POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

Studio dei trattamenti termici sulla lega di Inconel 625 prodotta per Selective Laser Melting



Relatori prof. Sara Biamino

dott. Giulio Marchese

Candidato Saverio Tremamunno

Luglio 2018

Sommario

6.3 Microdurezza Vickers	
6.3.1 Condizione as-built	
6.3.2 Campioni trattati termicamente	
6.4 Prove di trazione	64
6.4.1 Condizione As Built	64
6.4.2 Comportamento meccanico a trazione dopo trattamento termico	65
6.4.3 Analisi della frattura dei campioni trattati termicamente	66
7.0 Conclusioni	70
8.0 Bibliografia	72

1. Introduzione

Il seguente lavoro di tesi è finalizzato allo studio e alla caratterizzazione della superlega Inconel 625 ottenuta tramite il processo Selective Laser Melting (SLM), che rientra nella famiglia delle tecniche additive (additive manufacturing) per la realizzazione di leghe metalliche. Nello specifico, per l'ottenimento dei campioni, è stato adoperato il macchinario M270 Dual Mode dell'EOS GmbH. Essendo un processo relativamente nuovo è necessario studiare l'evoluzione microstrutturale delle leghe prodotte tramite questa tecnologia, in modo da usarle per applicazioni industriali.

L'Inconel 625 è una superlega di nichel indurita per soluzione solida con percentuali rilevanti di Cr, Mo e Nb che presenta una buona saldabilità. Essa è apprezzata per la capacità di resistenza agli ambienti più corrosivi e ossidanti anche per lunghi tempi e di resistenza meccanica ad elevate temperature fino a circa 1000 °C. Questa superlega, assieme all' Inconel 718, è ampiamente utilizzata nel settore aerospaziale, nucleare e navale fin dagli anni '60 [1]; le applicazioni più comuni sono nelle turbine a gas (negli stadi più stressati termicamente), in reattori nucleari, nel settore petrolifero, nell'industria chimica e per realizzare tubature e canalizzazioni, pompe, valvole, stampi e molto altro [1,2].

Tuttavia, le superleghe di nichel sono difficili da lavorare per deformazione plastica, data la loro elevata durezza, elevata resistenza meccanica ad elevate temperature e bassa conducibilità termica. Negli anni passati, con la diffusione delle tecniche additive, si è spinta la ricerca per adattare il materiale alla nuova tecnologia e trovare nuove soluzioni ai problemi legati alla formatura tradizionale. L'obiettivo è quello di poter ottenere componenti con forme e geometrie complesse "near net shape" che siano prestazionali e funzionali senza dover ricorrere a dispendiose lavorazioni. Inoltre, sono necessari trattamenti termici in modo da modificare la microstruttura e le proprietà meccaniche dei componenti per soddisfare i criteri industriali.

Il lavoro ha previsto l'analisi microstrutturale, dei precipitati e la variazione della durezza del materiale, dallo stato "As-built" alla condizione post trattamento termico. In particolare, i campioni sono stati trattati termicamente in un forno a muffola a tre diverse temperature (880 °C, 980 °C, 1080 °C) per determinati periodi di tempo (1, 2, 4, 8 ore).

Per questi studi di caratterizzazione si sono adoperati la microscopia ottica, la microscopia elettronica a scansione (SEM) con l'ausilio dell'EDS, il diffrattometro a raggi X (XRD), il microdurometro Vickers e la strumentazione per le prove di trazione.

Il contenuto della tesi è stato strutturato in questo modo:

- Un capitolo sullo stato dell'arte sulle tecnologie di additive manufacturing unito alla descrizione delle superleghe a base nichel e in modo specifico dell'Inconel 625.
- Nella seconda parte dell'elaborato, si descrivono i materiali e i metodi di sperimentazione adoperati.
- I principali risultati, le relative discussioni e le conclusioni del lavoro.

2.0 Additive Manufacturing

La definizione di additive manufacturing (AM) è fornita dalla norma ASTM F2792-10 come "il processo di giunzione di materiali per la creazione di oggetti da modelli di dati CAD (Computer Aided Design) 3D, solitamente strato per strato, a differenza delle tecniche di formatura tradizionali che lavorano per sottrazione di materiale" [3].

Quindi le tecniche additive manufacturing comprendono tutti i processi che permettono di realizzare componenti meccanici con forme e geometrie anche complesse, che sarebbero difficili a meno di costose lavorazioni meccaniche secondarie [4].Trattandosi di tecniche additive e non sottrattive, c'è un limitato spreco di materiale scartato, che anzi può venire recuperato. Altro aspetto non meno importante che ha reso appetibile l'AM in ambito industriale è la flessibilità progettuale, dettata dai pochi vincoli geometrici.

Tuttavia, allo stato attuale, i limiti principali della tecnologia sono la scarsa comprensione fisica del processo e l'assenza di modelli fisici validi e la ristretta disponibilità di materiali utilizzabili o normati. A tal proposito è necessario, per ogni lega adoperata, conoscere i parametri ottimali di processo, oltre che definire dei nuovi trattamenti termici idonei, anche in funzione delle caratteristiche meccaniche richieste.

In passato, le tecniche AM sono state spesso denominate con il termine Prototipazione Rapida (RP) ("Rapid Manufacturing"). Le prime macchine RP sono state commercializzate alla fine degli anni ottanta, e servivano primariamente per la produzione di modelli e prototipi [4]. Con l'evoluzione tecnologica, queste tecniche sono diventate più affidabili e sono state adattate alla produzione di dispositivi e componenti più prestazionali. In ambito scientifico e tecnologico, gli investimenti maggiori allo sviluppo e all'industrializzazione dell'AM, sono forniti dalla ricerca aerospaziale, automotive e medicale [5-7], i cui dispositivi hanno in genere forme complesse e particolari e un elevato valore aggiunto. In ambito ortopedico, ad esempio, è importante avere la possibilità di progettare forme uniche e leggere in funzione delle caratteristiche fisiche peculiari del paziente [7]. Nell'aerospazio, la spinta è data dalla possibilità di ridurre il peso dei componenti senza comprometterne le funzionalità meccaniche e termiche, mediante l'utilizzo di leghe ad elevata resistenza specifica (leghe di titanio) e rinnovando la progettazione adattandola all'AM. In aggiunta a ciò, è stato reso possibile l'ottenimento di questi oggetti dalle forme complesse in un singolo passaggio di formatura (Figura 2.1), riducendo di molto i tempi e i costi. Altri settori interessati alla ricerca sono quello dentale, produzione di inserti per stampi per leghe leggere e gioielleria [8]. Le tecnologie AM mostrano il loro grande potenziale e i loro vantaggi, offrendo soluzioni ottimali ed uniche nel momento in cui si richiede la fabbricazione di componenti non in serie, ma con proprietà, funzionalità e geometrie progettate ad hoc utilizzando materiali costosi e di difficile lavorazione in formatura tradizionale. Per tutti i casi usuali di formatura, ovvero per alti volumi produttivi di componenti in geometrie meno complesse realizzati con materiali facili da processare, le tecniche tradizionali continuano a essere ovviamente più vantaggiose.

Esistono diverse tipologie di AM [5,9], a seconda del materiale di partenza (polimerico, metallico, ceramico), del suo stato di aggregazione (liquido, polvere, filo o bacchetta) e del principio di deposizione (diretta, fusione localizzata, stereolitografica). In Tabella 1.1 (rielaborata e riadattata da [5]) sono raggruppate le categorie le tecniche AM dedicate alla produzione di componenti metallici, secondo la norma ASTM F2792-12a [3].

Categoria	Descrizione	Materiali	Tecnologie
Direct Energy Deposition	Materiale fuso, durante la deposizione, da una sorgente termica di energia (laser, fascio elettronico, arco elettrico)	Metalli in polvere o fili	DED/LMD/LENS*; EBF/EBDM;
Powder Bed Fusion	Una sorgente termica fonde localmente regioni specifiche di un letto di polveri	Metalli in polvere	SLM/DMLS**; EBM; SLS
Sheet Lamination	Materiale a strati, a lamine, fatti aderire a formare l'oggetto	Metalli, Ibridi	UC; LOM

 Tabella 1.1. Classificazione delle tecnologie AM per metalli.
 [5].

*DED, LMD e LENS sono diversi nomi commerciali per la stessa tecnologia

** SLM e DMLS sono diversi nomi commerciali per la stessa tecnologia

Al momento, i componenti metallici vengono principalmente creati con macchine dette a letto di polvere "Powder Bed Fusion" (PBF) di cui fanno parte l'Electron Beam Melting (EBM) e il Selective Laser Melting (SLM). Quest'ultima tecnologia è anche conosciuta come Direct Metal Laser Sintering (DMLS) o Laser Beam Melting (LBM o Laser PBF). Alternativamente alle tecniche PBF esistono altri processi AM in cui il materiale da fondere non è un letto di polvere, bensì fili (wire fed) direzionati e fusi da un fascio laser o elettronico direttamente sul pozzetto di fusione; il processo con fascio elettronico è brevettato e commercializzato dalla Sciaky con il nome Electron Beam Direct Melting. Similmente a quest'ultima, il Laser Metal Deposition (LMD) utilizza un filo o, tramite degli ugelli, delle polveri consentendo un più alto volume di produzione [3–5,9].



Figura 2.1: Struttura in lega di titanio, ottenuta da EBM.

3.0 Descrizione del processo Powder Bed Fusion

Ciò che accomuna le differenti tecniche a letto di polvere è la logica e lo sviluppo del processo, che segue quest'ordine:

- Progettazione e realizzazione di un modello 3D CAD: si elaborano le specifiche e si prendono in considerazione i vincoli progettuali (spessori di pareti, profili degli angoli etc.).
- Elaborazione del file CAD in formato STL (Standard Tesselation Language) con dimensioni e risoluzioni ragionevoli.
- Realizzazione del supporto, detto anche substrato, che fa da collegamento tra il pezzo e la piattaforma di costruzione ("building platform") e serve a fornire un supporto su cui costruire l'oggetto.
- Esecuzione del processo.
- Il pezzo viene rimosso dalla piattaforma e separato anche dal supporto. Dopodiché viene sottoposto ad eventuali trattamenti di distensione oppure trattamenti termici di ricottura per ridurre le tensioni residue.
- Dopo il controllo qualità, si eseguono trattamenti di finitura superficiali (sabbiatura, pallinatura, lappatura, coating di rivestimento) ove necessari.

La Figura 3.1 mostra schematicamente i processi PBF, per materiali metallici. La Figura 3.2, invece, mostra un esempio indicativo di step necessari alla realizzazione di un componente.



Figura 3.1: Schema concettuale del processo SLM. [10].



Figura 3.2: Modellazione di una paletta di turbina. [11].

3.1 Selective Laser Melting

La tecnologia SLM è stata sviluppata nel 1995 dai Dr. Dieter Schwarze e Dr. Matthias Fockele nel Fraunhofer Institute for Laser Technology (ILT) ad Aachen, in Germania e infine brevettata (ILT SLM patent DE 19649865).

I sistemi Laser Bed Powder Fusion sono rappresentati schematicamente in Figura 3.3. È presente una zona chiamata "Powder delivery system" che comprende un pistone di sostentamento della polvere, una lama o spreader per trasportare e ordinare gli strati di polvere e un pistone di sostegno del componente solidificato. Un'altra parte detta Energy delivery system comprende il laser e un sistema ottico che permette al fascio di raggiungere tutte le zone di lavoro [12]. Essi adoperano una sorgente laser di energia che si muove a scansione sul letto di polvere secondo le istruzioni del file CAD e che fonde localmente le polveri metalliche permettendone poi l'immediato raffreddamento e solidificazione. Il processo di fusione coinvolge uno strato di polveri che è dell'ordine delle decine di micron, a seconda dei parametri di processo. Una volta scansionato lo strato, il supporto si abbassa di una certa distanza permettendo a una lama ("spreader, "recoater", "rake") di muovere e allineare le polveri metalliche nella camera di lavoro per la successiva operazione di fusione.



Figura 3.3: Rappresentazione schematica del processo SLM. A sinistra una visione del funzionamento della macchina, a destra le polveri che subiscono la scansione laser [12].

3.1.1 Parametri di processo e strategia di scansione

Nell'SLM, la polvere metallica è fusa dall'energia sprigionata da un laser a fibra di itterbio (Yb:YAG) operante a 1070 nm di lunghezza d'onda e di potenza (P_L) variabile tra i 20 W e 1000 W [5], ma che è tipicamente settato tra i 200 W o 400 W [13]. In sistemi SLM più complessi o camere di lavoro più grandi, è possibile avere un impianto multilaser a più sorgenti [8]. Il diametro del fascio laser nei sistemi SLM varia tra i 50 μ m e i 180 μ m.

I parametri del fascio laser devono essere adattati alla polvere metallica. Infatti, per migliorare l'assorbimento e ridurre il fattore di riflessione, si deve conoscere il tipo di materiale (composizione), la natura delle polveri (fisica, le dimensioni, la distribuzione spaziale, l'impacchettamento, gli spessori), le dimensioni del fascio laser (geometria, "spot size", forma).

La Figura 3.4 mostra i principali parametri di processo più importanti da gestire che sono la velocità di scansione (v_s), lo spessore dello strato di polveri (D_s), la distanza di scansione (h_s) (definibile come la distanza media tra i vettori di scansione limitrofi) oltre che la potenza del laser. Questi fattori influenzano direttamente la qualità finale (densità, proprietà meccaniche, stress residui, qualità superficiale, tolleranze) del prodotto. La velocità di scansione varia da 1 m/s passando ai 7 m/s suggeriti dall'EOS (azienda produttrice di sistemi SLM) [13]. Tipicamente lo spessore di un strato di polvere varia dai 20 μ m ai 100 μ m [4] (più sottile è lo strato di polveri, maggiore il grado di adesione tra i vari strati e maggiore la densità, ma più lento il processo e più costoso).



Figura 3.4: Principali parametri di processo [14].

Questi fattori influenzano direttamente l'energia volumica, la cui formulazione è indicata dall' Equazione 1 [4]:

$$E_V = \frac{P_L}{V_S \times h_S \times D_S} \tag{1}$$

Essa serve non solo a fondere il materiale (generando un pozzetto liquido, chiamato comunemente "melt pool") direttamente battuto dal fronte del laser ma anche a fondere quello sottostante già solidificato, così da ottenere un prodotto più denso e più omogeneo [5]. Basse potenze, associate a veloci scansioni e elevate distanze di scansione, generano intollerabili porosità e fenomeni di "balling" o di "bead up", ovvero di distorsioni ad effetto onda o micro residui di materiale che possono provocare il blocco del recoater durante le operazioni di riordinamento degli strati di polvere [15]. Questo fenomeno si spiega con la scarsa bagnabilità del materiale depositato, generata da un'alta tensione superficiale e alta viscosità che impediscono al materiale di aderire perfettamente allo strato sottostante. La spinta a ridurre la tensione superficiale fa sì che il materiale solidificante assuma forma sferica o quasi-sferica [16]. D'altro canto potenze del fascio troppo elevate possono generare più facilmente delle porosità, in corrispondenza di pozzetti di fusione chiamati "key hole" [17]. I fenomeni di "balling" e di "key hole" sono mostrati in Figura 3.5. L'estensione e la profondità del pozzetto di fusione influenza anche la microstruttura del componente, in abbinamento con l'elevata velocità di raffreddamento [12].



Figura 3.5: Micrografie di un poro in un keyhole e dell'effetto balling o bead up. [17].

A questi si aggiunge la possibilità di avere diverse strategie di scansione, legate ai percorsi del fascio laser tra uno strato e l'altro, alla loro lunghezza, direzione e alla distanza di scansione [12]. Ad esempio si possono seguire tracce a zig-zag o lineari (Figura 3.6). Per assicurarsi parti più dense e più isotrope è buona norma permettere alle passate dei fasci laser di sovrapporsi di una certa entità.



Figura 3.6: possibili strategie di scansione per i sistemi SLM [18].

La metodologia di scansione adoperata da EOS per ottenere un pezzo con proprietà più isotropiche lungo il piano x-y è quella di variare l'orientazione di 67° tra uno strato e quello successivo [13], come mostrato schematicamente in Figura 3.7.



Fig. 3.7: Strategia di scansione a 67 °Che mostra la divisione delle strisce di scansione [19].

Le dimensioni dei volumi di lavoro variano da 50 mm x 50 mm x 50 mm, passando per quelle più comuni di 250 mm x 250 mm x 325 mm fino anche 800 mm x 400 mm x 500 mm [4,8,20]. La camera, sigillata, è riempita con atmosfera in gas inerte (azoto o argon), per mantenere basso il livello di ossigeno (meno dello 0,1%) così da proteggere il metallo fuso dall'ossidazione [5,15]. Inoltre viene generato un flusso di gas inerte in modo da portar via dall'area di lavoro fumi ed eventuali impurità del processo. Un elemento importante dei sistemi LBPF è la struttura di supporto, che è necessaria per la dissipazione del calore e per garantire la stabilità del pezzo, soprattutto se presenta parti pendenti o sporgenti. Esso viene rimosso in seguito dopo l'ottenimento del pezzo. La buona progettazione dei supporti aiuta a ridurre gli stress residui tipici dei sistemi SLM. La piattaforma viene preriscaldata, in modo da evitare le distorsioni create dai gradienti termici. Le temperature raggiunte dal processo sono relativamente basse, variando dai 100 °C ai 500 °C [4].

I materiali attualmente prodotti e commercializzati tramite DMLS sono molti: titanio e le sue leghe (Ti6Al4V [21]), leghe di alluminio (AlSi10Mg, AlSi7Mg [22]), alcuni tipi di acciai (AISI 304L, 316L [23]; AISI 420 [24]; 17-4 PH [25,26]; AISI H11, H13 [27]) e superleghe di nichel come Inconel 625 [19,26,28–30], 718 [26,29], Hastelloy X , CoCrMo ma anche rame e oro [4,5,18].

3.2 Electron Beam Melting

I processi di EBM sono concettualmente simili a quelli SLM, ma con delle differenze sostanziali. Dapprima la sorgente di calore non è un laser, ma un fascio elettronico generato da un filamento di tungsteno. Esso è accelerato con un voltaggio di 60 kV [4], collimato da due sistemi principali di lenti elettromagnetiche (Figura 3.7): il primo è detto "focus coil" e serve a focalizzare il fascio al diametro richiesto, il secondo invece "deflection coil" e ha il compito di dirigere il fascio alle giuste coordinate sulla piattaforma. Le potenze raggiunte sono maggiori rispetto al SLM: 3,0 kW- 4,0 kW -7,0 kW [5,9,20]. Di conseguenza gli spessori di polvere coinvolti durante la creazione del pozzetto di fusione sono anche maggiori di 100 μ m [4,5]. La distribuzione dimensionale delle polveri utilizzate è in genere maggiore (tra i 45 μ m e i 150 μ m) rispetto a quelle per SLM (compresa tra i 15 μ m e i 45 μ m) [5].



Figura 3.7: Schema di una macchina EBM Arcam. [5].

Le camere di lavoro EBM sono tipicamente grandi 210 mm x 210 mm x 350 mm [20]. Il sistema è in condizioni di alto vuoto: 10^{-3} Pa – 10^{-5} Pa nella colonna, 10^{-1} Pa – 10^{-3} Pa nella camera [31,32]. Ciò serve a garantire la stabilità del fascio elettronico e a proteggere i materiali più reattivi (ad esempio titanio e le sue leghe). Durante il processo di fusione, si permette un leggero afflusso di elio (10⁻¹ Pa) in modo da evitare l'accumulo di carica elettrica sulle polveri; a tal proposito è necessario che le polveri siano elettricamente conduttive, in modo da smaltire la carica elettrica. Dopo la messa a vuoto, la camera e le polveri vengono preriscaldate dal fascio elettronico non focalizzato provocandone un principio di sinterizzazione, che assicura una successiva migliore fusione [4] ma anche la riduzione degli stress termici sul componente finale [5]. In questo modo si riduce la necessità di adoperare trattamenti termici di distensione. Durante questa fase di preriscaldo, l'intensità della corrente utilizzata (tra 30 mA e 50 mA) in accoppiamento a elevate velocità di scansione $(10^4 m/s [4])$ permette alla polvere di raggiungere temperature elevate, a seconda del materiale trattato (ad esempio >700 °C per Ti6Al4V [4]). In seguito, l'intensità di corrente e la velocità di scansione sono ridotti (5 mA – 10 mA; $10^{2} m/s$) per assicurare la completa fusione. In questo modo, si riescono a lavorare anche materiali intrinsecamente fragili come l'intermetallico γ-TiAl; essa è attualmente utilizzata da GE Avio per la produzione di palette di turbina di bassa pressione per i motori degli aerei Boeing 787 [5,9,32,33]. I materiali attualmente commercializzati prodotti per EBM sono pochi: oltre a γ -TiAl si lavora il Ti6Al4V, le superleghe di nichel IN718, acciai austenitici come AISI 316L e da utensile H11 e H13 e leghe Co-Cr [4,5,26].

Le macchine EBM sono solo sviluppate dalla società svedese ARCAM, una divisione di General Electric, la prima a commercializzarle dal 2002.

3.3 Laser Metal Deposition (LMD) e Sciaky Electron Beam Free-Form Fabrication (EBF, EBDM)

Con il termine laser metal deposition (LMD) si intendono quelle tecniche per cui i componenti sono generati per deposizione di polvere metallica tramite dei sistemi a ugelli (Figura 3.8) o da filamento direttamente sul pozzetto di fusione. Il sistema ugello-pozzetto è protetto da una miscela gassosa di elio o argon [4]. Un laser (Nd: YAG o a CO₂), fornisce l'energia per fondere il metallo. Le potenze in gioco variano dai 500 W ai 5 kW a seconda delle case produttrici di questi sistemi e dei diversi modelli commercializzati [9].



Figura 3.8: Schema generico di una macchina LMD "powder fed" [20].

I sistemi EBDM (Electron Beam Direct Manufacturing) o anche detti EBF (Electron Beam Fabrication) utilizzano invece un fascio elettronico in vuoto a potenza variabile (fino anche 60 kW per il sistema Sciaky [9][20]), il che rende possibile la fusione anche dei materiali più reattivi. Il materiale di apporto è un filo, indirizzato direttamente sul pozzetto di fusione, effettuandone la deposizione.

Con i sistemi DMD si realizzano componenti di grandi dimensioni come palette di turbina, alberi motori, ingranaggi realizzati in acciaio, leghe di titanio e superleghe base nichel [4]. Parallelamente queste tecniche consentono anche di riparare zone danneggiate o usurate dei componenti suddetti, con la deposizione diretta di materiale.

4.0 Superleghe

Con il termine superleghe si intendono leghe metalliche a base nichel, nichel-ferro e cobalto con un'elevata quantità di elementi alliganti atti ad ottenere un'elevata resistenza meccanica ad alte temperature (fino a $1000 \,^{\circ}\text{C} - 1100 \,^{\circ}\text{C}$) [34,35]. Tra queste superleghe, quelle a base nichel sono le più prestazionali e sono sfruttate per la loro resistenza meccanica, alla fatica termomeccanica nell'intervallo di temperature tra i 540 $^{\circ}\text{C}$ e i 1000 $^{\circ}\text{C}$ [36]. Le superleghe sono anche apprezzate per la loro resistenza alla corrosione sia a temperatura ambiente sia a caldo fino a 1000 $^{\circ}\text{C}$ [35]. Per queste ragioni esse sono principalmente utilizzate nelle parti di motori aeronautici e di turbine a gas più sollecitate meccanicamente e termicamente (Figura 4.1), ma anche in molti altri campi in cui è richiesta un'elevata resistenza alla corrosione: industria chimica, medica, petrolchimica, reattori nucleari, sottomarini (Figura 4.1) e utensileria [35].



Figura 4.1: palette di turbina e componenti per turbine realizzati tramite investment casting in lega di nickel e valvole di scarico per motore navale a combustione interna in Inconel [37].

Il reticolo cristallino della matrice austenitica " γ " di queste superleghe è FCC (cubico a facce centrate) a tutte le temperature, il che rende il materiale duttile e anche incline a rispondere positivamente ai meccanismi di rafforzamento, che sono: soluzione solida oppure indurimento per precipitazione.

Il rafforzamento per precipitazione avviene per precipitazione di seconde fasi nella matrice della superlega. I precipitati generalmente rafforzano il materiale ostacolando il movimento delle dislocazioni; le leghe rafforzate per soluzione solida hanno elementi alliganti che vanno a posizionarsi in maniera interstiziale o a sostituire atomi della matrice, distorcendone il reticolo e frenando il movimento delle dislocazioni.

Gli elementi alliganti più comuni per avere questi effetti sono:

• Ti, Al, Nb che permettono la precipitazione delle principali fasi che rafforzano il materiale, specie alle alte temperature. Esse sono:

- γ': indica una soluzione solida di composizione chimica media Ni₃Ti o Ni₃Al o un intermetallico misto (Ni₃(Al,Ti)) coerente con la matrice e stabile alle alte temperature, il che migliora sensibilmente le caratteristiche meccaniche delle leghe. Morfologicamente può apparire sferica, globulare, a blocchi o cuboidale a seconda del tempo di e della temperatura a cui le leghe sono state trattate. Maggiore è la percentuale di γ' nella lega, maggiore la resistenza ma peggiore la sua produzione e lavorabilità): per questo motivo la percentuale in volume varia tra il 20% e il 40% [35]. Essa è la principale fase rafforzante per molte superleghe (Waspaloy, Renè 41, Udimet 700, Inconel 100, Nimonic 80) [35,38];
- \circ η: è una fase di formula Ni₃Ti di reticolo HCP (esagonale compatto), che riduce le proprietà meccaniche della lega. Essa si forma per sostituzione della fase γ' per lunghi tempi di trattamento in posizione intergranulare (in forma cellulare) o intragranulare (a forma di piastrine aciculari). La sua formazione è tanto più favorita quanto maggiore è il quantitativo di Ti e γ' [38];
- \circ γ ": Precipitato metastabile di Ni₃Nb che presenta una struttura TCC (tetragonale a corpo centrato). È la principale fase rafforzante della lega Inconel 718. Precipita sotto forma di dischetti con dimensione nanometriche. Essa è una fase metastabile e per trattamenti termici prolungati oppure trattamenti termici ad alta temperatura evolve nella fase δ [35,38].
- δ: fase con formula chimica Ni₃Nb e reticolo ortorombico. Precipita generalmente per esposizione termica tra i 815 °C e i 900 °C nelle superleghe a base Ni o per tempi prolungati a più basse temperature [35,38].
- Mo, Co, W, V, Cr sono altri elementi che rafforzano le leghe per soluzione solida;
- Al, Cr, La, Y, Ce hanno la capacità di migliorare le resistenze ad ossidazione e corrosione anche ad alte temperature;
- Cr, Ta, Mo, Hf, W, Ti, Nb sono elementi metallici ad alto punto di fusione predisposti a formare carburi fini e stabili di varie composizioni (come MC ricco in molibdeno, M₂₃C₆ ricco in cromo etc.) che hanno il compito sia di rafforzare i bordi di grano e inibirne lo scorrimento reciproco ad alta temperatura sia di bloccare il movimento delle dislocazioni. D'altra parte i carburi hanno la tendenza ad infragilire il materiale e a ridurre la resistenza a corrosione, sottraendo Cr o Mo, per cui percentuali in peso tipiche del carbonio nella lega non superano mai lo 0,1% [39].

Esistono anche altre fasi ad alto impacchettamento dette TCP (Topological Closed Packed), indesiderate che riducono resistenza e duttilità delle leghe. Esse sono di tre tipi:

- μ: fase con reticolo romboedrico con formula chimica (Fe,Co)₂(Mo,W)₆ presente in alcune leghe con un'elevata percentuale di tungsteno o molibdeno. Si forma ad elevate temperature e appare con morfologia ad aghetti grossolani [38].
- Laves: fase con formula generale (Fe, Mn, Cr, Si)2(Mo, Ti, Cb) e struttura esagonale. Appare con morfologie irregolari globulari allungate o a placchette dopo esposizione ad alte temperature [38].
- σ: fase tetragonale con diverse formule chimiche (FeCr, FeCrMo, CrFeMoNi, CrCo, CrNiMo). È una fase che appare di forma irregolare allungata [38].

La Figura 4.2 mostra due diverse microstrutture di due leghe di nichel con alcuni di questi precipitati in evidenza.



Figura 4.2: a) Microstruttura di una lega Astroloy dopo invecchiamento: si notano carburi MC a bordograno e i precipitati γ ' intragranulari. b) Microstruttura della lega Inconel 718 con in evidenza fasi di Laves e fasi δ aghiformi [38].

Le composizioni delle superleghe di nichel sono variate e sono state ottimizzate nel corso dell'ultimo secolo soprattutto dalla Special Metals Corporation e dalla Haynes International Inc. che sono ancora oggi i principali produttori [39]. Di pari passo, le tecnologie produttive si sono evolute e rinnovate, permettendo la nascita di superleghe dalle caratteristiche uniche (ad esempio quelle monocristalline o a dispersione di ossido) che ne hanno permesso l'ulteriore miglioramento delle caratteristiche termomeccaniche. In Tabella 4.1 è mostrato un elenco delle principali leghe commerciali, i loro meccanismi di rafforzamento e la proprietà per cui sono più apprezzate (resistenza a corrosione o resistenza ad alta temperatura).

Alloy family	Alloy system	Commercial alloy examples	
Corrosion-resistant	Solid-solution strengthened	Ni Ni-Cu Ni-Mo Ni-Cr-Mo Ni-Cr-Mo-W Ni-Cr-Mo-Cu Ni-Mo-Cr	Nickel 200 400, K-500 B-2, B-3 [®] G-35 [®] , 59 C-276, C-22 [®] , 686 C-2000 [®] HYBRID-BC1 [®]
High-temperature	Solid-solution strengthened	Ni-Fe-Cr Ni-Cr-Fe Ni-Cr-Fe-Mo Ni-Cr-Mo-Nb Ni-Cr-Co-Mo Ni-Cr-W-Mo Ni-Cr-W-Mo Ni-Co-Cr-Si	800H, RA330 [®] , HR-120 [®] 600, 690 HASTELLOY X 625, 625SQ [®] 617 230 [®] HB-160 [®]
	Precipitation-strengthened	Ni ₂ (Mo,Cr) γ' γ''	242 [®] , 244 [®] Waspaloy, René 41, 282 [®] 718, 718 Plus [®]
	Nickel aluminides Oxide-dispersion strengthened Single-crystal superalloys	Ni ₃ Al Y ₂ O ₃ N/A	IC-25, IC-218 MA754, MA6000 CMSX-4, TMS 162

Tabella 4.1: principali leghe di nichel commercializzate. [39].

Le fasi rafforzanti servono ad aumentare le proprietà meccaniche della lega, ma la loro eccessiva formazione può ridurre la saldabilità della lega oppure renderle difficili da deformare plasticamente per le lavorazioni meccaniche [36]. Ciò è tanto più critico quanto più severe sono le performance richieste e quanto più complesse sono le geometrie dei componenti. Per questo motivo le tecnologie AM possono offrire una soluzione, dato che permettono l'ottenimento di pezzi in forme complesse anche in near-net-shape in una sola sessione di lavoro, senza la necessità di utilizzare stampi e dispendiose rifiniture secondarie, con risparmio di tempo e di materiale.

Dal momento che le tecniche additive riguardano la continua fusione e immediata solidificazione di una porzione di materiale strato per strato, è possibile in prima approssimazione comparare la saldabilità di una lega con la sua formabilità in ambito AM. Quindi non tutte le superleghe sono adattabili a questi processi di fusione, ma quelle più saldabili vi si adattano con più facilità. Un indice di saldabilità è dato dalla presenza di γ ' (quindi di Ti e Al) e di elementi proni a formare carburi quali Cr e Co (Figura 4.3). Le leghe ricche in Ti e Al sono più difficili da processare perché possono dar origine al fenomeno dello "strainage cracking" ovvero a delle criccature localizzate dopo saldatura e dopo che il pezzo subisce trattamenti termici. Invece la formazione di carburi e la loro presenza a bordo grano riduce drasticamente la duttilità delle superleghe già a metà della temperatura di fusione della lega, rendendole più suscettibili alla saldatura [36].



Figura 4.3: Alcune tra le principali leghe di nichel in funzione della loro saldabilità. [36].

Dalla Figura 4.3 si deduce che le leghe più saldabili sono principalmente quelle rafforzate per soluzione solida come l'Inconel 625 e l'Inconel 718 indurita per precipitazione. Queste due sono attualmente le più studiate e commercializzate con le tecniche AM PBF [4,36].

4.1 Microstruttura delle superleghe di nichel da AM

La microstruttura tipica dello stato as-built, ovvero del materiale appena formato, è quella in cui i grani sono allungati lungo l'asse z, cioè la direzione di accrescimento del materiale, originando una forte anisotropia (Figura 4.4). Questi grani crescono in maniera epitassiale attraverso i vari strati fusi e solidificati seguendo il gradiente termico, anch'esso fortemente direzionato verso il substrato. A causa del rapido raffreddamento (10^6 K/s [28,36]), la microstruttura è metastabile e non idonea all'uso industriale. Comunemente si formano strutture dendritiche molto fini di due tipi: colonnari e cellulari (Figura 4.9b nel paragrafo successivo) [29].

Per questi motivi si necessita di trattamenti termici a valle per ottimizzare la microstruttura e renderla idonea alle varie applicazioni: ad esempio si può ricorrere all' HIP (Hot isostatic pressing - Pressatura isostatica a caldo) per chiudere le porosità e ricristallizzare il materiale o ad altri trattamenti termici di ricottura o solubilizzazioni e invecchiamenti [36].



Figura 4.4: micrografia di un campione di Inconel 625 da SLM allo stato As-Built. Si notano i grani direzionali, oltre che i segni dei pozzetti di fusione.

4.1.1 Difetti tipici

Durante la formatura delle superleghe AM si possono generare dei difetti indesiderati, se il processo non è ben ottimizzato: le porosità residue da *key hole*, il *balling* e il *cracking*.

I primi due fenomeni sono tipici della tecnologia SLM e si possono generare quando i parametri di processo non sono corretti; in particolare il key hole si genera se la potenza del fascio laser è troppo elevata e la velocità di scansione è troppo bassa. In questo modo il pozzetto di fusione, che assume dimensioni maggiori del dovuto e forme tipiche (a key hole per l'appunto), non riesce a portar via il gas che vi rimane intrappolata sotto forma di porosità [17]. Il balling d'altro canto si genera quando la potenza è troppo bassa e la scansione troppo veloce: il materiale non ha le condizioni per fondere e risolidificarsi in maniera efficace, ma rimane altamente viscoso e tende a non saldarsi localmente e a formare particelle di dimensioni micrometriche all'interno del poro (Figura 4.5b) [16].

La formazione di cricche (cracking) (Figura 4.5a) nelle superleghe a base nichel può essere causato da diversi meccanismi:

- In letteratura, uno di questi è lo *strain-age hardening* [36]; In questo caso specifico le cricche sono dovute all'elevatissima concentrazione di elementi alliganti (in particolare Ti e Al) che possono generare discontinuità e porosità nel materiale quando si effettuano trattamenti termici dopo la saldatura nella zona fusa o nella zona termicamente alterata [35];
- Le micro cricche possono formarsi anche durante il raffreddamento da fuso (*solidifaction cracking* o *hot cracking*): è possibile che le zone inter dendritiche siano ancora liquide e provochino micro cricche durante la loro solidificazione facendo facilmente collassare la zona dendritica [36];
- Un altro fenomeno è quello detto *liquation cracking*. In questo caso le cricche possono nucleare a bordo grano, dove precipitano fasi eutettiche come γ' e carburi a basso punto di fusione. Queste zone del materiale, anche se sono lontane dalla sorgente di calore, sono velocemente riscaldate sopra la temperatura eutettica. Sotto i forti stress residui che si generano durante il processo di deposizione, questi film di liquido hanno le potenzialità di far nucleare e propagare cricche nel materiale [40].

• La formazione dei precipitati lungo il bordo di grano unito alle alte densità di dislocazioni possono portare la formazione delle cricche [41,42].

Questi difetti possono essere ridotti o limitati dapprima agendo sulla composizione della superlega, ma anche controllando i parametri di processo: in particolar modo la potenza e la strategia di scansione [36].



Figura 4.5: Esempio di microcricche (a) e pori da balling (b) su un campione di Inconel 625 [16].

4.1.2 Proprietà meccaniche

Le caratteristiche meccaniche non solo variano in relazione al trattamento termico che subisce il materiale (dallo stato as-Built, al solubilizzato, al rafforzato per precipitazione) ma anche alla tecnica AM adoperata (SLM, EBM, DMD) e dai parametri di processo adoperati per la fabbricazione di quel componente (potenza, strategia di scansione) che generano prodotti con caratteristiche diverse.

L'anisotropia microstrutturale dello stato as-built si manifesta macroscopicamente con una differenza di resistenza meccanica alla trazione tra l'asse z e le direzioni ad esso perpendicolare. Il materiale in queste condizioni non ha le specifiche necessarie per poter operare industrialmente e deve necessariamente subire dei trattamenti termici.

Attallah et al. [36] (Figura 4.6) ha riportato le proprietà meccaniche per campioni in Inconel 718 realizzati per SLM e DMD: si nota come il materiale nelle condizioni as-built è nettamente meno prestazionale rispetto al forgiato e come ci sia una differenza tra le due direzioni verticale e orizzontale, che risulta sensibilmente più resistente. Questo comportamento non è lo stesso per tutte le leghe di nichel: la lega Inconel 625 nello stato as-built, ad esempio, esibisce valori maggiori di snervamento e di rottura dello stesso materiale forgiato [30].

Solo con idonei trattamenti di HIP e adeguati invecchiamenti le proprietà della lega AM di Inconel 718 divengono comparabili se non migliori del corrispettivo forgiato, e l'anisotropia meccanica scompare.



Figura 4.6: carichi di snervamento (YS), rottura (UTS) e allungamenti a rottura di campioni di Inconel 718 realizzati per SLM e DMD. [36].

4.2 Inconel 625

L'Inconel 625 (formalmente nota come UNS N06625 [43]), è una lega rafforzata per soluzione solida con reticolo CFC (Cubico a facce centrate) con intervallo di fusione 1290 °C – 1350 °C, la cui composizione è riportata in Tabella 4.2. Commercializzata dal 1962, essa continua ad essere tra le più utilizzate e apprezzate per l'elevata resistenza a moltissime forme di corrosione (grazie agli elementi di lega quali cromo e molibdeno oltre che alla matrice di nichel) in un intervallo di temperatura molto elevato (da temperature criogeniche fino a 982°C [44]) in aggiunta possiede ottime proprietà meccaniche di resistenza a trazione, tenacità e fatica oltre

che eccellente facilità di produzione e ottima saldabilità, grazie al basso contenuto di alluminio e titanio [1].

Elemento	Ni	Cr	Fe	Mo	Nb	С	Mn	Si	Р	S	Al	Ti	Со
% _{wt}	58,0 min	20,0 - 23,0	5,0 max	8,0- 10,0	3,15 - 4,15	0,10 max	0,50 max	0,50 max	0,0015 max	0,0015 max	0,40 max	0,40 max	1,0 max

Tabella 4.2: Composizione della lega UNS N06625.

Le modifiche chimiche della lega di Inconel 625 hanno portato allo sviluppo di diverse superleghe (Figura 4.7). Tra queste, quella più conosciuta è l'Inconel 718 che è una lega da indurimento per precipitazione della fase γ' utilizzata per la loro elevata resistenza meccanica, a fatica e buona capacità di lavorazione. La lega Inconel 706, rispetto alla precedente, è adoperata in grossi dischi di turbina per la sua capacità di rompersi in maniera duttile anche in presenza di intagli. Le leghe Rene 220 e PWA 1472 contengono più cobalto per aumentare la temperatura di servizio dei dispositivi (ad esempio per le turbine a gas). Le leghe Inconel 625 Plus e Inconel 725 sono leghe che possiedono sia resistenza meccanica (grazie all'aggiunta di titanio che permette la precipitazione di fase γ'), sia resistenza alla corrosione in ambienti acidi a temperature maggiori della lega base di Inconel 625 [1].



Figura 4.7: Leghe derivate dall'Inconel 625 [1].

L'Inconel 625 è commercializzata in due stati metallurgici, detti "gradi", corrispondenti a condizioni operative diverse secondo la norma ASTM B443 [43]:

Grado I: lega allo stato ricotto ("annealed"), che viene adoperata in temperature di esercizio non superiori a 593 °C è molto resistente a corrosione specie in ambienti marini. Questo grado conferisce alla lega una microstruttura molto fine. Essa è estremamente resistente al pitting, al crevice (corrosione interstiziale), agli ambienti salini, allo stress corrosion cracking (SCC) e agli attacchi acidi. Con essa si realizzano principalmente componenti che debbano resistere in ambienti salini marini anche a temperature moderate [45]: valvole, guarnizioni, placcature di dispositivi in acciaio, cavi per gli ormeggi, guaine per cavi per le comunicazioni sottomarine, dispositivi per sottomarini come elementi di propulsione. Questo grado è anche utilizzato in molti altri campi come quello aerospaziale, energetico e petrolchimico per quei dispositivi che lavorano in temperatura a contatto con ambienti corrosivi di varia natura [1,44,45].

• Grado II: lega solubilizzata ("solution annealed"), che viene impiegata quando si richiede resistenza meccanica ad alta temperatura, sopra i 593°C. La microstruttura di questo grado è più grossolana rispetto a quello precedente e ciò la rende adatta alla resistenza meccanica a temperature elevate (creep). Con questa lega si realizzano palette di turbina e elementi per lo scarico di gas esausti.

A questi gradi corrispondono quindi diversi trattamenti termici: le leghe di grado I subiscono trattamenti di ricottura tra gli 871°C e i 1092°C, mentre le seconde sono solubilizzate a temperature tipicamente comprese tra i 1093°C e i 1160°C [46].

Data la presenza di niobio nella composizione chimica, è riscontrata la presenza di fini precipitati di γ " quando la lega è trattata a temperature comprese tra i 650 °C e 870 °C (curva T.T.T. di Figura 4.8). A temperature comprese tra i 700°C e 980°C circa si attiva la precipitazione di altre due fasi normalmente indesiderate in quanto infragiliscono il materiale: le fasi di Laves e la fase δ . Quest'ultima è un'evoluzione di γ " (ne condivide la composizione chimica Ni₃Nb ma con reticolo ortorombico) che appare con la tipica morfologia aciculare. Le fasi di Laves appaiono invece come dei globuli o dischetti o placchette e precipitano principalmente a bordo grano. Entrambe possono essere dissolte con trattamenti di ricottura ad elevate temperature, generalmente dai 980 °C in su. La formazione delle fasi di Laves può essere ridotta lavorando sulla composizione della lega riducendo le concentrazioni di ferro e silicio [47,48].

Oltre a queste fasi sono normalmente presenti diversi tipi di carburi; i più comuni hanno formula chimica MC, M₆C, M₂₃C₆ [48]:

- MC: carburi di Nb o Mo più stabili in temperatura, anche sopra i 1000 °C. Appaiono a blocchi dopo una lenta solidificazione o come film continuo lungo i bordi di grano dopo trattamenti termici;
- M₆C: carburi di Ni, Cr e Mo. Stabili fino a poco più di 1000 °C, appaiono con morfologia a blocchi o irregolare ai bordi di grano ma in maniera discreta;
- M₂₃C₆: carburi di Cr, stabili tra i 650 °C e i 950 °C circa. Questi carburi precipitano generalmente lungo i bordi di grano e hanno una forma filamentosa.

Come accennato in precedenza, i carburi hanno comportamento duale: da un lato possono rafforzare i bordi di grano incrementando la resistenza al creep ma dall'altro hanno effetto negativo sulla duttilità [48]. La loro dissoluzione nella matrice è più difficile da raggiungere, data la loro elevata stabilità (specie per i carburi MC e M_6C).



Figura 4.8: diagramma T.T.T. (Temperatura, Tempo Trasformazione) della lega Inconel 625 [45].

4.3 Inconel 625 per SLM

L'utilizzo delle tecnologie AM per l'Inconel 625 promette di superare i limiti di progettazione di molti componenti dalla geometria complessa e di innovare molti dispositivi già realizzati in questo materiale in moltissimi campi: dall'aerospaziale al petrolchimico. Ad oggi, però gli studi e le caratterizzazioni effettuate su questo materiale realizzato in AM sono pochi: l'obiettivo degli ultimi anni della ricerca sui materiali ingegneristici è quello di colmare le lacune sul tema e capire come poter ottimizzare la microstruttura e di conseguenza le proprietà del materiale. In questo lavoro di tesi, si è studiato il materiale realizzato per Selective Laser Melting e trattato termicamente.

4.3.1 Microstruttura

I campioni realizzati di Inconel 625 in SLM possono venire realizzati senza fenomeni di cracking e con una porosità residua al di sotto dello 0,3% [29] generata da gas intrappolati nelle particelle di polvere gas-atomizzate e liberati durante la fusione del pozzetto di fusione. Questi ultimi possono misurare in media tra i 75 μ m e i 100 μ m in larghezza e tra i 25 μ m – 40 μ m in profondità [16]. Il materiale allo stato as-built presenta la struttura tipica delle superleghe AM: grani fini allungati (spessi ~ 25 μ m e lunghi da qualche decina di micrometro fino anche a 350 – 400 μ m [47,49]) (Figura 4.10a) cresciuti principalmente lungo la direzione <001> (Figura 4.9 [30]) [28,30] e con una architettura dendritica di due tipi, una colonnare lungo la direzione z e una cellulare (Figura 4.10b). Le dendriti hanno dimensioni sub-micrometriche (<1,5 μ m), di quasi due ordini di grandezza inferiori rispetto alle colate tradizionali (100 – 300 μ m) [16,28,29,47]. I valori di PDAS (Primary Dendritic Arm Spacing) sono sub-micrometrici e non si osservano rilevanti bracci di dendriti secondari [47].



Figura 4.9: Electron Beam Scattered Diffraction di un campione di Inconel 625 as-built sia della sezione orizzontale (piano *xy* parallelo alla piattaforma), sia di quella verticale (piano *zx* lungo la direzione di crescita) e il corrispondente "Inverse Pole Figure". [30].



Figura 4.10: a) Grani colonnari (CG) e pozzetti di fusione; b) Dendriti colonnari e cellulari [47].

A 700 °C per lunghi tempi di trattamento si formano fasi di γ " (Figura 4.11a) e tra gli 800 °C e 900 °C si ha precipitazione di fase δ e Laves (Figura 4.11b e 4.11c) che sopra i 1000 °C si dissolvono [28]. I carburi come MC (ricchi in Mo e Nb) precipitano tra i 980°C e 1150°C attorno ai bordi di grano [16,28]. I grani del materiale crescono e diventano equiassici sopra i 1000 °C e per tempi prolungati. A 980 °C i segni dei pozzetti di fusione scompaiono e comincia la ricristallizzazione [16].



Figura 4.11: Micrografie SEM di 3 campioni invecchiati a diverse temperature per 24h. 1 indica fasi γ ", 2 fasi δ , 3 fasi di Laves [47].

4.3.2 Caratteristiche meccaniche

Nello stato as-built il materiale mostra resistenze a snervamento e a rottura maggiori rispetto i valori minimi dei campioni Inconel 625 nello stato forgiato: ciò è spiegato dalla formazione di fini strutture dendritiche con una dimensione media inferiore a 1 µm [30,47]. In termini di duttilità, essa può variare molto in funzione del livello di porosità nel materiale, oltre che dall'orientamento di costruzione; in generale si riscontra una minore duttilità rispetto ai materiali forgiati; i campioni SLM più duttili hanno valori di allungamenti a rottura che soddisfano appena alla duttilità minima imposta dalla norma ASTM B443 per i materiali forgiati [43,47]. Inoltre è comprovata l'anisotropia meccanica del materiale a seconda della direzione di esame [16,30]. Trattamenti termici specifici di solubilizzazione fanno variare il comportamento meccanico, rendendo il materiale meno resistente ma più duttile e isotropo [30,47,49]. Trattamenti termici di invecchiamento, d'altro canto, rendono il materiale più resistente ma meno duttile [47].

Di seguito (Tabella 4.3) sono riportati, a titolo di esempio, i risultati di prove di trazione condotti Marchese *et al.* in [47] sul materiale prodotto per SLM in diverse condizioni: stato asbuilt, direttamente invecchiato, solubilizzato e solubilizzato e invecchiato; i campioni di trazione sono stati fabbricati sul piano xy parallelo alla piattaforma.

Condizione del materiale	σy (MPa)	σr (MPa)	Allungamento a rottura (%)
As-built (<i>xy</i>)	783 ± 23	1041 ± 36	33 ± 1
Invecchiamento diretto a 700 °C 24h	1012 ± 54	1222 ± 56	23 ± 1
Solubilizzato 1150°C 2 h	396 ± 9	883 ± 15	55 ± 1
Solubilizzato 1150°C 2 h + invecchiamento 700°C 24 h	722 ± 7	1116 ± 6	35 ± 5

Tabella 4.3: Risultati delle prove di trazione condotte sul materiale in diverse condizioni. σ_y indica lo snervamento, σ_R la tensione a rottura [47].

Kreitberg *et al.* in [30] evidenzia invece il diverso comportamento a trazione dei campioni SLM rispetto all'orientamento di costruzione sulla piattaforma (Figura 4.12): verticale parallelo alla direzione *z*, orizzontale parallelo alla piattaforma nel piano *xy*, inclinato a 45° in posizione intermedia. Il comportamento meccanico è studiato anche in funzione di diversi trattamenti termici, usando come riferimento temperature standard per le superleghe a base nichel:

- SR: trattamento di Stress Relieving condotto tra i 650 °C e gli 870 °C.
- RA: trattamento di ricottura di ricristallizzazione condotto tra i 930° e 1040 °C.
- ST: trattamento di solubilizzazione condotto tra i 1040 °C e i 1200 °C.
- HIP: trattamento di pressatura isostatica a caldo condotto tra i 1120 °C e i 1240 °C con valori di pressione tra i 100 MPa e 165 MPa e per tempi tra le 3 e 4 ore.

Dall'analisi dei dati (Figura 4.13) emerge che il campione che offre più resistenza meccanica e anche migliore duttilità è quello costruito con orientamento a 45°; il meno resistente è quello a costruzione verticale (nota: i valori delle tensioni sono forniti normalizzati dall'autore per protezione industriale dei dati).



Figura 4.12: Le tre diverse direzioni di costruzione dei campioni di trazione. [30].



Figura 4.13: Risultati di prove di trazione di campioni in IN625 da SLM in diversi trattamenti e comparati con tipici valori di trazione del corrispettivo forgiato. [30].

La microdurezza dei campioni as-built è sensibilmente maggiore rispetto a quella riscontrata nei campioni da forgiatura a causa della fine struttura dendritica e dalla tensione reticolare (343 HV e 305 HV rispettivamente [28]). Seconda la letteratura, essa aumenta quando si stimola la precipitazione della fase γ " tra i 700 °C e gli 800 °C e decresce rapidamente quando essa viene dissolta e lascia spazio alle fasi δ e Laves tra gli 800 °C e i 900 °C [47]. Per trattamenti termici di ricottura che comportano la formazione e ingrossamento dei grani, i valori di durezza calano ulteriormente [47].

La resistenza a fatica del materiale nello stato as-built è ridotta a causa della finitura superficiale; essa peggiora ulteriormente se il materiale presenta disomogeneità microstrutturali oltre che porosità e micro cricche derivanti dalla scelta di parametri di processo non ottimali [20].

5.0 Materiali e metodi

La polvere di Inconel 625 gas atomizzata è stata fornita dalla EOS GmbH. In Tabella 5.1 è mostrata la sua composizione riportata nelle schede tecniche del EOS.

Ni	Cr	Mo	Fe	Nb	Со	Si	Ti	Al	С
≥ 58,0	20–23	8–10	≤5	3,15 – 4,15	≤ 1,0	\leq 0,5	\leq 0,4	\leq 0,4	$\leq 0,1$

 Tabella 5.1: Composizione della polvere [47].

Per le tecniche AM a letto di polvere è preferibile avere un sistema di polveri con geometria sferica e distribuzione dimensionale omogenea, che garantisce migliore fluidità e riempimento delle camere, migliore densità finale e minor numero di difetti possibili [4]. Se le polveri non permettono la formazione di uno strato denso, questo potrebbe portare la formazione di zone senza polvere che così creano delle porosità all'interno del materiale [50]. La tecnica di atomizzazione che soddisfa queste richieste è quella di gas atomizzazione. La fusione del materiale è effettuata dapprima in forni a induzione (VIM) in atmosfera controllata. Segue poi una colata in una paniera con un ugello da cui fuoriesce un flusso controllato di materiale che viene investito da una certa miscela di gas inerti (argon, azoto, elio). La conduzione del calore dalle particelle solidificanti al gas permette di ottenere delle particelle sferiche e regolari, grazie anche alla bassa capacità termica del gas. È diffusa e difficilmente eliminabile la presenza dei cosiddetti satelliti, protuberanze sferiche più piccole adese alle particelle più grandi [50].

La polvere EOS adoperata presenta quindi forma pressoché sferica con qualche sporadica piccola protuberanza (detta satellite). La distribuzione dimensionale è $d_{10}=16 \ \mu m e \ d_{90}=48 \ \mu m$.

Per la fabbricazione dei campioni è stata usata una macchina EOSINT M270 (Figura 5.1) della EOS GmbH, che è equipaggiata con una fascio laser a stato solido in Yb:YAG da 200 W di potenza e 100 μ m di diametro. Le specifiche tecniche sono mostrate in Tabella 5.2.



Figura 5.1: EOSINT M270.

La macchina EOSINT M270 è dotato di uno specifico sistema ottico che permette al componente di avere un'ottima finitura e precisione dei dettagli [20] e, grazie alla flessibilità dei parametri dello stesso, consente anche di aumentare la produttività all'occasione. La camera di lavoro usa un gas inerte di protezione per poter processare un'ampia gamma di materiali metallici. Con i sistemi SLM come questo, vengono processati molti acciai (AISI 304L e 316L [4], AISI 420 [24], 18Ni-300 [51], 17-4PH [25,26]) leghe leggere (AlSi10Mg [52,53], Ti6Al4V [54], Ti6Al7Nb [55] superleghe di nichel (Inconel 625 [19,29,30,49] e 718 [26]) e anche compositi a matrice metallica [56].

Per la produzione dei campioni i parametri sono stati settati come segue:

- potenza laser: 195W;
- temperatura piattaforma: 80°C;
- velocità di scansione: 1200 mm/s;
- distanza di scansione (h_d): 0.09 mm;
- spessore degli strati di polvere: 0.02 mm.

La strategia di scansione ha previsto "strisce spesse 5 mm" con sovrapposizione di 0,12 mm e variazione di direzione delle tracce laser di 67° tra uno strato e il successivo. Un ulteriore campione è stato invece realizzato senza variare l'angolo di direzione tra i vari strati e analizzato per poter comparare le caratteristiche microstrutturali risultati.

I campioni ottenuti hanno dimensioni di 1,5cm x 1,5cm x 1,5cm: dei cubi ad angoli e spigoli smussati.

Per definire un orientamento ai campioni, si definisce:

- piano *xy*: il piano di lavoro (building platform);
- direzione z: la direzione di accrescimento, perpendicolare al piano xy.

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

Tabella 5.2: Dati tecnici della macchina M270 EOSINT. Tratta da [[56]
---	------

5.1 Trattamenti termici

In questo lavoro di tesi si sono svolti trattamenti termici di ricottura per il grado I, cioè trattamenti termici tradizionalmente impiegati per la produzione di componenti in Inconel 625 che sono soggetti per applicazioni a una temperatura massima di 593 °C in ambienti corrosivi o ossidativi.

Per questo lavoro sperimentale si sono scelte tre temperature: 880 °C, 980 °C e 1080 °C, cioè una al limite inferiore, una intermedia e una verso il limite superiore dei trattamenti termici di ricottura per verificare l'evoluzione microstrutturale della lega.

I campioni di Inconel 625 sono stati trattati a queste temperature rispettivamente per 1, 2, 4 e 8 ore e successivamente temprati in acqua per evitare l'evoluzione microstrutturale della lega durante il raffreddamento. I trattamenti termici di ricottura effettuati in questo lavoro sono riportati schematicamente in Tabella 5.3.

Tempo (ore)	880 °C	980 °C	1080 °C
1	2 campioni	2 campioni	2 campioni
2	2 campioni	2 campioni	2 campioni
4	2 campioni	2 campioni	2 campioni
8	2 campioni	2 campioni	2 campioni

Tabella 5.3. Trattamenti termici effettuati sui campioni di IN625.

5.2 Preparazione metallografica

I campioni as-built e trattati termicamente di Inconel 625 sono stati preparati per l'analisi metallografica con questo procedimento:

- esecuzione di tagli per la separazione in due parti uguali lungo il piano *zx* impiegando l'attrezzatura Isomet 4000 della Buehler;
- lucidatura delle due sezioni con diverse carte abrasive fino a una grana di 2400 seguito da lucidatura finale con paste diamantata fino a 1μm.
- attacco chimico con la soluzione Kalling's 2 adatta alle superleghe base nichel [57]. Essa è stata preparata dosando i tre reagenti: 5 g di cloruro rameico (CuCl₂), 100ml di acido cloridrico (HCl), 100ml di etanolo (CH₃CH₂OH). L'attacco chimica è effettuato per un tempo tra i 30 e i 60 secondi.

5.3 Microscopio Ottico

Per le analisi microscopiche si è adoperato il microscopio rovesciato Leica DMi5000M (Figura 5.2). Esso è stato usato per ottenere le micrografie ad ingrandimenti di 50x, 100x, 200x, 500x.

Le micrografie sono state analizzate con software specifici per ottenere la dimensione dei grani (qualora possibile) e informazioni sulla percentuale residua di porosità e precipitati.



Figura 5.2: Microscopio ottico rovesciato Leica DMi5000M [58].

5.4 Microscopio Elettronico a Scansione

I microscopi elettronici a scansione, di cui uno schema semplificativo è mostrato in Figura 5.3, sono degli strumenti di analisi che utilizzano un fascio elettronico generato comunemente per effetto termoionico da un filamento di tungsteno o da monocristalli di esaboruro di lantanio (LaB₆) o di cesio (CeB₆). Il fascio elettronico è accelerato (da un voltaggio variabile tra 0,3 kV a 30 kV) in una colonna messa in alto vuoto ($<10^{-3}$ Pa) e collimato e fatto scansionare sul campione con un complesso sistema di condensatori e lenti elettromagnetiche. La risoluzione fornita da questi dispositivi è strettamente legata al diametro del fascio elettronico, che è dell'ordine dei nanometri (<1nm - 10 nm). Per quel che riguarda la preparazione dei campioni da analizzare, essi devono essere conduttivi e messa a terra, affinché non si verifichi accumulo di carica schermante per il segnale elettronico.



Figura 5.3: Visione schematica di un microscopio elettronico a scansione [59].

Gli elettroni accelerati vengono proiettati sul campione. Qui interagiscono con le nubi elettroniche degli atomi superficiali e cedono la loro energia in seguito agli urti o venendo assorbiti. Ciò avviene in uno spessore del materiale variabile da qualche nanometro fino a 5 μ m. Da queste interazioni, si generano un certo numero di segnali (principalmente altri elettroni e raggi X), ognuno dei quali è registrato da altrettanti sensori. Questi segnali derivano da regioni del materiale più o meno profonde in funzione della loro energia e della composizione chimica del campione (in particolare del numero atomico). In Figura 5.4 è illustrata una tipica regione di interazione detta "a pera", e i segnali rilevabili. Tra questi se ne distinguono quattro principali:

- Auger: sono elettroni con bassa energia compresa tra i 50eV e i 1000eV, derivanti dai primi strati atomici più superficiali: 1nm 5nm. L'analisi spettroscopica superficiale associata è chiamata AES, Auger Electron Spectroscopy e serve a dare una valutazione qualitativa delle specie chimiche presenti;
- Elettroni Secondari (SE): elettroni a bassa energia (0eV 50eV) che forniscono un segnale di migliore risoluzione dagli strati atomici compresi tra i 5nm e i 50nm. Ciò permette all'analista di studiare con dettaglio la topografia del campione con forte effetto tridimensionale;
- Elettroni retrodiffusi: detti anche elettroni back-scattered (BSE), sono elettroni che urtano elasticamente il campione ed hanno capacità di penetrazione (centinaia di nanometri) ed energia maggiori (20keV – 30keV). Dato l'elevato volume di interazione, le informazioni topologiche e morfologiche sono di scarsa qualità, mentre le informazioni qualitative sulle fasi presenti (in funzione del numero atomico "Z" degli elementi) sono attendibili;
- Raggi X: sono segnali caratteristici di ogni atomo, di energia compresa tra 0.1keV a 20keV, che provengono da sezioni del materiale maggiore (dell'ordine dei micron). Essi vengono rilevati dall' EDS (detto anche EDX), un rilevatore tradizionalmente a base Si:Li o più innovativo SDD (Silicon Drift Detector). Il suo compito è quello di fornire sia informazioni quantitative che qualitative delle fasi presenti nel campione.



Figura 5.4: Segnali emessi da differenti parti del volume di interazione [59].

In questo lavoro di tesi si è adoperato un FESEM (Field Emission SEM) e un SEM Phenom XL. Le immagini a risoluzione superiori a 25 kX maggiore e i relativi dati sono state ottenute utilizzando il FESEM Zeiss Supra 40 (Figura 5.5), per valutare dimensioni e morfologia dei precipitati e l'Oxford EDS Microanalysis Detector (raffreddato a N₂ liquido) come strumento di analisi EDS per la valutazione semi-quantitativa della composizione chimica dei vari precipitati.



Figura 5.5: FESEM Zeiss Supra 40.

5.5 Image J

Image J (Image Processing and Analysis in Java) è un software "open source" di elaborazione delle immagini sviluppato dalla National Institutes of Health [60], che può essere utilizzato per analizzare la microstruttura dei campioni nelle condizioni di "as-built" e post trattamento termico.

In particolare si sono ricavate informazioni riguardo la concentrazione, la geometria dei precipitati e le loro dimensioni medie, oltre che le dimensioni dei grani cristallini, le porosità residue. Per far ciò si sono recuperate una decina di micrografie a 100x di ingrandimento ognuna inquadrante un'area di circa 0,68 mm². Le immagini al microscropio ottico mostrano le porosità e i precipitati di colore scuro, per cui sfruttando la diversa colorazione si è calcolata la frazione della fase nera rispetto alla matrice dense di colore bianco. La Figura 5.6 mostra una micrografia di un campione allo stato "as-built" e la serie di step che il software effettua per ottenere i valori desiderati.





Figura 5.6: a) Micrografia ottica a 500x; b) aerea d'esempio c) tramite una specifica funzione, il software indivdua le regioni più scure delle immagini; d) il software indicizza ogni regione e fornisce il valore della frazione della fase scura su quella chiara.

5.6 Analisi ai raggi X

La diffrattometria a raggi X ha il compito di determinare le fasi cristalline e i parametri reticolari delle stesse. Ciò è fatto sfruttando il principio fisico della diffrazione dei raggi X: essi, avendo una lunghezza d'onda dello stesso ordine di grandezza delle distanze interplanari (10 nm – 10^{-3} nm), danno origine al fenomeno di interferenza costruttiva quando interagiscono con una struttura periodica, con intensità più o meno maggiore (Figura 5.7). In particolare ciò avviene nel momento in cui venga soddisfatta la legge di Bragg [61]:

$$2d_{hkl}sin\vartheta = n\lambda$$

(2)

Il termine d_{hkl} dell'equazione indica la distanza tra due piani limitrofi, che nel caso di celle elementari cubiche assume la forma:

$$d_{hkl} = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \tag{3}$$

Per completezza, i restanti termini delle due equazioni indicano:

- *a*: costante reticolare
- h, k, l sono gli indici di Miller del piano
- *n*: detto ordine di diffrazione, è un numero intero positivo
- ϑ : angolo formato tra il raggio incidente e il piano cristallino
- λ : lunghezza d'onda del fascio elettromagnetico incidente

I raggi diffratti vengono rilevati da un rilevatore posto ad un'orientazione di 2ϑ rispetto al piano di generazione dei raggi X.



Figura 5.7: interferenza costruttiva di due raggi rifratti a 2ϑ .

5.7 Prove di durezza

Le prove di macro e microdurezza prevedono l'applicazione di un determinato carico "F" perpendicolare alla superficie, per un determinato periodo di tempo. Ciò provoca lo snervamento localizzato del materiale e la comparsa di un'impronta con geometria specifica a seconda della forma dell'indentatore e del materiale con cui è realizzato. È consuetudine effettuare più indentazioni a distanze consone sul campione, per ottenere un valore medio che sia affidabile. Dalle impronte, a seconda della norma utilizzata e tramite l'ausilio di un microscopio ottico, si ricavano determinati parametri geometrici che vengono utilizzati in formule matematiche per ricavare i valori effettivi di durezza.

La durezza di un materiale è indicata con il carattere "*H*", con un pedice o una seconda lettera variabile a seconda del tipo di test di durezza adoperato. Ad esempio, i valori di durezza Vickers si indicano con " H_V ". In prima approssimazione, vale che:

$$H = \frac{F}{A} \tag{4}$$

in cui F è il carico applicato, e A l'area su cui si svolge lo snervamento. Nonostante ciò, l'unità di misura della durezza non è il MPa, ma convenzionalmente vengono usate altre unità di misura. Ad esempio, per la Vickers e la Brinell si usa $\frac{kg}{mm^2}$. Spesso si cerca una connessione tra i dati ottenuti e lo snervamento del materiale, ma non c'è alcuna correlazione matematica; i valori di durezza sono comunque sempre maggiori rispetto allo snervamento (di circa tre volte nel caso degli acciai) perché il materiale reagisce all'indentazione offrendo come resistenza la porzione di volume attorno al punto di contatto che non si deforma [62].
Esistono diverse prove di durezza, sia macro che micro a seconda del carico applicato. Tra le diverse tipologie, le più note sono la Brinell e la Rockwell (Figura 5.8), mentre tra le seconde la Vickers (di cui esiste la macrodurezza) e la Knoop.



Figura 5.8: geometrie degli indentatori Brinell e Rockwell. [34].

In questo lavoro di tesi sono state effettuati test di microdurezza Vickers, tutte sul piano *xz* di ogni campione.

5.7.1 Vickers

Per le prove di durezza Vickers (UNI EN ISO 6507-1) si adoperano dei durometri dotati di indentatore a punta di diamante a forma piramidale retta a base quadrata con angolo al vertice di 136° (Figura 5.9). Essa è stata sviluppata per misurare la durezza di materiali estremamente duri, ed è usata anche su componenti allo stato finito (già in tolleranza), dacché lascia un'impronta molto piccola sulla sua superficie. I carichi possibili per questa prova variano da 1 a 2000 gf [63]. Tramite il dispositivo ottico graduato è possibile ricavare i valori d₁ e d₂ delle diagonali, farne la media e inserirla nella formula:

$$HV = 0,102 \times \frac{P \sin(\frac{136^{\circ}}{2})}{2d}$$
(6)

Figura 5.9: Disegno di un indentatore Vickers e della sua impronta.

 (b) measurement of impression diagonals

(a) Vickers indentation

Nel caso dell'Inconel 625, per poter scegliere un carico adeguato, si è calibrato il sistema procedendo a step caricando da 1 gf a 2000 gf ed eseguendo più indentazioni (tempo di prova di 15 secondi), riportando i valori medi e i valori di deviazione standard per ognuno dei carichi. Valori troppo bassi di carico risentono della variazione microstrutturale locale del campione, rendendo faticosa la determinazione del reale valore di durezza e di proprietà meccaniche del

materiale. Come valore ottimale di prova, si è deciso di adoperare 500 gf a cui è risultato associato un basso valore di deviazione standard e quindi ritenuto affidabile

5.8 Prove di trazione

Le prove di trazione uniassiale dei materiali servono a determinare i valori di modulo elastico, la tensione di snervamento, la tensione a rottura, l'allungamento a rottura e la strizione percentuale a temperatura ambiente [64]. La prova consiste nell'applicare una forza uniassiale alle estremità di un campione normato. Per far ciò si adoperano macchinari appositi costituiti da un'incastellatura (formata da un basamento, da colonne portanti e da una traversa), un attuatore, una cella di carico (cioè il trasduttore per misurare la forza) e da organi di fissaggio del campione. Inoltre si adopera un estensimetro applicato al provino per misurare istante per istante la sua deformazione. Lo schema di Figura 5.10 indica i componenti principali della macchina.



Figura 5.10: Una rappresentazione schematica di una macchina per prove di trazione; [63].

In Figura 5.11 è mostrato lo schema di un provino di trazione normato a sezione circolare. "G" indica il tratto utile entro cui si ha la formazione del collo, "D" il diametro del tratto utile, "R" il raggio di raccordo e "A" è la lunghezza della zona detta "parte centrale calibrata".



Figura 5.11: Provino di trazione standard a sezione circolare. [64].

Le prove di trazione possono essere condotte in due modalità:

- 1. In controllo di carico: la macchina ha una velocità di applicazione del carico costante, che aumenta quindi in maniera costante fino all'avvenuta rottura del provino.
- 2. In controllo di deformazione: la prova è eseguita adoperando una velocità di deformazione del provino costante, con carico variabile. Questa è la modalità con cui si sono condotte le prove di trazione in questo lavoro. In particolare si è adoperata velocità di deformazione $\dot{\epsilon}=8,10^{-3}$ s⁻¹.

I dati relativi alla forza (F) e alla deformazione vengono registrati istante per istante e, al termine della prova, convertiti in sforzo e deformazione ingegneristiche e raccolti in un grafico il cui tipico andamento è mostrato in Figura 5.12. La tensione ingegneristica è definita come:

 $S=F/S_0$ (7)

indicando S₀ come la sezione originale del campione nel tratto utile.

La deformazione ingegneristica invece si indica con:

 $e = \Delta L/L_0$

(8)

con L₀ definita la lunghezza originale della parte calibrata e ΔL la sua variazione dimensionale.



Figura 5.12: Grafico che correla la tensione ingegneristica con la deformazione ingegneristica. [62].

Dall'analisi di questi grafici è possibile dedurre i parametri fondamentali e il comportamento meccanico dei materiali dal campo elastico a quello plastico. La regione elastica di proporzionalità fornisce il valore del modulo elastico:

$$E = \Delta S / \Delta e \tag{9}$$

Il valore di tensione a snervamento (indicato nel grafico con σ_y) si deduce da questa formulazione matematica:

$$R_{p(0,2)} = F_{p(0,2)} / A_0 \tag{10}$$

in cui $F_{p(0,2)}$ è il carico a cui corrisponde lo scostamento della proporzionalità dello 0,2%, ovvero il carico che produce una deformazione plastica residua dello 0,2%.

Il valore della tensione a rottura (σ_{ts}) o del carico unitario a rottura si ricava da:

$$R_{R} = F_{R} / A_{0} \tag{11}$$

in cui F_R è il carico massimo registrato durante la prova.

L'allungamento a rottura si definisce come:

$$\varepsilon_{\rm f} = (L_{\rm u} - L_0)/L_0 \ge 100$$
 (12)

in cui L_u è la lunghezza del campione a rottura.

Infine la strizione percentuale è calcolata come segue:

$$Z = (A_0 - A_u) / A_0 \ge 100$$
(13)

in cui A_u è l'area della sezione dopo la rottura del campione.

Sono stati realizzati una serie provini per prove di trazione a sezione circolare di 8 mm di diametro e lunghi 110 mm (Figura 5.13), sia nel piano xy che lungo la direzione z (Figura 5.14). Le condizioni e il numero dei campioni testati sono riportate in Tabella 5.4: sei campioni (tre

xy e tre z) sono stati trattati a 880 °C per un'ora, sei campioni (tre xy e tre z) sono stati trattati a 980 °C per un'ora e sei campioni (tre xy e tre z) sono stati trattati a 1080 °C per un'ora Si è verificato che i dati di trazione siano conformi alla norma di riferimento standard B443-00 [43] e si sono recuperate le superfici di frattura per analizzate al microscopio elettronico.



Figura 5.13: Provino di trazione di un campione cresciuto sul piano *xy* trattato termicamente a 1080°C per 1h.



Figura 5.14: Schema intuitivo dell'orientamento di costruzione dei provini di trazione. Tratto e riadattato da [49].

Tabella 5.4: Raggruppamento dei campioni in funzione dei trattamenti compiuti.

Materiale	Piano xy	Direzione z
880 °C 1h	3 provini	3 provini
980 °C 1h	3 provini	3 provini
1080 °C 1h	3 provini	3 provini

6.0 Risultati sperimentali e discussione

6.1 Analisi microstrutturale

6.1.1 Microstruttura del campione as-built

I campioni as-built di Inconel 625 prodotti per SLM (con i parametri riportati in materiali e metodi) mostrano livelli di densificazione superiori a 99,5 % con la presenza di pochi pori di forma circolare con una dimensione intorno a 2-3 μ m. In Figura 6.1 è mostrata una micrografia ottica di un campione as-built in cui sono cerchiate alcune porosità microscopiche.



Figura 6.1: Micrografia del campione as-built Inconel 625 lucidato a 1 µm.

L'attacco chimico sul piano *xz* rende visibile la microstruttura del materiale (Figura 6.2). A causa dei gradienti termici generati dalla fusione del materiale si formano grani stretti ed allungati lungo l'asse z [47]. In Figura 6.2 essi sono ben visibili: con un tratteggio arancio si è evidenziato un bordo di grano allungato. Oltre ai grani colonnari, si osservano anche i pozzetti di fusione. Essi si rivelano a causa della presenza di fasi Ni₃Nb che subiscono un attacco chimico preferenziale [30]. In Figura 6.3, con un tratteggio rosso, si è evidenziato un bordo di un pozzetto di fusione di grosse dimensioni: 203,4 µm di larghezza e 84,8 µm di profondità. I pozzetti appaiono sovrapposti li uni agli altri: ciò è dovuto alla strategia di scansione che prevede la rotazione dei fasci laser tra uno strato e il successivo. Ai confini dei pozzetti di fusione, cioè la zona termicamente alterata presenta una microstruttura più grossolana rispetto all'interno come si nota nell'ingrandimento della Figura 6.3.



Figura 6.2: Immagine OM di Inconel 625 che mostra i pozzetti di fusione e i grani colonnari lungo l'asse z.



Figura 6.3: Micrografia OM di un campione di Inconel 625 attaccato chimicamente, dove si notano i bordi dei pozzetti di fusione.

Attaccando chimicamente la superficie xy (perpendicolare a quella xz), si osserva la formazione di grani equiassici (Figura 6.4).



Figura 6.4: Micrografia ottica a basso ingrandimento che mostra la microstruttura del campione di Inconel 625 nello stato as-built lungo il piano *xy*.

Dall'analisi microstrutturale a più alti ingrandimenti tramite il FESEM del campione lungo il piano xz, si osservano strutture dendritiche di due tipi, una colonnare e una cellulare entrambe molto fini e generate dall'estremo gradiente termico del processo SLM, di circa 10⁶ K/s [47]. La Figura 6.5a evidenzia le diverse zone dendritiche cellulari (frecce blu) e allungate (frecce rosse). L'orientamento delle dendriti è spiegato dalle direzioni del flusso di calore locale. In Figura 6.5b si notano zone ricche di elementi quali Nb e Mo, evidenziati con ovali azzurri e cerchi arancio: gli ovali azzurri mostrano probabilmente segregazioni filamentose interdendritiche di questi elementi. A causa della rapida solidificazione del pozzetto di fusione, questi stessi elementi sono anche presenti nei cuori delle dendriti entro cui possono dar origine anche alla precipitazione di carburi nanometrici come MC ricchi in Nb e Mo tramite la reazione eutettica L $\rightarrow \gamma + MC$, che solitamente avviene preferibilmente nelle regioni interdendritiche [47]. La presenza dei carburi MC è indicata dalle freccie rosse in Figura 6.5c.





Figura 6.5: Micrografie FESEM del campione as-built Inconel 625 lungo la direzione z: (a) mostra zone dendritiche cellulari (frecce blu) e colonnari (frecce rosse); in (b) sono indicate le zone interdendritiche in cui segregano preferenzialmente elementi quali Mo e Nb; c) mostra fasi nanometriche corrispondenti probabilmente a carburi ricchi in Mo e Nb.

6.1.2 Microstruttura dei campioni as built a strategia di scansione non orientata

Sono stati realizzati campioni di Inconel 625 senza rotazione del fascio laser (Figura 6.6), in modo da compararla con la condizione standard (rotazione di 67 °). I parametri di processo, invece, sono gli stessi dei campioni precedenti.



Figura 6.6: Rappresentazione schematica della strategia di scansione senza rotazione del fascio laser.

Dall'analisi ottica (Figura 6.7a) si notano i segni dei pozzetti di fusione ordinati lungo l'asse z (Figura 6.7b). Quest'ordine permette di calcolare la distanza media tra le file dei pozzetti di fusione, come evidenziato in Figura 6.8. Dall'analisi risulta una distanza media di 92,3 \pm 6,8 μ m, coincidente con il valore della distanza di scansione di 90 μ m.



Figura 6.7: Micrografie di confronto tra il campione con strategia di scansione a 0° (a) e quello a 67° (b).



Figura 6.8: Misure delle distanze tra i pozzetti di fusione.

In aggiunta sono presenti porosità non solo sferiche (cerchiate in arancio nella micrografia di Figura 6.9a), ma anche dalla forma triangolare (cerchiate in rosso). Le prime hanno dimensioni medie del tutto simili a quelle dei campioni as-built costruiti con la rotazione di 67°. Le seconde invece sono decisamente più grandi, come è evidenziato nell'ingrandimento in Figura 6.9b e dall'immagine ottenuta dal segnale degli elettroni secondari (Figura 6.9c). Ciò rende il materiale meno denso: 97,2%. Si osserva inoltre che queste discontinuità nascono nelle zone di confine di incontro dei vari pozzetti di fusione (tratteggiati in rosso nell'ingrandimento). Una possibile spiegazione è che il fascio laser, strato dopo strato, fonde il materiale sempre sulle stesse porzioni del materiale, per cui le zone che il materiale fuso non riesce a ricoprire sono sempre le stesse, andando a creare pori di notevoli dimensioni.



Figura 6.9: Immagini SEM a 1000x (a) e 5000x (b) di ingrandimento con porosità dalla geometria inusuale. c) Lo stesso poro analizzato con il segnale degli elettroni secondari a 10kx.

A un maggiore ingrandimento (Figura 6.10) si apprezza la microstruttura dendritica sia con regioni cellulare (indicata con freccetta rossa) che con zone colonnari (indicata con freccetta blu).



Figura 6.10: Ingrandimento a 5000x che mette in evidenza regioni dendritiche cellulari e colonnari.

6.1.3 Microstruttura dei campioni trattati a 880 °C

Dopo il trattamento termico di un'ora la microstruttura presenta ancora grani preferibilmente allungati sull'asse z e le tracce dei pozzetti di fusione, evidenziati col tratteggio rosso nelle Figure 6.11a e 6.11b. È anche possibile intravedere la diversa morfologia dei precipitati: nell'ovale in verde si osservano precipitati micrometrici dalla forma globulare sia a bordo grano sia intragranulari che potrebbero corrispondere a carburi di Nb e Mo (MC, M₆C) o anche M₂₃C₆; la sezione delineata in azzurro invece mostra precipitati decisamente più allungati e spessi corrispondenti con ogni probabilità a fasi di Laves e alla fase δ .



Figura 6.11: a) Immagine OM del campione trattato a 880° per 1h a 200X. b) Micrografia a 500x in cui sono evidenti vari precipitati. Tratteggiati in rosso i contorni dei pozzetti di fusione.

A ingrandimenti maggiori (immagine SEM di Figura 6.12) è possibile osservare meglio i precipitati di varia morfologia: le frecce arancio indicano precipitati aghiformi corrispondenti probabilmente a carburi ricchi di cromo $M_{23}C_6$, quelle blu precipitati dalla forma poligonale tipica delle fasi di Laves; inoltre sono anche evidenti precipitati più fini intragranulari probabilmente di fase δ (ovale in rosso).



Figura 6.12: Un'immagine SEM a 15kX di ingrandimento.

Le micrografie ottiche seguenti di Figura 6.13 mostrano due ingrandimenti a 200x (Figura 6.13a) e 500x (Figura 6.13b) del campione trattato termicamente a 880° per due ore. La microstruttura è simile alla precedente: sono ancora visibili i pozzetti di fusione e grani allungati. Per i precipitati valgono le considerazioni dette per il campione trattato per un'ora: precipitati fini di δ intradendritici, fasi di Laves e carburi allungati e globulari estremamente fini specie a bordo grano. Le immagini SEM di Figura 6.14 mostrano una maggiore e più fitta presenza di δ intragranulare. Negli inserti blu e rossi e nei relativi ingrandimenti sono indicati precipitati a bordograno di carburi allungati ricchi in cromo (indicati con frecce azzurre) e un precipitato probabilmente una fase di Laves (ingrandimento del riquadro in rosso), come mostrato dai risultati EDS nella Figura 6.15.



Figura 6.13: Micrografie ottiche di un campione trattato a 880 °C per 2 h.



Figura 6.14: immagini SEM del campione e relativi ingrandimenti.



Figura 6.15: Risultati dell'EDS del precipitato di Figura 6.15 che mostrano le percentuali atomiche degli elementi.

Con un trattamento termico di quattro ore i pozzetti di fusione diventano meno visibili; i grani mantengono l'allineamento preferenziale, ma tendono ad accrescersi (Figura 6.16). A ingrandimenti maggiori si nota un'elevata distribuzione omogenea di precipitati intragranulari fini, oltre che carburi e fasi di Laves ai bordi di grano. I fini precipitati sembrerebbero essere fasi δ molto fini e ben distribuite, come mostrato nell'immagine SEM.



Figura 6.16: Serie di micrografie ottiche (a, b, c) di un campione trattato a 880 °C per 4h e una micrografia SEM (d) di una zona ricca di precipitati.

Quando il trattamento termico si protrae per otto ore a 880 °C, (Figura 6.17), il campione presenta una microstruttura priva di segni dei pozzetti di fusione. Inoltre è interessante osservare ancora i grani colonnari, segno che non è ancora avvenuta la ricristallizzazione. La presenza dei precipitati aumenta ulteriormente: diventa più marcata la presenza della fase δ intragranulare, di quelle di Laves e dei carburi a bordo grano.





Figura 6.17: Serie di micrografie ottiche di un campione trattato a 880 °C per 8h e ingrandimento della zona centrale.

6.1.2.1 Analisi dei precipitati

Le dimensioni medie analizzate al microscopio ottico sono mostrate in Tabella 6.1. In prima approssimazione si sono distinti i precipitati in base alla loro geometria. Per misurarli, si sono analizzati dieci precipitati allungati e dieci globulari per ogni condizione. Con l'ausilio delle immagini SEM e EDS si è verificato che le seconde fasi allungate corrispondono a fasi δ o carburi M₂₃C₆ e quelli globulari a carburi MC o M₆C o a fasi di Laves.

Condizione 880 °C	Dimensioni medie precipitati allungati		Dimensioni medie precipitati globulari	
	Lunghezza (µm)	Spessore (µm)	Diametro 1 (µm)	Diametro 2 (µm)
1h	$2,3 \pm 0,6$	$0,\!4 \pm 0,\!1$	$0,9\pm0,2$	$0,5 \pm 0,1$
2h	$1,8 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,1$	$0,9\pm0,2$	$0,5 \pm 0,1$
4h	$2,3 \pm 0,5$	$0,5 \pm 0,1$	1,0 ± 0,3	$0,6 \pm 0,1$
8h	$2,3 \pm 0,7$	$0,4 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,3$	0,6 ± 0,1

Tabella 6.1: Analisi dimensionali dei precipitati riscontrati

L'immagine SEM in Figura 6.18 del campione trattato a 880 °C per otto ore con un'elevata concentrazione di precipitati aciculari intragranulari. Il riquadro in rosso rappresenta la zona mappata e analizzata all'EDS. I risultati ottenuti (Figura 6.19) indicano che si tratta di fasi δ .



Figura 6.18: Immagini SEM per analisi EDS.



Figura 6.19: segnali EDS degli elementi

L'immagine SEM di Figura 6.20 accoppiata con le mappe EDS degli elementi Ni, Mo, Nb e Cr mostra l'elevata concentrazione di precipitati del materiale. Si notano i precipitati aciculari che corrispondono alla fase δ e un bordo di grano ricco di precipitati di dimensioni maggiori. In particolare la scansione ci indica la presenza di fasi di Laves e di qualche carburo globulare micrometrico MC (indicati con le frecce arancioni).



Figura 6.20: Immagine SEM e relativa mappatura EDS della sezione tratteggiata.

6.1.4 Microstruttura dei campioni trattati a 980 °C

La Figura 6.21a mostra il campione di Inconel 625 trattato a 980°C per un'ora. In questa condizione il materiale presenta ancora grani allungati e si intravede ancora qualche traccia dei pozzetti di fusione (tratteggiati in rosso in Figura 6.21b). Contemporaneamente comincia la ricristallizzazione in alcune zone del materiale (Figura 6.22b) e compaiono anche alcuni geminati (Figura 6.22a). La geminazione attivata termicamente è anche detta "annealing twin" ed è un fenomeno che si presenta durante la ricottura di ricristallizzazione tipicamente per i reticoli FCC, come lo sono tutte le superleghe di nichel [63].



Figura 6.21: Micrografie ottiche a 100x (a) e 500x (b) di ingrandimento.

Dalle immagini SEM si deduce che i precipitati δ e Laves sono dissolti nella matrice, mentre sono ancora presenti dei carburi MC e/o M₆C.



Figura 6.22: Micrografia SEM mostra un grano equiassico con bande di geminazione (a) e una zona ricristallizata (b).

Dopo due ore il materiale si presenta come in Figura 6.23a e Figura 6.23b. I segni dei pozzetti di fusione scompaiono, i grani sono ancora allungati ma continua la riscristallizzazione e la geminazione (indicato con freccia rossa nella Figura 6.23b). Come nella condizione precedente, si osservano principalmente carburi ai bordi di grano, probabilmente di natura MC o M_6C (indicati con frecce arancio nell'ingrandimento in Figura 6.24).



Figura 6.23: Micrografie ottiche del campione trattato a 980°C per 2h.



Figura 6.24: Ingrandimento ottico che mostra carburi a bordograno.

Dopo il trattamento termico di quattro ore, il materiale continua a ricristrallizare (Figura 6.25a e Figura 6.25b). Similmente alle condizioni precedenti, anche qui si riscontrano geminati (frecce rosse di Figura 6.26) e carburi (frecce arancio di Figura 6.26) soprattutto a bordograno.



Figura 6.25: Micrografie ottiche a 100x e 500x.



Figura 6.26: Ingrandimento che mostra geminati e carburi a bordograno.

La microstruttura dei campioni trattati a 980 °C per otto ore si presenta come in Figura 6.27. Si nota un grado di ricristallizzazione maggiore (Figura 6.27a). In Figura 6.27b sono indicati con frecce gialle dei piani geminati. Dall'analisi delle immagini risulta limitata la presenza di precipitati, che si limitano a qualche carburo globulare, di probabile natura MC o M_6C , presente sia a bordograno che in maniera intergranulare, come mostrato nell'ingrandimento di Figura 6.27d.



Figura 6.27: Micrografie ottiche del campione trattato a 980 °C per otto ore.

6.1.3.1 Analisi precipitati

La misura delle dimensioni dei carburi ha prodotto i risultati riportati in Tabella 6.2. Le dimensioni rimangono pressoché costanti tra i vari trattamenti.

	Dimensioni medie precipitati		
Condizione 980 °C	Dimensione 1	Dimensione 2	
	(µm)	(µm)	
1h	$0,9 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,1$	
2h	$0,8\pm0,2$	$0,5 \pm 0.1$	
4h	$0,6 \pm 0,1$	$0,\!4 \pm 0,\!1$	
8h	$0,8 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,1$	

Tabella 6.2: Dimensioni medie dei precipitati.

La Figura 6.28a, mostra una micrografia SEM del campione trattato a 980 °C per un'ora. Sono evidenti diversi precipitati a bordo grano. La Figura 6.28b mostra risultati dell'EDS a scansione lineare in corrispondenza di uno di questi precipitati (quello attraversato dal tratteggio), che indica probabilmente una fase di Laves. La Figura 6.28c è invece una mappatura EDS della zona quadrata in rosso: l'elevata intensità del segnale di niobio e molibdeno, fa presuppore anche la presenza di carburi primari MC.



Figura 6.28: a) Micrografia SEM di un bordo di grano e precipitati; b) Segnale EDS lineare; c) Mappa EDS.

6.1.5 Microstruttura dei campioni trattati a 1080 °C

A 1080 °C dopo un'ora di trattamento, il materiale ricristallizza rapidamente generando grani equiassici. Quindi scompaiono i grani colonnari, le strutture dendritiche e i pozzetti di fusione tipici della condizione as-built, come si nota in Figura 6.29a e Figura 6.29b. A ingrandimenti maggiori si nota anche un discreto numero di piani geminati (indicati con delle frecce rosse nella Figura 6.30a e mostrati nell'immagine SEM di Figura 6.31).

Il campione sembra essere privo di fasi di Laves e δ , fortemente instabili a questa temperatura. Presenta invece carburi al bordo di grano corrispondenti con ogni probabilità a carburi primari di molibdeno e niobio (MC o M₆C). Questi sono inquadrati nell'ingrandimento di Figura 6.30b.



Figura 6.29: Micrografie ottiche a 100x e 200x di ingrandimento di un campione trattato a 1080 °C per 1h.



Figura 6.30: a) Micrografia a 500x con evidenti bordi geminati; b) Un ingrandimento che mostra alcuni carburi a bordograno.



Figura 6.31: Micrografia SEM a 2500x di bordi geminati.

I trattamenti a due (Figura 6.32a e 6.33b), quattro (Figura 6.33a e 6.33b) e otto ore (Figura 6.34a, 6.34b e 6.34c) non compartano significative variazioni, lascando un materiale con una microstruttura a grani equiassici e pochi precipitati.



Figura 6.32: Microstruttura di un campione trattato a 1080° per due ore.



Figura 6.33: a) Microstruttura di un campione trattato a 1080° per quattro ore. b): ingrandimento in cui sono cerchiati carburi a bordograno.



Figura 6.34: Microstruttura di un campione trattato a 1080° per otto ore a 100x (a) e 500x. c): un ingrandimento che mostra carburi intra e transgranulari.

6.1.4.1 Analisi dei precipitati

La misura delle dimensioni dei carburi ha prodotto i risultati riportati in Tabella 6.3. Le dimensioni rimangono pressoché costanti tra i vari trattamenti.

	Dimensioni medie precipitati		
Condizione 1080 °C	Dimensione 1	Dimensione 2	
	(µm)	(µm)	
1h	$0,8\pm0,2$	$0,7 \pm 0,3$	
2h	$0,7\pm0,4$	$0,5 \pm 0,2$	
4h	$0.8\pm0,2$	$0,5 \pm 0,1$	
8h	$0,\!6 \pm 0,\!4$	$0,\!4 \pm 0,\!1$	

Tabella 6.3: Dimensioni medie dei precipitati

A causa delle ridotte dimensioni dei precipitati non sono state effettuate analisi EDS. Tuttavia dalla forma e considerando il trattamento termico effettuato dovrebbero essere presenti unicamente carburi MC o M₆C ricchi in niobio e molibdeno.

6.2 Analisi diffrattometriche a raggi X

La Figura 6.35 mosta gli spettri di diffrazione dei campioni as-built (lungo la direzione z) e trattati termicamente a 880 °C, 980 °C e 1080 °C per un'ora.

Le fasi intermetalliche $\gamma'' \in \delta$, che sono normalmente presenti nella lega colata o forgiata, non sono rilevabili dall'analisi difrattometrica per via delle dimensioni troppo piccole. La variazione del parametro reticolare ne giustifica comunque la presenza [28,65].

Come mostra l'ingrandimento del picco (200) di Figura 6.36, il trattamento termico porta una riduzione dell'angolo 29 correlato con un incremento del parametro reticolare della fase austenitica (Figura 6.37), calcolato utilizzando la legge di Bragg. L'incremento del parametro reticolare con i trattamenti termici potrebbe derivare dalla dissoluzione delle zone interdendritiche che portano un aumento di Nb e Mo nella matrice austenitica [65].

A 1080 °C si osserva un decremento del parametro reticolare e della deformazione relativa probabilmente a causa della precipitazione di carburi MC e M_6C che sottraggono Nb e Mo dal reticolo austenitico.



Figura 6.35: Spettri di diffrazione della lega IN625 nello stato as-built e trattato termicamente.



Figura 6.36: Ingrandimento del picco (200) della lega IN625 nello stato as-built e trattato termicamente.



Figura 6.37: Variazione del parametro reticolare della matrice austenitica con i trattamenti termici.

6.3 Microdurezza Vickers

6.3.1 Condizione as-built

I risultati di questa prova hanno mostrato come il materiale nella condizione as-built sia più duro rispetto a un componente forgiato (Tabella 6.4).

Condizione della lega Inconel 625	Microdurezza Vickers		
As-built SLM	$331 \pm 8 \text{ HV}$		
Forgiato	305 HV [28]		

 Tabella 6.4:
 Confronto di durezze tra la condizione as-built e forgiato.

Il materiale nella condizione as-built presenta una struttura con dendriti molto fini che conferisco elevata durezza al componente.

6.3.2 Campioni trattati termicamente

L'andamento delle microdurezze dei campioni trattati è mostrato in Figura 6.38. I campioni trattati a 880 °C mostrano un incremento della durezza dopo 2 ore di trattamento per poi stabilizzarsi per 4 e 8 ore di trattamento termico. Il motivo di questo incremento è spiegato dalla precipitazione della fase δ e delle fasi di Laves che incrementano la durezza.

Con i trattamenti termici a 980 °C (dati in rosso di Figura 6.38) la microdurezza del materiale cala, come mostrato nel grafico. Questa riduzione è causata dalla dissoluzione delle dendriti, dalla riduzione delle dislocazioni e tensioni residue.

Per trattamenti termici effettuati a 1080 °C la microdurezza del materiale cala ulteriormente rispetto ai campioni trattati a 980 °C, come indicano i dati in verde nel grafico di Figura 6.38.

Ciò è dovuto alla ricristallizzazione, crescita dei grani e dissoluzione delle strutture dendritiche. Le fasi δ e di Laves si solubilizzano. I carburi (NbC, MoC) invece sono ancora presenti a bordograno e si accrescono in numero e dimensioni ma ciò non influisce sulla microdurezza, che continua a calare.



Figura 6.38: Grafico delle microdurezze Vickers in funzione del tipo di trattamento termico effettuato a 880 °C, 980 °C e 1080 °C fino a 8 ore (tutti i trattamenti termici sono seguiti da tempra in acqua).

6.4 Prove di trazione

Le prove di trazione forniscono i dati relativi ai valori di carico di snervamento, carico di rottura e allungamento a rottura dei campioni nella condizione as-built e trattati termicamente.

6.4.1 Condizione As Built

I risultati ottenuti dai campioni as-built mostrano che il materiale supera i valori minimi riportati all'interno dello standard ASTM B443 per la lega forgiata [43], sia alla normativa standard ASTM F3056 che detta le specifiche meccaniche minime della lega prodotta tramite SLM [66]. In particolare sia il campione z che il campione xy mostrano valori di resistenza allo snervamento e alla rottura superiori e allungamenti a rottura in linea con le specifiche minime, come mostrato in Tabella 6.5:

Materiale	Modulo elastico (E)	Tensione di snervamento (MPa)	Tensione a rottura (MPa)	Allungamento a rottura (%)
Laminato e ricotto grado I da normativa [43]	-	414	827	30
Standard LPBF xy/z [66]	-	275 / 275	485 / 485	30 / 30
Laminato [44]	206 ± 2	634	1017	46,0
As-Built xy	183 ± 13	783 ± 23	1042 ± 42	33,1 ± 0,6
As-Built z	148 ± 17	618 ± 33	891 ± 5	$40,7\pm0,5$

 Tabella 6.5: Confronto dei risultati sperimentali con quelli dalle specifiche minime ASTM e del laminato.

È evidente come l'anisotropia microstrutturale si manifesti sulle proprietà tensili tra i due campioni: il provino fabbricato nel piano xy è più resistente rispetto a quello z ma meno duttile. Questa differenza di comportamento tra il piano xy e quello lungo z è tipico dei materiali fabbricati per SLM nello stato as-built [47,49,67]. Una possibile spiegazione a questo comportamento è fornita da Tomus et *al.* [67] (rispetto alla lega di Hastelloy X) e riguarda i bordi di grano. I grani colonnari allungati nel provino verticale sono paralleli allo sforzo di trazione applicato e perciò il numero di bordi di grano lungo questa direzione è minore; al contrario, invece, i provini orizzontali hanno un elevato numero di bordi di grano perpendicolari allo sforzo. Ciò comporta una differenza di comportamento meccanico: minore duttilità nella direzione orizzontale e maggiore in quella verticale.

Le superficie di frattura del campione as-built sono presenti in Figura 6.39. Le immagini mostrano un comportamento sia duttile che fragile, con la presenza di pori dovuto alla coalescenza di micropori. Ad alti ingrandimenti è anche possibile osservare i dimples associati con la frattura duttile (Figura 6.29c).



Figura 6.39: Micrografi delle superfici di frattura dei campioni as-built.

6.4.2 Comportamento meccanico a trazione dopo trattamento termico

I trattamenti termici modificano la risposta meccanica dei componenti. Si sono registrati i seguenti valori (Tabella 6.6):

Materiale	Modulo elastico (E)	Tensione di snervamento (MPa)	Tensione a rottura (MPa)	Allungamento a rottura (%)
880° 1h <i>xy</i>	201 ± 12	667 ± 3	997 ± 5	$35,8 \pm 1,9$
880° 1h <i>z</i>	189 ± 9	621 ± 7	900 ± 2	$40,9 \pm 1,7$
980° 1h <i>xy</i>	197 ± 2	611 ± 5	948 ± 8	$39,8 \pm 0,1$
980° 1h z	175 ± 7	579 ± 5	854 ± 4	$47,\!6\pm0,\!6$
1080° 1h <i>xy*</i>	164	373	742	48,0
1080° 1h z	233 ± 13	430 ± 6	867 ± 2	$52,8\pm0,3$

 Tabella 6.6: Valori di modulo elastico, resistenza e allungamento a rottura del materiale dopo i trattamenti termici.

* prova di trazione effettuata su un solo campione.

Dalla tabella si osserva una riduzione delle proprietà meccaniche connesso con un aumento della duttilità all'aumentare della temperatura del trattamento termico. L'anisotropia delle caratteristiche meccaniche continua a essere rilevata. I campioni xy nei trattamenti 880 °C

un'ora e 980 °C un'ora sono più resistenti ma meno duttili dei rispettivi campioni verticali z. Per i campioni trattati termicamente a 1080 °C si rileva un'inversione di tendenza: il campione orizzontale xy è meno resistente e di poco meno duttile del corrispettivo z.

Rispetto alla condizione as-built, il trattamento a 880°C per un'ora riduce le tensioni residue e permette un primo annichilamento delle dislocazioni. I grani sono ancora allungati, i pozzetti di fusione e i relativi bordi sono ancora presenti, per cui l'anisotropia meccanica direzionale rimane elevata.

A 980 °C dopo un'ora di trattamento i grani sono ancora allungati e i bordi i pozzetti di fusione sono scomparsi, ma rimane l'effetto sull'anisotropia delle proprietà meccaniche. L'ulteriore riduzione degli stress residui, l'inizio della solubilizzazione delle fasi δ e la scomparsa progressiva delle dendriti sub micrometriche fan sì che le resistenze meccaniche diminuiscano mentre aumenta la duttilità.

Differentemente, un trattamento termico effettuato a 1080 °C per 1 h innesca la ricristallizzazione, portando la formazione di nuovi grani anche se rimangono grani allungati lungo z, portando all'anisotropia del materiale.

La Figura 6.01 raccoglie le curve di sforzo-deformazione dei campioni nelle varie condizioni.



Figura 6.40: Curve sforzo deformazione di tutte le condizioni studiate.

6.4.3 Analisi della frattura dei campioni trattati termicamente

I campioni portati a rottura mostrano macroscopicamente la conformazione coppa-cono, tipica dei materiali duttili. Dall'analisi SEM delle superfici di frattura, non si è riscontrata una

sostanziale differenza di morfologia e di microstruttura tra i campioni verticali e orizzontali a parità di trattamento termico subito.

Dall'analisi SEM della zona di frattura del campione 880 °C si osserva come essa sia principalmente duttile ma con qualche aspetto di fragilità, probabilmente innescato dalla presenza di fasi infragilenti (fasi di Laves ecc). A bassi ingrandimenti (250x, Figura 6.41a) si apprezzano porosità grandi anche decine di micron (evidenziate con frecce rosse), dovute probabilmente alla coalescenza di micropori. Sono evidenti anche zone di frattura fragile (indicate con frecce bianche). A più alti ingrandimenti (10000x, Figura 6.41b) si apprezza i dimples (evidenziato in giallo) su quasi tutta la zona in esame e una superficie di frattura fragile transgranulare (freccia rossa).



Figura 6.41: Micrografie elettroniche a 250x (a) e 10000x (b) della superficie di frattura del campione trattato a 880° C *xy* per un'ora.

In Figura 6.42 è mostrata un ingrandimento della frattura che mostra la presenza di un precipitato, probabilmente carburi o fasi di Laves, che potrebbe aver innescato la cricca in questa zona.



Figura 6.42: Superficie di frattura – presenza di un precipitato lungo la cricca.

La superficie di frattura del campione trattato a 980 °C per 1 ora mostra zone fragili e zone duttili (Fig 6.43a, 6.43b). Le micrografie mostrano la presenza di diversi precipitati che potrebbero essere la causa delle zone con frattura fragile.



Figura 6.43: Micrografie elettroniche a 300x (a) e 5000x (b) della superficie di frattura del campione *z* trattato a 980°C per un'ora.

La superficie di frattura del campione trattato a 1080 °C per un'ora presenta una maggior componente duttile a causa di una ridotta precipitazione di fasi (Figura 6.44). È ancora possibile osservare pori di diversa dimensione a causa della coalescenza dei micropori.



Figura 6.44: Micrografie elettroniche a 500x (a) e 5000x (b).
7.0 Conclusioni

Il lavoro di tesi ha previsto la caratterizzazione e lo studio della lega di nichel Inconel 625 ottenuta tramite SLM (Selective Laser Melting). I campioni di materiale, ottenuti adoperando una strategia di scansione con rotazione di 67° dei fasci laser tra uno strato e il successivo, sono stati caratterizzati sia nello stato as-built che nelle condizioni di trattamento termico di ricottura (indicata come Inconel 625 di grado I): a 880, 980 e 1080 °C fino a 8 ore.

Inoltre, sono stati realizzati campioni as-built con una diversa strategia di scansione per studiare l'effetto sulla densità dei campioni prodotti.

I principali risultati ottenuti sono riportati sotto:

- Nello stato as-built il materiale presenta grani stretti e allungati lungo la direzione z di crescita. Essi si formano per accrescimento epitassiale e si estendono attraverso i diversi strati di materiale. Sono osservabili anche i confini dei pozzetti di fusione. Dall'analisi microstrutturale al FESEM si osservano strutture dendritiche sub micrometriche estremamente fini di due tipi: una colonnare e una cellulare. In posizioni interdendritiche si sono osservate quelle che appaiono essere segregazioni di elementi alliganti quali Nb e Mo e carburi nanometrici primari MC. Questa morfologia è generata dalla velocissima solidificazione del materiale e dal forte gradiente termico.
- Il campione as-built con strategia a 0°, invece, presenta valori di densità inferiori (97,2%) generata sia dai pori sferici che da porosità dalla forma poligonale di grandi dimensioni (fino a 20 µm di lunghezza). Queste ultime sono state osservate in corrispondenza dei confini dei pozzetti di fusione e sono da attribuire alla strategia di scansione.
- Il trattamento di 880 °C non provoca ricristallizzazione, per cui i grani risultano essere ancora allungati e i segni dei pozzetti di fusione scompaiono solo gradualmente allungato il tempo di trattamento. In queste condizioni si osserva la precipitazione di seconde fasi: si tratta di fitte fasi δ (Ni₃Nb) ad aghetti intragranulari, di fasi a bordo di grano di Laves dalla forma poligonale, carburi globulari di MC, M₆C ricchi in niobio e molibdeno e di carburi allungati M₂₃C₆ ricchi in cromo.
- A 980 °C i segni dei pozzetti di fusione sono a malapena intravisibili già dopo un'ora di trattamento. I grani continuano ad essere allungati sebbene in alcune zone del materiale siano evidenti principi di ricristallizzazione e di bordi geminati. In queste condizioni i precipitati δ e di Laves sono dissolti nella matrice, mentre sono ancora presenti dei carburi più stabili, come quelli MC e M₆C specie a bordograno.
- Nella condizione a 1080 °C il materiale cristallizza rapidamente generando grani equiassici. Quindi scompaiono i grani colonnari, i pozzetti di fusione e le strutture dendritiche. Non si rilevano seconde fasi, ad eccezione dei carburi MC e M_6C a bordograno.

L'analisi della microdurezza Vickers ha mostrato che il materiale nella condizione as-built è più duro del corrispettivo forgiato (331 ± 8 HV e 305 HV rispettivamente). Ciò è spiegato dal raffreddamento estremamente rapido che genera una microstruttura di non equilibrio con dendriti fini e localmente tensionata. Con il trattamento termico di 880 °C, i valori di microdurezza aumentano sensibilmente fino a raggiungere un plateau (dopo otto ore la durezza è di 358 ± 3 HV). Ciò è dovuto principalmente alla precipitazione della fase δ e di Laves che

rafforzano il materiale. I trattamenti a 980 °C rendono il materiale sensibilmente meno duro già dopo un'ora di trattamento. Dopo otto ore la durezza media registrata è di 304 ± 15 HV. Questa riduzione è spiegata dalla solubilizzazione della fase δ , dalla dissoluzione delle dendriti, dalla riduzione delle dislocazioni e delle tensioni residue. Infine a 1080 °C la durezza si abbassa maggiormente per via della ricristallizzazione e omogeneizzazione microstrutturale. Dopo otto ore in questa condizione, la microdurezza cala a 237 ± 9 HV.

Le analisi diffrattometriche ai raggi X sui campioni di materiale as-built e trattati un'ora per ogni condizione hanno mostrato un incremento del parametro reticolare della fase austenitica. Ciò sembra dovuto alla dissoluzione delle zone interdendritiche con conseguente aumento di elementi quali niobio e molibdeno nella matrice austenitica.

Sono state valutate le proprietà meccaniche del materiale nella condizione as-built e dopo specifici trattamenti termici 880 °C 1h, 980 °C 1h e 1080 °C 1h nella direzione xy e z.

Il materiale nella condizione as-built mostra valori di resistenza allo snervamento e alla rottura maggiori superiori alle specifiche minime delle normative ASTM F3056 e ASTM B443. Questo comportamento si spiega per via della microstruttura nata dalla rapida solidificazione che produce una fine struttura dendritica, sovrasaturazione di elementi in soluzione solida ed elevata densità di dislocazioni.

La microstruttura particolare produce anche anisotropia meccanica tra i due campioni xy e z. Il primo risulta essere più resistente ma meno duttile del secondo.

I campioni trattati termicamente mostrano una riduzione delle proprietà meccaniche unite a un aumento della duttilità con l'aumentare della temperatura di trattamento termico. In ogni caso, è interessante osservare che rimane l'anisotropia delle proprietà meccaniche, perché i trattamenti termici effettuati non hanno permesso la formazione di grani equiassici.

Dall'analisi della frattura dei provini si è constatata una frattura di tipo coppa-cono, tipica della frattura duttile. La superficie di frattura si presenta frastagliata, con macro porosità formatesi dalla coalescenza dei micropori e con le tipiche fossette (dimples) osservabili ad alti ingrandimenti. I campioni trattati a 880 °C presentano alcuni aspetti di fragilità in corrispondenza di microfessure e micropori generati dall'elevata presenza di seconde fasi. I campioni trattati a 980 °C presentano superficie marcatamente più duttile ma con qualche microcavità generate dalla presenza di carburi MC/M₆C.

8.0 Bibliografia

- [1] H. Eiselstein, D. Tillack, The Invention and Definition of Alloy 625, Superalloys 718, 625 Var. Deriv. (1991) 1–14. doi:10.7449/1991/Superalloys_1991_1_14.
- [2] D.J.T. and S.J.P. G. D. Smith, Alloy 625 Impressive Past/Significant Presence/Awesome Future, Superalloys 718, 625, 706 Var. Deriv. (2001) 35–46. doi:10.7449/2001/Superalloys_2001_35_46.
- [3] ASTM International, F2792-12a Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies, Rapid Manuf. Assoc. (2013) 10–12. doi:10.1520/F2792-12A.2.
- [4] D. Herzog, V. Seyda, E. Wycisk, C. Emmelmann, Additive manufacturing of metals, Acta Mater. 117 (2016) 371–392. doi:10.1016/j.actamat.2016.07.019.
- [5] F. Calignano, Overview on Additive Manufacturing Technologies, (2016) 1–20. doi:10.1109/JPROC.2016.2625098 0018-9219.
- [6] F. Trevisan, F. Calignano, A. Aversa, G. Marchese, M. Lombardi, S. Biamino, D. Ugues, D. Manfredi, Additive manufacturing of titanium alloys in the biomedical field: processes, properties and applications, J. Appl. Biomater. Funct. Mater. (2017) 0–0. doi:10.5301/jabfm.5000371.
- [7] V. Petrovic, J. Vicente Haro Gonzalez, O. Jordá Ferrando, J. Delgado Gordillo, J. Ramon Blasco Puchades, L. Portoles Grinan, Additive layered manufacturing: Sectors of industrial application shown through case studies, Int. J. Prod. Res. 49 (2011) 1061– 1079. doi:10.1080/00207540903479786.
- [8] Concept Laser, (n.d.). https://www.concept-laser.de/en/home.html.
- [9] E. Herderick, Additive manufacturing of metals: A review, Mater. Sci. Technol. Conf. Exhib. 2011, MS T'11. 2 (2011) 1413–1425. http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84856301323&partnerID=40&md5=e02018d10b2ca37a7e2ae1773e4fcaec.
- [10] S. Bremen, W. Meiners, A. Diatlov, Selective Laser Melting, 2012. doi:10.1002/latj.201290018.
- [11] Arcam AB, Arcam A2 Setting the standard for Additive Manufacturing, [Online]. (n.d.) 2–4. www.arcam.com/wp-content/uploads/Arcam-A2.pdf.
- [12] W.E. King, A.T. Anderson, R.M. Ferencz, N.E. Hodge, C. Kamath, S.A. Khairallah, A.M. Rubenchik, Laser powder bed fusion additive manufacturing of metals; physics, computational, and materials challenges, Appl. Phys. Rev. 2 (2015) 041304. doi:10.1063/1.4937809.
- [13] EOS, (n.d.). eos.info.
- [14] S. Biamino, Corso di Laurea in Ingegneria Aerospaziale, Materiali per l'aerospazio, Superleghe, Dispense del corso, (2016).
- [15] R. Li, J. Liu, Y. Shi, L. Wang, W. Jiang, Balling behavior of stainless steel and nickel powder during selective laser melting process, Int. J. Adv. Manuf. Technol. 59 (2012) 1025–1035. doi:10.1007/s00170-011-3566-1.
- [16] C. Li, R. White, X.Y. Fang, M. Weaver, Y.B. Guo, Materials Science & Engineering A

Microstructure evolution characteristics of Inconel 625 alloy from selective laser melting to heat treatment, 705 (2017) 20–31. doi:10.1016/j.msea.2017.08.058.

- [17] H. Gong, D. Christiansen, J. Beuth, J.J. Lewandowski, Melt Pool Characterization for Selective Laser Melting of Ti-6Al-4V Pre-alloyed Powder, Solid Free. Fabr. Symp. (2014) 256–267.
- [18] D. Manfredi, F. Calignano, M. Krishnan, R. Canali, E.P. Ambrosio, S. Biamino, D. Ugues, M. Pavese, P. Fino, Additive Manufacturing of Al Alloys and Aluminium Matrix Composites (AMCs), Light Met. Alloy. Appl. (2014). doi:10.5772/58534.
- [19] G. Marchese, X. Garmendia Colera, F. Calignano, M. Lorusso, S. Biamino, P. Minetola, D. Manfredi, Characterization and Comparison of Inconel 625 Processed by Selective Laser Melting and Laser Metal Deposition, Adv. Eng. Mater. 19 (2017) 1–9. doi:10.1002/adem.201600635.
- [20] W.E. Frazier, Metal additive manufacturing: A review, J. Mater. Eng. Perform. 23 (2014) 1917–1928. doi:10.1007/s11665-014-0958-z.
- [21] C. Veiga, J. Davim, A. Loureiro, Properties and applications of titanium alloys: A brief review, 2012.
- [22] K. Bartkowiak, S. Ullrich, T. Frick, M. Schmidt, New developments of laser processing aluminium alloys via additive manufacturing technique, Phys. Procedia. 12 (2011) 393– 401. doi:10.1016/j.phpro.2011.03.050.
- [23] R. Li, Y. Shi, L. Wang, J. Liu, Z. Wang, Theory and technology of sintering, thermal and chemicothermal treatment the key metallurgical features of Selective Laser Melting of stainless steel powder for building metallic part, 50 (2011) 141–150.
- [24] P. Krakhmalev, I. Yadroitsava, G. Fredriksson, I. Yadroitsev, In situ heat treatment in selective laser melted martensitic AISI 420 stainless steels, JMADE. 87 (2015) 380–385. doi:10.1016/j.matdes.2015.08.045.
- [25] H.K. Rafi, D. Pal, N. Patil, T.L. Starr, B.E. Stucker, Microstructure and Mechanical Behavior of 17-4 Precipitation Hardenable Steel Processed by Selective Laser Melting, (2014). doi:10.1007/s11665-014-1226-y.
- [26] L.E. Murr, E. Martinez, K.N. Amato, S.M. Gaytan, J. Hernandez, D.A. Ramirez, P.W. Shindo, F. Medina, R.B. Wicker, Fabrication of metal and alloy components by additive manufacturing: Examples of 3D materials science, J. Mater. Res. Technol. 1 (2012) 42– 54. doi:10.1016/S2238-7854(12)70009-1.
- [27] D. Cormier, O. Harrysson, H. West, D. Cormier, O. Harrysson, Characterization of H13 steel produced via electron beam melting, Rapid Prototyp. J. (2009). doi:10.1108/13552540410512516.
- [28] S. Li, Q. Wei, Y. Shi, Z. Zhu, D. Zhang, Microstructure Characteristics of Inconel 625 Superalloy Manufactured by Selective Laser Melting, J. Mater. Sci. Technol. 31 (2015) 946–952. doi:10.1016/j.jmst.2014.09.020.
- [29] G. Marchese, E. Bassini, M. Calandri, E.P. Ambrosio, F. Calignano, M. Lorusso, D. Manfredi, M. Pavese, S. Biamino, P. Fino, Microstructural investigation of as-fabricated and heat-treated Inconel 625 and Inconel 718 fabricated by direct metal laser sintering: contribution of Politecnico di Torino and Istituto Italiano di Tecnologia (IIT) di Torino, Met. Powder Rep. 71 (2016) 273–278. doi:10.1016/j.mprp.2016.06.002.
- [30] A. Kreitcberg, V. Brailovski, S. Turenne, Effect of heat treatment and hot isostatic

pressing on the microstructure and mechanical properties of Inconel 625 alloy processed by laser powder bed fusion, Mater. Sci. Eng. A. 689 (2017) 1–10. doi:10.1016/j.msea.2017.02.038.

- [31] X. Gong, T. Anderson, K. Chou, Review on powder based electron beam additive manufacturing technology, Manuf. Rev. 1 (2014) 1–9. doi:10.1051/mfreview/2014001.
- [32] S. Biamino, A. Penna, U. Ackelid, S. Sabbadini, O. Tassa, P. Fino, M. Pavese, P. Gennaro, C. Badini, Electron beam melting of Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy: Microstructure and mechanical properties investigation, Intermetallics. 19 (2011) 776–781. doi:10.1016/j.intermet.2010.11.017.
- [33] L.E. Murr, S.M. Gaytan, A. Ceylan, E. Martinez, J.L. Martinez, D.H. Hernandez, B.I. Machado, D.A. Ramirez, F. Medina, S. Collins, R.B. Wicker, Characterization of titanium aluminide alloy components fabricated by additive manufacturing using electron beam melting, Acta Mater. 58 (2010) 1887–1894. doi:10.1016/j.actamat.2009.11.032.
- [34] D.R. Askeland, P.P. Fulay, W.J. Wright, The Science And Engineering Of Materials, Sixth Edit, Cengage Learing, 2010.
- [35] M. Rosso, Corso di "Ingegneria delle leghe ad elevate prestazioni," Lez.6 (2017).
- [36] M.M. Attallah, R. Jennings, X. Wang, L.N. Carter, Additive manufacturing of Ni-based superalloys : The outstanding issues, (2016) 758–764. doi:10.1557/mrs.2016.211.
- [37] Supertech, Supertech Valves, (n.d.). https://www.supertechperformance.com/inconel-valves-tp122.
- [38] V. Flint, G.M. Davidson, R.L. Boring, C.L. Powers, A.P. Pauna, Heat Treater's Guide. Practices and Procedure fo Nonferrous Alloys, ASM International, 1996.
- [39] J.L. Caron, J.W. Sowards, Weldability of Nickel-Base Alloys, 2014. doi:10.1016/B978-0-08-096532-1.00615-4.
- [40] L.N. Carter, M.M. Attallah, R.C. Reed, Laser Powder Bed Fabrication of Nickel-Base Superalloys : Influence of Parameters ; Characterisation ..., Superalloys 2012. (2012) 577–586. doi:10.1002/9781118516430.ch64.
- [41] G. Marchese, G. Basile, E. Bassini, A. Aversa, M. Lombardi, D. Ugues, P. Fino, S. Biamino, Study of the microstructure and cracking mechanisms of hastelloy X produced by laser powder bed fusion, Materials (Basel). 11 (2018). doi:10.3390/ma11010106.
- [42] D. Tomus, P.A. Rometsch, M. Heilmaier, X. Wu, Effect of minor alloying elements on crack-formation characteristics of Hastelloy-X manufactured by selective laser melting, Addit. Manuf. 16 (2017) 65–72. doi:10.1016/j.addma.2017.05.006.
- [43] S. Specification, B443-00(2014)_Standard_Specification_for_Nickel-Chromium-Molybdenum-Columbium_Alloy_Sheet,_and_Strip.pdf, 00 (2014) 1–7. doi:10.1520/B0443-00R14.2.
- [44] S.M. Corporation, Inconel Alloy 625, Www.Specialmetals.Com. 625 (2013) 1–28. doi:SMC-066.
- [45] L.E. Shoemaker, Alloys 625 and 725: Trends in properties and applications, 6th Int.
 Symp. Superalloys 718, 625, 706 Deriv. (2005) 409–418.
 doi:10.7449/2005/Superalloys_2005_409_418.
- [46] B.W. Lane, S. Sheffield, UNS N06625 Alloy 625, 44 (n.d.) 1644542.

- [47] G. Marchese, M. Lorusso, S. Parizia, E. Bassini, J.-W. Lee, F. Calignano, D. Manfredi, M. Terner, H.-U. Hong, D. Ugues, M. Lombardi, S. Biamino, Influence of heat treatments on microstructure evolution and mechanical properties of Inconel 625 processed by laser powder bed fusion, Mater. Sci. Eng. A. 729 (2018) 64–75. doi:10.1016/j.msea.2018.05.044.
- [48] S. Floreen, G. Fuchs, W. Yang, the Metallurgy of Alloy-625, Superalloys. (1994) 13– 37. doi:10.7449/1994/Superalloys 1994 13 37.
- [49] A. Kreitcberg, V. Brailovski, S. Turenne, Elevated temperature mechanical behavior of IN625 alloy processed by laser powder-bed fusion, Mater. Sci. Eng. A. 700 (2017) 540– 553. doi:10.1016/j.msea.2017.06.045.
- [50] J. Dawes, R. Bowerman, R. Trepleton, Introduction to the Additive Manufacturing Powder Metallurgy Supply Chain, Johnson Matthey Technol. Rev. 59 (2015) 243–256. doi:10.1595/205651315X688686.
- [51] K. Kempen, E. Yasa, L. Thijs, J. Kruth, J. Van Humbeeck, Microstructure and mechanical properties of Selective Laser Melted, Phys. Procedia. 12 (2011) 255–263. doi:10.1016/j.phpro.2011.03.033.
- [52] F. Trevisan, F. Calignano, M. Lorusso, J. Pakkanen, A. Aversa, E.P. Ambrosio, M. Lombardi, P. Fino, D. Manfredi, On the selective laser melting (SLM) of the AlSi10Mg alloy: Process, microstructure, and mechanical properties, Materials (Basel). 10 (2017). doi:10.3390/ma10010076.
- [53] D. Manfredi, F. Calignano, M. Krishnan, R. Canali, E.P. Ambrosio, E. Atzeni, From powders to dense metal parts: Characterization of a commercial alsimg alloy processed through direct metal laser sintering, Materials (Basel). 6 (2013) 856–869. doi:10.3390/ma6030856.
- [54] W. Xu, M. Brandt, S. Sun, J. Elambasseril, Q. Liu, K. Latham, K. Xia, M. Qian, Additive manufacturing of strong and ductile Ti–6Al–4V by selective laser melting via in situ martensite decomposition, Acta Mater. 85 (2015) 74–84. doi:https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.11.028.
- [55] E. Chlebus, B. Kuźnicka, T. Kurzynowski, B. Dybała, Microstructure and mechanical behaviour of Ti-6Al-7Nb alloy produced by selective laser melting, Mater. Charact. 62 (2011) 488–495. doi:10.1016/j.matchar.2011.03.006.
- [56] Eosint, Laser-sintering system for the production of tooling inserts, prototype parts and end products directly in metal, (2017). https://dmlstechnology.com/images/pdf/EOSINT_M_270.pdf.
- [57] U.S. Department of Defense, Standard Practice for Microetching Metals and Alloys ASTM E-407, ASTM Int. 07 (2016) 1–22. doi:10.1520/E0407-07R15E01.2.
- [58] I. Digitalmicroscope, Leica DMI 5000 M The Standard in Inverted DigitalMicroscopy, (n.d.).
- [59] Wikipedia, Scanning_electron_microscope, (n.d.). https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope.
- [60] N. GOV, ImageJ, (n.d.). https://imagej.nih.gov/ij/index.html.
- [61] W.F. Smith, J. Hashemi, Foundations of Materials Science and Engineering, McGraw-Hill, 2003. https://books.google.it/books?id=dKxHCmVULm8C.

- [62] M.F. Ashby, H. Shercliff, D. Cebon, Materials: Engineering, Science, Processing and Design, Butterworth-Heinemann, 2013. https://books.google.it/books?id=1IaAmQEACAAJ.
- [63] F. Prof. Marino, Appunti di ingegneria dei materiali del Prof. Marino, (2017).
- [64] ASTM Int., Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials 1, Astm. (2009) 1–27. doi:10.1520/E0008.
- [65] S.K. Rai, A. Kumar, V. Shankar, T. Jayakumar, K.B.S. Rao, B. Raj, Characterization of microstructures in Inconel 625 using X-ray diffraction peak broadening and lattice parameter measurements, Scr. Mater. 51 (2004) 59–63. doi:10.1016/j.scriptamat.2004.03.017.
- [66] ASTM Standard F3056, Standard Specification for Additive Manufacturing Nickel Alloy (UNS N06625) with Powder Bed Fusion, ASTM B. Stand. (2014) 10–17. doi:10.1520/F3056-14E01.Copyright.
- [67] D. Tomus, Y. Tian, P.A. Rometsch, M. Heilmaier, X. Wu, Influence of post heat treatments on anisotropy of mechanical behaviour and microstructure of Hastelloy-X parts produced by selective laser melting, Mater. Sci. Eng. A. 667 (2016) 42–53. doi:10.1016/j.msea.2016.04.086.