POLITECNICO DI TORINO
Repository ISTITUZIONALE

Studio della resistenza alla corrosione della lega AlSi10mg ottenuta per additive manufacturing in soluzione di cloruri

Original
Studio della resistenza alla corrosione della lega AlSi10mg ottenuta per additive manufacturing in soluzione di cloruri / Cabrini, M., Lorenzi, S., Pastore, T., Pellegrini, S., Testa, C., Manfredi, D., Ambrosio, E.P., Calignano, F., Lorusso, M., Fino, P.. - In: LA METALLURGIA ITALIANA. - ISSN 0026-0843. - 108:12(2016), pp. 137-146.

Availability:
This version is available at: 11583/2756033 since: 2019-09-27T17:10:37Z

Publisher:
Associazione Italiana di Metallurgia

Published
DOI:

Terms of use:

This article is made available under terms and conditions as specified in the corresponding bibliographic description in the repository

Publisher copyright

(Article begins on next page)

16 November 2026



STUDIO DELLA RESISTENZA ALLA CORROSIONE DELLA LEGA ALSI10MG OTTENUTA PER ADDITIVE MANUFACTURING IN SOLUZIONE DI CLORURI

ANALISYS OF CORROSION RESISTANCE OF THE AlSi10Mg ALLOY OBTAINED BY ADDITIVE MANUFACTURING IN CHLORIDE SOLUTION

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

RIASSUNTO
La produzione di manufatti mediante tecniche di additive manufacturing (AD) modifica le proprietà dei materiali conferendo loro particolari microstrutture. Nel presente lavoro, si valuta la resistenza alla corrosione in soluzioni di cloruri di una lega AlSi10Mg per "Direct Laser Metal Sintering" (DMLS). La lega è stata studiata mediante prove potenziodinamiche anodiche in due condizioni superficiali: con la superficie rugosa così come è generata direttamente dal processo produttivo o dopo lucidatura. I risultati mostrano l'effetto delle condizioni superficiali prodotte dal processo e della microstruttura. Per la lega nelle condizioni tal quali, si osserva un peggioramento della resistenza alla corrosione localizzata, con la riduzione del potenziale di pitting e l'aumento della densità di corrente di passività rispetto alla superfice lucidata e passivata in aria. La differenza di comportamento diventa trascurabile al crescere della concentrazione di cloruri. L'innesco della corrosione avviene in corrispondenza del bordo del pozzetto di fusione, per dissoluzione selettiva della fase α-Al stimolata dai precipitati più nobili, principalmente di silicio. Si conferma un ruolo preponderante della concentrazione di cloruri sull'innesco della corrosione localizzata, mentre il pH della soluzione non sembra avere effetti rilevanti nell'intervallo considerato.

ABSTRACT
The production of components by means of additive manufacturing (AM) technology modifies the materials properties, giving them particular microstructures. In the present work, the corrosion resistance in chloride solutions of a AlSi10Mg alloy obtained by "Direct Metal Laser Sintering" (DMLS) process was evaluated. The alloy was studied by means of anodic potentiodynamic tests considering two superficial conditions: with the rough surface as produced by the DMLS technology or after mechanical polishing and passivation in air. The results show the effect of the surface conditions deriving from the production process and the microstructure. A worsening of the resistance to the localized corrosion was observed for the alloy in the "as produced" conditions, with decrease of the pitting potential and increment of passive current density compared to the polished and air passivated surface. The difference in the behavior becomes negligible with the increase of chlorides concentration. The initiation of corrosion takes place by the selective dissolution of the α-Al phase at the edge of the melting pool, stimulated by nobler precipitates, especially silicon based. A main role of chloride concentration in the initiation of localized corrosion was confirmed, whereas the pH solution doesn't seem to produce relevant effects in the interval considered for testing.

KEYWORDS: Additive Manufacturing, Direct Metal Laser Sintering, Corrosione, Pitting AlSi10Mg, Prove Potenziodinamiche.

INTRODUZIONE

Il processo di Direct Metal Laser Sintering (DMLS), nome registrato di EOS Gmbh per indicare il Selective Laser Melting (SLM), è una tecnica di produzione additiva per fusione di polveri metalliche, strato dopo strato, mediante un laser mosso in accordo al modello CAD tridimensionale del pezzo da realizzare [1]. La tecnica ha indubbi vantaggi in termini di riduzione dei costi e del tempo di fabbricazione; elimina gli sfridi

rispetto alle lavorazioni tradizionali sottrattive e permette di ricavare forme complesse, con sottosquadri non altrimenti realizzabili [2].
La fabbricazione di componenti in alluminio mediante questa tecnica richiede un'attenta strategia di scansione del laser per evitare la formazione di ossido all'interfaccia tra tracce adiacenti e contenere la porosità che ne può derivare, a causa dell'elevata riflettività dell'alluminio e della sua tendenza a ossidarsi anche in presenza di piccolissime quantità di ossigeno [3]. La lega ipoeutettica AlSi10Mg è considerata quella che meglio si presta a questa tecnica, permettendo la realizzazione di parti di elevata densità e buone proprietà [4] [5] [6]. Attualmente, è impiegata in componenti di alto pregio, di forma complessa, ai quali è richiesta un'elevata resistenza specifica, come i supporti per le antenne dei satelliti, ma è allo studio anche nel settore automobilistico, per esempio per la realizzazione delle scatole dei riduttori o alloggiamenti per la pompa dell'olio o le strutture dei sedili [7]. Tra i vantaggi della tecnica vi è la possibilità di ottenere, grazie all'elevata velocità di raffreddamento della traccia fusa lasciata dal laser, una microstruttura della lega molto più fine dei getti tradizionali o ottenuti per pressofusione, con migliori caratteristiche meccaniche [8] [9]. Di contro, i componenti prodotti mediante DMLS hanno superfici rugose [10] e una resistenza alla corrosione che dipende molto dalle condizioni superficiali. Precedenti lavori hanno mostrato che la resistenza alla corrosione può essere incrementata con trattamenti di lucidatura, pallinatura e decapaggio o trattamenti con inibitori di corrosione [11] [12] [13]. Lo scopo di questo lavoro è lo studio mediante prove potenziodinamiche della resistenza alla corrosione in soluzioni di cloruri di diversa concentrazione e pH, di una lega AlSi10Mg ottenuta mediante DMLS. Si è valutato il comportamento mediante la misura del potenziale di pitting (E_{pit}), in funzione dell'attività degli ioni cloruro, sulla superficie tal quale (TQ), così come generata nella macchina di stampaggio, e dopo lucidatura con carte abrasive e allumina colloidale (P), per eliminare lo strato di ossido di lavorazione.

LA CORROSIONE LOCALIZZATA DELL'ALLUMINIO

Il meccanismo di corrosione dell'alluminio in soluzione di cloruri è stato descritto da numerosi autori [14] [15] [16] [17] [18]. Secondo il modello di McCafferty [16], la superficie del film di passività dell'alluminio assume una carica positiva quando è immerso in una soluzione a pH minore di quello a carica zero del suo ossido, pari a circa 8,9-9,2, secondo la reazione

(1) $$Al(ossido)OH + H^+ \rightleftarrows Al(ossido)OH_2^+$$

In questa reazione, *Al(ossido)* indica l'alluminio metallico e l'adiacente strato di ossido; OH rappresenta lo strato esterno di gruppi idrossili superficiali dell'ossido. La carica positiva del film di passività attrae gli ioni cloruro dalla soluzione sulla superficie dell'ossido, secondo la reazione

(2) $$Al(ossido)OH_2^+ + nCl^- \rightleftarrows Al(ossido)OH_2Cl_n^{-n+1}$$

dove *n* è il numero di ioni cloruro che interagiscono con la superficie. In seguito, questi ioni diffondono all'interno dell'ossido attraverso le vacanze di ossigeno ($V_{O^{\cdot\cdot}}$), secondo la reazione

(3) $$Al(ossido)OH_2Cl_n^{-n+1} + nV_{O^{\cdot\cdot}} \rightarrow Al[n(Cl_{O^{\cdot}})(ossido)]OH_2^+$$

$Cl_{O^{\cdot}}$ è lo ione che occupa i siti dell'ossigeno nel reticolo e $Al[n(Cl_{O^{\cdot}})(ossido)]OH_2^+$ il film di ossido sull'alluminio attraverso il quale è avvenuta la diffusione dei cloruri. L'alluminio metallico all'interfaccia può quindi reagire perdendo i tre elettroni secondo un processo in tre stadi, in accordo a una reazione complessiva

(4) $$Al[n(Cl_{O^{\cdot}})(ossido)]OH_2^+ \rightleftarrows Al^{3+}[m(Cl_{O^{\cdot}})(ossido)]OH_2^+ + (n-m)Cl^- + 3e^-$$

La diminuzione della concentrazione di ioni cloruro nell'ossido durante l'innesco del pit è stata dimostrata sperimentalmente mediante analisi XPS e con traccianti radioattivi.
Frankel [15] ha sottolineato che la propagazione stabile del pit si ha quando si raggiungono condizioni ambientali critiche che non permettono più la ripassivazione del metallo. I cloruri svolgono il ruolo anti-ripassivante ed è quindi necessaria una concentrazione critica di Cl^- nel film, per permettere l'avanzamento del pit. La densità di corrente complessiva del processo anodico può essere scritta come somma di due termini

(5) $$i_a = i_u + i_{pit}$$

Il termine i_u rappresenta la densità di corrente per il processo che avviene uniformemente sulla maggioranza della superficie. A meno di fenomeni transitori connessi con la velocità di scansione del potenziale, coincide con la corrente di passività. Il termine i_{pit} rappresenta, invece, il contributo legato alla formazione del pit in punti localizzati della superficie [16]. Questo termine è nullo in condizioni di passività, mentre assume un valore maggiore di zero quando il potenziale (E) supera il potenziale di pitting (E_{pit}) e si ha l'innesco dell'attacco. Durante la fase di propagazione della corrosione per vaiolatura, i_{pit} prevale nettamente sul termine uniforme i_u. Dagli equilibri degli stadi delle reazioni che costituiscono il processo (4), McCafferty ha proposto una relazione tra il potenziale di pitting e l'attività degli ioni cloruro in soluzione, valida a pH costante

(6) $$\left(\frac{dE_{pit}}{dlog[Cl^-]}\right)_{pH} = \frac{-n}{\frac{5}{2}\cdot\left(\frac{E}{2{,}303RT}\right)} = costante$$

L'andamento lineare in scala semilogaritmica è confermato anche dai lavori di Galvele e De Micheli [19], Stirrup et al [20], Böhni e Uhlig [21].

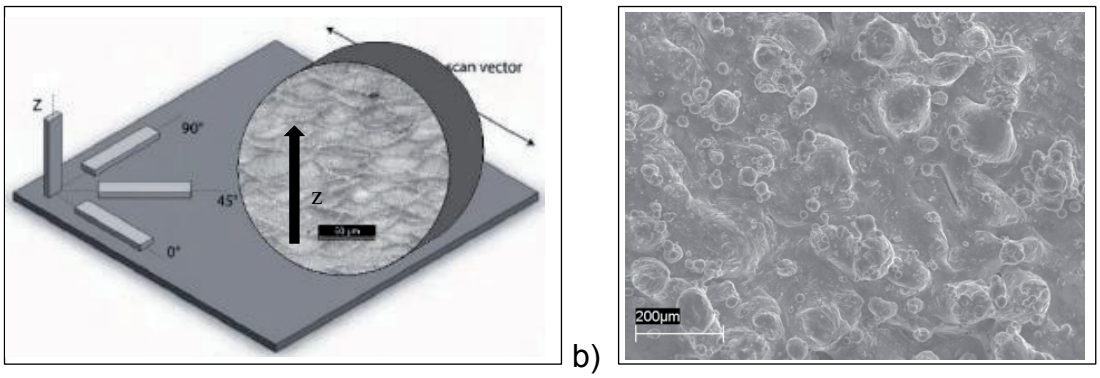
METODOLOGIA SPERIMENTALE

I provini sono stati preparati con polveri di lega AlSi10Mg della EOS Gmbh, ottenute per atomizzazione a gas, con dimensioni comprese tra 0.5 ÷ 40 μm, setacciate prima dell'ingresso nella macchina. La composizione chimica di riferimento è riportata in Tab. 1. Maggiori particolari sulla realizzazione dei provini sono riportati in precedenti lavori [2] [12].

Tab. 1: composizione chimica nominale delle polveri / Nominal chemical composition of the powder.

Elementi	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Zn	Ti	Al
% in peso	9-11	≤0.55	≤0.05	≤0.45	0.2-0.45	≤0.05	≤0.1	≤0.15	bulk

Le prove sono state eseguite su provini a disco, di diametro 15 mm e altezza di 5 mm, realizzati con la base perpendicolare al piano XY della piattaforma di costruzione, come descritto in Fig. 1. Dopo il processo di deposizione, i provini sono stati distesi in forno a 300°C per due ore, al fine di rimuovere le tensioni residue. I provini in questa condizione sono contraddistinti dalla sigla TQ; sono caratterizzati da una rugosità decisamente maggiore della superficie lucidata (Fig. 1b). Manfredi et al [2] riportano un valor medio dello scostamento dal profilo di riferimento (R_a) pari a 23 μm, con un valore della distanza massima tra picco e valle (R_z) di 153 μm.



a) b)

Fig. 1 : a) dimensioni e senso di accrescimento dei provini; b) immagine al SEM della superficie tal quale (TQ) / a) The directions of the production and the dimension of test specimens; b) SEM image of the as produced surface

I provini con la superficie lucidata sono invece contrassegnati con la sigla P. Questi provini sono stati levigati con carte abrasive fino a 4000 grit e infine lucidati con una sospensione acquosa di allumina con

granulometria 0.3 µm. Infine, sono stati lasciati esposti all'aria per 48 ore. La rugosità dei provini P è molto bassa, inferiore al micron, ma rimangono delle porosità affioranti residue stimate in 0,7-0,8% [8].
Le prove di polarizzazione potenziodinamica sono state eseguite in una cella di vetro ASTM G5-14 da un litro, dotata di un elettrodo di riferimento al calomelano saturo (SCE) posto in una sonda capillare di Huber-Luggin e due controelettrodi di grafite. I provini sono stati inseriti in un portacampione di PTFE con superficie esposta pari a 0,785 cm^2. Prima della prova, i provini sono stati immersi in soluzione e stabilizzati per 600s al potenziale di corrosione libera (E_{cor}). La prova è stata poi condotta con velocità di scansione del potenziale di 0,1667 mV/s, fino a raggiungere una densità di corrente anodica di 10 mA/cm^2. Come potenziale di pitting, si è assunto il valore oltre il quale si manifesta il rapido aumento della corrente, con la comparsa di corrosione localizzata per vaiolatura sulla superficie esposta. Prima di ogni prova, si è valutata la caduta ohmica nella soluzione mediante la misura dell'impedenza d'elettrodo tra 1000 e 40000 Hz, con ampiezza di polarizzazione di 20 mV, al potenziale E_{cor}. La resistenza ohmica così ottenuta, normalmente compresa tra 4-5 $\Omega \cdot cm^2$, è stata poi utilizzata per depurare il potenziale da questo contributo. La correzione diventa apprezzabile (>1 mV) per densità di corrente superiore a 200 $\mu A/cm^2$. Le prove sono state condotte a temperatura ambiente in soluzione aerata di NaCl, con concentrazione di cloruri variabile da 0,5 a 35 g/L. Alle soluzioni è stato aggiunto Na_2SO_4 come elettrolita di supporto, in modo da mantenere la concentrazione di ioni Na^+ costante, pari a circa 0,6 M, ed evitare differenze significative della conducibilità elettrica. Le soluzioni a 5,5 sono state acidificate mediante aggiunta di H_2SO_4 o $(NH_4)_2SO_4$ (soluzione di Harrison). In analogia al modello di McCafferty, le concentrazioni delle soluzioni di prova sono espresse in attività, moltiplicando la concentrazione molare per i coefficienti di attività (γ_{Cl^-}) stimati in accordo a Dash et al [22].

RISULTATI

La Fig. 2 mostra il valore del potenziale di corrosione dei provini dopo 500 s di immersione, stimato come media sui 100 s di acquisizione successiva. La deviazione standard sui cento punti così acquisiti è stata in tutti i casi inferiore a 5mV, indicando il raggiungimento di un valore sostanzialmente stabile, nel tempo di immersione considerato. Il potenziale di corrosione dei provini lucidati è regolarmente più nobile di quello dei provini con superficie tal quale e si osserva una diminuzione tendenziale del potenziale di corrosione al crescere della concentrazione di cloruri.

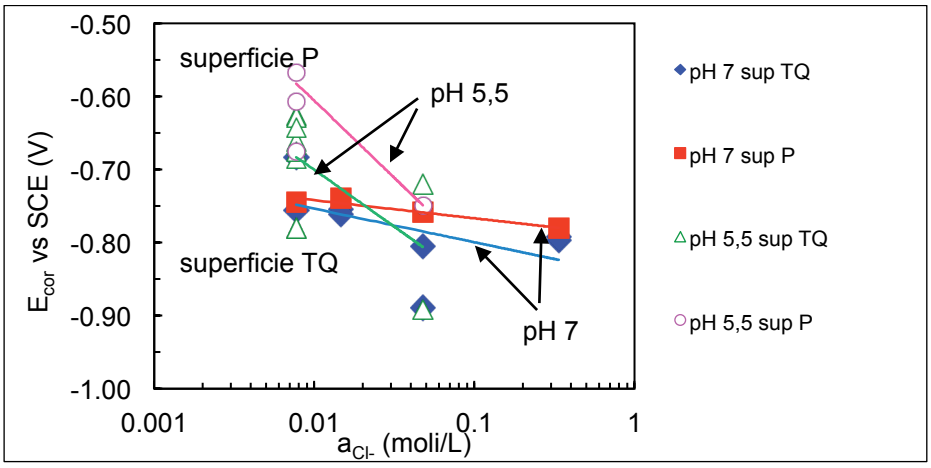


Fig. 2: valore di potenziale di corrosione in funzione dell'attività dei cloruri, in soluzione aerata (valori medi su 100s dopo 500s di immersione) / corrosion potential respect of chloride concentration (means values collected within 100 s, after 500 s of immersion)

La Fig. 3 a) riporta le curve potenziodinamiche ottenute sui provini con superficie lucidata in funzione dell'attività degli ioni cloruro in soluzione. Per basse concentrazioni, si nota un intervallo di passività ben delineato, con un potenziale di innesco della corrosione localizzata che diminuisce al crescere della concentrazione di cloruri. Per alte concentrazioni, l'intervallo di passività si riduce, aumenta la densità di corrente e si osserva l'innesco della corrosione localizzata per potenziali poco più anodici del potenziale di corrosione.
Le curve di polarizzazione potenziodinamica dei provini con superficie tal quale (Fig. 3 b) mostrano un tratto passivo ridotto, rispetto ai provini con superficie lucidata. Anche per questi provini, l'ampiezza del tratto passivo diminuisce al crescere del tenore di cloruri in soluzione, fino a mostrare un comportamento

praticamente attivo in soluzione al 3,5% di NaCl, corrispondente a un'attività degli ioni cloruro di 0,34 moli/L. Il pH ha effetto solo in soluzione con bassa concentrazione di ioni cloruro (curve verdi in Fig. 4). Si osserva la nobilitazione del potenziale di corrosione e un leggero aumento della corrente nel tratto passivo. Il potenziale di pitting diminuisce leggermente per i provini lucidati, mentre per i provini tal quali si ha una forte dispersione, con valori che si sovrappongono a quelli osservati a pH 7.

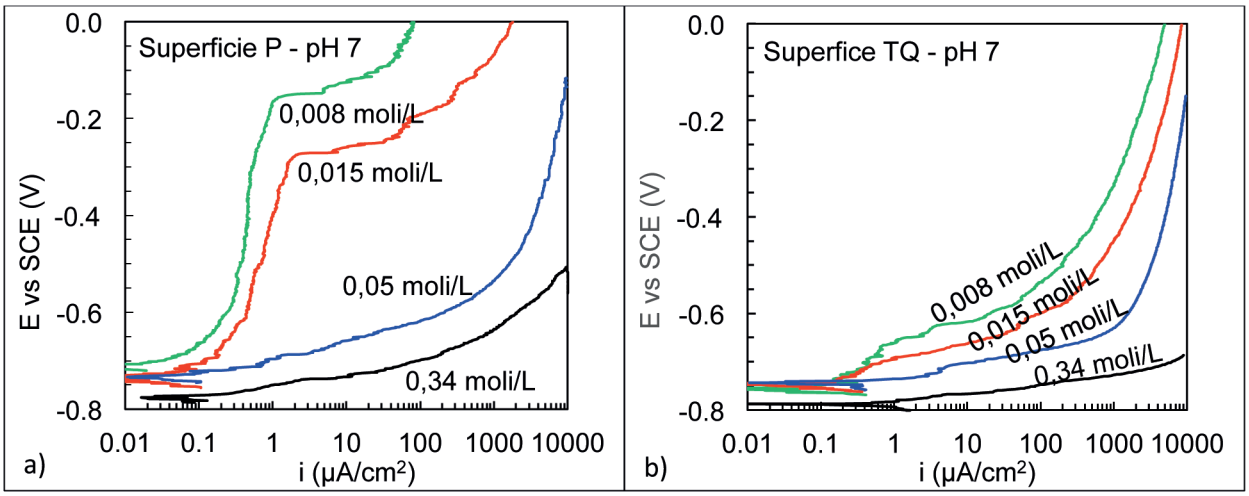


Fig. 3: effetto dell'attività degli ioni cloruro sull'andamento delle curve di polarizzazione potenziodinamica, ottenute su superficie a) lucidata (P), b) tal quale (TQ) in soluzione aerata di NaCl a pH 7 / Effect of chloride ions on polarization curves evolution obtained for samples with a) polished surface (P) and b) as received surface (TQ), in aerated NaCl solution at pH 7

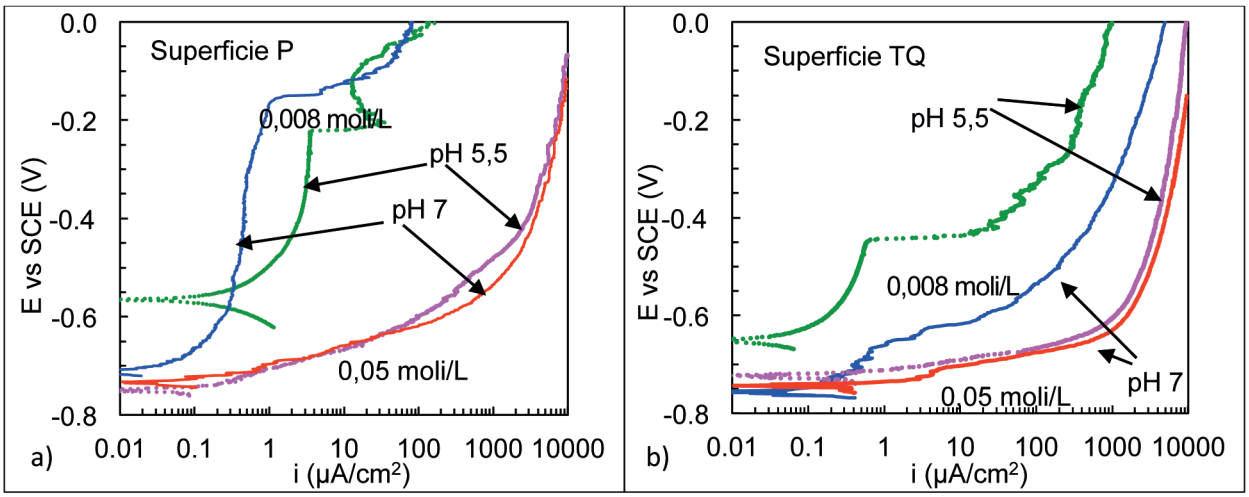


Fig. 4: a) effetto del pH e dell'attività degli ioni cloruro sulle curve di polarizzazione potenziodinamica a) su superficie lucidata e b) su superficie tal quale, in soluzione aerata di NaCl; / Effect of pH and chloride ions on the polarization curves evolution obtained for samples a) with with polished surface (P) and b) with as received surface (TQ),in aerated NaCl solution

DISCUSSIONE

L'INNESCO E LE CARATTERISTICHE DELL'OSSIDO

La Fig. 5 a) riassume i valori del potenziale di pitting (E_{pit}) ottenuti sulla superficie lucidata e tal quale in funzione dell'attività degli ioni cloruro. L'interpolazione con la relazione logaritmica proposta da McCafferty (6) evidenzia valori di pendenza differenti per le due condizioni superficiali: la retta relativa ai provini lucidati ha pendenza pari a circa -0,338 V/decade, superiore a quanto riportato da McCafferty (-0,079 mV/decade), mentre quella relativa ai provini con superficie tal quale ha pendenza prossima a questa, -0,058 V/decade.

Sull'alluminio puro, Galvele e De Micheli [19], Stirrup et al [20], Böhni e Uhlig [21] confermano i valori di McCafferty con pendenze nell'intervallo da 0,073 a 0,12 V/decade, mentre valori maggiori, intorno a 0,315 V/decade sono riportati da Bockris e Minevski [23].

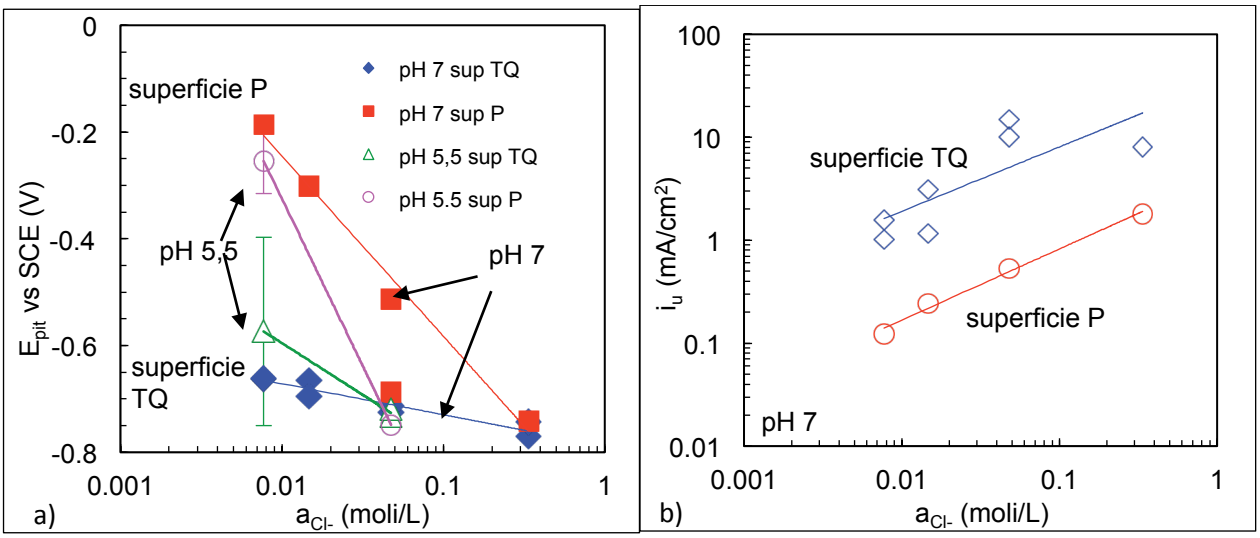


Fig. 5: a) effetto del pH e dell'attività degli ioni cloruro sul potenziale di pitting in soluzione aerate di NaCl ; b) effetto delle condizioni superficiali sulla densità di corrente i_u in funzione della attività degli ioni cloruro in soluzione di NaCl / a) Effect of pH and chloride ions concentration on the pitting potential, in aerated NaCl solution.; b) Effect of surface condition and chloride ions concentration on the current density (i_u).

Al crescere della concentrazione di cloruri, le rette che individuano le due condizioni superficiali tendono ad avvicinarsi, cosicché il comportamento appare influenzato dalla condizione superficiale solo per basse concentrazioni, mentre ad attività di 0.33 moli/L, il potenziale coincide per entrambe le condizioni e diventa prossimo al potenziale di corrosione della lega; l'aggressività dell'ambiente è tale da rendere secondario l'effetto delle condizioni superficiali sul comportamento. In accordo alla relazione (6) il valore della pendenza è proporzionale al numero *n* di ioni cloruro che diffondono all'interno dell'ossido attraverso le vacanze di ossigeno, in accordo alle reazioni (2) e (3). Secondo questo modello, quindi, i valori diversi delle pendenze sono da attribuirsi a un diverso numero di ioni cloruro necessario per innescare l'attacco localizzato. In accordo a questa interpretazione, il numero di ioni cloruro necessario è maggiore nel caso della superficie lucidata rispetto alla superficie tal quale, denotando una minore protettività del film formato durante il processo produttivo.
La lucidatura elimina il film originale che si forma sulla superficie durante il processo di produzione e la successiva distensione; permette, così, la riformazione di un film più resistente all'azione dei cloruri. Inoltre, diminuisce il numero di siti critici per l'innesco, riducendo la rugosità superficiale; tuttavia, non elimina del tutto la porosità affiorante che, benché ridotta, può fungere da sito di innesco preferenziale del pit, poiché all'interno vi permane la superficie tal quale indotta dal processo costruttivo. L'insorgenza di pit proprio in questi siti determina i risultati sperimentali singolari, con valori rilevati che si discostano dal comportamento usuale della superficie lucida, per approssimarsi a quelli ottenuti sulla superficie tal quale, non lucidata.
I risultati non evidenziano una modifica rilevante del potenziale di pitting con il pH: malgrado i valori osservati a pH 5,5 siano molto dispersi, la loro media è praticamente allineata con i valori misurati a pH 7. Questi dati sono in accordo con quanto riportato da McCafferty [24] e da Carroll e Breslin [25], secondo i quali il potenziale di pitting è indipendente dal pH nell'intervallo tra 4 e 8,5, e trovano sostanziale conferma in Foroulis e Thubrikar [26] e, più recentemente, Rudd e Scully [27] e Zaid et al [28] nell'intervallo di pH tra 5 e 9.
La densità di corrente di dissoluzione uniforme i_u (5) può essere stimata dalla corrente nel tratto di passività della curva di polarizzazione. Al potenziale di corrosione libera, prima che si sia prodotto un attacco localizzato, può essere stimata in accordo con Evans e Koehler [29] dalla relazione di Stern e Geary, nota la resistenza di polarizzazione (R_p)

(6) $$i_u = \frac{k}{R_p}$$

con k stimabile dalla pendenza delle curve caratteristiche del processo anodico (b_a) e dei processi catodici (b_c) tramite la relazione

(7) $$k = \frac{b_a b_c}{2{,}3(b_a + b_c)}$$

Per la stima della costante k si può considerare che, in condizioni di passività, la pendenza della curva caratteristica del processo anodico è molto maggiore della pendenza della curva caratteristica dei processi catodici e che questa può essere considerata pari a 120 mV/decade, coincidente con quella del processo catodico di idrogeno, poiché a bassi potenziali il processo dell'ossigeno è in condizioni di corrente limite. Ne deriva un valore di 52 mV. La Fig. 5 b) riporta i valori di i_u stimati dalla resistenza di polarizzazione misurata dalle curve di polarizzazione potenziodinamica nell'intervallo di ±10 mV intorno al potenziale di corrosione libera. Si osserva una correlazione lineare crescente della densità di corrente i_u con l'attività degli ioni cloruro e un valore decisamente superiore, di quasi un ordine di grandezza, sulla superficie tal quale rispetto alla superficie lucidata. La differenza è tale che non può essere spiegata solo con una diversa estensione superficiale dovuta alla maggiore rugosità della superficie tal quale, ma conferma la presenza anche di un ossido con diverse caratteristiche protettive. Tale aumento della densità di corrente di passività è confermato dalla riduzione del potenziale di corrosione libera tra le due condizioni superficiali, ben evidente per basse concentrazioni di cloruri (Fig. 2). Il miglior comportamento dei provini con superficie lucidata rispetto a quelli con superficie tal quale è stato descritto anche in precedenti lavori [12] [30] [31]. Durante il processo DMLS, il film di ossido il si forma inizialmente durante la solidificazione nella camera ad argon, in un ambiente molto povero di ossigeno. In seguito, si accresce durante il trattamento termico di distensione a 300°C, per due ore, normalmente adottato per ridurre le tensioni interne residue indotte dal processo. La lucidatura meccanica rimuove questo ossido dalla superficie, permettendo così la riformazione spontanea del film di passività su gran parte della superficie, salvo nella rada porosità affiorante, in cui permane l'ossido di lavorazione. In un precedente lavoro [30], la composizione dei due ossidi è stata analizzata tramite tecnica XPS. Nei profili riportati in Fig. 6 si osserva una maggiore concentrazione di ossigeno in superficie per i provini in condizioni TQ rispetto ai provini lucidati (P).

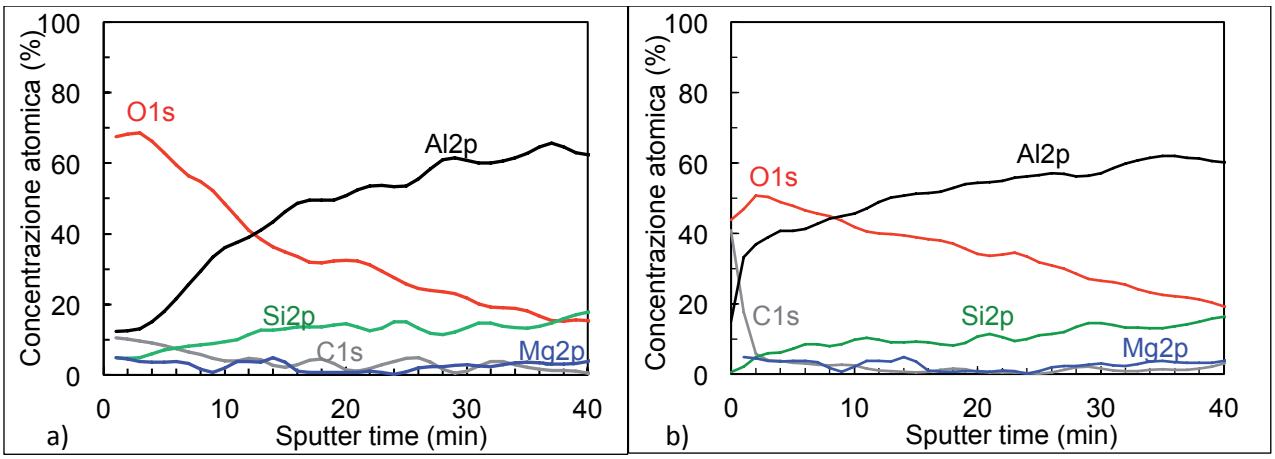


Fig. 6: profilo XPS dell'ossido sui provini a) con superficie TQ b) con superficie P [30] / XPS oxide profile a) on the as received surface b) on the polished surface (P)

L'analisi XPS ad alta risoluzione, condotta a circa 20nm di profondità conferma un rapporto tra Al(0) e Al(III) di 18:82 per l'ossido formato ad alta temperatura presente sui provini TQ, contro 32:68 dell'ossido formato in aria dei provini P. L'ossido formato a caldo è più ricco di ossigeno, mentre il profilo dell'alluminio indica un impoverimento superficiale di questo elemento. I due ossidi hanno, quindi, composizione diversa, ma mantengono le stesse proprietà acido-base, come osservato da Van den Brand et al [32] su ossidi preparati in modo differente. Secondo Pech-Canul et al [33] l'ossido formato sulla lega Al-12% Si incorpora particelle di silicio e ossido di silicio che lo rendono più resistente all'innesco del pitting rispetto all'alluminio puro, inibendo l'ingresso di ioni cloruro e bloccandone la diffusione attraverso il film. In questo caso, tuttavia, pur

avendo la lega una concentrazione di silicio intorno del 10%, non ne è stata osservata la presenza in concentrazioni significative né nel film passivo presente sui provini in condizioni TQ né nell'ossido formato spontaneamente all'aria, sui provini lucidati (Fig. 6). Vargel [34] descrive l'ossido spontaneo sull'alluminio esposto all'aria costituito da due strati, di spessore 4 e 10 nm. Lo strato interno, funge da barriera nei confronti della corrosione dell'alluminio, è compatto, amorfo e si forma immediatamente al contatto della superficie metallica con l'aria, qualsiasi sia la temperatura. La sua cinetica di formazione non dipende dalla pressione parziale di ossigeno, mentre la temperatura agisce sul suo spessore, sul secondo strato del film. Quest'ultimo cresce sullo strato barriera a seguito della reazione di idratazione con l'umidità atmosferica. Lo spessore finale è raggiunto solo dopo diverse settimane, a volte anche mesi, e dipende dall'ambiente. Il riscaldamento ad alta temperatura modifica la morfologia del film di passività, aumentandone lo spessore e la cristallinità, ma allo stesso tempo rendendolo poroso e con una struttura microfessurata, di minore resistenza alla corrosione rispetto al film amorfo. Tali alterazioni possono giustificare i valori più bassi del potenziale di pitting e le più alte densità di correnti del tratto passivo delle curve di polarizzazione anodica (E_{pit} e i_u) osservati sui provini con superficie tal quale rispetto ai provini lucidati.

LA PROPAGAZIONE E L'ATTACCO SELETTIVO

Dopo l'innesco, si ha una serie di processi che portano alla formazione della cella occlusa. Gli ioni alluminio provenienti dalla dissoluzione si idrolizzano e producono un ambiente acido, mentre i cloruri migrano e si concentrano all'interno della cella. La bassissima nobiltà dell'alluminio, inoltre, permette l'evoluzione di idrogeno a qualsiasi pH e fa sì che il processo catodico sia in grado di sostenersi all'interno del pit anche senza apporto di ossigeno dall'esterno e senza che sia necessaria la presenza di un film conduttivo di passività sulle zone adiacenti. Secondo McCafferty [24], il pit cresce all'interfaccia metallo ossido; la formazione di idrogeno crea un blister che mette in tensione l'ossido fino a romperlo, permettendo il rimescolamento della soluzione contenuta nella cella occlusa. Sulla lega AlSi10Mg ottenuta per DMLS e successivo trattamento termico di distensione, a causa della peculiare microstruttura, una volta innescato, il pit procede in profondità per dissoluzione selettiva della fase α-Al. La lega ha, infatti, una microstruttura disomogenea molto differente da quella osservata su leghe di analoga composizione ottenute per casting oppure sulle leghe Al-Si-Mg per deformazione plastica. Nella lega DMLS distesa a 300°C, è possibile evidenziare due zone ben distinte: i pozzetti di fusione, lasciati dalla traccia del laser che ha fuso la polvere di lega depositata e i bordi degli stessi, tra una traccia e l'altra (Fig. 7).

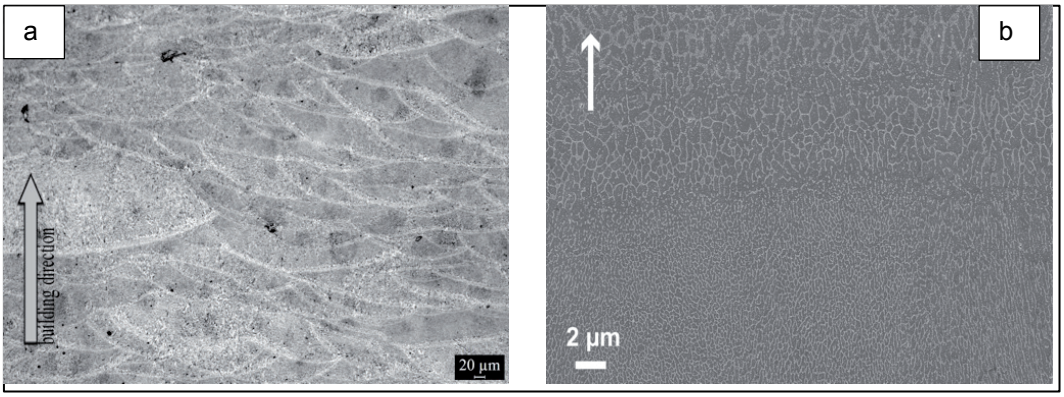


Fig. 7: microstruttura della lega della superficie parallela alla direzione di accrescimento a) foto all'ottico della macrostruttura, b) particolare al SEM del bordo dei pozzetti di fusione / microstructure of AlSi10Mg alloy section (plane) parallel to the growth direction a) optical microscope image of the macrostructure b) SEM image of the melting pool's border at high magnifications

L'interno del pozzetto di fusione è costituito da microdendriti di alluminio, sovrassature in silicio; il silicio in eccesso è segregato sul bordo delle dendriti sotto forma di eutettico α-Al/Si (Fig. 8). Il bordo del pozzetto di fusione è costituito da una zona che ha subito una doppia fusione e una zona adiacente termicamente alterata (ZTA) che ha subito, durante il passaggio del laser nelle zone adiacenti, un secondo riscaldamento prossimo ma inferiore alla temperatura di fusione, con parziale ricristallizzazione delle microdendriti durante la solidificazione (Fig. 7b). Gli effetti principali di queste variazioni sono il cambio della direzione di solidificazione delle dendriti e la formazione di una zona in cui è presente la fase α-Al,con disperse particelle di Si (Fig. 8b). Oltre a queste modificazioni, il processo DMLS può indurre segregazioni di ferro e magnesio.

Secondo Holesinger et al [35] la concentrazione di ferro e di magnesio è maggiore nel bordo del pozzetto di fusione rispetto all'interno degli stessi. Il ferro è presente principalmente sui bordi dei cristalli della fase α-Al dove, secondo Shankar et al [36], favorisce la formazione dell'eutettico α-Al/Si. Il trattamento di distensione a 300°C tende a far scomparire l'eutettico α-Al/Si, le particelle di silicio coalescono tra loro, formando una rete continua che "decora" le dendriti di α-Al. Nella ZTA al bordo del pozzetto di fusione, tuttavia, le particelle di silicio rimangono isolate come cristalli idiomorfi all'interno della matrice di α-Al (Fig. 8b). Questa particolare microstruttura porta a un attacco selettivo dopo l'innesco, con corrosione preferenziale del bordo dei pozzetti di fusione rispetto al centro (Fig. 9). L'attacco procede per dissoluzione selettiva della matrice di α-Al, stimolata dalla maggiore nobiltà delle particelle di silicio che agiscono da efficace catodo [37].

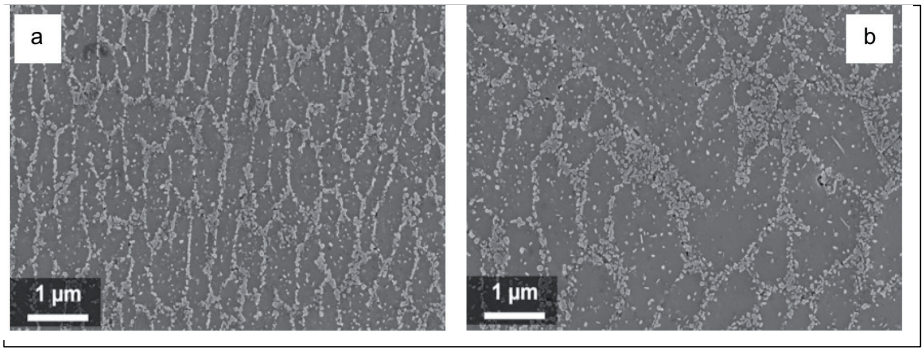


Fig. 8: immagini SEM della microstruttura della lega a) all'interno e b) sul bordo dei pozzetti di fusione / SEM images of the microstructure a) inside the melting pool and b) among the border of the melting pool

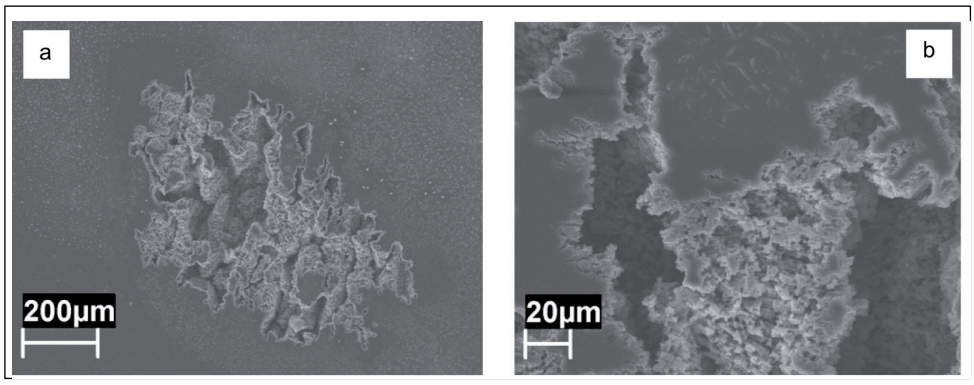


Fig. 9: morfologia di attacco al termine della prova potenziodinamica su un campione con superficie lucidata / etching morphology of sample with polished surface at the end of the test

La maggior nobiltà pratica delle particelle di silicio presenti nelle leghe di questo tipo è stata dimostrata da misure dirette, mediante microcella (*Scanning Probe Microscopy*) da Fratila-Apachitei et al [38]. Osòrio et al [39] sottolineano come l'aumento della concentrazione di silicio in leghe ipoeutettiche Al/Si ne incrementi la velocità di corrosione, aumentando la frazione di componente eutettico. Wu e Liao [40] sottolineano come la lega Al-12Si-Mg in acido solforico diluito subisca corrosione della fase α-Al vicino alle particelle di silicio e dell'alluminio nell'eutettico, a causa del comportamento catodico delle particelle di silicio.
Oltre a quella del silicio, è ben nota, in letteratura, anche la possibile azione di precipitati contenenti magnesio e ferro, in particolare le fasi ricche in ferro hanno una minore sovratensione per la riduzione dell'ossigeno rispetto all'alluminio ed al silicio, e sono maggiormente efficaci come catodi nello stimolarne l'innesco del pitting [38] [40] [41] [42] [43].
La corrosione preferenziale del bordo del pozzetto di fusione può essere quindi legata alla maggiore concentrazione di seconde fasi contenti ferro, come riportato da Holesinger et al [35], tuttavia data la loro maggiore concentrazione in lega, è ipotizzabile che l'effetto preponderante sia legato alle particelle di silicio, in particolare alla loro differente distribuzione tra l'interno e il bordo del pozzetto. Probabilmente la rete di particelle di silicio sul bordo di delle dendriti di alluminio al centro del pozzetto di fusione, offre una parziale protezione per effetto schermo, mentre le particelle isolate di silicio nella ZTA agiscono da più efficaci aree

catodiche, stimolando la dissoluzione preferenziale della fase α-Al.

CONCLUSIONI

Nel presente lavoro è stata valutata la resistenza alla corrosione di una lega AlSi10Mg ottenuta per DMLS mediante prove potenziodinamiche. I risultati evidenziano una minore resistenza alla corrosione localizzata della superficie tal quale, con il film di ossido inizialmente formato in atmosfera povera di ossigeno e in seguito cresciuto termicamente durante la distensione a 300°C, rispetto alla superficie lucidata, con il film di passività formato per ossidazione spontanea all'aria. I dati sperimentali mostrano una correlazione logaritmica tra il potenziale di pitting e l'attività degli ioni cloruro in soluzione con una pendenza maggiore per i provini con superficie lucidata rispetto ai provini con superficie tal quale. La differenza di comportamento è rilevante per basse concentrazioni di ioni cloruro, diventa invece trascurabile per alte concentrazioni, dove l'aggressività è tale da portare comunque l'innesco della corrosione localizzata già a bassi valori di potenziale, mentre il comportamento non è influenzato in modo rilevante dal pH, nell'intervallo considerato tra 5,5 e 7. Dopo la rottura del film e l'innesco della corrosione localizzata, l'attacco procede in profondità per dissoluzione selettiva della fase α-Al, lungo il bordo dei pozzetti di fusione, per la presenza di fasi più nobili, costituite, in primo luogo, da precipitati di silicio.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

[1] W. E. FRAZIER, Journal of Materials Engineering and Performance, 23 (2014), 6, 1917-1928.
[2] D. MANFREDI et al. La metallurgia italiana, 105 (2013), 10, 15-24.
[3] K. LOUVIS, L. FOX, C. J. SUTCLIFFE, Journal of Materials Process Technologies, 211 (2011), 275-284.
[4] E. O. OLAKANMI, Journal of Materials Processing Technology, 213 (2013), 1387-1415.
[5] L. THIJS, K. KEMPEN, J.-P. K. E. J. V. HUMBEECK, Acta Materialia, 61 (2013), 1809-1819.
[6] N. T. ABOULKHAIR et al. Additive Manufactoring, 1 (2014), 1-4, 77-86.
[7] D. HUND, Metal Additive Manufacturing , 2 (2016) 2 63-75.
[8] D. MANFREDI et al. Materials, 6 (2013), 856-869.
[9] A Liu, C. Leong, K. Chua, Key Engineering Materials, Vol. 1 (2010), pages 780-784.
[10] F. CALIGNANO et al. Journal of Advanced Manufacturing Technologies, 67 (2013), 2743–2751.
[11] M. CABRINI et al. Corrosion resistance of Direct Laser Sintering AlSiMg alloy. Eurocorr 2014, Pisa, EFC (2014).
[12] M. CABRINI et al. Journal of Materials Processing Technology, 231 (2016), 326-335.
[13] M. CABRINI, et al. Corrosion resistance of Direct Metal Laser Sintering AlSiMg alloy. VII Aluminium Surface & Technology, Madera, ASST, (2015).
[14] Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Pitting corrosion of aluminum. Corrosion Science, 41 (1999), 1743-1767.
[15] G. S. FRANKEL, Journal of the Electrochemical Society, 145 (1998), 6, 2186-2198.
[16] E. McCAFFERTY, Corrosion Science, Vol. 37 (1995), 3, 481- 492.
[17] P. M. NATISHANA, W. E. O'GRADYB, Journal of The Electrochemical Society, 161 (2014), 9, C421-C432.
[18] R. T. FOLEY, Corrosion, 42 (1986), 5, 277-288.
[19] J. R. GALVELE, S. M. DE MICHELI, Corrosion Science, 10 (1970), 11, 795-807.
[20] B. N. STIRRUP, N. A. HAMPSON, I. S. MIDGLEY, Journal of Applied Electrochemistry, 5 (1975), 3, 229–235.
[21] H. BÖHNI, H. H. UHLIG, Journal of Electrochemical Society, 111 (1969), 7, 906-910.
[22] D. DASH et al. ISRN Chemical Engineering, Vol. 2012 (2012), Article ID 730154, 5 pages,
[23] J. O. BOCKRIS, MINEVSKI, Lj. V. Journal of Electroanalytical Chemistry, 349 (1993), 1–2, 375-414.
[24] E. McCAFFERTY, Corrosion Science, 45 (2003), 1421–1438.
[25] W. M. CARROLL, C. B. BRESLIN, British Corrosion Journal, Vol. 26 (1991), 4, 255-259.
[26] Z. A. FOROULIS, M. J. THUBRIKAR, Materials and Corrosion, Vol. 26 (1975), 5, 350–355.
[27] W. J. RUDD, J. C. SCULLY, Corrosion Science, Vol. 20 (1980), 5, 611-631.
[28] B. ZAID, et al. Corrosion Science, Vol. 50 (2008), no. 7, pages 1841-1847.
[29] S. EVANS, E. L. KOEHLER, Journal of Electrochemical Society, Vol. 108 (1961) 6 509-514.
[30] M. CABRINI et al., Surface and Interface Analysis, 48 (2016), 818-826.
[31] M. CABRINI et al., Electrochimica Acta, Vol. 206 (2016), 346–355.
[32] J. VAN DEN BRAND et al. Journal of Physical Chemistry B, Vol. 108 (2004), 6017-6024.
[33] M. A. PECH-CANUL et al. Electrochimica Acta, Vol. 140 (2014), 258-265.
[34] C. VARGEL, Corrosion of Aluminium, Vol. 1, Elsevier Ltd., Oxford (2004).
[35] T. G. HOLESINGER et al. JOM, Vol. 68 (2016), 3, pages 1000-1010.
[36] S. SHANKAR, Y. W. RIDDLE, M. M. MAKHLOUF, Acta Materialia, 52 (2004), 15, 4447-4460.
[37] Z. X. LIANG et al. Materials Letters, Vol. 97 (2013), pages 104-107.
[38] L. E. FRATILA-APACHITEI, I. APACHITEI, J. DUSZCZ, Electrochimica Acta, 51 (2006), 5892–5896.
[39] W. R. OSÒRIO, P. R. GOULART, A. GARCIA, Materials Letters, 62 (2008), 365-369.
[40] Y. WU, H. LIAO, Journal of Materials Science and Technologies, 29 (2013), 4, 380-386.
[41] F. ANDREATTA, H. TERRYN, J. H. W. DE WIT, Corrosion Science, 45 (2003), 8, 1733-1746.
[42] F. ECKERMANN et al. Corrosion Science, 50 (2008), 2085–2093.
[43] R. AMBAT et al. Corrosion Science, 48 (2006), 11, 3455-3471.