

# Effetto della temperatura di piastra sulla corrosione localizzata della lega AlSi10Mg ottenuta per Laser Powder Bed Fusion

M.Cabrini, S.Lorenzi, T.Pastore

Sono state eseguite prove di polarizzazione potenziodinamica e potenziostatica in soluzione aerata di cloruri su provini stampati con diverse temperature della piastra. Le prove di polarizzazione potenziodinamica hanno evidenziato per i provini lucidati, due potenziali di break-down. Il primo è stato associato all'innesco della corrosione localizzata sul bordo del pozzetto di fusione, mentre il secondo alla rottura del film passivo della matrice. Sui provini con superficie tal quale questi due potenziali sono praticamente sovrapposti e decisamente inferiori rispetto ai rispettivi provini lucidati. Non sono state osservate differenze tra i potenziali di breakdown dei provini in funzione della temperatura della piastra, mentre i tempi di innesco dell'attacco nelle prove potenziostatiche crescono al diminuire della temperatura della piastra.

**PAROLE CHIAVE:** ALSI10MG, ADDITIVE MANUFACTURING, LPBF, CORROSIONE LOCALIZZATA, ATTACCO SELETTIVO BORDO POZZETTO

## INTRODUZIONE

Le tecnologie additive presentano interessanti proprietà non solo per la possibilità di realizzare geometrie complesse a partire direttamente dalla polvere e dal disegno del pezzo, ma anche per la microstruttura delle leghe così ottenute completamente differente rispetto a quelle realizzate mediante getto o pressofusione, con proprietà meccaniche nettamente superiori a queste e paragonabili a quelle delle leghe ottenute per deformazione plastica [1].

Nel caso della Laser Powder Bed Fusion, queste diverse microstrutture sono dovute alla potenza del laser impiegato, alla larghezza della traccia ma anche alla temperatura di preriscaldamento della piastra [2] [3]. Quest'ultima regola la velocità di raffreddamento dei pozzetti di fusione e, in questo modo, di quanto la composizione delle singole fasi si allontana da quella di equilibrio. La traccia laser, infatti, lascia nel componente in corso di realizzazione un "pozzetto di fusione" che aderisce agli strati sottostanti per parziale fusione dello strato più superficiale e solidifica rapidamente, prima del successivo passaggio del laser che va a fondere un secondo strato di polvere. Nel caso della lega di alluminio AlSi10Mg, il rapido raffreddamen-

**M.Cabrini, S.Lorenzi, T.Pastore**

Università di Bergamo, Dipartimento di Ingegneria  
e Scienze applicate  
INSTM Unità di ricerca di Bergamo

to impedisce al silicio di separarsi completamente dalla matrice di  $\alpha$ -alluminio [4]. L'elevata velocità di raffreddamento porta alla formazione di microdendriti di  $\alpha$ -Al, orientate lungo la direzione del flusso termico. Il silicio rimane in parte in soluzione sovrassatura nella matrice di alluminio e in parte precipita in forma di microcristalli sulle pareti delle microdendriti. Nei punti di intersezione delle dendriti con diverso orientamento, è possibile osservare la presenza di piccolissime zone di eutettico Al/Si. In corrispondenza del bordo del pozzetto di fusione, dove due tracce successive di sovrappongono, la zona adiacente a quella che viene portata a fusione è alterata termicamente, il riscaldamento provoca la coalescenza dei microprecipitati di silicio al bordo delle dendriti a formare dei cristalli idiomorfi di piccolissime dimensioni [5]. La larghezza della zona termicamente alterata, la quantità di silicio separata e la dimensione dei cristalli idiomorfi di silicio dipendono dalla velocità di raffreddamento che, a sua volta è funzione della potenza del laser, della velocità di scansione e della temperatura della piastra [6].

Numerosi precedenti studi, hanno mostrato come la zona termicamente alterata sia soggetta ad un attacco selettivo sia in soluzione di Harrison sia in soluzione di cloruri [7] [8] [9] [10] [11]. Lo scopo del presente lavoro è valutare come la differente temperatura della piastra modifica la microstruttura della lega e la sua resistenza alla corrosione localizzata. Sono state eseguite prove di polarizzazione potenziodinamica e potenziostatica in soluzione aerata di cloruri su provini stampati con diverse temperature della piastra. I provini sono stati esaminati in funzione della condizione superficiale e della direzione di crescita.

## METODOLOGIA SPERIMENTALE

Sono stati utilizzati provini cilindrici di diametro 15mm e altezza 5mm, prodotti in accordo con la norma UNI EN ISO/ASTM 52921:2017 con la base circolare (superficie esposta nelle prove elettrochimiche) parallela (denominati XZ) o perpendicolare alla direzione di crescita (chiamati XY), impiegando tre diverse temperature della piastra di lavoro (35°C, 100°C e 165°C). È stata utilizzata una stampante EOS M290 Dual Mode. I parametri di stampa adottati sono: E\_Upskin 57,14 W/mm<sup>3</sup>, potenza laser 370 W, spessore layer 30  $\mu$ m, E\_Downskin 46,93 W/mm<sup>3</sup>, densità energetica 49,9 W/mm<sup>3</sup> e granulometria della polvere 25÷75  $\mu$ m.

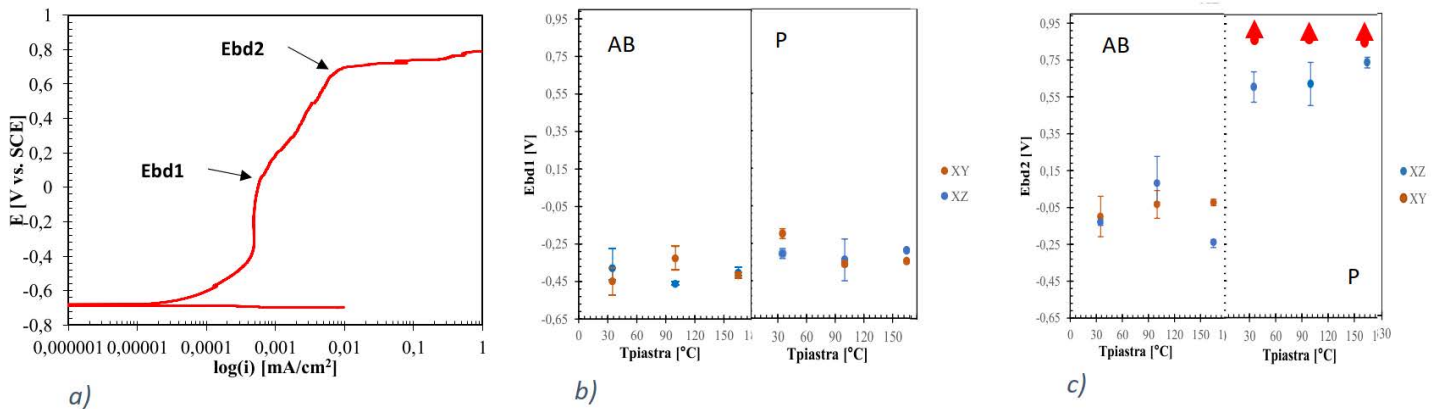
I test elettrochimici sono stati condotti utilizzando lo strumento Ivium Compastat, una cella in vetro (1L ASTM G5-82) composta da un elettrodo di riferimento al calomelano saturo (SCE) posizionato all'interno di una sonda capillare di Huber Luggin e due contro elettrodi di grafite. I provini sono inseriti in un porta-campione in PTFE con una superficie esposta di 0,785 cm<sup>2</sup>, utilizzato come elettrodo di lavoro. È stata impiegata una soluzione aerata contenente 1 g/L (0,02M) di NaCl + 41,18 g/L (0,29M) di Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> alla temperatura di 23 ± 2°C.

Sono stati impiegati provini "as built" (AB) e lucidati (P) con carta abrasiva fino ad una grana di 4000 e passati infine con pasta diamantata da 1  $\mu$ m. Prima dei test sono stati passivati in aria per 48 ore all'interno di un essiccatore e poi sgrassati in acetone all'interno di un bagno ad ultrasuoni. Per l'esecuzione delle prove elettrochimiche, i provini sono stati immersi nella soluzione di prova e stabilizzati per 300 o 3600 secondi. Le prove di polarizzazione potenziodinamica sono state eseguite con velocità di scansione del potenziale pari a 0,167 mV/s, a partire da un potenziale di -10 mV rispetto al potenziale di corrosione libera (OCP) fino ad un potenziale di +800 mV vs SCE, oppure al raggiungimento di una corrente anodica pari ad 1 mA/cm<sup>2</sup>. Le prove potenziostatiche sono state effettuate imponendo un potenziale pari a +400 mV vs SCE e misurando l'andamento della corrente nel tempo. Prima del test si è monitorato il potenziale di corrosione libera per 3600 secondi. Le prove sono state interrotte quando la corrente anodica superava i 100  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>.

Al termine delle prove i provini sono stati tutti osservati al visore ottico e al microscopio elettronico a scansione. Tutte le prove sono state eseguite in doppio, i casi incerti sono stati ripetuti ulteriormente.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

Le curve di polarizzazione potenziodinamica presentano un andamento simile a quello mostrato in figura 1a, con due potenziali di variazione della corrente anodica, il primo intorno a 0 mV vs SCE e il secondo a valori molto più anodici. In alcuni casi tale valore è risultato maggiore rispetto al potenziale di +800 mV vs SCE, inizio della reazione di evoluzione di ossigeno. Questi due potenziali sono stati denominati potenziali di break down 1 e 2 ( $E_{b1}$  e  $E_{b2}$ ) e sono stati calcolati come il valore di potenziale per il quale la corrente anodica aumenta del 10%.

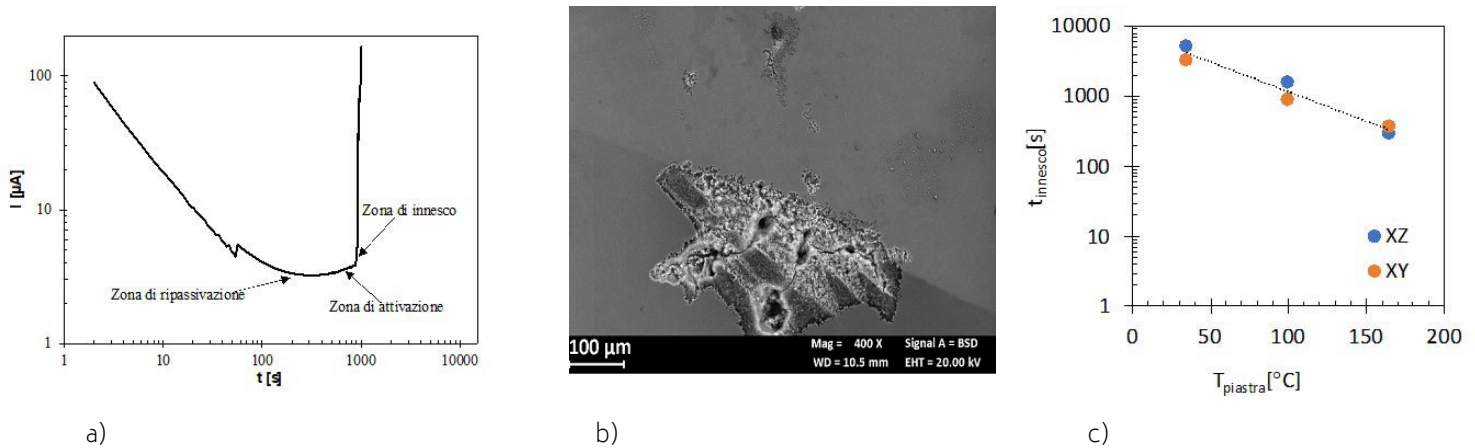


**Fig.1** - a) esempio di curva di polarizzazione potenziodinamica con evidenziati i due potenziali di rottura  $E_{bd1}$  e  $E_{bd2}$ ; b)  $E_{bd1}$  e c)  $E_{bd2}$  in funzione della temperatura della piattaforma di crescita / a) example of polarization potentiodynamic curve with the two breakdown potentials evidenced b)  $E_{bd1}$  and c)  $E_{bd2}$  as a function of the buiding platform temperature

I potenziali del primo break-down ( $E_{bd1}$ ) sono piuttosto dispersi, leggermente maggiori per i provini con superficie P rispetto a quelli con superficie AB; la direzione di crescita non sembra influenzare questo potenziale (figura 1b).

Molto più marcate sono le differenze tra il secondo potenziale di break-down ( $E_{bd2}$ ) dei provini con superficie AB rispetto ai P. Quest'ultimi, infatti, mostrano valori notevolmente superiori (figura 1c), inoltre la superficie perpendicolare alla direzione di crescita (XY) mostra potenziali di break-down superiori rispetto alla direzione parallela (XZ). Questo effetto è stato già osservato in precedenti lavori in soluzione di Harrison (DHS: 0,35 wt.%  $(NH_4)_2SO_4$  + 0,05 wt.% NaCl) [9] ma non in soluzione di cloruri [12]. La presenza di più di un potenziale di break-down è stata determinata sulle leghe di Al-Cu [13] e sulle leghe Al-Zn [14]. Secondo quanto riportato da Huang e Frankel [15] la diminuzione della corrente all'aumentare del potenziale in corrispondenza del primo potenziale di break-down indica un fenomeno transitorio associato alla dissoluzione di una fase o struttura suscettibile. In questo caso la corrente non diminuisce dopo  $E_{bd1}$ , ma aumenta relativamente poco rispetto all'incremento del potenziale, indicando un aumento molto contenuto dell'intensità dell'attacco rispetto a quanto si osserva dopo il secondo potenziale di rottura. Considerando la maggiore suscet-

tibilità all'attacco localizzato del bordo del pozzetto di fusione, è possibile ipotizzare che il primo potenziale di rottura sia associato all'innesco della corrosione in questa zona, mentre il secondo potenziale alla rottura del film in tutta la matrice. Per verificare queste ipotesi sono state realizzate le prove potenziostatiche al potenziale di +400mV vs SCE, superiore al potenziale di primo break-down dei provini lucidati, ma inferiore rispetto al secondo. Queste prove non sono state eseguite sui provini con superficie AB poiché il potenziale di secondo break-down coincideva praticamente con questo potenziale, impedendo di discriminare tra i due potenziali di rottura. L'andamento delle curve potenziostatiche è illustrato nella figura 2a: si osservano tre zone, una di formazione del film passivo seguito da una fase di stabilità dello stesso. In alcuni punti della curva si osservano degli inneschi di corrosione che subito si ripassivano. Dopo un certo tempo di immersione, si inizia ad osservare un aumento crescente della corrente anodica, corrispondente all'attivazione del provino; a questa fase segue la propagazione dell'attacco localizzato, con il repentino incremento della corrente anodica.



**Fig.2** - a) esempio di curva potenziostatica; b) immagine di un provino al termine della prova ( $T_p$  100 °C) e c) tempi di innesco in funzione della temperatura della piastra di costruzione / a) example of potentiostatic test, b) specimen after the potentiostatic test; c) time to trigger of the selective attack as a function of the building platform temperature

L'esame al microscopio elettronico dei provini al termine di queste prove conferma l'innesco della corrosione in corrispondenza del bordo del pozzetto di fusione, in particolare nelle zone di intersezione di due o più tracce (figura 2b). L'attacco prosegue in profondità lungo il bordo del pozzetto, scalzandolo in alcuni casi dalla superficie. La superficie parallela alla direzione di crescita ha una densità di bordo dei pozzetti maggiore rispetto alla superficie perpendicolare (la struttura a ventaglio a squama di pesce, rispetto alle tracce cilindriche) per questo motivo risulta maggiormente corrosa. La figura 2c confronta i tempi di innesco dell'attacco sul bordo del pozzetto di fusione nelle prove potenziostatiche in funzione della temperatura della piastra. Si osserva come i logaritmi dei tempi di innesco diminuiscano linearmente al crescere della temperatura della piastra. Il fatto che il potenziale al quale si innesca la corrosione selettiva del bordo del pozzetto di fusione è indipendente dalla temperatura della piastra sembrerebbe indicare che la diversa distribuzione dei cristalli di silicio nella zona termicamente alterata influenzi solo la cinetica dell'attacco, ma non il potenziale al quale si produce. Una volta che il film passivo della matrice di alluminio adiacente ai cristalli idiomorfi di silicio ha ceduto, la velocità di propagazione dell'attacco è influenzata dall'effetto galvanico delle particelle catodiche di silicio, che aumenta al crescere delle dimensioni delle stesse. L'attacco selettivo avanza in questo caso rapidamente, impedendo alla matrice di alluminio di ripassivarsi.

## CONCLUSIONI

Le prove potenziostatiche hanno confermato la maggiore resistenza alla corrosione dei provini LPBF con superficie lucidata rispetto alle superfici tal quali. In queste prove sono stati determinati due potenziali di rottura, uno attribuito all'innesco della corrosione sul bordo del pozzetto di fusione, il secondo di rottura del film di passività su tutta la matrice. Questi risultati sono stati confermati dalle prove potenziostatiche eseguite ad un potenziale intermedio tra i due potenziali di rottura. La diversa temperatura della piastra non influenza i potenziali di rottura, ma il tempo di innesco della corrosione del bordo del pozzetto di fusione, che diminuisce al suo crescere.

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] Frazier W. Metal Additive Manufacturing: A Review. *J. of Materi Eng and Perform*, 2014; 23: 1917–1928.
- [2] Manfredi D, Calignano F, Krishnan, et al., From Powders to Dense Metal Parts: Characterization of a Commercial AlSiMg Alloy Processed through Direct Metal Laser Sintering. *Materials*. 2013; 6: 856–869.
- [3] Rao H, Giet S, Yang K, Wu X, Davies C. The influence of processing parameters on aluminium alloy A357 manufactured by Selective Laser Melting. *Materials Design*. 2016; 109: 334–346.
- [4] Aboulkhair N, Everitt N, Ashcroft I, Tuck C. Reducing porosity in AlSi10Mg parts processed by selective laser melting. *Additive Manufacturing*. 2014; 1:77–86.
- [5] Thijs L, Kempen K, Kruth J-P, Van Humbeeck J. Fine-structured aluminium products with controllable texture by selective laser melting of pre-alloyed AlSi10Mg powder. *Acta Materialia*. 2013; 61: 1809–1819.
- [6] Biffi C, Fiocchi J, Tuissi A. Laser Weldability of AlSi10Mg Alloy Produced by Selective Laser Melting: Microstructure and Mechanical Behavior. *J. Mater. Eng. Perf.* 2019; 28: 6714–6719.
- [7] Sander G, Tan J, Balan et al. Corrosion of Additively Manufactured Alloys: A Review. *Corrosion* 2018; 74: 1318–1350.
- [8] Cabrini M, Lorenzi S, Pastore T, et al. Analysis of corrosion resistance of the AlSiMg alloy obtained by additive manufacturing in chloride solution. *Metallurgia Italiana*. 2016; 108: 137–146.
- [9] Revilla R, Verkens D, Rubben T, De Graeve I. Corrosion and Corrosion Protection of Additively Manufactured Aluminium Alloys—A Critical Review. *Materias*. 2020; 13: doi:10.3390/ma13214804.
- [10] Chen H, Zhang C, Jia D, Wellmann D, Liu W. Corrosion Behaviors of Selective Laser Melted Aluminum Alloys: A Review. *Metals*. 2020; 10: doi:10.3390/met10010102.
- [11] Cabrini M, Lorenzi S, Pastore T, et al. Corrosion behavior of AlSi10Mg alloy produced by laser powder bed fusion under chloride exposure. *Corr. Sci.* 2019; 152: 101–108.
- [12] Cabrini M, Lorenzi S. et al. Statistical approach for electrochemical evaluation of the effect of heat treatments on the corrosion resistance of AlSi10Mg alloy by laser powder bed fusion. *Electrochim. Acta*, 2019; 305: 459–466.
- [13] Galvele J, De Micheli S. Mechanism of intergranular corrosion of Al-Cu alloys. *Corr. Sci.* 1970; 10: 795–807.
- [14] Ramgopal T, Gouma P, Frankel G. Role of Grain-Boundary Precipitates and Solute- Depleted Zone on the Intergranular Corrosion of Aluminum Alloy 7150. *Corrosion*. 2002; 58: 687–697.
- [15] Huang T-S, Frankel G. Influence of grain structure on anisotropic localized corrosion kinetics of AA7xxx-T6 alloys. *Corr. Eng. Sci. Tech.* 2006; 41: 192–199.

# Effect of the building platform temperature on localized corrosion of the Laser Powder Bed Fusion AlSi10Mg alloy

Potentiodynamic and potentiostatic polarization tests were performed in an aerated chloride solution on specimens laser powder bed fusion printed with different building platform temperatures. Potentiodynamic polarization tests showed two break-down potentials for the polished specimens. The first was associated with the initiation of corrosion localized on the edge of the melting pool, while the second with the breakage of the passive film of the matrix. On the specimens with the surface as built, these two potentials are practically superimposed and lower than the respective polished specimens. No differences were observed between the breakdown potentials of the specimens as a function of the temperature of the building platform, while the time to trigger the selective attack in the potentiostatic tests increases as the plate temperature decreases.

**KEYWORDS:** ALSI10MG, ADDITIVE MANUFACTURING, LPBF, LOCALIZED CORROSION, ELECTROCHEMICAL TESTS