# POLITECNICO DI TORINO

Dipartimento di Ingegneria Chimica e dei Materiali

# Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

# Evoluzione microstrutturale di superleghe di Nichel in condizioni di sovra-invecchiamento



**Relatori:** 

Prof. Daniele Ugues Prof.ssa Sara Biamino

**Candidato:** 

Fabrizio Marinucci

Novembre 2018

So	om	mari	0		2			
1		Intro	oduzi	one	1			
2		Stat	o del	l'arte	3			
	2.	1	Cara	atteristiche	3			
	2.	2	Proc	cessi				
		2.2.	1	Hot Isostatic Pressing				
		2.2.2	2	Additive Manufacturing	6			
	2.	3	Fasi	presenti	10			
		2.3.	1	Fasi $\gamma, \ \gamma'$ e $\eta$	10			
		2.3.2	2	Fasi $\gamma^{\prime\prime}$ e $\delta$	10			
		2.3.	3	Carburi e Boruri	11			
		2.3.4	4	Fasi TCP (Topologically Close Packed)	12			
	2.	4	Mec	ccanismi di rafforzamento	12			
		2.4.	1	Rafforzamento per soluzione solida	12			
		2.4.2	2	Rafforzamento per precipitazione	13			
	2.	5	Арр	rofondimento sulle leghe	13			
		2.5.	1	Astroloy	14			
		2.5.	2	Inconel 625	19			
3		Mat	eriali	e metodi	23			
	3.	1	Proc	duzione campioni	23			
	3.	2	Prep	parazione dei Campioni	24			
		3.2.	1	Taglio	24			
		3.2.2	2	Trattamento termico	25			
		3.2.3	3	Inglobatura	25			
		3.2.4	4	Lucidatura	25			
		3.2.	5	Attacco chimico	26			
	3.	3	Pro	/e di durezza	26			
		3.3.	1	Macrodurezze	26			
		3.3.	2	Microdurezze	27			
	3.	4	Cara	atterizzazione microstrutturale dei campioni	28			
		3.4.	1	Microscopio ottico	28			
		3.4.2 3.4.3		SEM	28			
				Analisi di immagine	29			
		3.4.4	4	Misura delle dimensioni dei grani	33			
		3.4.	5	Analisi XRD (X-ray Diffraction)	34			
4		Risu	ltati (	e discussione	37			
	4.	1	Con	dizioni iniziali				

# Sommario

4.1.	L.1 Astroloy	
4.1.	I.2 Inconel 625	
4.2	Astroloy	40
4.2.	2.1 Analisi qualitativa al microscopio ottico	40
4.2.	2.2 Analisi qualitativa al SEM	42
4.2.	2.3 Evoluzione di $\gamma'$	48
4.2.	2.4 Carburi	56
4.2.	2.5 Fase σ	65
4.2.	2.6 Durezza	70
4.2.	2.7 Confronto dei risultati ottenuti	73
4.3	Inconel 625	78
4.3.	Analisi qualitativa al microscopio ottico	78
4.3.	3.2 Analisi microstrutturale al FESEM	79
4.3.	3.3 Evoluzione microstrutturale della fase metastabile $\gamma^{\prime\prime}$	85
4.3.	3.4 Trasformazione di fase $\gamma''  ightarrow \delta$	86
4.3.	3.5 Durezza	89
4.3.	3.6 Analisi XRD	91
5 Con	nclusioni	95
5.1	Astroloy	95
5.2	Inconel 625	96
Bibliogra	afia	97

# 1 Introduzione

Lo scopo della tesi è di valutare l'evoluzione microstrutturale a seguito di trattamenti termici prolungati (sovra-invecchiamento) di due superleghe a base Ni, denominate Astroloy e Inconel 625. Entrambe le leghe sono state prodotte ricorrendo alla metallurgia delle polveri o (PM) che consiste

nella realizzazione del prodotto finito partendo dal materiale sotto forma di polvere. Astroloy è stata prodotta tramite HIP (Hot Isostatic Pressing) in cui la polvere viene sottoposta ad elevate temperature e pressioni nello stesso momento. Inconel 625 invece è stata prodotta tramite SLM (Selective Laser Melting), una tecnica che fa parte della famiglia delle tecnologie di fabbricazione additiva, le quali permettono la realizzazione di un componente tramite l'aggiunta progressiva di materiale partendo da un modello CAD tridimensionale, sfruttando il laser per fondere localmente il singolo strato di polveri.

Queste leghe sono studiate principalmente per applicazioni ad alta temperatura, in particolare nella realizzazione di componenti per il settore aerospaziale. Per questa ragione è importante valutare la risposta del materiale in condizioni di temperatura più o meno severe, per capire se la lega può essere utilizzata in condizioni di sicurezza.

I trattamenti di sovra-invecchiamento studiati in questo elaborato sono volti a simulare le condizioni di regime e di sovra-temperatura in cui può versare un motore a turbina, per valutare l'efficacia del trattamento termico e del processo produttivo proposto. I tempi di sovra-invecchiamento a cui sono stati sottoposti i campioni vanno da 50 a 2000 ore.

I campioni di Astroloy impiegati in questo studio sono stati trattati termicamente in due modi differenti prima di procedere con il sovra-invecchiamento. I trattamenti termici sono denominati HT1 e HT2 per indicare l'esposizione ad una temperatura rispettivamente al di sopra e al di sotto della temperatura di solubilizzazione di  $\gamma'$ , la principale fase rafforzante in Astroloy. Il trattamento completo prevede per entrambi un successivo invecchiamento. I campioni così trattati sono stati esposti a due temperature di sovra-invecchiamento: 650 °C per simulare il motore a regime, 760 °C per il sovraccarico. Per quanto riguarda l'Inconel 625 invece, è stata valutata solo la condizione a 650°C di campioni che hanno subito un trattamento di solubilizzazione. La temperatura scelta è la massima temperatura in cui viene usata Inconel 625 in condizioni di carico. Il trattamento di solubilizzazione è un trattamento termico comune nel caso di componenti prodotti per SLM, che serve a rendere più omogenea la microstruttura per applicazioni ad alta temperatura (superiore a 600 °C).

L'analisi sperimentale ha previsto uno schema comune a tutte e due le leghe. Dopo aver analizzato la microstruttura nelle condizioni iniziali prima del trattamento di sovra-invecchiamento, è stata eseguita un'analisi qualitativa della microstruttura a basso ingrandimento tramite microscopio ottico. Questa è stata approfondita aumentando l'ingrandimento con il SEM (Scanning Electron Microscope) e il FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope), accoppiati all'EDS (Energy Dispersive Spettroscopy) per indagare sulla composizione chimica dei precipitati. In seguito sono state studiate le singole fasi osservate, indagandone dimensione e frazione in volume. Nel caso della lega Inconel 625 le analisi sono state coadiuvate dall'utilizzo delle XRD (X-ray Diffracton), per valutare la variazione del parametro di cella della matrice in correlazione con la comparsa di precipitati.

Infine l'evoluzione microstrutturale è stata messa in relazione con la variazione di durezza dei campioni, come indice di modificazione delle proprietà meccaniche degli stessi.

La parte sperimentale è stata svolta nei laboratori del Politecnico di Torino e del Politecnico con sede ad Alessandria.

La tesi è suddivisa in cinque capitoli:

- 1.0 Introduzione: in cui viene esposto l'argomento trattato e lo scopo.
- 2.0 Stato dell'arte, che riporta un quadro generale sulle leghe trattate: composizione, fasi presenti e campi di applicazione. Inoltre vengono discusse le tecniche di produzione utilizzate per produrre i due materiali.

- 3.0 Materiali e metodi, dove viene illustrata la strumentazione e i metodi utilizzati durante il lavoro sperimentale.
- 4.0 Risultati e discussione, dove si mostrano e discutono i risultati ottenuti.
- 5.0 Conclusione, in cui si espongono le conclusioni.

# 2 Stato dell'arte

Le superleghe sono ampiamente usate da più di 60 anni in campo aeronautico, grazie alla loro capacità di resistere ad alte temperature e alla corrosione, in relazione ad un costo accettabile. Il loro campo di applicazione si è esteso anche alle turbine a gas ed altri ambiti come quello biomedico [1].

Fu proprio lo sviluppo delle turbine moderne e dei motori a getto che portò al miglioramento di questo tipo di lega metallica, che inizialmente vide l'acciaio inossidabile come precursore. Esso fu sviluppato e introdotto nel mercato ad inizio Novecento. Già nel 1917 la compagnia francese Imphy brevettò una lega chiamata ATG di composizione: Fe 60%, Ni 11% e Cr, arricchita con Tungsteno (W) e Carbonio (C). La prima turbina moderna invece fu inventata nel 1939, alloggiata in un motore non più a combustione esterna ma interna. Proprio per esigenze costruttive e di condizioni in opera furono impiegate molte risorse nello sviluppo di questa nuova tipologia di lega per la costruzione di turbine, in particolare per le pale, il disco che le sostiene e tutte le parti soggette ad alte temperature. Gli acciai creati da queste esigenze, quindi, avevano alti tenori di Ni come componente di lega, l'elemento più abbondante nelle moderne superleghe. Inizialmente infatti il termine "Superlega" (Super-alloy) era associato a particolari tipologie di acciai inossidabili, utilizzati in condizioni di lavoro proibitive per quanto riguarda corrosione e carichi da sostenere [1], [2].

L'industria vera e propria delle superleghe nacque ufficialmente con la modifica di una lega di Co usata in odontoiatria (Vitallio o Haynes Stellite 31), resa idonea per applicazioni aeronautiche. Inoltre nel 1929 venne scoperto uno dei principali processi di rafforzamento: l'indurimento per precipitazione. Questo meccanismo, si osservò, era perpetrato dalla presenza di elementi alliganti aggiunti in piccola percentuale come Titanio (Ti) e Alluminio (Al), i quali svolgevano la loro funzione di rinforzo se la lega veniva sottoposta ad un adeguato trattamento termico. Ciò permise un rapido miglioramento delle superleghe: iniziarono a comparire sul mercato leghe Ni-Cr con l'aggiunta di basse percentuali di questi alliganti usati per l'indurimento per precipitazione, che presentavano caratteristiche migliorate come la resistenza al creep. La qualità del prodotto finito subì un notevole miglioramento grazie all'avvento di nuove tecniche di fusione ad induzione sottovuoto (come il VIM, Vacuum Induction Melting) che permise la produzione di manufatti con quantità di impurezze notevolmente ridotte [1], [2].

Successivamente, dagli anni 40 e 50, iniziarono a comparire delle conferenze e pubblicazioni sullo sviluppo delle superleghe e negli anni 60 era già in uso la maggior parte delle superleghe che si utilizzano oggi [1].

# 2.1 Caratteristiche

Le superleghe contengono un elemento, che fornisce le proprietà di base, e una serie di elementi alliganti (spesso più di 10) che contribuiscono a fornire la migliore combinazione possibile delle proprietà [3], [4]. Queste leghe sono impiegate principalmente in elementi strutturali severamente sollecitati in condizioni di elevate temperature (600-1200 C°) [4]. Le superleghe a base Ni, rafforzabili per precipitazione contengono più del 40 % in peso di Ni come matrice e percentuali più esigue di altri elementi come Al, Ti, Cr, Co e Mo. Ogni elemento alligante fornirà determinate caratteristiche alla lega [3]:

- Al: forma un precipitato intermetallico  $Ni_3(Al)$  e aumenta la resistenza all'ossidazione.
- Cr: aumenta la resistenza alla corrosione grazie alla sua capacità di passivarsi, creando quindi uno strato di ossido protettivo.
- Co e Mo: sono usati per il rafforzamento per soluzione solida, incrementando inoltre la resistenza ad elevate temperature.
- C e B: sono introdotti per la formazione di Carburi e Boruri, quindi per il rafforzamento del bordo di grano.

# 2.2 Processi

Le superleghe possono essere processate seguendo tre tecnologie diverse: colata, deformazione plastica e metallurgia delle polveri [5].

La colata è un metodo di produzione tradizionale utilizzato per molti tipi di lega e componenti. Esso consiste nel portare allo stato fuso la lega da colare e riempire uno stampo precedentemente predisposto. Queste operazioni possono avvenire con differenti modalità a seconda delle esigenze del pezzo finito e della lega da processare. E' possibile ottenere differenti microstrutture grazie al controllo della solidificazione (ad esempio materiali policristallini o monocristallini). Questo accorgimento è utile nel caso di componenti che debbano resistere al creep, visto che una microstruttura a grani più grossolani, con un ridotto numero di bordi di grano, migliora questa proprietà [6]. Per contro l'aumento di dimensione dei grani contribuisce a diminuire le proprietà meccaniche del prodotto finito, pertanto, a meno di particolari applicazioni che lo richiedano, è una condizione da evitare. Dato però l'elevato numero di elementi di lega non tutte le superleghe sono processabili secondo questa tecnica, in particolare l'Astroloy, visti i conseguenti elevati livelli di macro-segregazione che si verrebbero a creare [6].

Le lavorazioni per deformazione plastica sono utilizzate per produrre quelle componenti nelle turbine, ad esempio, che sono soggette a medie temperature. Queste componenti devono presentare una microstruttura finale a grani fini per migliorare la resistenza a fatica a bassi cicli. La lega viene prima soggetta al processo di colata per ottenere dei semilavorati metallurgici (ad esempio billette), che subiranno una lavorazione termomeccanica conferendo così la forma finale al prodotto. Anche in questo caso non tutte le superleghe sono processabili mediante questa tecnologia per via del rafforzamento per precipitazione subito. Le particelle rafforzanti conferiscono alla lega elevata stabilità alle alte temperature ma riducono drasticamente la forgiabilità [6].

L'unica alternativa per poter lavorare le leghe difficilmente colabili e deformabili è la metallurgia delle polveri. Questa può intendersi come una grande varietà di processi che vengono scelti a seconda delle lega da processare, dalle esigenze produttive e proprietà finali ottenibili. Per quanto riguarda l'Inconel 625 è stata utilizzata le tecnica del selective laser melting (SLM), che fa parte della famiglia dell'Additive manufacturing mentre per l'Astroloy si è optato per l'hot isostatic pressing (HIP). Entrambe le tecniche verranno descritte nei successivi paragrafi dedicati.

# 2.2.1 Hot Isostatic Pressing

Il processo di hot isostatic pressing permette di ottenere un prodotto finito "near-net-shape", cioè molto vicino alla forma finale dopo formatura senza il bisogno di ulteriori lavorazioni, finitura a parte, partendo dalle polveri del materiale da processare. Appartenendo alla famiglia della metallurgia delle polveri il pezzo finito deve raggiungere la corretta densità finale attraverso la densificazione e sinterizzazione delle polveri. Il processo è applicabile ad una gran varietà di leghe con la possibilità di ottenere prodotti finiti di grandezza e complessità elevate. E' possibile inoltre il controllo della microstruttura del pezzo [7].

Ulteriori vantaggi nell'utilizzare questa tecnica stanno nella minor segregazione di elementi in lega e in una taglia ridotta dei grani [8].

La tecnica consiste nel porre le polveri in uno stampo, in cui verrà fatto il vuoto, e porre quest'ultimo in una camera in cui verrà aumentata temperatura e pressione. La pressione è incrementata in maniera isostatica da un gas inerte (solitamente Ar), che promuoverà una densificazione uniforme delle polveri, contrariamente a quanto accade in condizioni di pressione uniassiale (Figura 2.1).



Figura 2.1: schema camera dell' hot isostatic pressing [9]

Nel caso specifico di superleghe a base Ni, le pressioni che si raggiungono durante il processo variano da 100-200 MPa e le temperature possono essere di 900-1250 °C [8]. Altre possibili applicazioni di questa tecnica possono essere la densificazione di manufatti precedentemente ottenuti tramite atri processi di metallurgia delle polveri e la saldatura di pezzi finiti mediante diffusione [8]. Il ciclo produttivo prevede [8]:

- Ottenimento delle polveri mediante atomizzazione (solitamente via gas).
- Riempimento dello stampo mediante vibrazione (per incrementare la densità delle polveri).
- Chiusura stampo e evacuazione aria mediante pompa a vuoto.
- Saldatura della capsula.
- Inserimento dello stampo nel dispositivo di HIP.
- Aumento di temperatura e pressione per ottenere densificazione e sinterizzazione delle polveri.

I cicli di applicazione per temperatura e pressione possono essere diversi a seconda delle proprietà finali volute oppure in base alla velocità del processo ottenibile. Ad esempio un ciclo che prevede l'aumento simultaneo di temperatura e pressione sarà vantaggioso al livello di costo, visto il ridotto tempo di processo; invece un aumento di temperatura leggermente successivo all'incremento di pressione può portare ad un maggiore controllo sulla geometria del pezzo [8].

Questa tecnica però presenta degli svantaggi. Uno di questi è la presenza di quelli che sono chiamati "prior particle boundaries" (PPBs), cioè un network semicontinuo di carburi, ossidi e ossi-carburi, presente nell'intera microstruttura. Questo è dovuto alla migrazione di elementi come carbonio e titanio, durante le prime fasi di densificazione, che si spostano alla superficie delle particelle formando degli ossidi su di esse. Il risultato saranno dei film di ossido continui che circondano le particelle in fase di densificazione che si ritroveranno poi nella microstruttura del pezzo finito. Questi ossidi sono deleteri per quanto riguarda la resistenza a fatica del prodotto [8].

Un altro problema molto comune è la porosità termicamente indotta, causa di frequenti rotture improvvise dei manufatti. Questo fenomeno avviene durante l'atomizzazione delle polveri con gas inerte: tra le particelle più grossolane in fase di densificazione si possono formare delle "sacche" in cui rimane intrappolato del gas inerte; durante i cicli di HIP il gas può espandersi a causa dell'alta temperatura e dell'elevato grado di vuoto applicato causando dei pori. Questi ultimi comportano un considerevole peggioramento delle proprietà meccaniche del pezzo e in particolare della resistenza a fatica [8].

Infine una delle criticità di questa tecnica deriva dallo stampo. Va tenuto conto dell'impoverimento di carbonio dello stampo (realizzato in acciaio basso legato) che diffonde verso la superlega. Questo crea una notevole precipitazione di carburi con alterazione della microstruttura sempre meno marcata

man man che ci allontaniamo dall'interfaccia superlega/stampo. Questa regione è larga circa 400 µm e dovrà essere rimossa mediante operazioni successive [8].

# 2.2.2 Additive Manufacturing

La tecnica SLM, utilizzata per realizzare i provini di Inconel 625, fa parte della famiglia delle tecniche di fabbricazione additiva, in inglese "additive manufacturing" (AM), che hanno come base di partenza sempre il materiale in forma di polveri. La granulometria delle polvere utilizzate, nel caso di SLM, è compresa in intervallo tra 10-50 µm, in base allo spessore dello strato di deposizione. La morfologia delle poveri è sferica. La tecnica più usata per ottenere questa morfologia è l'atomizzazione in gas. Questa forma garantisce la corretta "flowability", cioè la capacità di scorrimento e deposizione per ottenere il giusto grado di impacchettamento che possa garantire la realizzazione ottimale del pezzo, con elevata densità [10]. La peculiarità di questa tecnologia risiede nel fatto che il componente viene costruito strato per strato, totalmente opposto a processi come ad esempio la tornitura dove la tecnica consisteva nella rimozione di materiale [5]. Il grande vantaggio è la possibilità di creare forme e strutture interne anche molto complesse, in un singolo processo produttivo. Proprio per questa ragione è l'unica tecnica che permette la totale personalizzazione del pezzo da produrre. Bisogna tenere in considerazione però che è una tecnica costosa e il suo utilizzo dipende dalla complessità del pezzo da produrre. E' da valutare se la riduzione delle operazioni post-processo con un relativo abbattimento del costo totale riesca ad ammortizzare il costo superiore di questa tecnica, rispetto alle tecniche tradizioali. In prima battuta è sconsigliabile in caso di massicce produzioni, ma in alcuni casi la riprogettazione permette di ridurre il peso del componente e ciò potrebbe renderla accessibile [5]. Per questo bisogna valutare se conviene utilizzare questo insieme di tecniche piuttosto che tecnologie tradizionali, sulla base della complessità dei pezzi ottenuti contro il costo (Figura 2.2).



Figura 2.2: confronto tecniche AM e processi tradizionali in base alla relazione costo/complessità del pezzo ottenuto [5]

Tra le tecniche AM per la produzione di leghe metalliche, le tecniche che usano laser per fondere i materiali si dividono in: "direct energy deposition" (DED) e "powder bed fusion" (PBF). Esse differiscono dal modo di spargere la polvere per formare il componente strato dopo strato. Per quanto riguarda il DED la polvere viene iniettata da un ugello, opposto alla fonte di energia (Figura 2.3).



Figura 2.3: Schema del processo DED [11].

Nel dettaglio un sistema di ugelli inietta la polvere, ricorrendo ad un flusso di gas inerte, su un supporto. Qui un fascio laser la porta a fusione localmente. Laser ed ugelli sono montati su un braccio robotico e si spostano verticalmente (lungo l'asse z), mentre il supporto si muove lateralmente (lungo il piano x-y), in modo tale da depositare la polvere seguendo una strategia precisa. Il processo viene ripetuto fino alla realizzazione del pezzo finito [2] [14].Un vantaggio di questa tecnica è la realizzazione di componenti costituiti da diverse leghe, visto che gli ugelli possono essere adibiti alla deposizione di diversi tipi di polveri [2]. Questa tecnica verrà descritta nel dettaglio nel paragrafo successivo. I parametri coinvolti nei processi di AM che usano il laser per fondere i materiali sono diversi [5]:

- Caratteristiche della polvere, come forma, dimensione e composizione.
- Parametri di processo, che possono essere relativi alla fonte di energia utilizzata, la velocità di scansione o la distanza tra un passaggio e l'altro del fascio laser ("hatching distance"), ma anche la temperatura della piattaforma di processo.
- Strategia di scansione, intesa come la definizione del percorso che il fascio laser deve compiere durante la fusione dei diversi strati di polvere.
- Trattamenti successivi.

I trattamenti termici solitamente effettuati sono: solubilizzazione e invecchiamento [13].

Il primo consiste nell'esporre il materiale ad alta temperatura per tempi relativamente brevi (qualche ora), in modo tale da omogenizzare la microstruttura. Il secondo invece utilizzata un riscaldamento a temperature più contenute e può variare in durata a seconda dei casi. Quest'ultimo serve a favorire la precipitazione di fasi indurenti che rafforzano il materiale [13]. Inoltre possono essere effettuati trattamenti termici di distensione per eliminare le tensioni residue che si sono formate. Delle strategie che aiutano ad evitare la formazione di quest'ultime è di aumentare la temperatura della piattaforma su cui viene realizzato il pezzo o di pre-riscaldare le polveri prima del processo [10].

### Selective laser melting (SLM)

Il selective laser melting fa parte della famiglia del PBF. Con questa tecnica si possono realizzare pezzi complessi con una buona finitura superficiale: si raggiunge una Ra di 9-12  $\mu$ m per quanto riguarda le superleghe a base Ni [5]. Una tipica macchina SLM ha varie componenti ed ognuna di esse svolge una funzione specifica [2] (Figura 2.4):



Figura 2.4: schema di una macchina SLM [11].

- Sorgente fascio laser: è la fonte che eroga l'energia necessaria a sinterizzare localmente le polveri. La tipologie più utilizzata è il laser allo stato solido granato di ittrio-alluminio drogati con neodimio (Nd:YAG) o, nelle macchine più recenti, con itterbio (Yb). La potenza del laser è modulabile ed è relativa all'assorbimento da parte delle polveri metalliche. Nella macchina EOSSINT M270, descritta nel capitolo "Materiali e metodi", la potenza massima raggiungibile è 200 W. Questo è molto importante da valutare onde ottimizzare il processo. L'assorbimento dipende da vari fattori quali la lunghezza d'onda del laser, dalla sua profondità di penetrazione, ma anche da fattori riguardanti le polveri come morfologia e fattore di impacchettamento [2].
- Lenti e specchio mobile: le lenti servono a focalizzare il fascio laser in modo tale che si rifletta sullo specchio mobile. Quest'ultimo verrà movimentato in modo tale da indirizzare il fascio nella zona in cui deve avvenire la sinterizzazione. I movimenti dello specchio sono in accordo con le informazioni ricevute dal disegno CAD.
- Software in grado di usare file STL, derivati da file CAD: è usato preliminarmente per produrre un modello tridimensionale dell'oggetto e poi durante il processo per guidare lo specchio mobile, quindi il fascio laser.
- Dispenser: è quella piattaforma contenuta nella camera di costruzione, su cui il pezzo viene appunto costruito. Essa si muove lungo l'asse z, verso il basso, dopo che il letto di polvere, strato dopo strato, subisce sinterizzazione. E' presente un'altra piattaforma che serve per raccogliere la polvere in eccesso.
- Piattaforme della distribuzione polveri: sono le piattaforme laterali che si muovono sempre in direzione z ma in verso opposto alla precedente. In esse è contenuta la polvere che andrà ad alimentare il sistema tramite il recoater.
- Recoater: è un rullo o un sistema simile adibito alla stesura del letto di polvere sulla piattaforma di costruzione, generando strati di polvere sempre con lo stesso spessore. Gli strati

di polvere sono spessi tipicamente 20-80  $\mu$ m. Il recoater lavora in modo tale da avere una distribuzione più uniforme possibile delle polveri.

• Sistema di controllo atmosfera: l'intero sistema è chiuso, esposto ad una atmosfera inerte, generalmente Ar. Questo accorgimento viene preso onde evitare l'ossidazione del materiale in fase di processo.

Tra i vantaggi che questa tecnica presenta possiamo annoverare la completa fusione delle polveri metalliche, che porta alla realizzazione di componenti omogenei e con densità che toccano il 99,96%. In aggiunta il fascio laser interessa una porzione molto ridotta di materiale lavorando in tempi molto rapidi, creando una microstruttura caratterizzata da dendriti molto fini, il che rappresenta un vantaggio per determinate applicazioni. Il laser, fonderà localmente le polveri creando una zona nel materiale chiamata "melt pool", pozzetto di fusione. Questa è una regione dove la fusione è avvenuta in maniera preferenziale, in prossimità della superficie delle strato in lavorazione, che presenta la tipica forma sferica di una goccia che si muove con velocità trasversale. A livello microstrutturale si presentano con una forma semi circolare (Figura 2.5), osservando il pezzo lungo la direzione parallela al fascio incidente[14]. Bisogna tenere conto che il fascio laser non investirà solo il singolo strato che si vuole lavorare ma anche gli strati sottostanti, con un'incidenza che dipende dall'entità dell'energia utilizzata.



Figura 2.5: micrografia di un acciaio maraging prodotto per selective laser melting, as built. Il piano osservato è parallelo al fascio incidente, perciò sono chiaramente visibili i pozzetti di fusione [16].

La microstruttura alterata è dovuta alla elevata velocità di fusione e solidificazione dello strato di polvere con valori dell'ordine di  $10^5$ - $10^6$  °C/s, creando appunto microstrutture particolari e fuori dall'equilibrio. Una velocità di raffreddamento così elevata è responsabile anche dell'insorgenza nel pezzo di tensioni residue [13].

Il flusso termico si propaga dall'alto fino al supporto generando grani colonnari provocando una spiccata anisotropia del pezzo che presenterà differenti proprietà nel piano x,y (il parallelo alla piattaforma) rispetto alla direzione z (perpendicolare alla piattaforma). Proprio per questo solitamente i materiali vengono sottoposti, dopo il processo, a trattamenti termici in modo tale da recuperare la microstruttura desiderata [5]. Questo avviene se il pezzo è destinato ad applicazioni ad alta temperatura mentre microstrutture as-built potrebbero risultare delle scelte migliori in caso di applicazioni a temperatura ambiente [13].

Al livello di qualità dei pezzi prodotti questa tecnica offre una buona accuratezza dimensionale e una minore rugosità superficiale. Questo permetto di evitare dispendiosi trattamenti superficiali dopo processo. Gli svantaggi di questa tecnica invece sono tipici della tecnologia dell'AM e cioè

l'impossibilità di realizzare pezzi troppo grandi, maggiori tempi di produzione per la produzione di manufatti con geometria semplice e l'incapacità di effettuare massicce produzioni [2], [15].

#### 2.3 Fasi presenti

Le superleghe sono costituite da varie fasi, che possono differire in base agli elementi presenti e ai trattamenti termici subiti [2]. Esse possono comparire a determinati intervalli di temperatura, evolvere in altre fasi o venire solubilizzate. In base alla fase presente e ai vari precipitati può variare sensibilmente la microstruttura del materiale con conseguente ripercussione sulle proprietà meccaniche dello stesso.

## 2.3.1 Fasi $\gamma$ , $\gamma' e \eta$

La fase principale che costituisce la matrice della lega è la fase  $\gamma$ . Essa è dotata di struttura CFC e contiene principalmente Ni, Cr e Co. Il principale rafforzamento che subisce è quello per soluzione solida, perpetrato dagli elementi in lega. Questi ultimi, avente dimensioni molto diverse dal Ni, provocano una distorsione del reticolo di partenza che ostacola il movimento delle dislocazioni [1]. Una delle principali fasi rafforzanti è la fase  $\gamma'(Ni_3(Al,Ti))$  con struttura cristallina CFC. Questa fase è apprezzabile nel digramma di stato Al-Ni a percentuali in peso di Ni tra 0.7 e 0.8 (Figura 2.6).



Figura 2.6: diagramma di stato Al-Ni con evidenziata la fase  $\gamma'$ [16].

Questa è tipica di molte leghe Ni/Ni-Fe. Il reticolo cristallino varia leggermente di dimensioni dalla matrice  $\gamma$  ( da 0 a 0,5 %). La forma assunta in base alla temperatura e tempo di trattamento può variare [1].

Infine la fase  $\eta$  è un'evoluzione della fase  $\gamma'$  nelle leghe Ni-Fe, se esposta a temperature superiori di 700 °C per tempi prolungati. Questa fase ( $Ni_3Ti$ ) ha una struttura EC, compare con un alto rapporto di Ti/Al e può precipitare in modo intergranulare o aciculare [1]. In generale è una fase dannosa perché infragilente.

# 2.3.2 Fasi $\gamma''$ e $\delta$

La fase  $\gamma''$  (Ni<sub>3</sub>Nb) è caratterizzata da un reticolo TCC (tetragonale a corpo centrato) ed la fase rafforzante principale di leghe come l'Inconel 718 e l'Inconel 625. Questa fase ha dimensioni

nanometriche (10-50 nm) e presenta una forma discoidale [1]. La differenza di dimensioni che si crea nel reticolo della matrice in questo caso è superiore rispetto al  $\gamma'$ (circa 2.9 %), garantendo un rafforzamento del materiale a temperatura ambiente e per temperature intermedie [13].

La fase  $\gamma''$  diventa instabile intorno ai 650-700 °C trasformandosi nella fase  $\delta$  [13]. Questa fase (*Ni*<sub>3</sub>*Nb*) ha struttura cristallina ortorombica e presenta una forma aciculare. Nell' Inconel 625 inizia a comparire a temperature attorno ai 650 °C per tempi di sovra-invecchiamento estremamente lunghi [1]. E' una fase indesiderata perché riduce la duttilità del materiale.

## 2.3.3 Carburi e Boruri

I carburi sono importanti costituenti delle superleghe. Si originano dalla reazione di carbonio, presente in piccole percentuali (0,02-0,2%), con altri elementi in lega, principalmente Cr, Mo e Ti. Essi vanno ad alterare la microstruttura provocando un effetto sulle proprietà meccaniche della lega che può essere negativo nella maggior parte dei casi (poiché causano infragilimento), positivo in altri. Si possono distinguere varie tipologie di carburi a seconda di come il carbonio si coordini con il metallo con cui reagisce [8].

- MC: sono carburi con struttura cristallina CFC. La distribuzione che seguono all'interno della lega è omogenea, posizionati sia a livello transgranulare che intergranulare. Presentano una forma globulare o a blocchi, irregolare. Si formano generalmente ad alte temperature (circa 1000°C), durante il raffreddamento dallo stato fuso. I carburi MC più comuni sono i TiC o MoC [12].
- $M_{23}C_6$ : hanno una struttura cubica. Si formano a più basse temperature dei precedenti (circa 750°C), in particolare nelle leghe ricche in Cr. Si trovano solitamente a bordo grano della matrice  $\gamma$  con una forma che può essere irregolare, discontinua o a blocchi. In generale sono fragili e tendono a formare un film intorno ai bordi di grano che può fungere da iniziatore per cricche intergranulari. Questa posizione però rappresenta un vantaggio in termini di slittamento dei grani, visto che questi carburi offrono resistenza ad esso. Come composizione essi sono generalmente di Cr, Mo o misti. La loro formazione deriva dalla decomposizione dei carburi MC, che sono la maggiore risorsa di carbonio in queste leghe, secondo la reazione [17]:

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

•  $M_6C$ : similmente ai  $M_{23}C_6$  si formano a basse temperature, intorno agli 815-980 °C [8]. Hanno una complessa struttura cubica. Possono presentare una precipitazione intergranulare a blocchi o con una morfologia Widmanstätten. Sono ricchi in Mo e W (le percentuali in peso di questi elementi devono essere intorno al 6-8% [8]), anche se mostrano solubilità anche a Cr, Ni, Nb, Ta e Co. Presentano una maggiore stabilità dei  $M_{23}C_6$  ad elevate temperature, ragion per cui sono preferibili come precipitati a bordo grano per controllare la dimensione dello stesso nei processi di deformazione plastica [12]. Anche essi derivano dalla decomposizione degli MC secondo la reazione [12]:

$$MC + \gamma \rightarrow M_6C + \gamma'$$

Il Boro infine, è presente in piccole quantità nelle superleghe (circa 0,03 % in peso). Esso, insieme allo Zr, ha la tendenza a migrare a bordo grano formando dei boruri che aumentano la resistenza al creep della lega. La loro forma è a blocchi e, differentemente dai carburi, non sono presenti all'interno

dei grani. La struttura cristallina che presentano è tetragonale e la forma più comune è  $M_3B_2$ , con "M" che può essere Mo, Ti, Ni, Nb o Va [12].

## 2.3.4 Fasi TCP (Topologically Close Packed)

La quantità eccessiva di elementi di lega quali Cr, Mo, W e Re porta alla precipitazione di fasi intermetalliche ricche di questi elementi. Queste fasi si possono formare durante i trattamenti termici o più comunemente in opera, con effetti deleteri sulle proprietà meccaniche della lega. Esse sono note come fasi TCP (topologically close packed) e presentano determinate caratteristiche. Hanno una struttura cristallina complessa e sono caratterizzate da un alto grado di impacchettamento atomico. Il nome deriva dal fatto che sono fasi formate da reticoli costituiti da strati di atomi "close packed" (densamente impacchettati) allineati al piano  $\{111\}$  della matrice  $\gamma$  e separati vicendevolmente da atomi interposti tra di essi [12]. Possono essere classificate in 3 famiglie [1]:

- $\sigma$  (struttura cristallina tetragonale): si osserva in superleghe di Ni-Co. Presenta una forma globulare, irregolare o di forma allungata. Ha una stechiometria generale  $A_x B_y$  dove x e y possono variare generalmente da 1 a 7, A può essere Cr/Mo e B Ni/Co. Vista la compatibilità di reticolo con i carburi  $M_{23}C_6$  e poiché questi ultimi rappresentano delle risorse ricche in Cr e Mo, la fase  $\sigma$  inizia a nucleare preferenzialmente proprio su questi carburi. Inoltre questa fase nuclea dalla matrice, ragion per cui la fase rafforzante  $\gamma'$  non contribuisce alla sua precipitazione [12].
- $\mu$  (romboedrico): generalmente presente in leghe ricche di Mo o W. Si forma ad alte temperature ed appare perlopiù con forma irregolare. La stechiometria in questo caso è  $A_6B_7$  e la compatibilità che presentano è con i carburi  $M_6C$ , quindi le leghe che hanno la tendenza a formare questo tipo di carburo, presentano la fase intermetallica  $\mu$  piuttosto che la fase  $\sigma$  [12].
- Laves (esagonale): comuni, come per la fase  $\sigma$ , nelle superleghe Ni-Fe e a base Co. Si formano ad alte temperature e si presentano come piastrine o con forma globulare, irregolare o allungata.

# 2.4 Meccanismi di rafforzamento

I meccanismi di rafforzamento delle superleghe sono principalmente tre: rafforzamento per soluzione solida, per precipitazione e per dispersione. L'ultimo tipo di rafforzamento consiste in una spinta precipitazione di carburi o nella dispersione nella lega di particelle di ossido. E' un meccanismo utilizzato per superleghe a base cobalto, non in quelle a base nichel, pertanto non verrà approfondito. In generale i meccanismi di rafforzamento consistono nel modificare la composizione e microstruttura della lega in diversi modi, onde migliorare le proprietà meccaniche della stessa. Essi possono agire simultaneamente, anche se ne prevale sempre uno sugli altri [1]. Di seguito verranno trattati singolarmente i meccanismi di rafforzamento tipici delle superleghe a base nichel.

### 2.4.1 Rafforzamento per soluzione solida

Il rafforzamento per soluzione solida è tipico di leghe come Hastelloy X e Inconel 625 [1]. Consiste nell'introdurre nella matrice elementi differenti che siano solubili in essa. Si distinguono soluzioni solide interstiziali e soluzioni solide sostituzionali. La differenza tra queste due tipologie risiede principalmente nella dimensione degli atomi di soluto e solvente: se gli atomi di soluto sono di

dimensioni tali da occupare gli interstizi tra gli atomi di solvente allora si formerà una soluzione solida interstiziale; se invece gli atomi sono di dimensioni comparabili il risultato sarà una soluzione solida sostituzionale. Inoltre per quanto riguarda quest'ultima esistono delle regole che descrivono la condizione necessaria affinché si crei effettivamente una soluzione solida e prendono il nome di "regole di Hume-Rottery" [18].

Nelle superleghe a base nichel la matrice è costituita da una fase  $\gamma$ , austenitica, con struttura cristallina CFC. Questa tipologia di struttura fornisce un'alta solubilità a molti elementi. Una volta che gli atomi di soluto sono disciolti nella matrice essi provocano una distorsione della struttura cristallina, viste le diverse dimensioni rispetto agli atomi della matrice. Le distorsioni provocate ostacolano il movimento delle dislocazioni, con conseguente miglioramento delle proprietà meccaniche della lega. La differenza di dimensione (indicata con  $\delta$ ), quindi la distorsione applicata, può essere valutata con il modello di Mott e Nabarro (1948) [12]:

$$\delta = 2 \times \left(\frac{a - a_0}{a + a_0}\right)$$

Dove a è il parametro di cella del soluto,  $a_0$  del solvente. Secondo il modello c'è proporzionalità tra l'incremento di  $\delta$  e la resistenza allo snervamento del materiale. Questo meccanismo però perde di efficacia con l'incremento della temperatura, al di sopra di 0.6  $T_m$ , per via dell'aumento della diffusione. Per migliorare questo aspetto si possono utilizzare come soluto elementi alto fondenti, (come W e Mo) per ridurre appunto la diffusione ad alte temperature e promuovere una maggiore coesione con la struttura cristallina [1].

#### 2.4.2 Rafforzamento per precipitazione

Il rafforzamento per precipitazione è meccanismo che accomuna numerose superleghe a base nichel, tra le quali l'Astroloy. In questo caso la distorsione della matrice è data dalla precipitazione di seconde fasi intermetalliche, che nel caso dell'Astroloy è il  $\gamma'$ . Anche in questo caso si può applicare il modello di Mott e Nabarro per calcolare la differenza dei parametri di cella  $\delta$ . Qui la differenza è molto bassa e questa condizione permette di creare un'interfaccia coerente tra le due fasi [12]. Questa condizione è di notevole importanza visto che una bassa energia interfacciale, data da un'interfaccia coerente o semi coerente, contribuisce a creare una microstruttura stabile, ricercata nelle applicazioni ad alta temperatura poiché ritarda notevolmente l'ingrossamento dei grani, nota causa di peggioramento delle proprietà meccaniche [12]. Inoltre la bassa differenza dei parametri di cella è di beneficio per un'altra ragione. E' stato notato che una differenza tendente a zero promuove la formazione di precipitati  $\gamma'$  sferici, che subiscono una transizione ad una forma cuboidale via via che essa aumenta. Questo vuol dire che essendo il parametro di cella influenzato dalla concentrazione di soluto, è possibile controllare la morfologia dei precipitati cambiando la composizione chimica. La precipitazione della fase  $\gamma'$  avviene quando una matrice austenitica sovrasatura è raffreddata al di sotto della temperatura di equilibrio della fase che si vuole far precipitare, rappresentata dalla "linea di solvus" nel diagramma di stato [12].

In aggiunta anche la precipitazione di carburi contribuisce al rafforzamento totale della lega. In generale le proprietà sono influenzate dalla morfologia e distribuzione di essi. I carburi all'interno dei grani favoriscono un rafforzamento generalizzato della lega mentre quelli precipitati a bordo grano impediscono o rallentano lo slittamento del grano stesso.

#### 2.5 Approfondimento sulle leghe

In questa sezione verrà descritto il lavoro svolto fino ad oggi sulle leghe studiate in questo elaborato. In particolare l'esposizione riguarderà lo studio delle superleghe a base nichel trattate in condizioni simili a quelle proposte nel presente elaborato. Particolare attenzione, ovviamente, sarà prestata ai lavori presenti in letteratura sull'Astroloy prodotta tramite HIP e sull' Inconel 625 prodotta con tecniche di AM.

# 2.5.1 Astroloy

L'Astroloy è una superlega a base Ni, usata nelle componenti per i motori a turbina grazie alle ottime caratteristiche di resistenza meccanica e a creep, unite ad una buona stabilità microstrutturale anche a lunghi tempi di esposizione ad alte temperature. Presenta una elevata % di Ti e Al (>6 % in peso), che la rendono idonea all'indurimento per precipitazione [19].

E. Bassini *et al.* [20] hanno studiato l'influenza del trattamento di solubilizzazione su pezzi in Astroloy prodotti per HIP. Come punto di partenza si è fissata la condizione "As HIPped" (cioè considerando il campione dopo l'HIP, senza trattamenti termici successivi), di cui si è studiata la microstruttura, quindi dimensione dei grani e distribuzione di  $\gamma'$ . Proprio quest'ultima sarà oggetto di descrizione in questa sezione perché inerente al lavoro svolto nel presente elaborato. Per valutarla sono state condotte analisi quantitative su immagini prese al FESEM a 15000x d'ingrandimento, come mostrato in Figura 2.7. Dalle analisi si riesce a discernere tre diverse sottoclassi di  $\gamma'$  in base a forma e dimensione [20]:

- Precipitati grandi, irregolari e irregolari allungati. Questo tipo di precipitato presenta una dimensione di qualche  $\mu$ m e rappresenta circa il 50% del  $\gamma'$  osservato. La fase in questione è stata classificata come  $\gamma'$  primario.
- Precipitati grandi e regolari che rappresentano circa il 45% del  $\gamma'$  totale osservato. Con una dimensione media di 300 nm essi sono stati classificati come  $\gamma'$  secondario.
- Precipitati fini e regolari rappresentano, con la dimensione media di 70 nm, l'ultima classe considerata, denominata  $\gamma'$  ternario. Esso copre circa il 5% dell'area totale di  $\gamma'$ .



Figura 2.7: Distribuzione di  $\gamma'$ . Le frecce bianche indicano le varie classi di precipitato [20].

Dalle analisi si noto che  $\gamma'$  primario presenti notevoli dimensioni rispetto agli altri precipitati , effetto dovuto ad un raffreddamento lento [20]. Questa classe di precipitato si forma solo a bordo grano e in queste condizioni ha un effetto deleterio selle proprietà meccaniche della lega, oltre ad abbassare la sua resistenza a fatica, onde per cui sono necessari trattamenti successivi di solubilizzazione per rimuoverla [20]. I trattamenti termici studiati sono stati effettuati alle temperature di 1115 ° C (condizione al di sotto della temperatura di solubilizzazione di  $\gamma'$ , "sub solvus") e a condizioni diverse di temperatura tra i 1140 °C e i 1200°C (condizioni nell'intervallo di temperatura di solubilizzazione

di  $\gamma'$ , "super solvus") [20]. La Figura 2.8 mostra l'evoluzione di  $\gamma'$  alle varie temperature di solubilizzazione.



Figura 2.8: Evoluzione di γ'alle varie temperature di solubilizzazione, 1150 °C (a), 1140 °C (b), 1160 °C (c) e 1200 °C (d) [20].

Al livello quantitativo è interessante riportare l'andamento della frazione in volume delle varie classi di precipitati e le relative dimensioni, in funzione della temperatura di trattamento come mostra la Figura 2.9.



Figura 2.9: Andamento di frazione relativa e dimensione delle varie classi di  $\gamma'$ , in funzione della temperatura di solubilizzazione [20].

Dai grafici mostrati in Figura 2.9, si evince che la solubilizzazione a 1115 °C è associata alla maggiore presenza di  $\gamma'$  primario, rispetto alle altre condizioni, che costituisce circa il 15% della frazione totale di  $\gamma'$ , una presenza di  $\gamma'$  secondario di circa il 25% e infine il  $\gamma'$  ternario che rappresenta la classe dominante di precipitati con una frazione di circa il 60% rispetto al totale [20]. Aumentando la temperatura di solubilizzazione questa condizione cambia radicalmente con un decremento di  $\gamma'$  primario e ternario progressivo, accompagnato da un aumento di  $\gamma'$  secondario [20].

Infine, sempre dalla Figura 2.9, si osserva l'andamento delle dimensioni medie delle varie classi in funzione della temperatura di solubilizzazione. La classe di precipitati che subisce un decremento più marcato è il primario e più precisamente tra la solubilizzazione a 1115 °C e 1140°C, a cavallo quindi dell'intervallo di solubilizzazione [20]. La dimensione media in questo caso passa da 2 µm a 650 nm [20]. Inoltre si nota un leggero aumento di secondario e ternario alla condizione di 1160 °C. Una possibile spiegazione che è da ricercarsi nell'effetto sinergico di agglomerazione delle particelle e maturazione di Ostwald, che concorrono entrambe all'ingrossamento dei precipitati prima della dissoluzione finale [20]. Con l'aumentare della temperatura di solubilizzazione si torna ad una riduzione delle dimensioni medie di  $\gamma'$  primario e secondario, in concomitanza ad un leggero ingrossamento del  $\gamma'$  ternario [20]. Oltre alle osservazioni in questo studio anche R. L. Dreshfield et al. [21] hanno concluso che i precipitati più piccoli, come  $\gamma'$  ternario, sono meno soggetti ai cambiamenti imposti dalle temperature di solubilizzazione e tendono a mantenere la loro dimensione. Altre informazioni interessanti sul trattamento di solubilizzazione possono essere estrapolate dal lavoro di J.Gayda e R.V. Miner [22]. Da qui si evince che un trattamento di solubilizzazione subsolvus, a 1110 °C, risulta in circa il 5-10 % in volume di  $\gamma'$  indissolto, con una dimensione media che varia tra 0.3 e 1 µm [22]. Un trattamento super-solvus invece, condotto a 1160 °C, causa una completa dissoluzione di  $\gamma'$  nella matrice, cosa che lo rende disponibile per precipitazioni causate da eventuali trattamenti termici successivi, oltre a minimizzare la tipica morfologia serrata dei bordi di grano [22]. Sempre per quanto riguarda la solubilizzazione si può menzionare il lavoro di Locq et al. [23], anche se gli studi non sono stati condotti su Astroloy ma su una superlega a base nichel indurita per precipitazione di  $\gamma'$ , denominata NR3. In questo studio è stata valutata solo la condizione di supersolvus. Dalle analisi condotte si evince che incrementando la temperatura si ottengono dei precipitati  $\gamma'$  secondari di dimensioni maggiori, in concomitanza ad una minore densità di popolazione, a seguito di un trattamento di sovra-invecchiamento [23].

E. Bassini [24] nel suo lavoro ha studiato l'evoluzione microstrutturale dell'Astroloy, esposto ad una temperatura di sovra-invecchiamento di 820 °C in aria per tempi di 100, 200 e 300 ore. Questa temperatura è stata scelta come temperatura di picco a cui potrebbe essere esposto un pezzo in opera realizzato con questa lega [24]. Il sovra-invecchiamento della lega è stato studiato per varie tipologie di trattamento termico post-hipping e nello specifico è interessante menzionare gli stessi trattamenti considerati in questo elaborato. I trattamenti in questione sono denominati con sigle HT ("heat treatment") seguite da un numero per discernere le condizioni:

- HT1: trattamento termico condotto al di sopra della temperatura di solubilizzazione, a 1160 °C, seguito da un invecchiamento a 760 °C per 8 ore [24].
- HT2: trattamento termico condotto al di sotto della temperatura di solubilizzazione, a 1115 °C, seguito anch'esso da un invecchiamento di 760 °C per 8 ore [24].

E' stata fatta un'osservazione qualitativa delle immagini prese al microscopio ottico, a vari ingrandimenti per le varie condizioni di sovra-invecchiamento per poi approfondire l'analisi con immagini al SEM. Le figura Figure 2.10 e 2.11 mostrano l'evoluzione della microstruttura dei campioni sottoposti ai due diversi trattamenti termici, con l'incrementare del tempo di sovra-invecchiamento.



Figura 2.10: Evoluzione microstrutturale di HT1, dopo sovra-invecchiamento a 820 °C, per 100,200 e 300 ore (da sinistra) a 1000x [24].



Figura 2.11: Evoluzione microstrutturale di HT2, dopo sovra-invecchiamento a 820 °C, per 100,200 e 300 ore (da sinistra) a 1000x [24].

Dalle osservazioni di queste immagini si può evincere che è presente la formazione di un agglomerato continuo di precipitati a bordo di grano, più evidente per HT1, che diventa più marcato e continuo, man mano che aumenta il tempo di sovra-invecchiamento [24]. Inoltre si osserva che la dimensione dei precipitati intragranulari, per HT2, sembri aumentare con il tempo di sovra-invecchiamento [24]. Le immagini del SEM forniscono un ulteriore approfondimento sull'evoluzione microstrutturale della lega. Le Figure 2.12 e 2.13 mostrano la microstruttura di HT1 e HT2 ai vari tempi di sovra-invecchiamento.



Figura 2.12: Evoluzione microstrutturale di HT1 ad alto ingrandimento [24].



Figura 2.13: Figura 2.14: Evoluzione microstrutturale di HT1 ad alto ingrandimento [24].

Per HT1 si può notare la progressiva interruzione e assottigliamento del film di precipitati formatosi a bordo grano, con l'aumentare del tempo di sovra-invecchiamento [24]. E' evidente l'aumento, sempre in concomitanza del tempo di sovra-invecchiamento, della frazione in volume di  $\gamma'$  secondario, mentre carburi e  $\gamma'$  primario non sembrano essere influenzati dall'esposizione prolungata a 820 °C [24].

I precipitati intragranulari presentano dimensioni uniformi e anche la distribuzione a bordo grano mostra la stessa caratteristica [24].

Per quanto riguarda HT2 invece, si può notare una situazione iniziale in cui le varie classi di seconde fasi presentino dimensioni molto differenti e distinguibili, localizzate ai bordi di grano e al centro di essi. La loro differenza nella morfologia tende a svanire con l'aumentare del tempo di sovra-invecchiamento [24]. Il  $\gamma'$  secondario diventa progressivamente le seconda fase dominante al centro dei grani, mentre il  $\gamma'$  ternario tende ad ingrossarsi assumendo dimensioni medie paragonabili al  $\gamma'$  secondario [24]. Anche quest'ultimo sembra subire un processo di ingrossamento progressivo, ma meno marcato [24]. Anche in questo caso il  $\gamma'$  primario, presente a bordo grano, non sembra essere alterato in maniera evidente dal sovra-invecchiamento [24].

E' stata valutata poi la durezza dei campioni, in funzione del tempo di sovra-invecchiamento. Si nota un decremento della durezza man mano che il sovra-invecchiamento procede in maniera più o meno marcata, a seconda del trattamento termico subito dal campione, come mostrato in Figura 2.15 [24].



Figura 2.15: Andamento della microdurezza in funzione del tempo di sovra invecchiamento, per i vari trattamenti termici studiati [24].

#### 2.5.2 Inconel 625

Inconel 625 è una superlega a base Ni, usata per le sue eccellenti proprietà meccaniche ad alte temperature (che possono raggiungere i 1000 °C), unite a ottime capacità di resistenza a creep ed ossidazione. Questo è dovuto al rafforzamento per soluzione solida che viene effettuato, dissolvendo elementi come il Molibdeno (Mo) e il Niobio (Nb) in una matrice di Nichel-Cromo [25], in concomitanza con aggiunte minori di altri elementi come Alluminio (Al), Titanio e Carbonio (C) [26]. Le proprietà descritte hanno permesso l'uso di questa lega in ambito aerospaziale, nautico o nell'industria chimica e petrolchimica [25].

G. Marchese *et al.* [27] hanno studiato l'evoluzione microstrutturale della lega in seguito a trattamenti termici di sovra-invecchiamento, a diverse temperature. I campioni di partenza sono stati prodotti con tecnica LPBF e poi sottoposti a trattamento termico di solubilizzazione a 1150 °C per due ore seguito da tempra in acqua. Le temperature per i successivi trattamenti di sovra-invecchiamento sono state fissate a 600, 700 e 800 °C, per tempi di 100 e 200 ore ciascuno. La Figura 2.16 mostra l'evoluzione microstrutturale per le varie temperature di sovra-invecchiamento, relativa alle 200 ore di trattamento.



Figura 2.16: Evoluzione microstrutturale di Inconel 625 in seguito a trattamento di sovra-invecchiamento. In ordine a) e b), 600°C per 200 ore, a diversi ingrandimenti; c) e d), 700°C per 200 ore; e) e f), 800 °C per 200 ore [27].

Un trattamento termico a 600 °C per 200 ore, implica la formazione di precipitati a bordo grano, evidenti anche a basso ingrandimento come si può notare dalla Figura 2.16a [27]. L'immagine ad alto ingrandimento (Figura 2.16b), invece, mostra una precipitazione di carburi di diversa natura. Infatti sono presenti carburi sferici MC e particelle allungate intergranulari, presumibilmente di tipo  $M_{23}C_6$  e  $M_6C$ , come descritto in letteratura [27]. Inoltre sempre la figura ad alto ingrandimento mostra una fase nanometrica molto fine che può essere identificata come  $\gamma''$  [27]. Con l'aumento della temperatura di sovra-invecchiamento a 700 °C, sempre a seguito di 200 ore di trattamento, si nota la precipitazione di fasi diverse a bordo grano. L'immagine ad alto ingrandimento mostra la presenza di fase  $\delta$  a bordo e a centro grano, come indicato dalla Figura 2.16d. In aggiunta potrebbero essere presenti anche fasi di Laves, nelle stesse zone [27]. In questa condizione di trattamento 800 °C per 200 ore, si osserva una ancor più evidente precipitazione a bordo grano, con una fase  $\delta$  di dimensioni maggiori rispetto alla condizione precedente (Figura 2.15f) [27].

L'evoluzione microstrutturale ha un impatto sulla durezza dei campioni come mostrato in Figura 2.17.



Figura 2.17: Andamento della durezza Brinell in funzione delle condizioni di trattamento [27].

Come punto di partenza si ha la condizione di solubilizzato, che mostra una durezza simile ad un laminato nello stato solubilizzato [27]. Con il trattamento di sovra-invecchiamento si nota un incremento generale della durezza, dovuto alla precipitazione di diverse fasi. Nel caso del trattamento a 600 °C, con l'aumento del tempo di sovra-invecchiamento, si nota un aumento della durezza, dovuto probabilmente alla precipitazione della fase  $\gamma''$  [27]. Similmente accade per il trattamento a 700 °C, in cui si registra la durezza massima misurata, dovuto ad un effetto sinergico di precipitazione sia di  $\gamma''$ , molto più marcata del caso precedente, e di fase  $\delta$  [27]. Infine nel caso del trattamento a 800 °C si osserva una durezza più bassa dei casi precedenti dovuta all'assenza della fase  $\gamma''$ . Ad ogni modo l'andamento crescente è da ricercarsi nella progressiva precipitazione della fase  $\delta$  [27].

Nel lavoro di J. Malej *et al.* [26] è stata studiata l'evoluzione microstrutturale di campioni di Inconel 625, a seguito di sovra-invecchiamenti per tempi molto lunghi. In questo caso però il processo produttivo è la laminazione a caldo. I campioni dopo la laminazione, e un successivo raffreddamento in aria, sono stati sottoposti ad un sovra-invecchiamento a 650°C per 0,5, 5, 25, 240, 504, 1000 e 2000 ore, dopodiché sono stati temprati in acqua [26]. Il motivo della scelta di questa temperatura è che un invecchiamento a 650 °C ha mostrato migliorare le proprietà meccaniche di questa lega rispetto ad altri trattamenti [26].



Figura 2.18: Evoluzione microstrutturale dei campioni sottoposti ad sovra-invecchiamento a 650°C, per (da sinistra) 240, 504 e 2000 ore. L'ingrandimento è 5000x.

Come mostrato dalla Figura 2.18, si nota già a 240 ore di trattamento una precipitazione a bordo grano e nei grani. Questi precipitati hanno forma irregolare, a bordo grano, e sferica al centro di esso [26]. La precipitazione aumenta con il tempo di sovra-invecchiamento e già a 504 ore è molto più evidente.

Osservando i pattern Kikuchi EBSD, è stato confermato che questi precipitati sono carburi secondari di tipo  $M_{23}C_6$ , visto il più alto contenuto di Cr e C rispetto alla matrice [26]. Lungo alcuni grani i carburi formano un film continuo che viene interrotto lungo altri per via della fase aciculare identificata come fase  $\delta$ . Questa sembra essere presente in maggiore quantità all'interno dei grani [26]. A 2000 ore infine si osserva un incremento del numero dei precipitati e le colonie di fase  $\delta$  sono presenti anche a bordo grano [26]. Anche qui è stata fatta una correlazione tra l'evoluzione microstrutturale e la durezza della lega, in questo caso Vickers, con un carico applicato di 500 gf. L'andamento è mostrato in Figura 2.19.



Figura 2.19: durezze Vickers in funzione del tempo di trattamento [26].

Fissata la condizione di partenza a 0 ore, per indicare un campione non sovra-invecchiato, si osserva un plateau nelle durezze fino a 5 ore [26]. Il progressivo aumento inizia a 25 ore per poi raggiungere un massimo a 1000 ore. L'incremento è attribuito alla progressiva precipitazione di  $\gamma''$  nella matrice [26]. La precipitazione della fase  $\delta$  inizia a tempi minori, rispetto ad altri lavori che si trovano in letteratura, probabilmente per via dello stato di deformazione indotto dalla laminazione a caldo [26]. A 2000 ore si osserva un leggero decremento della durezza dovuto alla crescita della fase  $\delta$ , che avviene a scapito della fase  $\gamma''$  [26]. Tuttavia l'influenza della fase  $\delta$  e dei carburi di tipo  $M_{23}C_6$ , non può essere completamente dedotta dalle misure di durezza [26].

Nel lavoro di G. Marchese, M. Lorusso *et al.* [28] è stato indagato l'effetto dei trattamenti termici su Inconel 625 prodotto per SLM. Sono stati studiati una solubilizzazione a 1150 °C, come nel lavoro precedentemente citato, e una ricottura a 1000 °C, entrambi valutati per diversi tempi di trattamento e seguiti da una tempra in acqua. La Figura 2.20 mostra la differenza microstrutturale nei due casi, a basso ingrandimento.



Figura 2.20: Differenza nella microstruttura di Inconel 625, ricotto a 1000 °C per 2 ore a) e solubilizzato a 1150 °C per 2 ore b) [28].

Il campione ricotto mostra dei grani leggermente più piccoli rispetto al solubilizzato [28]. Per indagare più approfonditamente l'evoluzione microstrutturale bisogna servirsi del FESEM, per ottenere immagini a più alto ingrandimento. Si può notare (Figura 2.21a e 2.22 b) la presenza di precipitati, probabilmente carburi che restano anche dopo i trattamenti termici, vista probabilmente una troppo bassa temperatura per solubilizzarli [28]. Tuttavia non è stato possibile condurre analisi EDS sui precipitati nanometrici, vista la ridotta dimensione degli stessi [28].



Figura 2.21: Immagini al FESEM di Inconel 625, ricotto a 1000 °C per 2 ore a) e solubilizzato a 1150 °C per 2 ore [28].

# 3 Materiali e metodi

# 3.1 Produzione campioni

I campioni di Astroloy sono stati forniti da Aubert & Duval, prodotti tramite HIP. I parametri di processo che sono stati utilizzati sono 1160 °C di temperatura per 4 ore con una pressione di 100 MPa. Temperatura e pressione sono state alzate simultaneamente. La velocità di raffreddamento post-processo è stata stimata 5-10 °C/min.

I campioni di Inconel 625 sono stati realizzati tramite SLM utilizzando una EOSINT M270 Dual Mode version. La macchina lavora in atmosfera inerte di Ar utilizzando un laser in fibra di itterbio (Yb+) con potenza fino 200 W. Questo è un laser allo stato solido con ottima affidabilità e lunghezza d'onda di 1.08 μm. I dati tecnici della macchina sono riassunti in Tabella 1.

Effective building volume (including building platform	) 250 mm x 250 mm x 215 mm (9.85 x 9.85 x 8.5 in.)
Building speed (material-dependent)	2 - 20 mm³/s (0.0001 - 0.001 in³/sec.)
Layer thickness (material-dependent)	20 - 100 µm (0.001 - 0.004 in.)
Laser type	Yb-fibre laser, 200 W
Precision optics	F-theta-lens, high-speed scanner
Scan speed	up to 7.0 m/s (23 ft./sec.)
Variable focus diameter	100 - 500 μm (0.004 - 0.02 in.)
Power supply	32 A
Power consumption	maximum 5.5 kW
Nitrogen generator	standard
Compressed air supply	7,000 hPa; 20 m³/h (102 psi; 26.2 yd³/h.)
Dimensions (B x D x H)	
System	2,000 mm x 1,050 mm x 1,940 mm (78.8 x 41.4 x 76.4 in.)
Recommended installation space	approx. 3.5 m x 3.6 m x 2.5 m (137.9 x 141.8 x 100 in.)
Weight	approx. 1,130 kg ( 2,491 lb.)
Data preparation	
PC	current Windows operating system
Software	EOS RP Tools; Magics RP (Materialise)
CAD interface	STL. Optional: converter for all standard formats
Network	Ethernet
Certification	CE, NFPA

#### Tabella 1: Dati tecnici EOSINT M270 [29].

Per questo lavoro sono stati realizzati dei campioni cubici 15x15x15 mm. I parametri i processo sono i seguenti:

- Temperatura pittaforma: 80 °C
- Potenza Laser: 195 W
- Velocità di scansione: 1200 mm/s
- Hatching distance: 0.09 mm
- Spessore singolo strato: 0.02 mm
- Rotazione laser: 67°

Dove hatching distance e la distanza media tra due scansioni consecutive del fascio laser e la rotazione di 67 ° avviene tra strati consecutivi in modo da ridurre l'anisotropia lungo il piano x-y.

# 3.2 Preparazione dei Campioni

3.2.1 Taglio

L'operazione di taglio prevede l'uso di macchine dedicate con lame abrasive rotanti di vario tipo (SiC o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o diamantata), a seconda della lega trattata.

Per quanto riguarda Inconel 625 i campioni sono stati tagliati lungo l'asse z.

Per realizzare i tagli è stata utilizzata la troncatrice di precisione Bueheler Isomet 4000 (Figura 3.1) con lama diamantata . La macchina può lavorare in modalità manuale o automatica, con regolazione della velocità di taglio e del numero di giri della lama. Essa è dotata di un sistema di raffreddamento liquido composto da un ugello che spruzza una miscela di acqua e olio lubrificante. Questo agevola il taglio e previene il surriscaldamento della strumentazione.



Figura 3.1: Isomet 4000 [30]

Per ricavare i campioni di Astroloy invece si è partiti da una porzione di billetta. Il taglio è stato condotto da almeno 500  $\mu$ m dalla capsula, per evitare di includere nei campioni materiale alterato dal processo produtivo. Per effettuare i tagli così descritti, è stato segnato il materiale con un marker (Figura 3.2).



Figura 3.2: porzione di billetta di Astroloy, con segnature ai bordi per rimuovere la capsula

Per effettuare i tagli grossolani è stata utilizzata la troncatrice Remet TR 100s (Figura 3.3) con lama cermet da 300mm di diametro e 2 mm di spessore, della Struers.



Figura 3.3: Remet TR 100s [31].

Da questa operazione si sono ottenuti dei campioni di forma cubica aventi dimensioni 10x10x10 mm. Il processo descritto per l'Astrloy è stato eseguito in maniera analoga per HT1 e HT2.

## 3.2.2 Trattamento termico

I campioni sono stati sottoposti a sovra-invecchiamento in forno. Le temperature di trattamento scelte sono state 650 C° per i campioni di Inconel 625, 650°C e 760°C per Astroloy, sia per HT1 che per HT2. Come già spiegato nell'introduzione queste temperature simulano le condizioni in opera in cui possono trovarsi queste due leghe.

Per questo è stato necessario l'uso di due forni Nabertherm N120/85HA e LH60/14. I tempi di sovrainvecchiamento, comuni a entrambe le leghe, sono stati 50, 100, 200, 300, 400, 600, 1000, 1500, 2000 ore. Si è assegnato un totale di 3 campioni per tempo e condizione relativa ai trattamenti termici subiti.

### 3.2.3 Inglobatura

L'inglobatura consiste nel circondare i campioni desiderati in una resina polimerica che subirà un indurimento. Il risultato finale sarà un cilindro di resina indurita contenente i campioni, con la faccia desiderata esposta per rendere possibili le successive operazioni sopra elencate.

Le resine utilizzate differiscono principalmente per la condizione di indurimento che può essere a freddo o a caldo, in relazione alle caratteristiche del polimero. Per l'inglobatura a freddo si usa la resina Durocit II (marca), per l'inglobatura a caldo, invece, si utilizza una resina fenolica termoindurente. Essa viene versata, sotto forma di polvere, nella macchina Remet IPA 30.

### 3.2.4 Lucidatura

Il campione viene posto, applicando una leggere pressione, sul piatto rotante della lucidatrice Mecatech 234 (Figura 3.4) che può lavorare in modalità manuale o in automatico, impostando il tempo di lucidatura, la velocità del piatto rotante e la velocità del braccio meccanico che sorregge i campioni. Quest'ultimo può lavorare in co rotazione o in contro rotazione con il piatto rotante. In questo modo si possono lucidare fino a 4 campioni nello stesso momento. Le impostazioni utilizzate in maniera generale sono state 250-300 rpm e tempo di lucidatura di 60-120 s.



Figura 3.4: Mecatech 234 con braccio meccanico

La procedura standard prevede di iniziare con carte abrasive grossolane per passare via via alle più fini. Le dimensioni delle grane utilizzate in sequenza sono state: 180, 400, 800, 1200, 2400.

Dopodichè inizia la lucidatura con i panni. Questa operazione è essenziale per avere una superficie lucidata a specchio, necessaria per le osservazioni al microscopio.

In questo caso il piatto rotante viene coperto con un panno Struers, MD-Dac in acetato intrecciato e vi viene spruzzata una pasta colloidale diamantata Presi con grana 3  $\mu$ m, procedendo con la lucidatura. Successivamente si cambia il panno con un altro sempre Struers ma in questo caso MD-Floc sintetico, con pasta diamantata da 1  $\mu$ m. Durante entrambe le operazioni, insieme alla pasta, viene spruzzato un lubrificante liquido che la diluisce e diminuisce l'usura del panno.

### 3.2.5 Attacco chimico

La soluzione utilizzata per entrambe le leghe è la Kalling N° 2 con composizione: 5 g di Cloruro di Rame, 100 ml di Acido Cloridrico e 100 ml di etanolo. Le possibili modalità di attacco sono diverse: immersione, spruzzatura o con cotone imbevuto. Quella utilizzata in questo lavoro è stata la spruzzatura, che consiste nello spruzzare sulla superficie del campione la soluzione acida tramite una pipetta. Il tempo di attacco ottimale, ricavato dopo diverse prove, è risultato essere 10-15s per Astroloy, 75s per Inconel 625.

# 3.3 Prove di durezza

### 3.3.1 Macrodurezze

Le prove di durezza forniscono importanti informazioni per quanto riguarda le proprietà meccaniche del materiale. Per le prove di macrodurezze si è ricorso al test Brinnell.

La prova consiste nel lasciare un'impronta sul campione tramite un indentatore di forma e dimensioni normati. Ovviamente sono normati anche il carico applicato e il tempo di applicazione. Una volta rimosso il carico viene misurata la dimensione dell'impronta [32]. Nel caso considerato si è utilizzata la prova di durezza Brinell che prevede come indentatore una sfera in carburo di tungsteno di dimensioni normate. Per ricavare la durezza Brinell (HB) si applica la formula [32]:

$$HB = \frac{2L}{\pi D^2 \left\{ 1 - \sqrt{\left[1 - \left(\frac{d}{D}\right)^2\right]} \right\}}$$
(3.1)

dove L è il carico applicato in Kgf, D è il diametro della sfera e d è la media delle due misurazioni effettuate sull'impronta, ruotate vicendevolmente di 90°. Gli accorgimenti da prendere per effettuare una misurazione valida sono la planarità del campione e la perfetta perpedicolarità con l'indentatore. Per effettuare le misure è stato utilizzato l'indentatore digitale EMCOTEST M4U 025 seguendo la normativa ASTM E10, che detta le condizioni di prova. La sfera utilizzata aveva un diametro di 2,5 mm, il carico applicato era di 62,5 Kg e il tempo di applicazione era di 15s (HB 2,5/62,5/15). Attraverso la misurazione dei due diametri dell'impronta la macchina restituisce direttamente il valore della durezza corrispondente. Da normativa le impronte devono essere distanti dal bordo del campione di almeno 3 diamtetri e lo stesso spazio deve intercorrere tra un'impronta e l'altra. Un ulteriore accorgimento è stato preso per Inconel 625, vista l'anisotropia del materiale. Le impronte sono state prese dalla base al fondo del campione lungo la direzione z.

Le durezze sono state mediate sui diversi campioni per ogni fascia oraria e trattamento termico e ne è stata fatta la deviazione standard.

#### 3.3.2 Microdurezze

Per avere una misura più accurata e in scala ridotta si è ricorso alle microdurezze. Il tipo di test utilizzato in questo caso è il Vickers. La procedura normata secondo ASTM E-384 stabilisce di usare un indentatore piramidale a base quadrata con un carico non superiore ad 1 Kgf, per 15s. Le facce laterali della piramide formano un angolo di penetrazione di 136° [33] (Figura 3.5).



Figura 3.5: schema indentazione Vickers [34].

Per poter ottenere la durezza Vickers (HV) è necessario misurare le due diagonali dell'impronta lasciate dall'indentatore e applicare la formula [35]:

$$HV = \frac{2L\sin\frac{136^{\circ}}{2}}{d^2} = 1,854\frac{L}{d^2}$$
(3.2)

dove L è il carico applicato e d è il valore medio delle due diagonali misurate. La macchina utilizzata è il Microhardness tester VMHT, che inserite le misure delle due diagonali, prese grazie al microscopio incorporato, restituisce direttamente il valore di durezza Vickers (HV). La macchina prima di essere utilizzata deve essere tarata e possiede un display dove è possibile modulare il carico applicato. Le impronte sono state prese a distanze uniformi dal bordo del campione e tra di esse, rispettando una distanza minima tra impronte successive di almeno 5 diametri. Per avere delle misure di durezze ottimali, è necessario eseguire una campagna di taratura del materiale. Ciò si realizza facendo delle indentazioni su un campione non trattato, del materiale da misurare, incrementando il carico ad ogni misura. Ponendo i valori ottenuti in un grafico Carico applicato/Durezza (Figura 3.6) si osserva un certo andamento delle durezze. Il grafico mostrerà un plateau in corrispondenza di un determinato carico. Le misure ottenute con questo carico non sono più influenzate dalle eventuali interazioni materiale-macchina. Per entrambe le leghe si è osservato il plateau intorno ai 500 gf.



Figura 3.6: Taratura di Astroloy ed Inconel 625

### 3.4 Caratterizzazione microstrutturale dei campioni

#### 3.4.1 Microscopio ottico

La base della caratterizzazione microstrutturale viene effettuata con il microscopio ottico. L'immagine ottenuta da questo strumento è il risultato della luce visibile che viene riflessa dalla superficie del campione. Grazie ad esso è possibile apprezzare dettagli micrometrici come bordi di grano, carburi e fasi differenti. Lo strumento utilizzato è il microscopio Leica MEF4 con videocamera e software di acquisizione immagini LAS 4.6v. Le ottiche utilizzabili vanno da 50x fino ad un massimo 2000x ingrandimenti.

#### 3.4.2 SEM

Questo strumento è più complesso del microscopio ottico. SEM sta per Scanning Electron Microscope, cioè microscopio elettronico a scansione. In questo caso non vi è un fascio di luce incidente bensì un fascio di elettroni convogliati verso il campione. Questi interagiranno con la superficie del campione e verranno analizzati da appositi detectors che restituiranno l'immagine. I segnali rilevabili dal microscopio MEB Leo 1450 vp SEM microscope, utilizzato in questo lavoro, derivano da elettroni secondari, che mostrano la morfologia superficiale, e retrodiffusi, che danno informazioni riguardo alla composizione chimica delle fasi presenti. Il SEM è stato utilizzato prevalentemente per Astroloy, con modalità BSE ("electron backscattered diffraction"). Gli ingrandimenti utilizzati sono stati 10000x per apprezzare maggiori dettagli riguardo alla presenza di precipitati e seconde fasi ai bordi grano e all'interno di essi, e 2500x per il conteggio e la dimensione dei carburi. Per quanto riguarda Inconel 625 è stato necessario ricorrere ad ingrandimenti maggiori a

causa della precipitazione di fasi nanometriche. In questo caso è stato utilizzato un FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope) Zeiss SupraTM40, con la possibilità di raggiungere ingrandimenti superiori a 100000x.

## 3.4.3 Analisi di immagine

Le immagini ottenute al microscopio elettronico sono poi state sottoposte ad analisi d'immagine tramite il software ImageJ, un software della Java open source creato da Wayne Rasband dell'Istituto Nazionale della Sanità (NIH), negli Stati Uniti. Nel caso di Astroloy, le immagini analizzate per studiare il  $\gamma'$  primario, secondario e ternario sono quelle prese a 10000x, mentre per lo studio dei carburi sono state analizzate le immagini a 2500x. Il metodo utilizzato per l'analisi di tutte le immagini è standard e si avvale di passaggi successivi:

1. Set scale, per calibrare ogni immagine è calibrata in modo tale da esprimere le misure in maniera coerente. In particolare con questo passaggio si crea una corrispondenza tra pixels dell'immagine e i  $\mu$ m, utilizzati come unità di lunghezza (Fig 3.7). In questo caso prendendo la *Known distance* a 2  $\mu$ m (corrispondenti ad un ingrandimento di 10000x), il programma eseguirà la conversione in automatico.

🛓 Set Scale 🛛 🗙								
Distance in pixels: 110.6747 Known distance: 2.00 Pixel aspect ratio: 1.0 Unit of length: um								
Click to Remove Scale Global Scale: 55.3374 pixels/ um OK Cancel Help								

Figura 3.7: Esempio di Set Scale

- 2. Image processing, suddivisa a sua volta in vari sottopassaggi:
  - *Set brightness/contrast*: permette di variare a piacimento l'esposizione dell'immagine, onde mettere in risalto con un maggiore contrasto le fasi desiderate.
  - *Threshold*: uno strumento che permette di evidenziare le fasi desiderate tramite un colore che può essere modulato. Una volta utilizzato, il programma restituirà una foto in cui le fasi evidenziate precedentemente appariranno come particelle nere su sfondo bianco.
  - *Close:* un comando che chiude le superfici aperte e riempie piccoli buchi.
  - *Fill holes:* comando utilizzato per chiudere i buchi se essi si trovano in superfici chiuse.

• *Watershed:* è l'ultimo strumento utilizzato in questo passaggio. Esso permette di separare le superfici in contatto tra loro.

E' buona norma controllare l'immagine originale durante ogni singolo passaggio appena descritto, onde evitare che il software commetta errori in fase di successivo conteggio e calcolo dell'area delle particelle.

**3.** Set measurment, passaggio in cui si imposta il software in base a quello che si vuole analizzare. Ci sono vari comandi possibili con cui è possibile scegliere la forma delle particelle, se si vuole analizzarne l'area, il numero di cifre decimali dei risultati numerici che il software restituirà in fase di misurazione e altri (Figura 3.8).

🛓 Set Measurements		×
I▼ (Area)	🔽 Mean gray value	
Standard deviation	🔲 Modal gray value	
🔽 Min & max gray value	Centroid	
Center of mass	Perimeter	
E Bounding rectangle	✓ Fit ellipse	
Shape descriptors	🗏 Feret's diameter	
Integrated density	🗆 Median	
C Skewness	🗆 Kurtosis	
🗖 Area fraction	Stack position	
Limit to threshold	Display label	
Invert Y coordinates	Scientific notation	
Add to overlay	NaN empty cells	
Redirect to: Decimal places (0-9):	None 🔻	
	OK Cancel Help	

Figura 3.8: Esempio di Set Measurment

**4. Analyze particles,** comando finale che analizza le particelle precedentemente evidenziate nel *Threshold*. E' possibile impostare un intervallo di taglia delle particelle da analizzare, in più si può raffinare l'analisi aggiungendo informazioni come la circolarità delle particelle, esclusione delle particelle sul bordo ecc. (Figura 3.8).

🛓 Analyze Particles 🛛 🗙							
Size ( um^2): 0.01-Infinity Pixel units Circularity: 0.00-1.00							
Show: Outlines							
Image: Display results       □ Exclude on edges         Image: Display results       □ Include holes         Image: Display results       □ Record starts         Image: Display results       □ In situ Show							
OK Cancel Help							

Figura 3.9: Menù Set Measurment

Al termine di questa operazione il software restituirà un elenco con le particelle analizzate, numerate (Figura 3.10), ognuna con la dimensione corrispondente. In più, se richiesto, verrà visualizzato a video un sommario con la percentuale di area occupata dalle particelle, la media di tutte le aree e le altre informazioni se richieste nel menù precedente (Figura 3.11-3.12).



Figura 3.10: Esempio di numerazione delle particelle

🛓 Summary —							Х		
File Edit	Font								
Slice	Count	Total Area	Average Size	%Area	Mean	Major	Minor	Angle	<b>_</b>
200h_04.tif	1028	72.029	0.070	30.845	255	0.373	0.219	91.341	- -
•									 •

Figura 3.11: Sommario Analisi Particelle

🛓 Re	sults					_		<
File	Edit F							
	Area	Mean	Min	Мах	Major	Minor	Angle	<b>_</b>
1022	0.041	255	255	255	0.365	0.144	164.685	
1023	0.017	255	255	255	0.164	0.134	91.841	
1024	0.016	255	255	255	0.205	0.101	156.108	
1025	0.032	255	255	255	0.273	0.150	55.193	
1026	0.024	255	255	255	0.197	0.156	131.872	
1027	0.012	255	255	255	0.137	0.113	53.894	
1028	0.013	255	255	255	0.157	0.108	168.321	-
•								Þ

Figura 3.12: Esempio di valori restituiti dal software per ogni singola particella

Le particelle, approssimate con degli ellissi, verranno studiate secondo diversi parametri. Quelli d'interesse in questo lavoro sono:

- Area (in  $\mu$ m<sup>2</sup>)
- Assi, maggiore e minore (in µm)
- Fattore di forma, (AR, aspect ratio)

L'area delle particelle è stata utilizzata come discriminante per le varie classi di  $\gamma'$ ed è stata posta come parametro limite per escludere il rumore di fondo dall'immagine analizzata. Si è scelto come valore minimo 0,005 µm<sup>2</sup>. Il fattore di forma è definito come il rapporto tra asse maggiore e asse minore ed è un indice della regolarità della particelle. Infatti particelle che presentano un fattore di forma pari ad 1 sono perfettamente sferiche o cubiche. Dal sommario finale invece è stata estrapolata la percentuale di area di  $\gamma'$ sull'area totale analizzata.

I dati forniti dal programma poi sono stati importati su Excel per essere analizzati e suddivisi correttamente, visto che non potevano essere utilizzati direttamente. Questo perché le particelle di  $\gamma$ 'non sono tutte regolari e le misure delle dimensioni fornite dal software necessitavano di essere raffinate. Inoltre, sempre con Excel, è stata fatta la distinzione tra le varie classi di  $\gamma'$ .

Per fare ciò sono state poste delle condizioni su AR in modo tale da dividere particelle regolari e non, per valutarne separatamente le dimensioni, onde avere una misura più precisa delle stesse. Il valore limite di AR per questa distinzione è stato fissato a 1.4. Le particelle con AR inferiore a questo valore sono state considerate "regolari" e la loro dimensione è stata calcolata tramite la radice quadrata dell'area, fornita dal software. Per il resto delle particelle invece la dimensione è stata valutata tramite il valore dell'asse maggiore, sempre ricavato da ImageJ. Mettendo insieme i valori così divisi, misurati per tutte le particelle, è stata ricavata la dimensione media. Gli intervalli di area considerati per distinguere le classi di  $\gamma$ 'sono riassunti in Tabella 2.
#### Tabella 2: Distinzione delle varie classi di $\gamma'$ .

	HT1	HT2
Primario	-	>0.75 µm <sup>2</sup>
Secondario	>0.045 µm <sup>2</sup>	0.1-0,75 μm <sup>2</sup>
Ternario	0.005-0.045 μm <sup>2</sup>	0.010-0.1 μm <sup>2</sup>

Gli intervalli sono stati scelti in base alle informazioni reperite in letteratura riguardanti le condizioni delle leghe non sovra-invecchiate [20] e a seguito di numerose prove sulle immagini in esame. Per distinguere  $\gamma'$  primario è stato scelto un intervallo di area per HT2, mentre per HT1 è stata fatta una distinzione sull'asse maggiore delle particelle. Questo perché in HT1  $\gamma'$  primario presenta una forma sottile ed allungata, con area relativamente ridotta quindi confondibile con  $\gamma'$  secondario. E' stata fissata come dimensione limite 0,95 µm, oltre la quale si sta considerando  $\gamma'$  primario. Sia quest'ultima che l'area limite fissata per HT2, per distinguere il  $\gamma'$  primario dal secondario, sono state scelte in base ad un confronto tra le immagini a bordo grano e a centro grano, visto che in quest'ultimo caso il  $\gamma'$  primario non è presente.

Per quanto riguarda Inconel 625 il software ImageJ è stato utilizzato per valutare l'andamento delle dimensioni medie di  $\gamma''$  con il tempo di sovra-invecchiamento.

Le immagini analizzate sono state prese al FESEM, considerando un ingrandimento di 200000x. E' stata fatta una misurazione del diametro per ogni particella, vista la morfologia discoidale che la contraddistingue. Sono state analizzate dalle 100 alle 200 particelle per ogni immagine, per un totale di due immagini per condizione di trattamento termico. Le analisi sono state condotte sia a bordo grano che all'interno del grano.

I tempi di trattamento analizzati sono 300,400, 1000 e 2000 ore. Le analisi iniziano da 300 ore poiché è la soglia in cui  $\gamma''$  è risolvibile con gli ingrandimenti utilizzati, quindi è possibile misurarne le dimensioni.

## 3.4.4 Misura delle dimensioni dei grani

La valutazione delle dimensioni dei grani è stata effettuata per Inconel 625. E' stato utilizzato il metodo delle intercette secondo la norma ASTM E112-12, utilizzando un ingrandimento a 100x per un totale di 5 immagini per campione. La valutazione ha riguardato tempi di sovra-invecchiamento di 50, 600 e 2000 ore. Per ogni immagine sono state tracciate 4 linee orizzontali tramite il software imageJ e contate le intersezioni con il numero dei grani. Dividendo poi la lunghezza della singola linea per il numero di intersezioni si è ricavata una misura della dimensione media dei grani. Il conteggio (e quindi la misurazione della linea) è partito dal primo grano completo presente nell'immagine per poi finire con l'ultimo grano completo, come da normativa. La Figura 3.13 mostra un esempio di come è stata effettuata la misurazione.



Per Inconel 625 è stata eseguita un'ulteriore misura per valutare la presenza di diverse fasi nel materiale. Sono state eseguite analisi di diffrazione ai raggi X (Diffrattometro XRD - X-Pert Philips PANalytical, Almelo, The Netherlands) con un angolo di misurazione tra 30-100° con una variazione di 0.013° e una durata di 25 secondi per ogni step. In questo elaborato, le analisi XRD sono utili per valutare se avviene la precipitazione di nuove fasi in base alla variazione più o meno marcata del parametro di cella. Di solito, la precipitazione di nuove fasi è visibile dal diffrattogramma con la comparsa di nuovi picchi. La diffrattometria ai raggi x sfrutta la legge di Bragg per ricavare il parametro di cella del campione analizzato, che mette in relazione la lunghezza d'onda della radiazione incidente con l'angolo di diffrazione della stessa, dopo che ha interagito con il materiale [36]. Nello specifico:

$$n\lambda = 2dsen\theta$$

Dove:

3.4.5

- $\lambda$  è la lunghezza d'onda
- n è un numero intero
- $sen\theta$  è il sen dell'angolo di diffrazione;
- d distanza che intercorre tra due piani cristallografici

Nella misura effettiva  $\lambda$  è noto,  $\theta$  viene misurato sperimentalmente quindi si ricava d [36]. Quest'ultimo verrà utilizzato per ricavare il parametro di cella *a* tramite la relazione:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$
(3.5)

Con h,k,l indici di miller del corrispondente piano cristallografico considerato. Questa relazione è utlizzata per sistemi a simmetria cubica [36].

(3.4)



Figura 3.14: rappresentazione schematica della diffrazione ai raggi x [37].

In questo elaborato le analisi XRD sono servite a valutare la presenza di  $\gamma''$ . Il diffrattometro, inizializzato secondo le impostazioni prima descritte, ha fornito un diffrattogramma con 5 picchi distinguibili, come mostrato in Figura 3.15.



Figura 3.15: Esempio di diffrattogramma di Inconel 625.

Tramite il software Origin Pro 9 è stato valutato l'angolo  $\theta$  corrispondente ad ognuno dei 5 picchi per poi risalire al parametro di cella apparente. I valori ottenuti sono stati inseriti su Excel per svolgere i calcoli necessari, riassunti in Tabella 3.

2 <del>0</del>	θ	rad 0	d (Å)	h	k	1	$\sqrt{(h^2+k^2+l^2)}$	a (Å)	NR
43.448	21.724	0.38	2.08	1	1	1	1.73	3.603	2.304
50.520	25.260	0.44	1.80	2	0	0	2.00	3.609	1.886
74.297	37.148	0.65	1.28	2	2	0	2.83	3.607	1.016
90.131	45.065	0.79	1.09	3	1	1	3.32	3.608	0.670
95.487	47.743	0.83	1.04	2	2	2	3.46	3.609	0.577

Tabella 3: Tabella ricavata dai calcoli svolti con Excel

Nelle prime tre colonne sono riportati i valori dell'angolo  $\theta$  rispettivamente 2 $\theta$ ,  $\theta$  e la conversione in radianti. Nella quarta colonna è presente la distanza dei piani cristallografici *d* espressa in Å e a seguire gli indici di miller con il calcolo della radice quadrata della somma dei loro quadrati. Gli indici sono tabulati e sono quelli tipici di un reticolo cubico. Infine il parametro di cella apparente *a* espresso in Å e, nell'ultima colonna, i valori della funzione di Nelson-Riley. Con questo metodo sono stati calcolati i 5 parametri di cella corrispondenti ai picchi principali del diffrattogramma.

Per determinare un parametro di cella in maniera più accurata però non basta considerare il parametro di cella apparente, visto che questa misura è soggetta a diversi errori sperimentali [38]. Nello studio di J. B. Nelson e D. P. Riley [38] si evince che la misura può essere esentata da questi errori considerando un angolo  $\theta$  di 90°, condizione che corrisponde ad una totale retroriflessione della radiazione lungo il percorso del fascio incidente [38]. Il metodo proposto in questo lavoro consiste nel plottare i risultati dei parametri di cella apparenti ottenuti con una certa funzione dell'angolo  $\theta$ , in modo tale da estrapolare il valore di *a* corrispondente ad un  $\theta=90^{\circ}$ . Nel lavoro il plot è stato provato con diverse funzioni dell'angolo  $\theta$ , ottenendo una funzione che approssimava l'andamento con maggiore linearità rispetto alle altre. La funzione è stata denominata funzione di Nelson-Riley (NR) e si presenta come segue:

$$\frac{1}{2} \left( \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$$
(3.6)

Un esempio dell'uso di questa funzione è riportato nel lavoro di A. Bunsch *et al.* [39] in cui si valuta la variazione del parametro di cella in Inconel 718 per diverse condizioni di forgiatura. Come mostra la Figura 3.16 in ascissa sono riportati i valori della funzione NR mentre in ordinata ci sono i valori del parametro di cella apparente. L'equazione riporta il termine noto, corrispondente ad un  $\theta=90^{\circ}$ , con il valore del parametro di cella effettivo.



Figura 3.16: Esempio di Plot NR [39].

# 4 Risultati e discussione

In questa sezione verranno esposti i risultati ottenuti in questo lavoro e commentati. Per una maggiore chiarezza espositiva verranno suddivisi in paragrafi per discutere separatamente le due leghe, anche se lo schema descrittivo utilizzato sarà valido per entrambe. Dopo una preliminare analisi delle condizioni iniziali pre-invecchiamento, saranno esposti i risultati ottenuti a seguito del trattamento termico, nelle condizioni di temperatura e tempo descritte in materiali e metodi. Si partirà con un'analisi qualitativa delle immagini prese al microscopio ottico, per poi approfondirla con immagini al SEM e al FESEM. Seguirà l'analisi d'immagine per le varie classi di particelle, per descrivere l'evoluzione microstrutturale, correlate alle durezze. In questo capitolo ci sarà inoltre l'esposizione del modello utilizzato per descrivere l'evoluzione delle fasi durante il trattamento termico.

# 4.1 Condizioni iniziali

## 4.1.1 Astroloy

Come già detto nei capitoli precedenti i campioni di Astroloy sono stati forniti in due diverse condizioni di trattamento termico dopo l'hipping. Queste condizioni sono le stesse adottate nel lavoro di E. Bassini [24], denominate con le sigle HT1 e HT2 e descritte nel paragrafo "Stato dell'arte". Si ricorda che esse stanno ad indicare due trattamenti differenti rispettivamente al di sopra e al di sotto della soglia di solubilizzazione di  $\gamma'$ . La Figura 4.1 mostra la microstruttura a basso ingrandimento di entrambe le condizioni di solubilizzazione.



Figura 4.1: Microstruttura di HT2 a) e HT1 b), a basso ingrandimento [20].

Si può già notare da queste immagini come la precipitazione sia presente a centro grano in entrambi i casi. La precipitazione a bordo grano non è risolvibile con questo ingrandimento. Nel caso di HT2 sembra che ci sia maggiore precipitazione a centro grano, o comunque che sia avvenuta per particelle più grossolane, quindi già apprezzabili all'ottico, rispetto ad HT1. Questo è dovuto proprio alla temperatura del trattamento termico di solubilizzazione, non sufficiente nel caso di HT2 a dissolvere le particelle di  $\gamma'$  più grossolane. Da segnalare inoltre un aumento della dimensione dei grani con l'aumentare della temperatura di solubilizzazione come mostrato in Figura 4.2.



Figura 4.2: Andamento della dimensione dei grani in funzione della temperatura di solubilizzazione. Sono cerchiate in rosso le temperature per (da sinistra) HT2 e HT1 [20].

Il microscopio ottico non basta per apprezzare appieno le differenze microstrutturali delle due diverse condizioni. Bisogna ricorrere a maggiori ingrandimenti utilizzando il SEM.



Figura 4.3: Immagini ad alto ingrandimento di HT2 a) e HT1 b) [20].

Come mostrato dalla Figura 4.3, che riporta le microstrutture di HT2 e HT1 ad alto ingrandimento, le differenze tra le due condizioni sono sostanziali. Nel caso di HT2 si osserva distintamente come le 3 classi di precipitati abbiano dimensioni molto differenti tra loro, dove il  $\gamma'$ ternario rappresenta la classe dominante. In HT1 invece è il  $\gamma'$ secondario ad essere la popolazione di precipitati maggiormente presente. Per quanto riguarda il  $\gamma'$  primario, si osserva come in entrambi i casi esso sia presente solo a bordo grano e abbia un'area nettamente maggiore alle altre due classi nel caso di HT2. In HT1 esso rimane sempre con un area maggiore del  $\gamma'$  secondario ma in maniera meno marcata, pur mantenendo una forma irregolare e allungata. Nel caso di HT1 infine il  $\gamma'$  ternario ha dimensioni molto ridotte rispetto ad HT2. In generale si può affermare che il trattamento di solubilizzazione condotto ad una temperatura maggiore (quindi HT1), porti ad una microstruttura caratterizzata da una popolazione di  $\gamma'$  mostrante una dimensione media più bassa. Questa affermazione è confermata in letteratura [20] con analisi quantitative ed è già stata approfondita nel paragrafo "Stato dell'arte".

Oltre a  $\gamma'$ in Astroloy precipitano anche carburi. Essi nelle immagini con detector sensibile agli elettroni retro diffusi appaiono brillanti vista la concentrazione elevata di elementi con peso atomico

superiore rispetto a quelli della matrice. Dopo HIP, quindi senza trattamenti termici successivi, si presentano con una forma prevalentemente sferica e un diametro di circa 600 nm [24]. Con il trattamento di solubilizzazione non subiscono variazione nelle dimensioni, mentre sembrano subire ingrossamento in seguito a trattamenti di invecchiamento primario e secondario [24].

I carburi maggiormente presenti sono di tipo  $M_6C$ , ricchi in Mo, distribuiti principalmente a centro grano e  $M_{23}C_6$ , ricchi di Cr, presenti in maggiormente a bordo grano [24][22][40]. La Figura 4.4 mostra un esempio della distribuzione dei carburi in un campione HT2.



Figura 4.4: Immagine che mostra la distribuzione dei carburi di un campione di Astroloy HT2 [24].

La temperatura di solubilizzazione non è abbastanza elevata da sciogliere i carburi, ragion per cui HT1 e HT2 avranno una situazione inziale molto simile.

## 4.1.2 Inconel 625

Per quanto riguarda Inconel 625, come già accennato, si è studiata una sola condizione di solubilizzazione. Si ricorda che il trattamento ha previsto un riscaldamento a 1150 °C per 2 ore, seguito da tempra in acqua, trattamento già eseguito in diversi casi riportati in letteratura. Come mostra la Figura 4.5a la microstruttura dei campioni solubilizzati presenta grani equiassici con una un gran numero di bordi di geminato. La struttura colonnare tipica delle tecniche produttive LPBF è stata eliminata dell'effetto della ricristallizzazione e crescita dei grani. Secondo il lavoro di G. Marchese *et al.* [27] la dimensione media dei grani varia tra valori compresi tra 10-15  $\mu$ m, fino ad un massimo di 80-100  $\mu$ m [27].



Figura 4.5: Microstruttura di Inconel 625 post trattamento di solubilizzazione, a basso ingrandimento a) e ad alto ingrandimento b) [27].

Nella Figura 4.5b si osserva nel dettaglio un bordo di grano ad alto ingrandimento. Si possono individuare dei carburi nanometrici, come indicato in Figura 4.5b, che sono di tipo MC, come da letteratura [27]. Probabilmente questi carburi, presenti già dopo il processo produttivo, sono rimasti anche dopo la solubilizzazione per via della temperatura non sufficientemente elevata per una loro dissoluzione [28]. Nel lavoro di S. Floreen *et al.* [41] è stato dimostrato che la solubilizzazione di questi carburi, che hanno composizione chimica NbC, inizi intorno ai 1200 °C, aumentando di estensione a temperature più alte. Inoltre dalla Figura 4.5a si notano dei pori derivanti dal processo SLM. E' possibile ottimizzare il processo fino ad ottenere valori di densità di 99.96 %, quindi una porosità residua di 0.0036 % [42].

# 4.2 Astroloy

## 4.2.1 Analisi qualitativa al microscopio ottico

Le osservazioni al mircroscopio ottico servono a fornire un quadro preliminare delle modificazioni che subisce la microstruttura. Sono usate principalmente per valutare la dimensione media dei grani e quindi per quantificare un eventuale ingrossamento degli stessi.

Le considerazioni sono state effettuate dopo l'osservazione di immagini a 1000x, (ingrandimento massimo raggiungibile), per poi dare una visione complessiva delle ore di trattamento con i quadri sinottici a 200x, che racchiudono tutte le condizioni studiate.

Per quanto riguarda HT1 trattato a 650 °C si nota una precipitazione a bordo grano che non sembra aumentare con il tempo di trattamento. Come mostrato dalla Figura 4.6 si possono individuare dei precipitati di forma sferoidale presenti a bordo grano, cerchiati in rosso. Essi hanno dimensione di circa 1  $\mu$ m, ma l'ingrandimento non fornisce informazioni riguardo alla loro distribuzione. I precipitati visibili con questo ingrandimento, in generale, non sembrano variare con il tempo di sovra-invecchiamento, né come sito di precipitazione né come dimensione.



Figura 4.6: Immagini a 1000x di campioni HT1 sovra-invecchiati a 650°C. I tempi di trattamento sono 50 ore a), 600 ore b) e 2000 ore c).

Aumentando la temperatura di sovra-invecchiamento a 760 °C si osserva una più marcata precipitazione ai bordi di grano, che sono molto più distinguibili in questo caso (Figura 4.7). Inoltre sembra che sia incrementata anche la precipitazione al centro dei grani. Anche i carburi, precedentemente osservati, sembrano essere presenti maggiormente sia a centro che e a bordo grano. In questo caso, soprattutto tra le 600 e le 2000 ore (Figura 4.7b e Figura 4.7c), il tempo di sovra-invecchiamento sembra influenzare la precipitazione, con un aumento del numero di precipitati visibili in concomitanza con l'incremento di ore di trattamento.



Figura 4.7: Immagini a 1000x di campioni HT1 sovra-invecchiati a 760°C. I tempi di trattamento sono 50 ore a), 600 ore b) e 2000 ore c).

HT2 invece presenta una microstruttura di partenza ben diversa, come già mostrato nel paragrafo "Condizioni iniziali". A 650 °C, come nel caso precedente, non sembra esserci variazione nella dimensione e numero dei precipitati a bordo grano con le ore di trattamento (Figura 4.8). Si notano precipitati sferoidali, associabili a carburi, presenti in tutte e tre le fasce orarie mostrate. A centro grano sembra esserci un leggero aumento del numero dei precipitati già a 600 ore di trattamento (Figura 4.8b).



Figura 4.8: Immagini a 1000x di campioni HT2 sovra-invecchiati a 650°C. I tempi di trattamento sono 50 ore a), 600 ore b) e 2000 ore c).

A 760°C, similmente ad HT1, aumenta la precipitazione già dalle 50 ore (Figura 4.9a). Il numero dei precipitati sembra aumentare con il tempo di sovra-invecchiamento. Questo effetto è ben visibile confrontando le immagini a 600 e 2000 ore (Figura 4.9b e Figura 4.9c). I precipitati, mostranti una presenza frammentata a bordo grano a 50 ore, tendono a formare un film continuo che si inspessisce con l'aumentare del tempo di trattamento, come già osservato da E. Bassini [24].

La temperatura di trattamento sembra inoltre influenzare la dimensione dei precipitati che si presentano più grossolani già dalle 50 ore di trattamento.



Figura 4.9: Immagini a 1000x di campioni HT2 sovra-invecchiati a 760°C. I tempi di trattamento sono 50 ore a), 600 ore b) e 2000 ore c).

## 4.2.2 Analisi qualitativa al SEM

Per avere maggiori informazioni sull'evoluzione microstrutturale bisogna servirsi del microscopio elettronico e aumentare l'ingrandimento. In questo lavoro è stato scelto un ingrandimento di 10000x con scansione BSE, per riuscire ad individuare le varie classi di  $\gamma'$ . Le considerazioni sull'evoluzione dei precipitati discusse in questo paragrafo verranno poi quantificate successivamente in una sezione dedicata.

Per quanto riguarda HT1 trattato a 650 °C, si può notare dalla Figura 4.10 come  $\gamma'$  secondario sembri subire un ingrossamento passando dalle 50 ore alle 600 ore di trattamento. Questo effetto sembra non essere presente aumentando ulteriormente le ore di trattamento. Nella Figura 4.10 sono cerchiati di rosso 2 carburi micrometrici, uno precipitato a brodo grano e l'altro al centro. Per osservarne la variazione nella dimensione e nella frazione volumica sono state fatte foto a più basso ingrandimento, discusse in seguito. La freccia, sempre nella Figura 4.10a, mostra come un'interruzione nella precipitazione di  $\gamma'$  secondario, ma si tratta di un effetto ottico dato dal fatto che in queste zone si sta osservando un geminato, quindi un piano differente dal resto dell'immagine. Come da letteratura [24]  $\gamma'$  primario non sembra subire modificazioni con il tempo di trattamento.  $\gamma'$  ternario è difficilmente risolvibile con questi ingrandimenti.



Figura 4.10: Immagini al SEM a 10000x, raffiguranti HT1 trattato a 650°C. Le ore di trattamento sono 50 a), 600 b) e 2000 c).

Con un sovra-invecchiamento a 760°C la situazione è molto diversa. Il  $\gamma'$  secondario subisce un ingrossamento evidente con le ore di trattamento insieme all'aumento della frazione in volume. Il  $\gamma'$  primario resta invariato. Una grande differenza si nota tra le 600 e le 2000 ore, in cui le due classi di precipitati presentano dimensioni più simili tra loro. A 50 ore di trattamento si osserva anche in questo caso la formazione isolata di carburi con morfologia più o meno regolare a bordo e a centro grano (Figura 4.11a, cerchiati in rosso). A 600 ore però inizia la formazione di un film di carburi a bordo grano che non era presente nel trattamento a 650 °C. A 2000 ore si nota una fase aciculare (Figura 4.11, cerchiata in verde), che inizia a formarsi a 1500 ore di trattamento e solo in questa condizione di temperatura, come sarà discusso in seguito.



Figura 4.11: Immagini al SEM a 10000x, raffiguranti HT1 trattato a 760°C. Le ore di trattamento sono 50 a), 600 b) e 2000 c).

Per quanto riguarda HT2, ad un sovra-invecchiamento di 650 °C, si possono notare distintamente le tre classi di  $\gamma'$  che presentano dimensioni molto differenti, come già segnalato nella sezione "Condizioni iniziali" (Figura 4.12). Anche in questo caso il  $\gamma'$  primario non subisce variazione con il trattamento termico. Nemmeno le altre due classi di precipitati sembrano subire variazioni nella dimensione. Una leggera differenza può essere notata nella percentuale in volume di  $\gamma'$  che sembra aumentare tra le 600 e le 2000 ore di trattamento. In generale confrontando queste immagini con quelle di HT1, sempre per un trattamento di 650 °C, si può evincere che HT2 mostri una maggiore stabilità termica.



Figura 4.12: Immagini a 10000x di HT2 trattato a 650 °C per 50 a), 600 b) e 2000 c) ore.

Aumentando la temperatura di sovra-invecchiamento a 760 °C i cambiamenti nella microstruttura sono netti, eccetto  $\gamma'$  primario che mantiene le sue dimensioni anche in questo caso. Si nota come, già passando dalle 50 alle 600 ore di trattamento (Figura 4.13a e 4.13b),  $\gamma'$  ternario subisca un aumento di dimensione oltre che di percentuale in volume. Anche il  $\gamma'$  secondario sembra seguire lo stesso andamento, ma in maniera meno evidente. Dalle 600 ore in poi si osserva una precipitazione a bordo grano di carburi di forma irregolare (Figura 4.13b e Figura 4.13c, cerchiati in rosso), come già descritto per HT1. Questi precipitati sembrano mantenere la propria dimensione con il tempo di trattamento, ma sembra aumentare la loro percentuale in volume. Anche in questo caso, come si era visto per HT1, a 2000 ore si nota una fase aciculare (Figura 4.13c, cerchiata in verde) che inizia a precipitare a 1500 ore di trattamento.



Figura 4.13: Immagini a 10000x di HT2 trattato a 760 °C per 50 a), 600 b) e 2000 c) ore.

Di seguito sono mostrati i *Quadri Sinottici 1-4* che raffigurano HT1 e HT2 in tutte le condizioni considerate.



*Quadro Sinottico 1: HT1 esposto a 650 °C di sovra-invecchiamento.* 



*Quadro Sinottico 2: HT1 esposto a 760 °C di sovra-invecchiamento.* 

50 ore

200 ore



*Quadro Sinottico 3: HT2 esposto a 650 °C di sovra-invecchiamento.* 



*Quadro Sinottico 4: HT2 esposto a 760 °C di sovra-invecchiamento.* 

## 4.2.3 Evoluzione di $\gamma'$

La prima classe ad essere valutata è stata il  $\gamma'$  primario. Si evince dalla letteratura [24] che il  $\gamma'$  primario non subisca variazioni di dimensioni e morfologia a causa dell'esposizione prolungata anche a maggiori temperature rispetto a quelle considerate in questo elaborato. Per conferma sono state analizzate le immagini di campioni esposti sia a 650 °C che a 760 °C, per il tempo iniziale e finale di sovra-invecchiamento, cioè 50 e 2000 ore. L'analisi è stata condotta per entrambi i trattamenti termici, HT1 e HT2. La Tabella 4 riassume i risultati ottenuti riportando la dimensione media di  $\gamma'$ primario nelle varie condizioni.

HT1	50 ore	2000 ore	
650 °C	1.356 ± 0.07 μm	1.314 ± 0.07 μm	
760 °C	1.315 ± 0.07 μm	1.304 ± 0.07 μm	
HT2			
650 °C	1.730 ± 0.09 μm	1.719± 0.09 μm	
760 °C	1.816± 0.09 μm	1.813 ± 0.09 μm	

Tabella 4: Andamento della dimensione di  $\gamma^{\prime}$  primario con il tempo di sovra-invecchiamento.

I dati ottenuti confermano quanto detto in letteratura [24]. Non si nota un netto aumento della dimensione di  $\gamma'$  primario con il tempo di sovra-invecchiamento in nessuna delle condizioni studiate. Nei paragrafi successivi verrà analizzata l'evoluzione di  $\gamma'$  secondario e ternario, separatamente per HT1 e HT2.

## HT1: evoluzione di $\gamma'$ secondario e ternario

Facendo riferimento al lavoro di E. Bassini *et al.* [20] la dimensione di partenza del  $\gamma'$  ternario si attesta attorno ai 150-155 nm per quanto concerne HT1. Ci si aspetta un ingrossamento più o meno marcato di  $\gamma'$ a seconda delle condizioni di sovra-invecchiamento, quali temperatura e tempo. Questo è dovuto alla diminuzione di energia interfacciale tra matrice e precipitato,  $\gamma/\gamma'$ , e alla differenza decrescente dei loro parametri di cella [43]. Oltre all'aumento della dimensione questo comporta anche un incremento della percentuale in volume dei precipitati.

E' stata valutata la frazione in volume del  $\gamma'$  totale. La percentuale di  $\gamma'$  iniziale si attesta sul 35% come riportato nel lavoro di E. Bassini [24]. Con l'aumentare del tempo di sovra-invecchiamento aumenta la precentuale in volume dei precipitati. Questo effetto è visibile già con un trattamento a 650 °C (Figura 4.14). Si può notare un andamento crescente anche se poco marcato dopo 600 ore, considerando che la percentuale massima di volume, raggiunta a 2000 ore, è di 43 ± 2 %. Un aumento decisamente netto si osserva a 760 °C (Figura 4.15). Dopo una prima fase che non si discosta dai valori ottenuti per 650 °C, si nota un netto aumento a 400 ore che va accentuandosi con l'aumentare del tempo di trattamento. In questo caso a 2000 ore è stata valutata una percentuale in volume di 62 ± 3%, molto maggiore rispetto al caso precedente.



Figura 4.14: Andamento della percentuale in volume di  $\gamma'$  a 650 °C.



*Figura 4.15:Andamento della percentuale in volume di*  $\gamma'$  *a 760 °C.* 

Considerando il sovra-invecchiamento a 650 °C, si può notare dalla Figura 4.16 un andamento stazionario delle dimensioni di  $\gamma'$  con il tempo di invecchiamento, tolta una dispersione iniziale dei dati durante le prime 400 ore di trattamento. Quest'ultima è probabilmente dovuta a limiti strumentali nella valutazione precisa della dimensione di  $\gamma'$ .

Aumentando la temperatura a 760 °C si nota (Figura 4.17) una dispersione molto minore dei dati iniziali ed un ingrossamento dei precipitati già dalle 50 ore di trattamento. Dopo un andamento lineare fino a 600 ore, si osserva un ingrossamento dei precipitati con l'aumentare del tempo di trattamento sino a 2000 ore, anche se poco marcato. Anche se in misura minore, come si evince dagli andamenti, la valutazione  $\gamma'$  ternario è sempre soggetta a dei limiti strumentali che rendono i risultati ottenuti imprecisi.



Figura 4.16: Andamento di y' ternario per HT1 trattato a 650°C.



Figura 4.17: Andamento di  $\gamma'$  ternario per HT1 trattato a 760°C.

Per quanto riguarda  $\gamma'$  secondario vale un discorso analogo al precedente nel caso del trattamento a 650 °C. Dalla Figura 4.18 si nota un andamento stazionario considerando la solita oscillazione nelle prime ore di trattamento. Tenendo conto della dimensione iniziale ricavata nel lavoro di E. Bassini *et al.* [20] di circa 300 nm, in questo caso abbiamo una dimensione molto simile a 50 ore di trattamento, cioè 315 ± 16 nm. La dimensione massima si raggiunge a 2000 ore di trattamento con un valore di 339 ± 17 nm. Questo denota un ingrossamento dei precipitati seppur minimo.

L'aumento di dimensioni di  $\gamma'$  secondario è decisamente più netto a 760 °C, come mostrato in Figura 4.19. Qui l'andamento crescente si nota già dalla prime ore di trattamento per poi accentuarsi dalle 300 ore in su. La dimensione a 50 ore è simile al caso precedente,  $310 \pm 15$  nm. Anche in questo caso il picco si raggiunge a 2000 ore, ma con una dimensione maggiore rispetto al caso precedente con un valore di 369 ± 18 nm.



Figura 4.18: Andamento di  $\gamma'$  secondario per HT1 a 650 °C.



Figura 4.19: Andamento di y' secondario per HT1 a 760 °C.

Riassumendo si può affermare che un trattamento di sovra-invecchiamento a 650 °C non sembri essere sufficiente a causare una netta evoluzione microstrutturale.  $\gamma$ 'secondario non mostra un ingrossamento significativo. La percentuale in volume aumenta lievemente, soprattutto per trattamenti prolungati (oltre 600 ore). Con sovra-invecchiamento a 760 °C si nota un'evoluzione microstrutturale decisamente più evidente del caso precedente. L'ingrossamento riguarda soprattutto  $\gamma'$  secondario già dopo 300 ore di trattamento. Il  $\gamma'$  ternario invece è soggetto ad errori nella misurazione, in entrambi i casi, dovuti, come già accennato, a limiti strumentali. Per approfondirne la valutazione sarebbe necessario utilizzare il FESEM. La percentuale in volume in questo caso cresce notevolmente con il tempo di sovra-invecchiamento.

## HT2: evoluzione di $\gamma$ 'secondario e ternario

HT2 presenta una maggiore differenza di dimensioni tra  $\gamma$ 'secondario e ternario. Inoltre la frazione relativa di queste due classi è molto vicina, diversamente a quanto accadeva per HT1 in cui  $\gamma$ 'secondario rappresenta la classe dominante [20].

La percentuale in volume di  $\gamma'$  nella condizione di 650 °C è mostrata dalla Figura 4.20. Come volume di partenza si considera un valore di 48 % [24]. L'andamento che si nota è stazionario durante le prime 600 ore di trattamento, con un incremento verso le 1000 ore. Da qui in poi la percentuale in volume rimane stabile. Il massimo si raggiunge, come sempre, a 2000 ore con un valore di 55 ± 3 %. Il trattamento a 760 °C invece vede un primo tratto stazionario che dura fino a 300 ore (Figura 4.21). Dalle 400 in poi segue un andamento crescente che culmina con il valore massimo a 1500 ore, il quale rimane invariato anche a 2000 ore di trattamento. Il valore massimo misurato è uguale a 68 ± 4 %, molto più alto rispetto al caso precedente.



Figura 4.20: Andamento della frazione di  $\gamma'$  a 650°C.



*Figura 4.21: Andamento della frazione di*  $\gamma'$  *a 760°C.* 

Con un trattamento a 650 °C  $\gamma'$  ternario non subisce un netto ingrossamento (Figura 4.22). Partendo da una dimensione iniziale di circa 200 nm [20] raggiungendo il massimo a 2000 ore con un valore di 210 ± 10 nm. Come mostra la Figura 4.23, a 760 °C si nota un aumento repentino a 400 ore seguito da un mantenimento delle dimensioni nelle ore successive. A 2000 ore in questo caso si raggiunge una dimensione di 230 ± 12nm.



Figura 4.22: Andamento di y'ternario a 650°C.



*Figura 4.23: Andamento di*  $\gamma$ ' *ternario a 760°C.* 

Per quanto riguarda  $\gamma'$  secondario si parte da una dimensione di circa 600 nm [20]. A 650 °C (Figura 4.24) si osserva un aumento della dimensione a 400 ore che rimane stazionaria fino alle 2000 ore. La dimensione valutata a 400 ore è di 620 ± 31 nm. La diminuzione che si osserva a 1000 ore è dovuta probabilmente ad errori sperimentali. Anche a 760 °C (Figura 4.25) si osserva un aumento della dimensione a 400 ore, che subisce un ulteriore incremento a 600 ore per poi mantenersi stabile nelle ore successive. A 600 ore si raggiunge una dimensione di 633 ± 34 nm. Anche in questo caso il punto a 1500 ore è probabilmente soggetto ad errori sperimentali. A 2000 ore si raggiungono dimensioni

paragonabili per le due temperature di trattamento, rispettivamente  $632 \pm 33$  nm a 650 °C e  $637 \pm 35$  nm a 760 °C.



Figura 4.24: Andamento di  $\gamma$ 'secondario a 650°C.



Figura 4.25: Andamento di  $\gamma$ 'secondario a 760°C.

Anche in questo caso i 650 °C di sovra-invecchiamento non sortiscono un effetto evidente sulle dimensioni della microstruttura. Anche la percentuale in volume non cresce di molto con il tempo di trattamento. Aumentando la temperatura a 760 °C si osserva un aumento della dimensione di  $\gamma'$  specialmente nel caso di  $\gamma'$ ternario, dopo 400 ore di trattamento. Come per HT1 la percentuale in volume a questa temperatura cresce nettamente con il tempo di trattamento.

#### Modellizzazione dell'evoluzione di $\gamma'$

In studi precedenti è stato dimostrato come l'ingrossamento di  $\gamma'$  segua il modello LSW (Lifshitz Slyozov e Wagner). Questo modello si basa sul fatto che l'aumento di dimensioni di  $\gamma'$  con il tempo avviene tramite la maturazione di Ostwald e che segua una legge di potenza [44]:

$$r_t^m - r_0^m = kt \tag{4.1}$$

Dove  $r_0$  è il raggio iniziale dei precipitati,  $r_t$  è il raggio medio calcolato al tempo di invecchiamento t, k è la costante di velocità e m è un esponente che può assumere diversi valori in base alle condizioni[44]. Nel caso di  $\gamma'$  m assume un valore di 3, in cui è predominante il meccanismo diffusivo in bulk [45].

Nella Figura 4.26 è mostrato un tentativo di adattare il modello LSW alle misure condotte in questo elaborato. Nel caso in questione è stato valutato l'andamento di  $\gamma'$  secondario per HT1 a 760 °C di sovra-invecchiamento.



Figura 4.26: Esempio di modello LSW applicato a  $\gamma'$  secondario HT1, a 760°C di sovra-invecchiamento.

Affinché il modello sia valido per le condizioni considerate il coefficiente di determinazione  $R^2$  deve essere molto prossimo ad 1. L'esempio riporta il caso con il coefficiente di determinazione più vicino a 1, tra i vari andamenti descritti nei paragrafi precedenti. Con un valore di 0.7415 ci si trova al limite dell'applicabilità di questo modello. Una possibile spiegazione può essere la morfologia delle particelle visto che il modello LSW è pensato per precipitati sferici [44]. Infatti dalle misure effettuate in questo elaborato è emerso che  $\gamma'$  non assuma solo morfologia regolare, ragion per cui è stata fatta una divisione con i precipitati irregolari, per poi considerarli congiuntamente negli andamenti. Inoltre tutte le misurazioni sono soggette agli errori strumentali dovuti ad un troppo basso ingrandimento. Per diminuire il margine di errore si deve ricorre a strumenti in grado di raggiungere maggiori ingrandimenti quali il FESEM o il TEM.

Visto che il  $\gamma'$  secondario di HT1 presenta delle particelle con una morfologia molto simile tra loro, l'andamento di questa classe di precipitati è quella che segue meglio il modello. Valutandola al FESEM si potrebbe ridurre lo scattering iniziale dei dati e quindi aumentare il valore di R<sup>2</sup>.

In HT2 invece la compresenza di più famiglie diverse di precipitati complica la situazione, considerando anche il fatto che la morfologia di  $\gamma'$  secondario in questo caso non risulta regolare come per HT1. Per confronto la Figura 4.27 mostra un esempio di applicazione del modello LSW a  $\gamma'$  secondario di HT2 a 760°C di sovra-invecchiamento. Si nota dal valore di R<sup>2</sup> che il modello non è valido in questo caso.



Figura 4.27: Esempio di modello LSW applicato a  $\gamma'$  secondario di HT2, a 760°C di sovrainvecchiamento.

#### 4.2.4 Carburi

Anche l'evoluzione dei carburi è stata valutata con ImageJ. In questo caso sono state analizzate immagini a 2500x, per avere un quadro più generale su distribuzione e dimensione dei carburi. Essi si presentano con una morfologia prevalentemente sferica, ma in determinate condizioni hanno assunto una forma irregolare. Per distinguere queste due tipologie di precipitato sono stati posti dei limiti su Excel, analogamente a quanto è stato fatto per  $\gamma'$ . In questo caso è stato posto un limite su AR di 1,7 al di sopra del quale i precipitati analizzati sono stati classificati come "irregolari". Come per  $\gamma'$  le analisi quantitative verranno discusse separatamente per HT1 e HT2.

#### HT1: evoluzione carburi

La Figura 4.27 mostra un campione HT1 dopo un sovra-invecchiamento di 650 °C per 50 ore. Le immagini a 2500x rivelano la presenza di carburi sia a centro che a bordo grano. Essi si presentano con una morfologia sferica come accadeva nella condizione as-hipped [24]. Questo significa che il trattamento termico subito dai campioni non è sufficiente a solubilizzare i carburi. La morfologia sferica viene mantenuta per tutta la durata del trattamento a 650 °C (Figura 4.28).



Figura 4.28: Distribuzione di carburi a 650 °C dopo 50 ore e 2000 ore (da sinistra).

A 760 °C essi subiscono un'evoluzione a partire da 600 ore di trattamento, precipitando a bordo grano con forma irregolare. Questa precipitazione evolve con il tempo, creando un vero e proprio film di precipitati a bordo grano (Figura 4.29). Questo effetto è stato osservato in letteratura [46] ed è dovuto alla dissoluzione dei carburi a centro grano e dal carbonio residuo solubile nella matrice. I carburi in questione sono di tipologia  $M_{23}C_6$  e precipitano preferenzialmente lungo i bordi di grano, ma in alcuni casi possono trovarsi anche lungo bordi di geminato [46]. Essi iniziano formarsi in un intervallo di temperatura che varia tra i 760-980 °C [46], ma la precipitazione di un vero e proprio film a bordo grano, secondo il lavoro di R. F Decker , si forma a 900-1000 °C [47]. Evidentemente con una temperatura di 760 °C, sufficiente per la precipitazione di carburi a bordo grano, si osserva la formazione di un film solo per tempi di trattamento prolungati.



L'analisi EDS condotta sui carburi irregolari conferma la presenza di Cr come elemento dominante (Figura 4.30 e Figura 4.31). Anche il picco sul Mo è visibile. Questo suggerisce che il carburo analizzato è misto.



Figura 4.30: Carburo irregolare di un campione dopo 1500 ore di trattamento.



Figura 4.31: Spettro del carburo analizzato confrontato con la matrice (Spettro 1).

La Tabella 5 mostra la composizione chimica del carburo ricavata dall'analisi.

Elemento	% peso [matrice/carburo]	% atomica [matrice/carburo]
Al	1.90/1.56	10.78/8.90
Ti	1.70/1.60	5.44/5.12
Cr	7.57/10.32	22.30/30.54
Со	5.95/6.08	15.47/15.87
Ni	15.94/11.86	41.57/31.06
Мо	2.78/5.30	4.44/8.50

Tabella 5: Composizione chimica del carburo.

In Figura 4.31 e Figura 4.32 sono presenti gli andamenti di dimensione media e frazione in volume di HT1 esposto a 650 °C.

La percentuale in volume e la dimensione media di partenza sono rispettivamente 0,35 nm e circa 625 nm, come condizione as-hipped [24]. Quando ci si riferisce ai carburi come dimensione media si intende il diametro nel caso di morfologia sferica, asse maggiore/lunghezza nel caso di precipitati irregolari.

Dopo 50 ore di sovra-invecchiamento non ci sono significative variazioni. Sono state misurate una frazione in volume di 0,38  $\pm$  0,02 % e una dimensione media di 630  $\pm$  30 nm. La misura della dimensione media in generale presenta un andamento oscillatorio (Figura 4.32), probabilmente dovuto ad errori sperimentali fino a 400 ore di trattamento, similmente a quanto accadeva per  $\gamma'$ . Nelle ore successive le dimensioni si attestano attorno ai 700-750 nm, denotando un possibile ingrossamento dei precipitati, seppur lieve. La percentuale in volume, invece, subisce un incremento a 600 ore con un valore di 0,48  $\pm$  0,02 %, dopo un inizio stazionario (Figura 4.33). A 1000 ore il valore rimane simile alla condizione precedente per poi incrementarsi nelle ultime due fasce orarie. A 2000 ore è stata misurata una percentuale in volume pari allo 0,72  $\pm$  0,05 %.



Figura 4.32: Andamento dimensioni medie di carburi per campioni HT1 trattati a 650 °C.



Figura 4.33: Andamento frazione carburi per HT1 trattato a 650 °C.

A 760 °C invece si osserva un andamento decrescente nella dimensione dei carburi (Figura 4.34). Partendo da una dimensione maggiore rispetto alla condizione as-hipped,  $694 \pm 34$  nm, questa subisce una diminuzione che si accentua dalle 600 ore in poi. In questa fascia oraria si può notare poi la comparsa di precipitati irregolari a bordo grano, come mostrato dalle immagini precedentemente esposte, che sono stati distinti da quelli sferici. Dopo un andamento crescente tra le 600 e le 1000 ore essi sembrano mantenere la propria dimensione andando avanti con le ore di trattamento, fino a raggiungere una dimensione di 541 ± 27 nm. E' stato osservato che essi precipitano solo a bordo grano. Nel grafico la divisione per forma distingue i precipitati presenti qui e a centro grano, con due diversi andamenti. Per quanto riguarda la percentuale in volume in questa condizione di temperatura si osserva un andamento crescente più netto rispetto al caso precedente (Figura 4.35). Un incremento significativo si osserva dalle 1000 ore per poi aumentare ulteriormente nelle ultime due fasce orarie. A 2000 ore è stata valuta una percentuale in volume di 1,41 ± 0,07 %.



Figura 4.34: Andamento dimensione carburi per HT2 trattato a 760 °C.



Figura 4.35: Andamento frazione carburi per HT1 trattato a 760 °C.

In sintesi un sovra-invecchiamento a 650 °C non sembra inficiare su dimensione e morfologia dei carburi. A 760 °C invece si nota un andamento decrescente delle dimensioni che prosegue fino alle 2000 ore di trattamento, per quanto concerne la morfologia sferica. Questa diminuzione delle dimensioni è in accordo con quanto detto in letteratura e cioè che i carburi a centro grano stanno subendo un graduale processo di dissoluzione che porterà alla formazione di carburi irregolari a bordo grano. Essi a partire da 600 ore hanno un andamento dapprima crescente fino a 1000 ore per poi stabilizzarsi. La percentuale in volume cresce in tutti e due casi ma molto più nettamente a 760 °C.

## HT2: evoluzione carburi

Anche in questo caso i carburi sono presenti sia a centro che a bordo grano. Come mostrato dalla Figura 4.36 essi assumono una morfologia prevalentemente sferica che si mantiene stabile anche dopo 2000 ore di trattamento, a 650  $^{\circ}$  C.



Figura 4.36: Campioni HT2 trattati a 650 °C per 50 ore e 2000 ore (da sinistra). Alcuni carburi a centro e a bordo grano sono cerchiati di rosso.

Anche in questo caso a 760°C, a partire da 600 ore, si verifica una precipitazione a bordo grano di particelle irregolari, che diventa sempre più evidente fino a 2000 ore (Figura 4.37). Questa precipitazione è stata osservata già da E. Bassini [24] nel suo lavoro, per tempi di sovra-invecchiamento più brevi ma con una temperatura di 820 °C.



Figura 4.37: Carburi irregolari a bordo grano dopo trattamento a 760 °C per 2000 ore.

L'analisi EDS conferma la composizione chimica che era stata valutata per HT1. Come si può notare dalla Figura 4.38 e Figura 4.39, il carburo analizzato è di natura mista come il caso precedente.



Figura 4.38: Carburo irregolare dopo 1500 ore di trattamento.



Figura 4.39: Spettro del carburo analizzato confrontato con la matrice (spettro 1).

## La Tabella 6 ne riassume la composizione chimica.

Elemento	% peso [matrice/carburo]	% atomica [matrice/carburo]
Al	3.81/1.35	10.23/3.74
Ti	3.63/1.95	5.49/3.06
Cr	16.20/28.24	22.57/40.72
Со	13.13/14.25	16.14/18.12
Ni	33.13/17.77	40.87/22.68
Мо	6.23/14.96	4.70/11.68

Analizzando l'andamento delle dimensioni si evince che dopo 50 ore di sovra-invecchiamento non ci si discosta nettamente dalle condizioni iniziali. Dopo HT2 la percentuale di volume dei carburi è di 0,37 con una dimensione media di 630 nm [24]. Dopo le prime 50 ore di sovra-invecchiamento è stata ricavata una percentuale in volume di  $0,39 \pm 0,02$  % e una dimensione media di 680  $\pm$  30 nm, leggermente maggiore delle condizioni inziali. La dimensione media è soggetta ad oscillazione come si può notare dalla Figura 4.40, che è dovuta probabilmente ad errori sperimentali. L'intervallo di dimensione è 700-850 nm e il valore massimo raggiunge nel caso di trattamenti più lunghi, oltre le 1000 ore. Questo fa dedurre che un ingrossamento dei precipitati potrebbe essere avvenuto in queste condizioni, ma visto che si tratta di precipitati grossolani la differenza di dimensione non è così netta. Considerando invece la percentuale in volume si ha un andamento evidente (Figura 4.41). Dopo una prima fase stazionaria fino a 600 ore di trattamento si nota un aumento repentino della percentuale in volume a 1000 ore, la quale si mantiene costante fino a 2000 ore. Qui si registra una frazione in volume di  $0.64 \pm 0.04$  %.



Figura 4.40: Andamento della dimensione dei carburi per HT2 trattato a 650 °C.



Figura 4.41: Andamento della frazione in volume dei carburi per HT2 trattato a 650 °C.

Considerando un sovra-invecchiamento a 760 °C la situazione cambia, come si nota dalla Figura 4.42. In questo caso la dimensione iniziale è più alta, con un valore di 751 ± 37 nm a 50 ore di trattamento. Dopo 100 ore di trattamento si osserva un aumento a 860 ± 43 nm che rappresenta il valore massimo misurato visto che da questa condizione in poi si osserva un andamento decrescente. Anche in questo caso, da 600 ore, inizia una precipitazione di carburi a bordo grano che assume una morfologia irregolare e per questo trattati separatamente. Come si può notare dalla Figura 4.43 essi hanno una dimensione che rimane stabile con le ore di trattamento, sui 600 nm. Per quanto riguarda la percentuale in volume si ha un andamento crescente. Si possono individuare tre zone nell'andamento della Figura 4.42. Una prima zona in cui si ha una percentuale in volume costante, da 50 a 300 ore di trattamento. Qui si parte da una frazione molto prossima alla condizione iniziale, pari a 0,39 ± 0,02 %, fino a raggiungere 0,42 ± 0,03 % a 300 ore. Nella seconda zona, in cui sono compresi i tempi di 400 e 600 ore, si ha una frazione di 0,7 ± 0,05 %. Infine nella terza e ultima zona che comincia dalle 1000 ore in poi si parte da una percentuale di 1,18 ± 0.06 per poi arrivare a 1,34 ± 0,08 % a 2000 ore.



Figura 4.42: Andamento dimensioni carburi per HT2 trattato a 760 °C.



Figura 4.43: Andamento della frazione dei carburi per HT2 trattato a 760°C. Sono evidenziate le 3 zone con cerchi colorati.

Per HT2 può essere fatto un discorso analogo ad HT1. A 650 °C non si nota una netta variazione nella dimensione dei carburi, mentre a 760 °C vi è un andamento decrescente netto. I carburi irregolari che si formano a 760 °C mantengono le dimensioni inalterate con il tempo di sovra-invecchiamento. Anche in questo caso l'andamento crescente della percentuale in volume è molto più marcato nella condizione a più alta temperatura.

## 4.2.5 Fase σ

Si osserva che da 1500 ore in poi, a 760 °C di sovra-invecchiamento, entrambi gli HT mostrano la precipitazione di una nuova fase identificata come fase  $\sigma$ . Con il detector BSE essa mostra una tonalità

simile ai carburi e presenta una morfologia aciculare, come si osserva in Figura 4.44. Come già accennato nel paragrafo dedicato alla descrizione delle fasi questa è una fase TCP con struttura cristallina tetragonale. La precipitazione della fase  $\sigma$  è stata studiata nel lavoro di J. Billigham e J. Lauridsen [48]. Qui è stata considerata una lega con composizione chimica molto simile all'Astroloy ed è stata osservata la presenza di fase  $\sigma$  in seguito ad un trattamento di sovainvecchiamento. Le condizioni in quel caso sono state di 850 °C per un tempo di 1000 ore [48].



Figura 4.44: Immagini a 10000x di HT1 e HT2 (da sinistra), dopo sovra-invecchiamento a 760 °C per 1500 ore. I cerchi verdi mostrano la fase  $\sigma$ .

Sono state condotte delle analisi EDS per studiarne la composizione chimica. La Figura 4.45 mostra il sito di analisi denominato "Spettro 2". Il campione scelto è un HT1 a 2000 ore di sovra-invecchiamento.



Figura 4.45: Immagine del sito di analisi.



Figura 4.46: Spettro 2 confrontato con la matrice (spettro 1).

Osservando lo Spettro 2 in Figura 4.46 si può notare come sia molto marcato il picco sul Cr che rappresenta l'elemento dominante anche se è presente una quantità non trascurabile di Mo. I risultati sono riassunti in Tabella 7.

Elemento	% peso [matrice/precipitato]	% atomica	
Al	9.57/7.59	10.49/8.52	
Ti	9.33/8.23	5.76/5.21	
Cr	38.65/47.25	21.98/27.53	
Со	32.41/30.23	16.26/15.54	
Ni	81.72/68.24	41.16/35.21	
Мо	14.16/25.23	4.37/8	

Tabella 7: Composizione chimica Spettro 2.

Confrontando questi risultati con un'altra analisi condotta per HT2 si evince che la composizione chimica non cambi con il trattamento termico subito. Si nota solo un'intensità più bassa dei picchi caratteristici probabilmente a causa di un segnale più disturbato. La Figura 4.47 e la Tabella 8 riassumono i risultati ottenuti per un campione HT2 sovra-invecchiato a 760 °C per 2000 ore.



Figura 4.47: Spettro fase sigma di HT2 confrontato con la matrice (spettro 2).

Elemento	% peso [matrice/precipitato]	% atomica
Al	5.52/4.96	9.90/9.07
Ti	5.40/5.44	5.45/5.60
Cr	23.38/27.17	21.74/25.76
Со	20.01/18.16	16.41/15.19
Ni	50.97/44.84	41.96/37.65
Мо	9.02/13.12	4.54/6.74

Tabella 8: Composizione chimica della fase per HT2.

La fase  $\sigma$  compare a centro e in alcuni casi a bordo grano. La sua frazione in volume sembra aumentare con il passaggio da 1500 ore a 2000 ore.

Per quanto riguarda la dimensione essa si attesta tra 1-2  $\mu$ m fino a raggiungere un massimo di 3  $\mu$ m a 2000 ore di sovra-invecchiamento, per entrambi gli HT (Figura 4.48 e 4.49).


Figura 4.48: Dimensioni fase  $\sigma$  HT1.



Figura 4.49: Dimensioni fase  $\sigma$  HT2.

#### 4.2.6 Durezza

Tutte le considerazioni e le misure fatte finora sono di notevole importanza. Infatti, in una lega indurita per precipitazione come l'Astroloy la variazione nella distribuzione e dimensione dei precipitati influenzano profondamente le proprietà meccaniche del componente. E' stato dimostrato come un ingrossamento dei precipitati possa causare un addolcimento del materiale, effetto che è da ricercarsi nell' interazione tra precipitati e dislocazioni [49]. La valutazione della durezza quindi fornisce una idea preliminare sull'influenza dell'evoluzione microstrutturale sulle proprietà meccaniche della lega.

I precipitati andranno ad inficiare sulla durezza in base a percentuale in volume e dimensione.

La Figura 4.50 mostra HT1 sovra-invecchiato a 650 °C. L'andamento mostrato si mantiene stazionario fino a 300 ore. A 400 ore la durezza subisce un lieve incremento probabilmente dovuto all'aumento di percentuale in volume di  $\gamma'$  che però non subisce ingrossamento contribuendo ad aumentare la durezza. Qui si registra una durezza di 448 ± 7 HV. A seguire si nota un andamento stazionario.

La diminuzione che si osserva a 2000 ore potrebbe essere dovuta ad un ingrossamento dei precipitati. In questa condizione di temperatura però quest'ultima inizia ad avvenire solo dopo 2000 ore di trattamento. In ogni caso la durezza misurata è di  $438 \pm 7$  HV che, paragonato al valore a 50 ore di  $441 \pm 10$  HV, rappresenta uno scarto minimo.

A 760 °C invece (Figura 4.51) si ha un andamento differente. A 100 ore si nota un incremento della durezza. Come nel caso precedente questo effetto può essere causato dall'aumento di volume di  $\gamma'$ che in queste condizioni sta iniziando ad aumentare di dimensione ma non sufficientemente da influire in maniera significativa sulla durezza. Dopo una fase stazionaria, a 600 ore sembra essere predominante l'ingrossamento che si traduce in un calo della durezza, effetto che perdura anche per 1000 ore di trattamento, accentuandosi. Qui si registra il valore minimo di durezza pari a 402 ± 8 HV.

La durezza più bassa in questa fascia oraria può essere spiegata con l'ingrossamento del  $\gamma$ 'ternario, che si attiva a tempi più lunghi di trattamento rispetto al  $\gamma$ 'secondario.

Anche se, come visto nei paragrafi precedenti, il  $\gamma'$  continua ad aumentare di dimensioni, da 1500 ore si nota un nuovo aumento della durezza. Questo effetto può essere spiegato considerando la precipitazione della fase  $\sigma$  che ha durezza superiore rispetto a  $\gamma'$ . Inoltre in queste fasce orarie come visto in precedenza è avvenuta la precipitazione di un film di carburi a bordo grano e potrebbe aver raggiunto una percentuale in volume tale da influire positivamente sulla durezza. Per queste ragioni la durezza a 2000 ore mostra un incremento rispetto alle condizioni precedenti con un valore di 424  $\pm 7$  HV.



Figura 4.50: Andamento della durezza per HT1 a 650°C.



Figura 4.51: Andamento della durezza per HT1 trattato a 760 °C.

Per quanto riguarda HT2 abbiamo un andamento simile ad HT1 con un sovra-invecchiamento a 650 °C (Figura 4.52). Partendo da una durezza più bassa possiamo notare un andamento stazionario,

che non subisce oscillazioni come avveniva nel caso precedente. L'unica flessione che si nota è a 1000 ore, ma considerando che non si hanno variazioni nella distribuzione e dimensione dei precipitati in questa condizione è probabilmente dovuta ad errori sperimentali. Paragonando le durezze a 50 ore e a 2000 ore si nota una differenza minima. I valori sono rispettivamente  $428 \pm 6$  HV e  $430 \pm 4$  HV. Anche in questo caso a 760 °C si osserva una diminuzione della durezza con l'aumentare del tempo di sovra-invecchiamento (Figura 4.53). L'ingrossamento dei precipitati inizia ad essere significativo da 400 ore anche se l'andamento decrescente è molto meno marcato del caso precedente. Questo può essere dovuto al  $\gamma'$  secondario che non sembra aver avuto un ingrossamento apprezzabile rispetto alla condizione di 650 °C. Si raggiunge il minimo della durezza a 600 ore con un valore di 411 ± 4 HV, contro un valore di 423 ± 7 HV a 50 ore. Successivamente si osserva un nuovo aumento della durezza che comincia da 1500 ore come nel caso precedente. Anche qui è probabilmente causato dalla fase  $\sigma$  e dall'aumento della precipitazione a bordo grano di carburi irregolari. A 2000 ore la durezza torna quindi ad assumere un valore simile a quello iniziale, pari a 424 ± 3 HV.



Figura 4.52: Andamento della durezza per HT2 a 650°C.



Figura 4.53: Andamento della durezza per HT2 trattato a 760 °C.

In generale si può asserire che con un trattamento di 650 °C la variazione della durezza in entrambi i casi sembri non essere molto significativa, anche se HT1 mostra un incremento a 400 ore che in HT2 non si registra. A 760 °C di trattamento i cambiamenti della durezza iniziano ad essere netti per entrambi gli HT. In particolare la fasce orarie in cui inizia a registrarsi un addolcimento del materiale sono 300-400 ore. Entrambi gli HT mostrano un nuovo aumento della durezza dalle 1500 ore in poi, dove in ambedue inizia a precipitare la fase  $\sigma$ . HT2 mostra una maggiore stabilità in temperatura rispetto ad HT1 vista la minor differenza di durezza registrata tra la condizione iniziale e le diverse variazioni con il tempo di sovra-invecchiamento.

# 4.2.7 Confronto dei risultati ottenuti

Confrontando i risultati è stato ottenuto che:

- HT1 trattato a 650 °C non mostra una rilevante evoluzione per nessuna classe di  $\gamma'$ . Le dimensioni di  $\gamma'$ non variano con il tempo di sovra-invecchiamento e si assiste ad un aumento contenuto della percentuale in volume. Stesso discorso può essere esteso ai carburi che rimangono di dimensioni stabili con il tempo di trattamento, pur aumentando leggermente in percentuale in volume.
- HT1 trattato a 760 °C, mostra sostanziali differenze rispetto al caso precedente. Qui si assiste
  ad un'evoluzione di γ'secondario che aumenta di dimensioni e percentuale in volume. La
  valutazione di γ'ternario è soggetta ad errori dovuti a limiti strumentali. Anche i carburi
  subiscono un'evoluzione evidente. I carburi a centro grano diminuiscono gradualmente di
  dimensione con le ore di trattamento. Essi stanno subendo un processo di dissoluzione che
  porta alla riprecipitazione di un film di carburi a bordo grano, già descritto in lavori precedenti.

Questo effetto è visibile da 600 ore in poi. Da segnalare infine che da 1500 ore si nota la formazione della fase TCP  $\sigma$ , che presenta una morfologia aciculare.

- HT2 trattato a 650 °C ha un comportamento simile ad HT1 nelle stesse condizioni. Non si nota un rilevante aumento della dimensione delle varie classi di  $\gamma'$ e si registra un lieve aumento della percentuale in volume. Anche i carburi hanno un comportamento simile ad HT1. Infatti non si registrano cambiamenti nella dimensione con le ore di trattamento e la percentuale in volume aumenta di poco con il tempo di trattamento.
- HT2 trattato a 760 °C mostra un'evoluzione netta nei precipitati con il tempo di trattamento. Le classi di  $\gamma$ 'secondario e ternario aumentano di dimensioni con il tempo di trattamento, specialmente la seconda. La percentuale in volume di  $\gamma$ ' aumenta in maniera molto più marcata. Per i carburi si può fare un discorso analogo ad HT1 nelle stesse condizioni. Si assiste ad una diminuzione della dimensione dei carburi a centro grano, a vantaggio di una riprecipitazione a bordo grano a partire da 600 ore. Anche in questo caso i carburi risultanti mostrano una morfologia irregolare e sono organizzati in un film semi-continuo. La percentuale in volume aumenta in maniera molto evidente con il tempo di trattamento. Anche in questo caso si nota la precipitazione della fase  $\sigma$  a partire da 1500 ore.

Tutti queste considerazioni non riguardano  $\gamma'$  primario che non ha mostrato cambiamenti nelle condizioni studiate.

Le Figure 4.54 e 4.55 mostrano uno schema in cui si riassumono i risultati appena descritti per HT1 e HT2, sottoposti ad un sovra-invecchiamento di 760 °C.



Figura 4.54: Modello fisico per HT1 sovra-invecchiato a 760 °C.



Figura 4.55: Modello fisico per HT2 sovra-invecchiato a 760°C.

E' stato applicato il modello LSW alle varie classi di  $\gamma'$ , nel caso del sovra-invecchiamento a 760 °C, in cui si nota un ingrossamento valutabile. Sono stati ottenuti i seguenti risultati:

- Una buona compatibilità con la descrizione dell'andamento di  $\gamma'$  secondario nel caso di HT1.
- Una scarsa compatibilità con le altre classi di  $\gamma'$ , specialmente nel caso di HT2.

La spiegazione è da ricercarsi nella morfologia delle particelle, visto che il modello LSW considera precipitati sferici. La morfologia che meglio approssima questa condizione è risultata essere quella di  $\gamma'$  secondario per HT1. HT2 non è compatibile con il modello vista la compresenza di diverse famiglie di precipitati, che rendono imprecise le singole analisi.

L'analisi dei precipitati è stata correlata alla durezza. A 650 °C di sovra-invecchiamento la durezza mostra un andamento stazionario con il tempo di invecchiamento salvo HT1 che mostra un leggero aumento a 400 ore. Questo è spiegabile con un leggero aumento della frazione di  $\gamma'$  che però, non subendo ingrossamento per via di una temperatura di trattamento troppo bassa, contribuisce ad aumentare la durezza. In tutti gli altri casi non essendoci variazioni significative nella dimensione e frazione dei precipitati non si notato variazioni apprezzabili in termini di durezza. A 760°C invece si hanno andamenti differenti:

- HT1 mostra un addolcimento a partire da 300 ore che va accentuandosi aumentando il tempo di invecchiamento. La durezza raggiunge il minimo a 1000 ore per poi subire un nuovo incremento, per via della precipitazione spinta a bordo grano e della comparsa della fase σ.
- HT2 mostra un addolcimento come nel caso precedente a 300 ore che si accentua ma in maniera molto meno marcata. Anche qui il nuovo incremento della durezza è imputabile alla precipitazione della fase  $\sigma$  e ai carburi irregolari a bordo grano.

La miglior risposta di HT2 rispetto ad HT1, correlabile all'evoluzione di  $\gamma'$  e confermata dalla durezza, può essere imputata alla differente dimensione delle singole classi di  $\gamma'$ . HT2 presenta 3 famiglie di precipitati di dimensioni molto diverse tra loro, quindi l'effetto dell'ingrossamento di  $\gamma'$  si ridistribuisce in quote differenti su ciascuna classe. Il  $\gamma'$  ternario in questo caso subisce un'evoluzione valutabile, contrariamente a quanto accadeva per HT1, e contribuisce attivamente a contenere l'aumento di dimensioni di  $\gamma'$  secondario. Ciò si traduce in un ingrossamento più contenuto dello stesso e quindi ad una maggiore stabilità termica del materiale.

Nello studio di F. H. Harf, [50] sono state studiate diverse leghe con composizione simile all'Astroloy e ne sono state testate le proprietà meccaniche in condizioni di sovra-invecchiamento e non. Di interesse per questo lavoro è la sezione dedicata al confronto delle proprietà meccaniche di campioni non sovra-invecchiati e altri esposti ad un sovra-invecchiamento di 760 °C per 1500 ore. E' emerso che questo ultimi presentavano un peggioramento rispetto ai primi in termini di resistenza a rottura e resistenza allo snervamento [50]. Anche in questo caso la causa è stata attribuita ad un ingrossamento di  $\gamma'$ , effetto dovuto alle condizioni di sovra-invecchiamento.

Nel lavoro di J. Rosler *et al.* [51] è stato studiato il comportamento di superleghe di Ni in condizioni di esposizioni in temperatura superiore a 700 °C, condizione considerata proibitiva per applicazioni inerenti ai motori a turbina. Le leghe studiate erano indurite per precipitazione di  $\gamma''$  e solo una di esse per precipitazione di  $\gamma'$ , di composizione simile all'Astroloy. Dai risultati è emerso che quest'ultima ha mostrato migliori prestazioni delle altre in termini di resistenza a creep [51]. E' emerso inoltre che una temperatura attorno ai 600 °C non sia proibitiva in termini di abbassamento della resistenza a creep. Aumentando la temperatura di esposizione a 700-750 °C si provoca un netto calo della resistenza a creep [51].

# 4.3 Inconel 625

## 4.3.1 Analisi qualitativa al microscopio ottico

L'analisi microstrutturale è stata condotta osservando i campioni lungo l'asse di crescita del campione (l'asse z).

L'analisi al microscopio ottico è utile per valutare il possibile effetto del trattamento termico sulla dimensione dei grani e sulla precipitazione, soprattutto la precipitazione intergranulare.

La microstruttura è caratterizzata da grani equiassici con un elevato numero di geminati, come si osservava per il solubilizzato (Figura 4.56). Si evince dalle immagini (Figura 4.56c) come la differenza nella precipitazione a bordo grano diventi sempre più marcata con l'aumentare del tempo di sovra-invecchiamento. Questo effetto è dovuto all'aumento del numero di precipitati. Infatti i bordi dei grani poco definiti e chiari nel caso delle 50 ore diventano molto più scuri ed evidenti aumentando il tempo di sovra-invecchiamento a 600 ore, effetto ancora più marcato se si considerano 2000 ore di trattamento. Da notare come la precipitazione sembri avvenire preferenzialmente lungo alcuni bordi nel caso delle 50 ore (Figura 4.56a, cerchiati di rosso), mentre già dalle 600 ore di trattamento essa è presente in maniera più uniforme. Questo effetto è dovuto alla segregazione a bordo grano i quali rappresentano zone caratterizzate da un'energia interfacciale che li rende chimicamente più reattivi. Per questa ragione i precipitati segregano preferenzialmente in queste zone [36]. I campioni presentano anche dei pori sferici (punti neri in Figura 4.56 e Figura 4.57) con dimensioni dell'ordine di alcuni µm.



Figura 4.56: Immagine a 500x di Inconel 625 a vari tempi di sovra-invecchiamento, 50 ore a), 600 ore b) e 2000 ore c). La scelta di questo ingrandimento, diverso dai 1000x adottati per Astroloy, deriva dalla maggiore dimensione dei grani di Inconel 625 che sono più apprezzabili ad un ingrandimento minore.

Per quanto riguarda l'ingrossamento dei grani non è stata riscontrata una variazione con il tempo di sovra-invecchiamento. La dimensione riportata è una dimensione media e non si discosta da quella di un campione solubilizzato. La Tabella 9 mostra le dimensioni medie misurate ai vari tempi di trattamento con deviazione standard. Il valore medio misurato si attesta sui 80 µm, coerentemente a quanto riportato nel lavoro di G. Marchese *et al.* [27]. Inoltre va precisato, come evidenziato nel lavoro di G. Marchese *et al.* [27], che i grani possano presentare dimensioni diverse tra loro che vanno dai 10-20 µm, fino ad un massimo di 100-130 µm, come mostrato in Figura 4.57.

Tempo di trattamento [ore]	Dimensione media grani (µm)
50	$80 \pm 9$
600	$82\pm 6$
2000	$80 \pm 10$

Tabella 9: Dimensione media dei gr	rani alle diverse ore di trattamento.
------------------------------------	---------------------------------------



Figura 4.57: Esempio della differenza nella dimensione dei grani. Immagine a 100x dopo 1000 ore di trattamento.

## 4.3.2 Analisi microstrutturale al FESEM

Il trattamento termico non modifica la dimensione dei grani e non sembra innescare fenomeni di ricristallizzazione. Tuttavia, il trattamento termico comporta la formazione di precipitati estremamente piccoli con dimensioni nanometriche che quindi richiedono la caratterizzazione attraverso il FESEM. Infatti, la temperatura promuove la precipitazione della fase  $\gamma''$ .

L'analisi microstrutturale è stata condotta su campioni trattati a 50, 300, 400, 1000 e 2000 ore, in modo da valutare l'evoluzione della fase  $\gamma''$ .

Dopo 50 ore di trattamento termico non è presente una precipitazione evidente (Figura 4.58). Potrebbe essere precipitato  $\gamma''$ , come si può notare dal diagramma TTT (Figura 4.59), ma con una dimensioni finissime e difficilmente risolvibili. A causa della segregazione i bordi di grano appaiono netti, ma nemmeno qui sembra essere avvenuta una precipitazione significativa. I precipitati di tonalità più chiara e distinguibili dalla matrice sono probabilmente carburi, come segnalato in letteratura [25]. Questi sono identificati come carburi MC [27]. La loro presenza contribuisce a rendere difficoltosa la visibilità di  $\gamma''$  visto che entrambi i precipitati sono ricchi in Nb, quindi potrebbero essere confusi gli uni con gli altri.



Figura 4.58: Bordo e centro grano di Inconel 625 dopo 50 ore di sovra-invecchiamento. L'ingrandimento è 200000x. Sono cerchiati in rosso dei precipitati sferici associabili a carburi.

Osservando il diagramma TTT (Figura 4.59) si evince che essi non debbano precipitare nelle attuali condizioni di sovra-invecchiamento. Questi carburi hanno origine dal processo produttivo e non si riesce a solubilizzarli con un trattamento di 1150 °C per 2 ore [27].



Figura 4.59: Diagramma TTT di Inconel 625, prodotto per laminazione a caldo [52].

La Figura 4.60 mostra un campione di Inconel 625 dopo 300 ore di sovra-invecchiamento. Qui si inizia a distinguere  $\gamma''$  che ha una morfologia a dischetto come confermato dalla letteratura [53]. Come evidenziato dalla Figura 4.60 esso precipita sia a bordo che a centro grano. Inoltre a bordo grano si notano dei precipitati irregolari più chiari, non presenti a 50 ore di trattamento. Questi precipitati sono probabilmente fasi di Laves some riportato dalla letteratura [41] e in accordo con il diagramma TTT.

A 300 ore la loro dimensione media è di  $118 \pm 60$  nm. Questa è una stima della dimensione media vista la forte irregolarità di questi precipitati che presentano morfologia e dimensioni molto differenti tra loro. A bordo grano potrebbero essere presenti anche dei carburi di tipo  $M_{23}C_6$  come riportato dalla letteratura [27], che precipitano a bordo grano appunto con forma irregolare.

A 400 ore non si nota una sostanziale differenza con i campioni trattati per 300 ore (Figura 4.61). Solo  $\gamma''$ sembra essere maggiormente distinguibile, il che suggerisce un possibile aumento di concentrazione, seppur lieve. I precipitati che potrebbero essere delle fasi di Laves assumono una dimensione media di 135 ± 65 nm.



Figura 4.60: Ingrandimento a 250000x di Inconel dopo 300 ore di trattamento a 650 °C.L'immagine mostra un bordo di grano. I precipitati d'interesse sono evidenziati per facilitarne la distinzione.



Figura 4.61: Immagine a 100000x dopo 400 ore di trattamento.

Aumentando il tempo di sovra-invecchiamento a 1000 ore si può osservare un aumento della concentrazione e dimensione dei precipitati (Figura 4.62). Si osserva una maggiore precipitazione a bordo grano. I precipitati, prima identificati come fasi di Laves, subiscono un ingrossamento e appaiono più "serrati" tra loro. La loro dimensione media raggiunge i  $178 \pm 67$  nm. L'evoluzione più interessante la subisce  $\gamma''$ . Oltre ad un aumento di dimensioni, come accaduto per le fasi di Laves, si

nota un progressivo passaggio da una morfologia discoidale ad una allungata. La nuova fase è descritta in letteratura [26] ed è denominata fase  $\delta$ . I dettagli di questa trasformazione verranno approfonditi più avanti, nel paragrafo 4.3.4 a pagina 84. Si può notare come essa precipiti sia a bordo (in maniera più evidente) che a centro grano (Figura 4.63), caratterizzata da una morfologia aciculare.



Figura 4.62: Bordo di grano di Inconel 625 dopo 1000 ore di sovra-invecchiamento. Sono evidenziate le fasi descritte.



Figura 4.63: Ingrandimento maggiore a centro grano che mostra la presenza di entrambe le fasi. Alcune particelle di  $\gamma''$  sono ancora in fase di trasformazione e quindi non classificabili come  $\delta$ .

A 2000 ore di trattamento si accentua ulteriormente la precipitazione a bordo grano (Figura 4.64), dove le fasi di Laves raggiungono la dimensione media di 198  $\pm$  70 nm. Aumenta inoltre la presenza della fase  $\delta$  rispetto al caso precedente e sembra presentare una dimensione media maggiore. Ora la distinzione tra la due fasi è più netta e ci sono meno fasi intermedie. Le particelle di  $\gamma''$  ancora non trasformate sono quelle più grossolane quindi con una cinetica di evoluzione più lenta (Figura 4.65).



Figura 4.64: Bordo di grano a 2000 ore di trattamento.



Figura 4.65: Ingrandimento maggiore di un bordo di grano dove si vede bene la differenza di morfologia tra le due fasi.

Il *Quadro Sinottico 5* mostrato qui di seguito riassume le varie condizioni descritte in questo paragrafo.



*Quadro Sinottico 5: Inconel 625 esposto a 650 °C di sovrainvecchiamento.* 

## 4.3.3 Evoluzione microstrutturale della fase metastabile $\gamma''$

La fase metastabile  $\gamma''$  è il principale rafforzante per la lega Inconel 625. E' stato osservato che sottoponendo questa lega all'esposizione termica di 650 °C, essa subisca un ingrossamento che aumenta con l'aumentare del tempo di trattamento.

La dimensione media dei precipitati, come mostra la Figura 4.66, è risultata essere crescente con il tempo di sovra-invecchiamento come già accennato, ed è stato osservato che la precipitazione inizia ad essere misurabile dopo 300 ore di trattamento con una distribuzione di particelle finissime, di dimensioni intorno ai  $16 \pm 5$  nm. Aumentando il tempo di sovra-invecchiamento a 400 ore si osserva un ingrossamento dei precipitati che assumono una dimensione media di  $22 \pm 6$  nm. A 1000 ore si registra un aumento considerevole delle dimensioni dei precipitati con un valore registrato di  $39 \pm 10$  nm. La dimensione maggiore è stata misurata per il trattamento più lungo, a 2000 ore. Qui la dimensione media raggiunge i  $54 \pm 16$  nm. La Tabella 10 riassume le dimensioni misurate per i diversi tempi.



Figura 4.66: Andamento della dimensione media di  $\gamma''$  in funzione del tempo di sovra-invecchiamento.

Ore di trattamento	Dimensioni medie [nm]
300	$16 \pm 5$
400	$22 \pm 6$
1000	$39 \pm 10$
2000	$54 \pm 16$

Tabella	10:	Sommario	delle	dimensioni	medie
---------	-----	----------	-------	------------	-------

Nel lavoro di L. M. Suave *et al.* [53] è stato dimostrato che l'evoluzione di  $\gamma''$  segua una legge di potenza descritto dal modello LSW [54], esposto in precedenza. In questo caso si sta considerando una morfologia a dischetto, che è contemplata nella teoria LSW. Qui l'equazione utilizzata per plottare i valori della dimensione media con i tempi di sovra-invecchiamento è:

$$L_t^3 - L_0^3 = kt (4.2)$$

L'unica differenza con l'equazione precedentemente descritta è la misura che si sta considerando: non più il raggio medio delle particelle, bensì il diametro medio dei dischetti. Quindi  $L_t$  rappresenta il diametro medio al tempo di invecchiamento t, mentre  $L_0$  nella condizione iniziale [54].

Questa equazione è stata applicata alle misure effettuate su  $\gamma''$ ed è emerso che il modello LSW descriva bene l'andamento della dimensione media visto che il coefficiente di determinazione è risultato essere 0.9963, come mostrato in Figura 4.67.



Figura 4.67: Modello LSW per  $\gamma''$ .

#### 4.3.4 Trasformazione di fase $\gamma'' \rightarrow \delta$

La fase  $\gamma''$  in determinate condizioni è metastabile e tende ad evolvere nella fase  $\delta$ , con uguale composizione chimica, ma con diversa cella cristallografica [55]. Infatti si passa da una cella tetragonale a corpo centrato, ad una ortorombica. Solitamente la sua precipitazione avviene tramite nucleazione a bordo grano seguita dalla crescita in sottili placchette che si estendono nei grani [55]. La nucleazione intragranulare avviene a causa della presenza abbondante di  $\gamma''$  anche a centro grano [55]. E' stato osservato come la fase  $\delta$  per tempi di sovra-invecchiamento bassi (circa 100 ore) precipiti in un intervallo di temperatura che va dai 700 °C fino ai 1000 °C (temperatura di solubilizzazione) [55]. Queste informazioni sono in accordo con il diagramma TTT (Figura 4.59). Nello studio di J. F. Radavich e A. Fort [56] è stato studiato Inconel 625 sottoposto a trattamenti di sovra-invecchiamento per tempi lunghissimi. Considerando il trattamento a 650 °C dopo 16000 ore è stato osservato che la struttura a bordo grano presenta dei precipitati a placchette e a centro grano si osserva una popolazione di particelle allungate che sono state identificate come fase  $\delta$  [56] (Figura 4.68).



Figura 4.68: Fase delta a centro e bordo grano [56].

Nel lavoro di L. M. Suave *et al.* [53] è stato studiato l'intervallo di precipitazione della fase  $\delta$  in Inconel 625 per due condizioni diverse. Sono stati esaminati campioni laminati con un successivo trattamento di solubilizzazione ("As rolled",AR) e campioni sottoposti a taglio in rotazione ("Shear Spinning", SS). Sono stati ricavati dei diagrammi TTT in cui è studiata la stabilità della fase  $\delta$  in diverse condizioni di temperatura e tempo di sorvrainvecchiamento. Si può notare dal grafico in Figura 4.69 che nel caso di campioni AR, la precipitazione della fase  $\delta$ , nelle condizioni compatibili con questo elaborato (650 °C), inizi ad avvenire intorno alle 1000 ore, proprio come descritto nel paragrafo precedente.



Figura 4.69: Diagramma TTT sulla stabilità della fase  $\delta$  [53].



Figura 4.70: Diagramma TTT sulla stabilità della fase  $\gamma''$  [53].

Lo schema riassuntivo rappresentato in Figura 4.71 identifica i vari intervalli di tempo in cui sono presenti  $\gamma''$  e  $\delta$ , simulando un trattamento termico condotto a 650 °C fino a 2000 ore. Gli intervalli descritti sono posti in base alle informazioni ricavate in questo elaborato e potrebbero variare in caso di analisi più approfondite. Si osserva che la fase  $\gamma''$  compaia intorno a 300 ore per poi restare visibile fino a 2000 ore. La fase  $\delta$  invece compare più tardi, intorno a 1000 ore.  $\gamma''$ 



Figura 4.71: Schema riassuntivo della precipitazione delle due fasi. In verde sono evidenziate le condizioni osservate in questo elaborato.

Confrontando le Figure 4.69 e 4.70 con lo schema si evince che la precipitazione della fase  $\delta$  avvenga in tempi comparabili ad un componente prodotto per laminazione a caldo, a parità di temperatura di trattamento. Invece  $\gamma''$ sembra precipitare per tempi molto più brevi sempre nel caso di un componente prodotto per laminazione a caldo (anche meno di 10 ore), visto che a 50 ore non è stata riscontrata la presenza di  $\gamma''$  in questo lavoro.

Per misurare la dimensione media di  $\delta$  è stato nuovamente utilizzato il software ImageJ. I risultati sono riassunti in Tabella 11.

Tabella 11: Dimensioni medie di  $\delta$ .

Ore	Dimensione media [nm]
1000	$72 \pm 15 \text{ nm}$
2000	$91 \pm 23 \text{ nm}$

#### 4.3.5 Durezza

L' analisi sulla variazione della durezza fornisce un'idea dell'andamento delle proprietà meccaniche in seguito all'evoluzione microstrutturale. Per Inconel 625 sono state effettuate due tipologie di prove per avere una maggiore riproducibilità dei risultati e per conformarli alle misure che si possono reperire in letteratura. Le prove sono state di durezza Brinell e durezza Vickers.Le Figure 4.72 e 4.73 mostrano l'andamento della durezza in funzione del tempo di sovra-invecchiamento, per entrambe le tipologie di prova. I risultati ottenuti sono compatibili con quanto si trova in letteratura e si nota che per entrambe le durezze è stato ricavato lo stesso andamento crescente[27] [26] [27].



Figura 4.72: Durezza Brinell dei campioni trattati termicamente a 650 °C fino a 2000 ore.



Figura 4.73: Durezza Vickers dei campioni trattati termicamente a 650 °C fino a 2000 ore.

Ore	Durezza Brinell [HBW]	Durezza Vickers [HV]
50	$246 \pm 5$	$326\pm20$
100	$258\pm 6$	$329\pm24$
200	$277 \pm 7$	$336 \pm 14$
300	$304 \pm 4$	$381 \pm 6$
400	$300 \pm 5$	$380 \pm 7$
600	$303 \pm 4$	$388 \pm 7$
1000	$314 \pm 4$	$403 \pm 5$
1500	$320 \pm 3$	$409 \pm 4$
2000	$325 \pm 4$	$414 \pm 5$

Tabella 12: Valori delle durezze misurate.

La Tabella 12 riassume i valori di durezza misurati.

Dai grafici si può notare un andamento crescente sin dalle prime ore di trattamento. A 300 ore si registra un netto aumento di durezza. Questo è dovuto probabilmente alla precipitazione della fase  $\gamma''$ , come dimostrano le immagini al FESEM e la diminuzione del parametro di cella dalle analisi XRD. L'effetto dell'aumento di durezza a causa di  $\gamma''$  è confermato dalla letteratura [26]. Con l'aumento del tempo di invecchiamento aumenta la precipitazione di  $\gamma''$ , quindi continua ad incrementare anche la durezza. Da 1000 ore in poi l'effetto di  $\gamma''$  è coadiuvato dalla presenza della fase  $\delta$  che inizia a precipitare da questo tempo di invecchiamento in poi, come spiegato nei paragrafi precedenti. E' stato

dimostrato in letteratura come la precipitazione di questa fase infragilisca il materiale comportandone una diminuzione della duttilità [57]. Questo effetto sinergico delle due fasi sulla durezza è già stato trattato in lavori precedenti [27][26]. Nel lavoro di S.Malej *et al.* [26] è stato studiato il sovrainvecchiamento a 650 °C di Inconel 625, laminato a caldo. Anche in questo lavoro sono state raggiunte le 2000 ore di trattamento e qui è stato osservato un leggero decremento della durezza. La spiegazione che è stata data è nell'eccessiva frazione di fase  $\delta$ , che sovrastava la fase  $\gamma''$ impedendone un'ulteriore precipitazione. La causa è da attribuirsi allo stato di deformazione imposto dalla laminazione a caldo che accelera la cinetica di precipitazione della fase  $\delta$  [26]. Anche nel lavoro di G. Marchese *et al.* [27] è stata attribuita una durezza più bassa al caso di campioni sovra-invecchiati a temperature maggiori, caratterizzati quindi dall'assenza della fase  $\gamma''$ [27]. Nel caso proposto in questo elaborato non si osserva questo effetto, nemmeno per 2000 ore di trattamento. La spiegazione potrebbe essere che temperatura e tempo di invecchiamento non sono tali da consentire una completa trasformazione  $\gamma'' \rightarrow \delta$ , quindi è ancora presente gran parte della fase  $\gamma''$ . Questo si traduce in un effetto positivo sulla durezza.

#### 4.3.6 Analisi XRD

Le analisi XRD sono state effettuate sul campione solubilizzato e sui campioni trattati termicamente, per valutare la precipitazione delle varie fasi usando la variazione del parametro di cella della matrice austenitica fcc, come riportato in letteratura [39].

Le condizioni studiate sono state 0, 50, 100, 400, 1000 e 2000 ore. Con 0 ore si intende un campione solubilizzato, che non abbia subito trattamenti successivi di sovra-invecchiamento, che viene usato come riferimento per rilevare la variazione del parametro di cella.

Il difrattogramma dei vari campioni è riportato in Figura 4.74.



Figura 4.74: Spettro totale Inconel 625 nello stato solubilizzato e dopo trattamenti termico a 650 °C per 50, 100, 400, 1000, 2000.

Per studiare più approfonditamente la variazione del parametro di cella a è stata utilizzata la funzione di Nelson Riley, plottandola con i valori di a ricavati dall'angolo  $\theta$  in corrispondenza dei picchi di

diffrazione. La Figura 4.75 mostra l'esempio di un plot eseguito con questa tecnica per un campione solubilizzato.



Figura 4.75: Esempio di plot NR.

#### Variazione del parametro di cella e modello fisico

Dall'andamento in Figura 4.76 si osserva che già dopo 50 ore di sovra-invecchiamento il parametro di cella diminuisca, rispetto alla condizione di solubilizzato, molto probabilmente a causa della precipitazione della fase  $\gamma''$ . Una nuova diminuzione si verifica a 400 ore, dove si era notata dalle immagini al FESEM la precipitazione della fase  $\gamma''$ . A 1000 ore si osserva di nuovo una diminuzione che si accentua a 2000 ore. Ciò può essere dovuto alla precipitazione della fase  $\delta$ , assente fino a questo momento. Questa ipotesi è supportata dalla letteratura [28] che associa la diminuzione del parametro di cella proprio alla presenza di questa fase e dalla conseguente riduzione di Nb. L'accentuarsi della riduzione del parametro di cella a 2000 ore è dovuto probabilmente all'aumento di fase  $\delta$  per questo tempo di trattamento, come confermato dall'analisi al FESEM. Inoltre, la precipitazione a bordo grano di carburi e fasi di Laves comporta la diminuzione di elementi come Cr, Fe, Ni, Nb e Mo dalla matrice, che si traduce in una uteriore diminuzione del parametro di cella [28]. La Tabella 13 riassume i valori dei parametri di cella ricavati.



Figura 4.76: Andamento del parametro di cella in funzione del tempo di sovra-invecchiamento.

Tabella 13: Sommario delle misure di a.

Tempo di sovra-invecchiamento [ore]	Parametro di cella <i>a</i> [Å]
0 [Solubilizzato]	$3.606\pm0.003$
50	$3.600\pm0.001$
100	$3.600\pm0.001$
400	$3.599\pm0.001$
1000	$3.597\pm0.001$
2000	$3.594\pm0.001$

La Figura 4.77 mostra uno schema riassuntivo dell'evoluzione microstrutturale studiata per l'Inconel 625 in questo elaborato.





Figura 4.77: Modello fisico dell'evoluzione microstrutturale di Inconel 625.

# 5 Conclusioni

Lo scopo dell'elaborato era di valutare l'evoluzione microstrutturale di Astroloy e Inconel 625, in condizioni di sovra-invecchiamento. Le due leghe sono prodotte e trattate in maniera differente, perciò nelle conclusioni verranno trattate separatamente. I trattamenti termici effettuati sono volti a simulare le condizioni in cui possono versare i componenti in opera. Le proprietà meccaniche sono fortemente sensibili alla temperatura, ragion per cui è scopo di questo elaborato indagarne le cause, studiando le variazioni microstrutturali delle leghe considerate. I dati ottenuti potrebbero aiutare a capire se una determinata lega, prodotta e trattata in un certo modo, sia idonea ad operare in determinate condizioni.

# 5.1 Astroloy

I campioni di Astroloy sono stati prodotti tramite HIP e sottoposti a due diversi trattamenti termici denominati HT1 e HT2. Essi indicano un trattamento termico rispettivamente al di sopra e al di sotto della temperatura di solubilizzazione di  $\gamma'$ . Il confronto tra i due permetterà di capire quale comporti una maggiore stabilità termica e quindi risulti più idoneo ad essere applicato in caso di condizioni simili a quelle studiate.

Da un'analisi preliminare al microscopio ottico, per entrambi gli HT, si evince che il trattamento a 650 °C non causi un eccessivo cambiamento nella microstruttura. Al contrario, a 760 °C si inizia a notare una maggiore precipitazione a centro grano, sintomo della criticità di questa temperatura rispetto alla precedente.

Approfondendo le analisi con le immagini al SEM quanto detto per il microscopio ottico viene confermato. In questo caso si riescono ad osservare e distinguere le varie classi di  $\gamma'$ .

A 650 °C per entrambi gli HT, non si notano sostanziali differenze aumentando il tempo di sovrainvecchiamento. La percentuale in volume di  $\gamma'$ aumenta lievemente, ma non la dimensione.

A 760 °C invece si assiste ad un'evoluzione evidente di  $\gamma'$  che aumenta di dimensioni e percentuale in volume, per entrambi gli HT.

Discorso analogo può essere fatto per i carburi visto che in entrambi i casi non si notano sostanziali differenze in dimensione e percentuale in volume con il tempo di trattamento considerando una temperatura di 650 °C. A 760 °C invece si assiste ad una diminuzione della dimensione dei carburi con il tempo di invecchiamento in entrambi gli HT. Essi stanno subendo un processo di dissoluzione che porta alla formazione di un film a bordo grano costituito da carburi irregolari, a partire da 600 ore. Le analisi EDS hanno confermato che questi sono carburi misti di Cr e Mo.

In entrambi gli HT si osserva la precipitazione di una nuova fase a 760 °C di sovra-invecchiamento da 1500 ore in poi. La fase in questione, identificata come  $\sigma$ , presenta una morfologia aciculare e una composizione chimica simile ai carburi irregolari che precipitano a bordo grano, confermato dalle analisi EDS.

Le misure di durezza hanno mostrato un andamento stazionario per un sovra-invecchiamento a 650 °C. A 760 °C invece è stato ricavato un andamento decrescente, in concomitanza con l'aumento di dimensioni di  $\gamma'$ . Nel tratto finale della curva si è registrato un nuovo incremento dovuto alla precipitazione spinta di carburi a bordo grano e della fase  $\sigma$ . Questi risultati sono validi per entrambi gli HT, anche se HT2 ha mostrato una minore variazione di durezza rispetto ad HT2.

In conclusione si può asserire che un sovra-invecchiamento a 650 °C per tempi prolungati non sembri sufficiente a provocare cambiamenti netti nella microstruttura dell'Astroloy per nessuno dei due HT studiati.

Con un sovra-invecchiamento a 760 °C si provocano considerevoli variazioni nella microstruttura dei componenti anche con 300-400 ore di trattamento. In entrambi gli HT si registrano variazioni nella dimensione e nella frazione dei precipitati, oltre alla comparsa della fase  $\sigma$ . HT2 però mostra una miglior risposta all'esposizione in temperatura rispetto ad HT1, vista la compresenza di più famiglie

di precipitati soggetti ad ingrossamento, il quale risulta essere distribuito tra di esse con un effetto finale molto meno severo. Il risultato è una più contenuta variazione di durezza.

Esposizioni prolungate ad una temperatura di 760 °C potrebbero ridurre la durabilità e la affidabilità dei componenti in opera. Sarebbe utile approfondire la variazione di diverse proprietà meccaniche con tempo e temperatura di sovra-invecchiamento, al fine di avere una più chiara percezione dell'affidabilità dei componenti in opera, visto che essi sono sottoposti sollecitazioni meccaniche.

Bisogna tenere in considerazione però che, nel caso di componenti per motore a turbina, l'esposizione a temperature così elevate non avviene in maniera continuativa per così tante ore, ma solo per tempi ridotti e sporadici nel tempo. Questo suggerisce l'importanza di svolgere future analisi di approfondimento sulla fatica termica di Astroloy, per determinare eventuali variazioni microstrutturali causate da esposizioni a temperature elevate reiterate nel tempo.

#### 5.2 Inconel 625

Il processo produttivo utilizzato per i campioni di Inconel 625 è una tecnica di AM chiamata SLM. I componenti di Inconel 625 così prodotti sono stati solubilizzati a 1150 °C per 2 ore seguiti da tempra in acqua, in modo da ottenere una microstruttura adatta per applicazioni ad alta temperatura compatibile con le applicazioni aeronautiche ed aerospaziali, come ad esempio le palette per le turbine.

La temperatura di sovra-invecchiamento è stata fissata a 650 °C per simulare la massima temperatura a cui è generalmente soggetta Inconel 625 quando è sottoposto a dei carichi. Dopo aver indagato la condizione di solubilizzato è stata condotta un'analisi qualitativa sulle immagini prese al microscopio ottico. Da queste si evince che incrementando il tempo di sovra-invecchiamento aumenti la precipitazione a bordo grano. La dimensione dei grani è risultata invariata in seguito al trattamento.

Si sono condotte diverse analisi microstrutturali per studiare l'evoluzione microstrutturale della lega di Inconel 625. Dalle analisi si evince che l'esposizione prolungata a 650 °C provochi una graduale precipitazione di diverse fasi nel materiale. E' stata notata la presenza a bordo grano di fasi di Laves, come da letteratura, a partire dalle 300 ore di sovra-invecchiamento. Da 300 ore in poi è stata osservata la precipitazione di  $\gamma''$ che subisce ingrossamento con il tempo di invecchiamento. E' stato dimostrato che l'ingrossamento di  $\gamma''$ segua una legge di potenza descritta dal modello LSW.

E' stata osservata poi una progressiva trasformazione di  $\gamma''$ in fase  $\delta$  a partire da 1000 ore di trattamento termico, la cui entità aumenta con il tempo di sovra-invecchiamento. Anche la fase  $\delta$  è risultata di dimensioni maggiori a tempi di sovra-invecchiamento più alti.

Sono state condotte delle analisi XRD per confermare quanto visto con le immagini al FESEM, quindi per dimostrare l'avvenuta precipitazione tramite la variazione del parametro di cella. Il risultato ottenuto è stato un andamento decrescente che inizia intorno a 400 ore, in cui era stata osservata la precipitazione di  $\gamma''$ . Da qui in poi questo effetto si accentua vista la precipitazione della fase  $\delta$ .

L'evoluzione dei precipitati è stata infine correlata alle misure di durezza. Da queste è risultato che le variazioni delle proprietà meccaniche avvengano anche dopo le prime ore di sovra-invecchiamento in maniera contenuta. Aumentando le ore di trattamento e quindi la precipitazione si osserva un aumento drastico della durezza (da 300 ore in poi) che tende a stabilizzarsi dopo migliaia di ore.

Rispetto ad un processo di laminazione a caldo la trasformazione  $\gamma'' \rightarrow \delta$  avviene con un sovrainvecchiamento più lungo a parità di temperatura. Questo è dovuto allo stato di deformazione indotto dalla laminazione a caldo che accelera la cinetica di trasformazione.

Come studi futuri sarebbe interessante valutare la natura dei precipitati in maniera più approfondita, tramite analisi della composizione chimica e studiarne la percentuale in volume, in modo da avere più informazioni per quanto concerne la correlazione con la variazione delle proprietà meccaniche.

# Bibliografia

- [1] M. J. Donachie, "Superalloys: A Technical Guide, 2nd Edition," *America (NY).*, pp. 1–409, 2002.
- [2] L. Marchino, "Caratterizzazione di campioni in superlega Inconel 625 prodotti mediante Selective Laser Melting," 2017.
- [3] F. Pyczak, B. Devirent, and H. Mughrabi, "The Effects of Different Alloying Elements on the Thermal Expansion Coefficients, Lattice Constants and Misfit of Nickel-Based Superalloys Investigated by X-Ray Diffraction," *Superalloys 2004*, pp. 827–836, 2004.
- [4] S. Biamino, "Corso di Laurea in ingegneria Aerospaziole, Materiali per l'aerospazione, Superleghe, Dispense del corso." 2017.
- [5] M. Actis Grande, "Metal Forming Technologies, slides del corso." 2018.
- [6] C. Bampton, W. Goodin, T. V. Daam, G. Creeger, and S. James, "Net-shape HIP powder metallurgy components for rocket engines," *Int. Conf. Hot Isostatic Press.*, pp. 1–31, 2005.
- [7] L. Zheng, G. Schmitz, Y. Meng, R. Chellali, and R. Schlesiger, "Mechanism of intermediate temperature embrittlement of ni and ni-based superalloys," *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 37, no. 3, pp. 181–214, 2012.
- [8] E. Bassini, "Metal forming technologies, Powder Metallurgy: HIP, slides del corso." 2018.
- [9] "Isostatic Pressing." [Online]. Available: https://www.mpif.org/IntrotoPM/Processes/IsostaticPressing.aspx. [Accessed: 11-Oct-2018].
- [10] C. A. Biffi, "Produzione additiva/Additive Manufacturing," in *La metallurgia italiana*, .
- [11] "Empa Coating Competence Center Selective Laser Melting (SLM)." [Online]. Available: https://www.empa.ch/web/coating-competence-center/selective-laser-melting. [Accessed: 11-Oct-2018].
- [12] C. T. (Chester T. Sims, N. S. Stoloff, and W. C. Hagel, *Superalloys II*. Wiley, 1987.
- [13] G. Marchese, "Materiali per la fabbricazione additiva, Esercitazione I, slides del corso." 2018.
- [14] D. Milanese, "Materiali per la fabbricazione additiva, Interaction of igh power beams with materials, slides del corso." 2018.
- [15] B. Vayre, F. Vignat, and F. Villeneuve, "Metallic additive manufacturing: state-of-the-art review and prospects," *Mech. Ind.*, vol. 13, no. 2, pp. 89–96, 2012.
- [16] "Solved: Reproduced Below Is The Aluminum-nickel Phase Diag... | Chegg.com." [Online]. Available: https://www.chegg.com/homework-help/questions-and-answers/reproducedaluminum-nickel-phase-diagram-nickel-rich-side-diagram-basis-nickel-based-superq7914183. [Accessed: 11-Oct-2018].
- [17] P. Fino, "Materiali per la fabbricazione additiva, leghe di Ni, slides del corso." 2017.
- [18] M. Ashby, Materials : engineering, science, processing, and design., 2nd ed. .
- [19] A. P. I. Popoolaa, K. M. Oluwasegun, O. E. Olorunniwo, P. O. Atanda, and V. S. Aigbodion, "Thermal and mechanical effect during rapid heating of astroloy for improving structural integrity," *J. Alloys Compd.*, vol. 666, pp. 482–492, May 2016.
- [20] E. Bassini *et al.*, "Influence of solutioning on microstructure and hardness of hot isostatically pressed Astroloy," *J. Alloys Compd.*, vol. 723, pp. 1082–1090, 2017.
- [21] R. L. Dreshfield and R. V. J. Miner, "Effects of thermally induced porosity on an as-HIP powder metallurgy superalloy," Feb. 1980.
- [22] J. Gayda and R. V. Miner, "The effect of microstructure on 650°C fatigue crack growth in P/M astroloy," *Metall. Trans. A*, vol. 14, pp. 2301–2308, Nov. 1983.
- [23] D. Locq, M. Marty, and P. Caron, "Optimisation of the mechanical Properties of a New PM Superalloy for Disk Applications," *Superalloys 2000*, pp. 395–403, 2000.
- [24] E. Bassini, "Heat treatment optimization and mechanical characterization of a Nickel-based superalloy obtained via hot isostatic pressing (HIPping) By," 2017.

- [25] G. Marchese *et al.*, "Microstructural investigation of as-fabricated and heat-treated Inconel 625 and Inconel 718 fabricated by direct metal laser sintering: contribution of Politecnico di Torino and Istituto Italiano di Tecnologia (IIT) di Torino," *Met. Powder Rep.*, vol. 71, no. 4, pp. 273–278, 2016.
- [26] S. Malej, J. Medved, F. Tehovnik, and M. Godec, "Microstructural Evolution of Inconel 625 During Thermal Aging," vol. 56, pp. 319–322, 2017.
- [27] G. Marchese *et al.*, "Effect of Prolonged Heat Treatments on Mechanical Properties of Inconel 625 Processed by Laser Powder Bed Fusion," *Eur. Int. Powder Metall. Congr. Exhib. Eur. Powder Metall. Assoc.*, 2017.
- [28] G. Marchese *et al.*, "Microstructural Investigation of Heat Treated Inconel 625 Fabricated Through Direct Metal Laser Sintering," *World Powder Metall. 2016*, pp. 1–6, 2016.
- [29] "EOSINT M 270 Laser-sintering system for the production of tooling inserts, prototype parts and end products directly in metal."
- [30] "Buehler IsoMet 4000 Precision Cutter (Isomet-4000) | BergEng.com." [Online]. Available: https://www.bergeng.com/product/Isomet-4000.html. [Accessed: 11-Oct-2018].
- [31] "remet\_metallografia." [Online]. Available: http://www.remet.it/it/solidografia/metallografia/troncatrici/medio.html. [Accessed: 11-Oct-2018].
- [32] G. Vander Voort and E. Manilova, "Metallographic Techniques for Superalloys," *Microsc. Microanal.*, vol. 10, no. S02, pp. 690–691, Aug. 2004.
- [33] D. Kyung, "Nano Indentation Lecture1," 2006. [Online]. Available: https://www.slideshare.net/viet4777/nano-indentation-lecture1. [Accessed: 11-Oct-2018].
- [34] "Trattamenti termici e prove meccaniche." [Online]. Available: https://www.larapedia.com/tecnologia\_trattamenti\_termici\_e\_prove\_meccaniche/trattamenti\_termici\_e\_prove\_meccaniche.html. [Accessed: 11-Oct-2018].
- [35] G. F. Vander Voort, *Metallography, principles and practice*. ASM International, 1999.
- [36] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Scienza e ingegneria dei materiali*. EdiSES, 2012.
- [37] "Corso:Fisica moderna/Raggi X/Esperimento di Bragg WikiToLearn collaborative textbooks." [Online]. Available: https://it.wikitolearn.org/Corso:Fisica\_moderna/Raggi\_X/Esperimento\_di\_Bragg. [Accessed: 28-Oct-2018].
- [38] J. B. Nelson and D. P. Riley, "An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals," *Proc. Phys. Soc.*, vol. 57, no. 3, pp. 160–177, 1945.
- [39] A. Bunsch, J. Kowalska, and M. Witkowska, "Influence of die forging parameters on the microstructure and phase composition of inconel 718 alloy," *Arch. Metall. Mater.*, vol. 57, no. 4, pp. 929–935, 2012.
- [40] D. Blavette, P. Duval, L. Letellier, and M. Guttmann, "Atomic-scale APFIM and TEM investigation of grain boundary microchemistry in astroloy nickel base superalloys," *Acta Mater.*, vol. 44, no. 12, pp. 4995–5005, 1996.
- [41] S. Floreen, G. E. Fuchs, and W. J. Yang, "The Metallurgy of Alloy 625," *Superalloys 718*, 625, 706 Var. Deriv., pp. 13–37, 1994.
- [42] G. Marchese *et al.*, "Characterization and Comparison of Inconel 625 Processed by Selective Laser Melting and Laser Metal Deposition," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 19, no. 3, p. 1600635, Mar. 2017.
- [43] M. Acharya and G. Fuchs, "The effect of long-term thermal exposures on the microstructure and properties of CMSX-10 single crystal Ni-base superalloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 381, no. 1–2, pp. 143–153, Sep. 2004.
- [44] M. Ou, Y. Ma, H. Ge, B. Chen, S. Zheng, and K. Liu, "Effect of long-term aging on the microstructure, stress rupture properties and deformation mechanisms of a new cast nickel base superalloy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 736, no. July, pp. 76–86, 2018.

- [45] S. O. Poulsen, P. W. Voorhees, and E. M. Lauridsen, "Three-dimensional simulations of microstructural evolution in polycrystalline dual-phase materials with constant volume fractions," *Acta Mater.*, vol. 61, no. 4, pp. 1220–1228, Feb. 2013.
- [46] M. Qian, "AN INVESTIGATION OF THE REP AIR W ELDABILITY OF VVASPALOV AND ALLOY 718," 2001.
- [47] R. F. Decker, "Symposium on Steel Strengthening Mechanisms," *Climax Molybdenum Co.*, 1969.
- [48] J. Billingham and J. Lauridsen, "Nucleation of sigma phase in a complex nickel base superalloy," *Metallography*, vol. 6, no. 1, pp. 85–90, 1973.
- [49] C. G. Garay-Reyes, I. Estrada-Guel, J. L. Hernández-Rivera, H. J. Dorantes-Rosales, J. . . Cruz-Rivera, and R. Martínez-Sánchez, "Study of Coarsening in γ' Precipitates by Diffusion Couples," *Microsc. Microanal.*, vol. 20, no. S3, pp. 886–887, Aug. 2014.
- [50] F. H. Harf, "The substitution of nickel for cobalt in hot isostatically pressed powder metallurgy UDIMET 700 alloys," *Metall. Trans. A*, vol. 16, no. 6, pp. 993–1003, 1985.
- [51] J. Rösler *et al.*, "Wrought Ni-base superalloys for steam turbine applications beyond 700°C," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 5, no. 7, pp. 469–483, 2003.
- [52] I. J. Moore and Taylor, "Grain coarsening behaviour of solution annealed Alloy 625 between 600–800°C."
- [53] L. M. Suave *et al.*, "Microstructural evolutions during thermal aging of alloy 625: Impact of temperature and forming process," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 45, no. 7, pp. 2963–2982, 2014.
- [54] A. Devaux *et al.*, "Gamma double prime precipitation kinetic in Alloy 718," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 486, no. 1–2, pp. 117–122, 2008.
- [55] S. Azadian, L. Y. Wei, and R. Warren, "Delta phase precipitation in inconel 718," *Mater*. *Charact.*, vol. 53, no. 1, pp. 7–16, 2004.
- [56] J. F. Radavich and A. Fort, "Effects of Long Time Exposure in Alloy 625 at 1200°F, 1400°F and 1600°F," *Tms*, pp. 635–47, 1994.
- [57] V. Shankar, K. Bhanu Sankara Rao, and S. Mannan, "Microstructure and mechanical properties of Inconel 625 superalloy," *J. Nucl. Mater.*, vol. 288, no. 2–3, pp. 222–232, Feb. 2001.