

Comportamento elettrochimico di componenti in lega di titanio Ti6Al4V realizzati con tecnologia direct metal laser sintering

A. Acquesta, A. Carangelo, P. Di petta, T. Monetta

Lo scopo del lavoro è stato quello di studiare e confrontare il comportamento elettrochimico di componenti in lega di titanio Ti6Al4V ottenuti mediante tecnologia Direct Metal Laser Sintering (DMLS), utilizzando polveri vergini e riciclate, con quello esibito da un componente della stessa lega ottenuto mediante tecnologia convenzionale. In particolare, sono stati studiati sia campioni "as-received" sia quelli lappati meccanicamente. I risultati conseguiti hanno dimostrato che la microstruttura dei campioni DMLS è di tipo martensitico, a causa del trattamento termico subito durante il processo di formazione dei manufatti, mentre i test diffrattometrici hanno evidenziato principalmente la presenza della fase α . Le caratteristiche elettrochimiche dei campioni variano sensibilmente se si utilizzano polveri vergini o riciclate nella fase di formatura. Infine, è stato riscontrato che anche la finitura superficiale dei campioni "as-received", ottenuti per DMLS, ha una profonda influenza sulla risposta elettrochimica del materiale.

PAROLE CHIAVE: Ti6Al4V, ADDITIVE MANUFACTURING, POLVERI RICICLATE, CORROSIONE

Introduzione

Le tecnologie di formazione di tipo additivo stanno suscitando un notevole interesse nel campo industriale, grazie alla commercializzazione di macchine che consentono la produzione di componenti metallici mediante la sovrapposizione di strati di polveri che vengono parzialmente fuse da fonti energetiche di tipo laser o cannone elettronico [1]. La tecnologia permette di produrre parti con geometria complessa, il che la rende una soluzione estremamente interessante in numerosi campi di applicazione [2]. Ad oggi, sono pochi gli studi sul comportamento elettrochimico mostrato da componenti ottenuti mediante tecnologie additive in lega di Titanio Ti6Al4V, utilizzando polveri vergini e riciclate, se si analizzano i campioni così come sono prodotti. Questo aspetto può rivelarsi di particolare interesse per l'industria considerando la particolare topografia che il materiale assume dopo la formatura.

A. Acquesta, A. Carangelo, T. Monetta

Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale Università degli Studi di Napoli Federico II, P. Le Tecchio 80, 80125 Napoli

P. Di Petta

MBDA Missile System, via Fusaro 267, 80070 Bacoli, Napoli, Italia

Materiali e metodi

I campioni sono stati ottenuti mediante tecnologia additiva Direct Metal Laser Sintering (DMLS), in atmosfera di Argon, applicando una potenza di 340W, una dimensione del fascio laser di 100 μm ed utilizzando le polveri commerciali vendute dalla casa produttrice della macchina (EOS M280) aventi una distribuzione della dimensioni compresa fra 20 e 60 μm . In particolare, sono state utilizzate polveri vergini e polveri derivanti dal 1° riciclo. I prodotti sono stati realiz-

zati con una velocità di scansione di 1250mm/s ed un layer thickness di 30 μm . A valle del processo di produzione, al fine di consentire il rilassamento di stress residui, i campioni sono stati trattati termicamente ad una temperatura di 650°C per 3 ore in Argon, in cui sono stati lasciati raffreddare fino a temperatura ambiente.

La nomenclatura utilizzata per indicare i campioni analizzati è riportata in tabella 1.

Tab.1 - Nomenclatura utilizzata per indicare i campioni analizzati / Abbreviations used to indicate the analyzed samples

Campioni	Nomenclatura
Ti6Al4V fabbricato convenzionalmente e lappato meccanicamente	Ti6Al4V
Ti6Al4V fabbricato utilizzando polveri vergini	as-received DMLS vergine
Ti6Al4V fabbricato utilizzando polveri derivanti dal 1° riciclo	as-received DMLS 1°riciclo
Ti6Al4V fabbricato utilizzando polveri vergini e lappato meccanicamente	LM_DMLS vergine
Ti6Al4V fabbricato utilizzando polveri derivanti dal 1° riciclo e lappato meccanicamente	LM_DMLS 1°riciclo

L'analisi della microstruttura dei campioni è stata eseguita mediante microscopio ottico (OM, Zeiss, Milano). I campioni sono stati meccanicamente lappati fino ad una lucidatura a specchio, secondo la procedura nota riportata in [3]. Successivamente, essi sono stati lavati con acqua, poi con etanolo ed, infine, con acetone. L'analisi metallografica è stata eseguita utilizzando la soluzione di Kroll [3] a temperatura ambiente per 15-20 s. Le misure di diffrazione a raggi X e le misure elettrochimiche sul bulk del materiale sono state effettuate su campioni trattati con carte abrasive in carburo di silicio fino ad una grana P-1200. La struttura cristallina è stata studiata mediante un diffrattometro a raggi X (XRD, PANalytical's X'Pert PRO, Milano). Le prove di polarizzazione potenziodinamica sono state eseguite utilizzando un potenziostato (Interface 1000, Gamry Instruments, Pennsylvania, USA) connesso ad una cella elettrochimica a tre elettrodi, come riportato altrove [4], in una soluzione acquosa al 3,5 % in peso di NaCl, a temperatura ambiente, esponendo un'area di circa 0.7 cm^2 , in un intervallo di potenziali compreso fra -0.01V vs OCP e +3 V vs OCP, applicando una velocità di scansione

di 0.166 mV/s. Prima della prova, la misura del potenziale di circuito aperto (OCP) è stata eseguita fino al raggiungimento di un valore di equilibrio. Tutte le misure sono state ripetute su tre campioni differenti per verificare la riproducibilità dei risultati.

Risultati e discussione**Analisi della microstruttura**

L'analisi microstrutturale ha evidenziato come la tecnologia additiva comporti una rilevante variazione della microstruttura del materiale se confrontata con quella ottenuta con tecnologie tradizionali. Infatti, il campione di riferimento Ti6Al4V è costituito da grani equiassici di fase α distribuiti nella matrice di fase β (Fig. 1a), mentre, i campioni DMLS (Fig. 1a e 1b) presentano una struttura martensitica, determinata dalla storia termica subita durante il processo di fabbricazione. E' possibile notare, che, nei campioni DMLS, i grani prior β crescono nella direzione quasi parallela alla direzione di accrescimento e all'interno di essi si formano fini lamelle di fase α . **Gas flow measurements**



Fig.1 - Immagini acquisite mediante microscopio ottico lungo la direzione di laminazione per il campione Ti6Al4V (a) e lungo la direzione di accrescimento per i campioni LM_DMLS vergine (b) e LM_DMLS 1° riciclo (c)
Fig. 1 – Optical Images acquired along the processing direction for the sample Ti6Al4V (a) and along the building direction for the virgin samples LM_DMLS (b) and LM_DMLS 1st recycling (c).

Analisi cristallografica

In Fig. 2 è riportato il pattern dell'analisi XRD condotta sui campioni DMLS dopo essere stati trattati meccanicamente, secondo la procedura riportata sopra. Come si può vedere, tutti i campioni ottenuti mediante tecnologia DMLS presentano i picchi della lega di titanio Ti6Al4V caratteristici della fase α , in corrispondenza degli angoli 35.30° , 38.45° , 40.31° , 53.26° , 63.41° , 70.7° , 76.08° , mentre non

sono evidenti i picchi caratteristici della fase β . Dalle analisi effettuate, la fase β , è riscontrabile soltanto nel campione ottenuto mediante tecnologia convenzionale. Questa evenienza potrebbe essere causata dall'elevata escursione termica che subiscono i componenti durante i processi al laser, che determina la formazione di una bassa frazione volumetrica di fase β .

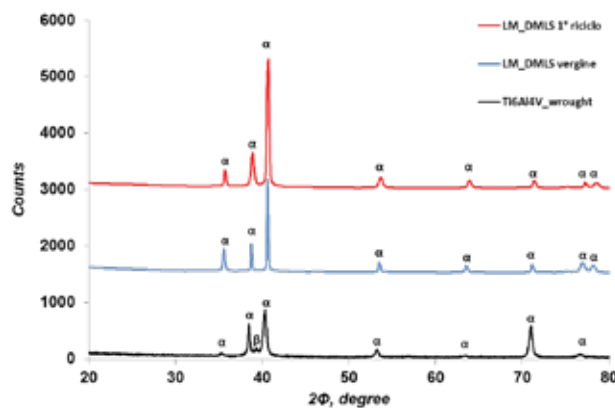


Fig.2 - Pattern XRD ottenuto sui campioni DMLS dopo essere stati lappati meccanicamente, confrontato con quello ottenuto su un campione ottenuto mediante tecnologia convenzionale/ XRD pattern obtained on DMLS samples after being mechanically lapped, compared with that obtained on a sample obtained by conventional technology.

Prove di polarizzazione potenziodinamica

In Fig. 3 sono riportate le curve di polarizzazione potenziodinamica effettuate sui campioni DMLS as-received e sui campioni DMLS lappati meccanicamente, confrontati con la curva di polarizzazione del campione di riferimento Ti6Al4V. E' possibile notare che le curve di polarizzazione potenziodinamica registrate per i campioni as-received DLMS, rapportate all'area reale stimata mediante prove

di rugosità riportate altrove [5], assumono un andamento completamente differente da quella esibita dal campione di riferimento Ti6Al4V. Esso ,infatti, mostra un valore di potenziale di libera corrosione pari a -0.480 V, una densità di corrente di passività pari a circa 1×10^{-6} A/cm² ed un range di passività molto esteso, da un valore di potenziale di circa 0 V vs SCE e fino a circa 2.5 V Vs SCE, che può essere individuato come potenziale di transpassività.

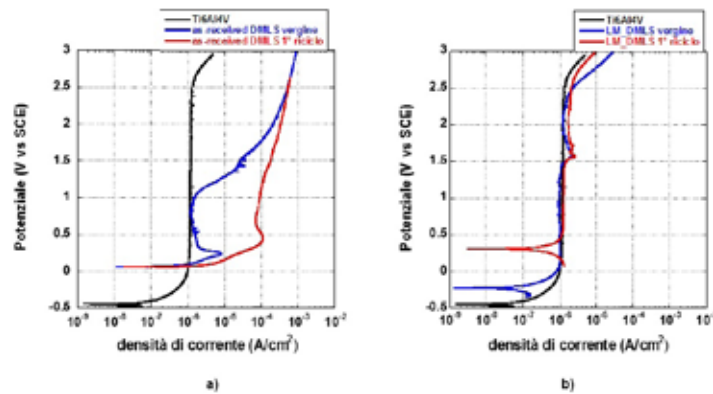


Fig.3 - Curve di polarizzazione potenziodinamica, rapportate all'area reale stimata, ottenute: a) sui campioni "as-received" fabbricati mediante tecnologia DMLS utilizzando polveri vergini (curva blu) e polveri derivanti dal 1° riciclo (curva rossa) e b) sui campioni lappati meccanicamente / Potentiodynamic polarization curves, compared to the real estimated area, obtained: a) on the as-received samples produced by DMLS technology using virgin powders (blue curve) and powders deriving from the 1st recycling process (red curve), and b) on mechanically lapped samples.

I campioni DMLS mostrano un potenziale di corrosione maggiore di quello del campione Ti6Al4V, probabilmente dovuto alla presenza di ossidi di titanio di diversa natura/struttura sulla loro superficie, rispetto all'ossido formato sul campione Ti6Al4V, a seguito del trattamento termico subito per lo stress relieving. Il campione as-received DMLS vergine presenta una zona di transizione attivo-passiva fino ad un valore di potenziale pari a 0.3 V vs SCE, a partire dal quale si evidenzia una zona di pseudo-passività fino ad un valore di potenziale di 1 V vs SCE, in cui si registra una densità di corrente di passività di valore simile a quella registrata per il campione Ti6Al4V. Il campione as-received DMLS ottenuto da polveri riciclate presenta una zona di transizione attivo-passivo meno pronunciata se confrontato con il campione DMLS vergine e un range di pseudo-passività con densità di correnti più elevata, pari a circa 9×10^{-5} A/cm² nel range di potenziali compreso fra 0.6 V vs SCE e 1.3 V vs SCE, vale a dire circa due ordini di grandezza maggiore della densità di corrente registrata

Conclusioni

L'analisi della microstruttura dei campioni ottenuti via DMLS ha rivelato che il processo di produzione comporta la formazione di una struttura martensitica, caratterizzata dalla presenza di fitte lamelle di fase α all'interno dei grani prior β , che si sviluppano lungo la direzione di accrescimento del campione. Le misure di diffrazione a raggi

utilizzando il campione ottenuto con polveri vergini.

Le curve di polarizzazione potenziodinamica eseguite sul bulk dei campioni DMLS (Fig. 3b), ovvero dopo il trattamento con carte abrasive, mettono in luce interessanti risultati. E' possibile notare che il campione LM_DMLS vergine presenta un valore del potenziale di libera corrosione maggiore di quello registrato dal campione Ti6Al4V, un range di passività molto esteso con densità di corrente uguale a quella registrata per il campione di riferimento. Infine, esso mostra un potenziale di transpassività pari a 2.2 V vs SCE, leggermente inferiore al campione Ti6Al4V. L'uso delle polveri riciclate fa registrare un ulteriore aumento del potenziale di corrosione, che registra un valore di 0.1 V vs SCE, con conseguente diminuzione del range di passività. Infine, per tutti i campioni ottenuti con tecnologia additiva si registra una zona di instabilità nell'intorno del valore di potenziale di 1.5 V vs SCE, come è stato più volte riscontrato anche in letteratura [6].

X hanno mostrato che i campioni DMLS presentano gli stessi picchi caratteristici di fase α mostrati dal campione di riferimento Ti6Al4V. I test elettrochimici eseguiti sui campioni as-received DMLS hanno evidenziato due aspetti: l'influenza della finitura superficiale sulla caratteristica anodica e l'effetto dell'utilizzo di polveri riciclate. La prima causa la mancanza di un range di passività esteso e stabile, mentre il secondo determina la presenza di densità di

correnti più elevate rispetto a quelle misurate su campioni ottenuti con polveri vergini. L'analisi eseguita sul bulk dei campioni DMLS ha, invece, messo in luce un aumento del potenziale di libera corrosione, maggiore per i campioni ottenuti da polveri riciclate e la presenza di una zona di in-

stabilità nel range di passività. Pertanto, si può concludere che l'utilizzo di polveri riciclate, come anche la scarsa finitura superficiale, hanno sicuramente un effetto avverso sulle proprietà elettrochimiche di manufatti ottenuti in tecnologia additiva.

Riferimenti

- [1] L.E. Murr, S.M. Gaytan, D.A. Ramirez, E. Martinez, J. Hernandez, K.N. Amato, P.W. Shindo, F.R. Medina, R.B. Wicker, Metal Fabrication by Additive Manufacturing Using Laser and Electron Beam Melting Technologies, *Journal of Materials Science & Technology* 28(1) (2012) 1-14.
- [2] N. Guo, M.C. Leu, Additive manufacturing: technology, applications and research needs, *Frontiers of Mechanical Engineering* 8(3) (2013) 215-243.
- [3] Metallographic and Materialographic Specimen Preparation, Light Microscopy, Image Analysis, and Hardness Testing.
- [4] T. Monetta, A. Acquesta, A. Carangelo, N. Donato, F. Bellucci, Durability of AZ31 magnesium biodegradable alloys polydopamine aided: Part 1, *Journal of Magnesium and Alloys* (2017).
- [5] A.C. A. Acquesta, P. Di Petta, T. Monetta, The effect of recycled powders on the electrochemical behaviour of Ti6Al4V components produced by Direct Metal Laser Sintering process, *Metals* submitted (2019).
- [6] N. Dai, J. Zhang, Y. Chen, L.-C. Zhang, Heat Treatment Degrading the Corrosion Resistance of Selective Laser Melted Ti-6Al-4V Alloy, *Journal of The Electrochemical Society* 164(7) (2017) C428-C434.

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF Ti6Al4V PARTS FABRICATED BY DIRECT METAL LASER SINTERING

The aim of this work was to study and compare the electrochemical behavior of Ti6Al4V titanium alloy components obtained by Direct Metal Laser Sintering technology, using virgin and recycled powders, with that exhibited by a component of the same alloy obtained by using the conventional technology. In particular, both as-received and mechanically lapped samples were studied. The results obtained have shown that the microstructure of the DMLS samples is of martensitic type, due to the heat treatment during the formation process, while the diffractometric tests showed mainly the presence of the α phase. The electrochemical characteristics of the samples vary significantly if virgin or recycled powders are used. Finally, it was found that even the surface finish of the samples obtained for DMLS has a profound influence on the electrochemical response of the material.

KEYWORDS: Ti6Al4V, ADDITIVE MANUFACTURING, RECYCLED POWDERS, CORROSION.