Valutazione della resistenza a corrosione di leghe di alluminio - silicio ottenute per LPBF

Evaluation of corrosion resistance of aluminum silicon alloys manufactured by LPBF

M. Cabrini, S. Lorenzi, T. Pastore, S. Pellegrini, C. Testa - INSTM - Università di Bergamo, Dalmine
Dipartimento di Ingegneria e Scienze Applicate
D. Manfredi, F. Calignano - Center for Sustainable Future Technologies
CSFT@POLITO, Istituto Italiano di Tecnologia, Torino
P. Fino, G. Cattano - INSTM - Politecnico di Torino, Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia

Il lavoro è volto allo studio del comportamento alla corrosione di due leghe di alluminio-silicio tipo AlSi7Mg e AlSi10Mg, prodotte per fusione laser a letto di polvere. Sono state effettuate prove elettrochimiche potenziodinamiche e prove di corrosione intergranulare su campioni accresciuti lungo due diverse direzioni (su piani paralleli a quello di scansione del laser e perpendicolari a questo), sia sulla superficie così come ottenuta dal processo produttivo sia dopo lucidatura. Per entrambe le leghe, la morfologia di attacco localizzato è caratterizzata da una dissoluzione selettiva dell'alluminio al bordo del pozzetto di fusione. Il potenziale di pitting aumenta in modo considerevole passando dalla superficie così come prodotta dal processo alla superficie lucidata. Sebbene in misura inferiore, aumenta anche passando dalle superfici con giacitura perpendicolare a quella di scansione alle superfici parallele a questa, a causa della diversa microstruttura. Le prove non hanno evidenziato una variazione sistematica del potenziale di pitting tra le due leghe.

Parole chiave: Additive Manufacturing, Laser Powder Bed Fusion, LPBF, Corrosione, Lega di Alluminio, Corrosione Selettiva, Corrosione Localizzata.

The paper reports on the corrosion behavior of two aluminum alloys, with different silicon content, manufactured by means of laser powder bed fusion. The results of potentiodynamic tests and intergranular corrosion tests are discussed in order to evaluate the effect of film formed during manufacturing and successive stress relieving and plane orientation. The results show on both alloys the propagation of localized attack by selective dissolution of aluminum along borders of melt pool. A clear reduction of pitting potential was recognized on the surface as produced by the manufacturing process and less marked variations between different planes. The tests did not reveal a systematic variation of the pitting potential between the two alloys.

Keywords: Additive Manufacturing, Laser Powder Bed Fusion, LPBF, Corrosion, Aluminum Alloy, Selective Corrosion, Local Corrosion

INTRODUZIONE

La tecnica di fusione laser a letto di polvere (Laser Powder Bed Fusion - LPBF) è un metodo di Additive Manufacturing (AM) per la produzione di pezzi direttamente da file CAD, strato dopo strato, tramite una sorgente laser [1]. La sua realizzazione in una camera con atmosfera inerte permette la lavorazione di materiali reattivi come cobalto, cromo, titanio e alluminio, con una riduzione dei costi e del tempo di fabbricazione, ottenendo forme anche complesse senza sfridi, con sottosquadri non realizzabili con tecniche tradizionali; consente una progettazione nuova, libera dalle restrizioni che derivano dai consueti cicli produttivi.
I materiali prodotti con questa tecnica sono caratterizzati da microstrutture molto diverse da quelle ottenibili con le tecniche fusorie tradizionali o di pressofusione. La microstruttura, molto più fine, porta a più elevate caratteristiche meccaniche, ma comporta una modifica della resistenza alla corrosione della lega.
Scopo di questo lavoro è valutare il comportamento a corrosione di due leghe di alluminio a diverso contenuto di silicio (AlSi10Mg e AlSi7Mg) prodotte mediante LPBF. Il comportamento è stato valutato con due diverse condizioni di rugosità superficiale, sulla superficie come prodotta dal processo e dopo lucidatura, e su superfici con diversa giacitura rispetto alla direzione di accrescimento dei campioni.

METODOLOGIA SPERIMENTALE

Le prove sono state eseguite su provini di diametro 15 mm e altezza 5 mm, preparati con polveri di dimensione massima pari a 40 µm, in lega di AlSi10Mg e lega AlSi7Mg (Tab.1). Le polveri sono state setacciate prima di essere inserite in macchina per eliminare le particelle di maggiore dimensione.

Tab.1 - Composizione chimica delle polveri - *Powder chemical composition*

Lega (% peso)	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti
AlSi10Mg	9-11	≤0.55	≤0.05	≤0.45	0.2 - 0.4	≤0.1	0.01
AlSi7Mg	6.5 - 7.5	≤0.2	≤0.2	≤0.1	0.4 - 0.7	≤0.1	0.1 - 0.2

I provini denominati XY sono stati ottenuti con la base circolare sul piano di deposizione, mentre quelli indicati come XZ sono stati costruiti con la base circolare perpendicolare a questo, con una giacitura, quindi, parallela alla direzione di accrescimento. Il processo di produzione è descritto in [2]. Al termine, i campioni sono stati sottoposti a un trattamento termico di distensione a 300°C per due ore.
Le prove potenziodinamiche sono state eseguite su provini con la superficie tal quale (TQ), così come ottenuta direttamente dal processo produttivo e dal successivo trattamento termico, o dopo lucidatura con allumina fino a granulometria 0.3 µm (P). La lucidatura è stata effettuata 48 ore prima del test in modo da rendere possibile la formazione in aria di uno stabile film di ossido protettivo. Le prove potenziodinamiche sono state eseguite a una velocità di scansione di 10 mV/min, in soluzione aerata di Harrison (3.5 g/L di $(NH_4)_2SO_4$, 0.5 g/L di NaCl, a pH 5.5), a temperatura ambiente, secondo la procedura di prova e di analisi dei risultati descritta in [3].
Le prove di corrosione intergranulare sono state realizzate in accordo al metodo B della norma UNI EN ISO 11846. Al termine della prova, la penetrazione dell'attacco è stata rilevata mediante osservazione al microscopio elettronico a scansione di sezioni metallografiche.

RISULTATI E DISCUSSIONE

La resistenza alla corrosione delle leghe di alluminio è dovuta allo sviluppo di uno strato di film di ossido che protegge il materiale, impedendo il processo anodico di dissoluzione del metallo. In ambiente contente cloruri, la presenza di questo ione può indurre una rottura del film di passività, soprattutto a partire da zone di difettosità del film e in corrispondenza di disomogeneità del materiale, favorita dalla presenza di seconde fasi nobili rispetto alla matrice di alluminio. Nelle leghe di alluminio, la precipitazione di particelle di silicio può dar luogo alla formazione di catodi locali che stimolano la corrosione delle aree circostanti per accoppiamento galvanico, quantunque il silicio sia un catodo ad alta polarizzabilità e, per questo, meno efficace dei precipitati ricchi di elementi nobili quali rame e ferro. L'innesco dell'attacco da cloruri avviene a potenziali nobili, superiori al valore cosiddetto di pitting (E_{pit}). Il valore di questo dipende dalla quantità di cloruri disciolti e dalla resistenza intrinseca del film che protegge il materiale. Un alto valore del potenziale di pitting individua un'alta resistenza a questa forma di corrosione.
I risultati delle prove potenziodinamiche evidenziano una modifica del potenziale di pitting (Fig.1) tra le due diverse condizioni superficiali considerate: si nota un suo aumento considerevole dopo lucidatura della superficie e riformazione del film in aria per 48 ore, rispetto alla superficie tal quale. L'aumento dimostra una resistenza della superficie TQ inferiore a quella "intrinseca" della lega.
I dati confermano i risultati di precedenti lavori [2] e [3] in cui è attribuito questo comportamento alla formazione durante il processo di produzione e successivo trattamento di distensione di un film più spesso e con un maggiore contenuto di ossigeno, ma meno protettivo [4]. Durante il processo produttivo LPBF, il film si forma dapprima in un'atmosfera inerte a bassissimo contenuto di ossigeno e, successivamente, si accresce a caldo durante il successivo trattamento termico.

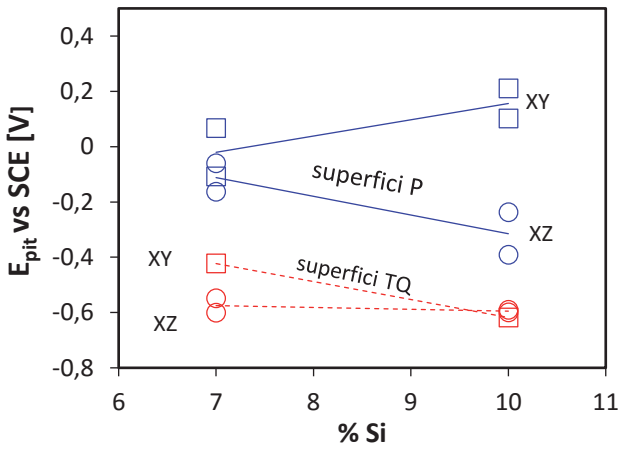

Fig.1 - Potenziale di pitting (E_{pit}) in funzione del contenuto di silicio in lega sulla superficie tal quale (TQ) e dopo lucidatura (P) - *Pitting potential vs alloy silicon content on as recieved (TQ) and polished (P) surfaces*

Un secondo effetto sulla resistenza alla corrosione, di gran lunga inferiore a quello dovuto al film, è legato alla giacitura del piano rispetto alla direzione di accrescimento. La superficie dei piani che giacciono sul piano di scansione del laser (superficie XY) dà luogo a potenziali di pitting tendenzialmente superiori a quelli ottenuti sulle superfici che giacciono su piani perpendicolari. Il potenziale di pitting tende a essere maggiore rispetto ai piani XZ, che si caratterizzano per una struttura profondamente differente, in cui i pozzetti di fusione risultano sezionati verticalmente. La diversa tessitura dei due piani influenza le condizioni in cui si può avere la rottura del film che sembra così avvenire più facilmente sulle superfici laterali, parallele alla direzione di accrescimento (Fig.1). La differenza di potenziale di pitting tra le due superfici è maggiormente rilevante sui campioni allo stato lucidato, mentre sulla superficie tal quale il potenziale di pitting assume in ogni caso valori molto più bassi e prossimi tra loro. Il diverso contenuto di silicio modifica la morfologia dell'attacco subito dal provino durante le prove potenziodinamiche (Fig.2), tuttavia non porta a un sistematico effetto sul potenziale di pitting (Fig.1). Su entrambe le leghe, nei punti di rottura del film di passività, l'attacco localizzato procede per corrosione "selettiva" lungo il bordo dei pozzetti di fusione, per dissoluzione della fase α-Al, mentre le particelle dl silicio, più nobili, non si corrodono. L'attacco sui campioni lucidati parte dalle porosità affioranti, all'interno delle quali permane il film meno protettivo che si forma durante il processo produttivo (Fig.2).

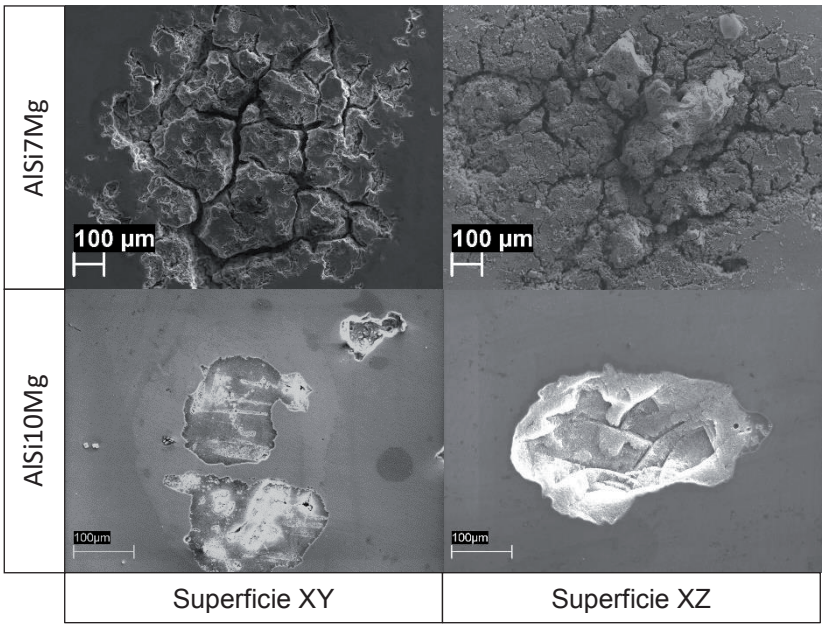

Fig.2 - Morfologie di attacco dopo prova potenziodinamica - *Etching morphologies after potentiodynamic test*

La suscettibilità del materiale alla corrosione selettiva è confermata dai risultati dei test di corrosione intergranulare fatti in accordo alla normativa UNI EN ISO 11846. I risultati evidenziano che il processo LPBF può lasciare nel materiale una sensibilizzazione della lega, con la formazione di zone a bassa resistenza alla corrosione, più facilmente aggredibili, sia nella lega AlSi10Mg sia nella lega AlSi7Mg (Fig.3). In un precedente lavoro sulla sola la lega AlSi10Mg, si è evidenziato che la suscettibilità si modifica con il trattamento termico successivo al processo di produzione additiva [4].
L'attacco procede con maggiore intensità lungo il bordo del pozzetto di fusione per la variazione della tessitura dei pozzetti con il piano di giacitura, l'attacco tende ad allargarsi lateralmente sulle superfici XY, mentre la corrosione penetra a maggiore profondità sulle superfici XZ. La corrosione preferenziale del bordo del pozzetto di fusione è stata attribuita alla differente distribuzione e dimensione dei cristalli di silicio [5]. L'elevata velocità solidificazione che avviene durante il processo LPBF porta a una caratteristica microstruttura di microdendriti di alluminio parzialmente sovrassature in silicio, e cristalli di silicio che "decorano" le dendriti di alluminio al centro del pozzetto di fusione, ma si separano in forma di cristalli isolati al bordo del pozzetto. La corrosione avanza nelle zone di addensamento dei cristalli di silicio del bordo del pozzetto guidata dalla differenza di nobiltà tra le particelle Si e la matrice circostante meno ricca di silicio, che si separa nelle fasi inziali della solidificazione. In un recente lavoro, Revilla et al [6] hanno confermato la differenza di nobiltà mediante misure di potenziale Volta condotte su una lega AlSi10Mg mediante microscopia a forza atomica, con sonda Kelvin (SKPFM). Gli autori hanno evidenziato che vi è una correlazione stretta tra la dimensione dei grani e la differenza del potenziale di Volta tra il silicio e la soluzione solida α-Al circostante, sottolineando una maggiore differenza di potenziale tra le fasi nella zona a struttura più grossolana e attribuendo infine a tale maggiore

differenza il motivo della insorgenza della corrosione sul bordo del pozzetto di fusione, anziché nel centro del pozzetto. Una volta innescato l'attacco localizzato, i risultati sperimentali indicano un attacco tendenzialmente più profondo sulla lega AlSi10Mg rispetto alla AlSi7Mg, in accordo sostanzialmente a quanto riportato da Osorio et al per le leghe Al-Si per getti [7].

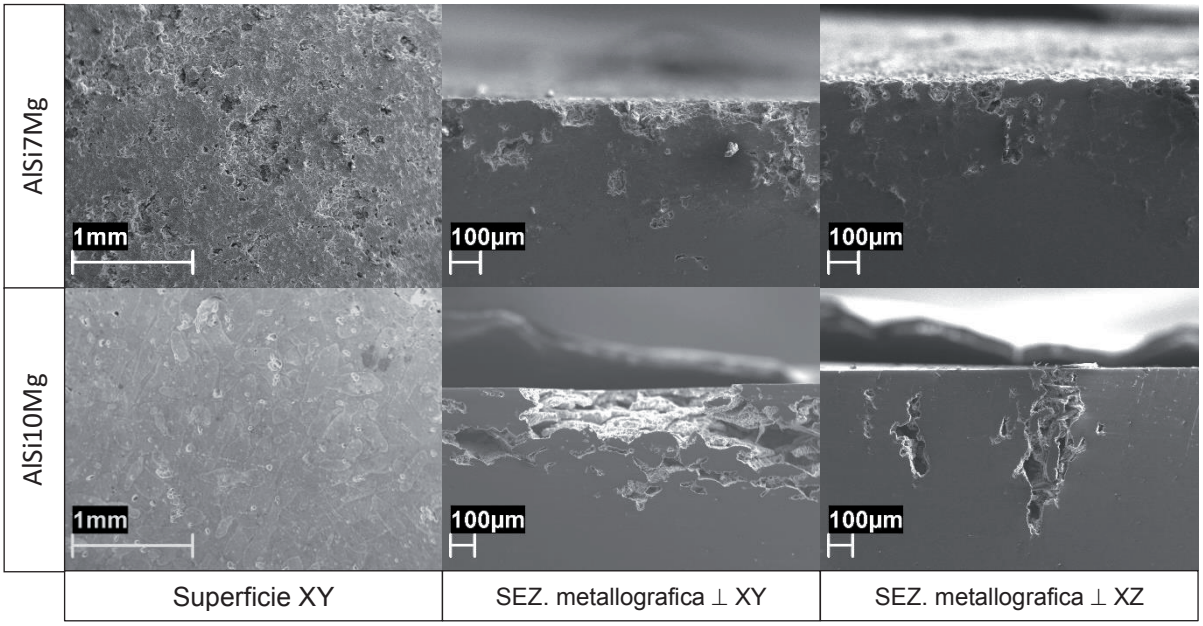

Fig.3 - Risultati della prova di corrosione intergranulare - *Results of the intergranular tests*

CONCLUSIONI

Le prove condotte hanno permesso di valutare il comportamento alla corrosione di due leghe a diverso contenuto di silicio (AlSi10Mg e AlSi7Mg) prodotte mediante LPBF, in soluzione contenente cloruri.

I risultati hanno evidenziato un abbassamento del potenziale di pitting (e quindi un peggioramento della resistenza alla corrosione localizzata) per la superficie così come creata dal processo produttivo e dal successivo trattamento di distensione in aria. Il peggioramento è dovuto alla formazione di un film meno protettivo di quello che si forma naturalmente in aria.

Si è osservato una variazione, sebbene meno evidente, del potenziale di pitting tra piani a diversa giacitura rispetto a quello di scansione del laser, mentre non si è rilevata alcuna variazione sistematica tra le due leghe. Entrambe le leghe hanno mostrato una propagazione dell'attacco localizzato con una morfologia di dissoluzione selettiva della fase α-alluminio a basso contenuto di silicio al bordo del pozzetto di fusione.

BIBLIOGRAFIA

[1] W. E. FRAZIER, «Metal additive manufacturing: a review» Journal of Materials Engineering and Performance, vol. 23, n. 6, pp. 1917-1928, 2014.

[2] M. CABRINI, S. LORENZI, T. PASTORE, S. PELLEGRINI, D. MANFREDI, P. FINO, S. BIAMINO e C. BADINI, «Evaluation of corrosion resistance of Al–10Si–Mg alloy obtained by means of Direct Metal Laser Sintering» Journal of Materials Processing Technology, vol. 231, pp. 326-335, 2016.

[3] M. CABRINI, S. LORENZI, T. PASTORE, S. PELLEGRINI, C. TESTA, D. MANFREDI, P. AMBROSIO, F. CALIGNANO, M. LORUSSO e P. FINO., «Analysis of corrosion resistance of the AlSi10Mg alloy obtained by Additive Manufacturing in chloride solution» La Metallurgia Italiana, n. ISSN: 0026-0843, pp. 137-146, 2016.

4] M. CABRINI, S. LORENZI, T. PASTORE, S. PELLEGRINI, M. PAVESE, P. FINO, E. AMBROSIO, F. CALIGNANO e D. MANFREDI, «Corrosion resistance of direct metal laser sintering AlSiMg alloy,» Surface and Interface Analysis, vol. 48, pp. 818-826, 2016.

[5] M. CABRINI, S. LORENZI, T. PASTORE, S. PELLEGRINI, E. P. AMBROSIO, F. CALIGNANO, D. MANFREDI, M. PAVESE e P. FINO, «Effect of heat treatment on corrosion resistance of DMLS AlSi10Mg alloy,» Electrochimica Acta, vol. 206, pp. 346-355, 2016.

[6] R. Revilla, J. Liang, S. Godet e I. De Graeve, «Local Corrosion Behavior of Additive Manufactured AlSiMg Alloy Assessed by SEM and SKPFM» Journal of Electrochemical Society, vol. 164, n. 2, pp. C27-C35, 2017.

[7] W. R. OSÒRIO, P. R. GOULART e A. GARCIA., «Effect of silicon content on microstructure and electrochemical behavior of hypoeutectic Al–Si alloys» Materials Letters, vol. 62, pp. 365-369, 2008.