



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Dipartimento di Scienze e Ingegneria della Materia, dell'Ambiente ed Urbanistica

Corso di Laurea Triennale in Ingegneria Meccanica

Studio della resistenza a corrosione di una lega di alluminio ottenuta per manifattura additiva con diverse orientazioni di stampa

Investigation on the corrosion resistance properties of an aluminium alloy obtained by additive manufacturing with different build-up orientations

Relatore:

Prof. Tiziano Bellezze

Tesi di Laurea di:

Marco Santoro

A.A. 2021/2022

Indice

1. Introduzione	3
1.1 La corrosione	4
1.1.1 Introduzione	4
1.1.2 Principali meccanismi di corrosione	4
1.1.3 Tipologie principali di corrosione ad umido	5
1.1.3.1 Pitting	6
1.1.3.2 Crevice	9
1.2 Alluminio	11
1.2.1 Generalità	11
1.2.2 Classificazioni dell'alluminio e delle sue leghe	11
1.2.3 Caratteristiche della lega AlSi10Mg	14
1.3 Additive Manufacturing	14
1.3.1 Introduzione	14
1.3.2 Processi di additive manufacturing	14
1.3.3 Feedstock	16
1.3.4 Qualità dei manufatti realizzati tramite AM	16
1.3.5 Direct Metal Laser Sintering	17
2. Materiali e metodi	18
2.1 Introduzione	18
2.2 Campioni AlSi10Mg	18
2.3 Procedura preparazione campioni	20
2.4 Analisi elettrochimiche	22
2.5 Attacco metallografico	25
3. Risultati e discussioni	26
3.1 Curve di polarizzazione potenziodinamica (PP)	26
3.1.1 Confronto campioni stampati a 5°, 85° e 90° as-sintered	26

3.1.2 Confronto campioni stampati a 5°, 85° e 90° heat-treated.....	28
3.1.3 Confronto campioni stampati a 5° AS e HT	29
3.1.4 Confronto campioni stampati a 85° AS e HT	30
3.1.5 Confronto campioni stampati a 90° AS e HT	31
3.1.6 Misure dei potenziali.....	32
3.2 Microscopia ottica	33
3.3 Microstruttura	36
4. Conclusioni	38
5. Riferimenti bibliografici	40

1. Introduzione

In questo lavoro sono state studiate le proprietà di resistenza a corrosione di campioni stampati in AlSi10Mg, una lega di alluminio che è caratterizzata da buona resistenza a corrosione, buona formabilità, buon rapporto rigidità peso e da una buona resistenza alle sollecitazioni meccaniche [1]. I campioni sono stati realizzati con una tecnica di manifattura additiva chiamata Direct Metal Laser Sintering (DMLS), che è un processo diverso dalle tecniche più tradizionali quali per esempio il casting o l'estrusione e si basa sulla costruzione del provino strato per strato. Lo scopo della sperimentazione è l'analisi del comportamento a corrosione dei campioni di AlSi10Mg immersi in una soluzione elettrolitica di Harrison diluita (DHS) a base di NaCl e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. I campioni in esame sono stati realizzati con differenti orientazioni di crescita (5° - 85° - 90°) e analizzati tal quali e trattati termicamente con il trattamento di distensione, che consisteva nel mantenere il provino a 300°C per 2 ore. L'analisi è stata eseguita attraverso la registrazione di curve di polarizzazione potenziodinamica anodica (PP); successivamente, sono stati osservati con microscopia ottica a diversi ingrandimenti. Sono state effettuate anche osservazioni in seguito ad attacchi metallografici effettuati con il reagente di Keller. La prima parte della tesi è dedicata ad un approfondimento sulla corrosione, sull'alluminio e le sue leghe e infine sull' Additive Manufacturing (AM). La seconda sezione, invece, si concentra sulla preparazione dei campioni utilizzati durante la sperimentazione e su quali indagini sono state svolte su di essi. I risultati sono presentati e discussi nel terzo capitolo e, infine, le conclusioni vengono illustrate nella parte finale della tesi.

1.1 La corrosione

1.1.1 Introduzione

La corrosione è un fenomeno spontaneo che provoca il deterioramento, generalmente lento, del materiale causato dall'interazione chimico-fisica con l'ambiente circostante. Per effetto del processo corrosivo il materiale subisce una progressiva e irreversibile perdita delle sue proprietà tecnologiche (chimiche, fisiche, meccaniche). Questo concetto può essere esteso anche agli altri materiali come i ceramici e le materie plastiche che, alla pari dei metalli, hanno comunque tendenza a degradarsi [2].

1.1.2 Principali meccanismi di corrosione

Il modo in cui la corrosione si presenta, può essere suddiviso in due meccanismi principali:

- **Ossidazione a caldo:** avviene in assenza di umidità e con velocità sensibile solo ad alte temperature, prende il nome di corrosione a secco o a caldo. È una reazione eterogenea che porta alla formazione di uno strato di prodotti corrosione, ovvero ossidi, sulla superficie del metallo. Se l'ossido è poroso, il processo può avvenire con una velocità elevata. Comunque, anche nel caso in cui lo strato non sia poroso, la corrosione può procedere se l'ossido possiede caratteristiche di conducibilità sia ionica che elettronica;
- **Corrosione ad umido:** è un fenomeno che avviene con un meccanismo elettrochimico in presenza di un elettrolita. La corrosione si sviluppa attraverso dei processi che avvengono simultaneamente: una semireazione anodica all'interfaccia metallo/soluzione, un passaggio degli elettroni attraverso il materiale metallico fino a raggiungere il sito catodico, una semireazione catodica che utilizza gli elettroni liberati dalla reazione di ossidazione e infine la chiusura del circuito mediante passaggio di corrente per conduzione ionica attraverso l'elettrolita [2].

In questo studio sono stati studiati gli attacchi localizzati dovuti a corrosione ad umido.

1.1.3 Tipologie principali di corrosione ad umido

Le varie forme di corrosione ad umido dipendono da diversi fattori come la natura elettrochimica del processo di corrosione, gli aspetti ambientali, microstrutturali e geometrici.

La classificazione delle varie forme di corrosione viene generalmente fatta su una base morfologica, distinguendo i fenomeni generalizzati da quelli localizzati e da quelli selettivi.

Quando tutta la superficie del metallo è interessata dall'attacco corrosivo si parla di corrosione generalizzata e di solito avviene quando il metallo è immerso in soluzioni particolarmente aggressive. Può procedere in maniera uniforme o disuniforme, provocando un progressivo assottigliamento del metallo fino alla messa fuori uso della struttura.

Si ha invece corrosione localizzata quando l'attacco interessa solo alcune zone della superficie del metallo. Si suddividono in: pitting, crevice, tensocorrosione, fatica-corrosione, corrosione intergranulare e corrosione-erosione.

Si ha corrosione selettiva quando il fenomeno interessa solo singole zone specifiche del materiale e si divide in: cristallografica, intergranulare, interdendritica e dealligazione [2].

In Fig. 1.1 viene riportato uno schema delle varie forme di corrosione precedentemente citate.

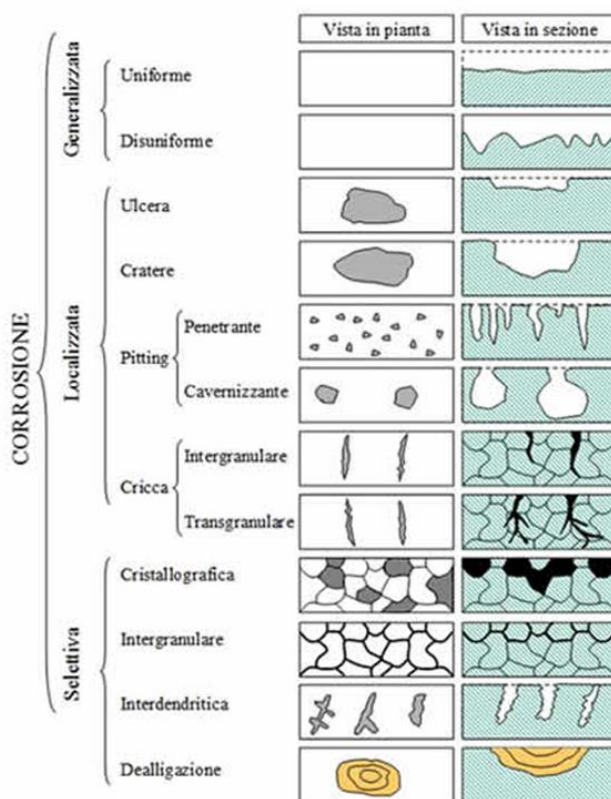


Figura 1.1: Tipologie principali di corrosione [3].

1.1.3.1 Pitting

Il pitting è una forma di corrosione localizzata di tipo penetrante ed ha un ruolo centrale nello studio condotto. I punti di attacco hanno dimensioni solitamente comprese tra 0.1 mm e 2 mm di diametro. La morfologia dell'attacco può essere penetrante o cavernizzante, come illustrato in Fig. 1.2.

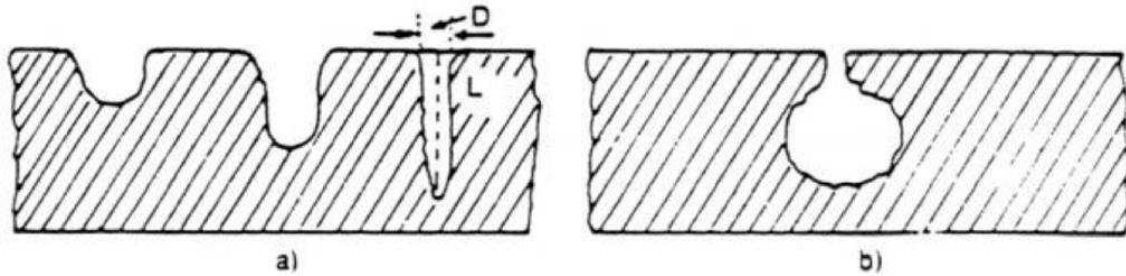


Figura 1.2: Morfologia attacco per pitting: a) penetrante; b) cavernizzante [2].

Questa forma di corrosione si riscontra su materiali che presentano un comportamento attivo-passivo che interagiscono con un ambiente contenente agenti depassivanti, capaci cioè di causare la rottura del film di passivazione. Le soluzioni saline industriali e le acque naturali contenenti ossigeno e ioni cloruro, in particolare l'acqua di mare, costituiscono ambienti tipici per il manifestarsi dell'attacco localizzato. La pericolosità dell'attacco per pitting è dovuta soprattutto al fatto che nonostante la perdita di materiale metallico sia trascurabile, in rapporto al materiale totale che costituisce il campione corrosivo, la profondità delle cavità può giungere in breve tempo a interessare l'intero spessore della parete metallica. Questo è dovuto al rapido effetto perforante che ha luogo a causa del rapporto molto elevato tra l'area catodica e quella anodica [2]. Inoltre, se il materiale è sottoposto a sollecitazioni meccaniche, i pit costituiscono sede di nucleazione di cricche che possono portare alla rottura. Il meccanismo di corrosione per pitting può essere suddiviso in due fasi: una di innesco e una di accrescimento.

La fase di innesco rappresenta il tempo che intercorre ai fini della rottura del film passivo ad opera di agenti depassivanti, come ad esempio gli ioni cloruro Cl^- . La durata di tale fase dipende sia dalle caratteristiche del materiale che dell'ambiente. Le zone in cui si ha l'innesco sono tali da presentare una maggiore suscettibilità alla rottura del film protettivo, che risulta debole o caratterizzato da difetti oppure a contatto con ambienti localmente più aggressivi. Inoltre una maggiore concentrazione di specie aggressive o temperature più elevate hanno un effetto sulla durata della fase di innesco. La fase di avanzamento inizia quando l'attacco corrosivo si è innescato ed è in questo stadio che si sviluppa una corrente di macrocoppia tra la zona anodica, data dalla porzione di metallo

scoperta, e la zona catodica, costituita dalla superficie del metallo ancora passiva. Tra le due zone esiste infatti una forza elettromotrice importante dovuta al rapporto svantaggioso tra piccola area anodica e grande area catodica, che provoca l'instaurarsi di densità di corrente di corrosione risultanti molto elevate.

La semireazione di ossidazione ha luogo nella zona del metallo in cui viene meno il film di passivazione mentre la semireazione di riduzione dell'ossigeno (o altre specie ossidanti) avviene nella restante superficie che invece mantiene il film protettivo. Difatti, una volta innescato, il pitting è autocatalitico in quanto avvengono una serie di modificazioni fisiche e chimiche che contribuiscono a favorire l'avanzare della corrosione nella cavità del pit e contemporaneamente la protezione delle zone circostanti: all'interno della cavità l'eccesso di carica positiva dovuto agli ioni metallici è compensato da un aumento della concentrazione di Cl^- che, congiuntamente all'acidificazione per idrolisi, rende la soluzione localmente più aggressiva e impedisce la passivazione del metallo, favorendone il comportamento attivo. Al contrario, nelle zone catodiche, la riduzione dell'ossigeno provoca un aumento del pH, rendendo ancor più stabile il film di passivazione preesistente.

Spesso i prodotti della corrosione tendono a depositarsi in corrispondenza del bordo di apertura della cavità e rafforzano, in tal modo, la separazione tra zona anodica e catodica.

In Fig. 1.3 viene illustrato lo schema del funzionamento di questo fenomeno.

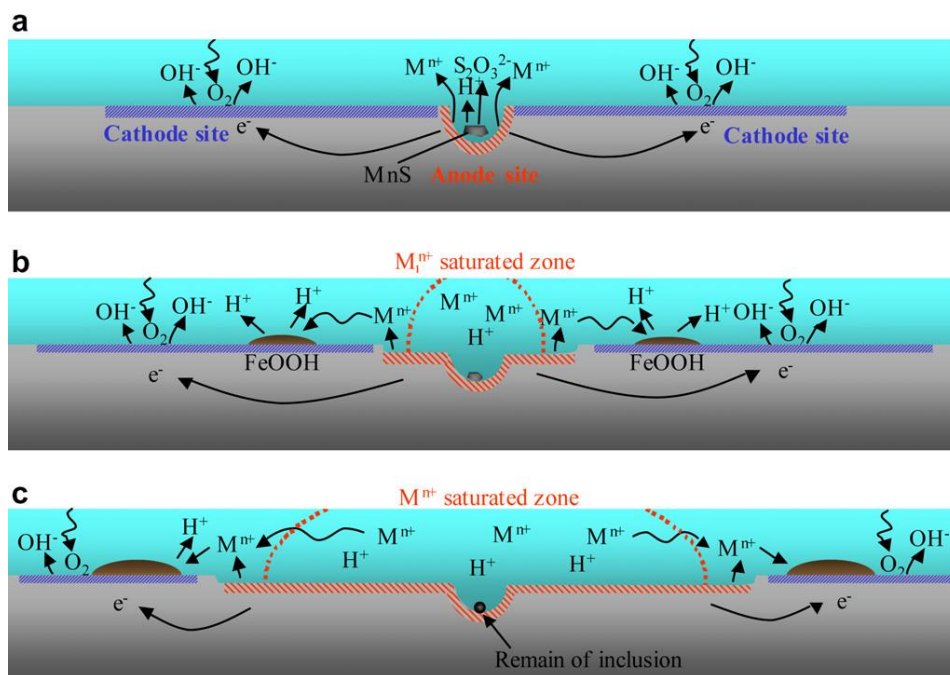


Figura 1.3: Schema del meccanismo di corrosione per pitting sotto un sottile strato di soluzione elettrolitica [4].

Il comportamento di un materiale attivo-passivo è descritto attraverso una curva in cui nelle ascisse si ha il logaritmo della densità di corrente, che si misura con il passaggio degli elettroni durante la corrosione, e nelle ordinate la differenza di potenziale elettrico che si misura tra anodo e catodo all'avanzare della corrosione. Questa curva prende il nome di caratteristica anodica. Quando l'attacco per pitting ha inizio il potenziale di transpassivazione, che è il valore dopo il quale se sono presenti cloruri si innescano attacchi localizzati, è in questo caso coincidente col potenziale di pitting E_{pit} . Tuttavia, nei materiali attivo-passivi, se il pitting è stato innescato, esso può propagarsi anche a potenziali più bassi di E_{pit} . Tale fenomeno, definito passività imperfetta, si manifesta ove il potenziale di corrosione E_{corr} è superiore ad un determinato valore del potenziale definito potenziale di protezione o ripassivazione E_{prot} . Al contrario, quando $E_{corr} < E_{prot}$, il pitting, se innescato, non si propaga, tant'è che E_{prot} è definibile come il potenziale in corrispondenza del quale si ha la cessazione della crescita dei pit innescati (Fig. 1.4).

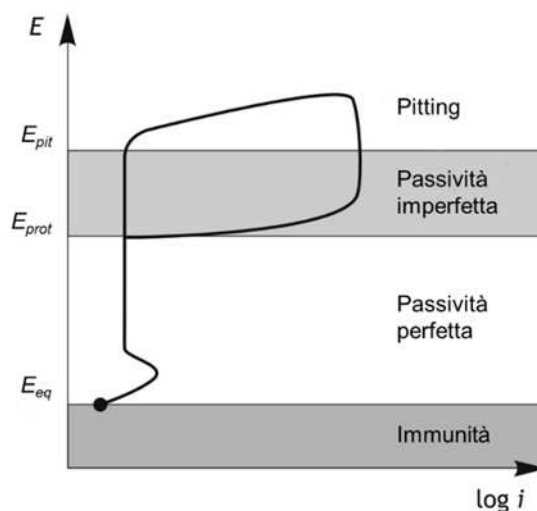


Figura 1.4: Curva anodica di un materiale attivo-passivo mostrante le zone di innesco del pitting, di passività perfetta, di passività imperfetta e di immunità [5].

Il pitting è in generale favorito da vari fattori quali soluzioni stagnanti, acide o neutre, contenenti anioni come Cl^- e Br^- ; elevata rugosità della superficie; temperature elevate; presenza di depositi sulla superficie metallica; danneggiamento e rottura del film di passivazione. In particolare, la presenza di cloruri causa l'abbassamento del ramo anodico del metallo attivo-passivo (Fig. 1.5). Con l'aumento della concentrazione dei cloruri, nella curva anodica si registra una diminuzione della zona in cui il materiale risulta passivo. Di conseguenza si abbassa il valore del potenziale di pitting così da rendere il materiale più suscettibile a corrosione localizzata per pitting. Si può prevenire

l'attacco corrosivo per pitting facendo lavorare i materiali al di sotto del potenziale di transpassivazione. A tal fine si può agire in due modi: aumentando il potenziale di transpassivazione o diminuendo il potenziale di lavoro, andando a diminuire il potere ossidante dell'ambiente [2].

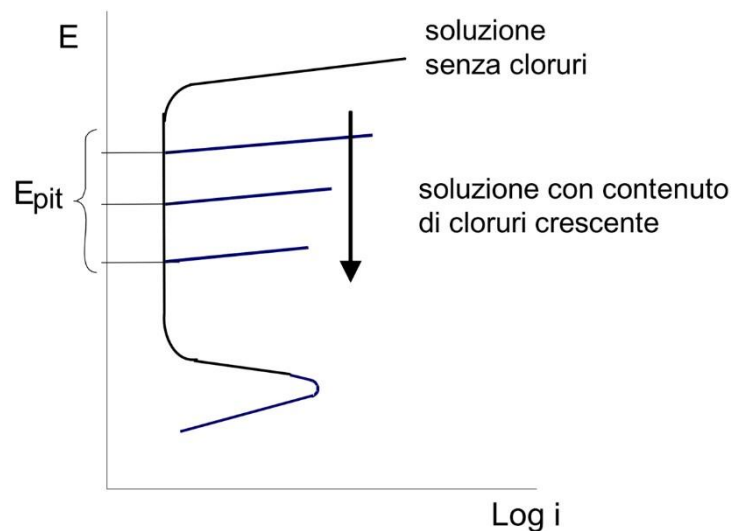


Figura 1.5: Condizioni di equilibrio in assenza di e a concentrazioni crescenti di cloruri [6].

Inoltre, disomogeneità superficiali fisiche o chimiche rendono il materiale ancora più suscettibile ad attacchi di corrosione localizzata: ci sono elementi come Cr e Mo che rafforzano il film passivo e migliorano la resistenza a questa tipologia di corrosione localizzata, mentre inclusioni non metalliche, ad esempio i solfati, costituiscono dei possibili punti di innesco del pitting [7,8]. In generale, se paragonate ai difetti fisici, le disomogeneità chimiche influiscono maggiormente sulle proprietà protettive del film passivo [9].

1.1.3.2 Crevice

Il fenomeno di corrosione per crevice, o anche detta corrosione interstiziale, è un tipo di attacco localizzato che si manifesta sia su numerosi materiali ferrosi che su materiali non ferrosi, con caratteristica attiva-passiva e in corrispondenza delle zone nelle quali risultano limitati sia il volume che la mobilità dell'elettrolita. Gli interstizi che provocano la corrosione sono molto sottili, solitamente di dimensioni minori del millimetro. Questi interstizi possono essere causati da delle particolari conformazioni del pezzo, dall'assemblaggio di due parti metalliche e dalla precipitazione dei prodotti di corrosione o di corpi estranei. Nell'ultimo caso si parla anche di corrosione sotto

schermo [2]. Il meccanismo alla base è simile a quello del pitting, in quanto si sviluppa attraverso uno stadio iniziale di innesco e uno successivo di accrescimento o sviluppo (Fig. 1.6). L'innesco avviene per areazione differenziale causata dalla diminuzione della concentrazione dell'ossigeno all'interno della fessura per via del comportamento passivo del materiale. Questo effetto dà origine ad una zona asfittica e poco ossidante, portando il metallo a lavorare nella zona di attivazione, poiché non riesce più a ripassivarsi. All'esterno della fessura il materiale lavora nella zona di passività con un potenziale più nobile. Così facendo si crea una differenza di potenziale tra esterno e interno dell'interstizio (corrosione galvanica), che porta ad un aumento dell'intensità dell'attacco corrosivo. In aggiunta, all'interno della fessura si crea un ambiente acido a causa della diminuzione del pH per l'idrolisi degli ioni metallici, con lo stesso meccanismo riscontrato nel caso del pitting, per cui nella fase di sviluppo all'interno dell'interstizio si ha anche corrosione acida con riduzione degli ioni H^+ . La prevenzione di questo attacco va effettuata in sede di progettazione e di costruzione, in modo da eliminare le cause principali di formazione di interstizi. I materiali adatti agli impieghi in condizioni favorevoli all'instaurarsi della corrosione interstiziale sono quelli che presentano una caratteristica di passività anche quando si trovano a modesti tenori di ossigeno previsti all'interno delle fessure [2].

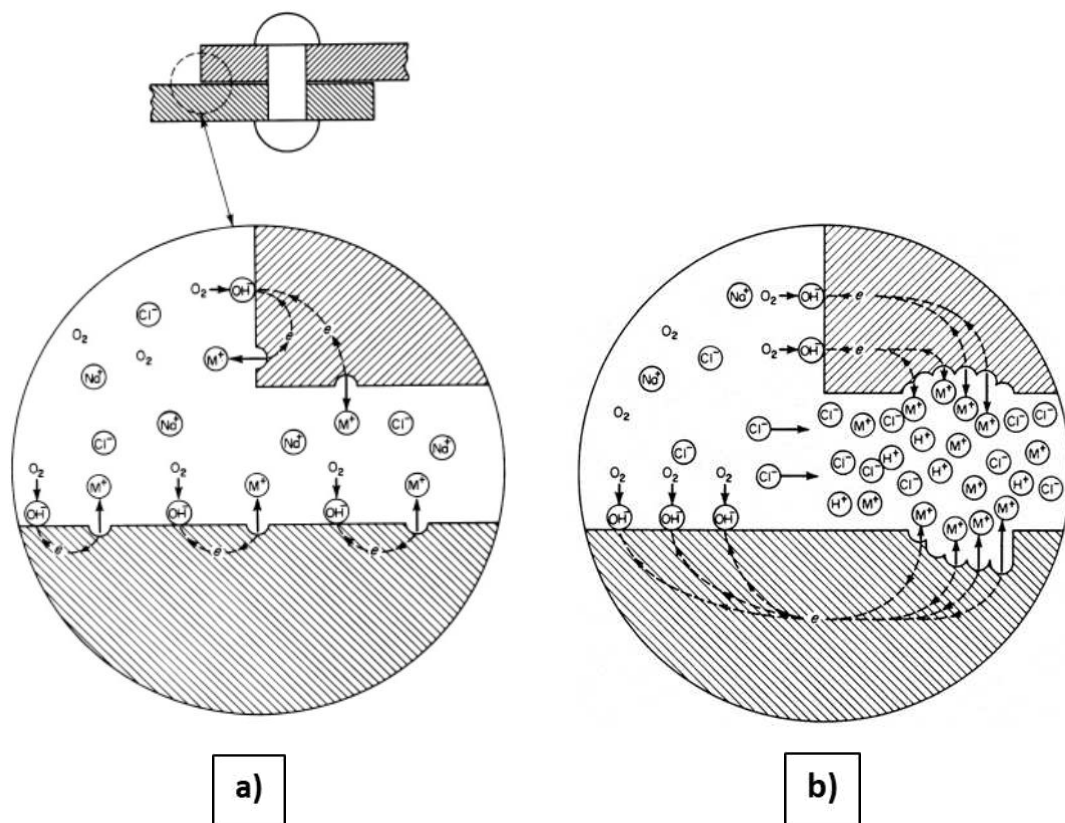


Figura 1.6: Schema del meccanismo di un attacco per crevice: a) innesco; b) propagazione.

1.2 Alluminio

1.2.1 Generalità

L'alluminio si trova in natura sotto forma di bauxite, un minerale di colore rosso composto da ossidi e idrossidi di alluminio e ferro e che spesso si trova unito a rocce inerti che costituiscono lo sterile nel processo di affinazione successivo a quello di estrazione del minerale dalle cave. Nel processo di Bayer [10], si fa reagire la bauxite con idrossido di sodio caldo per convertire l'alluminio nel minerale in alluminato di sodio. Dopo la separazione del materiale insolubile, viene fatto precipitare idrossido di alluminio dalla soluzione di alluminato, l'idrossido di alluminio viene quindi raccolto e calcinato ad ossido di alluminio Al_2O_3 . L'alluminio e le sue leghe vengono utilizzati molto nell'industria dei trasporti per via delle loro caratteristiche come la bassa densità ($2,7 \text{ g cm}^{-3}$), l'elevata resistenza a corrosione, la buona formabilità e la possibilità di essere riciclato con molta facilità. Inoltre, ha buone proprietà elettriche che lo rendono adatto per molte applicazioni nell'industria elettronica. Sebbene di per sé l'alluminio non abbia un'elevata resistenza meccanica, questa può essere aumentata notevolmente nelle leghe mediante l'aggiunta di alcuni elementi, quali per esempio il rame e il silicio. Infine l'alluminio ha un costo molto basso, cosa che lo rende accessibile con molta facilità [11].

1.2.2 Classificazioni dell'alluminio e delle sue leghe

Le leghe di alluminio si classificano in due macro-aree: leghe da fonderia (per la produzione di getti) e leghe da deformazione plastica (per la produzione di laminati, estrusi e fucinati). Le leghe da deformazione plastica vengono definite in tal modo perché il loro utilizzo avviene allo stato di semilavorati deformati plasticamente a freddo, in particolare laminati ed estrusi; esse rappresentano la tipologia più importante fra le leghe leggere dell'alluminio, sia per quel che riguarda il numero di applicazioni che per la quantità di materiale prodotto [12]. Le leghe di alluminio ottenute per deformazione plastica sono classificate in base ai principali elementi in lega che contengono. Si utilizza a questo scopo una designazione che prevede un'identificazione della lega attraverso un numero di quattro cifre in cui la prima indica il principale elemento in lega ed è utilizzata per descrivere la famiglia di leghe caratterizzate dalla presenza di tale elemento, la seconda indica le eventuali varianti rispetto alla lega originaria o i limiti per le impurezze e le due ultime cifre nella serie 1XXX rappresentano la percentuale di alluminio (maggiore del 99.00%),

mentre nelle altre serie identificano una particolare lega all'interno della famiglia o la specifica purezza dell'alluminio [11].

A sua volta le leghe di alluminio da deformazione plastica si suddividono in base alle loro caratteristiche metallurgiche in leghe da trattamento termico (precipitazione delle seconde fasi indurenti) e in leghe da incrudimento (indurimento per deformazione plastica). Le leghe trattabili termicamente sono leghe le cui proprietà meccaniche possono essere regolate attraverso trattamenti termici. Per aumentare la resistenza a sollecitazioni meccaniche solitamente si esegue un processo di rafforzamento per precipitazione che si caratterizza in tre stadi fondamentali:

1. **il trattamento termico di solubilizzazione:** la lega viene riscaldata e mantenuta, per il tempo necessario, ad una temperatura tale per cui si riesca ad ottenere una soluzione solida uniforme;
2. **la tempra di soluzione:** il campione viene raffreddato velocemente a bassa temperatura e il mezzo di tempra è solitamente acqua a temperatura ambiente. Con questo trattamento si ottiene una soluzione sovrasatura che nel tempo tende a raggiungere una fase di equilibrio, grazie alla diminuzione della solubilità con la diminuzione della temperatura;
3. **l'invecchiamento:** il processo permette la formazione di precipitati finemente dispersi all'interno della lega che limitano il movimento delle dislocazioni durante la deformazione: si formano degli ostacoli che rallentano il moto delle dislocazioni determinando così un aumento della resistenza meccanica del materiale. Se l'invecchiamento avviene a temperatura ambiente è detto invecchiamento naturale, mentre se è realizzato ad elevata temperatura è detto invecchiamento artificiale [11].

Inoltre il trattamento di ricottura è molto diffuso ed estremamente importante per le leghe di alluminio, perché con esso la lega acquisterà le caratteristiche meccaniche di resistenza e duttilità ottimali per tutti quei processi metallurgici a caldo e tutte quelle lavorazioni di formatura, cui tipicamente le leghe sono sottoposte per la realizzazione di componenti di interesse tecnologico [13].

Non tutte le leghe possono essere trattate termicamente come riporta la Tab. 1.1.

Tabella 1.1: Suddivisione delle leghe di alluminio in trattabili termicamente e non trattabili termicamente.

LEGHE TRATTABILI TERMICAMENTE	LEGHE NON TRATTABILI TERMICAMENTE
2XXX	1XXX
6XXX	3XXX
7XXX	4XXX
8XXX	5XXX

Lo stato di fornitura delle leghe di alluminio è descritto da una lettera come riportato nella Tab. 1.2.

Tabella 1.2: Principali stati delle leghe di alluminio.

F	Grezzo di colata
H	Incrudito
O	Ricotto
W	Tattamento di solubilizzazione
T	Tattamento termico

La lettera T, che indica una lega trattata termicamente, viene seguita da un numero che identifica la sequenza di trattamenti subiti dalla lega (Tab. 1.3).

Tabella 1.3: Trattamenti termici tipici delle leghe di alluminio [11].

T1	Raffreddato al termine di un processo di formatura ad elevata temperatura e invecchiato naturalmente
T2	Raffreddato al termine di un processo di formatura ad elevata temperatura, lavorato a freddo e invecchiato naturalmente
T3	Solubilizzato, lavorato a freddo ed invecchiato naturalmente
T4	Solubilizzato e invecchiato naturalmente
T5	Raffreddato al termine di un processo di formatura ad elevata temperatura e invecchiato artificialmente
T6	Solubilizzato e invecchiato artificialmente
T7	Solubilizzato e sovra-invecchiato
T8	Solubilizzato, lavorato a freddo e invecchiato artificialmente
T9	Solubilizzato, invecchiato artificialmente e lavorato a freddo

1.2.3 Caratteristiche della lega AlSi10Mg

L'AlSi10Mg è una lega di alluminio che viene generalmente realizzata attraverso processi di AM grazie ai quali si riescono a migliorare le caratteristiche della lega quali la durezza, la resistenza a snervamento e a trazione, rispetto alla lega realizzata con processi di produzione convenzionali come il casting. Le proprietà principali della lega sono: una buona formabilità, un buon rapporto rigidità/peso, un'elevata resistenza a sollecitazioni meccaniche ed elevata resistenza a corrosione. Queste caratteristiche lo rendono un materiale perfetto per sostituire i materiali più pesanti nell'industria dei trasporti, come il ferro o il rame. In alcune situazioni si sottopone la lega ad un trattamento termico di distensione per diminuire le tensioni interne che possono essere rimaste a seguito del processo di Additive Manufacturing [14].

1.3 Additive Manufacturing

1.3.1 Introduzione

L'American Society for Testing and Materials (ASTM) International definisce l'Additive Manufacturing (AM) come un processo di unione di materiali per la realizzazione di oggetti, partendo dai dati di un modello 3D, solitamente strato dopo strato, in opposizione alle metodologie di manifattura sottrattiva [15]. Questa tecnologia permette di fabbricare manufatti near net-shape con parti uniche e complesse ottenendo un risparmio sui costi, se comparata alle tecnologie di fabbricazione convenzionali. Il risparmio non è tanto sul processo di produzione, in quanto i processi di AM potrebbero avere dei costi elevati, ma piuttosto sulle lavorazioni, poiché il componente realizzato mediante AM risulta essere molto vicino alla forma finale cercata e ciò permette di eliminare lavorazioni successive per raggiungerla. Un ulteriore risparmio dei costi si noterebbe sul versante dei trasporti, poiché la produzione dei componenti per AM non richiede spesso una specifica manodopera e dunque c'è maggiore reperibilità dei componenti [16].

1.3.2 Processi di additive manufacturing

La ASTM International suddivide i processi di AM in sette principali categorie, in relazione sia allo stato della materia prima (feedstock) e sia alla tecnica di deposizione utilizzata. Le categorie, riassunte in Fig. 1.7, sono: VAT Photopolymerization, Material Jetting, Material Extrusion, Powder Bed Fusion, Binder Jetting, Direct Energy Deposition, and Sheet Lamination [17].

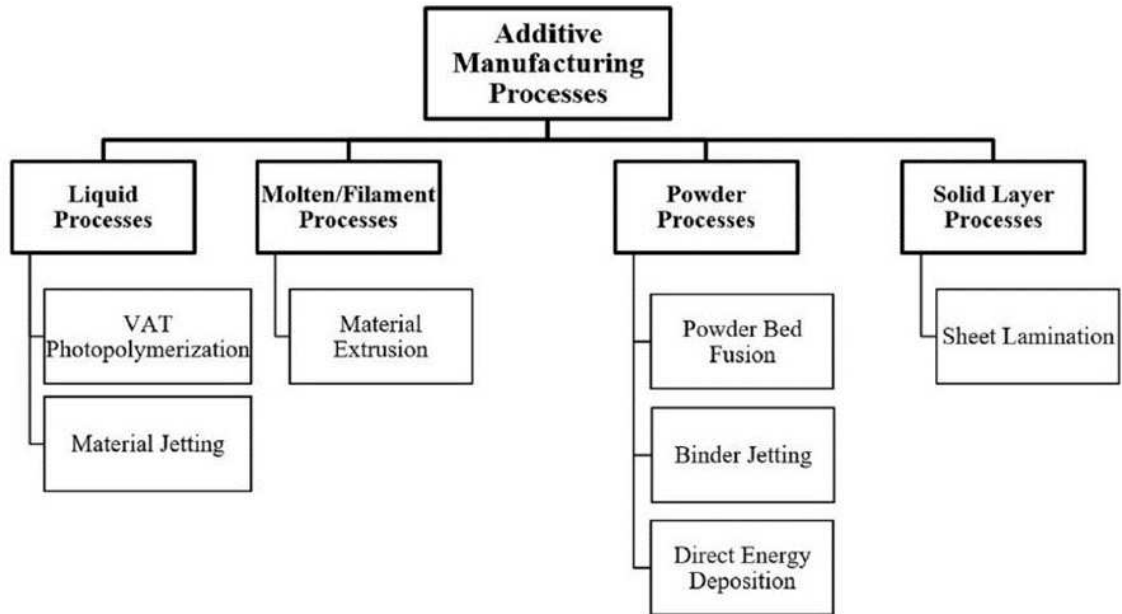


Figura 1.7: Categorie di AM in relazione allo stato della materia prima in ingresso e al metodo di deposizione [17].

La Fig. 1.8 mostra invece una classificazione dei vari processi di AM in relazione allo stato della materia prima in ingresso.

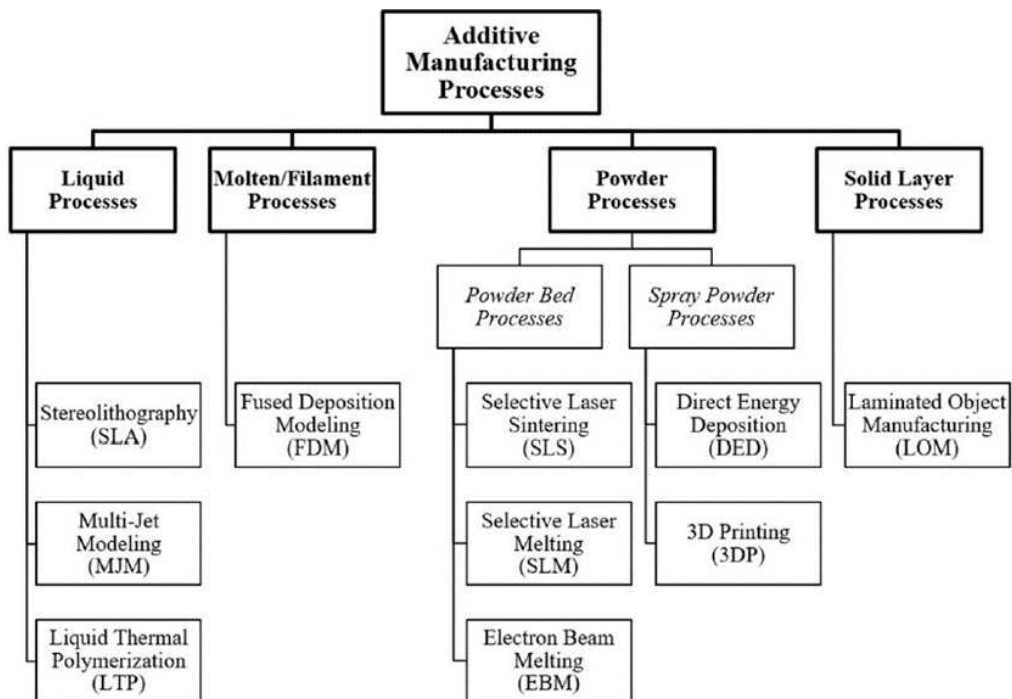


Figura 1.8: Rappresentazione schematica dei principali processi di AM [17].

I processi più rilevanti di AM utilizzati per la fabbricazione di leghe metalliche, e acciai, sono il Powder Bed Processes (PBP) e lo Spray Powder Processes (SPP) [16].

1.3.3 Feedstock

I materiali per l'AM si possono suddividere in due principali famiglie: quella dei polimeri, che garantisce costi inferiori sia per l'acquisto che per le tecnologie di stampa, e quella dei metalli che offre prestazioni di livello più elevato. I metalli vengono utilizzati come feedstock nei processi di AM sotto forma di polvere. Nei processi di PBP e SPP, vengono utilizzate queste polveri metalliche per realizzare il componente depositando uno strato dopo l'altro [16]. Le caratteristiche delle polveri di metallo influenzano le proprietà del materiale con cui viene fabbricato il componente, come la densità delle parti e la porosità.

1.3.4 Qualità dei manufatti realizzati tramite AM

La microstruttura dei manufatti ottenuti tramite AM è influenzata da diversi parametri di processo, come lo spessore degli strati, la potenza del laser e la velocità di scansione del laser; pertanto, può essere molto differente da quella ottenuta con l'impiego di metodi convenzionali. I pezzi stampati sono near net-shape a differenza di quelli che si ottengono dai processi tradizionali, ovvero è possibile arrivare alla forma finale con poche ulteriori lavorazioni.

I manufatti realizzati tramite AM presentano una rugosità Ra generalmente molto elevata. Si tratta di uno svantaggio rilevante che rende necessario il ricorso a trattamenti di finitura superficiale per la riduzione della rugosità e il miglioramento della precisione geometrica. Un altro svantaggio delle tecnologie di AM risiede nella porosità residua superiore rispetto ai prodotti ottenuti per forgiatura, la quale è strettamente correlata alla velocità di scansione del raggio laser che sinterizza le polveri. La presenza di macropori, i quali si originano durante l'accostamento di layer diversi, e di micropori, imputabili alla fase di sinterizzazione, sono rappresentativi della porosità residua nel campione. Il veloce susseguirsi di riscaldamento e raffreddamento del materiale durante la lavorazione comporta la formazione di dislocazioni ed elevate tensioni residue. La rapidità con cui avvengono il riscaldamento e il raffreddamento porta inoltre alla formazione di microstrutture di non-equilibrio: risulta infatti possibile riscontrare anche a fine solidificazione, per via del repentino raffreddamento, la presenza di fasi che normalmente sarebbero presenti solo ad alte temperature [18].

1.3.5 Direct Metal Laser Sintering

La tecnologia Direct Metal Laser Sintering (DMLS) viene definita come “a powder-bed based Additive Manufacturing technique, which allows fully dense near net-shape parts to be obtained thanks to a powerful laser source able to melt and consolidate the powders layer by layer” [14], ovvero una tecnica di manifattura additiva grazie alla quale, attraverso il calore proveniente da un laser vengono sinterizzati e, in seguito, fatti solidificare strati successivi di polvere di un determinato materiale, in modo da formare il campione finale. Nel processo di DMLS la polvere di materiale con cui verrà formato il nostro campione (Tab. 1.4) è depositata in uno scompartimento e attraverso il movimento di un piano viene innalzato il livello portando uno strato di polvere al di fuori dello scompartimento. In seguito, grazie ad un rullo, lo strato viene trascinato in un comparto vicino e appianato. Questo strato di polvere è successivamente colpito da un laser che lo sinterizza e in seguito è lasciato solidificare, in modo che vada a costituire il primo layer del campione. In seguito viene trascinato un altro strato di polvere, con lo stesso meccanismo del primo strato, sul layer appena formato e di nuovo il laser agisce in una direzione diversa rispetto a quella con cui si forma lo strato precedente e forma un nuovo layer. Questo procedimento viene ripetuto fino a che non si raggiunge lo spessore del campione richiesto (Fig. 1.9). A fine processo il componente prende il nome di “as-sintered”.

Tabella 1.4: Composizione chimica della polvere del materiale AlSi10Mg [19].

CHEMICAL COMPOSITION - AlSi10Mg (powders)								
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Al
%wt	10.08	0.16	0.001	0.002	0.35	0.002	0.01	bulk

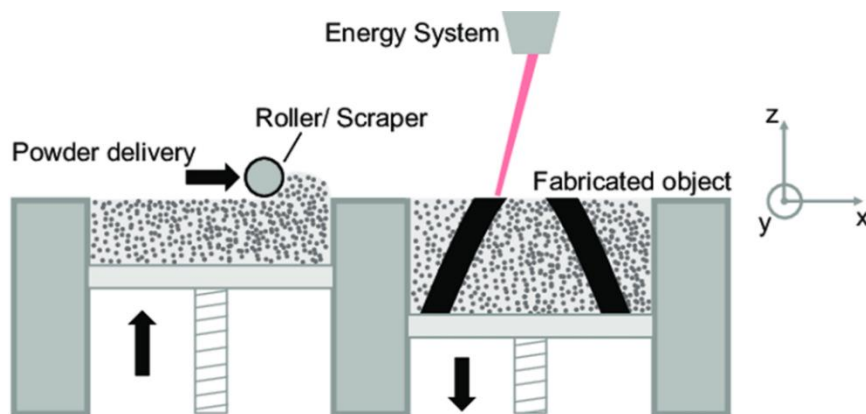


Figura 1.9: Meccanismo della DMLS [20].

2. Materiali e metodi

2.1 Introduzione

In questa sperimentazione è stata studiata la resistenza a corrosione di diversi campioni di alluminio realizzati con una tecnica di AM chiamata DMLS.

Sono stati presi in considerazione due diversi tipi di campioni: tal quali (o as-sintered) e sottoposti a trattamento termico di distensione. I provini sono stati stampati secondo tre orientazioni di crescita differenti di 5°, 85° e 90° rispetto al piano di stampa e sono stati studiati attraverso la registrazione di curve di PP in DHS, microscopia ottica a diversi ingrandimenti e osservazione della microstruttura in seguito ad un attacco metallografico con reagente di Keller.

2.2 Campioni AlSi10Mg

I provini in esame sono stati stampati con dimensioni di 25 mm x 25 mm ed uno spessore di 5 mm. I parametri di stampa sono riassunti nella Tab. 2.1.

Tabella 2.1: Parametri di stampa adottati.

PARAMETRI DI STAMPA	
Altezza layer	30 μm
Potenza massima laser	400 W
Velocità laser	800 mm s^{-1}
Orientazione di crescita rispetto al piano di stampa	5° - 85° - 90°

Sono stati analizzati tre campioni as-sintered con tre orientazioni di stampa diverse (5°, 85° e 90°) e tre campioni nelle stesse orientazioni di stampa ma trattati termicamente con un processo che prende il nome di distensione. Il trattamento consisteva nel riscaldare e mantenere il provino a 300 °C per 2 ore, con successivo raffreddamento in aria. Il trattamento termico a cui sono stati sottoposti i campioni è riassunto nella Tab. 2.2.

Nella Fig. 2.1 è mostrato uno schema rappresentativo di come sono stati realizzati i campioni con un'orientazione di stampa di 5° attraverso DMLS. Nella Fig. 2.2 è rappresentato lo schema di come sono stati realizzati i campioni con orientazione a 85° e nella Fig. 2.3 lo schema dei campioni a 90°.

Tabella 2.2: Trattamento termico a cui sono stati sottoposti i provini.

TRATTAMENTO TERMICO	
Distensione	Riscaldamento e mantenimento a 300 °C per 2 ore

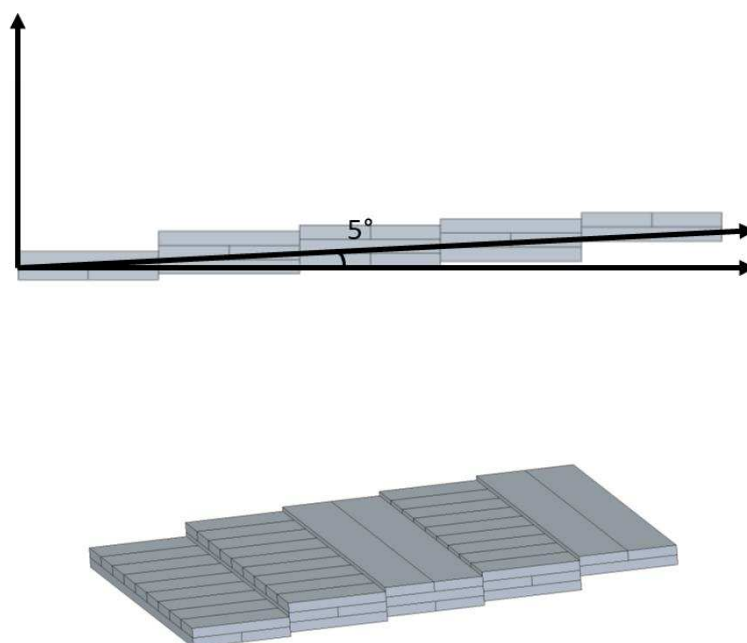


Figura 2.1: Rappresentazione schematica del processo di stampa dei campioni con orientazione di stampa di 5°.

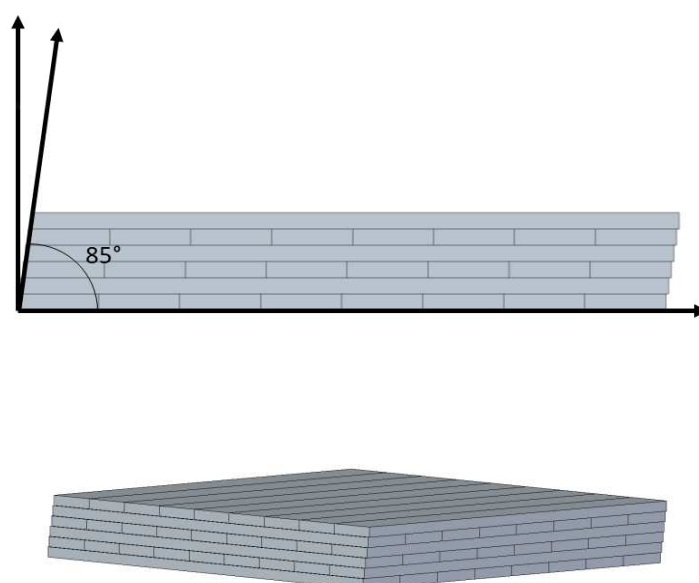


Figura 2.2: Rappresentazione schematica del processo di stampa dei campioni con orientazione di stampa di 85°.

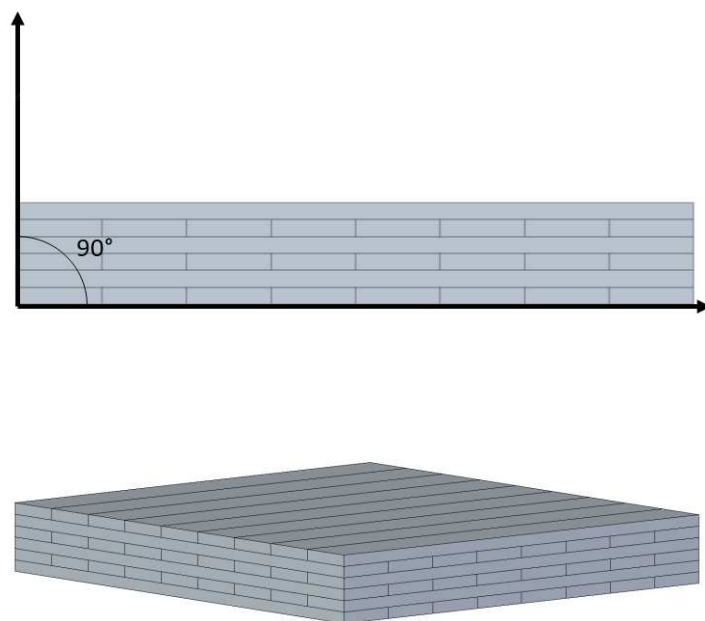


Figura 2.3: Rappresentazione schematica del processo di stampa dei campioni con orientazione di stampa di 90°.

Nella Tab. 2.3 vengono riportate le sigle con cui sono stati denominati i provini in base al trattamento termico.

Tabella 2.3: Sigle di denominazioni dei provini as-sintered e trattati termicamente.

DENOMINAZIONE PROVINI	
As-sintered	AS
Heat-treated (distensione)	HT

2.3 Procedura preparazione campioni

Prima di eseguire le analisi necessarie allo scopo della sperimentazione, tutti i provini di AlSi10Mg (Fig. 2.4 e 2.5) sono stati opportunamente preparati seguendo una determinata procedura. In primo luogo, i campioni sono stati inglobati in una resina polimerica poliacrilica lasciando esposta all'ambiente esterno una sola delle due superfici piane (Fig. 2.6). Successivamente è stato eseguito il processo di lappatura, con lo scopo di ridurre la rugosità, utilizzando delle carte abrasive in carburo di silicio a diversa grana, in ordine: 320, 600, 800, 1200, 2500, 4000 grit. Al termine della lappatura è stato eseguito un processo di pulitura della superficie esposta articolato in due fasi: la prima fase

consisteva in una sonicazione in acqua deionizzata per un tempo di 5 minuti, successivamente veniva effettuato, come in precedenza, una sonicazione ma questa volta in un solvente apolare, il normal-esano, per un tempo di 10 minuti. Questo processo permetteva di eliminare eventuali residui, polari e apolari, presenti sulla superficie del campione che avrebbero potuto interferire con le analisi elettrochimiche. Al termine di questa fase i campioni sono stati asciugati con aria calda per favorire l'evaporazione della soluzione apolare. In seguito è stato applicato sulla superficie esposta un nastro isolante protettivo e non conduttivo in polimide, sul quale era stato precedentemente realizzato un foro circolare di area di 3.14 cm^2 che permetteva di lasciare esposta alla soluzione elettrolitica una parte della superficie e schermava i bordi tra campione e resina poliacrilica. Prima di aver eseguito le analisi, è stato installato un contatto elettrico con l'utilizzo di un'asta in acciaio inossidabile (Fig. 2.7), che è stato in seguito sigillato dall'ambiente elettrolitico con una resina indurente bicomponente.

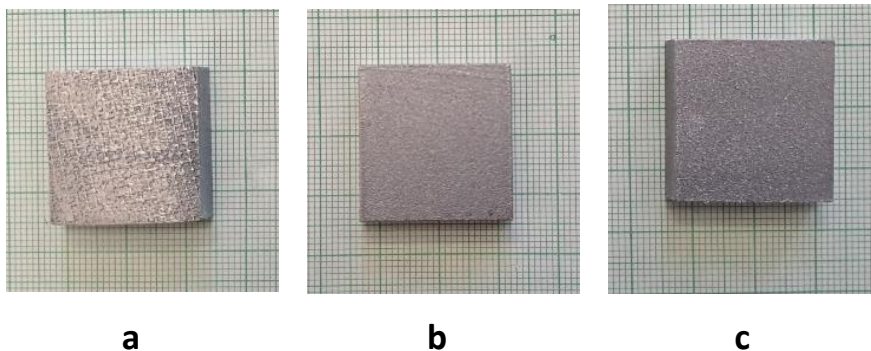


Figura 2.4: Provini di AlSi10Mg as-sintered: a) 5°, b) 85°, c) 90°.

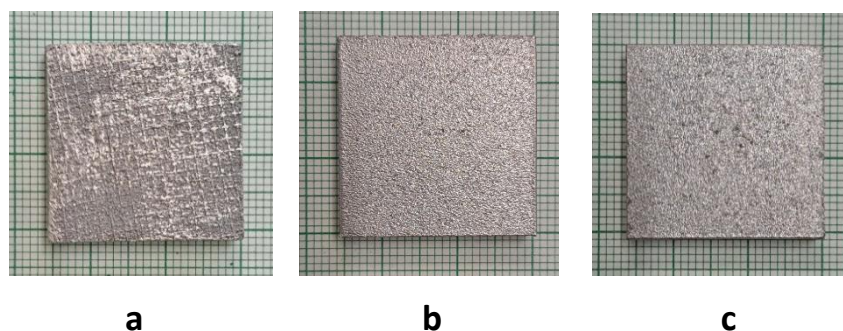


Figura 2.5: Provini di AlSi10Mg heat-treated: a) 5°, b) 85°, c) 90°.

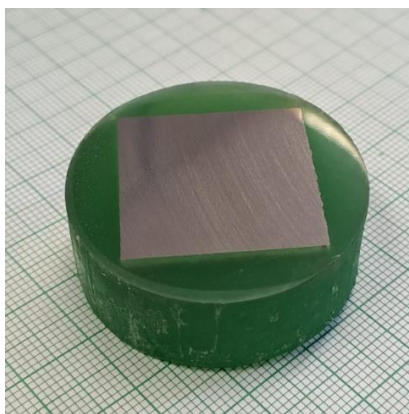


Figura 2.6: Campione in resina polimerica.



Figura 2.7: Asta in acciaio inossidabile per il collegamento elettrico.

2.4 Analisi elettrochimiche

In questa sperimentazione, per caratterizzare la resistenza alla corrosione dei campioni AlSi10Mg, è stata utilizzata una cella elettrochimica con una configurazione a tre elettrodi: come elettrodo di lavoro è stato utilizzato il provino di alluminio AlSi10Mg da analizzare, come elettrodo di riferimento l'elettrodo al calomelano saturo ($SCE=+0.241$ vs SHE) e, infine, una spirale in titanio attivato come contro elettrodo.

L'ambiente in cui sono stati inseriti gli elettrodi consisteva in una soluzione elettrolitica a base di $(NH_4)_2SO_4$ al 0.35% più NaCl al 0.05% in peso disciolti in acqua deionizzata. È stata scelta questa soluzione per riprodurre la condizione atmosferica nella quale il materiale può trovarsi in varie applicazioni. La Tab. 2.4 mostra un riassunto della configurazione con la quale sono state eseguite le analisi, mentre la Fig. 2.8 mostra un'immagine di come è stata utilizzata la cella elettrochimica.

Tabella 2.4: Configurazione della cella elettrochimica.

CELLA ELETTROCHIMICA	
Working	AlSi10Mg
Counter	Titanio attivato
Reference	SCE (E = 0.241 V vs SHE)
Soluzione elettrolitica	(NH ₄) ₂ SO ₄ 0,35% + NaCl 0,05%

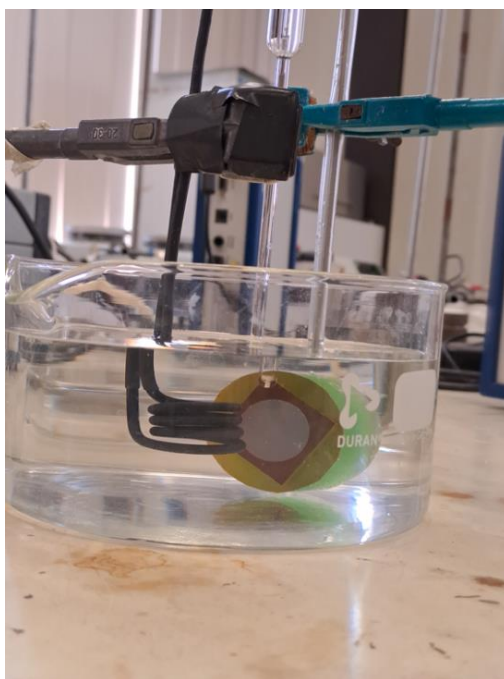


Figura 2.8: Cella elettrochimica.

Le indagini elettrochimiche svolte sono state le seguenti:

- **Potenziale di circuito aperto (OCP):** l'obiettivo di questa prima analisi è stato quello di raggiungere una condizione stazionaria che era ideale per eseguire le successive analisi. È stata eseguita per 30 minuti con un tempo di acquisizione ogni 3 secondi;
- **Spettroscopia d'impedenza elettrochimica (EIS):** è stata eseguita per poter calcolare il valore della caduta ohmica dovuta alla resistenza della soluzione. Aveva come scopo la correzione delle curve PP. È stata eseguita con una perturbazione AC dell'intensità di 10 mV

e con un'acquisizione di 10 punti per decade e in un intervallo di frequenza di 100 kHz – 1 Hz;

- **Polarizzazione potenziodinamica (PP):** è stata eseguita con lo scopo di conoscere il potenziale di pitting, che è un indice della resistenza ad attacco localizzato in soluzione di cloruri leggermente acida. È stata effettuata applicando un potenziale in funzione del tempo tra l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo di riferimento così da osservare la variazione di densità di corrente tra l'elettrodo di lavoro e contro elettrodo. È stata attuata ad una velocità di scansione di 1 mV s^{-1} partendo da un potenziale di $-0,02 \text{ mV}$ inferiore rispetto al potenziale di libera corrosione (o potenziale di circuito aperto OCP). La scansione proseguiva verso valori positivi di potenziale finché la densità di corrente non raggiungeva il valore di 1 mA cm^{-2} ; raggiunto tale valore l'analisi terminava.

L'indagine di maggiore importanza per questo studio è stata la PP, mentre le altre due indagini eseguite erano funzionali per la corretta rappresentazione della curva registrata durante la PP.

Una volta terminate le analisi, il campione è stato lavato con acqua deionizzata e asciugato velocemente con aria calda in corrispondenza della superficie di analisi. Con un pennarello è stata delimitata la porzione di superficie entrata in contatto con la soluzione elettrolitica ed è stato poi rimosso il nastro isolante protettivo in polimide. Il campione analizzato poi è stato osservato al microscopio ottico a diversi ingrandimenti (5x - 10x - 20x) con l'obiettivo di verificare la presenza o meno di fenomeni di corrosione localizzata.

Nella Tab. 2.5 vengono riportati i parametri con cui sono state svolte le analisi elettrochimiche.

Tabella 2.5: Parametri delle analisi elettrochimiche svolte sui provini di AISi10Mg.

INDAGINI ELETTROCHIMICHE	
OCP (Open Circuit Potential)	<ul style="list-style-type: none"> • Tempo: 1800 s • Sampling period: 3 s
EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy)	<ul style="list-style-type: none"> • Perturbazione: 10 mV • Acquisizione: 10 punti/decade • Range di frequenza: 100 kHz - 1Hz
PP (Potentiodynamic Polarization)	<ul style="list-style-type: none"> • Scan rate: 1 mV s^{-1} • Start: -0.02 mV vs Eoc • End: 1 mA cm^{-2}

2.5 Attacco metallografico

Le indagini eseguite sulla microstruttura prevedevano la lappatura, con le stesse carte usate per la procedura di preparazione del campione e, in aggiunta, la lucidatura ai panni con diamante spray monocristallino a 6,3,1 micrometro, di ciascuna tipologia di campione. In seguito, le superfici dei campioni sono state pulite con il processo di sonicazione in normal-esano per dieci minuti e poi asciugate con aria calda. Una volta pulite le superfici dei campioni, è stato applicato il reagente di Keller (HF 10 ml + HCl 15 ml + HNO₃ 25 ml + H₂O 950 ml) che permette di evidenziare la microstruttura di ogni campione. Il reagente è stato fatto agire per venti secondi nei campioni as-sintered, mentre nei campioni heat-treated per due minuti perché altrimenti la microstruttura non era visibile al microscopio ottico.

Dopo aver esposto le superfici dei campioni al reagente di Keller, i campioni sono stati puliti con acqua deionizzata e asciugati velocemente con aria. In seguito sono stati esaminati al microscopio ottico, a cinque diversi ingrandimenti, rispettivamente 5x, 10x, 20x, 50x, e 100x, per poter osservare la microstruttura.

3. Risultati e discussioni

3.1 Curve di polarizzazione potenziodinamica (PP)

L'analisi delle curve PP, ottenute dalle polarizzazioni potenziodinamiche, è basata sulla valutazione di diversi aspetti e parametri:

- Potenziale di corrosione (E_{corr});
- Potenziale di pitting (E_{pit}).

Sono state effettuate almeno tre ripetizioni per ciascuna orientazione di crescita e trattamento termico e di seguito sono state riportate le curve PP più rappresentative per ciascuna tipologia di campione.

3.1.1 Confronto campioni stampati a 5°, 85° e 90° as-sintered

Nella Fig. 3.1 sono riportate le curve PP più rappresentative ottenute dalle analisi dei provini as-sintered stampati a 5°, 85° e 90°. Dall'analisi delle curve è risultato che la forma sembrava essere quella caratteristica di un comportamento passivo del materiale, in quanto presentava un tratto di passività in cui la densità di corrente rimaneva pressochè costante. Le curve di tutti e tre i campioni mostravano però una differenza in prossimità di E_{corr} e prima del tratto di passività in quanto era presente una zona con una pendenza più bassa rispetto alla pendenza della zona di passività. La pendenza è pressochè la stessa e questa zona interseca circa nello stesso punto la zona di passività in tutti e tre i campioni, tra -0.4 e -0,45 V. È stato osservato che il migliore per resistenza ad attacco localizzato era il campione AS85° poiché è stato misurato un valore di E_{pit} più alto rispetto agli altri due campioni. Il peggiore per resistenza a corrosione localizzata invece era il campione AS90° poiché è stato registrato un valore di E_{pit} più basso.

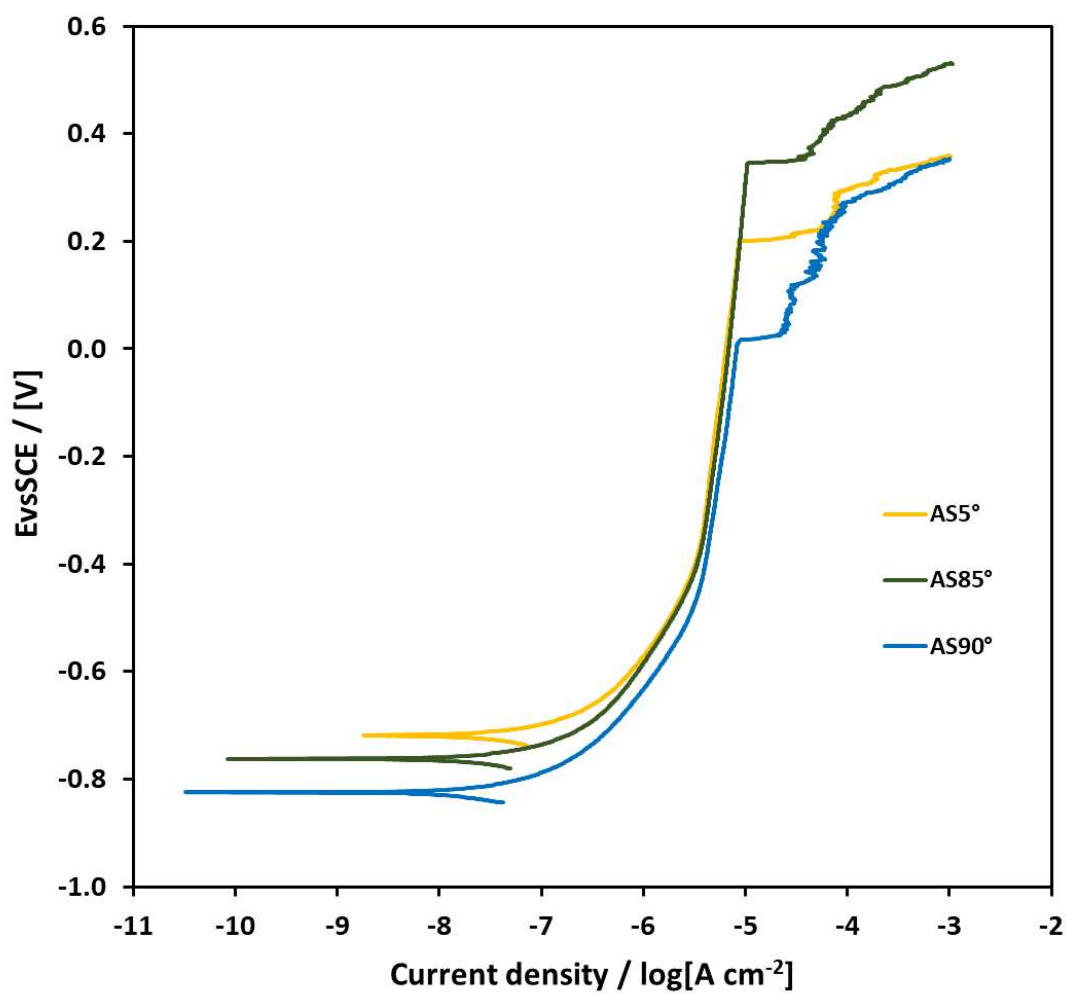


Figura 3.1: Curve PP dei campioni stampati a 5°, 85° e 90° as-sintered.

3.1.2 Confronto campioni stampati a 5°, 85° e 90° heat-treated

Nella Fig. 3.2 sono mostrate le curve PP più rappresentative dei campioni stampati con le tre diverse orientazioni di stampa e in seguito trattati termicamente per distensione. Dall'osservazione delle curve è risultato che, come negli AS, la forma sembrerebbe essere quella di un comportamento passivo ma era presente nuovamente la zona con una pendenza minore rispetto alla zona di passività, in prossimità di E_{corr} e prima della zona di passività. Tale zona aveva pressoché la stessa pendenza per tutti e tre i provini HT e nelle tre curve intersecava la zona di passività circa con lo stesso valore di potenziale, tra 0.2 e 0.25 V. Inoltre, negli HT questa zona mediamente risultava occupare una porzione più ampia della curva a discapito del tratto di passività. È stato osservato che i campioni stampati nelle tre orientazione e successivamente trattati termicamente peggiorano la resistenza a corrosione localizzata rispetto agli AS, in quanto sono stati misurati valori di E_{pit} più bassi. Inoltre, negli HT il comportamento dei campioni si è invertito rispetto agli AS in quanto il campione con migliore resistenza ad attacco localizzato era diventato il provino HT90° con un valore di E_{pit} più alto, mentre il peggiore era il provino HT85°, con un valore di E_{pit} più basso.

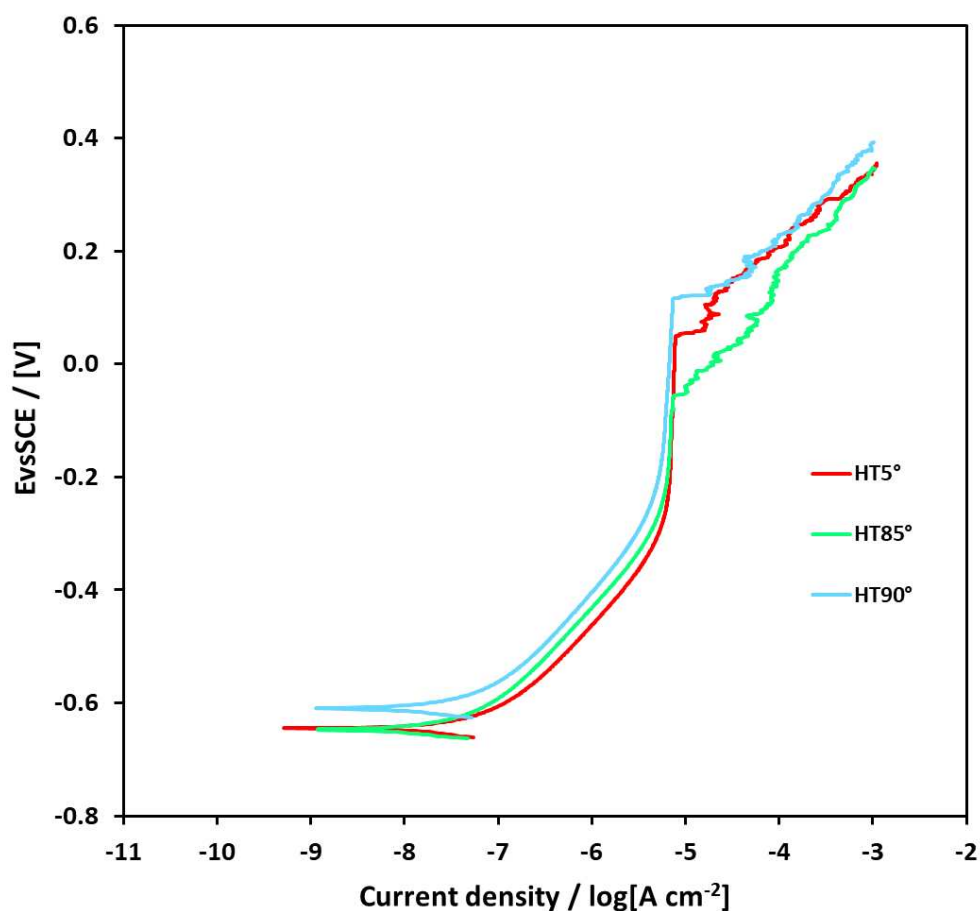


Figura 3.2: Curve PP dei campioni stampati a 5°, 85° e 90° heat-treated.

3.1.3 Confronto campioni stampati a 5° AS e HT

In Fig. 3.3 sono mostrate le curve dei campioni AS5° e HT5° per mettere in evidenza le differenze tra le curve più rappresentative. Dall'osservazione delle curve è risultato che il valore di E_{corr} dopo il trattamento termico era più elevato di circa 0,08 V. Inoltre, nel provino HT5° il tratto di curva a diversa inclinazione rispetto al tratto di passività è risultato più grande rispetto al campione AS5° poiché è stato misurato per più tempo. In termini di resistenza a corrosione localizzata, è stato misurato un valore di E_{pit} più basso nel campione HT5° come se il trattamento termico abbia avuto un effetto negativo sulla resistenza ad attacco localizzato.

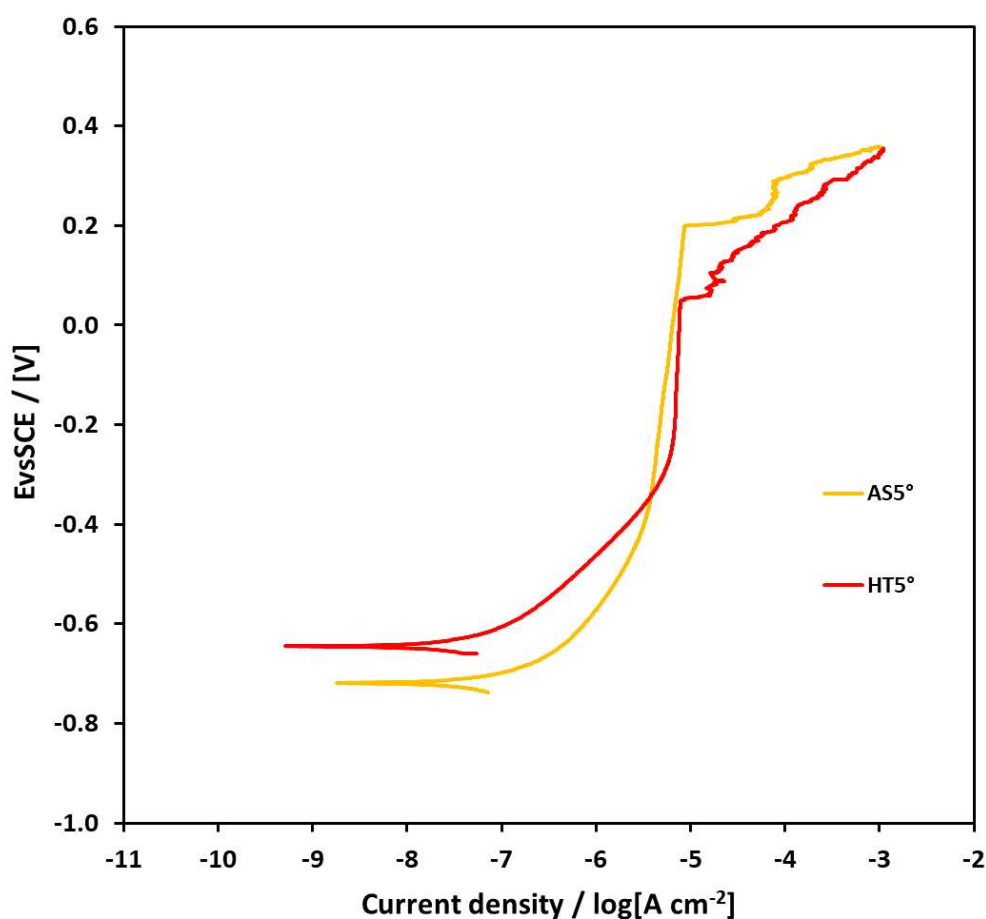


Figura 3.3: Curve PP dei campioni stampati a 5° as-sintered e heat-treated.

3.1.4 Confronto campioni stampati a 85° AS e HT

Nella Fig. 3.4 sono riportate le curve di PP dei campioni stampati con orientazione di stampa a 85° AS e HT. In analogia con i campioni stampati a 5°, è stato osservato che dopo il trattamento termico il campione aumentava il valore di E_{corr} . In questa orientazione di stampa è stato possibile notare più marcatamente la differenza tra il tratto di passività del campione AS85° e quello del campione HT85°, in quanto la zona di diversa inclinazione rispetto alla zona di passività risultava essere più grande nel campione HT85° e ciò rendeva il tratto di passività più piccolo. Inoltre è stato osservato come il valore di E_{pit} diminuisca notevolmente dopo il trattamento termico peggiorando la resistenza a corrosione localizzata.

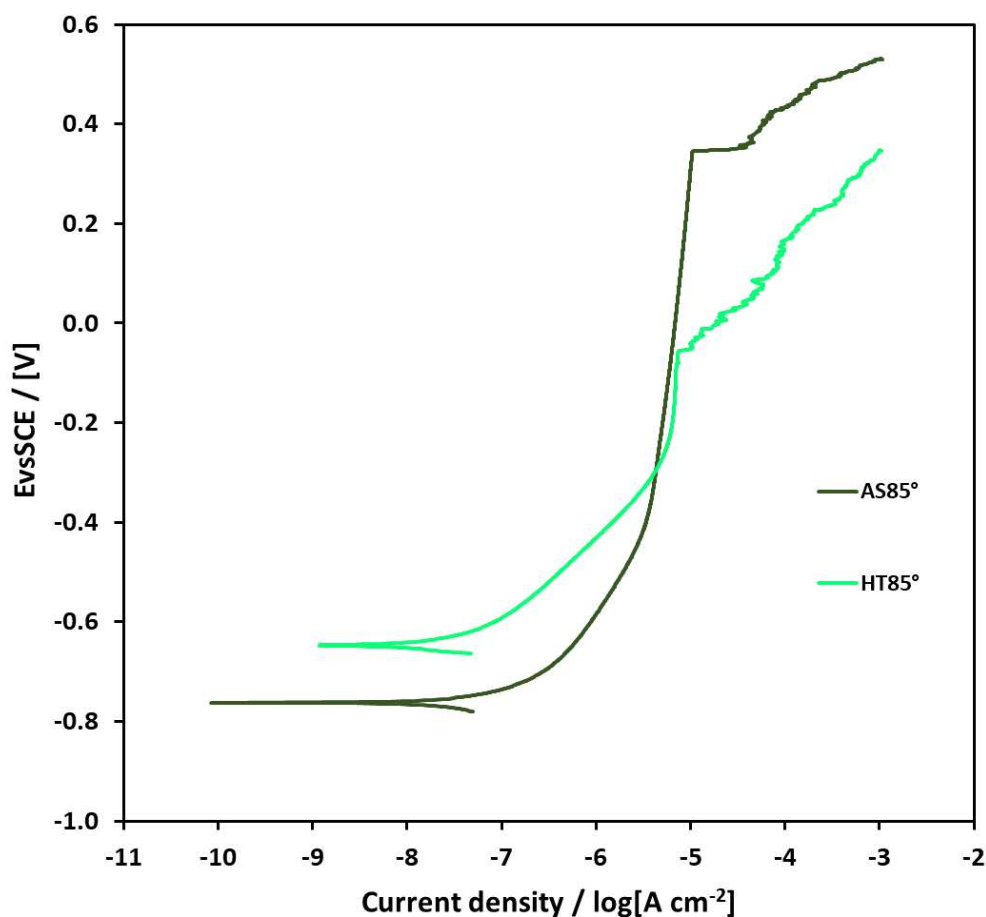


Figura 3.4: Curve PP dei campioni stampati a 85° as-sintered e heat-treated.

3.1.5 Confronto campioni stampati a 90° AS e HT

In Fig. 3.5 sono mostrate le curve dei campioni AS90° e HT90° per mettere in evidenza le differenze tra le curve più rappresentative. È stato notato che l'aspetto che differenziava maggiormente i due provini era il valore di E_{corr} , infatti dopo il trattamento termico aumenta di circa 0.2 V. È stata osservata una differenza dei tratti di passività dei due campioni e del tratto ad inclinazione più bassa rispetto alla zona di passività. Queste differenze però non sono risultate marcate come nelle altre due orientazioni di stampa. Un altro aspetto molto importante era che successivamente al trattamento termico il campione HT90° aveva un valore di E_{pit} maggiore rispetto al campione AS90°, come se il trattamento termico abbia migliorato le caratteristiche di resistenza a corrosione localizzata, a differenza di cosa accadeva nelle altre due orientazioni.

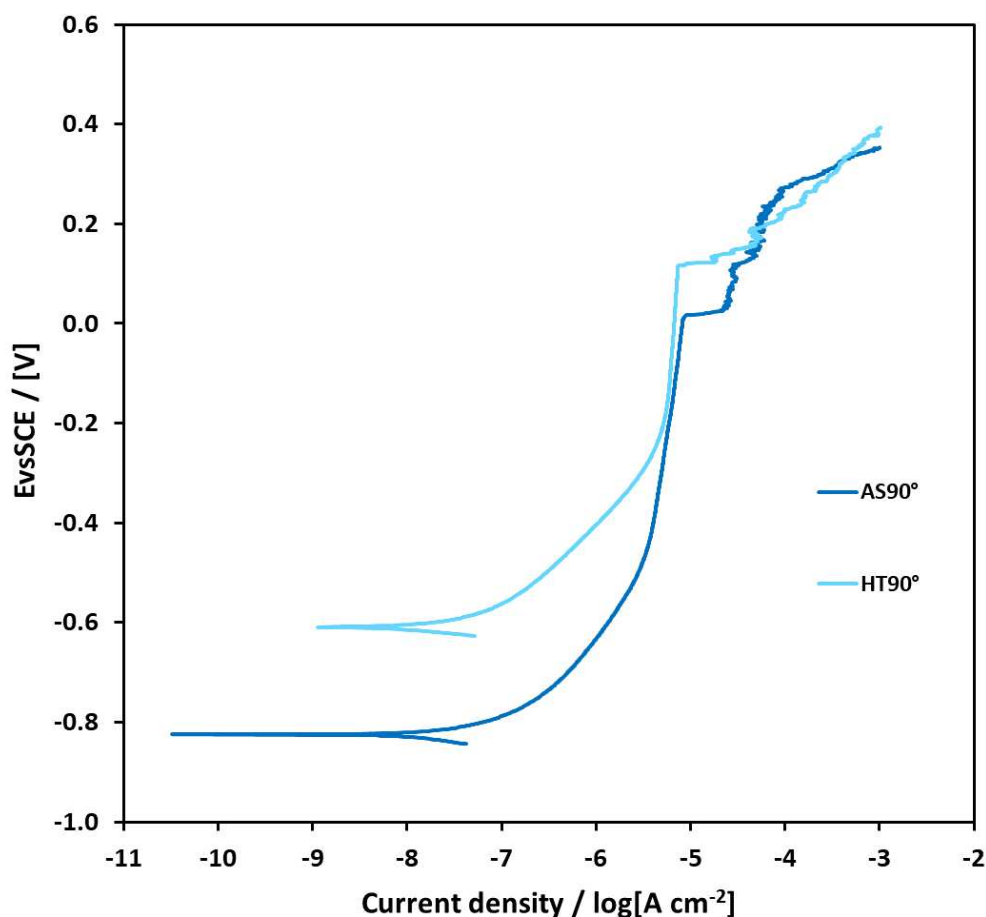


Figura 3.5: Curve PP dei campioni stampati a 90° as-sintered e heat-treated.

3.1.6 Misure dei potenziali

A conclusione delle indagini effettuate sulle curve PP, sono riportati in Fig. 3.6 i valori medi e le loro deviazioni standard di E_{corr} e di E_{pit} dei campioni di AlSi10Mg as-sintered e heat-treated nelle diverse orientazioni di stampa.

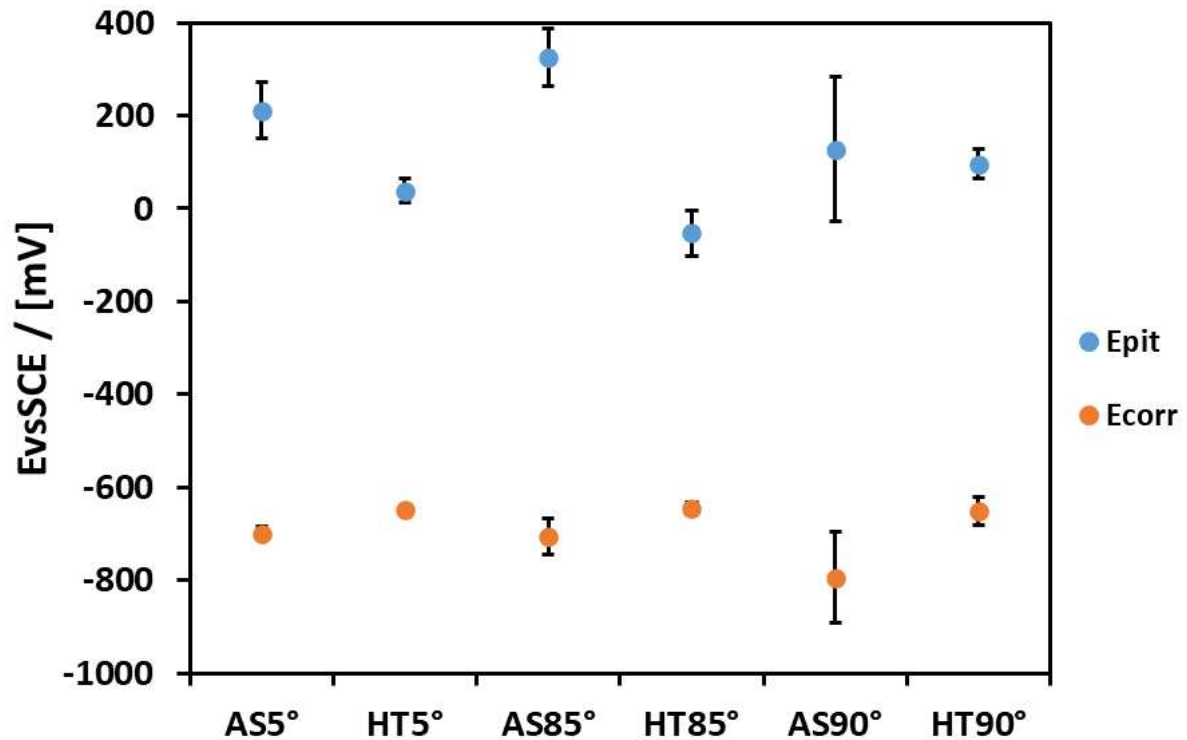


Figura 3.6: Medie e deviazioni standard di E_{corr} e di E_{pit} dei campioni di AlSi10Mg as-sintered e heat-treated nelle diverse orientazioni di stampa.

Tra i campioni as-sintered è stato osservato il peggior comportamento a corrosione localizzata per il campione AS90°, poiché presentava il valore minore di E_{pit} rispetto agli altri campioni. Per lo stesso campione è stata misurata anche un'ampia deviazione standard attorno al valore medio; nel migliore dei casi il valore di E_{pit} di AS90° era simile ai valori caratteristici dei campioni AS5° e AS85°. È stato osservato che il campione AS85° presentava i valori più elevati di resistenza a corrosione per pitting, sia tra i campioni as-sintered che heat-treated.

Il trattamento termico ha avuto un effetto di riduzione di E_{pit} e della sua deviazione standard su tutte le orientazioni di stampa, rispetto ai campioni as-sintered. Tra i campioni heat-treated il

migliore per resistenza a corrosione localizzata con un valore di E_{pit} più alto è stato HT90°, mentre il peggiore con un E_{pit} più basso è stato HT85°. Il comportamento dei campioni dopo il trattamento termico cambia radicalmente poiché tra gli as-sintered è stato osservato che il campione con maggiore resistenza ad attacco localizzato era AS85°; tuttavia, dopo aver subito il trattamento termico diventa il peggiore tra gli heat-treated. Viceversa, il campione AS90° presentava il peggior comportamento a corrosione tra gli as-sintered ma dopo il trattamento termico risultava essere il meno suscettibile ad attacchi localizzati tra gli heat-treated.

Per quanto concerne la nobiltà, il trattamento termico ha portato ad un lieve aumento di E_{corr} per tutte le orientazioni di stampa.

In base alle considerazioni appena illustrate quindi si può affermare che il trattamento termico di distensione, eseguito successivamente al processo di fabbricazione con la DMLS, comporta un certo peggioramento per tutte e tre le orientazioni di stampa della resistenza a corrosione localizzata.

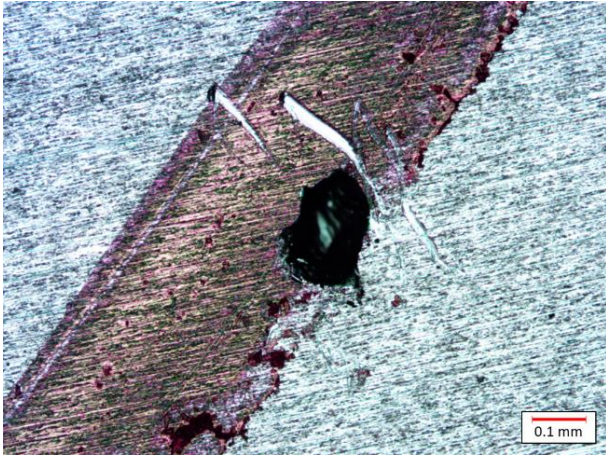
L'orientazione con cui sono stati stampati i campioni potrebbe avere un effetto sulle proprietà di resistenza a corrosione per pitting a causa della rifusione, attraverso il calore del laser che si propaga all'interno del campione, dei grani precedentemente formati quando il laser sinterizza un nuovo layer.

3.2 Microscopia ottica

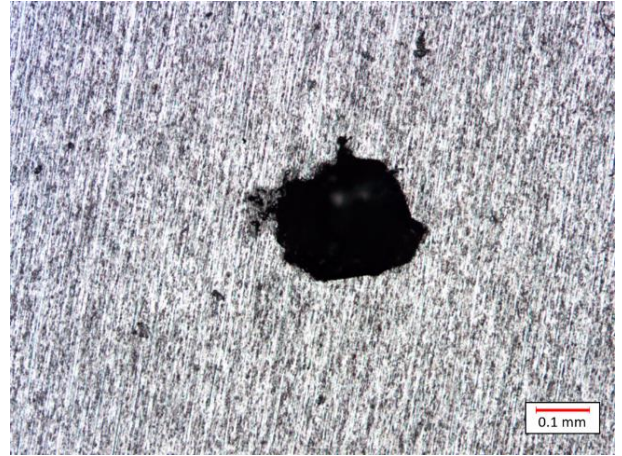
Successivamente alle analisi elettrochimiche, i campioni sono stati analizzati mediante microscopia ottica con tre diversi ingrandimenti, rispettivamente di 5x, 10x e 20x, per poter osservare i fenomeni di corrosione localizzata. Inizialmente è stato osservato il perimetro della superficie esposta per verificare se fossero presenti fenomeni di corrosione localizzata per crevice; tuttavia, per nessun campione è stato osservato crevice e pertanto non sono state riportate foto acquisite al microscopio. I fenomeni di corrosione localizzata che sono stati osservati sono riconducibili per aspetto e forma alla corrosione per pitting, di cui si è discusso nei capitoli precedenti.

Per verificare se si trattasse effettivamente di un fenomeno riconducibile al pitting, è stata utilizzata una punta metallica per constatare l'entità del pit. Grazie alla punta, è stato rimosso lo strato superficiale dell'attacco per mettere in evidenza le dimensioni e la morfologia del foro.

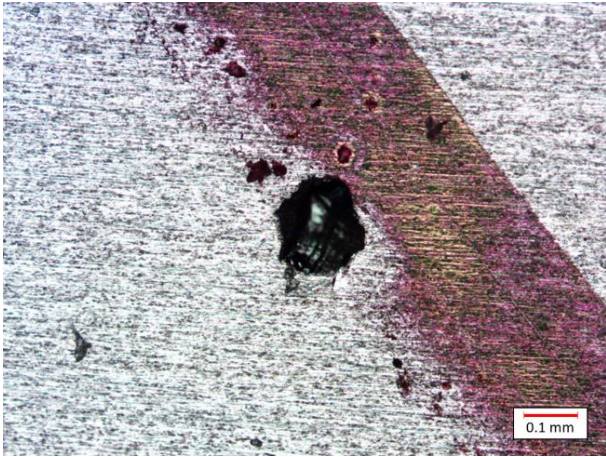
Nelle Fig. 3.7 e Fig. 3.8 sono mostrate le foto più rappresentative per ogni tipologia di provino della corrosione per pitting ottenute con la microscopia ottica.



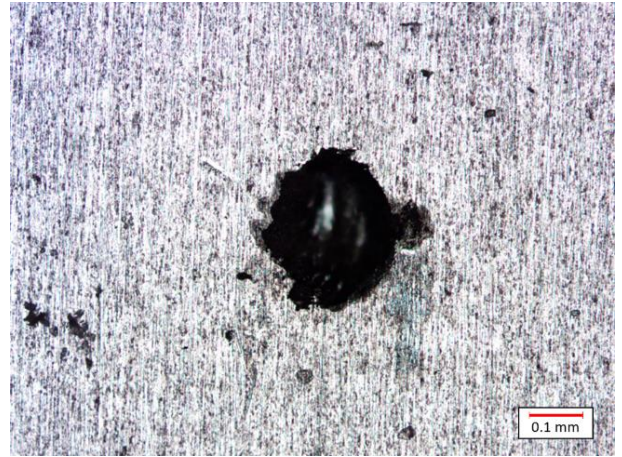
AS5°_01



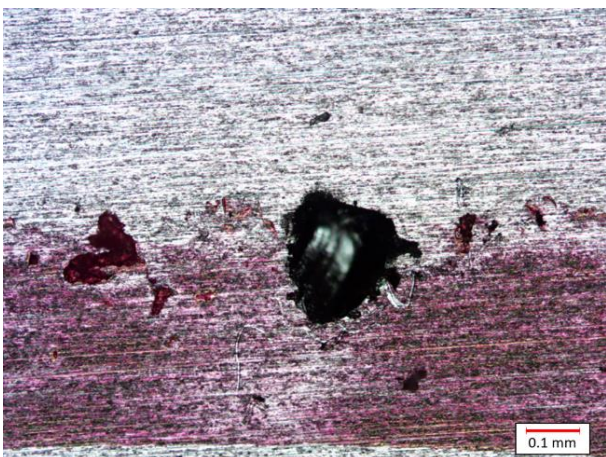
AS5°_03



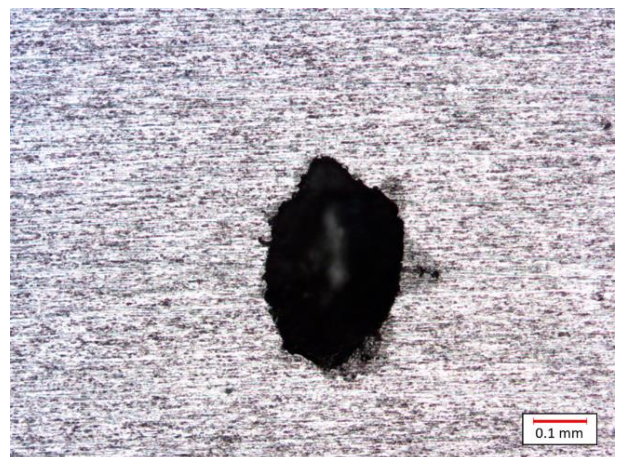
AS85°_02



AS85°_03



AS90°_01

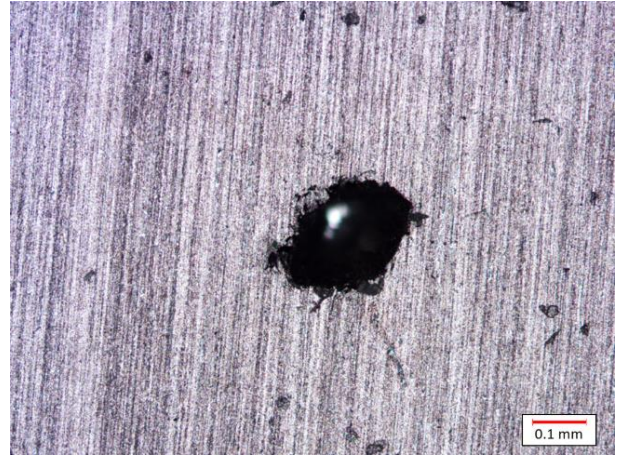


AS90°_03

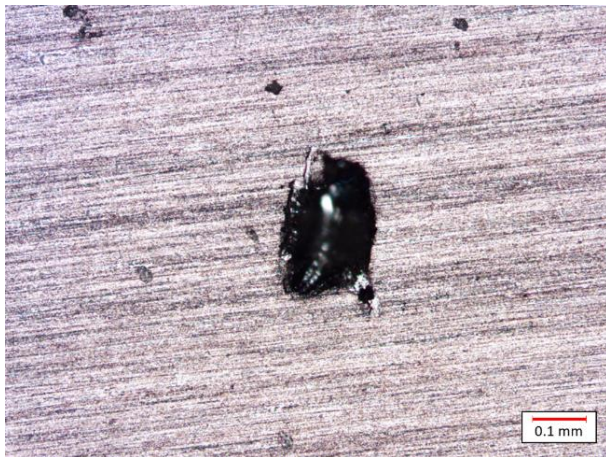
Figura 3.7: Immagini al microscopio ottico, con ingrandimento 10x, dei fenomeni di corrosione per pitting sulla superficie esposta dei campioni AlSi10Mg as-sintered.



HT5°_01



HT5°_03



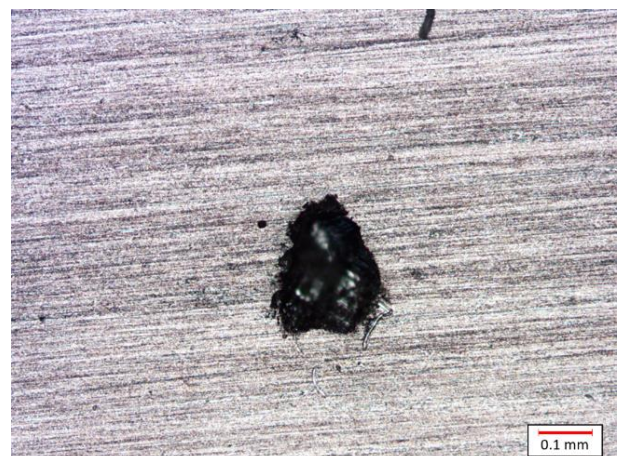
HT85°_02



HT85°_01



HT90°_02



HT90°_01

Figura 3.8: Immagini al microscopio ottico, con ingrandimento 10x, dei fenomeni di corrosione per pitting sulla superficie esposta dei campioni AlSi10Mg heat-treated.

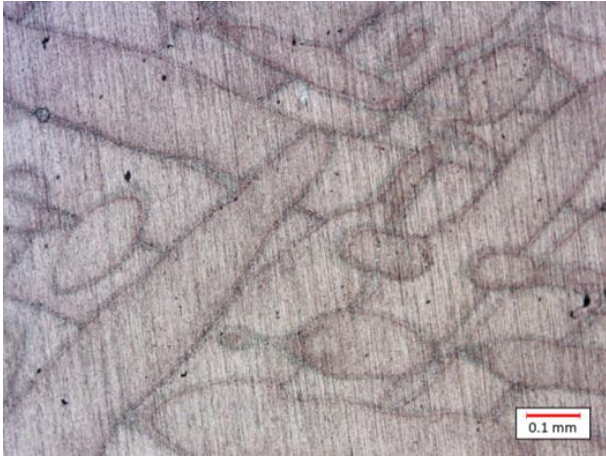
3.3 Microstruttura

Nella Fig. 3.9 sono riportate le foto più significative della microstruttura di ogni campione.

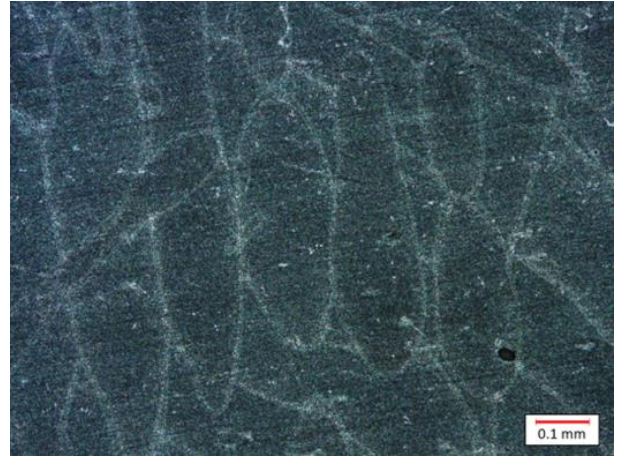
I campioni AS5° e HT5° hanno mostrato una microstruttura molto diversa rispetto alle altre due direzioni di stampa in quanto i melting pool sono risultati molto più grandi e allungati, a differenza dei campioni stampati a 85° e 90° che hanno mostrato dei grani più piccoli e con una forma quasi a scaglie.

Le differenze osservate nella microstruttura potrebbero essere una spiegazione del diverso comportamento a resistenza a corrosione localizzata. Al diminuire della grandezza del melting pool, essi aumentano in numero e diminuisce il rapporto area-bordo melting pool. Infatti, i campioni as-sintered e heat-treated stampati a 85°, caratterizzati da melting pool più piccoli e numerosi, risultano essere migliori per resistenza a corrosione localizzata dei campioni stampati a 5° che hanno grani più grandi e meno numerosi.

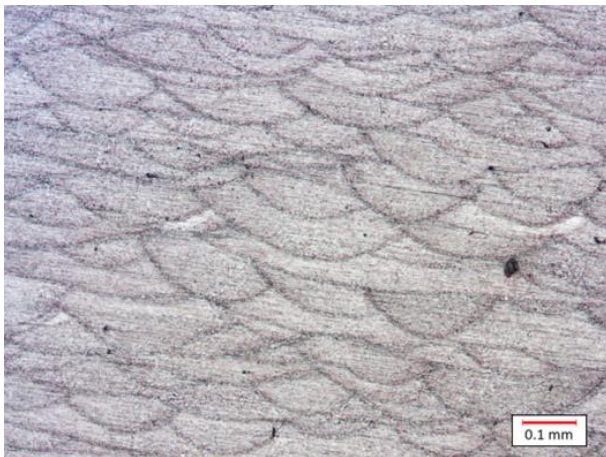
Dall'analisi della microstruttura attraverso il microscopio ottico, sono state notate anche delle porosità che potrebbero avere un effetto sulla resistenza a corrosione localizzata e potrebbero dare una spiegazione sul diverso comportamento dei campioni stampati a 85° e 90°, dato che è stata osservata una microstruttura simile tra i due campioni.



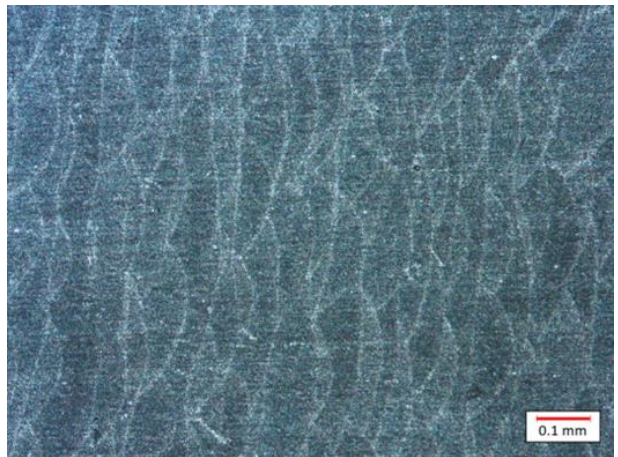
AS5°



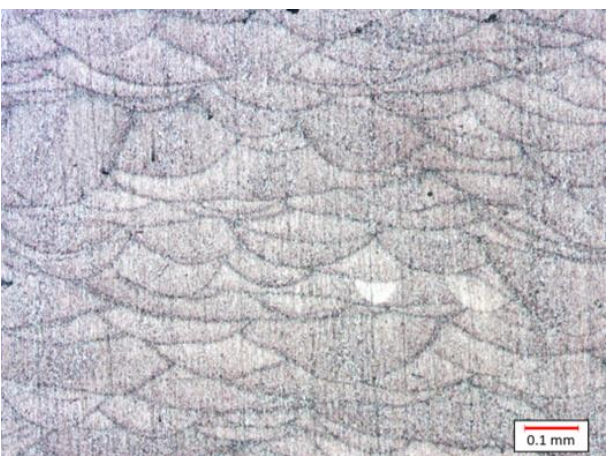
HT5°



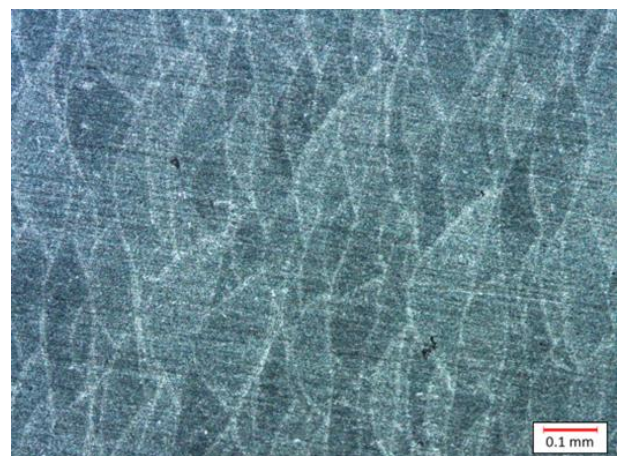
AS85°



HT85°



AS90°



HT90°

Figura 3.9: Immagini della microstruttura dei campioni acquisite attraverso il microscopio ottico a ingrandimento 10x.

4. Conclusioni

Lo scopo di questa sperimentazione è stato caratterizzare la resistenza a corrosione di una lega di alluminio, l'AlSi10Mg, realizzata tramite una tecnologia dell'Additive Manufacturing denominata Direct Metal Laser Sintering. I campioni in esame sono stati realizzati con tre differenti orientazioni di crescita rispetto al piano di stampa ($5^\circ - 85^\circ - 90^\circ$); i campioni sono stati analizzati tal quali (o as-sintered) e in seguito a trattamento termico di distensione.

I campioni sono stati studiati con polarizzazioni potenziodinamiche anodiche (PP) in una cella elettrochimica contenente una soluzione elettrolitica di $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ al 0,35% e NaCl al 0.05% in peso disciolti in acqua deionizzata; successivamente, sono stati esaminati attraverso microscopia ottica a diversi ingrandimenti. Sui campioni è stato effettuato un attacco metallografico con il reagente di Keller per osservare la microstruttura di ogni campione. Introdotti e discussi i risultati ottenuti dalle analisi, si può terminare la trattazione di questa sperimentazione andando a esporre le opportune conclusioni.

Tramite l'analisi dei potenziali caratteristici di corrosione e di pitting delle curve PP, è stato osservato che i campioni as-sintered mostrano un miglior comportamento a corrosione localizzata rispetto ai campioni termicamente trattati; in particolare, è stato osservato che i campioni AS 85° erano i più resistenti a corrosione tra gli as-sintered. Per quanto riguarda i campioni heat-treated, quelli che mostrano minore resistenza erano gli HT 85° , mentre i migliori erano gli HT 90° . Pertanto, aver trattato termicamente i campioni con distensione sembra aver peggiorato le proprietà di resistenza a corrosione localizzata.

Dall'analisi attraverso il microscopio ottico, in seguito alla registrazione delle curve PP, è emerso che gli attacchi sono dovuti alla corrosione per pitting. Il fenomeno di corrosione per crevice non è stato rilevato in prossimità del bordo della superficie di analisi di nessun campione.

Con gli attacchi metallografici si è potuto notare come i campioni stampati con un'orientazione di stampa a 5° presentano una microstruttura con melting pool più grandi, allungati e meno numerosi rispetto ai campioni stampati con un'orientazione di 85° e 90° , che invece presentano una microstruttura con melting pool più piccoli, con forma a scaglie e più numerosi. Questa differenza tra i campioni potrebbe dare una spiegazione sul diverso comportamento a resistenza a corrosione localizzata poiché più i melting pool sono piccoli e numerosi, più l'area totale del bordo dei melting pool aumenta rispetto all'area del melting pool; il bordo potrebbe avere una composizione chimica diversa rispetto alla composizione del melting pool e determinare un effetto protettivo da eventuali attacchi localizzati. Inoltre, dall'osservazione al microscopio ottico della microstruttura si sono

potute notare delle porosità in ogni campione; anche queste potrebbero avere degli effetti sulle proprietà di resistenza a corrosione del materiale. Un altro aspetto che potrebbe giustificare la differenza di comportamento dei vari campioni è l'orientazione di stampa, poiché il calore del raggio laser, che colpisce la superficie e forma uno strato, si propaga nello strato precedentemente formato causando una rifusione dei grani del materiale in base all'angolo di crescita del campione. La rifusione dei grani potrebbe avere un effetto sulla distribuzione degli elementi in lega e quindi potrebbe influenzare le proprietà di resistenza a corrosione dei campioni.

5. Riferimenti bibliografici

1. Kotadia, H.R.; Gibbons, G.; Das, A.; Howes, P.D. A Review of Laser Powder Bed Fusion Additive Manufacturing of Aluminium Alloys: Microstructure and Properties. *Addit Manuf* 2021, *46*.
2. Prof. Tiziano Bellezze Dispense Del Corso Corrosione e Protezione Dei Materiali.
3. AQM Danneggiamento Da Corrosione Di Strutture e Componenti Metallici Available online: <https://www.aqm.it/it/failure-analysis/danneggiamento-da-corrosione-di-strutture-e-componenti-metallici/> (accessed on 18 September 2022).
4. Tsutsumi, Y.; Nishikata, A.; Tsuru, T. Pitting Corrosion Mechanism of Type 304 Stainless Steel under a Droplet of Chloride Solutions. *Corros Sci* 2007, *49*, 1394–1407, doi:10.1016/j.corsci.2006.08.016.
5. Esmailzadeh, S.; Aliofkhazraei, M.; Sarlak, H. Interpretation of Cyclic Potentiodynamic Polarization Test Results for Study of Corrosion Behavior of Metals: A Review. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 2018, *54*, 976–989, doi:10.1134/S207020511805026X.
6. Pedefferri, P.; Ormellese, M.; Pedefferri, M. *Corrosione e Protezione Dei Materiali*; 2005;
7. Szklarska-Smialowska, Z. *Pitting and Crevice Corrosion*; NACE International, 2005; ISBN 1575901854.
8. Williams, D.E.; Stewartt, J.; Balkwill, P.H. *The Nucleation, Growth and Stability of Micropits in Stainless Steel*; 1994; Vol. 36;.
9. Bellezze, T.; Roventi, G.; Quaranta, A.; Fratesi, R. Improvement of Pitting Corrosion Resistance of AISI 444 Stainless Steel to Make It a Possible Substitute for AISI 304L and 316L in Hot Natural Waters. *Materials and Corrosion* 2008, *59*, 727–731, doi:10.1002/maco.200804112.
10. Cabibbo, M. Dispense Del Corso Di Metallurgia Dei Materiali Non Ferrosi 2019.
11. F.Smith, W.H.J. *Scienza e Tecnologia Dei Materiali*; Cigada, A., Faré, S., Tanzi, M.C., Eds.; quarta edizione.; Milano, 2012;
12. Boniardi, M.V.; C.A. *L'alluminio e Le Sue Leghe*; quarta edizione.; 2013;
13. Cabibbo Marcello *Leghe e Metalli Non Ferrosi*; 2018;
14. Cabrini, M.; Lorenzi, S.; Pastore, T.; Pellegrini, S.; Manfredi, D.; Fino, P.; Biamino, S.; Badini, C. Evaluation of Corrosion Resistance of Al-10Si-Mg Alloy Obtained by Means of Direct Metal Laser Sintering. *J Mater Process Technol* 2016, *231*, 326–335, doi:10.1016/j.jmatprotec.2015.12.033.
15. Wong, K. V.; Hernandez, A. A Review of Additive Manufacturing. *ISRN Mechanical Engineering* 2012, *2012*, 1–10, doi:10.5402/2012/208760.
16. Forcellese, P.; Mancina, T.; Simoncini, M.; Bellezze, T. Investigation on Corrosion Resistance Properties of 17-4 PH Bound Metal Deposition As-Sintered Specimens with Different Build-Up Orientations. *Metals (Basel)* 2022, *12*, doi:10.3390/met12040588.

17. Yakout, M.E.M.A.; V.S.C. A Review of Metal Additive Manufacturing Technologies . **2018**, 278.
18. Sander, G.; Tan, J.; Balan, P.; Gharbi, O.; Feenstra, D.R.; Singer, L.; Thomas, S.; Kelly, R.G.; Scully, J.R.; Birbilis, N. Corrosion of Additively Manufactured Alloys: A Review. *Corrosion* 2018, 74, 1318–1350.
19. Cabrini, M.; Lorenzi, S.; Pastore, T.; Pellegrini, S.; Ambrosio, E.P.; Calignano, F.; Manfredi, D.; Pavese, M.; Fino, P. Effect of Heat Treatment on Corrosion Resistance of DMLS AlSi10Mg Alloy. *Electrochim Acta* **2016**, 206, 346–355, doi:10.1016/j.electacta.2016.04.157.
20. Wiberg, A. Towards Design Automation for Additive Manufacturing A Multidisciplinary Optimization Approach, Linköping University: Linköping, 2019.