 2468, 2019.
- [37] «Leco, Sito web Aziendale,» [Online]. Available: <https://www.leco.com/elemental-analysis>.
- [38] «Sito Web di Malvern Panalytical,» [Online]. Available: <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/technology/light-scattering/laser-diffraction>.
- [39] ASTM International, *ASTM E3-01*, 2017.
- [40] «Sito Web Aconity,» [Online]. Available: <https://aconity3d.com/products/acosity-mini/>.
- [41] J. Hao Tan, L. E. W. Wai e W. D. Kenneth, «An overview of powder granulometry on feedstock and part performance in the selective laser melting process,» *Additive Manufacturing*, vol. 18, pp. 228-255, 2017.
- [42] *W7013 Stability and Variable Flow Rate Method - Documento di Supporto dello strumento*.
- [43] N. Shubhavardhan Ramadurga, Z. Wenhan, S. Tian Long e Z. Zicheng, «A comprehensive review on laser powder bed fusion of steels: Processing, microstructure, defects and control methods, mechanical properties, current challenges and future trends,» *Journal of Manufacturing Processes*, vol. 75, pp. 375-414, 2022.

- [44] M. Afrasiabi, D. Keller, C. Luthi, M. Bambach e K. Wegener, «Effect of Process Parameters on Melt Pool Geometry in Laser Powder Bed Fusion of Metals: A Numerical Investigation,» *Procedia CIRP*, vol. 113, pp. 378-384, 2022.
- [45] F. Khoshnaw, C. Marinescu, A. Sofronia, C. Monteanu, M. Marcu, L. E. Barbulescu, C. Ciobota, E. M. Cojocaru, S. Tanasescu e A. Paraschiv, «Microstructural and thermoanalytical characterization of super duplex stainless steel - UNS32760-F55,» *Materials Today Communications*, n. 28, 2021.
- [46] L. Becker, J. Boes, J. Lentz, C. Cui, V. Uhlenwinkel, M. Steinbacher, R. Fichte-Heinen, W. Theisen e S. Weber, «Quantification of extremely small-structured ferritic-austenitic phase fractions in stainless steels manufactured by laser powder bed fusion,» *Materialia*, vol. 22, n. 101393, 2022.