

Resistenza a corrosione di campioni di alluminio, prodotti mediante Additive Manufacturing, trattati superficialmente con anodizzazione o PEO

L. Pezzato, M. Dabalà, K. Brunelli

Negli ultimi anni l'importanza della stampa 3D di componenti metallici in ambito industriale è aumentata esponenzialmente, non limitandosi più ad oggetti con finalità meramente estetiche ma allargando il suo campo di applicazione a componenti meccanici di varia natura. Parallelamente a tale incremento nella sua diffusione sono anche subentrate nuove necessità di proteggere dalla corrosione i campioni, mediante opportuni rivestimenti. In particolare, nel campo della manifattura additiva di leghe di alluminio, è possibile pensare di proteggere i componenti mediante anodizzazione oppure ossidazione elettrolitica al plasma (PEO). Nel presente lavoro è stata valutata la possibilità di utilizzare queste tecniche per la protezione di componenti in AlSi10Mg ottenuti per manifattura additiva. I vari campioni sono stati caratterizzati in termini di microstruttura e di resistenza a corrosione. La tecnica PEO è risultata la più efficace nel proteggere i campioni dai fenomeni corrosivi.

PAROLE CHIAVE: LEGHE ALLUMINIO, MANIFATTURA ADDITIVA, ANODIZZAZIONE, PEO, RIVESTIMENTI

INTRODUZIONE

Oggi giorno nell'ambito industriale sta assumendo sempre maggiore importanza la produzione di manufatti metallici mediante tecniche di additive manufacturing. Tra i materiali più utilizzati in tale ambito vi sono certamente le leghe di alluminio e in particolare la lega AlSi10Mg. Tuttavia il processo produttivo modifica in maniera sostanziale sia le caratteristiche superficiali che la microstruttura della lega, cambiandone in maniera significativa le proprietà. [1] In particolare anche le proprietà di resistenza a corrosione sono sostanzialmente diverse tra campioni tradizionali e campioni ottenuti mediante tecnologia additive con i secondi che generalmente sono caratterizzati da una riduzione della resistenza a corrosione, a causa di fenomeni di corrosione selettiva della fase α -Al, ai bordi dei pozzetti di fusione. [2-3] Proprio

L. Pezzato, M. Dabalà

Department of Industrial Engineering, University of Padova, Via Marzolo 9, 35131 Padova, Italy

K. Brunelli

Department of Industrial Engineering, University of Padova, Via Marzolo 9, 35131 Padova, Italy - Department of Civil, Environmental and Architectural Engineering, University of Padova, Via Marzolo 9, 35131 Padova, Italy

per tali motivi risulta particolarmente importante, in particolare per componenti prodotti mediante tecnologie additive, individuare adeguati sistemi di protezione. A tal riguardo, considerando componenti in alluminio, le tecniche più diffuse sono l'anodizzazione tradizionale e l'ossidazione elettrolitica al plasma con quest'ultima che riprende la tecnica e il principio dell'anodizzazione convenzionale ma lavorando a potenziali e correnti più elevate. [4] A causa del particolare meccanismo di formazione del rivestimento mediante micro scariche che si muovono sulla superficie del campione la tecnica PEO è generalmente ritenuta più versatile dell'anodizzazione tradizionale, lavorando in un range più ampio di temperature e con varie tipologie di leghe. [5-6] Inoltre è anche possibile rivestire superfici con elevata rugosità. [7] L'obiettivo del presente lavoro è studiare la possibilità di applicare le tecniche di anodizzazione convenzionale oppure PEO per proteggere dalla corrosione una lega AlSi10Mg ottenuta mediante AM. La possibilità di ottenere rivestimenti con buone caratteristiche verrà valutata mediante analisi SEM della sezione e della superficie mentre la resistenza a corrosione verrà valutata mediante prove elettrochimiche.

MATERIALI E METODI

Sono stati studiati campioni di lega AlSi10Mg. I campioni ottenuti mediante SLM sono stati stampati con una sorgente laser da 250 W partendo da una polvere con dimensione media di 40 μm e usando spessori del layer di 30 μm .

Prima di effettuare i trattamenti superficiali i campioni sono stati sgrassati tramite bagno a ultrasuoni in acetone per 10 minuti. I campioni non sono stati lucidati prima del trattamento. Per quanto riguarda l'anodizzazione i campioni sono stati trattati con una densità di corrente di 0,016 A/cm² per 25 min in un bagno 20% H₂SO₄ usando come catodo del piombo. Per quanto riguarda il processo PEO l'elettrolita utilizzato è stato: 25 g/l di Na₂SiO₃ e 2.5 g/l di NaOH. Il generatore di corrente continua impiegato sia per il rivestimento PEO che per l'anodizza-

zione è un alimentatore TDK Lambda in grado di erogare 2400W (315V, 8A). Durante il trattamento PEO il campione ha lavorato come anodo mentre il catodo era costituito da una gabbia di acciaio al carbonio. I trattamenti PEO sono stati eseguiti mantenendo costante la densità di corrente e lasciando il potenziale libero di variare. In particolare, la densità di corrente è stata fissata a 0.35 A/cm². Dopo i trattamenti, i campioni sono stati lavati con acqua deionizzata ed etanolo e asciugati con aria compressa. Sia le superfici che le sezioni trasversali sono state analizzate con un microscopio a scansione elettronica SEM Cambridge Stereoscan 440, dotato di micro analisi Philips PV9800 EDS, al fine di valutare le caratteristiche morfologiche, lo spessore del rivestimento e la composizione elementare. La resistenza alla corrosione del rivestimento è stata analizzata mediante prove potenziodinamiche e di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) a temperatura ambiente. I test sono stati eseguiti in una soluzione contenente 0.1 M Na₂SO₄ e 0.05 M NaCl, con un potenziostato AMEL 2549, utilizzando un elettrodo a calomelano come elettrodo di riferimento (SCE) e un elettrodo di platino come contro elettrodo. Le prove potenziodinamiche sono state eseguite con una velocità di scansione di 0.00005 V/s. Le misurazioni EIS sono state effettuate al valore del potenziale di circuito aperto e in una gamma di frequenze comprese tra 10⁵ Hz e 10⁻² Hz con un'ampiezza perturbazione di 10 mV. Sia le prove potenziodinamiche che le prove EIS sono state eseguite su tre campioni al fine di assicurare la riproducibilità del risultato, non essendo state riscontrate variazioni sostanziali nel presente lavoro si riportano i risultati su un singolo campione.

RISULTATI E DISCUSSIONE

I campioni ottenuti per SLM con le condizioni sopra descritte sono stati preparati secondo procedura metallografica standard e attaccati con reagente Graff-Sargent (84ml H₂O, 15.5ml HNO₃, 0.5 ml HF, 3g CrO₃) al fine di analizzarne la microstruttura. I risultati sono riportati in Fig.1.

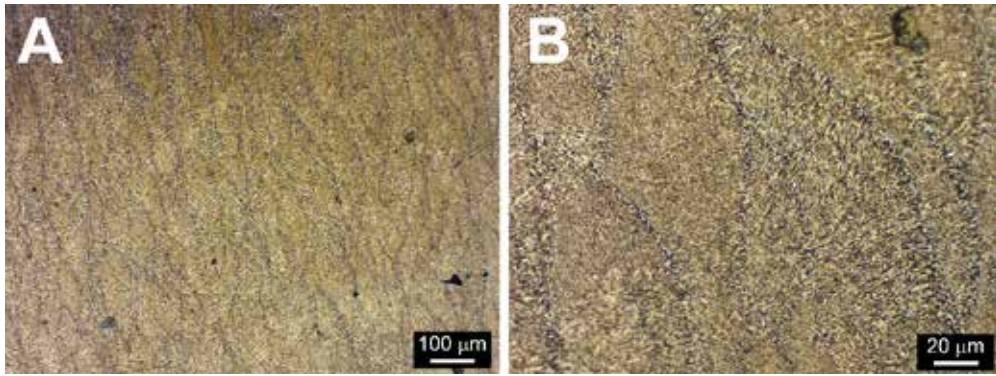


Fig.1 - Microstrutture dei campioni di ALSi10Mg ottenuti per SLM 100X (A) e 500X(B) / Micrographs of the samples of ALSi10Mg obtained with SLM process, 100X (A) e 500X(B)

Dalle immagini sopra riportate si può notare come i campioni presentino una buona densità con solo pochi pori visibili (spot neri in Fig.1A), indice di una buona qualità nel processo produttivo. Inoltre dalle analisi effettuate emerge la presenza della tipica microstruttura che generalmente si ottiene nei campioni SLM dove sono chiaramente individuabili le pozzette di fusione (Fig.1A) e la struttura cellulare (Fig.1B). Su tali campioni sono stati testati i trattamenti di anodizzazione e PEO al fine di ottenere un rivestimento che migliori la resistenza a corrosione. I test relativi al processo di anodizzazione non hanno però portato a risultati soddisfacenti in quanto non si è osservata la formazione di un rivestimento aderente e compatto. Ciò può essere dovuto innanzi tutto alla natura della lega, infatti l'ALSi10Mg è nota come una lega difficilmente anodizzabile. Anche la finitura superficiale dei campioni sicuramente ha influito negativamente, con un'elevata rugosità superficiale. I risultati ottenuti mediante trattamento PEO sono invece completamente

diversi. Infatti grazie alla maggiore versatilità del processo sono stati ottenuti sui campioni rivestimenti aderenti al substrato e con buono spessore. Le immagini SEM del rivestimento PEO sono riportate in Fig.2. Si può notare la presenza di un rivestimento aderente al substrato, uniforme e con spessore intorno ai 20 μm (Fig.2a) e con una superficie caratterizzata dalla tipica porosità di questo tipo di rivestimenti (Fig.2b). La presenza di questi pori è di grande importanza dal punto di vista tecnologico, in quanto possono essere sigillati con sostanze particolari che conferiscono ai campioni specifiche proprietà. [8] In Tab.1 sono invece riportati i risultati delle analisi EDS effettuate sulla superficie (nel dettaglio nella zona indicata con 2 in Fig.2B) e la sezione (nel dettaglio nella zona indicata con 1 in Fig.2A) dei campioni. Si può osservare come i rivestimenti siano costituiti prevalentemente da ossido di alluminio, con la presenza anche di composti contenenti silicio e sodio, in accordo con la composizione del substrato e dell'elettrolita utilizzato.

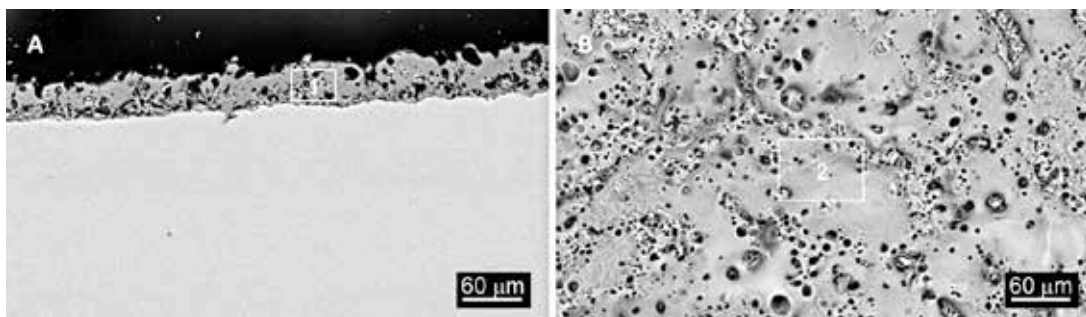


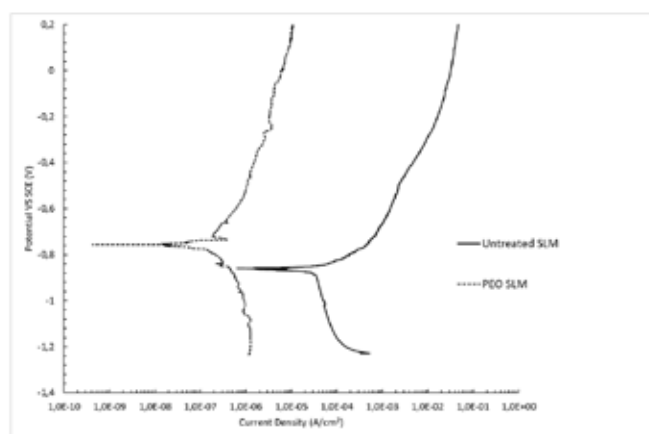
Fig.2 - Immagine SEM della sezione (A) e della superficie (B) dei campioni di ALSi10Mg rivestiti mediante tecnica PEO / SEM images of cross section (A) and of the surface (B) of the PEO treated ALSi10Mg samples

Tab.1 - Risultati delle analisi EDS effettuate sulla superficie e la sezione dei rivestimenti / EDS semi-quantitative analysis of the surface and cross sections of the coatings

	Al%	O%	Si%	Na%
SLM-Surface (2)	10.45	50.62	32.03	6.9
SLM-Cross Section (1)	15.92	52.03	30.69	1.36

Al fine di verificare se i rivestimenti ottenuti producessero un adeguato incremento della resistenza a corrosione i campioni rivestiti sono stati testati mediante prove elettrochimiche in soluzioni moderatamente aggressive contenenti sia solfati che cloruri. Sono stati testati anche

campioni non rivestiti per confronto. I campioni sono stati dapprima preliminarmente testati mediante prove potenziodinamiche e i risultati ottenuti sono riportati nel grafico di Fig.3 e in Tab.2.

**Fig.3** - Risultati delle prove potenziodinamiche per i campioni SLM trattati e non trattati mediante PEO (Elettrolita: 0.1 M Na₂SO₄ e 0.05 M NaCl) / Results of the potentiodynamic tests for the untreated and PEO treated SLM samples (Test Electrolyte: 0.1 M Na₂SO₄ e 0.05 M NaCl)**Tab.2** - Densità di corrente di corrosione e potenziale di corrosione ricavati dalle prove potenziodinamiche / Corrosion current densities and corrosion potentials extrapolated from potentiodynamic tests

	Corrosion current density i_{corr} [A/cm ²]	Corrosion Potential E_{corr} [V]
Untreated SLM	3.5×10^{-5}	-0.86
PEO SLM	3.5×10^{-7}	-0.76

Dall'analisi del diagramma di Fig.3 si può notare come, a seguito del rivestimento con tecnica PEO, si abbia un netto spostamento verso sinistra della curva. Questo sta ad indicare come il campione rivestito sia caratterizzato da una resistenza a corrosione nettamente superiore rispetto al campione non rivestito. In particolare, andando

ad analizzare i dati riportati in Tab.2, si può notare come, mentre i potenziali non sembrano influenzati dalla presenza del rivestimento a seguito del processo PEO si genera un calo della densità di corrente di corrosione di circa due ordini di grandezza.

Al fine di studiare più in dettaglio la resistenza a corrosio-

ne di questi campioni sono state effettuate anche prove EIS nel medesimo elettrolita utilizzato per le prove po-

tenziodinamiche ed i risultati, in termini di diagramma di Nyquist, sono riportati in Fig.4.

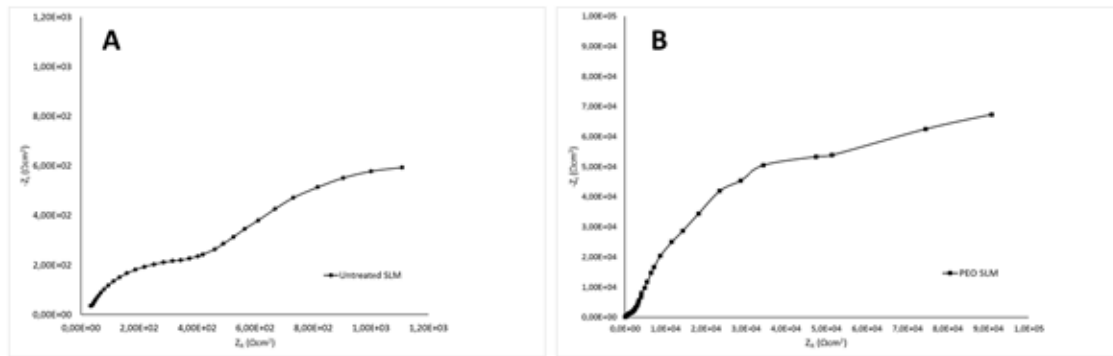


Fig.4 - Diagrammi di Nyquist relativi alle prove EIS su campioni SLM non rivestiti (A) o rivestiti mediante tecnica PEO (B) (Elettrolita: 0.1 M Na₂SO₄ e 0.05 M NaCl) / Nyquist plots of the EIS tests performed on untreated SLM sample (A) and PEO treated SLM sample (B) (Test Electrolyte: 0.1 M Na₂SO₄ e 0.05 M NaCl)

Si può chiaramente osservare come la presenza del rivestimento PEO incrementi in misura considerevole la resistenza alla polarizzazione, e di conseguenza la resistenza a corrosione, della lega AlSi10Mg. In particolare considerando l'impedenza alle basse frequenze come indicativa della resistenza alla polarizzazione tale incremento risulta essere di notevole entità anche dal punto di vista quantitativo. L'incremento della resistenza a corrosione con la presenza del rivestimento si può considerare connesso sia con l'effetto barriera dato dal rivestimento stesso sia con la natura isolante di quest'ultimo. Lo spessore del rivestimento gioca un ruolo importante nella resistenza a corrosione e, grazie alla grande versatilità del processo PEO, non si osservano variazioni tra gli spessori ottenibili su campioni tradizionali e quelli ottenuti per manifattura additiva.

CONCLUSIONI

Nel presente lavoro si è verificato come, utilizzando i

parametri descritti, non si riesca ad ottenere attraverso anodizzazione un rivestimento protettivo efficace su campioni in AlSi10Mg stampati 3D mediante SLM. Il processo PEO invece, grazie alla sua versatilità, è risultato efficace nel realizzare un rivestimento spesso, compatto ed uniforme sulla superficie dei campioni. Il rivestimento risulta principalmente composto da ossidi di alluminio e di silicio e con spessore di circa 20 micron. Il rivestimento è risultato anche essere efficace nel proteggere dalla corrosione il substrato sottostante, portando ad un aumento della resistenza di notevole entità.

RINGRAZIAMENTI

Le attività di ricerca presentate in questa memoria sono state finanziate dall'Università degli Studi di Padova (Budget Integrato per la Ricerca Interdipartimentale, BIRD 182043/18).

BIBLIOGRAFIA

- [1] Cabrini M, Lorenzi S, Pastore T, Pellegrini S, Testa C, Manfredi D, Ambrosio E P, Calignano F, Lorusso, M, Fino P. Analysis of corrosion resistance of the AlSi10Mg alloy obtained by additive manufacturing in chloride solution. *La Metallurgia Italiana*. 2016; 108: 137-146
- [2] Cabrini M, Lorenzi S, Pastore T, Pellegrini S, Manfredi D, Lorusso M, Calignano F, Pavese M, Andreatta F. Corrosion behavior of AlSi10Mg alloy produced by laser powder bed fusion under chloride exposure. *Corrosion Science*, 2019; 152: 101–108
- [3] Cabrini M, Lorenzi S, Pastore T, Testa C, Manfredi D, Fino P, Biamino P, Badini C. Evaluation of corrosion resistance of Al–10Si–Mg alloy obtained by means of Direct Metal Laser Sintering. *Journal of Materials Processing Technology*, 2016; 231: 326–335
- [4] Blawert C, Bala Srinivasan P in: Dong H (ed.) *Surface Engineering of Light Alloys: Aluminium, Magnesium and Titanium Alloys*, Woodhead Publishing, Oxford 2010
- [5] Yerokhin A L, Nie X, Leyland A, Matthews A, Dowey S J. Plasma electrolysis for surface engineering, *Surface and Coatings Technology*, 1999; 122: 73–93
- [6] Curran J A, Clyne T W. Porosity in plasma electrolytic oxide coatings, *Acta Mater.*, 2006; 54: 1985–1993
- [7] Pezzato L, Angelini V, Brunelli K, Martini C, Dabalà M. Tribological and corrosion behavior of PEO coatings with graphite nanoparticles on AZ91 and AZ80 magnesium alloys. *Trans. Nonf. Met. Soc. Chin.* 2018; 28:193-219
- [8] Pezzato L, Rigon M, Martucci A, Brunelli K, Dabalà M. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) as pre-treatment for sol-gel coating on aluminum and magnesium alloys. *Surf. Coat. Technol.* 2019; 366: 114-123

Corrosion resistance of Additive Manufactured AlSi10Mg samples anodized or treated with PEO

In recent years, the importance of 3D printing of metal components in industry has increased exponentially, no longer limited to objects with purely aesthetic purposes, but widening its field of application to different mechanical components. Clearly with the increase in the diffusion of additive manufacturing, there is also a new need to protect the samples from corrosion by means of suitable coatings. In particular, in the field of additive manufacturing of aluminum alloys, it is possible to protect the components by anodizing or electrolytic plasma oxidation (PEO). In this paper the possibility of using these techniques for the protection of AlSi10Mg components obtained by additive manufacturing was evaluated. The samples were characterized in terms of microstructure and corrosion resistance. The PEO technique resulted the most effective in protecting the samples

KEYWORDS: ALUMINUM ALLOYS, ADDITIVE MANUFACTURING, ANODIZING, PEO, COATINGS.