POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

Studio e caratterizzazione di materiali compositi a matrice metallica processati tramite fabbricazione additiva



Relatore

Dott. Giulio Marchese

Correlatore

Prof.ssa Sara Biamino

Candidata

Marta Corino

Novembre 2022

Indice

1.	Introdu	zione	3
2.	Stato dell'arte		
	2.1. Add	ditive Manufacturing (AM)	5
	2.1.1.	Direct Energy Deposition (DED)	7
	2.1.2.	Electron Beam Powder Bed Fusion (E-PBF)	9
	2.1.3.	Laser Powder Bed Fusion (L-PBF)	11
	2.1.3	.1. Parametri di processo	
	2.1.3	.2. Difetti	15
	2.1.3	.3. Trattamenti di post-processo	17
	2.1.4.	Differenze tra i processi L-PBF e E-PBF	17
	2.2. Materiali ad elevate prestazioni		
	2.2.1.	Classificazione delle superleghe	
	2.2.2.	Superleghe di nichel	23
	2.2.2	.1. Meccanismi di rafforzamento delle superleghe di nichel	
	2.2.2	.2. Trattamenti termici per le superleghe di nichel	
	2.2.2	.3. Limiti delle superleghe di nichel	
	2.2.3.	Alluminuro di Titanio	
	2.2.4.	Inconel 625	
	2.2.4	.1. Trattamenti termici per l'Inconel 625	
	2.2.5.	Compositi a matrice metallica rinforzati con particelle ceramiche	
3. Materiali e metodi			
	3.1. Pro	duzione dei campioni	40
	3.2. Flo	wability delle polveri	
3.3. Trattamenti termici			
	3.4. Pre	parazione metallografica	
	3.5. Ana	alisi dei campioni	
	3.5.1.	Microscopio ottico	
	3.5.2.	ImageJ	
	3.5.3.	SEM (Scanning Electron Microscope)	
	3.5.4.	Analisi XRD (X-Rays Diffraction)	
	3.6. Pro	ve di durezza Brinell	
	3.7. Pro	ve di trazione	
4.	Risultat	ii	
	4.1. Con	nposito IN625/TiC	
	4.1.1.	Caratterizzazione della polvere	
	4.1.2.	Analisi di porosità	61

4.1.3. Ottimizzazione dei parametri				
4.1.4. Analisi microstrutturale64				
4.1.4.1. Microstruttura dei campioni di lega e composito in condizione as-built (AB)64				
4.1.4.2. Microstruttura dei campioni di lega e composito trattati termicamente a 870°C per 1 ora (HT1)				
4.1.4.3. Microstruttura dei campioni di lega e composito trattati termicamente a 980°C per 1 ora (HT2)				
4.1.4.4. Microstruttura dei campioni di lega e composito trattati termicamente a 1150°C per 2 ore (HT3)70				
4.1.5. Durezza Brinell				
4.1.6. Prove di trazione74				
4.2. Composito TiAl/TiC				
4.2.1. Analisi microstrutturale78				
4.2.1.1. Microstruttura dell'intermetallico base e del composito in condizione MLE78				
4.2.1.2. Microstruttura dell'intermetallico base e del composito in condizione HLE80				
4.2.2. Durezza Brinell				
5. Conclusioni				
Riferimenti bibliografici				

1. Introduzione

Con il termine "materiali compositi" si intende una categoria di materiali derivati dalla combinazione di due materiali differenti tra di loro e che prendono il nome di matrice e seconda fase. Si è resa necessaria la creazione di tali materiali al fine di migliorare la proprietà dei materiali strutturali tradizionali in termini di prestazioni, durata e affidabilità. Ad esempio, alcuni materiali metallici presentano delle buone caratteristiche in termini di resistenza e rigidezza meccanica trovando dunque larga applicazione nel settore aeronautico e automotive, ma presentano un'elevata densità che può impattare negativamente sulle prestazioni del componente. La creazione di un materiale composito a matrice metallica rinforzato permette di generare materiali con proprietà meccaniche superiori anche ad alta temperatura e di ridurre leggermente la densità dei componenti prodotti, come riportato nel diagramma di Ashby in *Figura 1.1*.



Figura 1.1. Diagramma di Ashby Modulo di Young/densità per diversi materiali ingegneristici [1].

La seconda fase può essere addizionata all'interno della matrice secondo varie forme (fibre continue, discontinue o particelle), ma l'introduzione del rinforzante sottoforma di particelle riscontra un particolare interesse. Nel caso di introduzione di particolato la fase principale risulta essere la matrice che quindi deve garantire di base delle ottime proprietà meccaniche. Le particelle si distribuiscono in maniera omogenea all'interno della matrice e, permettendo di ripartire il carico all'interfaccia matrice/particella, garantiscono un aumento uniforme delle proprietà meccaniche (in termini di resistenza e rigidezza) del composito, qualsiasi sia la direzione del carico applicata al materiale [1]. Essendo inoltre distribuite uniformemente all'interno della matrice garantiscono un ostacolo alla propagazione della cricca all'interno del materiale, migliorandone la resistenza a frattura [1].

Gli attuali materiali compositi a matrice metallica rinforzati con particelle ceramiche possono essere creati secondo una serie di metodi tradizionali basati principalmente sulla metallurgia delle polveri e squeeze casting, dove in entrambi i casi avviene la fusione della matrice e l'inserimento successivo delle particelle al suo interno. Possono essere valutati anche dei processi in-situ dove la seconda fase

viene prodotta direttamente all'interno della matrice durante la fabbricazione attraverso una serie di reazioni chimiche. Ultimamente si sta improntando la creazione di materiali compositi anche attraverso l'Additive Manufacturing (AM). L'AM consiste in una serie di tecniche cosiddette "additive", dove la formazione del componente avviene strato per strato. L'AM permette di ottenere delle strutture leggere e complesse ad elevato grado di personalizzazione, tramite un processo che utilizza una sola macchina e con minimo intervento da parte dell'operatore. Grazie all'elevato grado di personalizzazione e all'alleggerimento che permette la tecnica è possibile creare oggetti utilizzati successivamente nel settore aeronautico, automotive, medicale e gioielleria. L'AM risulta dunque la tecnica ottimale per risparmiare economicamente al pari della complessità richiesta dal componente come rappresentato in *Figura 1.2*.



Figura 1.2. Vantaggio economico dell'AM nella creazione di oggetti ad elevato grado di complessità [2].

Attualmente vengono lavorati tramite tecniche di AM i materiali metallici e polimerici, con qualche applicazione per i materiali ceramici. Anche i materiali compositi trovano applicazione nell'AM, in quanto si può creare precedentemente le polveri di composito da posizionare sulla piattaforma tramite rotazione meccanica all'interno di giare o con delle tecniche più innovative di formazione in-situ tramite tecniche di AM stesse. Nel caso dei materiali compositi risulta però fondamentale porre particolare attenzione alla compatibilità sia chimica che fisica tra le particelle di seconda fase e matrice. Compatibilità chimica in quanto i materiali metallici tendono a reagire con i materiali ceramici e tale reazione è favorita dall'elevate temperature imposte ad esempio da un fascio laser, e compatibilità fisica in quanto i metalli e i ceramici presentano dei coefficienti di espansione termica (CTE) che possono portare alla formazione di cricche durante il raffreddamento [1].

La letteratura sull'AM mostra che è possibile produrre materiali compositi con un basso livello di difettosità, evidenziando che i materiali compositi processati tramite AM possono essere molto interessanti per creare materiali più performanti, soprattutto ad alta temperatura.

2. Stato dell'arte

2.1. Additive Manufacturing (AM)

I processi di additive manufacturing (AM) comprendono una serie di processi produttivi che permettono di ottenere degli oggetti tridimensionali, cresciuti strato per strato, tramite il consolidamento del materiale di partenza. Il materiale di partenza può essere fornito sottoforma di polveri, liquido o filo. Normalmente, l'ottenimento di un oggetto denso avviene fondendo oppure saldando allo stato solido il materiale in alimentazione. Le tecniche di fabbricazione additiva vengono particolarmente utilizzate per creare componenti adatti ad applicazioni nel settore aerospaziale, automobilistico, medico e dentale, in quanto presentano il vantaggio di diminuire il peso e permettere un'elevata personalizzazione e complessità dell'oggetto prodotto [3]. Le tecniche di fabbricazione additiva presentano alcuni svantaggi come un elevata rugosità della parte stampata. Inoltre, la produzione di componenti con forme complesse richiede l'utilizzo di strutture di supporto, che poi dovranno essere opportunamente rimosse. Per la realizzazione di componenti rispetto ai processi additivi.

Il primo step per produrre un componente tramite AM è quello di creare un modello CAD 3D dell'oggetto finale che si vuole ottenere. Successivamente, il modello viene convertito in un modello 2D e processato tramite la macchina additiva. Dopodiché si passa alla parte software della macchina in cui vengono definiti l'orientamento del pezzo e la generazione di supporti e successivamente viene effettuata l'operazione di "slicing", ovvero l'intersezione del modello STL compreso di supporti con una serie di piani paralleli tra di loro che permettano la divisione del modello stesso in strati successivi. La macchina procede alla costruzione di tali strati, uno dopo l'altro, fino ad ottenere l'oggetto finale. Infine, si procede alla rimozione di eventuali supporti. In *Figura 2.1* sono rappresentati i vari passaggi al fine di ottenere un oggetto tramite AM.



Figura 2.1. Schema di processo AM [3].

Secondo la normativa ISO/ASTM52900:2021(E) [4] vengono individuate una serie di processi AM validi per un ampio range di materiali (metalli, polimeri, ceramici e compositi). Tra le tecniche più importanti per materiali metallici e compositi a matrice metallica compaiono:

- Direct Energy Deposition (DED)
- Powder Bed Fusion (PBF)
 - Electron Beam Melting (EBM) o Electron Beam Powder Bed Fusion (E-PBF)
 - Laser Powder Bed Fusion (L-PBF)

Durante il processo DED la polvere viene spruzzata tramite una serie di ugelli su di una piattaforma e, contemporaneamente alla deposizione, portata a fusione da un fascio di energia, al contrario durante un processo PBF viene prima depositato uno strato di polvere sulla piattaforma che verrà successivamente investito da un fascio energetico in modo tale da portare a fusione l'intero letto di polvere.

I processi PBF utilizzano quasi esclusivamente delle polveri metalliche. Tra le tecniche a letto di polvere più importanti per i materiali metallici e compositi a matrice metallica sono da considerare l'E-PBF (*Electron Beam Powder Bed Fusion*) e il L-PBF (*Laser Powder Bed Fusion*). Le due tecniche si differenziano in base alla tipologia di sorgente termica utilizzata per portare a fusione le particelle di polvere depositate su di una piattaforma.

2.1.1. Direct Energy Deposition (DED)

I processi DED si basano sulla deposizione del materiale su di un opportuno piano di lavoro e la contemporanea fusione tramite una sorgente termica. La sorgente termica può essere sottoforma di fascio laser o elettronico, mentre il materiale in alimentazione può essere in forma di polvere oppure filo [5]. L'impatto del fascio energetico sul materiale determina la formazione del melt pool o pozza di fusione. La tecnologia DED può essere riconosciuta anche con il nome LENS (*Laser Engineered Net Shaping*) brevettato dalla Sandia National Laboratories [5], dove il materiale da lavorare è alimentato sottoforma di polvere e viene portato a fusione tramite un fascio laser. Il meccanismo di funzionamento è riportato in *Figura 2.2*.



Figura 2.2. Schema di funzionamento processo DED alimentato con polveri portate a fusione tramite fascio laser [6].

È presente una testa di deposizione caratterizzata dalla presenza di ottiche laser, ugelli per la polvere, tubazioni di gas inerte e sensori. La polvere viene depositata attraverso una serie di ugelli su di una piattaforma di costruzione e la deposizione viene controllata dal movimento relativo tra il substrato e la testa di deposizione. A tal fine i sistemi maggiormente utilizzati prevedono una struttura a tre assi, dove la deposizione avviene lungo l'asse verticale, oppure vi è la possibilità di utilizzare delle strutture a quattro o cinque assi con dei sistemi rotativi che permettono di aumentare l'abilità della macchina nel processare delle forme a maggiore complessità [5]. È presente un fascio laser che viene focalizzato con una serie di lenti e fatto impattare sulla polvere depositata provocandone la fusione e formazione dei melt pools [3]. Una volta che il fascio si sposta in un'altra posizione avviene l'immediato raffreddamento e solidificazione del melt pool. La combinazione tra un melt pool di dimensioni ridotte e una velocità di scansione del laser molto elevata permette di garantire elevate velocità di raffreddamento.

In generale il sistema lavora in camera chiusa in presenza di gas di copertura che permette di portare la polvere di materiale sulla piattaforma, oltre che garantire la sicurezza del fascio laser ed un'adeguata protezione dall'ossidazione per materiali metallici non reattivi. Al contrario se il metallo è particolarmente reattivo con l'atmosfera allora è necessario l'utilizzo di una camera in atmosfera inerte (in presenza di gas quali argon o azoto) [5]. La tecnica DED può essere usata anche per creare componenti formati da polveri di diversi materiali [3].

Analogamente può essere riportato il funzionamento di un sistema DED alimentato con materiale sottoforma di filo portato a fusione tramite un fascio elettronico, come riportato in *Figura 2.3*. Al contrario del caso precedente, lavorando con un fascio elettronico è richiesto l'utilizzo di un sistema in vuoto.



Figura 2.3. Schema di funzionamento processo DED alimentato a filo portato a fusione tramite fascio elettronico [5].

Il principale limite è che non tutta la polvere che impatta riesce ad essere catturata all'interno del melt pool, costringendo a lavorare con un quantitativo di polvere in eccesso. La tecnologia di deposizione a filo presenta una maggior efficienza nell'utilizzo della polvere, ma il limite di poter creare solo forme semplici e che non presentino elevate variazioni di spessore a causa di limiti tecnologici.

Tra i parametri di processo più importanti per il processo DED figurano la strategia di scansione, il tasso di alimentazione della potenza, la velocità, la potenza e la dimensione dello spot del fascio [3]. Questi parametri non sono indipendenti, ma correlati tra di loro. In generale se si desidera depositare uno strato più spesso è necessario combinare un'elevata potenza del fascio con una bassa velocità di scansione.

Il processo DED è caratterizzato da elevate velocità di produzione e permette di ottenere delle parti funzionali near-net shape particolarmente dense, ma con scarsa finitura superficiale [5]. Il processo DED può essere utilizzato anche per riparare componenti [3]. Il principale limite di questa tecnica è la scarsa finitura superficiale che si ottiene che comporta la necessità di successivi trattamenti di lavorazione.

2.1.2. Electron Beam Powder Bed Fusion (E-PBF)

Tramite il processo E-PBF vengono realizzati dei componenti con l'utilizzo di un fascio elettronico ad elevata energia in modo tale da determinare la fusione delle polveri metalliche. Il processo è stato sviluppato inizialmente dalla Chalmers University of Techonology (Svezia) e commercializzato successivamente dall'azienda Arcam AB Corporation (Svezia) nel 2001 [3]. Al momento la tecnica E-PBF trova larga applicazione sul mercato grazie alle sue ottime prestazioni, con un elevato numero di aziende che permettono di produrre tale tecnologia. Il principio di funzionamento dell'E-PBF è rappresentano in *Figura 2.4*.



Figura 2.4. Schema di funzionamento processo E-PBF [3].

La polvere viene stesa su di una piattaforma di lavoro grazie all'azione di una tramoggia e di un rastrello meccanico ad una velocità di 4 m/s [7], in modo tale da creare un sottile strato di polvere. Lo spessore tipico dello strato di polvere per il processo E-PBF è compreso tra i 50 e i 150 μ m, con granulometria delle particelle compresa tra i 50 e i 150 μ m di forma sferica prodotte generalmente tramite atomizzazione da gas [7]. Il fascio elettronico viene generato a partire da un filamento in tungsteno riscaldato o da un catodo in esaboruro di lantanio (LaB₆) ed inizialmente defocalizzato al fine di permettere un preriscaldamento della camera con parziale sinterizzazione delle particelle distese sul letto di polvere. Il fascio di elettroni viene dunque accelerato a 60 keV, collimato e focalizzato attraverso una serie di bobine magnetiche e deviato attraverso una serie di lenti in modo tale da impattare sul letto di polvere [7]. Il fascio elettronico che si ottiene scansiona la superficie del letto di polvere [7]. Il fascio elettronico che si ottiene scansiona la superficie del letto di polvere [7]. Il fascio elettronico che si ottiene scansiona la superficie del letto di polvere e ne determina la fusione localizzata grazie al trasferimento di energia cinetica degli elettroni sulle particelle di polvere. L'energia cinetica viene convertita in calore e permette la fusione delle particelle e la formazione dei melt pool.

La polvere tende a caricarsi elettricamente sulla superficie e, se non viene opportunamente sinterizzata, può portare ad un effetto smoke (nuvola di polvere) all'interno della camera di costruzione [3]. Al fine di evitare la formazione di questo fenomeno la polvere, oltre a presentare un carattere conduttivo, deve essere sottoposta ad un processo di pre-sinterizzazione al fine di formare dei collegamenti tra le particelle di polvere ed evitare che il fascio elettronico possa portare alla proiezione della polvere, lasciando scoperto il letto di polvere [3].

In generale l'intero processo avviene in vuoto (10⁻⁴-10⁻⁵ mbar [7]) al fine di aumentare il cammino libero medio degli elettroni e ridurre l'interazione tra il metallo e i gas presenti in atmosfera. L'E-PBF viene definito come un processo a caldo in quanto l'intera camera viene preriscaldata, così facendo diminuisce il gradiente termico e il sistema si raffredda più lentamente [3].

2.1.3. Laser Powder Bed Fusion (L-PBF)

Il L-PBF è un processo a letto di polvere che ne prevede la fusione tramite l'utilizzo di un fascio laser ad elevata densità di potenza. È un processo che permette di ottenere delle parti near-net-shape ad elevata densità [8].

Il processo è rappresentato in *Figura 2.5*, dove la polvere metallica viene alimentata su di una piattaforma di costruzione tramite una tramoggia e successivamente distribuita su di essa tramite una lama al fine di formare il letto di polvere. La dimensione tipica della polvere per un processo L-PBF è compresaa tra i 10 e i 60 μ m [5].

Dopodichè vi è il passaggio del fascio laser (o più fasci laser) che determinano la fusione della polvere. Il movimento del fascio laser in questo caso è gestito da un sistema di lenti e da un galvanometro. Una volta che la parte è stata creata la polvere in eccesso viene rimossa dalla camera di lavoro e l'oggetto rimosso dalla piattaforma. Il processo L-PBF non richiede di lavorare in condizioni di vuoto, ma viene richiesto l'utilizzo di un'atmosfera di gas inerte (Ar o N₂) al fine di andare a limitare le reazioni tra il fascio laser e il materiale portato a fusione per evitare l'ossidazione.



Figura 2.5. Schema di funzionamento del processo L-PBF [9].

Quando si costruiscono forme complesse è opportuno utilizzare dei supporti per fornire sostegno all'oggetto durante la sua costruzione. Particolare attenzione è da porre all'utilizzo dei supporti in quanto, nonostante siano necessari per la corretta produzione della parte, il loro utilizzo comporta un aumento del tempo di produzione e del costo del componente oltre alla richiesta di sviluppare opportuni trattamenti di post-processo al fine di permetterne la corretta eliminazione senza lasciare dei segni sull'oggetto [3]. In generale orientare l'oggetto nella sua posizione ideale di stampa permette di diminuire la richiesta di supporti.

2.1.3.1. Parametri di processo

Esistono diversi parametri che permettono di controllare il processo L-PBF come, ad esempio, la potenza del fascio laser, la velocità di scansione e la strategia di scansione utilizzata [8].

La scelta dei parametri relativi alle polveri in alimentazione al processo è fondamentale per le caratteristiche richieste nel componente finale. I parametri che permettono di caratterizzare il grano di polvere possono essere di natura chimica, ovvero riguardo alla composizione chimica e al suo metodo di produzione, oppure di natura fisica e tecnologica quali: dimensione, forma, morfologia, area superficiale specifica, porosità interna, flowability, infusione di gas, quantitativo di umidità e densità [8]. Importante è valutare l'utilizzo di polvere vergine o riciclata, in quanto una polvere riciclata avrà un minor impatto economico sul processo ma conferirà minori proprietà meccaniche alla parte finale. I vari parametri sono comunque correlati tra di loro. Ad esempio, la polvere in alimentazione ai processi di fabbricazione additiva viene prodotta tramite l'utilizzo di atomizzatori a gas che permettono la formazione di particelle di piccole dimensioni di forma sferica, con un certo numero di satelliti. Tale forma ne favorisce il rotolomento e quindi una migliore stesura sulla piattaforma di lavoro. La forma e la dimensione del grano di polvere può essere caratterizzata da una serie di parametri ottici, termici e meccanici che permettono di conferire maggiori informazioni sulle prestazioni finali del componente [8].

I parametri relativi alla macchina comprendono invece il tipo di atmosfera di lavoro utilizzata (nel caso del processo L-PBF atmosfera di gas inerte) e la temperatura alla quale avviene il processo, in particolare focalizzandosi sulla temperatura alla quale viene mantenuto il letto di polvere e alla temperatura della polvere in alimentazione [8].

Di particolare importanza risultano invece i parametri di processo che si basano principalmente sui fenomeni fisici che avvengono durante il processo. L'ottimizzazione di questi parametri è fondamentale al fine di creare un oggetto privo di difetti, della geometria desiderata e con proprietà meccaniche e microstruttura richiesta in fase di progettazione. La rappresentazione grafica dei parametri di processo è rappresentata in *Figura 2.6*.



Figura 2.6. Rappresentazione schematica dei parametri di processo per L-PBF [9].

Possono essere considerati una serie di parametri relativi al fascio laser, il più importante tra tutti la densità di energia volumetrica (*Volumetric Energy Density VED*). La VED è un parametro che definisce l'energia del fascio laser trasmessa all'unità volumetrica di polvere metallica, la cui espressione è riportata nella seguente formula (1) [8]:

$$VED = \frac{P}{v_{\rm s} * D_{\rm h} * t} \ (1)$$

Nella formula (1) compaiono i seguenti parametri: la potenza del laser (P) espressa in Watt, che rappresenta l'intensità del fascio laser, la velocità di scansione (v_s) espressa in mm/s che rappresenta la velocità del movimento del fascio, l'hatching distance (D_h) espressa in mm che rappresenta la distanza tra due zone adiacenti portate a fusione ed infine lo spessore dello strato (t) interessato dalla fusione del laser espresso in mm [8]. Questi parametri permettono di fornire un valore di VED espresso in J/mm³. La VED è caratteristica di ogni materiale tanto più grande sarà la dimensione del melt pool che si forma, maggiore sarà la VED applicata al materiale, come si può osservare in *Figura 2.7*.



Figura 2.7. INCONEL718 creato tramite tecnica L-PBF: a sinistra con potenza del laser di 250 W, a destra con potenza del laser di 950 W [10].

I quattro parametri che compaiono nella formula per il calcolo della VED sono i parametri di processo relativi al fascio laser che impattano maggiormente sulle proprietà termo-meccaniche del componente finale che si vuole ottenere. Ad esempio, per ottenere un oggetto ad elevata densità e buona finitura superficiale è necessario considerare un aumento della potenza del fascio laser in combinazione con una diminuzione della velocità di scansione, della hatching distance e dello spessore dello strato considerato. Un aumento della potenza del laser è in generale da favorire in quanto permette di ottenere una fusione completa diminuendo, di conseguenza, la presenza di porosità e di stress residui, ma aumentando il costo legato all'energia per il sostentamento del processo. Una diminuzione della velocità di scansione permette di diminuire la formazione di stress residui, in quanto si lascia il tempo al sistema per assecondare gli sbalzi termici, oltre che permettere una diminuzione di porosità (a minore velocità di scansione viene applicata una maggiore energia). Diminuendo l'hatching distance si diminuisce il contenuto di porosità e si aumenta la densità relativa, ma questo si traduce in un maggior tempo di produzione della parte e maggior rischio di incorrere in sovrapposizione tra strati adiacenti. Infine, una diminuzione dello spessore dello strato interessato dal passaggio del laser permette di diminuire la porosità, aumentare la precisione superficiale diminuendo la rugosità superficiale e migliorare la micro-durezza, al contrario si rischia di incorrere in una diminuzione di densità relativa. Risulta chiaro da questi ragionamenti, come questi parametri siano dipendenti gli uni dagli altri e un accurato controllo di questi risulta fondamentale al fine di ottenere un componente delle caratteristiche desiderate.

Infine, insieme alla VED, la strategia di scansione del laser sul letto di polvere impatta direttamente sulla forma, dimensione, temperatura e velocità di raffreddamento, ma anche sugli stress residui e sulla distorsione della parte stampata [8]. Le tecniche di scansione al momento maggiormente utilizzate sono quelle unidirezionale, bidirezionale e a scacchiera, rispettivamente illustrate in *Figura 2.8*.



Figura 2.8. Strategie di scansione: (a) unidirezionale, (b) bidirezionale, (c) a scacchiera, (d) fusione a punti, (e) fusione a punti al contorno e bidirezionale interna e (f) fusione a linea al contorno e bidirezionale interna [5].

Le strategie di scansione unidirezionale e bidirezionale sono particolarmente semplici e permettono di ottenere una maggiore densificazione della parte, ma con la formazione di un maggior numero di stress residui. Queste tipologie di scansione vengono utilizzate sia per i processi DED che PBF, ma per l'L-PBF può essere utilizzata anche la strategia di scansione a scacchiera che permette di dividere la sezione in piccole celle e di conseguenza di ridurre gli stress residui, ma determina una minor consolidazione della parte [5]. Al momento la strategia di scansione maggiormente utilizzata è quella bidirezionale, ruotando di un angolo di 67° tra uno strato e quello successivo (*Figura 2.9*) in modo da determinare una maggiore omogeneità di distribuzione dell'energia fornita che si traduce in una maggiore omogeneità delle successive proprietà del componente finale [9].



Figura 2.9. Strategia di scansione bidirezionale ruotata di 67° tra strati successivi [9].

Un altro parametro importante che impatta sulla microstruttura e proprietà meccaniche e l'orientazione di costruzione che può essere verticale, inclinata o orizzontale [8]. L'orientazione di costruzione è un altro punto cruciale in quanto è correlato alla precisione della parte, alla quantità di supporti necessari e al tempo di fabbricazione del componente. Scegliere la corretta orientazione del pezzo permette di avere una migliore finitura superficiale del componente e ridurre i tempi e i costi di produzione.

2.1.3.2. Difetti

Il processo L-PBF non è esente da una serie di difetti che si verificano durante il processo. La formazione dei difetti avviene durante la fusione e solidificazione delle polveri. La solidificazione è governata in generale dalla dimensione dei pozzetti di fusione, che a sua volta è determinata dalla relazione tra la velocità di scansione del fascio e la potenza del fascio laser [5].

Il difetto principale che incorre nell' AM è la presenza di porosità. La porosità interna al componente finale può essere indotta dal processo di formazione della polvere, dalle varie fasi del processo di fusione o dalla solidificazione [5]. Infatti, gas presente all'interno della polvere può rimanere bloccato all'interno del componente solidificato, creando porosità. La porosità però può generarsi anche durante il processo di fusione a causa dell'applicazione di una non corretta ottimizzazione

dell'energia del laser utilizzata per portare a fusione il letto di polvere. Se l'energia del laser non è sufficiente per determinare la fusione completa del letto di polvere si creano delle zone in cui sono visibili delle cosiddette "lack of fusion", zone di polvere non completamente fusa, che mostrano una forma allungata. Al contrario se l'energia del laser è troppo elevata si può incorrere nel fenomeno della "spatter ejection", ovvero la formazione di particelle estratte dal melt pool durante il processo di fusione della polvere con la formazione dei cosiddetti "keyhole" [11]. In *Figura 2.10* sono rappresentate le varie porosità descritte.



Figura 2.10. Porosità indotta da gas e porosità indotta dal processo di un materiale osservato tramite microscopio ottico [5].

È possibile definire un ultimo tipo di porosità dovuta al processo di solidificazione, in questo caso, a causa di un inizio rapido del processo di solidificazione indesiderato, vi è un incompleto riempimento della regione interessata che determina la creazione della cosiddetta porosità da ritiro.

Oltre alla formazione di pori, durante il processo L-PBF possono incorrere altri tipi di difetti osservabili anche a livello macroscopico quali criccatura e delaminazione [5]. La criccatura da solidificazione avviene in quelle zone che, a seguito del processo di solidificazione, manifestano degli stress interni residui che vengono rilasciati a causa di un successivo trattamento di rifusione. La criccatura a bordo grano invece si manifesta qualora vi sia la formazione o dissoluzione di precipitati a bordo grano, che determinano la formazione di zone ad elevata criticità. La delaminazione avviene quanto si manifesta una separazione di strati adiacenti a causa di un'incompleta fusione della polvere o insufficiente rifusione dello strato di polvere solido sottostante.

Tra i vari difetti è da ricordare inoltre l'adeguata aderenza della parte in crescita sulla piattaforma al fine di evitare un inarcamento tra la parte e la piattaforma stessa [5]. Per controllare la corretta aderenza tra parte e piattaforma è necessario considerare i vari coefficienti di espansione termina tra il materiale della parte e quello della piattaforma. In generale è consigliato crescere un oggetto dello stesso materiale della piattaforma.

Infine, gli stress residui sono tra i difetti tipici che incorrono durante un processo di AM a causa degli elevati gradienti termici che si verificano durante il processo, soprattutto durante il processo di L-

PBF. Gli stress residui sono da ridurre in quanto impattano negativamente sulle proprietà meccaniche del componente finale, oltre che essere dei punti di innesco per il cambiamento della microstruttura cristallina. Normalmente viene applicato un trattamento termico di distensione per mitigare l'effetto delle tensioni residue [5].

2.1.3.3. Trattamenti di post-processo

La qualità superficiale dell'oggetto ottenuto tramite AM è uno dei punti critici, in generale infatti vengono sempre richiesti dei trattamenti di post-processo.

Prima di tutto risulta necessaria l'eliminazione della polvere in eccesso tramite aspirazione, e la successiva rimozione dei supporti tramite tecnica EDM (Electric Discharge Machining) e della piattaforma, attraverso tecniche di taglio o applicando forze. Successivamente si può procedere con una serie di trattamenti che permettono il miglioramento delle proprietà meccaniche del componente finale. Al fine di rilasciare le tensioni residue in maniera controllata e possibile effettuare un trattamento termico

Infine, possono essere considerati una serie di trattamenti di finitura superficiale al fine di migliorare la qualità estetica del componente e la precisione dimensionale o aumentarne la resistenza a fatica. Tra questi vengono utilizzati la lappatura, la sabbiatura e l'elettrolucidatura [3]. La lappatura è un processo abrasivo che permette l'asportazione di materiale da una superficie tramite l'utilizzo di sostanze abrasive (soluzioni colloidali di particelle abrasive quali carburo di silicio o allumina), al fine di minimizzare le imperfezioni della superficie. La sabbiatura consiste in un processo di deformazione plastica a freddo dove la superficie del componente viene bombardata da un lancio localizzato e controllato di microsfere ad elevata velocità che introducono nel materiale degli stress residui di compressione e permettono la chiusura dei pori. Infine, l'elettrolucidatura permette di asportare selettivamente il metallo dalla superficie tramite dissoluzione anodica sfruttando il passaggio di corrente elettrica all'interno di un sistema elettrochimico.

2.1.4. Differenze tra i processi L-PBF e E-PBF

Tra le differenze principali tra un processo L-PBF e un processo E-PBF vi è l'utilizzo di due fonti energetiche differenti. Nel caso del processo L-PBF il fascio laser è composto da fotoni che vengono assorbiti nei primi nanometri dalla superficie del materiale, al contrario gli elettroni utilizzati nell'E-PBF trasferiscono la loro energia cinetica ad una profondità di qualche micrometro dalla superficie, in quanto gli elettroni richiedono una maggiore quantità di collisioni con gli atomi di materia affinché tutta la loro energia cinetica venga assorbita dal materiale [5]. In generale è possibile affermare che il fascio elettronico permette di garantire una maggiore efficienza di fusione rispetto al fascio laser,

in quanto presenta una maggiore velocità di scansione, creazione di strati a spessore maggiore e una maggiore accuratezza della traiettoria rispetto al fascio laser; infatti, il fascio elettronico è movimentato magneticamente da una serie di bobine, queste ne permettono un movimento più rapido rispetto al fascio laser limitato dall'inerzia del galvanometro [3]. È possibile affermare dunque che l'E-PBF permette di garantire maggiori velocità di produzione.

Durante il processo E-PBF la camera viene preriscaldata, tramite de-focalizzazione del fascio elettronico, a temperature maggiori (solitamente intorno ai 400-1000°C rispetto ai 20-200°C utilizzati nel processo L-PBF [5]). Questo si traduce, nel caso dell'E-PBF, nella creazione di componenti caratterizzati da un minore livello di stress residui interni, ma caratterizzati da una microstruttura più grossolana a causa delle minori velocità di raffreddamento rispetto al processo L-PBF. Inoltre, la piattaforma del processo E-PBF viene mantenuta in temperatura per più tempo rispetto al resto della camera, questo si traduce della formazione di un gradiente termico lungo la direzione di costruzione dei provini con conseguente variazione della microstruttura interna lungo tale asse.

Per il processo E-PBF viene richiesto una camera in vuoto al contrario del processo L-PBF in cui si necessita di lavorare solo in atmosfera inerte, questo comporta un maggiore costo per il processo E-PBF, ma un minor rischio di incorrere in ossidazioni non volute del materiale metallico con conseguente miglioramento delle proprietà [3]. Infine, l'E-PBF lavora solo con materiali conduttivi come metalli o leghe, al fine di ridurre l'accumulo di carica negativa imposto dal fascio elettronico, al contrario L-PBF può lavorare con un elevato range di materiali.

La taglia delle particelle utilizzate per il processo L-PBF è minore rispetto a quelle utilizzate per il processo E-PBF, di conseguenza il processo L-PBF presenterà delle tolleranze e rugosità minori rispetto al processo E-PBF, con conseguente minore necessità di trattamenti successivi di finitura superficiale.

2.2. Materiali ad elevate prestazioni

In ambito ingegneristico vi sono diversi settori, come ad esempio il settore aeronautico che richiedono l'applicazione di materiali particolarmente performanti in termini di elevate caratteristiche meccaniche anche ad elevate temperature per lunghi tempi di esercizio. Per soddisfare tali richieste sono state sviluppate le superleghe, definite come una particolare categoria di leghe metalliche che presentano proprietà meccaniche ad alta temperatura superiori rispetto alle leghe metalliche tradizionali. Per questo motivo trovano largo impiego come componenti all'interno degli attuali motori aeronautici, dove si raggiungono elevate temperature in esercizio. Attualmente, all'interno degli aerei di linea, per permettere la propulsione necessaria, viene utilizzato il motore a getto, o motore a reazione, il cui schema di funzionamento viene riportato in *Figura 2.11* [12].



Figura 2.11. Schema di funzionamento di un motore a getto [13].

Come si può osservare in *Figura 2.11*, la propulsione del motore è garantita dal passaggio di aria al suo interno, la quale viene accelerata in modo tale da produrre una spinta uguale e contraria, secondo la terza legge del moto di Newton. A tal fine è possibile individuare una serie di zone successive all'interno del motore che ne permettono il corretto funzionamento. Il motore a getto è costituito da un albero centrale in acciaio intorno al quale sono montati una serie di dischi e palette di dimensioni via via minori man mano che ci si sposta verso la zona di combustione del motore, denominata "zona calda". Inizialmente l'aria viene raccolta dall'ambiente esterno e viene flussata nella zona di compressione dove le palette ne aumentano la pressione e ne riducono la velocità, in modo tale da ottenere il miglior rendimento nella fase di combustione successiva [12]. Dopodiché il gas ad elevata pressione e bassa velocità entra all'interno della camera di combustione dove una serie di ugelli spruzzano del materiale combustibile che, interagendo con il gas precedentemente riscaldato dalla compressione, determinano una reazione di combustione con conseguente aumento del volume del gas. A valle della zona di combustione è presente una turbina che permette di prelevare l'energia cinetica del flusso d'aria riscaldato e trasformarlo in energia meccanica da applicare successivamente

ad un albero di trasmissione che permette il funzionamento del motore [12]. Infine, è presente una zona di scarico in cui i gas caldi vengono evacuati dal sistema. La pressione massima si raggiungerà a valle della zona di compressione, prima dell'entrata nella zona di combustione, mentre la temperatura massima si raggiungerà all'uscita della zona di combustione [12].

Le palette di turbina sono soggette ad una serie di sollecitazioni che ne possono provocare la frattura, in particolare le sollecitazioni termiche in quanto la base della paletta a contatto con l'albero in acciaio risentirà di una temperatura minore rispetto alla punta a contatto con i gas caldi e alle pareti sottili, risulta dunque necessario prevedere una serie di canali di raffreddamento interni. Oltre alle sollecitazioni termiche, la paletta è sottoposta anche ad una serie di sollecitazioni meccaniche sia di trazione, a causa della forza centrifuga che incorre durante l'esercizio e che determina un allungamento della paletta a causa del fenomeno di creep, sia di flessione a causa della spinta aerodinamica [14]. Infine, sono sottoposte a sollecitazioni termiche e, in combinazione ad una serie di vibrazioni, si può verificare il fenomeno del fretting [14]. Da queste considerazioni risulta chiaro come sia richiesta l'applicazione di materiali ad elevatissime prestazioni, con la presenza se necessaria di opportuni rivestimenti per aumentarne ulteriormente le proprietà.

Comprendere il funzionamento di un motore aeronautico è importante per capire la necessità e il largo utilizzo delle superleghe, soprattutto quelle di nichel. Come si può osservare in *Figura 2.12* [15], nei primi stadi del motore, chiamata "zona fredda", le componenti entrano a contatto con i gas dall'esterno ancora freddi, in questo caso è possibile realizzare le palette che permettono la compressione iniziale in lega di titanio in quanto non si supera la temperatura limite di utilizzo di queste leghe [14]. Quando invece si raggiunge la camera di combustione a temperature nettamente più elevate vi è la necessità di impiego di materiali che sopportano temperature più alte e che presentano una più alta resistenza all'ossidazione [14]. Infine, negli ultimi stadi del motore, caratterizzati dalla presenza di gas di scarico a temperatura inferiore rispetto a quelli presenti nella camera di combustione, possono essere applicati degli alluminuri di titanio che permettono di garantire elevate prestazioni a temperature inferiori rispetto alle superleghe di nichel, ma con il vantaggio di essere nettamente più leggeri, così da ridurre il peso complessivo del motore [14].



Figura 2.12. Materiali utilizzati all'interno di un motore aeronautico [15].

Risulta dunque chiara la necessità di materiali ad elevate prestazioni soprattutto per le parti del motore che richiedono mantenimento di ottime proprietà meccaniche in condizioni di elevate temperature. Le superleghe presentano elevata resistenza allo scorrimento viscoso (o creep), elevati carichi di snervamento e resistenza alla corrosione e possono essere utilizzate fino a circa il 70% della loro temperatura di fusione mantenendo buone proprietà meccaniche [16]. I principali svantaggi delle superleghe sono l'elevato costo, maggiore rispetto a quello delle leghe tradizionali, ma comunque inferiore rispetto ai materiali refrattari, e l'elevata densità; infatti, all'interno del motore ne costituiscono all'incirca il 40-50% in peso [16].

Oltre all'ambito aeronautico, vi sono anche una serie di altri settori che prevedono l'applicazione di superleghe grazie alla loro resistenza in temperatura e in ambienti corrosivi. Ad esempio, vi è un ampio utilizzo di superleghe di nichel nel settore petrolifero e del gas, caratterizzato da un ambiente di lavoro particolarmente aggressivo e corrosivo a causa della presenza di elementi quali solfuro di idrogeno, diossido di carbonio e cloruri, oltre all'applicazione di elevate pressioni che portano ad un conseguente aumento della temperatura [17]. Le superleghe vengono anche adottate in ambito marino e chimico in quanto settori caratterizzati da un forte ambiente corrosivo. In generale vengono utilizzate principalmente per palette di turbine, dischi e camere di combustione all'interno di motori aerospaziali (55%) e nelle palette di turbine per gas in applicazioni industriali (30%) [18]. In *Figura 2.13* vengono rappresentati i settori principali responsabili consumo mondiale totale di superleghe nel 2014 [18].



Figura 2.13. Consumo mondiale totale di superleghe nel 2014 [18].

2.2.1. Classificazione delle superleghe

Le superleghe sono delle leghe metalliche complesse, costituite principalmente da elementi facenti parte dell'ottavo gruppo della tavola periodica [18]. In base all'elemento maggiormente presente al loro interno possono essere classificate in tre categorie principali:

- Superleghe a base nichel: superleghe che permettono di garantire elevate proprietà meccaniche fino a 1100-1200°C. Vengono utilizzate soprattutto in dischi e palette di turbina in quanto sono le componenti maggiormente sollecitate termo-meccanicamente. Presentano un'elevata stabilità della fase CFC della matrice e la capacità di essere rafforzate tramite la formazione di precipitati indurenti che ne permettono un'elevata resistenza a sollecitazioni meccaniche [17].
- 2. Superleghe a base cobalto. Vengono utilizzate nelle camere di combustione e per gli ugelli attraverso i quali viene spruzzato il combustibile, ovvero dei componenti statici che sono sottoposti ad elevate temperature e devono garantire inoltre un'elevata resistenza alla corrosione. All'interno di una superlega di cobalto possono essere inseriti elementi come il molibdeno (Mo) e il tungsteno (W) che, legandosi al carbonio, permettono di creare dei carburi che, precipitando a bordo grano, permettono di rafforzare il materiale [17]. Inoltre, al loro interno può essere inserito un quantitativo notevole di cromo (Cr) che conferisce alla superlega un'elevata resistenza a corrosione, necessaria per le parti che entrano a contatto con i gas caldi [17]. Normalmente contengono il 30-60wt% di cobalto, 10-35wt% di nichel, 20-30wt% di cromo, 5-10wt% di tungsteno e meno dell'1wt% di carbonio [16].
- 3. Superleghe a base ferro-nichel. Sono costituite da una matrice CFC close-packed austenitica a base di ferro e nichel (è necessario almeno il 25wt% di nichel per stabilizzare la fase austenitica) rafforzata sia per soluzione solida che per precipitazione [17]. Le superleghe di ferro-nichel sono più economiche rispetto a quelle a base nichel o a base cobalto. Le

superleghe di ferro presentano buone caratteristiche in termini di resistenza al creep, all'ossidazione, all'usura e in generale una buona resistenza meccanica sia a temperatura ambiente che ad elevate temperature, anche se resistono a temperature minori rispetto alle superleghe di nichel e cobalto [17]. Normalmente contengono il 15-60wt% di ferro e il 25-45wt% di nichel [16].

2.2.2. Superleghe di nichel

Le superleghe a base nichel sono costituite da diversi elementi chimici che possono formare delle fasi indurenti all'interno della matrice γ . Vengono descritti brevemente le caratteristiche della matrice e di alcune fasi rinforzanti.

La *fase gamma* (γ), corrisponde alla matrice continua composta principalmente da nichel con struttura CFC all'interno della quale andranno a formarsi successivamente le altre fasi. La fase γ di una superlega di nichel presenta elevate percentuali di elementi come ad esempio il cobalto, cromo, molibdeno, rutenio e renio, permettono di stabilizzare la fase γ [18].

La *fase gamma primo* (γ '), si forma a partire dalla presenza di elementi in lega quali il titanio e alluminio. Questi elementi tendono a legarsi con il nichel della matrice γ determinando la precipitazione di intermetallici, il più comune tra tutti il Ni₃Al (alluminuro di nichel) [19]. Il Ni₃Al è un composto intermetallico che presenta una cella CFC (con struttura ordinata L1₂) con il centro delle facce occupato da atomi di nichel e gli spigoli da atomi di alluminio (*Figura 2.14*).



Figura 2.14. Cella elementare del precipitato Ni3Al [19].

Il titanio è in grado di sostituire fino al 65% degli atomi di Al creando così il precipitato Ni₃(Al,Ti), quello maggiormente utilizzato per all'interno delle superleghe di nichel [14]. I precipitati γ' presentano stesso reticolo cristallino con la matrice γ , ma parametro di cella maggiore, vengono dunque definiti come fasi coerenti con la matrice in cui in corrispondenza dell'interfaccia che li separa non vi è la presenza di bordi grano, ma è presente una distorsione del reticolo a causa dei diversi parametri di cella. La distorsione del reticolo è favorevole in quanto crea degli stati di tensione elastica all'interfaccia tra le fasi che ostacola il movimento delle dislocazioni e determina un rafforzamento. La fase γ' è la fase principale di rafforzamento per le superleghe e si manifesta in forme diverse, in particolare all'interno delle superleghe di nichel assume la caratteristica forma cuboidale, come è possibile osservare in *Figura 2.15*. La presenza di fasi γ ' ricche in titanio quando sottoposte per tempi molto lunghi alla temperatura di 700 °C possono portare alla formazione di fasi indesiderate come la fase eta (η) [20].



Figura 2.15. Microstruttura di una superlega di nichel rafforzata per precipitazione dove sono visibili la fase γ' cuboidale e i carburi a bordo grano [16].

La *fase eta* (η), si trova nelle superleghe di nichel e ferro che presentano elevati rapporti titanio/alluminio, ovvero con un eccesso di titanio, infatti si trova nella formula Ni₃Ti, caratterizzato da una struttura esagonale compatta [20].

La *fase gamma secondo* (γ ''), consiste in una fase di precipitati del tipo Ni₃Nb e si trova facilmente all'interno di superleghe come l'*Inconel 718* o *Inconel 706* contenenti elevate quantità di niobio [19]. All'interno di queste leghe la fase γ '' è la fase principale di rafforzamento. I precipitati di fase γ '' presentano una struttura tetragonale a corpo centrato rappresentata in *Figura 2.16* e sono coerenti con la matrice γ [20]. Si manifestano con una morfologia a disco [19].



Figura 2.16. Cella elementare del precipitato Ni₃Nb [19].

La *fase delta* (δ), fase a struttura ortorombica che presenta una forma aciculare. Si forma dall'evoluzione delle fasi γ '' oppure direttamente in lega per temperature elevate di trattamento termico [20].

I *carburi*, in quanto all'interno di una superlega di nichel è sempre presente una percentuale di carbonio che combinandosi con elementi quali il cromo, titanio, afnio e tantalio, determina la formazione di carburi [19].

Si possono formare diverse tipologie di carburi del tipo MC, $M_{23}C_6$ e M_6C che possono formarsi sia lungo il bordo dei grani che dentro i grani [18].

Infine, i *topologically close-packed* (TCP) sono delle fasi intermetalliche che precipitano a causa dell'elevata presenza di elementi quali ad esempio cromo, molibdeno, tungsteno e renio [19]. I TCP presentano strutture cristalline particolarmente complesse ad elevate densità di atomi. In generale si trovano nella formula A_xB_y, dove A e B sono i metalli di transizione, mentre x e y possono individuare diverse tipologie di TCP:

- a. *Fase* μ. Si forma in superleghe contenti elevati quantitativi di molibdeno e tungsteno
 [20];
- b. *Fase σ*, presentano una cella tetragonale e appaiono come dei globuli di forma irregolare generalmente allungati in una direzione [20]. Si formano generalmente a temperature comprese tra i 540°C e i 980°C [20];
- c. *Fasi di Laves*, si basano sulla formula stechiometrica A₂B [20]. Sono maggiormente tipiche in superleghe di ferro-nichel e si manifestano in forma di globuli di forma irregolare, solitamente allungati, o come piastrine dopo esposizione ad elevata temperatura [20].

In *Figura 2.17* sono riportati i vari elementi della tavola periodica che vengono comunemente aggiunti all'interno delle superleghe di nichel e il loro ruolo nella determinazione delle varie fasi.



Figura 2.17. Ruolo degli elementi della tavola periodica nella formazione delle varie fasi all'interno delle superleghe [19].

2.2.2.1. Meccanismi di rafforzamento delle superleghe di nichel

Le superleghe di nichel presentano elevate proprietà in termini di elevata resistenza meccanica, a fatica termica e al creep, oltre che elevate resistenze all'ossidazione e alla corrosione. Al fine di raggiungere tali prestazioni le superleghe di nichel vengono comunemente sottoposte ad una serie di trattamenti di rafforzamento quali:

- Rafforzamento per soluzione solida;
- Rafforzamento per precipitazione di fasi indurenti;
- Rafforzamento tramite ricristallizzazione.

Il rafforzamento per soluzione solida avviene aggiungendo all'interno della matrice γ una serie di elementi solubili quali il tungsteno, molibdeno, cromo e cobalto che presentano un raggio atomico diverso da quello del nichel, ciò permette di determinare una distorsione del reticolo cristallino e di rallentare il movimento delle dislocazioni, traducendosi in una migliore resistenza meccanica [18]. Le superleghe di nichel rafforzate per soluzione solida presentano buona resistenza al creep e alla corrosione anche se le loro proprietà ad elevate temperature sono inferiori rispetto a quelle rafforzate per precipitazione, come si può osservare in *Figura 2.18*.



Figura 2.18. Resistenza a rottura di diverse tipologie di superleghe al variare della temperatura [16].

Il rafforzamento per precipitazione è uno dei meccanismi maggiormente utilizzati per migliorare le caratteristiche meccaniche e in temperatura delle superleghe di nichel, infatti permette alla superlega di raggiungere le migliori prestazioni in termini di resistenza a rottura ad elevate temperature rispetto ad altri materiali utilizzati sempre nel settore aeronautico, come riportato in *Figura 2.19*.



Figura 2.19. Resistenza a rottura di diversi materiali aeronautici in funzione della temperatura [16].

Il meccanismo consiste nella formazione di composti intermetallici coerenti con la matrice come ad esempio la fase γ ', tramite l'aggiunta di elementi come alluminio e titanio, che reagiscono con la matrice durante trattamento termico e formano una fine dispersione di precipitati intermetallici del tipo Ni₃Al, Ni₃Ti o Ni₃(Al,Ti) [16]. L'effettivo rafforzamento per precipitazione di fase γ ' dipende dalla taglia e dalla frazione in volume dei precipitati [18]. Come si può osservare in *Figura 2.20*, l'aggiunta di almeno il 50-70_{vol}% di precipitati di tipo γ ' permette di aumentare notevolmente la resistenza allo snervamento della superlega soprattutto ad elevate temperature [18]. Un aumento di precipitati del tipo γ ', permette di creare un maggior ostacolo al movimento delle dislocazioni.



Figura 2.20. Resistenza allo snervamento delle fasi gamma, gamma primo e superlega rinforzata per precipitazione all'aumentare della temperatura [18].

Normalmente, il trattamento termico che permette la formazione di precipitati di fase γ ' di dimensione adeguata e opportunamente distribuiti all'interno della matrice prevede un trattamento di solubilizzazione, il quale permette di dissolvere eventuali segregazioni e ottenere una matrice γ di partenza omogenea, seguito da un trattamento di invecchiamento che permette di determinare la precipitazione di particelle γ ', come riportato in *Figura 2.21*. Ad esempio, per la superlega di nichel Rene 80, il trattamento di solubilizzazione avviene tra i 980°C e i 1230°C, dopodiché vi è un trattamento di tempra in aria seguito da una serie di trattamenti di invecchiamento effettuati a temperature comprese tra i 800-1000°C per 4-32 ore [16]. Il processo di invecchiamento è fondamentale per definire la dimensione dei precipitati di tipo γ '.



Figura 2.21. Trattamento termico per la formazione dei precipitati y' all'interno di una matrice y per il Rene 80 [21].

I carburi e boruri permettono di rafforzare efficacemente le superleghe di nichel policristalline in quanto precipitano e segregano sia a bordo grano che all'interno del grano, così facendo permettono di occupare i vuoti lasciati dalle vacanze, ridurre la diffusione a bordo grano rallentando il fenomeno di creep e aumentare la resistenza a trazione [18].

2.2.2.2. Trattamenti termici per le superleghe di nichel

Al fine di raggiungere le proprietà meccaniche richieste, le superleghe di nichel subiscono una serie di trattamenti termici, i quali vengono riportati in seguito:

- *Ricottura di distensione*, si tratta di un trattamento termico che permette di rilasciare in maniera controllata gli stress residui presenti all'interno del materiale, generati a seguito del processo di formazione del materiale stesso (ad esempio a causa degli elevati gradienti termici che si generano durante un processo LPBF) [20]. Il tempo e la temperatura necessari per effettuare un trattamento di distensione dipendono dalle caratteristiche metallurgiche della lega e dall'ordine di grandezza dello stress residuo presente all'interno del materiale [20], ma, in generale, le temperature raggiunte tramite questo trattamento sono inferiori rispetto a quelle impiegate per innescare la ricristallizzazione oppure la solubilizzazione delle fasi presenti.
- *Ricottura*, si tratta di un trattamento termico che permette di effettuare una parziale oppure completa ricristallizzazione del materiale, oltre che permettere di diminuirne la durezza aumentando la duttilità per facilitare lavorazioni successive di formatura a freddo [20].
- Trattamento di solubilizzazione, si tratta di un trattamento termico che avviene ad elevate temperature in modo tale da aumentare la dimensione dei grani (così da aumentare le proprietà di creep) e permettere la dissoluzione di seconde fasi e di segregazioni all'interno della matrice per preparare il componente ai successivi trattamenti di invecchiamento termico [20]. Maggiore è la temperatura della solubilizzazione maggiore sarà la crescita dei grani [20].

- Tempra, si tratta di un raffreddamento rapido a temperatura ambiente a cui sono sottoposti i provini che subiscono un trattamento di ricottura o solubilizzazione. La tempra ha il ruolo principale di evitare la formazione di precipitati durante il raffreddamento, ottenendo una matrice soprassatura [20]. A causa però del raffreddamento rapido si possono indurre una serie di stress interni all'interno della microstruttura indesiderati. Come mezzo temprante vengono solitamente utilizzati olio o acqua [20].
- Invecchiamento termico, si tratta di un trattamento termico che, mediante stadi successivi di riscaldamento, permette di aumentare la resistenza di leghe causando la precipitazione di quantità addizionali di una o più fasi indurenti a partire dalla matrice super satura sviluppata a partire dal trattamento di solubilizzazione [20]. Il fenomeno di invecchiamento può avvenire in più step e a temperature diverse che dipendono da: numero e tipo di fasi precipitate sviluppate, temperatura di esercizio del materiale, taglia dei precipitati e combinazione tra la resistenza e la duttilità richiesta [20]. Generalmente, dopo il trattamento di invecchiamento, la microstruttura risulta in grani grandi che contengono fasi di precipitati [20].

2.2.2.3. Limiti delle superleghe di nichel

Nonostante le superleghe di nichel presentino elevate prestazioni meccaniche, non sono comunque esenti da una serie di svantaggi che ne limitano il loro utilizzo o richiedono soluzioni alternative per superarli. I principali svantaggi sono la temperatura massima di utilizzo, in quanto, pur resistendo e mantenendo le loro caratteristiche a temperature più elevate rispetto alle comuni leghe metalliche, perdono di prestazioni oltre il 70% della loro temperatura di fusione[16]. Per superare tale problema sono stati sviluppati dei rivestimenti di natura ceramica, chiamati *Thermal Barrier Coating* (TBC), che permettono di diminuire la temperatura sulla superficie della paletta in superlega di nichel [18]. Altro svantaggio delle superleghe è l'elevata densità, infatti si è stimato che costituiscano il 40-50% del peso dell'interno motore aeronautico [17]. A tal fine si è improntati a sostituire le superleghe di nichel con degli alluminuri di titanio (TiAl) negli ultimi stadi del motore aeronautico che osserva temperature minori rispetto alla camera di combustione, permettendo così un alleggerimento del sistema.

2.2.3. Alluminuro di Titanio

Per risolvere il problema dell'elevato peso dovuto alle superleghe all'interno del motore aeronautico si è pensato di sostituirle, in zone caratterizzate da una minore temperatura, con dei materiali più leggeri, ma che permettessero comunque di garantire elevate prestazioni alle temperature di servizio. A tale fine sono stati presi in considerazione dei materiali intermetallici a base di alluminio e titanio, comunemente conosciuti nella forma di TiAl (alluminuro di titanio). Infatti, il titanio presenta una densità pari a 4,5 g/cm³ [22], mentre l'alluminio di 2,7 g/cm³ [22], nettamente inferiori rispetto a quella del nichel (8,9 g/cm³ [22]).

L'alluminuro di titanio, comunemente noto nella forma γ -TiAl, ha trovato numerose applicazioni soprattutto nel settore automobilistico e aeronautico grazie alle sue caratteristiche intrinseche di buona resistenza meccanica e ottima resistenza al creep fino a 750°C, oltre che una buona resistenza alla corrosione e all'ossidazione [23]. Caratteristica principale di tale materiale è la bassa densità (3,9-4,2 g/cm³ [23]) rispetto alle superleghe (circa 8- 8,5 g/cm³), che garantisce un alleggerimento del componente nel quale vengono applicati. Inoltre, le leghe intermetalliche di TiAl presenta resistenze specifiche paragonabili con le superleghe a base nichel fino a temperature di circa 750-800 °C [23]. Gli alluminuri di titanio possono manifestarsi in due strutture distinte: la fase γ -TiAl, caratterizzata da una particolare fragilità, che presenta una cella elementare tetragonale a facce centrate con struttura L1₀ e consiste in un'alternanza di piani di atomi di Ti e Al nella direzione [001] e la fase α_2 -Ti₃Al e del γ -TiAl sono riportate in *Figura 2.22*.



Figura 2.22. Cella elementare α_2 -Ti₃Al (sinistra) e cella elementare γ -TiAl (destra) [24].

Esistono quattro tipologie diverse di microstrutture possibili di leghe di intermetallici TiAl (*Figura 2.23*) che si possono ottenere in base ai parametri di trattamento termico. In base al tipo di microstruttura che si ottiene si possono migliorare determinate proprietà meccaniche.



Figura 2.23. Microstrutture principali di una lega di TiAl in funzione del trattamento termico applicato [23].

Le strutture fully lamellar (FL) e near lamellar (NL) a grani grandi garantiscono elevate resistenze a frattura e al creep, ma bassa duttilità [23]. Al contrario le microstrutture near gamma (NG) e duplex (D) presentano una microstruttura a grani più fini con strutture equiassiche e con poche zone di presenza di grani colonnari, sono dunque caratterizzate da basse resistenze al creep e meccaniche, ma maggiore duttilità [23]. Dunque, vi è la necessità di un compromesso delle proprietà a partire dalle varie microstrutture analizzate. Se si considera una temperatura di trattamento termico all'interno della regione di esistenza dei $\gamma+\alpha$ la percentuale di colonie lamellari cresce e si creano così le microstrutture near lamellar (NL). Invece un trattamento termico a temperature più alte seguite da un raffreddamento controllato porta alla formazione di una microstruttura fully lamellar (FL). Quindi per riassumere la microstruttura NL si forma quando si riscalda di 10°C al disotto di T_a, mentre la microstruttura FL si forma quando si riscalda sopra la T_a[23].

Esistono diverse tipologie di leghe intermetalliche a base TiAl, che possono essere rafforzate tramite l'aggiunta di altri elementi chimici. Possono essere inseriti elementi come il cromo, manganese e vanadio permettono di incrementare la duttilità a temperatura ambiente, il boro è usato come raffinatore di grano, mentre niobio, tantalio, tungsteno e molibdeno permettono di migliorare le proprietà in temperatura della lega (come resistenza al creep e all'ossidazione) [24]. Aggiungere un quantitativo di niobio compreso tra il 5-10at.% permette di migliorare la resistenza specifica e

all'ossidazione, oltre che limitare il comportamento diffusivo degli elementi e di conseguenza migliorare la resistenza al creep [24].

Al momento una delle leghe di maggior utilizzo industriale risulta essere il Ti-48Al-2Cr-2Nb (at%). Questa lega risulta particolarmente utilizzata nei processi E-PBF (*Electron Beam Powder Bed Fusion*) [25]. Nonostante la ricerca e le soluzioni finora descritte, le leghe di alluminuri di titanio presentano una buona proprietà fino a circa 700-750°C [14], limitando il loro campo di applicazione aerospaziale. Infatti, il TiAl viene usato come sostituto delle superleghe all'interno di palette negli ultimi stadi della turbina a bassa pressione dei motori aeronautici.

2.2.4. Inconel 625

Verso il 1950 nasce la necessità di creare dei materiali che permettano di avere un'elevata resistenza sia meccanica che a corrosione ad elevate temperature [26]. A tal fine fu sviluppata la lega denominata Inconel 625 (UNS N06625/W.Nr. 2.4856). L'Inconel 625 è una soluzione solida di superlega di nichel a struttura cubica facce centrate (CFC) [27]. La composizione chimica generale dell'Inconel 625 è riportata in *Figura 2.24*.

Nickel	
Chromium	
Iron	5.0 max.
Molybdenum	
Niobium (plus Tantalum)	
Carbon	0.10 max.
Manganese	0.50 max.
Silicon	0.50 max.
Phosphorus	0.015 max.
Sulfur	0.015 max.
Aluminum	0.40 max.
Titanium	0.40 max.
Cobalt ^a	1.0 max.

^aIf determined

Figura 2.24. Composizione chimica [%] dell'Inconel 625 [28].

Tramite opportuni trattamenti termici può precipitare la fase intermetallica γ '', tipicamente per trattamenti termici compresi tra i 600 e i 750°C [27]. La fase δ si forma per trattamenti termici prolungati a temperature intorno i 650 ° oppure direttamente per tempi più corti con temperature intorno i 750 °C [27].

Inoltre, l'esposizione termica può portare anche la formazione di carburi MC, $M_6C e M_{23}C_6$, formatasi a causa delle reazioni tra carbonio, con altri elementi in lega per temperature da circa 600 °C [27].

In generale l'Inconel 625 è una lega particolarmente apprezzata per le sue buone caratteristiche meccaniche in temperatura, combinate con eccellenti caratteristiche di resistenza a corrosione e all'ossidazione all'interno di un elevato numero di ambienti aggressivi e ad elevate temperature (fino a circa 1000 °C) [28]. Questa particolare proprietà è garantita dalla presenza di particolari elementi alliganti all'interno della matrice quali cromo, niobio e molibdeno. Il cromo viene inserito in percentuale maggiore rispetto ad altre superleghe di nichel (nell'Inconel 625 viene aggiunto un quantitativo di cromo del 20-23% [28], mentre nell'Inconel 718 del 17-21% [29]) questo permette di fornire al materiale un'elevata resistenza agli ambienti aggressivi. Il niobio permette di stabilizzare la lega contro la sensibilizzazione durante la saldatura, prevenendo così successivo cracking intergranulare, mentre un elevato quantitativo di molibdeno permette di fornire alla lega un'ottima resistenza in ambienti non ossidanti rendendo inoltre il materiale resistente alla vaiolatura e alla corrosione interstiziale [28]. In *Figura 2.25* viene rappresentato il comportamento di alcune tipologie di superleghe di nichel sottoposte ad un test di esposizione ad agenti aggressivi a 982°C (temperatura

significativa di esercizio). Si può osservare come l'Inconel 625, rispetto alle altre tipologie di superleghe di nichel, presenta la migliore resistenza a corrosione in quanto la curva rimane praticamente costante per un tempo elevato, indice che non vi è una significativa perdita di peso del materiale e lo strato protettivo di ossido che si crea viene mantenuto costante.



Figura 2.25. Test di resistenza a corrosione effettuato a 982°C per diverse tipologie di superleghe di nichel [28].

Grazie alla sua ottima resistenza alla corrosione locale (sia per pitting che interstiziale) e alla corrosione per cracking, elevata resistenza alla corrosione a fatica e a trazione viene applicato in una serie di utensili che entrano a contatto con ambienti marini particolarmente aggressivi, quali cavi di ormeggio e condotti di scarico per imbarcazioni della marina [28].

Sempre sfruttando l'elevata resistenza a corrosione in un ampio range di temperature e pressioni l'Inconel 625 trova largo utilizzo anche nel settore chimico, in particolare per apparecchiature impiantistiche. Ad esempio, viene utilizzato per creare tubi a sezione più sottile ma a contatto con gas ad elevata temperatura combinando così le sue ottime prestazioni meccaniche con l'elevata resistenza a corrosione [28]. Analogamente in campo nucleare, l'Inconel 625 può essere applicato in componenti del nucleo del reattore e dell'asta di controllo reattori nucleari ad acqua grazie alla sua elevata resistenza, eccellente resistenza alla corrosione uniforme, allo stress cracking e al pitting in acqua [28].

Infine, come tutte le superleghe di nichel, l'Inconel 625 trova applicazione anche nel settore aerospaziale soprattutto per l'elevata resistenza a fatica e a rottura, oltre che presentare delle ottime caratteristiche di saldabilità [28]. In questo campo viene utilizzato per riparare le turbine aeronautiche, sistemi di invertitori di spinta e tubi dello scambiatore di calore nei sistemi di controllo ambientale.

2.2.4.1. Trattamenti termici per l'Inconel 625

I trattamenti termici vengono effettuati al fine di rafforzare il materiale e le tipologie sono le stesse precedentemente citate per le superleghe di nichel (*Paragrafo 2.2.2.2*). In particolare, secondo la normativa ASTM B443-19 [30], l'Inconel 625 viene fornito secondo due condizioni di trattamenti termici differenti che prendono il nome di gradi. L'Inconel 625 di grado I viene impiegato per sistemi che raggiungono temperature fino a 593°C [30], ottenuto tramite un trattamento termico tipicamente tra i 870 e 1090 °C [20]. L'Inconel 625 grado II viene usato per sistemi che lavorano a più alta temperatura e presenta grani di dimensioni maggiori per aumentare la resistenza al creep (*Figura 2.26 e Figura 2.27*). Questa lega è tipicamente trattata a una temperatura superiore a 1090 °C [19].



Figura 2.26. Resistenza al creep dell'Inconel 625 trattato con solubilizzazione (sinistra) e con ricottura (destra) [28].



Figura 2.27. Rottura a fatica dell'Inconel 625 trattato con solubilizzazione (sinistra) e con ricottura (destra) [28].

In *Figura 2.28*, è possibile osservare la formazione di fasi preferenziali all'interno di un campione di Inconel 625 al variare del trattamento termico effettuato sulla superlega in funzione della percentuale di niobio. Dal diagramma si osserva come la fase δ sia termodinamicamente stabile in un range di temperatura compreso tra i 600 e i 1000°C per un quantitativo di niobio compreso tra il 2-6wt%, in particolare si può notare come la formazione della fase δ e dei carburi avvenga tramite un trattamento termico a 870°C [31].


Figura 2.28. Fasi presenti all'interno dell'Inconel 625 al variare della temperatura di trattamento effettuata in funzione del quantitativo di niobio [31].

La curva TTT (*time-temperature-transformation*) dell'Inconel 625 è rappresentata in *Figura 2.29*. Viene rappresentata la formazione di fase δ per un campione di Inconel 625 prodotto per maniera tradizionale e uno tramite tecnologia L-PBF (classificata come tecnica AM). Si può osservare come il tempo richiesto per formare la fase δ all'interno di un campione prodotto tramite L-PBF è minore di almeno due ordini di grandezza rispetto ad un campione prodotto per via tradizionale, questo è dovuto alla creazione di elevati gradienti composizionali dovuti alla rapida solidificazione del materiale con conseguente microsegregazione di niobio nelle zone interdendritiche [32]. Infatti, la formazione di fase δ non si manifesta come uniformemente distribuita sulla superficie del campione ma favorita nelle zone interdendritiche dove vi è maggiore facilità di trovare microsegregazioni di niobio [32]. Risulta comunque chiaro come la formazione di fase δ sia strettamente correlata al quantitativo di niobio presente all'interno della lega essendo una fase presente nella forma Ni₃Nb. È stato osservato che un trattamento termico a 1150°Cx1h permette di omogenizzare sufficientemente le microsegregazioni introdotte dal processo L-PBF, ottenendo una microstruttura più simile alle condizioni tradizionali [32].



Figura 2.29. Curva TTT sperimentali dell'Inconel 625 nella condizione tradizionale e nella condizione L-PBF [32].

2.2.5. Compositi a matrice metallica rinforzati con particelle ceramiche

L'Inconel 625 presenta delle ottime proprietà in termini di resistenza a corrosione e ossidazione anche ad elevate temperature, grazie ad un contenuto maggiore di cromo al suo interno rispetto ad altre superleghe a base nichel, ma, nonostante presenti delle ottime proprietà meccaniche rispetto alle leghe tradizionali, risulta meno performante in termini di resistenza specifica rispetto ad altre superleghe di nichel come l'Inconel 718 [28],[29]. Le caratteristiche meccaniche dell'Inconel 625 possono essere migliorate tramite una serie di trattamenti termici che permettono di determinare la precipitazione di fasi indurenti che migliorano le prestazioni del materiale, ma in determinate applicazioni possono non essere sufficienti, rendendo l'Inconel 625 non competitivo rispetto ad altri materiali. A tal proposito sono stati studiati e sviluppati una serie di compositi che presentano una matrice a base Inconel 625 con al suo interno una serie di rinforzanti che ne permettono di migliorare le caratteristiche meccaniche.

I rinforzanti inseriti all'interno del composito possono essere in forma di fibre, whiskers, o particelle ceramiche [33]. Le particelle comunemente aggiunte all'interno di compositi a matrice metallica sono WC (carburo di tungsteno), TiB₂ (boruro di titanio), Al₂O₃ (allumina) e SiC (carburo di silicio) e il TiC (carburo di titanio) [33].

Il carburo di titanio (formula chimica TiC) risulta essere un ottimo materiale di rinforzo all'interno di compositi a matrice metallica in quanto presenta un elevato punto di fusione (3140°C [22]), elevato modulo elastico e durezza Vickers, elevata resistenza alla corrosione e all'ossidazione [34]. Il TiC fa parte della categoria di carburi dei metalli di transizione, ovvero carburi che contengono al loro interno dei metalli di transizione facenti parte del terzo, quarto e quinto gruppo della tavola periodica. Grazie alla loro durezza e resistenza all'usura sono ottimali per essere utilizzati all'interno di materiali

duri, dove vengono sinterizzati insieme ad altri elementi come il cobalto o altri metalli per aumentarne ulteriormente le proprietà meccaniche [35].

Il TiC presenta una struttura cubica a facce centrate (*Figura 2.30*), come quella del NaCl (cloruro di sodio), dove gli atomi di titanio occupano la posizione (0,0,0) e gli atomi di carbonio occupano la posizione ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) e sono coordinati tra di loro ottaedricamente [34].



Figura 2.30. Cella elementare del TiC [35].

Solitamente il TiC viene commerciato e addizionato con una taglia delle particelle compresa tra i 2-10 µm [35].

Permettendo di migliorare le proprietà meccaniche della matrice, il TiC può essere addizionato all'interno di una matrice metallica per migliorare la resistenza all'usura e aumentare la durezza degli utensili da taglio ad elevata velocità [34].

In questo lavoro di tesi è stato inizialmente studiato un composito a matrice Inconel 625 con l'aggiunta di particelle di TiC, processato tramite tecnologia L-PBF. Questa tecnica si è rilevata ottimale per la formazione di compositi a matrice metallica densi grazie alla fusione e solidificazione molto rapide delle polveri di materiale. Il processo si basa su di una serie di meccanismi di fusione e solidificazione, come rappresentato in *Figura 2.31*.



Figura 2.31. Produzione in-situ del composito IN625/TiC tramite tecnica L-PBF [36].

Inizialmente le particelle di Inconel 625 e TiC vengono miscelate insieme all'interno di un mulino a sfere e le particelle fini di TiC si distribuiscono uniformemente sulla superficie delle particelle di Inconel 625, dopodiché viene applicato il fascio laser del processo L-PBF che porta a fusione molto rapidamente il mix di polveri, dove la polvere di Inconel 625 fonde completamente, mentre le particelle di TiC potrebbero fondere parzialmente (oppure non fondono) per via della loro elevata temperatura di fusione e si troveranno disperse all'interno del bagno fuso di Inconel 625 [36]. Da precedenti lavori in letteratura si è osservato come l'introduzione di particelle ceramiche di TiC all'interno della matrice in Inconel 625 ne permetta di migliorare le prestazioni meccaniche rispetto alla lega base [37].

Analogamente si è studiato un materiale composito a matrice TiAl rinforzato con particelle di TiC realizzato tramite tecnica E-PBF. Il TiAl risulta essere una scelta adeguata alla sostituzione delle superleghe di nichel negli ultimi stadi del motore qualora venga reso più tenace tramite l'aggiunta di elementi alliganti o tramite applicazione di trattamenti termici che ne modifichino la microstruttura [38], in quanto permette una riduzione del peso totale del motore del 20-30% in peso, garantendo di conseguenza una migliore performance del motore con notevole risparmio di carburante [25]. Oltre a queste tecniche, un metodo alternativo per migliorare le proprietà intrinseche del TiAl risulta essere quello di fabbricare dei compositi, dove all'interno della matrice di TiAl vengono inseriti una serie di particelle ceramiche rinforzanti. In particolare, le particelle di TiC risultano essere un'ottima scelta poiché garantiscono un elevato modulo elastico, durezza e stabilità in temperatura [39]. Si è osservato come la presenza di una seconda fase quale il TiC, oltre che permettere di migliorare la stabilità e resistenza in temperatura del materiale, permette di funzionare da raffinatore del grano, rallentando il movimento dei bordi di grano [39].

3. Materiali e metodi

3.1. Produzione dei campioni

In questo lavoro di tesi si è utilizzata la polvere gas atomizzata di Inconel 625 fornita dall'azienda EOS GmbH. La composizione chimica della polvere è riportata in *Tabella 3.1*. Le polveri di Inconel 625 utilizzate per AM sono di forma sferica prodotte tramite atomizzazione da gas con una distribuzione dimensionale di $d_{50}=35\pm6$.

Elemento	Ni	Cr	Мо	Nb	Fe	Ti	Al	Со	Si	Mn	С	Та	Р	S
Min [wt%]	58.0	20.0	8.0	3.15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Max [wt%]	Bal.	23.0	10.0	4.15	5.00	0.40	0.40	1.00	0.50	0.50	0.10	0.05	0.015	0.015

Tabella 3.1. Composizione chimica in percentuale peso della lega di Inconel 625 [40].

La polvere gas atomizzata di Inconel 625 è stata usata per realizzare provini in lega base e anche provini di materiale composito con l'aggiunta di 1% peso di particelle di carburo di titanio. La polvere di TiC in forma sub-micrometrica è stata fornita dalla Sigma-Aldrich. La taglia delle particelle è inferiore ai 200 nm e la polvere presenta un punto di fusione pari a 3140°C [41]. Per ottenere il mix di polveri del composito le polveri di Inconel 625 e TiC vengono opportunamente pesate su di una bilancia ed inserite all'interno di giare dove, tramite un'azione rotativa meccanica, vi è la miscelazione delle due polveri.

Per realizzare i provini di IN625 e di IN625+1wt% subm-TiC, entrambe le polveri sono state processate tramite tecnologia L-PBF, usando la macchina *Mlab cusing R (Figura 3.1),* della Concept Laser (GE Additive Company).

La tecnologia L-PBF presenta caratteristiche ideali per produrre componenti metallici con strutture elaborate, dettagli fini e con elevate finiture superficiali [42]. La macchina presenta uno spessore del layer interessato dalla fusione variabile tra i 15-50 μ m [42]. Il sistema laser è composto da una fibra laser di potenza pari a 100 W, inoltre la camera è posta in atmosfera di gas inerte (Ar) [42].



Figura 3.1. Mlab Cusing R [42].

Tramite la macchina *Mlab Cusing R* sono stati realizzati diversi campioni, principalmente di due tipologie diverse (*Figura 3.2*):

- Campioni di forma cubica (1x1x1 cm), realizzati al fine di permettere le successive analisi di porosità, microstruttura e durezza del materiale;
- Provini sagomati ad osso di cane per prove di trazione, caratterizzati da una lunghezza del tratto utile pari a 16 mm e diametro di 4 mm.



Figura 3.2. Produzione dei campioni all'interno della macchina Mlab Cusing R.

La strategia di scansione utilizzata è unidirezionale con rotazione di 67° tra uno strato e il successivo. Per la produzione dei campioni di IN625+1wt% subm-TiC e dei campioni di Inconel 625 è stata variata la VED. In *Tabella 3.2* vengono riportati i valori di VED normalizzati utilizzati con relativo numero del campione.

Sample	VED [%]
1	25
2	33
3	40
4	50
5	67
6	100

Tabella 3.2. Valori normalizzati di VED utilizzati con relativi campioni.

In *Figura 3.3* sono riportati alcuni dei campioni prodotti tramite tecnologia L-PBF e caratterizzati. Il numero presente sul campione indica il parametro di processo utilizzato (ovvero la VED utilizzata facendo riferimento alla *Tabella 3.2*), mentre la lettera indica la posizione del campione sulla piattaforma di lavoro.



Figura 3.3. Foto di una piattaforma di costruzione con cubetti del materiale composito prodotto con diversi parametri. I campioni di alluminuro di titanio (TiAl) e del relativo composito sono stati creati utilizzando la polvere di Ti-48_{at%}Al-2_{at%}Nb-2_{at%}Cr (comunemente conosciuto con il nome Ti-48-2-2). La polvere di forma sferica è stata ottenuta tramite atomizzazione da gas e commercializzata con una taglia delle particelle compresa tra i -100/+325 μ m.

La stessa polvere è stata utilizzata per creare i campioni di composito aventi matrice a base TiAl caricati con l'1wt% di microparticelle di carburo di titanio (TiAl+1wt% m-TiC). Le microparticelle di TiC sono fornite dall'azienda H.C. Starck (abcr GmbH) e prendono il nome di *Titanium carbide TiC GRADE HV 120*. Le polveri di TiC sono state realizzate in vuoto con un quantitativo di $C_{max}=19,6\%$ e di $O_{max}=1,0\%$, e sono caratterizzate da un punto di fusione compreso tra 3050-3230°C, punto di ebollizione di 4820°C e densità pari a 4,9 g/mol [43]. Vengono commercializzate con una

taglia delle particelle micrometrica, con $d_{50}=1-3 \mu m$ [43]. Analogamente al caso precedente, le polveri di composito vengono ottenute pesando e inserendo all'interno di giare le polveri di TiAl con l'1wt% di polvere di TiC. Dopo la permanenza delle polveri sottoposte a rotazione si ottiene il mix di polveri di composito con le microparticelle di TiC distribuite sulla superficie delle particelle di TiAl.

Per realizzare i campioni di TiAl e di TiAl+1wt% m-TiC, entrambe le polveri vengono processate tramite tecnologia E-PBF, all'interno della macchina *Arcam EBM A2X (Figura 3.4)*, dell'azienda General Electrics (GE Additive Company). Tale macchina permette di lavorare in condizione di vuoto in modo tale da garantire un ambiente di lavoro pulito e controllato, con minore rischio di contaminazioni. La camera di lavoro presenta dimensioni di 200x200x380 mm (WxDxH), dove i campioni vengono formati a partire dall'interazione della polvere con un fascio elettronico di potenza pari a 3kW [44].



Figura 3.4. Arcam EBM A2X [44].

Tramite la macchina *Arcam EBM A2X* sono stati realizzati dei campioni cubici (1.8x1.8x1.8 cm), al fine di permettere le seguenti caratterizzazioni in termini di porosità, microstruttura e durezza. I vari campioni realizzati a parità di parametri di melting andando a variare il valore di line energy (*Tabella 3.3*).

Sample	Line Energy	
TiAl	Uich	
Composito	riigii	
TiAl	Malian	
Composito	wiedium	

Tabella 3.3. Campioni di TiAl e relativo composito con line energy utilizzata.

3.2. Flowability delle polveri

La flowability (o scorrevolezza) delle polveri è uno dei parametri fondamentali per definire la "processabilità" della polvere, ovvero permette di determinare la corretta stesura dello strato di polvere sulla piattaforma di lavoro. La flowability, insieme ad altri parametri quali la distribuzione della taglia delle particelle e la densità della polvere, influiscono sulla capacità del sistema di creare degli strati di polvere di adeguata qualità [45]. Una scorrevolezza delle polveri carente determina una stesura della polvere sulla piattaforma non uniforme con conseguente formazione di pori che verranno trasmessi alla parte stampata.

La flowability delle polveri metalliche viene calcolata seguendo la normativa ASTM B213-20 [46], dove viene utilizzato il flussometro di Hall a forma di imbuto riportato in *Figura 3.5*, il quale presenta un'apertura alla base di 2,54 mm. La prova si effettua facendo scorrere all'interno del flussometro 50 g di polvere e valutando il tempo che impiega la polvere ad attraversare il flussometro. La prova viene ripetuta per 5 volte. È possibile calcolare l'Hall Flow Rate tramite la formula (2), dove t rappresenta la media dei 5 valori di tempo ottenuti:

$$FR_{\rm h} = \frac{t}{50 \ g} \ (2)$$



Il metodo ASTM B213-20 è il metodo principale per determinare la flowability di polvere metalliche. Tuttavia, se le particelle non riescono a fluire liberamente all'interno del flussometro di Hall è possibile utilizzare il flussometro di Carney descritto dalla normativa ASTM B964-16 [47]. Il flussometro di Carney presenta un orifizio di diametro maggiore (5,08 mm) rispetto a quello al flussometro di Hall e le polveri vengono raccolte all'interno di un cilindro di ottone di volume pari a 25 cm^3 (*Figura 3.6*).



Figura 3.6. Flussomentro di Carney [47].

In questo caso si effettua la prova simile a quella del flussometro di Hall, ma usando un peso superiore intorno a 150 g di polvere per delle polveri ferrose o a base rame. La prova viene ripetuta per 5 volte. Il Carney Flow Rate è valutato tramite la seguente formula (3), dove t rappresenta la media dei 5 valori di tempo ottenuti:

$$FRc = \frac{t}{150 \ g} \ (3)$$

La prova di flowability è stata effettuata sulle polveri di IN625+1wt% subm-TiC tramite il flussometro di Carney riportato in *Figura 3.7*.



Figura 3.7. Flussometro di Carney.

3.3. Trattamenti termici

Sono stati effettuati una serie di trattamenti termici sia sui campioni di lega base che composito al fine di valutare l'evoluzione microstrutturale, la durezza e le proprietà meccaniche dei diversi campioni. I trattamenti termici sono stati effettuati all'interno di un forno tubolare orizzontale *RHTC* 80-710/15 (Nabertherm) (*Figura 3.8*), caratterizzato da un diametro interno di 70 mm e lunghezza di 1080 mm [48]. Il forno permette un riscaldamento fino a 1500°C [48]. Allo scopo di bloccare la formazione di fasi durante il raffreddamento, i campioni sono stati temprati in acqua.



Figura 3.8. Forno Tubolare RHTC 80-710/15 [48].

Sono stati effettuati i trattamenti tipici per le superleghe di nichel riportati nel *Paragrafo 3.2.1*, che permettono di effettuare rilascio degli stress residui, ricottura e solubilizzazione. I trattamenti termici sono stati effettuati in aria e riportati nella *Tabella 3.4*.

Tabella 3.4. Trattamenti termici effettuati sui campioni di Inconel 625 e Inconel 625 caricato con l'1wt% di particelle submicrometriche di TiC.

Heat treatment (HT)	Temperature [°C]	Time [h]
HT1	870	1
HT2	980	1
HT3	1150	2

3.4. Preparazione metallografica

Al fine di poter analizzare i campioni è necessario effettuare delle operazioni di preparazione metallografica che permettono di preparare la superficie del campione.

I campioni sono stati tagliati utilizzando una troncatrice di precisione. Tutti i campioni analizzati sono stati tagliati con una velocità di 3200 rpm, una feed rate di 0,125 mm/min tramite lamine circolari abrasive di SiC. La direzione di taglio è parallela rispetto alla direzione di costruzione del campione all'interno della macchina, come riportato in *Figura 3.9*.



Figura 3.9. Schema di taglio dei campioni analizzati.

I campioni tagliati vengono successivamente inglobati all'interno della macchina inglobatrice *Remet IPA 30 (Figura 3.10).* La montatura presenta un diametro di 30 mm e può raggiungere fino 200°C [49]. La resina utilizzata indurisce ad una temperatura compresa tra i 160-180°C, con una pressione applicata di 6 bar in 11-15 minuti [50].



Figura 3.10. Inglobatrice Remet IPA 30 [49].

I campioni vengono dunque sottoposti ad un processo di lucidatura tramite la macchina *MecaTech Z34 (Presi)* (*Figura 3.11*), che presenta un disco rotativo di 250 mm di diametro sul quale vengono posizionate le carte e i panni necessari alla lucidatura [51]. I campioni di IN625 e relativo composito sono stati preparati tramite delle carte contenti particelle di SiC con grana 180, 400, 800, 1200 e 2500, per poi passare al panno sul quale è stata depositata una sospensione diamantata da 1 µm. I campioni di TiAl e relativo composito sono stati preparati con le stesse carte dei campioni di IN625, per poi passare ad una lucidatura fine su panni con sospensione diamantata da 3 µm, seguita da una sospensione diamantata da 1 µm. Infine, per ottenere una completa finitura a specchio dei campioni, è stata utilizzata una miscela di acqua e silice (avente dimensione 0,03 µm) in rapporto 2:1.



Figura 3.11. Lucidatrice MecaTech Z34 [51].

Infine, per evidenziare la microstruttura dei campioni, è stato effettuato un attacco chimico sotto cappa. Per attaccare i campioni di IN625 e relativo composito è stata utilizzata una soluzione di acido nitrico (HNO₃) e acido cloridrico (HCl) in proporzione 1:3, denominata acqua regia, come da normativa ASTM E407-07 [52]. I campioni sono stati immersi all'interno della soluzione per 5-10 secondi. Per i campioni di TiAl e relativo composito è stata utilizzato l'attacco chimico Kroll (2% HF, 6% HNO₃ e 92% H₂O), come da normativa ASTM E407-07 [52]. I campioni sono stati autilizzato l'attacco chimico Kroll (2% HF, 6% HNO₃ e 92% H₂O), come da normativa ASTM E407-07 [52]. I campioni sono stati autilizzato l'attacco chimico Kroll (2% HF, 6% HNO₃ e 92% H₂O), come da normativa ASTM E407-07 [52]. I campioni sono stati autilizzato l'attacco chimico Kroll (2% HF, 6% HNO₃ e 92% H₂O), come da normativa ASTM E407-07 [52]. I campioni sono stati immersi all'interno della soluzione per 2 secondi.

3.5. Analisi dei campioni

3.5.1. Microscopio ottico

Il microscopio ottico è uno strumento che permette di valutare la topografia della superfice dei campioni sfruttando la luce visibile ed un sistema di lenti per ingrandire l'immagine della superficie [53]. La risoluzione tipica dei comuni microscopi ottici è limitata alla taglia sub-micrometrica delle particelle utilizzando una lunghezza d'onda della luce visibile (400-700 nm) [53].

Al fine di analizzare i campioni è stato utilizzato il microscopio ottico *Leica DMI 5000 M (Figura 3.12)*, un microscopio ottico a luce invertita che permette un ingrandimento da 50 a 1000x. Per l'analisi di campioni metallici o a matrice metallica è necessario preparare adeguatamente la superficie dei campioni lucidandola a specchio, al fine di valutarne la porosità tramite microscopio ottico [53]. Se si procede con l'attacco chimico su tali campioni, tramite microscopio ottico è possibile analizzare la microstruttura, forma e taglia dei grani [53].



Figura 3.12. Microscopio ottico Leica DMI 5000 M [54].

3.5.2. ImageJ

ImageJ è un software open-source, programmato in Java, che permette di processare e analizzare le immagini ottenute dall'osservazione al microscopio ottico, al fine di valutare la percentuale di porosità presente all'interno dei campioni, dimensione dei precipitati, pori e grani cristallini. Il software permette di visualizzare, modificare, analizzare e processare delle immagini a 8-bit, 16-bit e 32-bit. Per valutare la percentuale di porosità all'interno dei campioni, inizialmente si è impostato il formato dell'immagine a 8-bit. Successivamente, tramite il comando Threshold, il software permettere di valutare la percentuale di porosità all'interno dei campioni tramite il rapporto tra i pixels neri (pori) e i pixels bianchi (matrice) impostando una threshold colorata. Durante questo passaggio è importante evidenziare solamente i pori del campione (caratterizzati da un colore più scuro), evitando di scegliere eventuali particelle di precipitati indesiderate al fine dell'analisi di porosità. Infine, tramite il comando Measures è possibile risalire alla percentuale di area evidenziata, ovvero all'area occupata dai pori. L'intero procedimento è riportato in Figura 3.13. Si è proceduto all'analisi di porosità su 50 immagini acquisite a 500x di ingrandimento per i campioni di IN625+1wt% subm-TiC e su 30 immagini acquisite a 100x di ingrandimento per i campioni di TiAl e TiAl+1wt% m-TiC. È stata poi effettuata una media dei vari valori al fine di ottenere la percentuale di porosità per ogni campione.



Figura 3.13. Analisi di porosità tramite ImageJ: a) immagine del campione di IN625+1wt% subm-TiC a 500x con presenza di porosità e particelle di TiC, b) impostazione della threshold al fine di evidenziare il poro, c) analisi del software tra rapporto tra pixel bianchi e pixel neri al fine di valutare la percentuale di porosità (indicata come %Area).

3.5.3. SEM (Scanning Electron Microscope)

La tecnica SEM permette di fornire informazioni sulla topografia e composizione della superficie attraverso le informazioni ricavate dall'interazione tra un fascio elettronico e la superficie del campione da analizzare [55]. In *Figura 3.14* è rappresentato il sistema di funzionamento del SEM.



Figura 3.14. Schema di funzionamento del SEM [55].

Il fascio elettronico può essere prodotto tramite tre metodi diversi: mediante riscaldamento termico di un filamento in tungsteno, in modo tale da permettere l'emissione di elettroni dal materiale una volta che questi acquistino sufficiente energia termica da superare la funzione lavoro del materiale stesso, mediante riscaldamento di un cristallo a forma piramidale in esaboruro di lantanio (LaB₆), un materiale refrattario a bassa emissione che presenta una funzione lavoro minore rispetto al filamento di tungsteno e permette dunque di emettere più facilmente elettroni con minore rumore sul segnale e conseguente migliore risoluzione delle immagini [55], oppure mediante emissione di campo, la tecnica in questo caso prende il nome di FE-SEM (*Field emission-SEM*). Tramite il meccanismo ad emissione di campo viene applicato ad una punta in tungsteno un campo elettrico sufficientemente elevato in modo tale da determinare un piegamento delle bande e permettere di emettere elettroni dal materiale tramite effetto tunnel, il tutto supportato in un ambiente in ultra-alto vuoto. Il fascio elettronico prodotto tramite emissione di campo è puramente monocromatico, in quanto non è soggetto alla diffusione incontrollata degli elettroni che può avvenire con l'aumento della temperatura [55]. I meccanismi di creazione del fascio elettronico (emissione di campo e riscaldamento termico) possono essere combinati insieme e determinare l'emissione di elettroni tramite effetto Schottky, che permette dunque di garantire un fascio elettronico caratterizzato da parametri stabili ed immagini ad elevata risoluzione [55]. In *Figura 3.15* vengono rappresentate le principali fonti di generazione del fascio elettronico, in particolare partendo da sinistra: punta in LaB₆, punta in tungsteno tramite FEGs e pistola termoionica.



Figura 3.15. Fonti di generazione del fascio elettronico [55].

In quanto il SEM lavora con un fascio elettronico è necessario l'utilizzo di sistemi in ultra-alto vuoto $(10^{-6} - 10^{-10} \text{ torr } [55])$ al fine di aumentare il cammino libero medio degli elettroni, ridurre la presenza di contaminanti all'interno della camera e permettere un'elevata differenza di potenziale tra la sorgente di elettroni (catodo) e la superficie del campione (anodo), in modo tale da permettere una maggiore accelerazione.

Il fascio elettronico così generato viene fatto passare attraverso una serie di lenti elettromagnetiche ed aperture che ne permettono la focalizzazione e accelerazione verso la superficie del campione da analizzare. Il fascio elettronico è composto da elettroni primari (PE), ovvero particelle cariche che interagiscono fortemente con le particelle cariche del campione [55]. Dall'interazione si possono ricavare una varietà di segnali successivamente riportati e schematizzati in *Figura 3.16*:

- Elettroni secondari (SEs), sono il risultato dell'interazione tra gli elettroni primari e gli elettroni presenti negli orbitali più esterni dell'atomo e dunque debolmente legati ad esso. Sono caratterizzati dunque da un'energia molto bassa (3-50 eV [55]) perciò solo gli elettroni secondari che si trovano in una porzione di materiale relativamente vicina alla superficie (<10 nm) riescono ad uscire ed essere rilevati. Gli elettroni secondari vengono rilevati dal detector Everhart-Thornley e permettono di fornire informazioni sulla topografia superficiale del campione [55].</p>
- Elettroni di Backscattered (BSEs), sono generati dallo scattering elastico tra il fascio di elettroni primario e gli atomi del campione, dunque presentano un'energia maggiore rispetto

agli SEs e sono in grado di uscire da profondità maggiori dalla superficie, perciò permettono di ottenere informazioni sulla morfologia del campione. Il segnale di BSEs viene rilevato da un dispositivo semiconduttore costituito da due o quattro diodi semiconduttori, il tutto fortemente dipendente dal numero atomico degli atomi interagenti [55].

- Elettroni Auger (AEs), sono elettroni a bassa energia che tendono a perderla una volta che cominciano a muoversi all'interno del materiale in quanto tendono a diventare SE o BSE, infatti gli AE vengono estratti a pochissimi nanometri dalla superficie del campione in modo tale che non subiscano urti.
- Raggi X, si formano quando gli elettroni primari hanno energia sufficiente per determinare l'espulsione di un elettrone da un orbitale più in profondità e vicino al nucleo dell'atomo, gli elettroni che occupano gli orbitali più esterni tendono a decadere e occupare lo spazio vacante, così facendo determinano un'emissione di energia sottoforma di fotoni [55].



Figura 3.16. Prodotti di interazione tra il fascio di elettroni primario e gli elettroni del campione [55].

È chiaro come l'interazione tra il fascio di PEs e gli elettroni del materiale possa avvenire all'interno di un certo volume d'interazione denominato "pera d'interazione" (*Figura 3.17*), la cui profondità dipende sia dall'energia fornita agli elettroni primari che dalla composizione e numero atomico degli atomi di materiale [55].



Figura 3.17. Pera d'interazione [55].

L'intensità del segnale ottenuta tramite analisi al SEM dipende fortemente dal numero atomico degli elementi del materiale e dall'orientazione cristallina del materiale [55].

I campioni SEM devono presentare una superficie pulita in quanto contaminazioni come impronte, polvere, umidità o residui di agenti chimici potrebbero sfasare la misura, per avere dunque una superficie di qualità maggiore è necessario sottoporre i campioni ad un processo di lucidatura [55]. Il SEM permette di analizzare anche le superfici di frattura dei campioni.

Normalmente gli attuali SEM sono equipaggiati con dei sistemi EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*), una tecnologia che permette di fornire analisi qualitative e semi-quantitative del materiale, tramite misurazione della distribuzione di energia e di intensità del segnale a raggi X generato dall'interazione tra il fascio elettronico del SEM e la superficie del campione [56]. L'analisi EDS è un'analisi semi-quantitativa che permette di ottenere informazioni sulla composizione chimica. La tecnica EDS presenta comunque i seguenti limiti: forte dipendenza dalle condizioni di pulizia superficiale del campione, difficoltà nel rilevare elementi che presentano una percentuale minore dello 0,1wt% all'interno del materiale [56].

Al fine di analizzare i campioni di IN625 e IN625+1wt% subm-TiC è stato utilizzato il SEM da banco provvisto di EDS *Phenom ProX (Figura 3.18)*. La macchina permette di effettuare degli ingrandimenti da 20-100000x [57], ma al fine di caratterizzare i campioni sono state acquisite delle immagini con ingrandimenti compresi tra i 20-20000x. Tramite la presenza del sistema EDS è possibile ricavare delle mappe composizionali per determinare zone ricche di alcuni elementi chimici.



Figura 3.18. SEM da banco Phenom ProX [57].

3.5.4. Analisi XRD (X-Rays Diffraction)

L'analisi XRD (X-Rays Diffraction) è una tecnica non distruttiva e qualitativa che permette di identificare l'ordine a lungo raggio di materiali cristallini e l'ordine a corto raggio dei materiali non cristallini. La tecnica si basa sulla generazione di un fascio di raggi X che, impattando sulla superficie del campione da analizzare, determina la formazione di un pattern di diffrazione entrando in contatto con la struttura cristallina [58]. Il pattern di diffrazione riflette la natura chimico-fisica del materiale permettendo di indentificare la struttura cristallina ed eventuali fasi presenti all'interno del materiale. La diffrazione si genera a partire da uno scattering della radiazione all'interno del solido. La direzione del raggio scatterato dipende dalla distanza interatomica (d) del piano e dalla lunghezza d'onda (λ) della radiazione, mentre l'intensità del fascio scatterato dipende dall'orientazione del cristallo relativamente alla direzione del fascio X incidente (θ o 2 θ) e dalla posizione dei singoli atomi all'interno della cella [58]. Esistono due modi diversi in cui le forme d'onda che si formano possono interfacciarsi durante lo scattering che sono quella costruttiva e distruttiva, ma, durante un'analisi XRD di particolare rilevanza risulta l'interferenza costruttiva in quanto permette di garantire un'intensità di segnale diffuso maggiore, in quanto non vi è un cambiamento dell'energia del fascio di raggi X dopo lo scattering [58]. Al fine di garantire un'interferenza costruttiva deve essere soddisfatta la legge di Bragg (4):

$$n * \lambda = 2 * d * sin\theta (4)$$

La radiazione, una volta che entra a contatto con gli atomi del reticolo, diffrange in direzioni discrete nello spazio e un rilevatore di area o un film registra i riflessi quando la sorgente di raggi X completa un arco sopra il campione [58]. La posizione e intensità della riflessione riguardano l'identità e

posizione degli atomi nella cella unitaria, ciò permette di ottenere informazioni sulla struttura cristallina del materiale [58]. Il funzionamento di uno strumento XRD è rappresentato in *Figura 3.19*.



Figura 3.19. Schema di funzionamento XRD [58].

I campioni di IN625 e composito sono stati analizzati tramite la macchina *Malvern Panalytical Empyrean (Figura 3.20)* per individuare le fasi presenti.



Figura 3.20. Macchina XRD Malvern Panalytical Empyrean [59].

3.6. Prove di durezza Brinell

La durezza di un materiale viene definita come la capacità di tale materiale a resistere alla penetrazione di un corpo più duro. Al fine di valutare la durezza Brinell dei campioni è stata utilizzata la macchina automatica *EMCO-TEST M4U 025 (Figura 3.21)*. La macchina è formata da un supporto per il campione e da un indentatore sferico in carburo di tungsteno che serve per indentare il campione con una forza predefinita per un certo periodo di tempo.



Figura 3.21. Durometro EMCO-TEST M4U 025 [60].

La durezza Brinell viene poi fornita dalla macchina oppure valutata tramite la seguente formula (5):

$$HBW = \frac{2 * Fkgf}{\pi * D * (D - \sqrt{D^2 - d^2})}$$
(5)

Dove F è la forza applicata sull'indentatore espressa in kgf, D è il diametro dell'indentatore della sfera espresso in mm ed infine d è il diametro medio misurato dell'indentazione espresso in mm [61]. Al fine della seguente tesi, il test di durezza è stato eseguito su tutti i campioni secondo lo standard Brinell, effettuando 5 indentazioni su ogni campione, applicando un carico di 62,5 kg per 15 secondi (HBW2.5/62.5) secondo la normativa ASTM E10-18 [61].

3.7. Prove di trazione

Al fine di valutare il comportamento a trazione è stata utilizzata la macchina *Zwick-Roell all around Line Z050 (Figura 3.22)*, al fine di effettuare delle prove di trazione secondo la normativa ASTM E8/E8M-22 [62].

Sono stati testati provini di trazione del materiale composito e della lega sia nello stato as-built che soggetti a trattamenti termici. Sono stati testati tre campioni per ogni condizione. I campioni presentano un tratto utile di 16 mm e un diametro di 4 mm.



Figura 3.22. Macchina di trazione Zwick-Roell all around Line Z050.

Dalla prova di trazione è possibile ricavare i seguenti parametri, fondamentali per conoscere le proprietà meccaniche del materiale per successive applicazioni strutturali:

Allungamento a rottura (ɛ%), espresso in %. Definisce il quantitativo di deformazione plastica che un materiale può subire prima di arrivare a rottura, ovvero permette di determinare la duttilità di un materiale. L'allungamento percentuale a rottura può essere ricavato secondo la seguente formula (6):

$$\varepsilon\% = \frac{l - l_0}{l_0} * 100 \ (6)$$

Dove l è la lunghezza finale del tratto utile e l_0 è la lunghezza iniziale.

- Carico di snervamento (YS), espresso in MPa, ricavato dalla macchina. Definito come il valore di carico applicato che determina il passaggio del materiale da un comportamento elastico ad uno plastico. Solitamente viene definito come la sollecitazione che provoca, nella curva sforzo/deformazione, uno scostamento dalla proporzionalità dello 0,2% della lunghezza iniziale.
- Carico a rottura (UTS), espresso in MPa, ricavato dalla macchina. Definito come lo sforzo massimo che il provino può sopportare prima di giungere a rottura.

4. Risultati

4.1. Composito IN625/TiC

4.1.1. Caratterizzazione della polvere

Inizialmente si è analizzata la polvere di IN625 e della miscela IN625 con l'aggiunta del 1% in peso di particelle sub-micrometriche di TiC. La scorrevolezza della polvere è stata analizzata tramite il metodo del Carney flowmeter (ASTM B964-16 [47]). La prova è stata eseguita utilizzando 150 g di polvere e misurando il tempo impiegato dalle polveri per scorrere all'interno del sistema. Il test è stato ripetuto per 5 volte per valutare la ripetibilità della prova. Effettuando la media dei cinque valori di tempo ricavati si ottiene un Carney Flow Rate (FRc) per le polveri di IN625 caricate con l'1wt% di particelle sub-micrometriche di TiC pari a 11,9 s/150g.

In *Tabella 4.1* vengono riportati i valori di FRc per le polveri di IN625 caricate con l'1wt% di particelle sub-micrometriche di TiC (IN625+1wt% subm-TiC) comparato alla lega base (IN625) e al composito realizzato con particelle micrometriche di TiC (IN625+1wt% m-TiC), relativi ad un precedente lavoro.

Sample	FRc [s/150 g]
IN625[63]	$8,7\pm0,1$
IN625+1wt% subm-TiC	$11,9 \pm 0,2$
IN625+1wt% m-TiC[63]	$14,5\pm0,5$

Tabella 4.1. Valori di FRc per polveri diverse.

Il valore di FRc per le polveri di IN625 caricate con l'1wt% di particelle sub-micrometriche di TiC è maggiore rispetto alla lega base, in quanto l'inserimento di particelle rinforzanti tende a ridurre la scorrevolezza delle polveri. Tale valore risulta comunque minore rispetto a quello delle polveri di IN625+1wt% m-TiC, implicando che una taglia sub-micrometrica delle particelle di TiC ha un minore impatto sulla riduzione della scorrevolezza.

Al fine di caratterizzare ulteriormente le polveri del composito è stata effettuata un'analisi XRD. In *Figura 4.1* sono riportati i grafici XRD delle polveri di IN625 e delle polveri di IN625+1wt% subm-TiC al fine di permetterne un confronto. In *Figura 4.1(a)* si può osservare la presenza di picchi ad elevata intensità caratteristici degli elementi facenti parte della matrice gamma (γ) della superlega di nichel. In *Figura 4.1(b)* è possibile individuare più facilmente i picchi caratteristici delle particelle di TiC per la polvere del materiale composito.



Figura 4.1. (a) XRD relativo alle polveri di IN625 e IN625+1wt% subm-TiC, (b) ingrandimento dell'XRD su una zona caratteristica.

Infine, la morfologia delle polveri è stata analizzata tramite caratterizzazione al SEM unità all'analisi EDS per evidenziare eventuali arricchimenti chimici. Dalle immagini al SEM riportate in *Figura 4.2* si può osservare il confronto tra le polveri della lega e del materiale composito a diversi ingrandimenti. Le particelle di IN625 presentano una forma sferica con particelle satelliti sulla superficie. Tale morfologia è tipica di polveri create tramite atomizzazione da gas, utilizzate per i processi di Additive Manufacturing. L'EDS sulle polveri di IN625 (*Figura 4.3*) evidenzia la presenza di elementi caratteristici della fase γ delle superleghe di nichel, quali Ni, Cr, Mo e Nb. Dall'analisi dell'immagini ottenute al SEM si è osservato la presenza di macchie più scure sulla superficie delle polveri di IN625. Questo indica che ci sono alcune particelle di IN625 che tendono essere più arricchite con le particelle rinforzanti rispetto ad altre.

D'ora in avanti, all'interno di questo lavoro di tesi, l'IN625 verrà richiamato come lega, mentre l'IN625 rinforzato con particelle sub-micrometriche di TiC verrà richiamato come composito.



Figura 4.2. Immagini al SEM acquisite a diversi ingrandimenti (400x e 8000x) di polveri di IN625 (a-b) e di polveri di composito (c-d).



Figura 4.3. Analisi EDS effettuata su immagini acquisite a 8000x di poveri di IN625.

4.1.2. Analisi di porosità

L'analisi di porosità è stata effettuata sui campioni di composito in condizioni as-built (AB) caratterizzati da diversi parametri di VED tramite il software *ImageJ*. A tal fine sono stati considerati dei campioni caratterizzati da 6 valori di VED differenti, rispettivamente: 74, 99, 119, 148, 198 e 297 J/mm³. Il software permette di effettuare delle valutazioni sulla percentuale di porosità presente all'interno di ogni campione, valutando anche la forma e la circolarità dei pori.

I risultati ottenuti, in termini di percentuale di porosità media presente all'interno dei campioni, sono riportati in *Tabella 4.2* e graficati in *Figura 4.4*. Si può osservare come per bassi valori di VED (quindi minore densità di energia volumetrica) il campione risulti poroso e man mano che la VED aumenta la porosità del campione diminuisce. In particolare, per bassi valori di VED la percentuale di porosità all'interno dei campioni risulta essere all'incirca del 0,3% per poi diminuire drasticamente al di sotto dello 0,05% per elevati valori di VED. Si osserva un andamento simile delle due curve di porosità sia nel caso della lega base che del composito (ovvero con una tendenza della percentuale di porosità a diminuire all'aumentare del valore di VED).



Figura 4.4. Percentuale di porosità in funzione del valore di VED per campioni di lega base e composito in condizione AB.

Sample	VED [J/mm ³]	Porosity [%]	Dev.st
1	74	0,29	0,02
2	99	0,12	0,02
3	119	0,06	0,01
4	148	0,04	0,05
5	198	0,02	0,01
6	297	0,02	0,02

Tabella 4.2. Valori di percentuale di porosità media in funzione del valore di VED per campioni di composito in condizione AB.

I pori presentano una circolarità elevata tendente a 1, come mostrato dalla *Figura 4.5*. I pori osservati all'interno dei campioni presentano principalmente una forma circolare, indice del fatto che sono prevalentemente derivanti da gas dovuto al processo di atomizzazione. Nonostante la principale presenza di pori principalmente circolari è stata riscontrata inoltre la presenza di "lack of fusion" (caratterizzate da una forma più allungata e meno circolare) soprattutto per campioni realizzati a minore VED, indice del fatto che un valore di VED di 74 J/mm³ non è ancora sufficiente a inibire la formazione di lack of fusion.



Figura 4.5. Circolarità dei pori presenti all'interno di campioni di composito in condizione AB.

4.1.3. Ottimizzazione dei parametri

In *Figura 4.6* sono riportati i valori di durezza Brinell effettuati sui campioni in condizione AB del materiale composito realizzati a diversi valori di VED. Si può osservare come i campioni realizzati tramite i parametri 2 (VED 99 J/mm³) presentino durezza più elevata.



Figura 4.6. Grafico valori di durezza Brinell per i campioni AB di composito realizzati a diversi valori di VED. I parametri 2 (VED 99 J/mm³) sono stati scelti per studiare l'evoluzione microstrutturale del composito sottoposto a trattamenti termici. Infatti, questi parametri permettono di ottenere dei campioni con una percentuale di porosità inferiore a 0,15%, oltre che permettere di avere dei difetti tendenzialmente circolari senza la presenza di lack of fusion. Valori di VED più elevati possono aumentare ulteriormente la densificazione della lega, però agiscono negativamente sulla velocità di produzione dei compositi. Quindi per garantire un bilanciamento tra bassi valori di porosità e elevate

I campioni del composito sono stati sottoposti ai tipici trattamenti termici caratterizzanti l'Inconel 625, ovvero: trattamento di distensione a 870°Cx1h, trattamento di ricottura a 980°Cx1h e trattamento di solubilizzazione a 1150°Cx2h. Analogamente sono stati trattati mediante gli stessi trattamenti termici anche i campioni di lega base realizzati tramite L-PBF con lo stesso valore di VED, in modo tale da permettere il confronto successivo tra il composito e la lega base.

velocità di produzione si è scelta la combinazione di parametri con VED pari a 99 J/mm³.

4.1.4. Analisi microstrutturale

4.1.4.1. Microstruttura dei campioni di lega e composito in condizione as-built (AB)

In *Figura 4.7* sono rappresentate le immagini della microstruttura, acquisite al microscopio ottico a diversi ingrandimenti, dei campioni di lega base (a-b-c) e di composito (d-e-f) in condizioni AB. Si nota come in entrambi i campioni siano visibili i pozzetti di fusione (melt pools), in particolare, ad ingrandimenti maggiori, si può notare come l'orientazione lungo l'asse z vari a causa della strategia di scansione utilizzata, che impone una variazione dell'angolo di 67° tra la scansione di uno strato e quello successivo.

In entrambe le microstrutture si nota la presenza di dendriti, formatasi a causa dell'elevata velocità di raffreddamento imposta dal passaggio del fascio laser. Si nota la formazione di grani colonnari, allungati nella direzione di costruzione dei campioni (lungo asse z).



Figura 4.7. Immagini acquisite al microscopio ottico a diversi ingrandimenti (100x, 200x, 500x) di campioni di lega base (a-b-c) e composito (d-e-f) in condizione AB.

In *Figura 4.8*, sono riportate delle immagini acquisite al SEM della superficie del campione di composito in condizione AB. Si può osservare la presenza di melt pools e di zone dendritiche. Viene individuata la presenza di particelle di TiC in forma micrometrica (evidenziati tramite l'EDS riportato in *Figura 4.9*), che tende a posizionarsi prevalentemente lungo i bordi e sul fondo dei melt pools. Questo indica che durante la fusione e solidificazione si ha la segregazione delle particelle di TiC in

alcune zone. In *Figura 4.9* si osserva la precipitazione di particelle di TiC di colore scuro circondate da zone di colore grigio più chiaro, probabilmente dovute alla parziale dissoluzione del TiC.



Figura 4.8. Immagini acquisite al SEM del campione di composito in condizione AB.



Figura 4.9. Analisi EDS (immagine acquisita a 5000x) delle particelle di TiC presenti all'interno del campione di composito in condizione AB.

4.1.4.2. Microstruttura dei campioni di lega e composito trattati termicamente a 870°C per 1 ora (HT1)

In *Figura 4.10* sono rappresentate le immagini della microstruttura, acquisite al microscopio ottico a diversi ingrandimenti, dei campioni di lega base (a-b-c) e di composito (d-e-f) sottoposti ad un trattamento di distensione a 870°Cx1h. In entrambi i casi vi è ancora la presenza di melt pools, in maniera più evidente nel caso della lega base. Grazie al trattamento termico cominciano a delinearsi i grani cristallini di forma colonnare e allungati nella direzione di costruzione del campione (lungo asse z) per via della precipitazione di fasi intergranulari. In entrambi i casi è possibile notare la presenza di strutture dendritiche.



Figura 4.10. Immagini acquisite al microscopio ottico a diversi ingrandimenti (100x, 200x, 500x) di campioni di lega base (a-b-c) e composito (d-e-f) trattati termicamente a 870°Cx1h.

In *Figura 4.11*, sono riportate le micrografie acquisite al SEM della superficie del campione del composito sottoposto a trattamento termico di 870°Cx1h. Si può notare la presenza di particelle di colore scuro e particelle di colore chiaro di dimensioni ridotte posizionate a bordo grano. Tramite un'analisi EDS (*Figura 4.12*) si è potuto osservare gli arricchimenti di TiC.

Le fasi chiare presenti ai bordi grani possono essere associate prevalentemente a precipitazioni di fase delta (δ) in forma Ni₃Nb.



Figura 4.11. Immagini acquisite al SEM del campione di composito sottoposto a trattamento termico di 870°Cx1h.



Figura 4.12. Analisi EDS (immagine acquisita a 10000x) delle particelle di TiC presenti all'interno del campione di composito sottoposto a trattamento termico a $870^{\circ}Cx1h$.

4.1.4.3. Microstruttura dei campioni di lega e composito trattati termicamente a 980°C per 1 ora (HT2)

In *Figura 4.13* sono riportate le micrografie acquisite al microscopio ottico a diversi ingrandimenti, dei campioni di lega base (a-b-c) e del composito (d-e-f) sottoposti ad un trattamento di ricottura a 980°Cx1h. In entrambi i casi si osservano dei grani colonnari con direzione di crescita preferenziale lungo l'asse z. In entrambi i casi è ancora possibile apprezzare la presenza dei melt pools, maggiormente marcati all'interno del composito. Le strutture dendritiche sono quasi completamente eliminate con il trattamento termico all'interno della superlega, mentre sono ancora presenti all'interno del composito. In base alla morfologia e ai diagrammi TTT, le fasi presenti possono essere identificate come carburi sia nel caso della lega che del composito.



Figura 4.13. Immagini acquisite al microscopio ottico a diversi ingrandimenti (100x, 200x, 500x) di campioni di lega base (a-b-c) e composito (d-e-f) trattati termicamente a 980°Cx1h.

In *Figura 4.14*, sono riportate delle immagini acquisite al SEM della superficie del campione di composito sottoposto a trattamento termico di 980°Cx1h. Si nota una microstruttura caratterizzata da grani colonnari, oltre che la presenza di particelle di colore scuro e particelle di colore chiaro posizionate a bordo grano. Tramite un'indagine EDS (*Figura 4.15*) si è riusciti a determinare la presenza di particelle di colore scuro). Mentre le particelle di colore chiaro possono essere rimandate a particelle di carburi che cominciano a formarsi a tale temperatura. I carburi di niobio e molibdeno presentano un colore più chiaro rispetto ai carburi di titanio in quanto composti da elementi più pesanti rispetto al titanio.



Figura 4.14. Immagini acquisite al SEM del campione di composito sottoposto a trattamento termico di 980°Cx1h.



Figura 4.15. Analisi EDS (immagine acquisita a 5000x) delle particelle di TiC presenti all'interno del campione di composito sottoposto a trattamento termico a 980°Cx1h.

4.1.4.4. Microstruttura dei campioni di lega e composito trattati termicamente a 1150°C per 2 ore (HT3)

In *Figura 4.16* sono rappresentate le immagini della microstruttura, acquisite al microscopio ottico a diversi ingrandimenti, dei campioni di lega base (a-b-c) e di composito (d-e-f) sottoposti ad un trattamento di solubilizzazione a 1150°Cx2h. In questo caso la microstruttura tra la superlega e il composito è nettamente differente, in quanto nel caso della lega i grani tendono a ricristallizzare, determinando così la formazione di grani equiassici, mentre nel caso del materiale composito i grani esibiscono ancora una forma colonnare allungata nella direzione di costruzione del campione (lungo l'asse z). Questo effetto è causato dal fatto che le particelle di TiC tendono a ostacolare la ricristallizzazione. Nel caso del materiale composito sono ancora presenti delle dendriti, mentre vi è la totale assenza nella lega base. I carburi tendono a formarsi prevalentemente lungo i bordi di grano.



Figura 4.16. Immagini acquisite al microscopio ottico a diversi ingrandimenti (100x, 200x, 500x) di campioni di lega base (a-b-c) e composito (d-e-f) trattati termicamente a 1150°Cx2h.

In *Figura 4.17*, sono riportate delle immagini acquisite al SEM della superficie del campione di composito sottoposto a trattamento termico di 1150°Cx2h. Si può osservare la presenza di grani colonnari, oltre che la presenza di particelle di TiC (caratterizzate da un tipico colore scuro) e particelle di carburi ricchi in niobio posizionati lungo i bordi di grano (caratterizzati da un colore chiaro), come riportato dall'analisi EDS in *Figura 4.18*. In questo caso si può notare come, rispetto al caso dell'HT2, i carburi presentino una dimensione maggiore. Questo fenomeno può essere attribuito alle temperature di processo al quale avviene il trattamento termico.


Figura 4.17. Immagini acquisite al SEM del campione di composito sottoposto a trattamento termico di 1150°Cx2h.



Figura 4.18. Analisi EDS (immagine acquisita a 5000x) delle particelle di TiC presenti all'interno del campione di composito sottoposto ad un trattamento termico a 1150°Cx2h.

4.1.5. Durezza Brinell

Le prove di durezza sono state effettuate sui campioni di lega base e composito in condizione AB, HT1, HT2 e HT3. La durezza dei campioni del composito e della lega sono riportati in *Figura 4.19*.

- In condizione AB, la durezza del composito è pari 377 HB, con un aumento del 58% rispetto alla durezza del campione di lega base, dunque l'introduzione delle particelle ceramiche di TiC all'interno della matrice di lega base produce un aumento significativo della durezza del materiale;
- In condizione HT1 (870°Cx1h), la durezza del composito è pari a 357 HB, con un aumento del 53% rispetto alla durezza della superlega nello stesso stato. Si osserva come il valore di durezza sia inferiore rispetto alla condizione di AB, ma comunque più elevato rispetto agli altri campioni trattati termicamente;
- In condizione HT2 (980°Cx1h), la durezza del composito è pari a 347 HB, con un aumento del 58% rispetto alla durezza della superlega nello stesso stato. Tale valore si attesta in posizione intermedia tra il valore di durezza dell'HT1 e dell'HT3;
- In condizione HT3 (1150°Cx2h), la durezza del composito è pari a 325 HB, con un aumento del 102% rispetto alla durezza della superlega nello stesso stato. Nel caso HT3, si osserva la formazione di carburi sia intergranulari che intragranulari che ostacolano i fenomeni di ricristallizzazione e permettono un notevole aumento della durezza.



Figura 4.19. Confronto valori di durezza Brinell per campioni di lega base e composito in condizioni AB, HT1, HT2 e HT3.

In generale, grazie all'introduzione di particelle nanometriche di TiC si osserva un aumento di durezza del materiale.

4.1.6. Prove di trazione

I provini della lega e del composito sono stati testati tramite prove di trazione. A tal fine sono stati presi in considerazione i campioni di lega base e relativo composito in condizione AB, HT1, HT2 e HT3.

In *Figura 4.20* viene rappresentata la resistenza allo snervamento (yield strength - YS). In questo caso si può osservare come l'introduzione dell'1wt% di particelle submicrometriche di TiC permetta di migliorare la resistenza allo snervamento del materiale. L'aumento maggiore si riscontra nel caso del campione trattato termicamente a 1150°Cx2h. Infatti, dopo questo trattamento termico il composito presenta una maggiore concentrazione di precipitati (senza subire significative variazioni nella forma dei grani) che comporta un aumento del carico di snervamento. Invece, la lega subisce una ricristallizzazione con l'eliminazione delle strutture dendritiche che comportano una riduzione delle proprietà meccaniche.



Figura 4.20. Resistenza allo snervamento (YS) normalizzato dei campioni di lega base e composito in condizioni AB, HT1, HT2 e HT3.

In *Figura 4.21* viene rappresentato il carico a rottura (ultimate tensile strength - UTS) dei campioni in lega e dei compositi. In generale l'introduzione di particelle di TiC all'interno della matrice di lega base permette di migliorare l'UTS del materiale (con aumento maggiore nel caso del trattato termicamente a 1150°Cx2h).



Figura 4.21. Carico a rottura (UTS) normalizzato dei campioni di lega base e composito in condizioni AB, HT1, HT2 e HT3.

In *Figura 4.22* viene rappresentato l'allungamento percentuale a rottura. Si può osservare come l'introduzione delle particelle di TiC all'interno della matrice di lega base diminuiscano l'allungamento percentuale a rottura del materiale, in quanto particelle ceramiche caratterizzate da un comportamento fragile che tendono a diminuire la duttilità del materiale.

Nella condizione trattata a 1150°Cx2h, si nota che la lega subendo il fenomeno di dissoluzione delle strutture dendritiche e la modifica dei grani cristallini presenta un'elevata duttilità, mentre il composito, che non subisce ricristallizzazione e che presenta ancora una frazione di zone dendritiche, presenta una duttilità simile alle altre condizioni.



Figura 4.22. Allungamento percentuale a rottura normalizzato dei campioni di lega base e composito in condizioni AB, HT1, HT2 e HT3.

Le seguenti considerazioni trovano attendibilità nell'analisi delle superfici di frattura dei campioni, studiate tramite SEM. In *Figura 4.23* e in *Figura 4.24* vengono riportate le immagini SEM delle superfici di frattura dei campioni di lega e composito in condizioni AB, HT1, HT2 e HT3.



Figura 4.23. Immagini al SEM acquisite a 500x delle superfici di frattura dei campioni di lega e composito in condizione AB, HT1, HT2 e HT3.



Figura 4.24. Immagini al SEM acquisite a 2500x delle superfici di frattura dei campioni di lega e composito in condizione AB, HT1, HT2 e HT3.

Si può notare come le superfici di frattura della lega base presentino in generale un maggior quantitativo di dimples, indicando una frattura duttile. Invece, il composito presenta una maggiore quantità di piani caratterizzanti una frattura fragile. In particolare, in *Figura 4.23*, si può osservare il

particolare dei campioni trattati termicamente a 1150°Cx2h, dove la superficie di frattura del campione di composito presenta un maggior quantitativo di piani caratterizzanti una frattura fragile rispetto alla superficie dell'IN625 caratterizzata da una maggior presenza di dimples.

Infatti, il composito presenta una maggiore formazione di carburi che tendono a infragilire il materiale formando più zone caratterizzate da una frattura fragile. Anche per i campioni di composito trattati termicamente a 980°Cx1h e a 870°Cx1h si possono osservare più zone fragili rispetto ai campioni di lega nella stessa condizione di trattamento termico. L'analisi delle superfici di frattura si trova in accordo con il grafico dell'allungamento percentuale a rottura riportato in *Figura 4.22*.

4.2. Composito TiAl/TiC

Analogamente sono stati caratterizzati dei campioni di TiAl e relativo composito caricato con l'1% in peso di particelle micrometriche di TiC realizzati tramite tecnica E-PBF, al fine di valutare l'effetto delle particelle di TiC sulla microstruttura e durezza del materiale. A tal fine sono stati realizzati due tipologie di campioni, prodotti usando parametri altamente energetici (abbreviato come HLE – high line energy) e parametri con valori medi di energia (abbreviato come MLE – medium line energy). I campioni del materiale intermetallico e del composito nelle diverse condizioni sono stati caratterizzati osservando l'evoluzione della microstruttura al top, middle e bottom di ogni campione (schema esplicativo in *Figura 4.25*), in modo tale da valutare eventuali variazioni microstrutturali causate dalla temperatura di pre-riscaldamento all'interno della macchina E-PBF.



Figura 4.25. Posizione per analisi dei campioni.

4.2.1. Analisi microstrutturale

4.2.1.1. Microstruttura dell'intermetallico base e del composito in condizione MLE

In *Figura 4.26* vengono rappresentate le micrografie dell'intermetallico base (a-b-c) e del composito (d-e-f) acquisite al microscopio ottico MLE. In particolare, vengono rappresentate le immagini acquisite al top (a-d), middle (b-e) e bottom (c-f) dei campioni, al fine di permettere una valutazione sulla variazione microstrutturale lungo la direzione di costruzione dei campioni.



Figura 4.26. Immagini acquisite al microscopio ottico di campioni di intermetallico base (a-b-c) e composito (d-e-f) in condizione MLE in posizione top, middle e bottom rispetto alla direzione di costruzione del campione.

Il TiAl presenta una microstruttura costituita da grani equiassici e con una frazione di zone con microstruttura lamellare. Si osserva al top del campione una struttura cristallina a grani più fini rispetto alle posizioni middle e bottom. Questo fenomeno può essere dovuto alla temperatura raggiunta all'interno della camera di lavoro durante processo E-PBF, in cui la piattaforma viene preriscaldata tramite defocalizzazione del fascio elettronico e mantenuta in temperatura per un periodo di tempo maggiore rispetto al resto della camera di lavoro, favorendo di conseguenza l'accrescimento dei grani e la formazione di una microstruttura più grossolana al bottom del campione che rimane a più alta temperatura per tempi più lunghi. Invece, i grani al top dei campioni sono rimasti ad alta temperatura per un tempo inferiore rispetto ai grani del bottom.

Si può osservare come l'introduzione di particelle micrometriche di TiC all'interno dell'internetallico sembra comportare un affinamento del grano cristallino. Inoltre, al bottom del campione di composito si osserva la presenza di bastoncelli di colore scuro di forma allungata. La natura di tali campioni può essere ipotizzata come la reazione, che avviene a 1250°C, del TiC con l'alluminio presente nella matrice di TiAl al fine di formare una fase denominata Ti₂AlC, come evidenziato in altri studi presenti in letteratura [38]. Saranno effettuati studi futuri per confermare tale ipotesi.

Da un'analisi della taglia delle particelle di TiC queste risultano in forma micrometrica.

4.2.1.2. Microstruttura dell'intermetallico base e del composito in condizione HLE

In *Figura 4.27* vengono rappresentate le micrografie dell'intermetallico base (a-b-c) e del composito (d-e-f) acquisite al microscopio ottico dei campioni in condizioni HLE. In particolare, vengono rappresentate le immagini acquisite al top (a-d), middle (b-e) e bottom (c-f) dei campioni.



Figura 4.27. Immagini acquisite al microscopio ottico di campioni di materiale intermetallico base (a-b-c) e composito (d-e-f) in condizione HLE in posizione top, middle e bottom rispetto alla direzione di costruzione del campione.

Come nel caso precedente si può osservare una microstruttura a grani più fini al top del campione a causa del mantenimento in temperatura per un minor tempo rispetto alla posizione bottom che invece presenta una microstruttura più grossolana. Analogamente, sembra che l'introduzione delle particelle di TiC permettano di ottenere un affinamento dei grani cristallini rispetto al materiale intermetallico. Anche in questo caso il TiC si manifesta in forma micrometrica, ma con dimensioni minori rispetto al caso MLE, questo potrebbe derivare dall'elevata energia dei parametri di fusione che potrebbero aver dissolto (oppure dissolto parzialmente) una parte delle particelle di TiC.

4.2.2. Durezza Brinell

In *Figura 4.28* viene riportato il valore di durezza Brinell normalizzato per i campioni di TiAl e composito in condizioni HLE. Il composito presenta un valore di durezza pari a 218 HB con un aumento della durezza di circa il 13% rispetto all'intermetallico base. Fornendo quindi maggiore line energy al campione si osserva un aumento più marcato della durezza nel caso del materiale composito.



Figura 4.28. Confronto valori di durezza Brinell normalizzati per campioni di intermetallico base e composito in condizioni HLE.

In generale è possibile osservare come l'introduzione di particelle micrometriche di TiC all'interno dell'intermetallico permetta un aumento di durezza, a causa dell'introduzione della fase ceramica e sembra anche derivare dal possibile effetto di affinamento dei grani indotto dalla presenza delle particelle.

5. Conclusioni

Durante questo lavoro di tesi sono stati caratterizzati dei materiali compositi a matrice metallica realizzati tramite tecniche di fabbricazione additiva, al fine di valutare l'impatto di particelle ceramiche sulle proprietà meccaniche di leghe ad elevate prestazioni. Inizialmente sono stati caratterizzati dei campioni in Inconel 625 caricati con l'1wt% di particelle sub-micrometriche di TiC realizzati tramite tecnica L-PBF. Si è effettuata una prima analisi di caratterizzazione delle polveri. Dall'analisi di scorrevolezza delle polveri si è osservato come le polveri del composito presentino una migliore scorrevolezza quando le particelle rinforzanti di TiC presentano una taglia sub-micrometrica rispetto alla taglia micrometrica. Infatti, un'elevata scorrevolezza è importante per permettere lo spargimento di uno strato omogeno di polvere sulla piattaforma di lavoro nella camera L-PBF, con conseguente minor rischio di formazione di difetti a causa di un cattivo spargimento della polvere. Si è dunque proceduto alla formazione di campioni di composito tramite tecnica L-PBF, realizzati a diversi valori di VED (densità volumetrica di energia) man mano crescenti.

Su tali campioni in condizione as-built (AB) è stata effettuata un'analisi di porosità dalla quale si evince che all'aumentare del valore di VED applicato durante il processo la percentuale di porosità presente all'interno del materiale tende a diminuire, permettendo di ottenere dei campioni a densità relativa molto elevata (con porosità inferiore a 0,2%). La porosità analizzata risulta principalmente di forma circolare, segno di una porosità da gas dovuta al processo di atomizzazione utilizzato per la creazione delle polveri. Nonostante ciò, quando i campioni sono prodotti con bassi valori di VED si possono trovare porosità irregolari associati alla formazione di lack of fusion. Si è osservato come i campioni realizzati tramite i parametri 2 (VED 99 J/mm³) presentano le migliori caratteristiche in termini di maggiore durezza Brinell e bassa porosità.

Dall'analisi microstrutturale si è osservato come in condizione AB le particelle di TiC tendano a posizionarsi preferenzialmente lungo i bordi dei melt pools a causa dell'effetto Marangoni. Tramite un trattamento termico a 870°Cx1h si osserva la precipitazione di fasi δ lungo i bordi di grano sia nel caso del composito che del materiale base. Il trattamento termico a 980°Cx1h produce la formazione di carburi che tendono a precipitare soprattutto in corrispondenza dei bordi di grano. Infine, tramite un trattamento termico a 1150°Cx2h vi è un ingrossamento e un aumento di numero dei carburi che tendono sempre a posizionarsi a bordo grano. La differenza maggiore tra la microstruttura della lega e del composito si osserva sottoponendo tali campioni al trattamento termico a 1150°Cx2h. Infatti, a tali temperature, le particelle di TiC caratterizzanti il composito ostacolano il fenomeno di ricristallizzazione che avviene all'interno della lega, permettendo di mantenere una microstruttura a grani colonnari allungati lungo la direzione di costruzione del campione. Invece, la lega è soggetta a fenomeni di ricristallizzazione e crescita dei grani a questa temperatura.

Infine, dall'analisi delle proprietà meccaniche ricavate dalla prova di trazione si nota come l'introduzione di particelle di TiC all'interno della matrice di IN625 permetta in generale di migliorare le proprietà meccaniche della superlega in termini di YS e UTS, ma, essendo delle particelle fragili determinano una diminuzione dell'allungamento a rottura del materiale che si traduce in un aumento di fragilità. Di particolare interesse risulta essere il comportamento dell composito sottoposto a 1150°Cx2h essendo il campione che presenta una maggiore variazione delle proprietà meccaniche in quanto l'introduzione di TiC impedisce la ricristallizzazione della microstruttura e quindi permette di avere una microstruttura più stabile ad elevate temperature, caratterizzata da una migliore resistenza allo snervamento e alla rottura ma minore duttilità.

Analogamente sono stati caratterizzati dei campioni di composito a matrice TiAl caricati con l'1wt% di particelle micrometriche di TiC realizzati tramite tecnica E-PBF. Anche in questo caso risulta evidente come l'introduzione di particelle di TiC modifica la microstruttura del materiale. Infatti, dall'analisi microstrutturale il TiC sembra comportare un affinamento dei grani rispetto alla lega base.

Da queste considerazioni risulta dunque chiaro come l'introduzione di particelle di TiC all'interno della microstruttura permetta di modificare le proprietà di materiali metallici ad elevate prestazioni.

Riferimenti bibliografici

- 1. Badini, C. Materiali Compositi per l'ingegneria; Celid, 2013;
- Kirchheim, A.; Dennig, H.-J.; Zumofen, L. Why Education and Training in the Field of Additive Manufacturing Is a Necessity. In *Industrializing Additive Manufacturing -Proceedings of Additive Manufacturing in Products and Applications - AMPA2017*; Springer International Publishing, 2018; pp. 329–336.
- Gibson, I.; Rosen, D.; Stucker, B. Additive Manufacturing Technologies; 2nd ed.; Springer Cham, 2017; Vol. 17;.
- ISO/ASTM52900:2021(E) "Additive Manufacturing- General Principles- Fundamentals and Vocabulary." ASTM Int. 2022, 1–14.
- Sames, W.J.; List, F.A.; Pannala, S.; Dehoff, R.R.; Babu, S.S. The Metallurgy and Processing Science of Metal Additive Manufacturing. *International Materials Reviews* 2016, 61, 315– 360, doi:10.1080/09506608.2015.1116649.
- Graybill, B.; Li, M.; Malawey, D.; Ma, C.; Alvarado-Orozco, J.-M.; Martinez-Franco, E. Additive Manufacturing of Nickel-Based Superalloys.; International Manufacturing Science and Engineering Conference, 2018.
- Körner, C. Additive Manufacturing of Metallic Components by Selective Electron Beam Melting - A Review. *International Materials Reviews* 2016, 61, 361–377, doi:10.1080/09506608.2016.1176289.
- Sefene, E.M. State-of-the-Art of Selective Laser Melting Process: A Comprehensive Review. J Manuf Syst 2022, 63, 250–274, doi:10.1016/j.jmsy.2022.04.002.
- Cobbinah, P.V.; Nzeukou, R.A.; Onawale, O.T.; Matizamhuka, W.R. Laser Powder Bed Fusion of Potential Superalloys: A Review. *Metals (Basel)* 2021, 11, 1–37, doi:10.3390/met11010058.
- Sanchez, S.; Smith, P.; Xu, Z.; Gaspard, G.; Hyde, C.J.; Wits, W.W.; Ashcroft, I.A.; Chen, H.; Clare, A.T. Powder Bed Fusion of Nickel-Based Superalloys: A Review. *Int J Mach Tools Manuf* 2021, *165*, doi:10.1016/j.ijmachtools.2021.103729.
- 11. Ion John Laser Processing of Engineering Materials: Principles, Procedure and Industrial Application; Elsevier, 2005;
- "Motori per Aeromobili" Available online: http://www.e-ser.eu/Aeronautica/sta116.htm (accessed on 26 September 2022).
- 13. Rolls-Royce Ltd. The Jet Engine; Rolls-Royce, 2005; ISBN 0902121235.

- 14. Ugues, D. "Materiale Didattico 'Strategie Di Sviluppo Dei Materiali." *Facoltà di Ingegneria dei Materiali, Politecnico di Torino* 2021.
- "Light-Weight Alloys" Available online: https://amg-nv.com/innovation/titanium-aluminides/ (accessed on 26 September 2022).
- Mouritz Adrian P. Introduction to Aerospace Materials; Woodhead Publishing Limited, 2012; ISBN 9781845695323.
- Akca, E.; Gürsel, A. A Review on Superalloys and IN718 Nickel-Based INCONEL Superalloy. *Periodicals of Engineering and Natural Sciences (PEN)* 2015, 3, doi:10.21533/pen.v3i1.43.
- Liu, L.; Zhang, J.; Ai, C. Nickel-Based Superalloys. In *Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys*; Elsevier, 2021; pp. 294–304 ISBN 9780128197264.
- Reed, R.C. (Roger C. *The Superalloys : Fundamentals and Applications*; Cambridge University Press, 2006; ISBN 9780521859042.
- 20. Chandler H *Heat Treater's Guide: Practices and Procedures for Nonferrous Alloys*; ASM internetional: Materials Park: OH,USA, 1996; ISBN 0871705656.
- Safari, J.; Nategh, S. On the Heat Treatment of Rene-80 Nickel-Base Superalloy. J Mater Process Technol 2006, 176, 240–250, doi:10.1016/j.jmatprotec.2006.03.165.
- 22. Database Software "Granta Edupack."
- Clemens, H.; Mayer, S. Design, Processing, Microstructure, Properties, and Applications of Advanced Intermetallic TiAl Alloys. *Adv Eng Mater* 2013, 15, 191–215, doi:10.1002/adem.201200231.
- Clemens, H.; Kestler, H. Processing and Applications of Intermetallic γ-TiAl-Based Alloys. *Engineering Materials* 2020, 2, 551–570, doi:https://doi.org/10.1002/1527-2648(200009)2:9<551::AID-ADEM551>3.0.CO;2-U.
- Dzogbewu, T.C. Additive Manufacturing of TiAl-Based Alloys. *Manuf Rev (Les Ulis)* 2020, 7, doi:10.1051/mfreview/2020032.
- 26. Eiselstein, H.L.; Tillack, D.J. The Invention and Definition of Alloy 625. Superalloys 1991, 1–14, doi:10.7449/1991/SUPERALLOYS_1991_1_14.
- Karmuhilan, M.; Kumanan, S. A Review on Additive Manufacturing Processes of Inconel 625.
 J Mater Eng Perform 2022, *31*, 2583–2592, doi:10.1007/s11665-021-06427-3.
- 28. Special Metals Corporation INCONEL ® Alloy 625; 2013;
- 29. Special Metal Corporation INCONEL ® Alloy 718; 2007;

- ASTM B443-19, "Standard Specification for Nickel-Chromium-Molybdenum-Columbium Alloy and Nickel-Chromium-Molybdenum-Silicon Alloy Plate, Sheet, and Strip." *ASTM Int.* 2019, 1–8.
- Stoudt, M.R.; Lass, E.A.; Ng, D.S.; Williams, M.E.; Zhang, F.; Campbell, C.E.; Lindwall, G.; Levine, L.E. The Influence of Annealing Temperature and Time on the Formation of δ-Phase in Additively-Manufactured Inconel 625. *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci* 2018, 49, 3028–3037, doi:10.1007/s11661-018-4643-y.
- Lindwall, G.; Campbell, C.E.; Lass, E.A.; Zhang, F.; Stoudt, M.R.; Allen, A.J.; Levine, L.E. Simulation of TTT Curves for Additively Manufactured Inconel 625. *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci* 2019, *50*, 457–467, doi:10.1007/s11661-018-4959-7.
- Chen, L.; Sun, Y.; Li, L.; Ren, X. Effect of Heat Treatment on the Microstructure and High Temperature Oxidation Behavior of TiC/Inconel 625 Nanocomposites Fabricated by Selective Laser Melting. *Corros Sci* 2020, *169*, doi:10.1016/j.corsci.2020.108606.
- 34. Mhadhbi, M. Titanium Carbide: Synthesis, Properties and Applications. *Brilliant Engineering* 2020, 2, 1–11, doi:10.36937/ben.2021.002.001.
- 35. Tulhoff, H. Carbides. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- Chen, L.; Sun, Y.; Li, L.; Ren, Y.; Ren, X. In Situ TiC/Inconel 625 Nanocomposites Fabricated by Selective Laser Melting: Densification Behavior, Microstructure Evolution, and Wear Properties. *Appl Surf Sci* 2020, *518*, doi:10.1016/j.apsusc.2020.145981.
- Hong, C.; Gu, D.; Dai, D.; Cao, S.; Alkhayat, M.; Jia, Q.; Gasser, A.; Weisheit, A.; Kelbassa,
 I.; Zhong, M.; et al. High-Temperature Oxidation Performance and Its Mechanism of TiC/Inconel 625 Composites Prepared by Laser Metal Deposition Additive Manufacturing. J Laser Appl 2015, 27, S17005, doi:10.2351/1.4898647.
- Lazurenko, D. v.; Stark, A.; Esikov, M.A.; Paul, J.; Bataev, I.A.; Kashimbetova, A.A.; Mali,
 V.I.; Lorenz, U.; Pyczak, F. Ceramic-Reinforced γ-TiAl-Based Composites: Synthesis,
 Structure, and Properties. *Materials* 2019, *12*, doi:10.3390/ma12040629.
- Yun-long, Y.; Chuan-bin, W.; Lian-meng, Z. Fabrication and Mechanical Properties of TiC/TiAI Composites *. *Journal of Wuhan University of Technology- Mater. Sci. Ed.* 2004, 19, doi:https://doi.org/10.1007/BF02838349.
- 40. "EOS NickelAlloy IN625" Available online: https://www.eos.info/03_system-related-assets/material-related-contents/metal-materials-and-examples/metal-material-datasheet/nickelalloy-inconel/niall-in625-m290_material_data_sheet_06-22_en.pdf (accessed on 15 October 2022).

- 41. "Titanium Carbide" Available online: https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/sds/aldrich/636967 (accessed on 15 October 2022).
- 42. "Concept Laser Mlab R & Mlab 200R" Available online: https://www.ge.com/additive/sites/default/files/2021-11/DMLM_Mlab_Bro_4_US_EN_v1.pdf (accessed on 15 October 2022).
- 43. "Titanium Carbide TiC GRADE HV 120" Available online: https://abcr.com/de_en/ab143740 (accessed on 15 October 2022).
- 44. "Arcam EBM A2X" Available online: https://www.ge.com/additive/sites/default/files/2020-01/EBM_A2X_DS_EN_US_1_v1.pdf (accessed on 15 October 2022).
- Spierings, A.B.; Voegtlin, M.; Bauer, T.; Wegener, K. Powder Flowability Characterisation Methodology for Powder-Bed-Based Metal Additive Manufacturing. *Progress in Additive Manufacturing* 2016, 1, 9–20, doi:10.1007/s40964-015-0001-4.
- 46. ASTM B213-20, "Standard Test Methods for Flow Rate of Metal Powders Using the Hall Flowmeter Funnel." *ASTM Int.* 2020, 1–4.
- ASTM B964-16, "Standard Test Methods for Flow Rate of Metal Powders Using the Carney Funnel." ASTM Int. 2016, 1–3.
- 48. "Forni Tubolari Ad Alta Temperatura Con Riscaldamento a Barre SiC Fino a 1500 °C" Available online: https://nabertherm.com/it/prodotti/laboratorio/forni-tubolari/forni-tubolariad-alta-temperatura-con-riscaldamento-barre-sic (accessed on 16 October 2022).
- 49. "INGLOBATRICI REMET" Available online: https://www.microconsult.it/portfolio_page/inglobatrici-remet/ (accessed on 16 October 2022).
- 50. "Technotherm 3000" Available online: https://www.kulzertechnik.com/en_kt/kt/metallographie/produktbereiche/verbrauchsmaterialien_einbetten_1/tec hnotherm_3000.aspx (accessed on 16 October 2022).
- 51. "Mecatech 334" Available online: https://www.presi.com/en/product/mecatech-334/ (accessed on 16 October 2022).
- ASTM E407-07, "Standard Practice for Microetching Metals and Alloys." *ASTM Int.* 2015, 1–
 22.
- 53. Ebnesajjad, S. Surface and Material Characterization Techniques. In *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding*; Elsevier, 2014; pp. 39–75.
- 54. "Microscopio Da Ricerca Invertito per l'analisi Dei Materiali Leica DMI5000 M" Available online: https://www.leica-microsystems.com/it/prodotti/microscopi-ottici/dettagli/leicadmi5000-m/gallery (accessed on 16 October 2022).

- Henning, S.; Adhikari, R. Scanning Electron Microscopy, ESEM, and X-Ray Microanalysis. In *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization*; Elsevier, 2017; pp. 1–30 ISBN 9780323461412.
- 56. Nasrazadani, S.; Hassani, S. Modern Analytical Techniques in Failure Analysis of Aerospace, Chemical, and Oil and Gas Industries. In *Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Oil and Gas Industry*; Elsevier Inc., 2016; pp. 39–54 ISBN 9780081001264.
- 57. "Desktop SEM with Elemental Mapping Phenom ProX" Available online: https://www.azom.com/equipment-details.aspx?EquipID=1481 (accessed on 20 October 2022).
- Khan, H.; Yerramilli, A.S.; D'Oliveira, A.; Alford, T.L.; Boffito, D.C.; Patience, G.S. Experimental Methods in Chemical Engineering: X-Ray Diffraction Spectroscopy—XRD. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 2020, *98*, 1255–1266, doi:10.1002/cjce.23747.
- "X-Ray Diffractometer, Malvern Panalytical Empyrean (XRD)" Available online: https://www.dksh.com/global-en/products/ins/malvernpanalytical-empyrean (accessed on 20 October 2022).
- 60. "M4U 025/075 G3, M4U 250/750 G3-Universal Hardness Testing Machines of the 3rd Generation" Available online: https://data.kjauktion.dk/files/auctions/751/ced3c1f88abd11eaa565c4d914a06914/m4u_g3_e ngl.pdf (accessed on 20 October 2022).
- ASTM E10-18, "Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials." *ASTM Int.* 2018, 1–33.
- ASTM E8/E8M-22, "Standard Methods for Tension Testing of Metallic Materials." *ASTM Int.* 2022, 1–31.
- Marchese, G.; Aversa, A.; Bassini, E. Microstructure and Hardness Evolution of Solution Annealed Inconel 625/Tic Composite Processed by Laser Powder Bed Fusion. *Metals (Basel)* 2021, 11, doi:10.3390/met11060929.