

# POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale  
in Ingegneria dei Materiali per l'Industria 4.0**

Tesi di Laurea Magistrale

## **Caratterizzazione del comportamento a corrosione di leghe di alluminio processate con tecnologie additive**



### **Relatori**

Prof.ssa Alberta Aversa

Prof. Leonardo Iannucci

### **Candidata**

Elena Bertone

Sessione di Marzo 2025



# INDICE

CAPITOLO 1: Introduzione.....	7
1.1. Tecniche di produzione additiva .....	9
1.2. Alluminio .....	13
1.3. Leghe di alluminio per manifattura additiva.....	16
1.4. Trattamenti termici su leghe di alluminio .....	23
1.5. Caso studio: lo scambiatore di calore .....	24
1.6. Corrosione dell'alluminio .....	27
CAPITOLO 2: Materiali e metodi .....	31
2.1. Leghe di alluminio per caso studio .....	31
2.1.1. AlSi10Mg .....	31
2.1.2. A20X .....	33
2.1.3. Scalmalloy .....	34
2.1.4. Preparazione dei campioni .....	36
2.1.5. Trattamenti termici .....	39
2.1.5.1. Trattamenti A20X .....	40
2.1.5.2. Trattamenti Scalmalloy .....	41
2.1.5.3. Trattamento AlSi10Mg .....	41
2.2. Metodi di analisi.....	42
2.2.1 Analisi elettrochimiche.....	42

2.2.1.1. Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) .....	45
2.2.1.2. Curve di polarizzazione potenziodinamica .....	49
2.2.1.3. Prova di immersione.....	50
2.2.2. Analisi microstrutturali .....	51
2.2.2.1. Scanning Electron Microscopy (SEM) .....	51
2.2.2.2. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) .....	54
2.2.2.3. X-Ray Diffraction (XRD) .....	55
CAPITOLO 3: Risultati e discussioni .....	57
3.1. Modellizzazione EIS .....	57
3.2. AlSi10Mg.....	61
3.3. A20X .....	71
3.4. Scalmalloy.....	98
3.5. Confronto campioni trattati termicamente .....	107
CAPITOLO 4: Conclusioni.....	111
CAPITOLO 5: Riferimenti bibliografici.....	115
CAPITOLO 6: Ringraziamenti .....	121





# CAPITOLO 1: Introduzione

In questo capitolo introduttivo è presente una breve spiegazione degli obiettivi di questo lavoro di tesi con l'esposizione del caso di studio. In tale sezione sono presenti informazioni riguardo le tecniche produttive di manifattura additiva (in inglese *Additive Manufacturing*, AM), prima con uno sguardo generale ai processi additivi per poi focalizzarsi sulla tecnica utilizzata per la realizzazione dei campioni; infine sono riportate le principali informazioni sul materiale, la sua rilevanza nel campo innovativo delle tecniche AM e le problematiche in termini di resistenza alla corrosione.

Lo scopo di questo lavoro è quello di studiare il comportamento a corrosione di tre differenti leghe di alluminio, specifiche per la creazione di manufatti con la tecnica di produzione additiva di Laser Powder Bed Fusion (LPBF) e sottoposte a trattamenti termici al fine di valutare l'influenza di tali processi sulla resistenza a corrosione della lega stessa. In primo luogo, la caratterizzazione elettrochimica delle leghe è stata effettuata valutando il loro comportamento all'interno di soluzioni di acqua e glicole etilenico. In seguito, sono state eseguite prove prolungate di esposizione alla medesima soluzione e osservazioni della microstruttura al microscopio elettronico a scansione (SEM).

Studiando il comportamento di resistenza alla corrosione delle leghe di alluminio attraverso misure di impedenza e curve di voltammetria si cercherà di identificare il materiale con miglior comportamento a corrosione. È stata studiata anche la microstruttura, per evidenziare le differenze tra le leghe, i trattamenti termici e le direzioni di costruzione, focalizzandosi sugli strati di ossido formati a seguito delle prove.

L'obiettivo di questo studio è indicare quale delle leghe prese in considerazione sarebbe la più adatta alla realizzazione di uno scambiatore di calore che lavora con una soluzione di glicole etilenico ed acqua, in assenza di cloro o composti clorurati.

Durante la sperimentazione sono stati testati numerosi campioni in condizioni diverse: non trattato o tal quali (NT), sottoposti a differenti trattamenti termici e/o lucidati, al fine di rimuovere lo strato di ossido superficiale. Si è deciso di studiare campioni orizzontali e verticali, secondo la direzione di costruzione in camera LPBF, poiché la resistenza a

corrosione di superfici parallele o perpendicolari alla piattaforma di costruzione risultano diverse.

La realizzazione di componenti strutturali in alluminio ad oggi avviene principalmente attraverso processi classici come colata ed estrusione, poiché le tecniche di manifattura additiva non sono ancora completamente consolidate nell'industria. Per un'adozione su larga scala di leghe di alluminio prodotte con tecniche di manifattura additiva è essenziale certificare il materiale prodotto, garantendone la sicurezza e assicurando risultati riproducibili. Nonostante queste sfide, l'interesse verso la manifattura additiva è in continuo aumento. Questo è dovuto sia ai limiti delle tecniche tradizionali, che possono generare difetti e strutture poco raffinate, sia alla crescente domanda di soluzioni ad alte prestazioni. Per questo motivo, la ricerca e lo sviluppo in questo campo stanno avanzando rapidamente.

In questo lavoro si è andato a studiare il comportamento a corrosione di alcune delle più importanti leghe di alluminio utilizzate nella fabbricazione additiva in particolare nel processo di LPBF. Si è partiti da una lega conosciuta e consolidata in ambito tecnologico, la lega AlSi10Mg, per proseguire le prove su leghe di recente sviluppo, Scalmalloy e A20X, che presentano degli interessanti miglioramenti tecnologici. La prima (AlSi10Mg) è la lega di alluminio più comune in ambito di additive manufacturing e la più processata. È una lega consolidata per l'AM e innumerevoli sono gli studi a riguardo e note sono il suo comportamento e le sue caratteristiche, grazie ai vari documenti presenti in letteratura. Le altre due leghe, di recente sviluppo, sono state maturate per migliorare le caratteristiche carenti della lega AlSi10Mg: aumentare la resistenza agli ambienti corrosivi e migliorare le proprietà meccaniche. Le tre diverse leghe saranno messe a confronto rispetto al medesimo ambiente corrosivo. Tutte e tre le leghe sono accomunate da leggerezza, alta conducibilità termica e ottima resistenza alla corrosione; inoltre, tutte sono state testate e sviluppate per la produzione con le nuove tecniche di produzione additiva.

L'interesse verso leghe di alluminio prodotte con la tecnica di AM sta negli ultimi anni crescendo e sempre di più sono gli studi sullo sviluppo di nuovi materiali. In letteratura però ci si concentra sull'ottimizzazione dei parametri e sullo studio delle proprietà meccaniche:

sono ancora pochi gli articoli relativi a studi di corrosione più complessi, che non si limitino ad un calcolo della perdita di peso in ambiente corrosivo.

Gli scambiatori di calore sono un elemento ricorrente presente in un numero abbondante di sistemi di ingegneria meccanica. Il design di questi scambiatori di calore è generalmente rimasto statico a causa delle limitazioni produttive. Tuttavia, recentemente l'AM ha facilitato la produzione di nuove geometrie e strutture di scambiatori di calore precedentemente impossibili fabbricando il manufatto attraverso una costruzione strato per strato. La produzione additiva facilita la creazione di scambiatori di calore con meno materiale, volume ridotto, maggiori prestazioni termiche, maggiore affidabilità e la possibilità di utilizzare nuovi materiali. [1]

## **1.1. Tecniche di produzione additiva**

La manifattura additiva (AM) rappresenta una vera e propria rivoluzione nel campo della produzione industriale in quanto si discosta radicalmente dai processi tradizionali, principalmente di tipo sottrattivo. La normativa ASTM F2792 ad essa dedicata, infatti, descrive la fabbricazione additiva come «un metodo di giunzione del materiale, strato su strato, per costruire oggetti a partire da modelli 3D virtuali». [2]

I processi di AM sono definiti come processi net-shape o near-net-shape, ossia la produzione assicura una forma molto vicina a quella finale che il manufatto deve assumere, riducendo così al minimo le lavorazioni post-process di finitura. Sfruttando questa tecnica si può quindi risparmiare in termini di tempo ma anche in termini di materiale, in quanto per la produzione si adopera quasi esclusivamente il materiale necessario alla realizzazione dell'oggetto.

Le tecniche di produzione additiva sono strumenti potenti che possono fornire un potenziale significativo per applicazioni in cui è richiesto un basso peso e un alto grado di complessità della geometria, in diversi settori industriali. [3]

Le tecniche di produzione additiva che riguardano i metalli sono diverse e si dividono principalmente in due grandi famiglie in base al materiale di partenza: filo o polvere (Figura 1). Nel caso in cui si parta da materiale solido l'unica tecnica presente è con deposizione di filo che si divide in Electron Beam Additive Manufacturing (EBAM) e Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM); la prima impiega come fonte di energia un fascio di elettroni, la

seconda un arco elettrico. Se invece il materiale di partenza è in forma di polvere, questo si può usare tal quale, dando origine alle tecniche ad un componente, mentre nelle tecniche a più componenti la polvere è addizionata ad un legante specifico. La famiglia di maggior interesse riguarda le tecniche a polvere ad un componente; in questa famiglia troviamo la tecnica più utilizzata, ovvero il LPBF. Oltre a questa tecnica troviamo: Electron Beam Melting/Fusion (EBM) e Direct Energy Deposition (DED). Solo LPBF e EBM partono da un letto di polvere, mentre il Direct Energy Deposition consiste in una deposizione localizzata della polvere. [3]

La produzione additiva consente la costruzione diretta strato per strato di geometrie complesse partendo da modelli CAD (Computer-Aided Design) tridimensionali. La fusione laser a letto di polvere (LPBF) si distingue come la tecnologia AM in metallo predominante, abile nella lavorazione di un'ampia gamma di leghe metalliche, tra cui acciai, magnesio, leghe di titanio, superleghe a base di nichel e leghe di alluminio. Il LPBF sta trovando un campo di applicazione sempre più ampio. Le possibilità di utilizzare nuovi design, ridurre il numero di elementi o ridurre il peso attirano l'interesse di settori strategici come quello aerospaziale. Tuttavia, il processo LPBF comporta la fusione e la rapida solidificazione, che possono causare elevate sollecitazioni residue e fessurazioni da solidificazione. [4] [5]

Il processo LPBF consiste nella generazione ripetuta di strati sottili di polvere metallica e nella fusione selettiva delle sezioni trasversali delle parti attraverso un raggio laser. Le macchine da laboratorio sono estremamente utili nel campo della ricerca poiché sono caratterizzate da una configurazione rapida, tempi di lavorazione brevi e una quantità limitata di polvere necessaria. [6]

L'energia termica necessaria alla fusione è fornita dalla sorgente laser. Tale energia è sufficiente a rifondere una porzione di materiale in precedenza solidificata: la profondità di lavoro del laser deve essere superiore allo spessore di un singolo strato in modo tale da garantire l'aderenza tra gli strati. Grazie alla fusione e alla successiva rapidissima solidificazione le caratteristiche meccaniche e metallurgiche possono essere addirittura migliori delle stesse leghe ma ottenute con metodi tradizionali. Una solidificazione molto rapida, come avviene in questa tecnica, difatti garantisce una struttura a grani molto fini ottima dal punto di vista delle proprietà meccaniche. Tuttavia, i forti gradienti di temperatura tra la lega fusa e la polvere circostante possono indurre nello strato solidificato delle contrazioni che possono generare delle tensioni interne. Nel caso in cui i parametri di

processo non siano ottimizzati il loro livello può raggiungere la resistenza del materiale causando la comparsa di cricche e delaminazioni nel pezzo che possono poi inficiare le successive prove. È stato ampiamente dimostrato in letteratura che le proprietà meccaniche delle parti ottenute con il processo di LPBF sono strettamente correlate ai parametri adottati. Le porosità, se il processo è adeguatamente controllato, risultano molto ridotte e la densità è prossima al 100%.

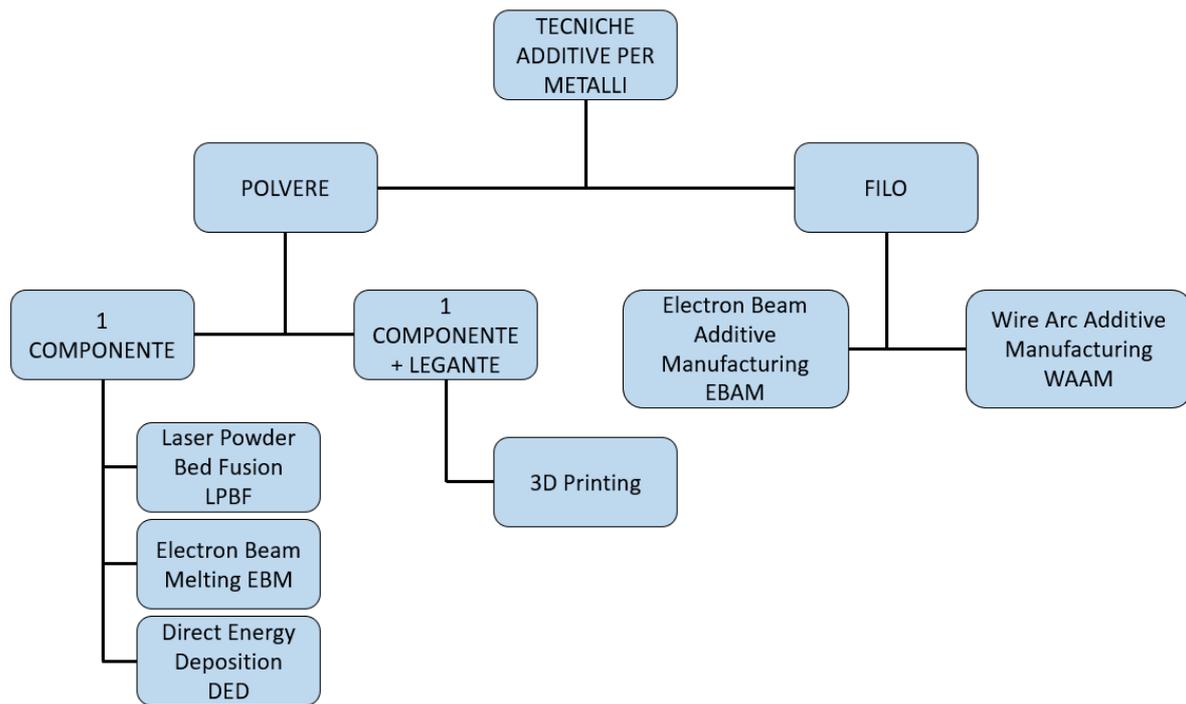


Figura 1. Schema di classificazione delle tecniche di fabbricazione additiva [3]

LPBF è stato sviluppato nell'Istituto Fraunhofer ILT nel 1995. È un processo AM in cui un laser, come energia termica focalizzata, fonde selettivamente regioni di un letto di polvere. Lo spessore dello strato di polvere depositato sul letto di polvere è tipicamente inferiore a 100  $\mu\text{m}$ , e di conseguenza la polvere metallica per LPBF ha tipicamente una dimensione 20-100 micron. Un LPBF di successo dipende dalla posa uniforme degli strati di polvere, e quindi sono favorite particelle di polvere sferiche con un'elevata scorrevolezza, ottenute da un'atomizzazione in gas. LPBF utilizza una bassa potenza laser ma con un diametro dello spot più piccolo, che non solo può trasportare energia laser sufficiente per fondere i metalli, ma può anche garantire un'elevata precisione di stampa. Una delle caratteristiche importanti di LPBF è appunto la sua elevata precisione, che lo rende adatto alla stampa diretta di strutture

complesse; per questo motivo viene generalmente applicato per componenti di piccole e medie dimensioni. [7]

Un raggio laser focalizzato fonde le polveri metalliche all'interno di un'area selezionata in base alla sezione trasversale di un modello CAD tridimensionale (3D) e il bagno di fusione viene quindi solidificato a un'elevata velocità di raffreddamento. Dopo che uno strato è stato scansionato, la piattaforma di stampa viene abbassata di una profondità, che è definita come lo spessore dello strato. Un nuovo strato di polvere viene steso dal ricopritore e fuso dal raggio laser focalizzato in base alla successiva sezione trasversale. La deposizione strato per strato viene ripetuta in atmosfera protettiva fino al completamento di tutte le sezioni dei profili CAD. La Figura 2 illustra un tipico sistema LPBF, che include un laser di lavorazione, un sistema automatico di alimentazione e trabocco della polvere e un sistema di protezione dal gas inerte. Dopo la fabbricazione, le polveri inutilizzate possono essere raccolte dal troppopieno e dal letto di polvere. Queste polveri raccolte possono poi essere riciclate e riutilizzate. I principali parametri in-process includono la potenza del laser, la dimensione dello spot laser, la velocità di scansione, la hatching distance (distanza tra due track successivi), lo spessore dello strato e la temperatura di preriscaldamento della piattaforma di costruzione. Tra questi, i parametri più ampiamente modificati sono la potenza del laser e la velocità di scansione. [8]

Prima del processo LPBF, un substrato di materiale compatibile con la polvere viene fissato sulla piattaforma di costruzione e livellato. Quindi, un sottile strato di polvere viene steso sul substrato dal dispositivo di stesura automatico. Il raggio laser fonde selettivamente la polvere strato per strato secondo i dati CAD e quindi la polvere fonde nella sequenza progettata. Il processo è ripetuto fino a quando non sono state prodotte tutte le sezioni e quindi tutto il manufatto. [7]

La resistenza alla corrosione su diversi piani di parti prodotte in LPBF potrebbe essere diversa: per questo motivo sono stati studiati campioni con costruzione orizzontale e verticale, per evidenziare eventuali variazioni nella resistenza alla corrosione e diverse proprietà in funzione dello spessore di ossido superficiale che risulta più sottile nella configurazione verticale.

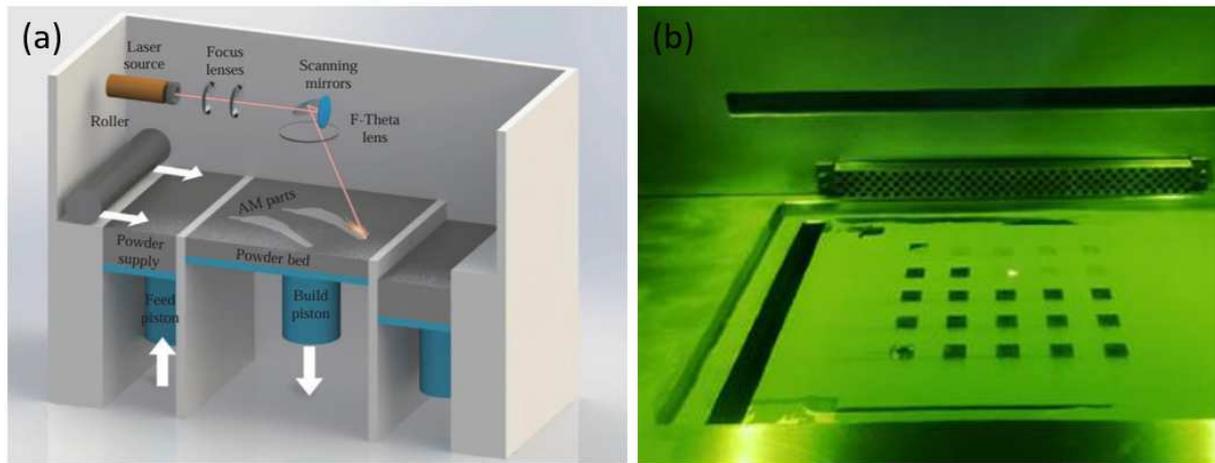


Figura 2. (a) Schema di funzionamento della tecnologia LPBF; (b) Immagine dell'interno della camera di lavoro [8]

## 1.2. Alluminio

Le leghe di alluminio sono utilizzate in diverse applicazioni tecnologiche e industriali, grazie alla loro leggerezza, alle loro proprietà fisiche e meccaniche e al loro basso costo. Le tipiche applicazioni e utilizzi delle leghe di alluminio sono costituite da materiali da costruzione, componenti elettriche, imballaggi e trasporti [9].

L'alluminio e le sue leghe sono ampiamente presenti in numerose applicazioni per le seguenti proprietà:

- Leggerezza;
- Elevata conducibilità termica;
- Elevata conducibilità elettrica;
- Possibilità di realizzare diversi trattamenti superficiali;
- Resistenza a corrosione;
- Molteplicità dei semi-prodotti ottenibili;
- Facilità di riciclo.

In Figura 3 è riportato un prospetto delle principali caratteristiche dell'alluminio puro.

Le sue proprietà meccaniche dipendono fortemente dalla struttura reticolare cubica a facce centrate, che conferisce buona duttilità ma scarsa resistenza a rottura. Nonostante questo, il suo maggiore punto di forza resta la bassa densità, che lo rende uno dei principali competitor degli acciai nella produzione industriale. Proprio per garantire proprietà meccaniche sufficienti a soddisfare i requisiti di applicazioni strutturali, è necessario ricorrere all'aggiunta di elementi in lega (come Cu, Mg, Si, Mn e Zn) in grado di migliorare il comportamento dell'alluminio (Figura 4). I principali effetti ad essi associati sono riscontrabili solo dopo l'esecuzione di trattamenti termici specifici. [10]

Le leghe di alluminio risultano quindi particolarmente adatte in tutti quei campi in cui le elevate performance non possono prescindere da esigenze di alleggerimento della struttura, come nel caso dei settori dell'aerospazio e del racing. [10]

<b>Alluminio</b>	
Densità a 20 °C	2.7 kg/dm <sup>3</sup>
Temperatura di fusione	660 °C
Temperatura di ebollizione	2450 °C
Conducibilità termica	237 W/mK
Calore specifico	93.9 kJ/(kg K)
Calore latente di fusione	394.5 kJ/kg
Coefficiente di espansione lineare	24·10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
Modulo di Young	70 GPa
Coefficiente di Poisson	0.35
Resistenza a rottura	70 MPa
Resistenza a snervamento	30 MPa
Durezza Vickers	30 HV
Resistenza a compressione	30 MPa
Allungamento	2%

*Figura 3. Caratteristiche fisiche e meccaniche dell'alluminio [10]*

Elemento di lega	Effetto
Rame	↑ resistenza meccanica e durezza (per soluzione solida) Rafforzamento per precipitazione ↓ duttilità ↓ resistenza a corrosione
Magnesio	↑ resistenza meccanica e durezza (per soluzione solida) Rafforzamento per precipitazione (in presenza di Si o Zn)
Silicio	↑ colabilità (↑ fluidità e ↓ ritiro da solidificazione) ↑ resistenza meccanica ↑ resistenza ad usura Rafforzamento per precipitazione (in presenza di Mg)
Manganese	↑ resistenza meccanica e durezza (per soluzione solida) ↑ resistenza meccanica a fatica per basso numero di cicli ↑ resistenza a corrosione ↑ duttilità (in presenza di Fe e Si)
Zinco	Rafforzamento per precipitazione (in presenza di Mg e Mg-Cu) ↓ resistenza a stress corrosion

Figura 4. Effetto dei principali elementi di lega in alluminio [10]

Una delle caratteristiche principali dell'alluminio è la sua forte tendenza a passivarsi, ossia a ricoprire la superficie esposta di un ossido ( $Al_2O_3$ ) coerente ed uniforme. Un sottile strato di ossido si forma non appena la superficie dell'alluminio entra in contatto con l'atmosfera ricca di ossigeno. Una delle caratteristiche più importanti è la sua capacità di rapida rigenerazione in caso di danneggiamento. Inoltre, lo strato superficiale mantiene una sollecitazione di compressione, il che gli consente non solo di aderire in modo continuo al materiale, ma anche di resistere a piccole deformazioni senza fratturarsi.

La cinetica di crescita dell'ossido sull'alluminio puro è molto complessa. In breve tempo, se a temperatura ambiente, l'alluminio si ricopre di un sottile strato protettivo di ossido spesso poche unità di nanometri. Aumentando la temperatura lo strato di ossido cresce nel tempo: tale processo, indicato come ossidazione termica, è determinato dalla diffusione dell'ossigeno all'interfaccia con l'alluminio della matrice.

Quando il campione viene immerso, o una delle sue facce è esposta alla soluzione di glicole etilenico, sulla superficie è presente un layer di allumina  $Al_2O_3$  e un layer Al-glicole; questo doppio layer garantisce la passivazione della superficie ed evita la dissoluzione anodica dell'alluminio. Anche la reazione catodica di soluzione è poco significativa in quanto la riduzione dell'acqua o del glicole è minoritaria.

### **1.3. Leghe di alluminio per manifattura additiva**

I vantaggi delle tecniche AM nella produzione di manufatti in alluminio sono molteplici: la possibilità di ottenere ottime proprietà meccaniche unite a resistenza a fatica e a corrosione in aggiunta alla possibilità di creare oggetti dalle geometrie intricate e complesse, con cavità interne difficilmente replicabili in altro modo. D'altro canto, sono però ancora presenti delle problematiche che solo la ricerca e lo sviluppo possono colmare: durante la stampa il fattore della rugosità potrebbe peggiorare le proprietà del pezzo. Inoltre, a causa della fusione locale e della elevata differenza di temperatura tra fuso e polvere possono verificarsi delle contrazioni e delle distorsioni nel pezzo; per questo motivo i trattamenti termici post-processo sono altamente consigliati.

La tecnologia di fusione laser a letto di polvere (LPBF) ha suscitato un ampio interesse grazie alla sua capacità di fabbricare geometrie complesse con finitura superficiale buona e piccole dimensioni. Il processo è adattabile a varie leghe metalliche, tra cui leghe di nichel, acciai, leghe di titanio, leghe di magnesio e leghe di alluminio. Le leghe di alluminio da colata, come A356, A357, AlSi10Mg e Al12Si mostrano un'eccellente lavorabilità LPBF grazie alla loro elevata fluidità e al basso ritiro termico. Al contrario, le leghe di alluminio da lavorazione meccanica, comprese le serie Al-Cu, Al-Mg e Al-Zn, dimostrano una scarsa stampabilità e un'elevata suscettibilità alla fessurazione da solidificazione a causa del loro ampio intervallo di solidificazione e ritiro. [11]

Le leghe Al-Si-Mg hanno scarsa resistenza ma buona duttilità. Le leghe di alluminio LPBF di recente sviluppo, come A20X e Scalmalloy, offrono invece una resistenza e una duttilità superiori rispetto alle leghe di alluminio convenzionali. Inoltre, A20X beneficia di una finestra di lavorazione che consente una densità relativa del 99% e densità di energia inferiori rispetto a Scalmalloy. Ciò consente un tasso di produzione più elevato riducendo i costi operativi e il consumo di energia. [4]

Tuttavia, la lavorazione di leghe a base di alluminio mediante LPBF è un compito impegnativo a causa della loro elevata riflettività laser, elevata conducibilità termica e alta tendenza all'ossidazione. Allo stato attuale dell'arte, AlSi10Mg, AlSi7Mg e AlSi12 emergono sicuramente come le composizioni più impiegate. Il processo LPBF di queste leghe quasi-eutettiche è semplificato dal loro ristretto intervallo di solidificazione, che si traduce in un minor rischio di cricche. [6] Le leghe Al-Si sono ampiamente utilizzate nell'industria

automobilistica e aerospaziale perché sono facilmente fuse e per la loro combinazione di alta resistenza e bassa densità. Le leghe Al-Si fuse convenzionalmente contengono normalmente silicio grossolano aciculare e precipitati contenenti Mg. I grandi precipitati ricchi di Si sono dannosi per la duttilità e devono essere raffinati. Recentemente la fusione laser selettiva (LPBF), che ha elevate velocità di riscaldamento e raffreddamento ( $10^{+3}/10^{+5}$  K/s), è stata adoperata per affinare la microstruttura della lega Al-Si in modo tale da ottenere proprietà meccaniche significativamente migliorate. [12]

Le proprietà meccaniche di queste leghe Al-Si sono limitate, il che le rende inadatte a soddisfare le esigenze dell'industria aerospaziale. Pertanto, c'è una forte domanda per lo sviluppo di leghe di alluminio ad alte prestazioni che potrebbero essere prodotte tramite LPBF, come le leghe 2xxx Al-Cu, 6xxx Al-Mg-Si e 7xxx Al-Zn-Mg. Tuttavia, queste leghe mostrano una scarsa lavorabilità durante il processo LPBF a causa dei loro intervalli di solidificazione relativamente ampi, con conseguenti cricche a caldo e scarse proprietà meccaniche. Una buona alternativa a queste leghe di alluminio ad alte prestazioni è la lega Al-Mg modificata Sc e Zr chiamata Scalmalloy. Tra le leghe di alluminio di recente sviluppo che possono essere attualmente utilizzate con la tecnologia LPBF, Scalmalloy® è una delle leghe con le migliori proprietà meccaniche, che sono principalmente correlate alla granulometria fine e alla presenza di nano-precipitati di  $Al_3(Sc,Zr)_x$  nella microstruttura. Dato l'interesse per questa nuova tecnica di produzione e dei vantaggi che ne conseguono, ci sono stati grandi progressi nello sviluppo di nuove leghe di alluminio come dimostra la letteratura. [5 4] Le leghe Al-Mg sono ampiamente applicate nel settore aerospaziale e navale grazie alla loro buona combinazione di resistenza alla corrosione, capacità di saldatura e proprietà meccaniche moderate. L'aggiunta di una piccola quantità di Sc e Zr alle leghe di Al-Mg può affinare significativamente i grani e formare un'alta densità di precipitati di  $Al_3(Sc, Zr)$  di dimensioni nanometriche, portando a un notevole miglioramento delle proprietà meccaniche e delle stabilità termiche. [7]

La lega di alluminio-magnesio-scandio (Al-Mg-Sc) di seconda generazione, spesso indicata come Scalmalloy, è stata sviluppata come lega di alluminio ad alta resistenza per la fusione laser selettiva (LPBF). Le elevate velocità di raffreddamento dei bagni di fusione durante la LPBF stabiliscono le condizioni termodinamiche per una struttura di alluminio a grana fine priva di cricche e contenente precipitati fini della fase ceramica  $Al_3-Sc$ . La precipitazione consente alla resistenza alla trazione e alla fatica di Scalmalloy di superare quelle di

AlSi10Mg di ~70%. La rapida solidificazione promuove la formazione di una microstruttura unica che compete con le prestazioni dei prodotti di fonderia di alluminio di altissima qualità. L'abbinamento di queste proprietà del materiale con la libertà di progettazione fornita dai processi AM può consentire la fabbricazione di parti ad alte prestazioni con un livello di funzionalità precedentemente impossibile da raggiungere. [13]

Le leghe tradizionali di Al-Mg con una percentuale in peso di Mg superiore al 3,5%, possono presentare problemi di corrosione intergranulare (IGC) e tensocorrosione (in inglese *Stress Corrosion Cracking*, SCC) se sottoposte a trattamenti termici tra 50 e 200 °C. Questo problema è legato alla formazione, in quell'intervallo di temperatura, dell' $Al_3Mg_2$  in fase  $\beta$ , che precipita preferibilmente ai bordi dei grani. L'aggiunta di Sc e Zr come elementi in lega nello Scalmalloy migliora le prestazioni e risolve questo problema. L'aggiunta di Sc e Zr fornisce quindi maggiore resistenza alla corrosione attraverso la precipitazione di seconde fasi ricche di questi elementi. [5]

Gli effetti di Sc sulle proprietà delle leghe di alluminio sono stati studiati da diversi ricercatori. Il forte interesse per questo elemento di lega è dovuto alla sua capacità di essere un buon inoculante per le leghe di Al che creano grani molto fini e al diagramma eutettico a solubilità limitata che forma con l'alluminio. La soluzione solida di Al-Sc ad alta temperatura, infatti, può decomporsi durante il raffreddamento, dando luogo a precipitati intermetallici di  $Al_3Sc$  finemente dispersi e completamente coerenti. Per stabilizzare ulteriormente questi precipitati, è possibile aggiungere zirconio, che sostituisce gli atomi di scandio in  $Al_3Sc$ . [6 5]

Nei manufatti in Scalmalloy prodotti con la tecnica di LPBF, i grani più grossolani sono comunque da 5 a 10 volte più piccoli rispetto ai grani delle tradizionali leghe di alluminio lavorate da LPBF. [6]

Un'altra lega di alluminio di recente sviluppo è A20X, nome commerciale di un materiale brevettato negli anni 2000 dalla compagnia Aeromet International a partire dalla lega A201. A201, lega di alluminio e rame, presentava però problemi di ritiro, porosità e criccate a caldo quando si tentava di produrre componenti complessi: questo ne limitava l'applicazione. Grazie alla collaborazione con l'Università di Birmingham si è cercata una soluzione ed è stata sviluppata una lega innovativa chiamata A20X (Al, 5% Cu, 3,5% Ti, 1,3% B, 0,8% Ag e 0,3% Mg), basata sull'aggiunta del  $TiB_2$  come rafforzante.

Il boruro di titanio è uno dei rafforzanti più comunemente utilizzati nei compositi a matrice di alluminio, e di fondamentale importanza nella lega A20X, in quanto dotato di diverse proprietà vantaggiose dal punto di vista meccanico e tribologico, tra cui [14]:

- Notevole durezza, rigidità e resistenza all'usura;
- Resistenza alla corrosione;
- Elevata stabilità chimica a contatto con leghe liquide;
- Ottima bagnabilità in alluminio;
- Conservazione delle caratteristiche meccaniche per un ampio range di temperatura.

Nella Figura 5 sono riportate alcune delle proprietà di questo rinforzante.

<b>TiB<sub>2</sub></b>	
Densità a 20 °C	4.52 kg/dm <sup>3</sup>
Temperatura di fusione	3225 °C
Coefficiente di espansione lineare	$6.7 \div 8.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Modulo di Young	534 GPa
Coefficiente di Poisson	0.108
Durezza Vickers	3400 HV

*Figura 5. Caratteristiche fisico-meccaniche delle particelle rinforzanti di TiB<sub>2</sub> [14]*

L'introduzione di TiB<sub>2</sub> all'interno di una lega Al-Cu ha l'intento principale di migliorarne il comportamento meccanico e ciò è possibile grazie all'intervento di diversi meccanismi di rafforzamento che hanno un effetto sinergico sulle proprietà finali [14]:

- Affinamento del grano, dovuto al fatto che le particelle ceramiche costituiscono siti di nucleazione eterogenea che porta alla formazione di un maggior numero di grani piccoli, i cui bordi ostacolano le dislocazioni (fenomeno espresso dall'equazione di Hall-Petch);

- Effetto Orowan (fortemente influenzato dalla distribuzione di rafforzante), secondo cui le dislocazioni tendono a creare loop attorno alle particelle ceramiche piuttosto che attraversarle, portando ad una maggiore resistenza all'ulteriore moto delle dislocazioni;
- Nascita di nuove dislocazioni a causa della forte discrepanza tra coefficienti di espansione termica di matrice e rafforzante;
- Trasferimento del carico (trascurabile), dovuto allo stabile legame di interfaccia che permette un passaggio di sollecitazione dalla matrice alle particelle di  $TiB_2$ .

Questi contributi vanno a sommarsi ai meccanismi di rafforzamento già presenti nella lega di base (soluzione solida, precipitazione di seconde fasi e affinamento del grano nella matrice). Come per qualsiasi composito, il quantitativo del rinforzante deve essere ben calcolato onde evitare problematiche di difettosità nel pezzo finale.

La microstruttura delle particelle di A20X da una vista in sezione trasversale presenta una struttura cellulare, in cui i confini sono arricchiti con  $\theta-Al_2Cu$  eutettico, mentre i grani sono composti da matrice  $\alpha-Al$  (Figura 6 a). Il  $\theta-Al_2Cu$  si è formato a seguito della reazione eutettica:  $Al(liq) \rightarrow \alpha-Al(s) + \theta-Al_2Cu(s)$ . Nella polvere di partenza di A20X la formazione di  $\theta-Al_2Cu$  avviene esclusivamente per solidificazione eutettica, mentre nei campioni NT, la fase  $\theta-Al_2Cu$  potrebbe essere formata in due modi diversi, principalmente come prodotto eutettico durante la solidificazione e parzialmente come precipitato da un processo allo stato solido. Dopo l'invecchiamento, il Cu solubilizzato precipita fuori dalla matrice come nano-precipitati coerenti ( $\Omega-Al_2Cu$ ) e semi-coerenti ( $\theta'-Al_2Cu$ ) vicino alle particelle di  $TiB_2$  (Figura 6 b). La precipitazione di  $\theta-Al_2Cu$  può essere attribuita alle differenze nel coefficiente di dilatazione termica di Al e  $TiB_2$ . Durante l'invecchiamento, gli atomi di Cu diffondono attraverso canali ad alta densità di dislocazione accelerando la nucleazione e la crescita dei precipitati  $\theta-Al_2Cu$  in prossimità delle particelle di  $TiB_2$  (Figura 6 c). Il riscaldamento del campione NT a 300 °C per 4 ore porta alla rottura della struttura cellulare. La rete eutettica  $\theta-Al_2Cu$  si frammenta in particelle sferiche fini e quasi scompare, pochi precipitati di  $\theta-Al_2Cu$  rimangono individuabili in prossimità delle particelle di  $TiB_2$ . La dissoluzione della fase  $\theta-Al_2Cu$  non avviene mai anche dopo lungo trattamento termico (Figura 6 d). [15]

La fase  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu nello stato NT è quantificata al 4,23% in peso. Il contenuto di fase  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu nello stato di invecchiamento è dell'1,95% in peso, che poi aumenta significativamente al 4,20% in peso nello stato di sovra-invecchiamento. La quantificazione di fase del TiB<sub>2</sub> è di circa il 5,5% in peso in tutti gli stati. [15]

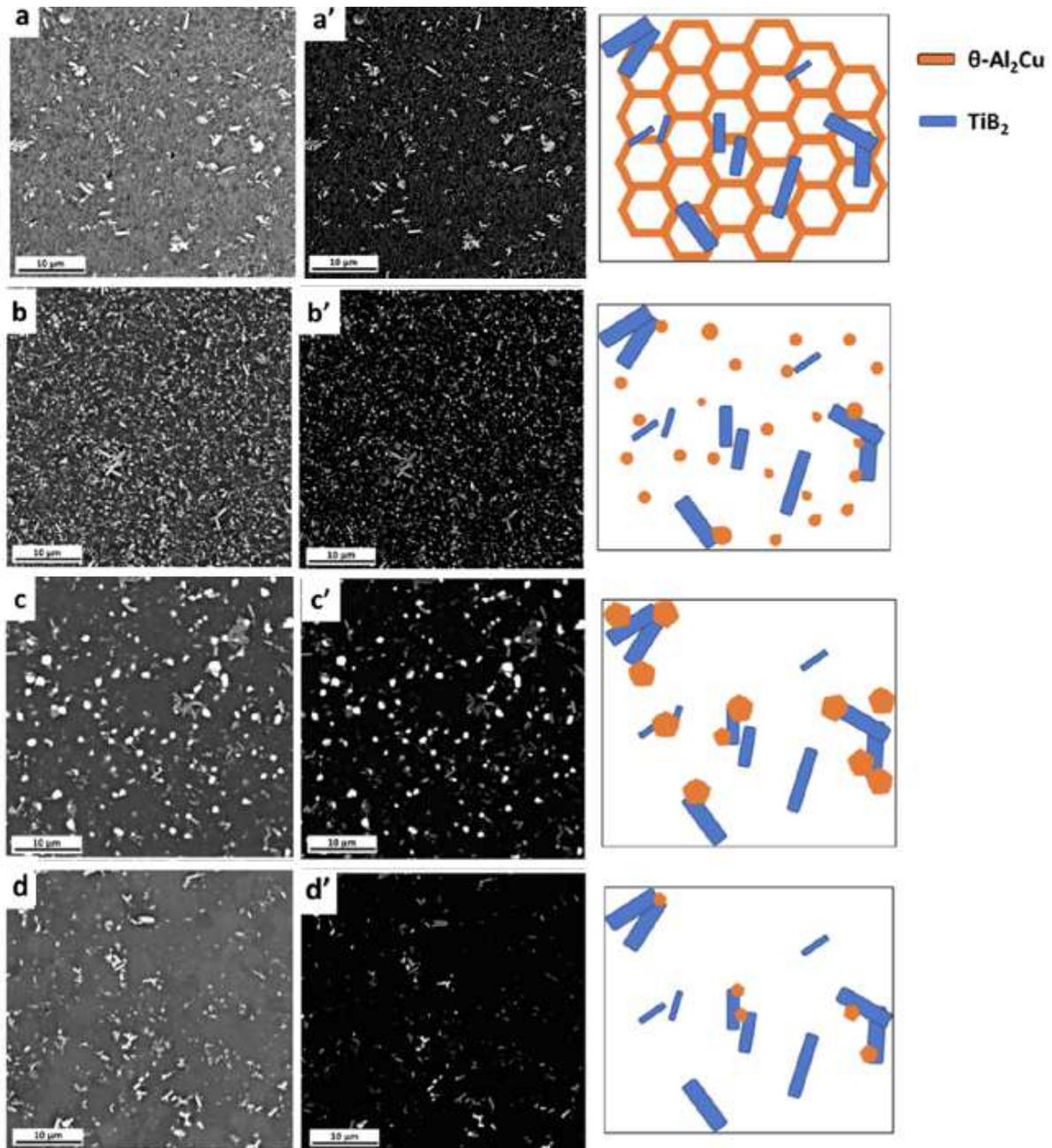


Figura 6. Micrografie SEM-BSE ad alta (a-d) e bassa luminosità (a'-d') che mostrano l'evoluzione microstrutturale in varie fasi del trattamento in soluzione di A20X. Per ogni passaggio viene mostrata una vista schematica della microstruttura corrispondente (sul lato destro) [15]

Recentemente, Ghasri-Khouzani et al. hanno dimostrato che la finestra di lavorazione LPBF di A20X è più ampia del 650% e del 275% rispetto alle leghe Al-Si-Mg e alle leghe 6061, rispettivamente. La microstruttura di LPBF A20X differisce dalle tipiche leghe di alluminio LPBF, in quanto è composta da grani molto fini ( $<1 \mu\text{m}$ ) con trama casuale. [4]

Il processamento delle leghe di alluminio per LPBF non è tuttavia esente da difficoltà legate ad alcune proprietà intrinseche del materiale, tra cui [16]:

- Scarsa scorrevolezza delle polveri, che tendono ad aggregarsi durante la distribuzione influenzando la qualità del layer;
- Alta reattività all'ossigeno, che provoca la formazione di uno strato di ossido passivo superficiale anche in presenza di un'atmosfera protettiva in camera;
- Tendenza ad assorbire umidità dall'ambiente, che favorisce la formazione di porosità da idrogeno e acuisce la necessità di eseguire un'essiccazione preventiva del batch di polvere da inserire in macchina;
- Presenza di elementi di lega bassofondenti, che tendono ad evaporare facilmente durante il processo provocando variazioni locali di composizione e dunque di proprietà meccaniche;
- Elevata conducibilità termica, alto coefficiente di espansione termica e ampio intervallo di solidificazione che contribuiscono a generare forti stress residui in rapido raffreddamento con conseguenti distorsioni e cricche;

Pur considerando queste criticità, ad oggi sono stati raggiunti buoni risultati nell'ottimizzazione della produzione per LPBF di alcune leghe di alluminio, benché in numero ancora relativamente limitato e classificabili in soli 4 gruppi [17]:

- Al-Si, le più ampiamente usate e le prime ad essere studiate per la loro facile processabilità dovuta all'elevata fluidità, saldabilità e alla scarsa propensione a formare cricche da ritiro grazie all'alto contenuto di silicio;
- Al-Cu, di interesse negli studi più recenti poiché garantiscono, a parità di caratteristiche meccaniche, un maggiore alleggerimento rispetto alle leghe Al-Si ma al costo di un'ottimizzazione più complessa del processo;

- Al-Mg, con indagini mirate su composizioni brevettate le cui ottime proprietà dipendono fortemente dal comportamento di elementi di lega caratteristici;
- Al-Zn e Al-Mg-Si, al momento meno sviluppate poiché mantengono ancora una forte tendenza a criccare, benché mostrino un buon potenziale.

#### **1.4. Trattamenti termici su leghe di alluminio**

Le leghe di alluminio trattabili termicamente fabbricate con tecniche convenzionali (come la fusione e la formatura) richiedono una solubilizzazione a due stadi e un trattamento termico di invecchiamento per migliorare le proprietà meccaniche. [11]

Le leghe Al-Cu 2xxx, 6xxx e 7xxx, fanno parte delle cosiddette “leghe da trattamento termico” poiché sono in grado di migliorare il proprio comportamento meccanico dopo aver subito di un determinato ciclo termico che, in generale, prevede tre step [18]:

- 1) Solubilizzazione, ovvero un mantenimento del materiale ad alta temperatura per permettere la diffusione degli elementi in lega nella matrice. Questo processo consente di portare in soluzione le fasi bassofondenti presenti nel materiale con la successiva diffusione degli elementi di lega in soluzione solida e quindi al rafforzamento del materiale. La temperatura di solubilizzazione deve essere tale da permettere un'omogenea e completa dissoluzione senza raggiungere lo stato liquido;
- 2) Tempra, che comporta un rapido raffreddamento al fine di “congelare” la struttura sovratura di elementi di lega. Nella tempra uno dei principali fattori di influenza è il mezzo di raffreddamento: per le leghe di alluminio è solitamente acqua, una sostanza economica ma allo stesso tempo in grado di garantire una notevole velocità di raffreddamento (superiore alle decine di gradi centigradi al secondo);
- 3) Invecchiamento, che consiste in un'ulteriore permanenza a temperatura inferiore a quella di solubilizzazione (o addirittura a temperatura ambiente) per permettere la precipitazione di fasi rafforzanti come  $Al_2Cu$  e  $Al_2Cu(Mg)$ . Si tende a prediligere un invecchiamento artificiale rispetto ad un mantenimento a temperatura ambiente (invecchiamento naturale): questo processo consente infatti di ottenere una precipitazione controllata, ovvero caratterizzata da fasi fini e omogeneamente disperse che apportano un rafforzamento nel materiale. Durata e temperatura di

trattamento devono quindi essere bilanciati in modo da garantire un miglioramento significativo delle proprietà meccaniche in un tempo ragionevole per l'ottica industriale, generalmente compreso tra 3 h e 20 h.

Tuttavia, le leghe di alluminio costruite con LPBF mostrano una microstruttura sovrasatura fine a causa di velocità di raffreddamento estremamente elevate ( $10^{+4}$  -  $10^{+6}$  °C/s). Di conseguenza, la prima fase del trattamento di indurimento per precipitazione (trattamento di solubilizzazione) può essere saltata e si può effettuare un invecchiamento diretto per preservare la microstruttura fine e massimizzare l'efficienza dei costi di post-elaborazione. [11]

### **1.5. Caso studio: lo scambiatore di calore**

Gli scambiatori di calore sono un elemento ricorrente presente in un numero abbondante di sistemi di ingegneria meccanica. Il design di questi scambiatori di calore è generalmente rimasto statico a causa delle limitazioni di produzione. Tuttavia, recentemente la fabbricazione additiva ha facilitato la produzione di nuove geometrie e strutture di scambiatori di calore precedentemente impossibili attraverso una costruzione monolitica strato per strato. La manifattura additiva facilita la produzione di scambiatori di calore con meno materiale, volume ridotto, maggiori prestazioni termiche, maggiore affidabilità e la possibilità di utilizzare nuovi materiali. Gli scambiatori di calore si sono basati in precedenza, e lo fanno ancora oggi, su metodi di produzione tradizionali come la fresatura, la pressofusione, l'allineamento, la brasatura/saldatura o una combinazione di processi per produrre in serie prodotti efficienti in termini di costi. I tipici scambiatori di calore compatti, come gli scambiatori di calore a microcanali, utilizzano alette per aumentare il trasferimento di calore e sono prodotti utilizzando tecniche di stampaggio o piegatura. Questi metodi limitano i tipi di geometrie, le dimensioni e lo spessore delle caratteristiche, come le pareti dei tubi, che possono essere fabbricate. La fabbricazione additiva potrebbe mitigare queste limitazioni: poiché le parti vengono costruite aggiungendo strati successivi, è possibile costruire geometrie interne complesse con una costruzione monolitica. [1]

I processi additivi producono in genere parti che hanno una rugosità superficiale maggiore rispetto ai metodi tradizionali. È stato riportato che la comune tecnica LPBF produce parti con una rugosità superficiale di 5-35 micron. La porosità nelle parti create con LPBF è il risultato del ritiro, dell'intrappolamento di gas durante la solidificazione e dell'adesione di particelle parzialmente fuse alle superfici tra gli strati. La porosità influisce sulle prestazioni degli scambiatori di calore in due modi principali: sulla conduttività termica del materiale e sulla resistenza alla trazione e alla fatica. [1]

È stato dimostrato che la rugosità superficiale aumenta il trasferimento di calore. Per il semplice caso del trasferimento di calore convettivo su un cilindro, l'irruvidimento superficiale ha aumentato il trasferimento di calore di un fattore di circa 2,5. Un aspetto negativo dell'aumento della rugosità superficiale è l'aumento della caduta di pressione, che può ridurre le prestazioni dello scambiatore di calore. Se la superficie dello scambiatore di calore è più ruvida, la resistenza al flusso del fluido aumenta, causando una maggiore perdita di pressione e, di conseguenza, una diminuzione dell'efficienza dello scambiatore di calore. Inoltre, la porosità indesiderata potrebbe contribuire al guasto meccanico dello scambiatore di calore. Tuttavia, le nuove geometrie possono facilitare una minore caduta di pressione se progettate correttamente. È d'obbligo quindi un compromesso tra la capacità di creare nuove geometrie e l'aumento della caduta di pressione che inficia le prestazioni dello scambiatore di calore. [1]

Con l'aumentare della precisione dell'AM, si presenta la possibilità di progettare e produrre caratteristiche estremamente sottili. Queste caratteristiche estremamente sottili facilitano la creazione di nuove geometrie, una maggiore complessità su scale più piccole e, soprattutto, la riduzione dello spessore delle pareti dei tubi. Man mano che lo spessore della parete diminuisce, la resistenza termica complessiva diminuisce e quindi aumenta anche l'efficacia dello scambiatore di calore. [1]

Gli scambiatori di calore contengono geometrie interne complesse che non possono essere sottoposte a post-elaborazione. Ad esempio, i tubi interni degli scambiatori di calore a microcanali non possono essere sottoposti ad alcuna lucidatura superficiale o post-elaborazione. Pertanto, sono necessarie ulteriori ricerche prima che le parti prodotte in modo additivo possano essere considerate prodotti finiti. Caratteristiche, come lo spessore delle pareti, raggiungono dimensioni estremamente ridotte di ~100  $\mu\text{m}$ . [1]



realizzazione di pareti sottili, ma in entrambi i casi è necessario porre l'attenzione sulla microstruttura e sulle seconde fasi nel caso in cui il manufatto è mantenuto per parecchio tempo ad alta temperatura. Da considerare anche la tecnica di manifattura additiva scelta: è molto più semplice processare tramite LPBF leghe di Al piuttosto che leghe di Cu. Infine, considerando il costo e la massa la scelta ricade sull'alluminio in quanto decisamente più conveniente. [19]

## **1.6. Corrosione dell'alluminio**

Con il termine corrosione si indica il fenomeno che causa il deterioramento e la distruzione dei materiali in seguito alla loro interazione con l'ambiente che li circonda, di solito costituito da acqua o aria. Più specificamente, la corrosione dei materiali metallici in ambiente acquoso avviene con un meccanismo elettrochimico. [20]

Tutti i materiali metallici, ad esclusione dell'oro, hanno la tendenza a reagire con l'ambiente naturale. Gli elementi metallici che si trovano allo stato elementare in natura sono pochissimi; la maggior parte di essi si trova sotto forma di composti. Se i metalli diversi dall'oro non si trovano in natura allo stato elementare, non significa che essi non abbiano la tendenza di reagire con l'ambiente, ma solo che non hanno avuto ancora la possibilità o il tempo necessario per farlo. La corrosione può essere quindi vista in termini di "ritorno alla natura", in quanto i materiali metallici estratti dai loro minerali con conferimento di energia (metallurgia), tendono spontaneamente a restituire l'energia, generalmente sotto forma di calore, andando a riformare prodotti molto simili, e talora identici, a quelli da cui sono stati estratti; per questo motivo la corrosione dei metalli è anche detta antimetallurgia [20].

Le principali forme di corrosione che interessano tutti i manufatti in alluminio o sue leghe sono: la corrosione per pitting, la corrosione intergranulare e la corrosione galvanica, quest'ultima significativa soprattutto per le leghe. Di seguito saranno descritte brevemente le tre forme di corrosione indicate. [20]

- Corrosione per pitting (Figura 8). È la morfologia di corrosione più comune per l'alluminio negli ambienti sia naturali che industriali. È caratterizzata dalla comparsa di piccole cavità superficiali, più o meno strette e profonde, sede dei processi anodici di corrosione, con distribuzione generalmente casuale, anche se tuttavia stati di stress

locali o particolari microstrutture divengono siti preferenziali per la nucleazione dei pit. Inoltre, in relazione alle caratteristiche dell'elettrolita nel quale è immerso il metallo, i processi corrosivi hanno luogo in modalità diverse.

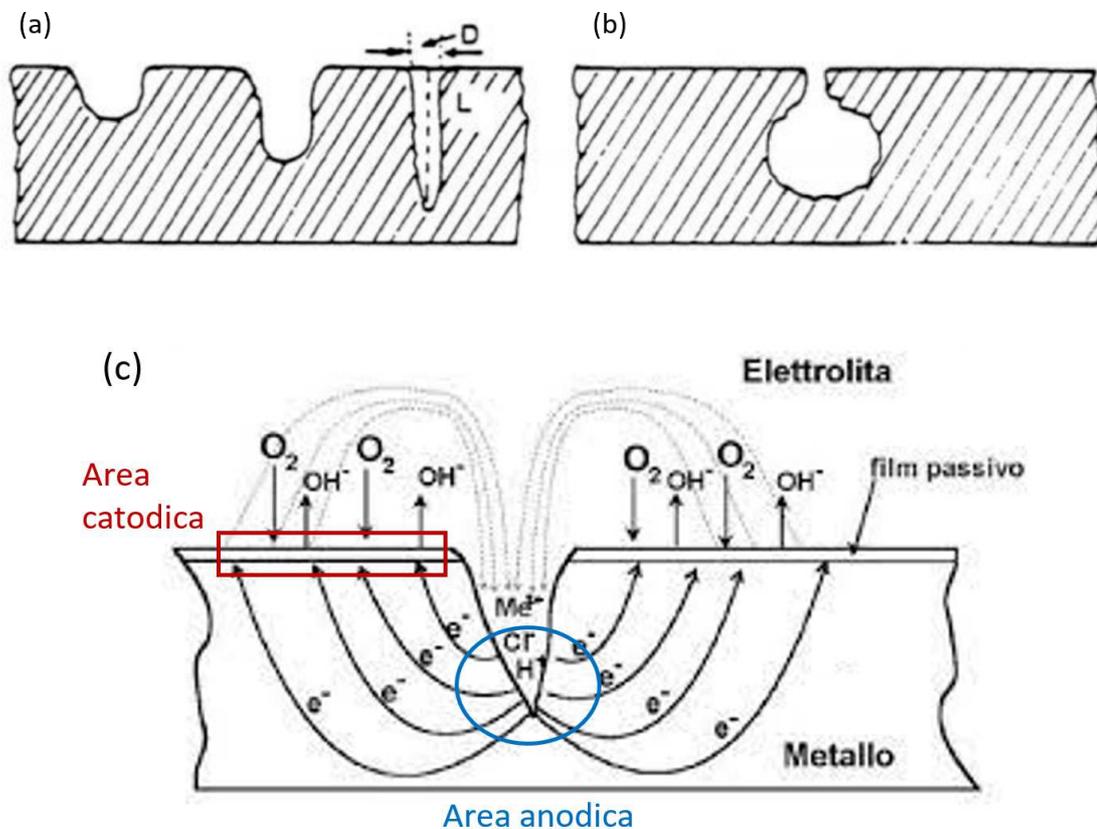


Figura 8. Attacco per pitting (a) penetrante e (b) cavernizzante, con (c) schema del meccanismo classico della corrosione per pitting [21]

- Corrosione intergranulare. Con questo termine si identifica un processo corrosivo che si instaura lungo i bordi di grano e nelle zone immediatamente limitrofe a essi. È il risultato della segregazione degli elementi alliganti che determinano uno stato di eterogeneità elettrochimica locale. La maggior parte delle leghe da trattamento termico è suscettibile alla corrosione intergranulare, ma l'estensione del processo non pone normalmente particolari limiti pratici. Piuttosto l'instaurarsi di tale fenomeno con modalità marcate è spesso sintomo di trattamenti termici inadeguati o scorretti.
- Corrosione galvanica. Essa è dovuta alla differenza di nobiltà che due metalli possiedono, anche all'interno della lega stessa. Quando due metalli diversi vengono in contatto si instaura una differenza di potenziale in grado di alimentare un circuito elettrico composto dai due metalli e dall'elettrolita. Questa circolazione di elettroni

comporta la dissoluzione preferenziale dell'elemento meno nobile. Tenendo sempre conto che la corrosione dipende fortemente dall'ambiente, si è riscontrato che solo l'accoppiamento alluminio-rame e alluminio-grafite ha un importante effetto sul comportamento galvanico dell'alluminio.

Generalmente, la corrosione elettrochimica delle leghe di alluminio in una soluzione acquosa quasi neutra, in presenza di ossigeno, è caratterizzata da una reazione catodica (Eq. 1) e da più reazioni anodiche (Eq. 2, 3, 4). In presenza di ossigeno, si forma uno strato di film di ossido di alluminio sulla superficie (Eq. 4). [22]

Reazione catodica:



Reazione anodica:



La resistenza a corrosione delle leghe di alluminio è da attribuire a tre fenomeni:

- La presenza di un ossido superficiale di alluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) coerente e spesso che protegge il materiale sottostante;
- I cambiamenti di fase che avvengono durante i trattamenti termici e che modificano microstruttura e composizione;
- Gli stress residui presenti, di minima entità.



## **CAPITOLO 2: Materiali e metodi**

In questo capitolo sono elencate le leghe di alluminio esaminate per il caso studio considerato con le varie caratteristiche e composizioni. Successivamente sono descritti i metodi di analisi, elettrochimici e microstrutturali, applicati per la caratterizzazione dei campioni secondo le proprietà di resistenza alla corrosione e in base alla microstruttura.

### **2.1. Leghe di alluminio per caso studio**

Nel seguente capitolo verranno illustrate le leghe valutate più adatte per il caso studio considerato: si è scelto un materiale consolidato e studiato come AlSi10Mg e due materiali alternativi e innovativi quali A20X e Scalmalloy.

#### **2.1.1. AlSi10Mg**

Il produttore della lega AlSi10Mg in polvere scelta è EOS, leader a livello mondiale nelle polveri metalliche per applicazioni nelle diverse tecniche di manifattura additiva, con certificato secondo EN 10204. Inoltre, il prodotto venduto da EOS è considerato “responsabile” poiché il materiale in polvere incorpora almeno il 30% di materie prime riciclate, ottenendo una riduzione del 25% di CO<sub>2</sub>. [23]

Proprietà chiave della lega:

1. Buona resistenza, durezza e proprietà meccaniche;
2. Elevata resistenza alla corrosione;
3. Buona conducibilità termica ed elettrica;
4. Le proprietà possono essere modificate con trattamenti termici.

Tipiche applicazioni:

- Componenti di ingegneria generale e parti soggette a carichi elevati;
- Design leggeri;

- Componenti aerospaziali e automobilistici;
- Sostituzione di parti ottenute con metodi tradizionali.

La composizione della lega è riportata nella Figura 10, in cui sono elencati tutti gli elementi che la compongono con la relativa percentuale massima e minima; inoltre è indicato il range di granulometria della polvere determinata dal produttore. Dall'immagine SEM di Figura 9 si può avere un'idea della morfologia delle polveri impiegate: tutte le particelle presentano forma sferica, caratteristica che si ottiene a seguito di un'atomizzazione in gas. L'atomizzazione in gas è utilizzata per la produzione di materiali sensibili all'ossidazione che sarebbero molto difficili da produrre tramite atomizzazione in acqua. Si ottengono delle polveri sferiche ad alta purezza idonee per applicazioni speciali.

AlSi10Mg combina silicio e magnesio come elementi di lega, il che comporta un aumento significativo della resistenza e della durezza rispetto ad altre leghe di alluminio. Grazie alla fusione e alla solidificazione molto rapide durante la stampa diretta del metallo, LPBF AlSi10Mg in condizioni di stampa mostra una microstruttura fine e un'elevata resistenza. Nell'industria aerospaziale e automobilistica, AlSi10Mg è sfruttato per la sua leggerezza. Sia gli approcci innovativi alla progettazione degli stampi che le applicazioni specifiche per gli scambiatori di calore sfruttano l'elevata conduttività termica di questa lega.

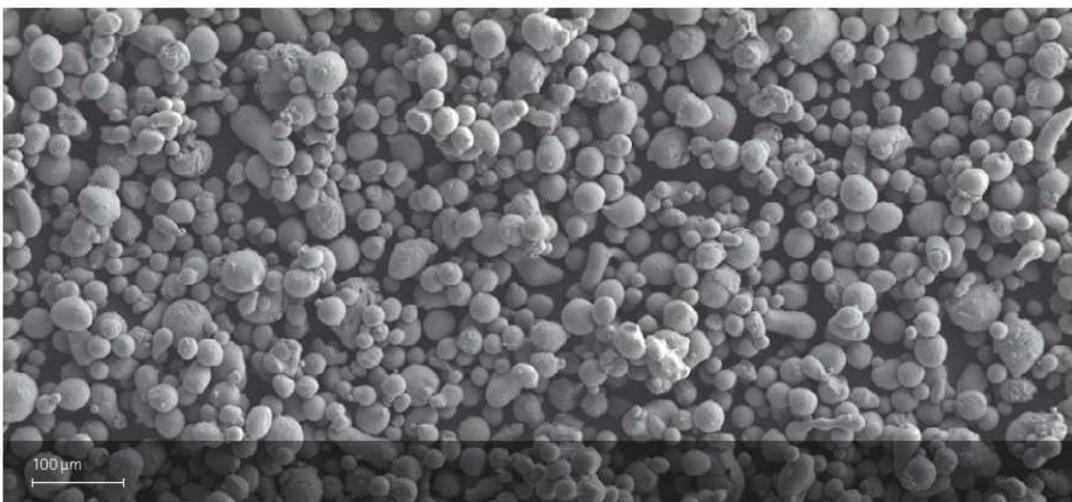


Figura 9. Micrografia SEM delle particelle di polvere EOS AlSi10Mg per la produzione dei campioni [23]

Powder chemical composition (wt.-%)			Powder particle size	
Element	Min.	Max.	Generic particle size distribution	
Al	Balance			
Si	9.0	11.0		
Fe	-	0.55		
Cu	-	0.05		
Mn	-	0.45		
Mg	0.20	0.45		
Ni	-	0.05		
Zn	-	0.10		
Pb	-	0.03		
Sn	-	0.05		
Ti	-	0.15		

Generic particle size distribution	25 - 70 $\mu\text{m}$
------------------------------------	-----------------------

Figura 10. Composizione chimica percentuale della lega e distribuzione dimensionale delle particelle [23]

### 2.1.2. A20X

Il produttore della lega A20X in polvere scelta è AEROMET-ECKART, leader a livello mondiale nelle polveri metalliche per applicazioni di manifattura additiva.

La lega A20X è ideale per la produzione additiva ed è una delle principali leghe di alluminio ad alta resistenza per la fusione laser a letto di polvere (LPBF) con eccezionali proprietà ad alta temperatura e a fatica. L'A20X ha già ricevuto le approvazioni per l'uso nel settore aerospaziale ed è stato adottato in altri settori, tra cui lo spazio, la difesa e l'industria automobilistica di fascia alta. [24]

Proprietà chiave della lega:

1. Alta resistenza;
2. Prestazioni ad alta temperatura;
3. Atomizzato a gas;
4. Granulometria 20-63 $\mu\text{m}$ , Figura 11b.

In Figura 11a troviamo una tabella in cui sono indicati i range delle concentrazioni degli elementi che compongono la lega A20X. Da notare la presenza di Ti e B cruciali per il rafforzamento con particelle di  $TiB_2$ .

(a)

Al	Cu	Mg	Ag	Ti	B	Si	Fe	Others, each	Others max.
Bal.	4.2 - 5.0	0.20 - 0.33	0.6 - 0.9	3.00 - 3.85	1.25 - 1.55	0.1 max.	0.08 max.	0.08 max.	0.17 max.

(b)

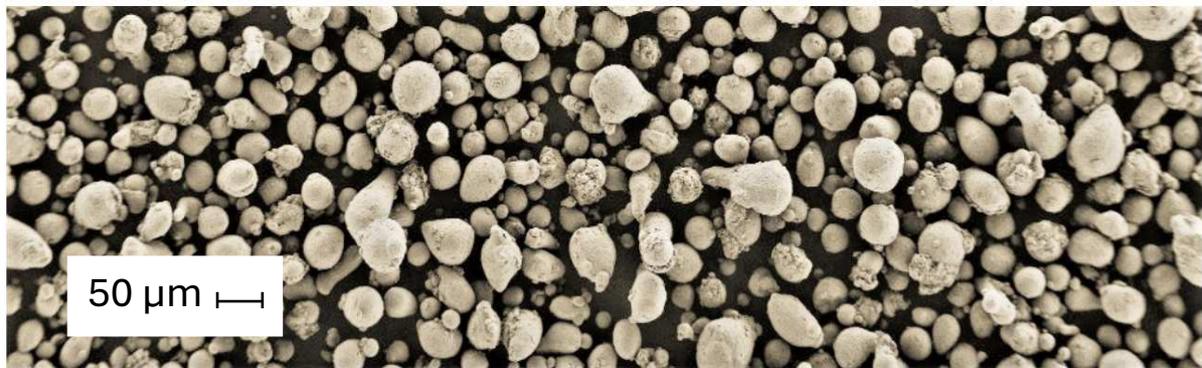


Figura 11. (a) Composizione chimica percentuale della polvere di A20X, (b) Micrografia SEM delle particelle di A20X per la produzione dei campioni [24]

La lega A20X è un composito a matrice metallica ad alte prestazioni di recente sviluppo costituito da particelle ceramiche  $TiB_2$  e matrice di alluminio Al-Cu-Ag-Mg. La lega è nota per la sua elevata resistenza a temperature elevate ed è in grado di sopportare velocità di raffreddamento elevate tipiche dei processi additivi laser. Inoltre, beneficia di molteplici meccanismi di rafforzamento, tra cui l'affinamento del grano da parte di particelle ceramiche di  $TiB_2$ , la precipitazione e l'indurimento in soluzione solida da parte di elementi di lega Cu, Mg e Ag. [11]

### 2.1.3. Scalmalloy

Tra le leghe metalliche di alluminio non ferrose, ad alta resistenza e leggere, di recente sviluppo, Scalmalloy si distingue sicuramente per la produzione di fusione laser a letto di polvere (LPBF). [6]

Il produttore della lega Scalmalloy in polvere scelta è LPW Technology (Carpenter Additive), leader a livello mondiale nella produzione di polveri metalliche per applicazioni di fabbricazione additiva. La polvere ha una dimensione nominale compresa tra 20 e 64  $\mu\text{m}$  ed è stata prodotta tramite atomizzazione in atmosfera di azoto.

Scalmalloy offre un compromesso unico di proprietà che combina alta resistenza, alta duttilità e alta resistenza alla corrosione unite ad una buona saldabilità. [25]

Proprietà chiave della lega:

1. Leggerezza;
2. Elevata resistenza con buona duttilità;
3. Eccellente resistenza alla corrosione;
4. Elevata conducibilità termica;
5. Saldabilità;
6. Elevata resistenza a temperature medie fino a 200°C.

Settori applicativi:

- Aerospaziale;
- Automobilistico;
- Difesa;
- Marino;
- Protesi.

Nella Figura 12 è riportata la composizione chimica in peso della lega Scalmalloy; come già indicato si ritrova un elevato quantitativo di Sc, Mg e Zr caratteristici della lega stessa.

(a)



(b)

Element (wt%)	Mg	Sc	Mn	Zr	Fe	Si	Other Elements
Scalmalloy®	4.77	0.78	0.51	0.27	0.12	0.06	<0.3

*Figura 12. (a) Immagine illustrativa della polvere di Scalmalloy; (b) Tabella della composizione chimica percentuale di Scalmalloy [25] [6]*

#### **2.1.4. Preparazione dei campioni**

La microstruttura dei campioni stampati è stata caratterizzata sul piano perpendicolare (XY) e parallelo (XZ) alla direzione di costruzione. In Figura 16 è schematizzata la configurazione di costruzione dei campioni all'interno della camera LPBF. In questo modo si sono ottenuti due tipi di campioni, orizzontali e verticali, che presentano rugosità diversa sulle diverse facce a causa del processo di deposizione diverso. La superficie più rugosa è quella superiore, ossia la faccia corrispondente all'ultimo strato additivato. Nella Figura 17, che riporta l'immagine SEM di due campioni NT orizzontale (a destra) e verticale (a sinistra) adiacenti, si può evidenziare tale differenza.

Considerando il campione orizzontale (Figura 17) possiamo osservare come il riempimento interno e il bordo risultano diversi: questo potrebbe essere dovuto in parte ad una traccia non stabile durante il processo di AM ma più significativo è l'impatto del processo di countour (costruzione del bordo). I parametri applicati per la realizzazione dei bordi (countour) e del

riempimento centrale sono disuguali. Oltre a questi fattori di processo c'è da considerare la differente storia termica tra il bordo e la zona centrale.

La fabbricazione dei campioni è avvenuta con parametri ottimizzati per l'ottenimento di un materiale denso (Figura 13).

	P (W)	v (mm/s)	$h_d$ (mm)	t (mm)	VED ( $J/mm^3$ )	Porosity (%)
<b>AlSi10Mg</b>	195	800	0,17	0,03	47,7	0,5
<b>Scalmalloy</b>	195	400	0,17	0,03	95,6	0,2
<b>A20X</b>	195	800	0,13	0,03	62,5	0,1

Figura 13. Tabella dei parametri di macchina ottimizzati per le tre leghe di alluminio

La macchina utilizzata per la costruzione dei campioni è la EOSM270Xtended, visibile in Figura 14. Tale macchina impiegata è un sistema di produzione su scala da laboratorio. L'impianto opera con camera di lavoro sottovuoto e con materiali particolarmente reattivi, come l'alluminio nel nostro caso, viene insufflato Argon ad alta purezza per evitare reazioni di ossidazione. Le caratteristiche tecniche della macchina EOSM270Xtended sono riportate in Figura 15.



Figura 14. Macchina EOSINT M 270: Sistema per la produzione additiva per fusione di metalli [26]

Technical data EOSINT M 270	
Usable construction volume	250 mm x 250 mm x 215 mm (incl. building platform)
Layer thickness	20 $\mu\text{m}$ or 40 $\mu\text{m}$
Laser type	Yb-fibre laser; 200 W
Precision optics	F-theta lens, high-speed scanner
Scanning speed	up to 7.0 m/s
Focus diameter	100 $\mu\text{m}$
Measurements (w x d x h)	
System	2,000 mm x 1,050 mm x 1,940 mm
Recommended installation space	about 3.5 m x 3.6 m x 2.5 m
Weight	about 1,130 kg
Software	
EOS RP Tools, Cambridge	
Optional accessories	
Powder conveyor and screen module IPCM-M extra, wet separator, blast cabin	

Figura 15. Tabella riassuntiva delle caratteristiche tecniche della macchina EOSINT M 270 [26]

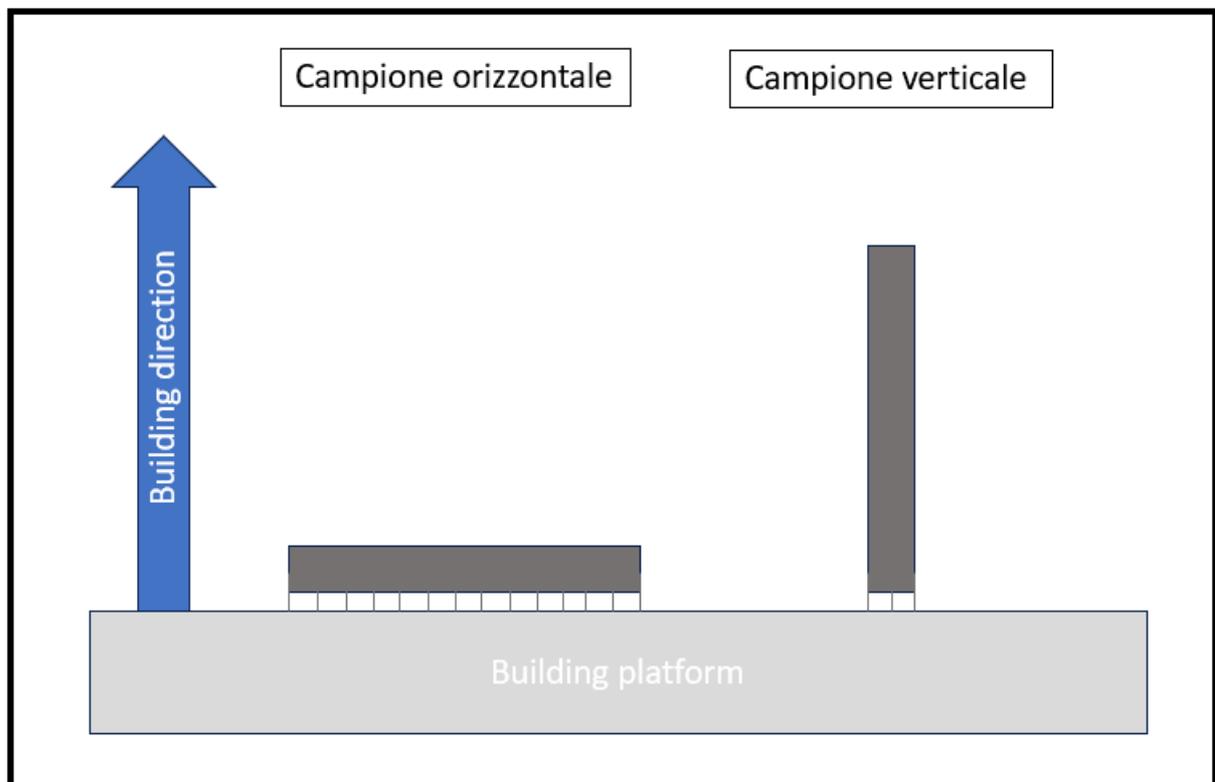
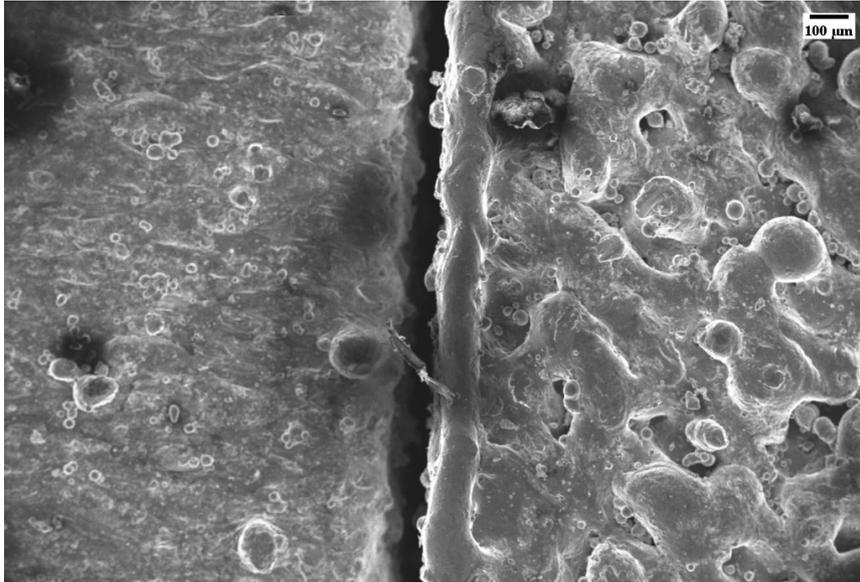


Figura 16. Illustrazione schematica della costruzione dei campioni orizzontali e verticali all'interno della camera di lavoro della macchina LPBF



*Figura 17. Micrografia SEM di due campioni affiancati: a sinistra, campione verticale, a destra, campione orizzontale*

La dimensione dei campioni prodotti è  $1,5 \times 1,5 \times 0,2 \text{ cm}^3$  (larghezza, altezza, spessore). Tutti i campioni analizzati hanno le stesse dimensioni.

I campioni sono stati rimossi dalla piattaforma di costruzione utilizzando una macchina per elettroerosione (Electrical Discharge Machinig o EDM).

### **2.1.5. Trattamenti termici**

Alcuni dei campioni sono stati analizzati tal quali (non trattati, NT), altri a seguito di un trattamento termico specifico e diverso per ogni lega considerata. Nei paragrafi seguenti sono riportati i trattamenti termici, con invecchiamento compreso, effettuati sui campioni in esame.

In generale, il trattamento termico permette di affinare la microstruttura andando a migliorare le proprietà: per questo motivo lo studio dei loro effetti sulle caratteristiche della lega risulta tecnologicamente molto interessante.

Tutti i trattamenti termici devono essere ottimizzati per fornire ottime proprietà meccaniche e resistenza alla corrosione.

### 2.1.5.1. Trattamenti A20X

Sui campioni di A20X sono stati effettuati due trattamenti termici post-process, che si differenziano per durata (Figura 18):

1. Trattamento termico T6: mantenimento del materiale a 530°C per 1h, seguito da tempra in acqua.
2. Trattamento termico T6 long: mantenimento del materiale a 495°C per 4h, poi a 505°C per 6h e infine a 530°C per 12h, seguito da tempra in acqua.

In entrambi i casi al trattamento termico segue un processo di aging della durata di 6h a 190°C. [15]

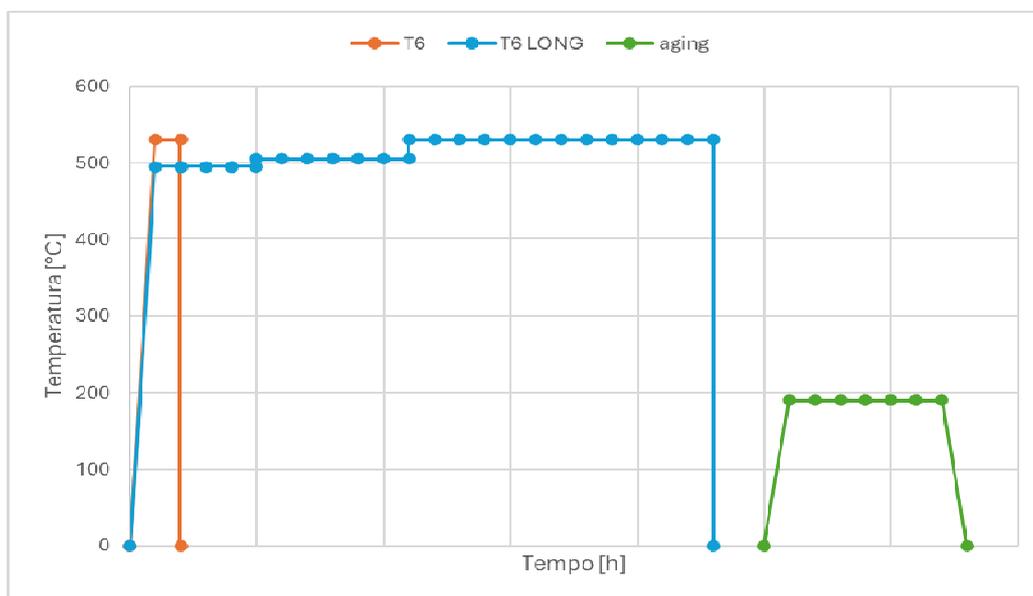


Figura 18. Rappresentazione schematica dei due trattamenti termici eseguiti sulla lega A20X.

Tutte le ricerche precedenti hanno riportato un chiaro vantaggio dell'utilizzo di una solubilizzazione e di un trattamento di invecchiamento per migliorare le prestazioni meccaniche di LPBF A20X. Il trattamento termico richiede di essere però ottimizzato per offrire proprietà meccaniche soddisfacenti alle alte temperature e resistenza alla corrosione. [4]

### **2.1.5.2. Trattamenti Scalmalloy**

Il trattamento termico a cui i campioni sono stati sottoposti consiste in un mantenimento alla temperatura di 325°C per un tempo totale di 4 h. Tale step è seguito da un raffreddamento in forno, senza un vero e proprio processo di tempra.

Precedenti lavori di caratterizzazione della condizione trattata termicamente hanno identificato diversi tipi di precipitati: fasi ricche di Mg, fasi Mg-Si, fasi Al(Sc,Zr), fasi Al(Fe,Mn) e diverse particelle ricche di ossigeno attribuite a vari ossidi. La presenza di questo tipo di fasi nei campioni di Scalmalloy è stata descritta anche da altri autori. [5]

Il mantenimento di una temperatura prossima ai 330°C per un tempo sufficiente fa sì che la maggior parte dei bordi di grano sia decorata da particelle di  $Al_3Mg_2$  che a sua volta potrebbe provocare la sensibilizzazione della lega ai processi di corrosione intergranulare dovuti all'accoppiamento microgalvanico. L'esposizione a temperature prossime ai 150 °C produce la formazione della fase  $\beta$   $Al_3Mg_2$  ai bordi dei grani, che a sua volta origina il degrado delle proprietà del materiale quando è esposto a un ambiente corrosivo. Questi risultati avvertono della limitazione di Scalmalloy nell'essere impiegato in condizioni di servizio che comportano l'esposizione a temperature prossime ai 150 °C. Inoltre, incoraggiano la comunità scientifica a sviluppare strategie per evitare o ridurre al minimo la formazione dei precipitati di  $Al_3Mg_2$ , come nuove formulazioni chimiche, parametri di produzione o post-trattamenti termo-meccanici. [5]

### **2.1.5.3. Trattamento AlSi10Mg**

Il trattamento termico a cui i campioni sono stati sottoposti consiste in un riscaldamento in forno a 300° per 1h. Tale step è seguito da un raffreddamento sempre all'interno del forno.

Il trattamento termico è consigliato per ottenere proprietà meccaniche controllate e minori variazioni dei valori meccanici (ad esempio in lavori di costruzione lunghi se il trasferimento di calore dalle parti è limitato da una bassa quantità di supporto e dopo un trattamento termico di distensione).

## 2.2. Metodi di analisi

Il comportamento a corrosione dei materiali utilizzati in questo lavoro è stato studiato seguendo i metodi elettrochimici illustrati in questo capitolo uniti alle caratterizzazioni microstrutturali e morfologiche di superficie.

### 2.2.1 Analisi elettrochimiche

I metodi elettrochimici si suddividono in due categorie: quelli basati sulla corrente alternata (in inglese *Alternative Current*, AC) e quelli che impiegano la corrente continua (in inglese *Direct Current*, DC). Nei primi, come nella Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (EIS), si utilizza un segnale elettrico sinusoidale; nei secondi, invece, il segnale può rimanere costante o variare linearmente nel tempo, come accade nelle curve di polarizzazione potenziodinamica.

I metodi elettrochimici richiedono un tempo di misura relativamente ridotto (poche ore) e possono permettere di effettuare il monitoraggio della corrosione nel tempo di un campione a contatto con un certo ambiente corrosivo. D'altra parte, queste indagini possono essere più o meno perturbative del sistema in studio sulla base del segnale elettrico che viene applicato al campione per ottenere le informazioni utili a comprendere il suo comportamento a corrosione. Nelle misure EIS il segnale applicato al campione è modesto, perciò, non danneggia irreversibilmente il campione, mentre nelle curve di polarizzazioni, utili all'analisi di Tafel, vengono applicate polarizzazioni consistenti, tali da danneggiarlo e non renderlo così più utilizzabile per ulteriori indagini elettrochimiche. Sapendo ciò sono state condotte per prime le analisi sull'impedenza, seguite dalle curve potenziodinamiche di polarizzazione anodica ciclica.

Alcuni dei campioni prodotti sono stati lucidati utilizzando una lappatrice manuale al fine di rimuovere lo strato superficiale di ossido di alluminio naturalmente presente al fine di testare la resistenza alla corrosione del materiale in assenza dello strato protettivo di ossido e poter osservare la microstruttura sottostante. Questo processo risulta particolarmente delicato in quanto le leghe di alluminio hanno una duttilità elevata che le rende estremamente sensibili all'abrasione superficiale.

Il processo di lucidatura può essere riassunto come segue:

- Lucidatura con carte abrasive di SiC da 180 fino a 800 grid;
- Lucidatura con carte abrasive di SiC da 800 fino a 4000 grid;
- Lucidatura con pasta diamantata 3  $\mu\text{m}$ ;
- Lucidatura finale con soluzione di silice colloidale da 0,25  $\mu\text{m}$ .

Ogni passaggio è svolto con abbondante lubrificazione liquida, prima svolta con acqua e poi con soluzioni detergenti apposite. Ogni passaggio a carta crescente è accompagnato dalla rotazione del campione in modo tale da osservare l'efficacia abrasiva. Lo step di lucidatura si conclude quando tutte le righe precedenti sono state rimosse.

Il risultato finale è una perfetta lucidatura a specchio in cui sono stati eliminati tutti i micrograffi presenti. Per i campioni lucidati (NT P) si effettua solo il primo step di lucidatura; per i campioni osservati al SEM devono essere invece effettuati tutti i passaggi al fine di garantire una lucidatura a specchio.

Nel caso dei campioni osservati al SEM la lucidatura è preceduta dall'inglobazione in resina bicomponente a freddo Struers al fine di facilitare la lucidatura stessa e le successive analisi. I campioni cross-section sono inglobati in resina conduttiva.

L'effetto della lucidatura è differente per i campioni NT e quelli trattati termicamente (TT): per i primi essa comporta esclusivamente la rimozione dello strato superficiale di ossido, mentre per i secondi, in aggiunta, comporta la parziale perdita dello strato di compressione superficiale generato dal trattamento termico stesso.

In Figura 19 sono riassunti tutti i campioni analizzati accompagnati dalla nomenclatura utilizzata. La suddivisione avviene innanzitutto nelle tre tipologie di campioni (AlSi10Mg, A20X, Scalmalloy) e successivamente ogni tipologia è ulteriormente divisa in campioni verticali e orizzontali.

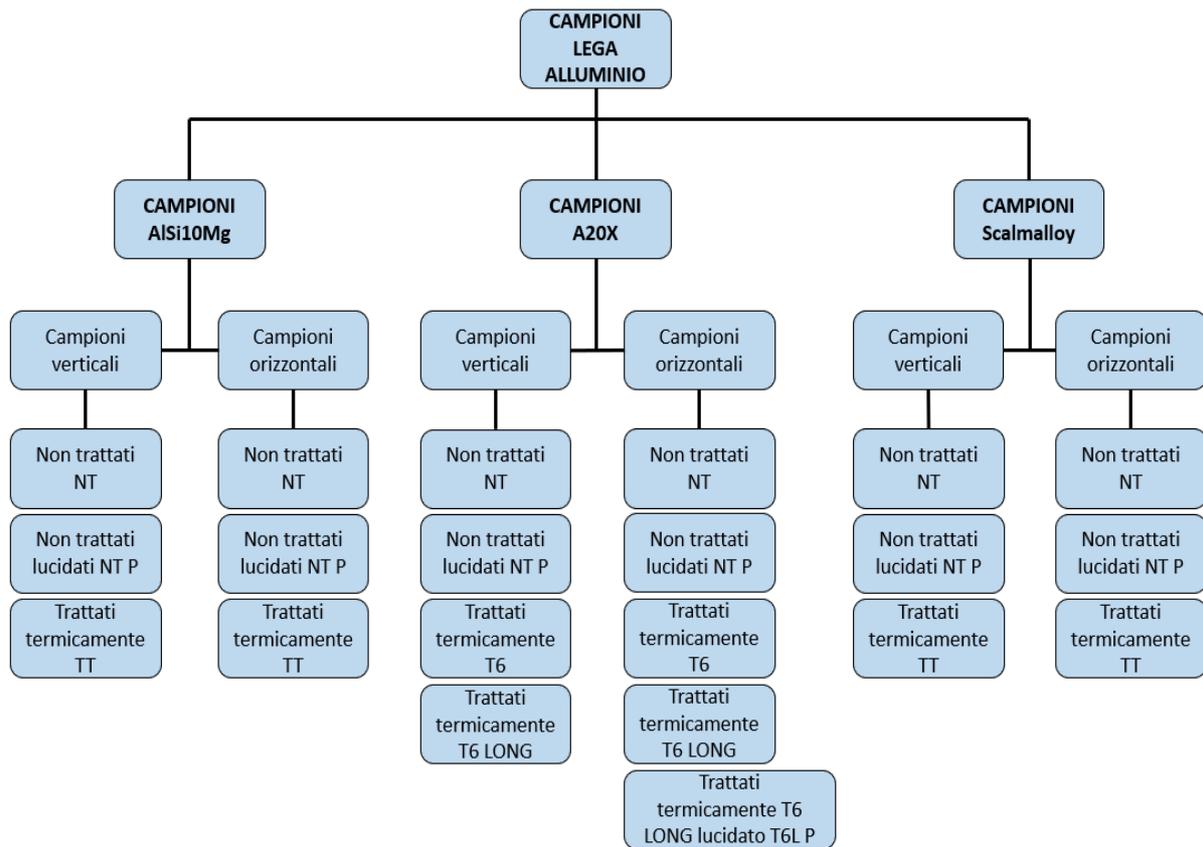


Figura 19. Schema riassuntivo delle condizioni testate con nomenclatura dei campioni analizzati

Una volta conclusa la preparazione dei campioni si è proceduto con le analisi elettrochimiche e le osservazioni al SEM, partendo dalle analisi non distruttive.

La composizione principale di un refrigerante convenzionale è costituita dal 30%-70% (in volume) di glicole etilenico e da alcuni inibitori di corrosione. Miscelato con acqua, il glicole etilenico è un comune refrigerante presente negli scambiatori di calore, grazie al suo basso costo e all'eccellente protezione dal gelo e dal calore in un ampio intervallo di temperature. [22]

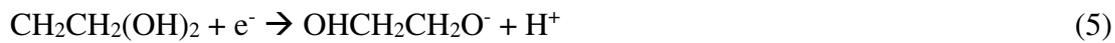
Si è scelta quindi una concentrazione intermedia da utilizzare come elettrolita nelle prove elettrochimiche: una soluzione di glicole etilenico e acqua distillata con concentrazione 50% v/v simula l'ambiente di lavoro del caso studio considerato.

La soluzione di acqua e glicole etilenico non contiene cloruri, nitrati, ioni  $Fe^{2+}$  e ioni  $Cu^{2+}$ , essendo acqua deionizzata; perciò, sono state ridotte a zero le principali interazioni ione

superficie metallica che porterebbero alle maggiori criticità per quando riguarda un attacco corrosivo nei confronti delle leghe di alluminio.

Qualsiasi lega di alluminio, comprese quelle da noi analizzate, si passivano con qualsiasi concentrazione di glicole etilenico. Maggiore è la concentrazione minore sarà la corrente di passivazione e minore sarà la densità di corrente catodica. [27]

In presenza di ossigeno, si forma uno strato di film di ossido di alluminio  $Al_2O_3$  sulla superficie. Dopo l'aggiunta di glicole etilenico nella soluzione, il glicole etilenico verrebbe ridotto e si potrebbe formare un composto Al-alcol (Eq. 5, 6) [22]:



L'alluminio-alcol si forma quando l'ossigeno è insufficiente. In assenza di ossigeno, la principale reazione catodica è la riduzione del glicole etilenico o la riduzione dell'acqua. Pertanto, il film risultante sarebbe una miscela di ossido di alluminio e alluminio-alcol. [22]

### **2.2.1.1. Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS)**

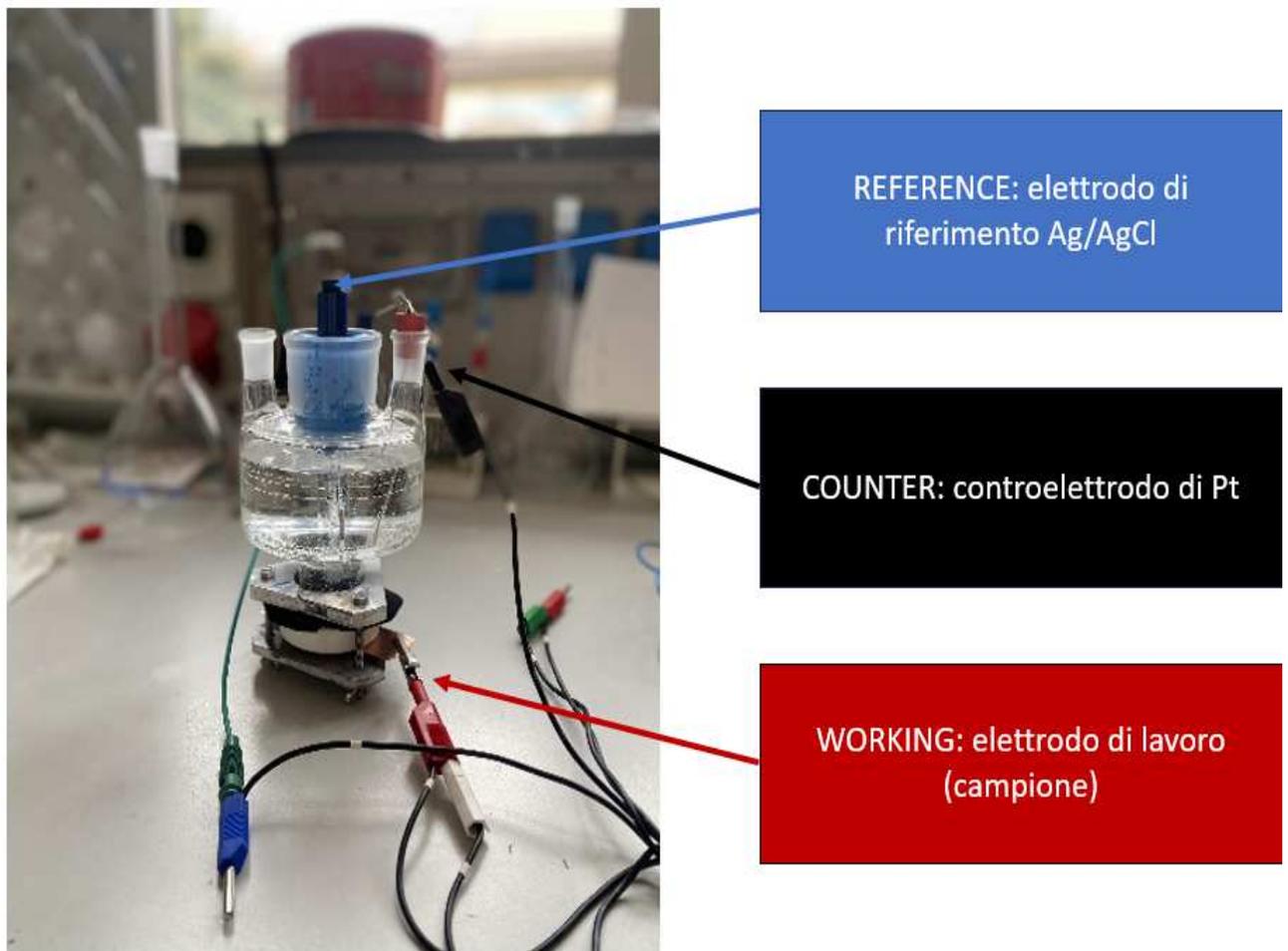
La spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) è una tecnica che fornisce informazioni sui processi che si verificano all'interfaccia elettrodo-elettrolita. I dati raccolti con EIS sono modellati con un circuito elettrico equivalente appropriato, descritto nel capitolo successivo, risultante da una disposizione di elementi elettrici, come resistori (R), condensatori (C) ed induttori (L). Ogni elemento è caratterizzato da un'impedenza  $Z$  ( $\Omega$ ) descritta da una funzione complessa (spesso dipendente dalla frequenza) con uno o più parametri liberi di cambiare durante l'adattamento. [28]

La cella impiegata nelle analisi è composta da tre elettrodi ed è visibile in Figura 20:

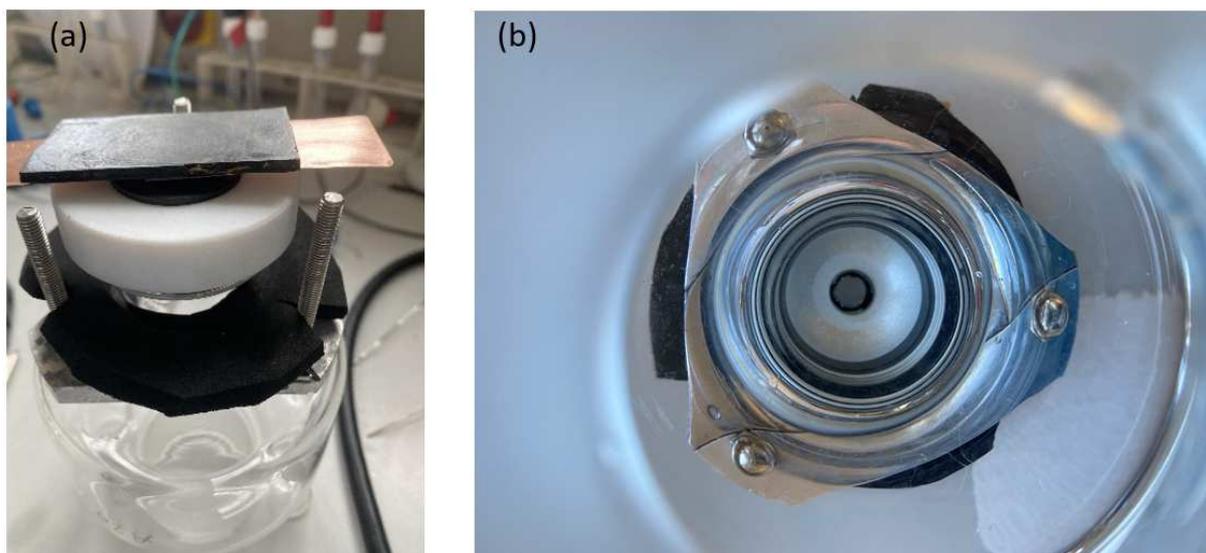
1. Elettrodo di lavoro: materiale in analisi
2. Riferimento: elettrodo di Ag/AgCl
3. Controelettrodo: filo di Pt

Il campione testato funge da elettrodo di lavoro (working, connettore rosso-bianco), un filo di platino funge da contro elettrodo (counter, connettore nero) e un elettrodo standard di Ag/AgCl è utilizzato come elettrodo di riferimento (reference, connettore blu-verde). Un O-ring in gomma di 1 cm di diametro interno sigilla la zona del campione. L'area del campione esposta alla soluzione è circolare ed è di  $0,7854 \text{ cm}^2$ , Figura 21.

All'interno della cella di misura sono stati inseriti circa 300 ml di soluzione di acqua e glicole etilenico con concentrazione 50% v/v (150 ml di acqua deionizzata + 150 ml di glicole etilenico). La precisione nella quantità di elettrolita inserito non è rilevante ai risultati dell'analisi.



*Figura 20. Cella elettrochimica a tre elettrodi usata per le prove elettrochimiche*



*Figura 21. Particolari della cella elettrochimica: (a) zona di fissaggio del campione; (b) particolare interno dell'area esposta alla soluzione*

Inizialmente, il campione è stato immerso nella soluzione per 20 minuti per ottenere un potenziale di circuito aperto (OCP) stabile. L'OCP è il risultato dell'accoppiamento di tutte le reazioni elettrochimiche all'interfaccia elettrodo/soluzione. Per la misura del valore di OCP si è collegata la cella ad un potenziostato (IVIUMnSTAT multichannel electrochemical analyser) da laboratorio. Il valore di OCP è specifico di un certo materiale in un certo ambiente. All'aumentare del valore di OCP aumenta la resistenza alla corrosione e aumenta altresì la possibilità che il materiale si comporti da anodo all'interno della cella.

Senza modificare la configurazione della cella si sono poi effettuate le misure EIS e registrate le curve di polarizzazione anodica ciclica.

La gamma di frequenza per i test EIS è compresa tra 100 kHz e 0,01 Hz, 10mV di ampiezza con 10 punti per decade di frequenza, Figura 22. Durante l'analisi EIS viene monitorato il potenziale rispetto all'elettrodo di riferimento: si invia un segnale sinusoidale di differenza di potenziale e si misura la corrente di risposta. Tale misura risulta essere non distruttiva in quanto le reazioni di corrosione non sono accelerate, perciò, è effettuata come prima analisi.

L'impedenza si divide in una parte reale, corrispondente ad una resistenza, e una parte immaginaria, riferita ad una capacità/induzione. La parte in fase è associata ad una sola resistenza. La parte non in fase ci permette di stimare la presenza e lo spessore dello strato di ossido di alluminio e di misurare la velocità di corrosione del sistema.

La misura di impedenza risente di rumore elettromagnetico, proveniente dall'ambiente esterno; per tale motivo l'analisi dovrebbe teoricamente essere condotta all'interno di una gabbia di Faraday. Nel nostro caso ciò non è stato applicato e abbiamo considerato le correnti esterne trascurabili e ininfluenti sul sistema.

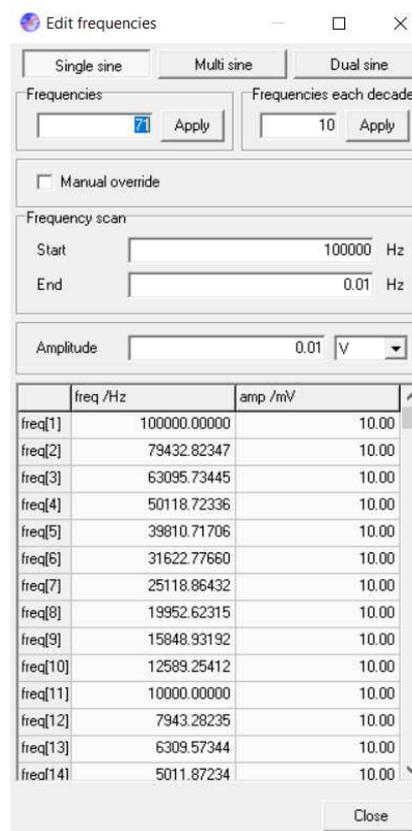


Figura 22. Valori di frequenza impostati come parametri della prova EIS

Possiamo graficare sia il diagramma di Nyquist che il diagramma di Bode, entrambi forniscono le stesse informazioni ma quest'ultimo, essendo in scala logaritmica, permette di osservare chiaramente sia valori di impedenza alti che bassi. La frequenza dei diagrammi di Bode va da  $10^{-2}$  a  $10^5$  Hz.

Al variare della frequenza si possono osservare fenomeni diversi: a bassa frequenza si studiano i fenomeni legati alla superficie e al doppio strato, mentre a frequenze più elevate prevalgono i fenomeni legati alla soluzione; per questo motivo ci si è focalizzati sulle frequenze più basse tralasciando le ultime parti dei grafici ad alte frequenze (oltre  $10^{04}$  Hz).

Nel diagramma di Bode, in cui è graficato il modulo in funzione della frequenza, ad alte frequenze la curva ha un andamento asintotico corrispondente alla resistenza della soluzione di glicole etilenico; man mano che ci spostiamo a frequenze più basse il valore del modulo cresce in quanto si ha la formazione del doppio strato elettrico: a frequenze più basse si può osservare la resistenza dell'ossido di alluminio  $Al_2O_3$  formatosi sulla superficie del campione.

Con riferimento al grafico di Nyquist: la pendenza della curva cambia a seconda di quanto è capacitivo l'ossido, e il suo diametro è legato alla resistenza dell'ossido stesso. La forma del grafico che otteniamo è strettamente correlata ai tipi di strati che si formano sulla superficie del materiale.

### **2.2.1.2. Curve di polarizzazione potenziodinamica**

La prova inizia con un monitoraggio del valore di OCP per circa due minuti, in seguito viene avviata la vera e propria registrazione della curva di polarizzazione. L'analisi parte da un potenziale di -0,2 V vs OCP e prosegue a step di 1 mV con una velocità di scansione di 0,1667 mV/s, fino ad un potenziale di +1 V vs OCP o una corrente di 0,785 mA. La prova dura in totale 4h.

La scansione riporta il potenziale al valore iniziale di -0.2 V vs OCP. A prova conclusa si acquisisce una curva  $\text{Log}(\text{corrente})/\text{potenziale}$  o  $\text{potenziale}/\text{Log}(\text{corrente})$ , a seconda della visualizzazione.

La polarizzazione del campione comporta un'accelerazione della corrosione del campione ed è quindi da considerarsi come prova distruttiva: per questo motivo è effettuata successivamente alla misura di impedenza. La curva di voltammetria rappresenta una scansione ciclica sviluppata in senso anodico. È svolta per identificare se il comportamento del campione è attivo o attivo-passivo.

Dal grafico ottenuto possiamo identificare il potenziale di corrosione e la corrente di corrosione che è proporzionale alla velocità di corrosione. Se la corrente rimane costante per certi tratti della curva tale fenomeno può essere associato ad un processo di passivazione della superficie, ossia la formazione di uno strato di ossido di alluminio stabile.

La rottura dello strato di ossido, ossia la formazione di cricche e pit superficiali, può essere osservata con la comparsa di “gradini” nelle curve potenziodinamiche; per descrivere tale fenomeno si evidenzia il valore di  $E_{pit}$ , corrispondente al potenziale raggiunto per la rottura dello strato di ossido superficiale. È possibile comparare i valori di  $E_{pit}$  dei campioni: più basso è il valore di  $E_{pit}$ , prima avverrà il fenomeno di rottura dell’ossido superficiale.

### **2.2.1.3. Prova di corrosione per immersione**

Il test di immersione permette di studiare l’effetto sui campioni della soluzione corrosiva di acqua e glicole etilenico in un tempo di esposizione più lungo rispetto a quello delle prove elettrochimiche.

I test sono stati eseguiti a temperature comprese tra 30 e 80 °C, coerenti con la temperatura di esercizio tipica dei sistemi di raffreddamento. I campioni sono immersi singolarmente in provette separate. All’interno delle provette vi è una soluzione 50% v/v di glicole etilenico e acqua (Figura 23). Le provette sono inserite in un bagno di acqua, la cui temperatura è monitorata e mantenuta costante da una termocoppia elettrica. I campioni sono stati pesati ad intervalli di 7, 15 e 28 giorni al fine di monitorare il peso e rilevarne eventuali variazioni. La prova dura in totale 4 settimane. [22]

Il dato principale che viene raccolto è la perdita di peso del campione ogni settimana. La corrosione causa una perdita di massa del campione e, confrontando il peso delle varie settimane, si può determinare la velocità di corrosione.

Il test condotto a temperatura elevata accelera ulteriormente i processi di corrosione; i campioni testati a 80°C potrebbero subire una maggiore corrosione rispetto a quelli a temperatura ambiente.



Figura 23. Disposizione dei campioni delle tre leghe per il test di esposizione prolungata alla soluzione corrosiva di acqua e glicole etilenico

## 2.2.2. Analisi microstrutturali

Le analisi microstrutturali sono fondamentali per identificare la microstruttura di un materiale e osservarne la superficie. La microstruttura influisce direttamente sulle proprietà fisiche e meccaniche del materiale, sul suo comportamento in condizioni di carico e sull'efficienza dei processi di lavorazione. In questo sottocapitolo, verranno esaminate le tecniche di analisi impiegate per osservare e caratterizzare la microstruttura di campioni di lega di alluminio, con particolare attenzione alla morfologia, alla distribuzione delle fasi/inclusioni e alla dimensione dei grani.

### 2.2.2.1. Scanning Electron Microscopy (SEM)

La caratterizzazione microstrutturale è stata eseguita tramite microscopio elettronico a scansione (*scanning electron microscope*, SEM). Lo scopo dell'osservazione dei campioni al SEM è la caratterizzazione della superficie attraverso un'analisi morfologica, l'identificazione della microstruttura e la rilevazione di eventuale pitting o altri possibili punti di attacco corrosivo. È stata svolta come analisi conclusiva al fine di comprendere meglio il comportamento a corrosione riscontrato nei test elettrochimici ed indagare sui possibili meccanismi di corrosione. Le immagini ricavate permettono anche un confronto delle microstrutture, dei precipitati e delle seconde fasi delle varie leghe.

All'interno dello strumento, in una condizione di vuoto, viene generato un fascio di elettroni che, accelerato tramite l'applicazione di una differenza di potenziale e focalizzato grazie ad un sistema di lenti elettromagnetiche, va a colpire la superficie del campione. Le diverse interazioni tra materiale ed elettroni generano dunque una serie di segnali (i più comunemente usati sono gli elettroni secondari e quelli retrodiffusi) che vengono acquisiti ed elaborati in modo da produrre un'immagine. [10]

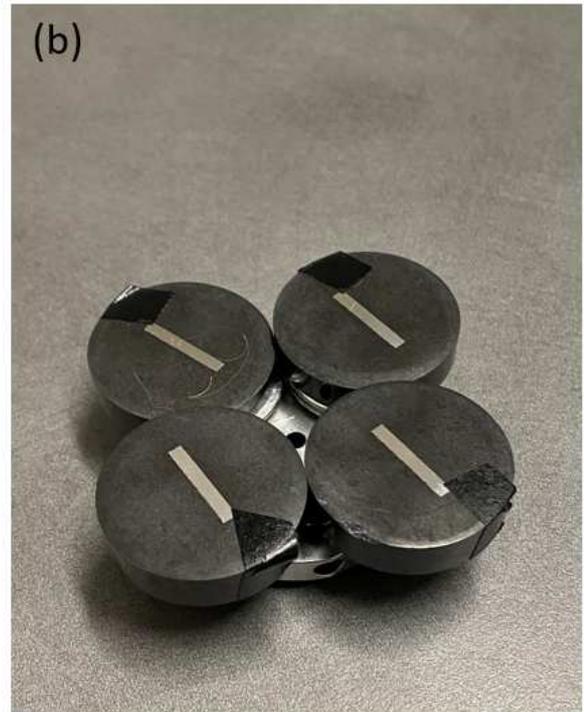
I campioni studiati al SEM sono stati preparati procedendo con i seguenti passaggi:

- Inglobamento in resina (conduttiva per i campioni cross-section, bifasica per i campioni bulk);
- Taglio a 0,7-0,8 cm (circa a metà altezza) per esporre una sezione centrale del campione (solo per campioni cross-section);
- Lucidatura con carte abrasive fino a 4000 grid;
- Lucidatura con pasta diamantata 3  $\mu\text{m}$ ;
- Lucidatura finale con soluzione di silica colloidale da 0,25  $\mu\text{m}$ .

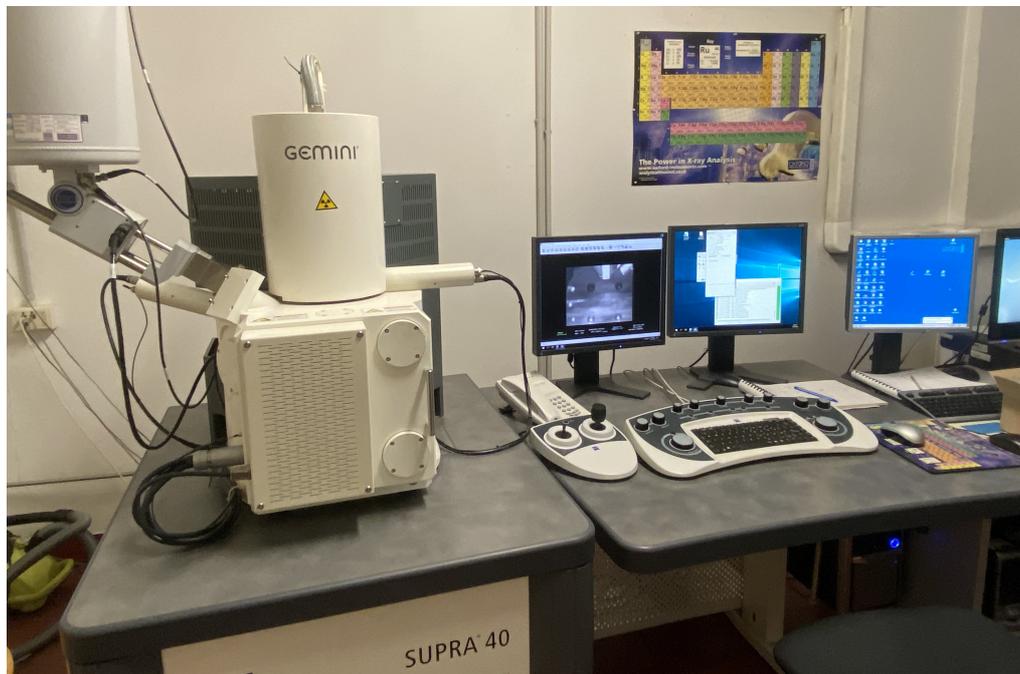
Una volta pronti, i campioni sono stati inseriti all'interno della camera dello strumento posizionandoli sull'apposito porta campioni visibile in Figura 24. Sono stati fissati ai supporti applicando del nastro adesivo conduttivo.

Le microstrutture sono state osservate grazie ad un microscopio elettronico a scansione FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope) Zeiss Supra 40 (Figura 25) operante a 10-15-18 kV con una working distance variabile da 3,0 a 5,6 mm per garantire una messa a fuoco ottimale.

Il software ImageJ è stato utilizzato per analizzare le immagini ottenute al SEM: in particolare per effettuare delle misure accurate riguardo dimensione dei pit, dimensione dei precipitati, dimensione dei grani della microstruttura osservata e spessore dell'ossido superficiale.



*Figura 24. Campioni fissati su porta campioni dello strumento: (a) campioni bulk lucidati; (b) campioni in sezione inglobati in resina e lucidati.*



*Figura 25. Microscopio elettronico a scansione FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope) Zeiss Supra 40*

### **2.2.2.2. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)**

L'*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* (EDS o EDX) è una tecnica di microanalisi chimica usata in combinazione con la microscopia elettronica a scansione. L'EDS è comunemente impiegata nella microscopia elettronica perché veloce, accurata e non distruttiva, ed è in grado di fornire informazioni qualitative e semi-quantitative sia in maniera puntuale che su aree più o meno estese del campione. Questo rende l'EDS molto interessante per diversi campi di ricerca come la metallurgia, la mineralogia e l'analisi delle superfici in generale. [29]

L'analisi EDX si basa sul fenomeno di emissione di raggi X da parte del materiale a seguito di un bombardamento di elettroni. Tramite questa interazione, infatti, un elettrone viene scalzato e sostituito da un altro proveniente dallo stesso atomo che subisce un salto energetico da un livello superiore; ciò si traduce nell'emissione di un raggio X con una specifica lunghezza d'onda che permette di identificare l'elemento chimico presente nel sito osservato. Tali raggi X emessi sono raccolti da uno specifico detector presente nella strumentazione del SEM. [10]

Lo spettro EDX generato viene quindi elaborato, cercando la corrispondenza tra le energie picchi (cioè dei raggi X emessi dal campione) e le linee spettrali caratteristiche di ogni singolo elemento. Il software Inca confronta perciò queste energie con una libreria di valori noti per assegnare i picchi agli elementi corrispondenti. L'intensità dei picchi può anche essere utilizzata per stimare la concentrazione degli elementi nel campione. In questo modo è possibile definire la composizione della matrice e delle seconde fasi presenti nel campione. [29]

Per effettuare l'analisi EDS è necessario posizionare il campione ad una working distance specifica pari a 8,5 mm e lavorare con tensioni di accelerazione analoghe a quelle per l'analisi SEM. Avviando il software Inca si può scegliere un'analisi puntuale, o lungo una linea o effettuare una mappatura su un'area selezionata. Gli elementi identificati durante l'analisi sono Al, Mg, Mn, Fe, O, Si, Sc, Ag e Zr.

### 2.2.2.3. X-Ray Diffraction (XRD)

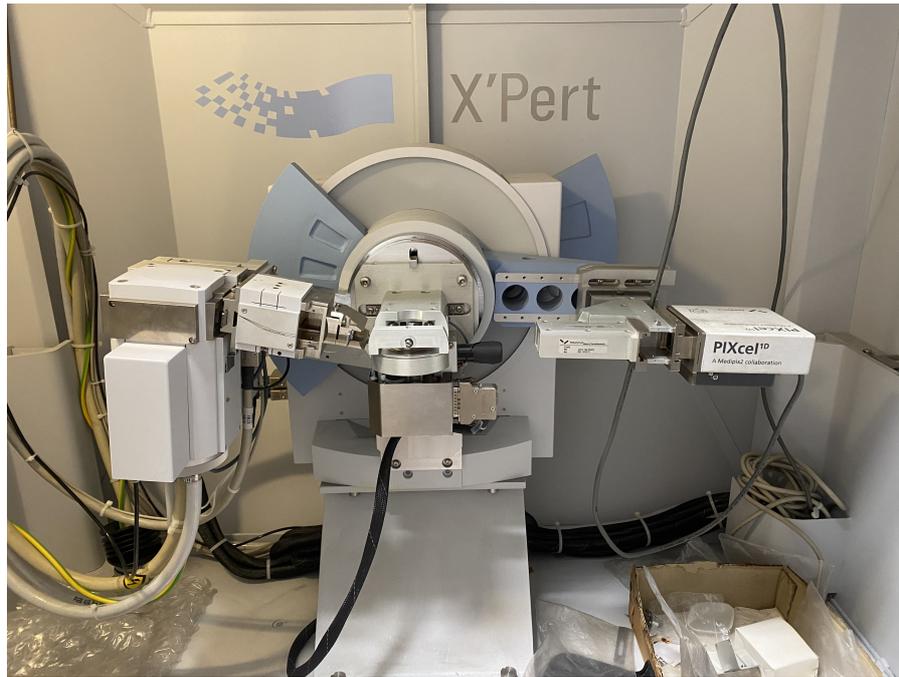
La diffrazione di raggi X (*X-Ray Diffraction*) è una tecnica di analisi che permette di identificare la struttura di materiali cristallini in termini di parametri di cella, fasi presenti, dimensione media dei grani, etc. Il fenomeno dell'interferenza costruttiva, alla base di questa tecnologia, richiede l'uso di una radiazione con lunghezza d'onda inferiore alla distanza interatomica (dell'ordine di qualche decina di nanometro) quindi necessita dei raggi X. Questi ultimi vengono generati all'interno di un tubo catodico dove un filamento riscaldato emette elettroni successivamente accelerati, grazie all'applicazione di una differenza di potenziale, verso un anodo metallico. La loro interazione con gli elettroni del bersaglio (sorgente in Cu) provoca l'emissione di raggi X, i quali vengono poi filtrati per ottenere un fascio monocromatico che va a colpire il campione in esame. [30]

Secondo la legge di Bragg (Eq. 7):

$$2 d \sin(\theta) = n \lambda \quad (7)$$

dove  $n$  è l'ordine di diffrazione,  $d$  è la distanza tra due piani atomici adiacenti e  $\lambda$  è la lunghezza d'onda, se la misura è effettuata ad angoli bassi la profondità di penetrazione dell'analisi è ridotta (al diminuire di  $\theta$  diminuisce il valore di  $d$ ). Sfruttando tale legge è possibile effettuare un'analisi qualitativa degli strati più superficiali. In particolare, si voleva ricercare la presenza di ossidi di Mg nel campione di A20X immerso per 4 settimane nella soluzione di glicole etilenico ad alta temperatura.

L'analisi è stata effettuata con diffrattometro a raggi X X'Pert<sup>3</sup> Powder (Figura 26) in continuo con configurazione ad angolo radente. La scansione parte da un angolo di 8° fino ad un angolo di 80° con degli step di 0,013° per un tempo totale di misura di circa 45 minuti. I raggi X sono stati generati da un tubo avente le seguenti caratteristiche: Empyrean Cu LFF HR DK41. I parametri dello strumento impostati per l'analisi sono i seguenti: 40 kV di tensione e 40 mA di corrente.



*Figura 26. Diffratometro a raggi X X'Pert<sup>3</sup> Powder (Malvern Panalytical)*

Lo spettro di diffrazione (diffrattogramma) del campione può essere interpretato grazie al confronto con pattern di riferimento noti; a partire da questi spettri, infatti, si possono determinare composizione, fasi e altre proprietà del reticolo attraverso l'individuazione di intensità, posizione e ampiezza dei picchi di diffrazione presenti. [30]

Per l'identificazione dei picchi è stato utilizzato il software Highscore Plus.

## **CAPITOLO 3: Risultati e discussioni**

In questo capitolo sono illustrati i risultati delle prove elettrochimiche e di studio della microstruttura. I risultati sono divisi per le tre diverse leghe di alluminio scelte e nei relativi sottocapitoli sono presenti confronti tra lega tal quale, la lega lucidata e trattata termicamente. Infine, vi è un confronto complessivo dei tre materiali scelti prendendo in considerazione solo quelli tecnologicamente più utili ossia quelli sottoposti a trattamento termico.

All'inizio del capitolo è descritta la modellizzazione applicata per l'analisi delle prove di impedenza con la rappresentazione del circuito equivalente applicato nei diversi campioni; sono presenti quattro grafici che illustrano la modellizzazione prendendo come esempio alcuni spettri tra quelli analizzati.

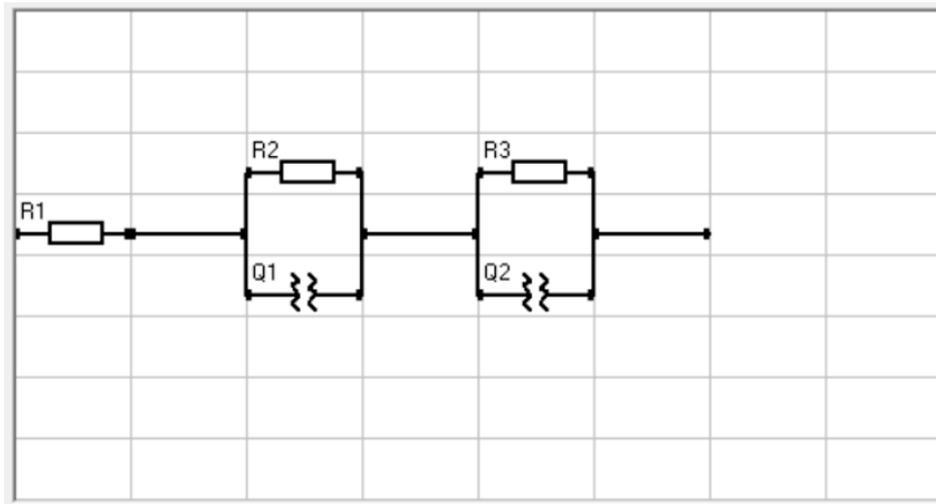
Di seguito sono commentati i risultati ottenuti durante la sperimentazione effettuata, utilizzando i metodi di analisi descritti nel capitolo precedente. Si è scelto di dividere i risultati per tipo di materiale in modo tale che, per ogni lega considerata, si potrà identificare la configurazione, orizzontale o verticale, non trattato o trattato termicamente, che garantisce la miglior resistenza a corrosione.

### **3.1. Modellizzazione EIS**

Dopo aver acquisito la misura d'impedenza sul materiale, è possibile modellizzare lo spettro tramite un circuito elettrico equivalente, ovvero associare un modello ai dati sperimentali. Questo circuito contiene le componenti elettriche per modellare i tre elementi di base del sistema reale: l'elettrolita, lo strato di ossido e il metallo, ossia la lega di alluminio analizzata.

Il circuito elettrico equivalente può essere il risultato di una disposizione in serie, in parallelo o una combinazione di elementi elettrici in serie e in parallelo. Il circuito equivalente è rappresentato in Figura 27 a. Nel caso in cui però il campione presentasse un fenomeno chiaramente induttivo, il circuito equivalente deve essere obbligatoriamente modificato proprio per poter descriverne anche tale parte. Il circuito modificato è illustrato in Figura 27 b.

(a)



(b)

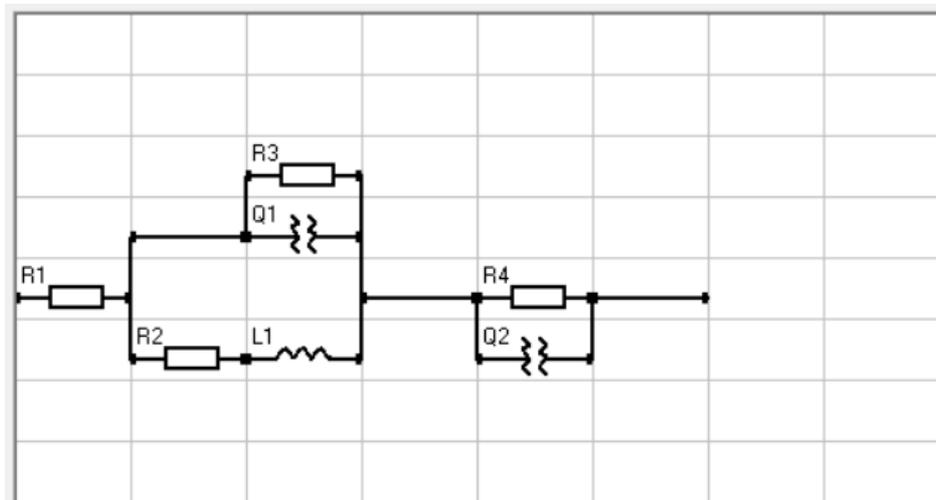


Figura 27. Circuiti equivalenti usati per il fitting dei dati sperimentali ottenuti dalle misure di impedenza elettrochimica: (a) circuito per comportamento standard; (b) circuito modificato per il fenomeno di loop induttivo

Q1 e Q2 sono dei CPE, ossia elementi a fase costante;

R1 è la resistenza della soluzione di glicole etilenico;

R2 e R3, che corrispondono ai diametri dei semicerchi del grafico di Nyquist, sono la resistenza al trasferimento di carica e la resistenza dello strato di ossido;

L1 rappresenta l'elemento induttivo.

L'impedenza di un elemento a fase costante  $Z_{CPE}$  è mostrata nell'equazione 8 [28]:

$$Z_{CPE}(\Omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^N} \quad (8)$$

Dove  $Q$ , nel caso di un condensatore ideale, corrisponde alla capacità,  $j$  è il parametro utilizzato per calcolare la capacità e  $N$  è l'esponente che va da 0 a 1. Per un CPE utilizzato al posto di un condensatore  $N$  è compreso tra 0,85 e 1. Quando  $N = 1$ , l'elemento di fase costante è uguale a un condensatore con la stessa impedenza. [28]

L'equilibrio all'interfaccia fra metallo ed elettrolita genera un doppio strato elettrico che può essere modellizzato tramite un condensatore. Poiché ci sono eterogeneità nella struttura e nel comportamento capacitivo dello strato passivo e del doppio strato elettrico, utilizziamo degli elementi a fase costante (in inglese *Constant Phase Element*, CPE): questo ci permette inoltre di semplificare il modello. [5]

Il modello utilizzato per descrivere le varie curve dell'impedenza garantisce un ottimo fitting. In linea di esempio sono riportati i grafici, Figura 28, 29, 30, e 31 in cui si può osservare l'andamento sperimentale e la curva del modello di un generico campione (AlSi10Mg NT P non trattato orizzontale lucidato fino a 800 grid).

Il massimo valore dell'impedenza considerato, impiegato per i confronti, è riferito alle frequenze di analisi più basse in quanto, a basse frequenze si osserva principalmente l'interfaccia tra il campione e l'elettrolita mentre ad alte frequenze l'informazione che si ottiene è relativa alla resistenza della soluzione di glicole etilenico. Dunque, durante l'applicazione del modello l'intervallo di frequenze considerato va da  $1 \times 10^{-2}$  Hz a  $1 \times 10^{+4}$  Hz. Viene tralasciata la parte finale del grafico, oltre i 10000 Hz, in quanto andrebbe ad alterare il modello stesso: l'eliminazione di questa parte non incide sull'informazione ottenuta in quanto il comportamento ad alte frequenze è principalmente legato alla resistenza della soluzione. Per tutti i campioni analizzati sono stati rappresentati i diagrammi di Bode e di Nyquist in cui è

possibile osservare il modulo ( $|Z|$ ) e la fase dell'impedenza in funzione della frequenza. Tutti questi grafici non sono stati riportati all'interno di questo documento, eccetto quelli che illustrano il fenomeno di loop induttivo.

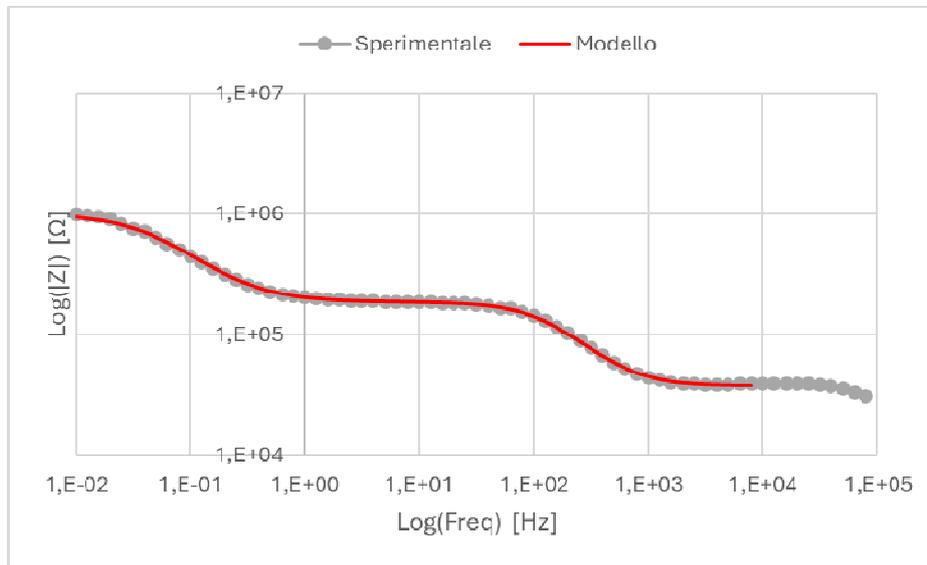


Figura 28. Grafico di andamento del modulo di Z in funzione della frequenza: confronto tra dati sperimentali (cerchi grigi) e modello (linea continua rossa)

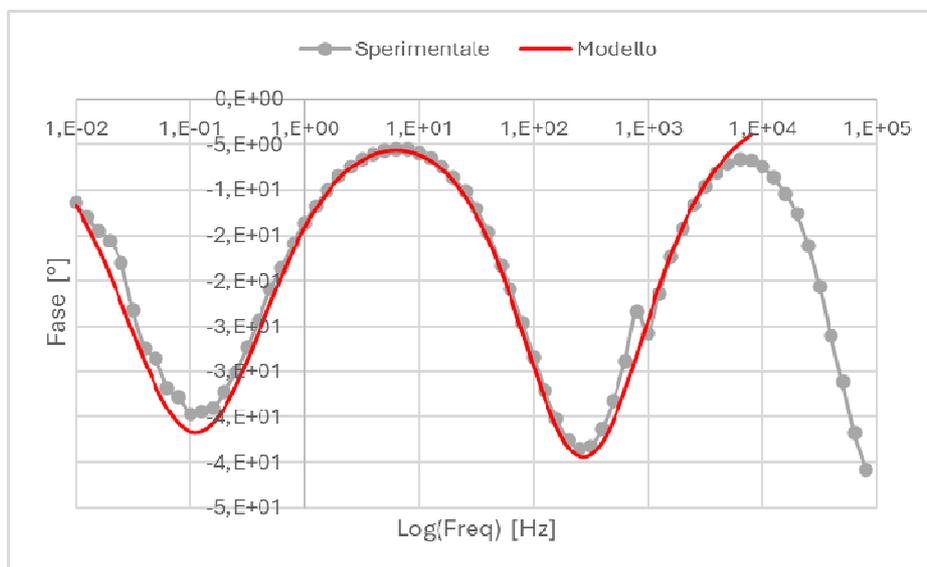


Figura 29. Grafico della fase in funzione della frequenza: confronto tra dati sperimentali (cerchi grigi) e modello (linea continua rossa)

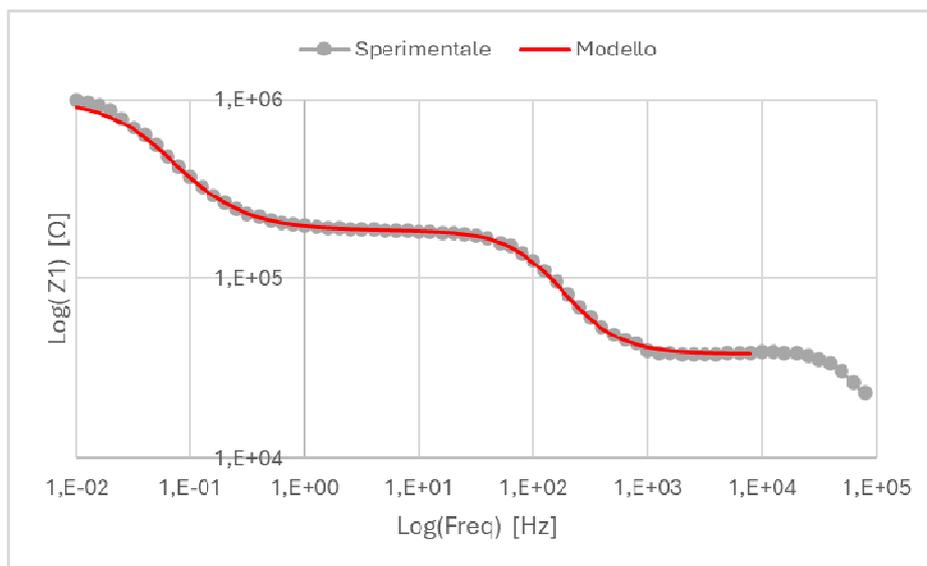


Figura 30. Grafico della componente Z1 dell'impedenza in funzione della frequenza: confronto tra dati sperimentali (cerchi grigi) e modello (linea continua rossa)

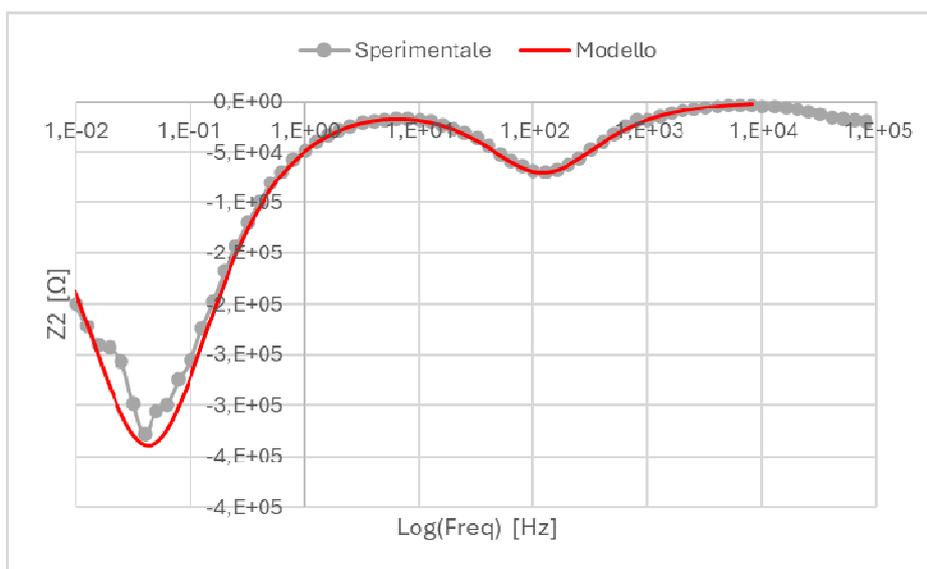
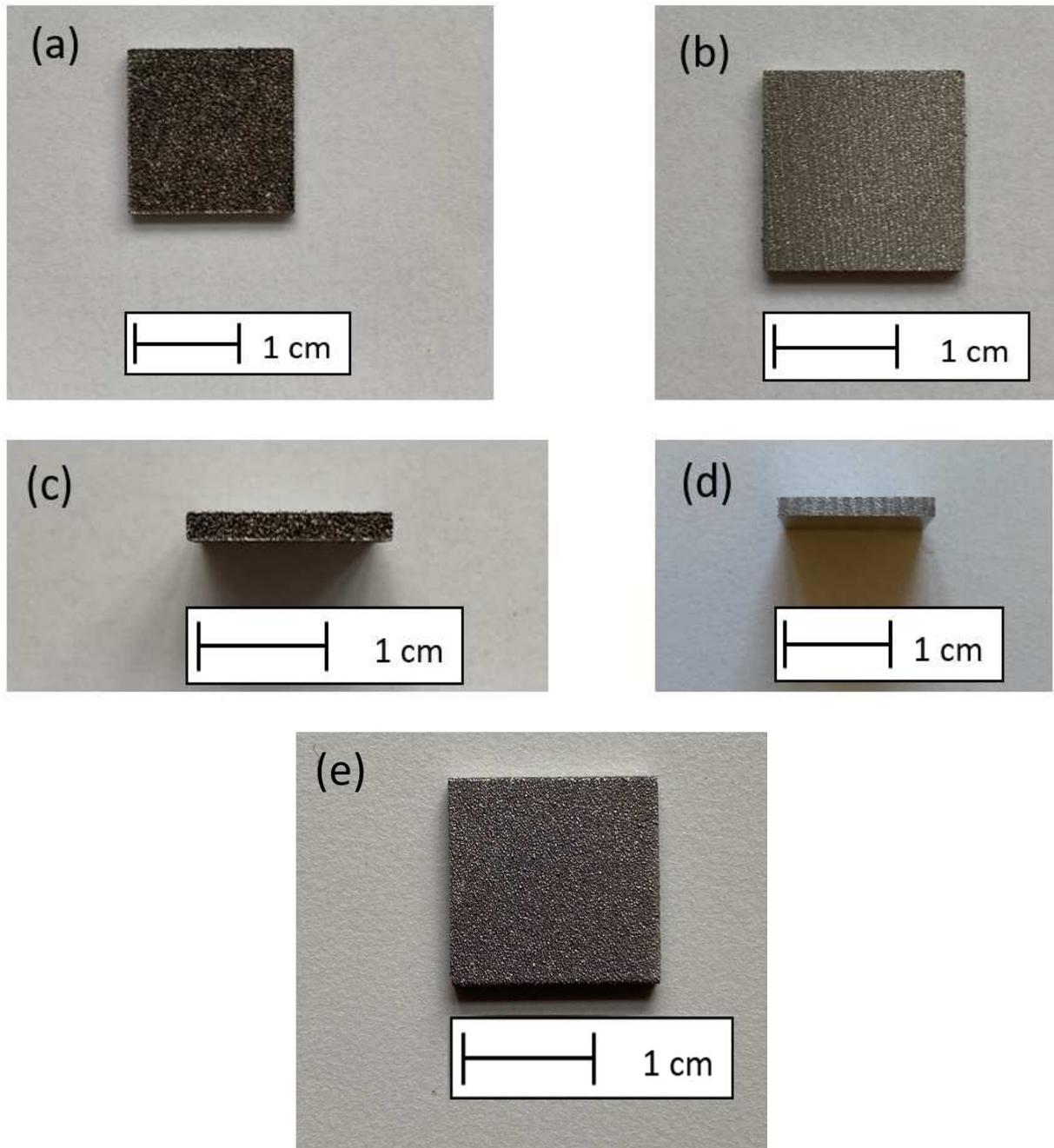


Figura 31. Grafico della componente Z2 dell'impedenza in funzione della frequenza: confronto tra dati sperimentali (cerchi grigi) e modello (linea continua rossa)

### 3.2. AlSi10Mg

In Figura 32 sono illustrati, a titolo di esempio, alcuni campioni della lega AlSi10Mg prima dello svolgimento delle analisi. Si distinguono chiaramente i campioni orizzontale e verticale: nella Figura 32 a e c sono mostrate le facce superficiali corrispondenti all'ultimo strato depositato in macchina e caratterizzate da elevata rugosità; nella Figura 32 b e d sono invece

mostrate le facce posteriori in cui si notano chiaramente le varie linee della macchina di elettroerosione usata per il distacco dei campioni dalla piattaforma di costruzione. Nel caso del campione verticale la faccia sottoposta alle analisi è mostrata in Figura 32 e.



*Figura 32. (a), (b) Campione AlSi10Mg orizzontale fronte e retro. (c), (d) Campione AlSi10Mg verticale fronte e retro. (e) Campione AlSi10Mg verticale: faccia laterale, superficie esposta alla soluzione*

In Figura 33 sono riportate le curve di polarizzazione potenziodinamica considerando solo il ramo anodico.

Per i campioni non trattati lucidati (NT P) sono stati ottenuti potenziali di corrosione ( $E_{\text{corr}}$ ) di circa -0,5 V vs Ag/AgCl sia per la configurazione orizzontale che verticale. Per i campioni non trattati (NT) sono stati ricavati potenziali di corrosione ( $E_{\text{corr}}$ ) diversi per le due configurazioni considerate (Figura 33). Questa differenza potrebbe essere associata alla diversa direzione di costruzione ma anche causata da un attacco corrosivo del campione orizzontale. Quest'ultima ipotesi è avallata dal loop induttivo osservato nella prova EIS (Figura 37).

I campioni trattati termicamente (TT) presentano potenziali di corrosione ( $E_{\text{corr}}$ ) di circa -0,1 V vs Ag/AgCl sia per la configurazione orizzontale che verticale. In questo caso sono però ben visibili 2/3 gradini in entrambe le curve di polarizzazione associati alla formazione di pit (Figura 33). La corrosione per vaiolatura è generalmente correlata alla rottura dei film passivi formati sulla superficie a causa dell'attacco chimico da parte della soluzione. [7] Questi gradini possono essere descritti e identificati dalla  $E_{\text{pit}}$ .

In Figura 34 sono riportati i valori di corrente di corrosione ( $I_{\text{corr}}$ ) ricavati dall'analisi di Tafel sulle curve di polarizzazione potenziodinamica. Dall'istogramma si può notare come i campioni non trattati (NT) presentino una  $I_{\text{corr}}$  più bassa rispetto ai campioni trattati termicamente (TT): questo suggerisce una maggiore sensibilità ai fenomeni di corrosione nel caso della lega sottoposta a trattamento termico. In analogia con i campioni TT, anche per i campioni NT P osserviamo una  $I_{\text{corr}}$  più alta: in questo caso, l'assenza del film di ossido protettivo, rimosso dal processo di lucidatura, aumenta la sensibilità della lega nei confronti dei fenomeni corrosivi.

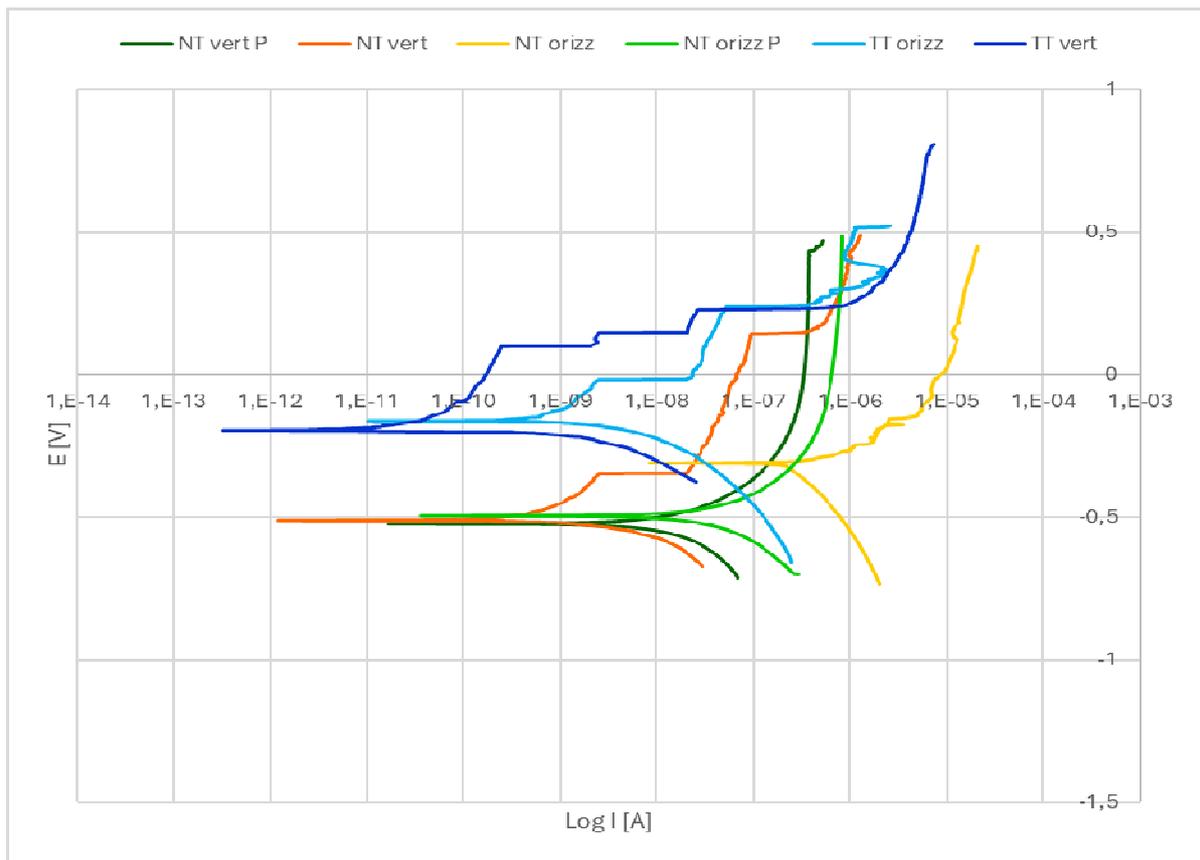


Figura 33. Curve di polarizzazione potenziodinamica anodica rappresentative dei campioni di AlSi10Mg

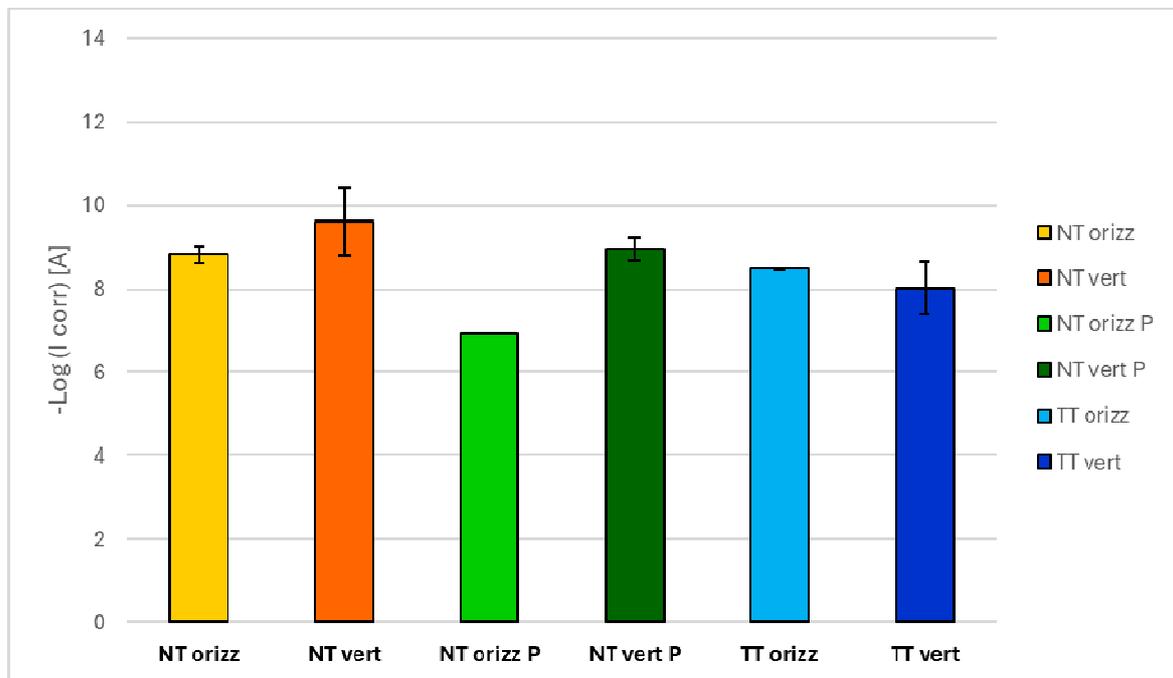


Figura 34. Istogramma con valori medi e deviazione standard della  $I_{corr}$  ottenuti dall'analisi di Tafel sulle curve potenziodinamiche dei campioni di AlSi10Mg

I diagrammi di Nyquist e Bode ottenuti dalle prove sui campioni di lega AlSi10Mg non sono riportati nel documento, ma i valori ricavati da essi sono stati utilizzati per la creazione dei grafici dell'impedenza di Figura 35 e 36.

Considerando la Figura 36 notiamo come l'impedenza abbia valori simili nella condizione NT e TT; perciò, la capacità protettiva dello strato di ossido superficiale non presenta una netta diminuzione a seguito del trattamento termico.

Più alto è il valore dell'impedenza  $Z$ , maggiore sarà la capacità protettiva dello strato di ossido superficiale. Seguendo questa affermazione possiamo notare che l'impedenza è sempre superiore nei campioni orizzontali rispetto a quelli verticali (Figura 35 e 36): l'ossido di tali campioni è più protettivo in quanto più spesso. Considerando i campioni lucidati (Figura 36) osserviamo un calo dell'impedenza che è però atteso e concorde con il fatto che lo strato di ossido protettivo è stato rimosso dal processo di lucidatura.

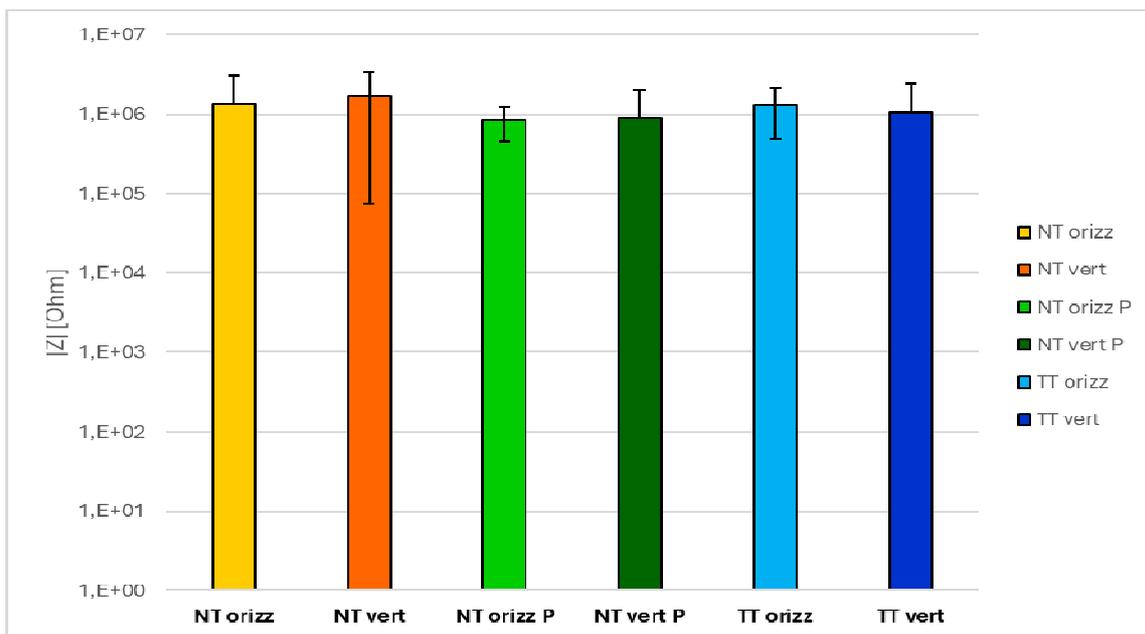


Figura 35. Istogramma con valori medi e deviazione standard dei valori di impedenza dei campioni di AlSi10Mg

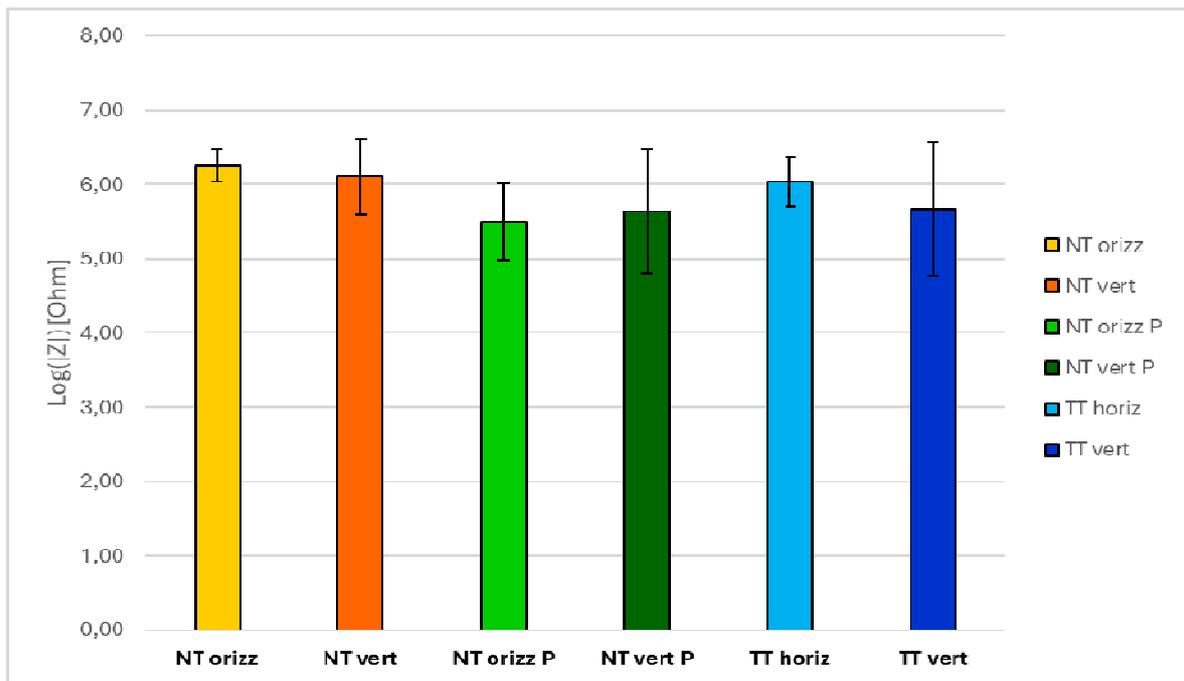


Figura 36. Istogramma con valori medi e deviazione standard dei valori di impedenza dei campioni di AlSi10Mg, espressi in forma logaritmica

Il primo aspetto da commentare riguardo le curve di Nyquist è che la maggior parte dei campioni di AlSi10Mg non presenta loop induttivo nella regione delle basse frequenze. Solo il campione orizzontale non trattato presenta questo fenomeno, Figura 37. Secondo A. Aballe et al. [31], la presenza di questo comportamento è associata a processi di corrosione per vaiolatura. [5] Tale fenomeno osservato potrebbe essere concorde con una curva di polarizzazione atipica (Figura 33) caratterizzata dalla presenza di gradini, indicanti la rottura del film passivo superficiale.

Il diagramma di Nyquist (Figura 37) mostra due costanti di tempo: una ad alte frequenze, per la quale si osserva un semicerchio ben definito, che può essere attribuito alla combinazione in parallelo della resistenza al trasferimento di carica e un elemento a fase costante associato con la capacità del doppio strato elettrico, un'altra a basse frequenze, associata ad un comportamento induttivo seppur non sempre ben definito. [32-35] Si è riscontrata la presenza di un loop induttivo esclusivamente in un campione di AlSi10Mg NT orizzontale, non ritrovato però in una seconda ripetizione dell'analisi. Questo potrebbe stare ad indicare delle problematiche di corrosione da pitting esclusivamente in tale campione.

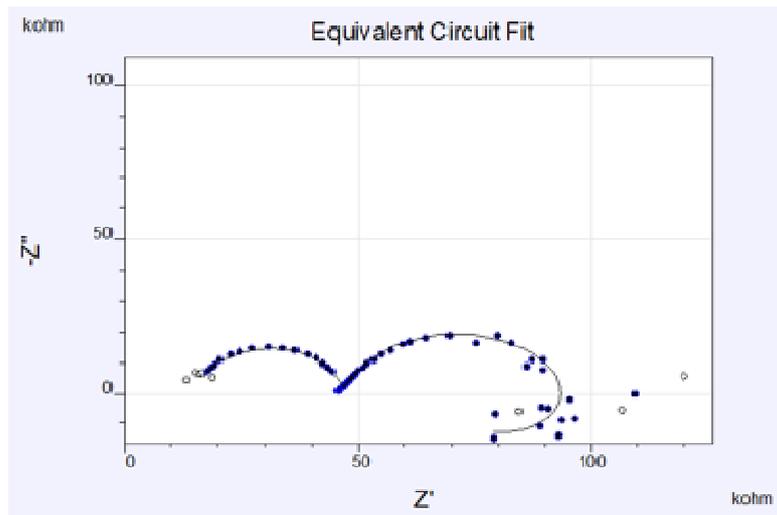


Figura 37. Diagramma di Nyquist relativo al campione di lega AlSi10Mg orizzontale non trattata che presenta loop induttivo

Una volta concluse le analisi elettrochimiche si sono svolte le analisi microstrutturali e composizionali, i cui risultati sono riportati di seguito.

Le micrografie di seguito riportate (Figura 38) si riferiscono ad un campione di AlSi10Mg non trattato termicamente orizzontale lucidato a specchio (NT P) a seguito dei test elettrochimici. La microstruttura della lega è identificata chiaramente e sono osservabili le singole dendriti di dimensione 100-200 nm. Le strutture circolari che si vedono ad alti ingrandimenti (Figura 38 b) sono sezioni di strutture dendritiche di  $\alpha$ -Al primario con struttura FCC contenente Si in soluzione solida sovrasatura.

Da notare come al bordo di grano siano presenti delle cricche che potrebbero essere riconducibili ad un attacco corrosivo preferenziale proprio in corrispondenza del bordo di grano stesso. La maggior parte dei difetti visibili nella Figura 38 sono però riconducibili al processo LPBF e non particolarmente interessanti per uno studio sulla corrosione.

Effettuando un'analisi EDX (Figura 39) sulle aree più scure distinguibili al bordo di grano viene riscontrata un'elevata concentrazione di silicio (Figura 39 b): ciò potrebbe indicare una segregazione preferenziale di fasi più ricche di Si in queste zone.

Secondo la letteratura, nella lega AlSi10Mg mantenuta a una temperatura elevata, è stato riscontrato che la fase contenente Si precipita finemente all'interno delle celle di  $\alpha$ -Al in modo tale che si verifichi un ingrossamento delle particelle di Si eutettiche. Queste particelle fini di Si inibirebbero la migrazione del bordo del grano, mantenendo così la caratteristica microstruttura e tessitura della matrice di  $\alpha$ -Al sviluppata dal processo LPBF. [36]

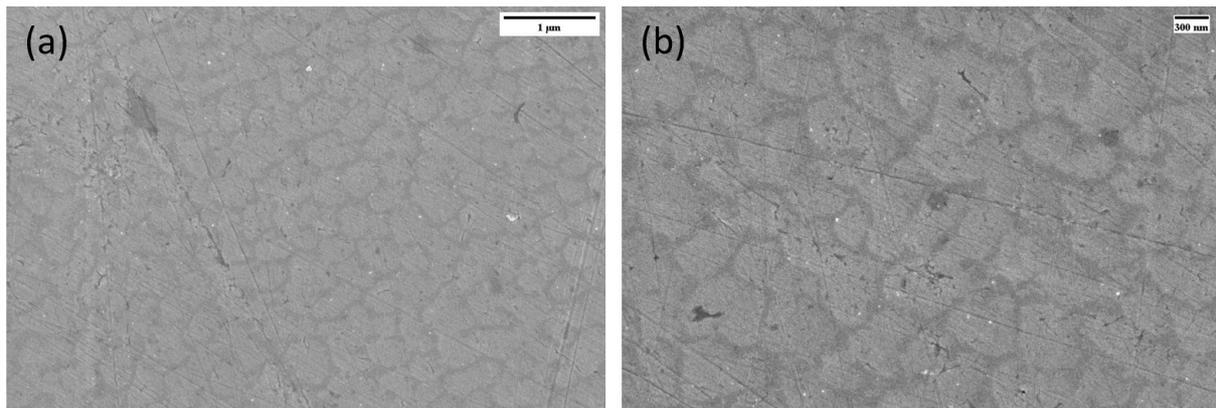
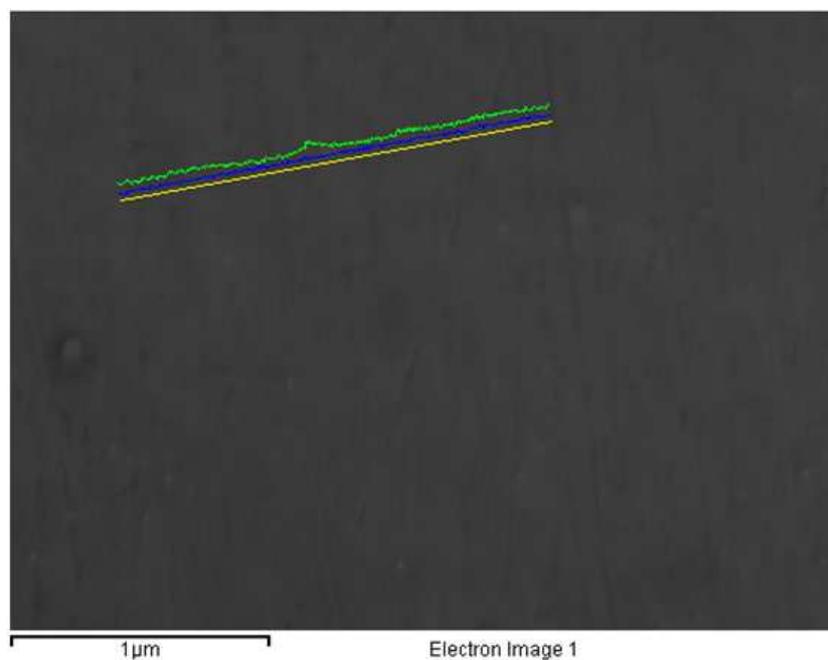


Figure 38 (a), (b). Micrografie SEM della superficie del campione AlSi10Mg orizzontale non trattato NT dopo le prove elettrochimiche



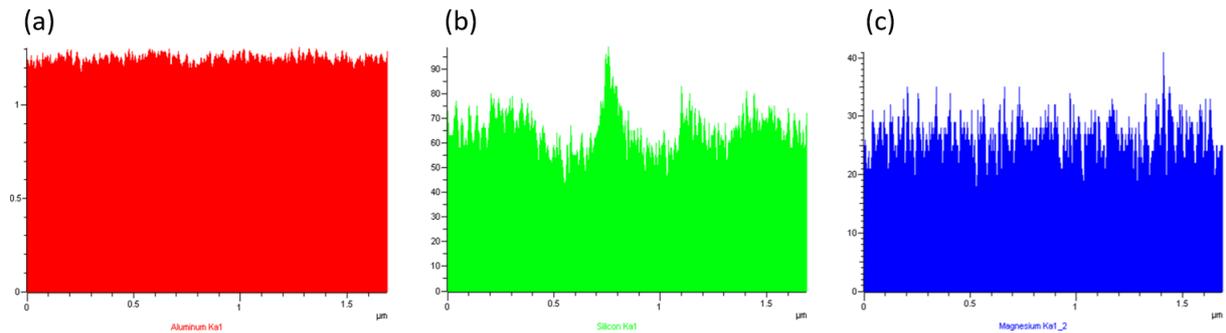
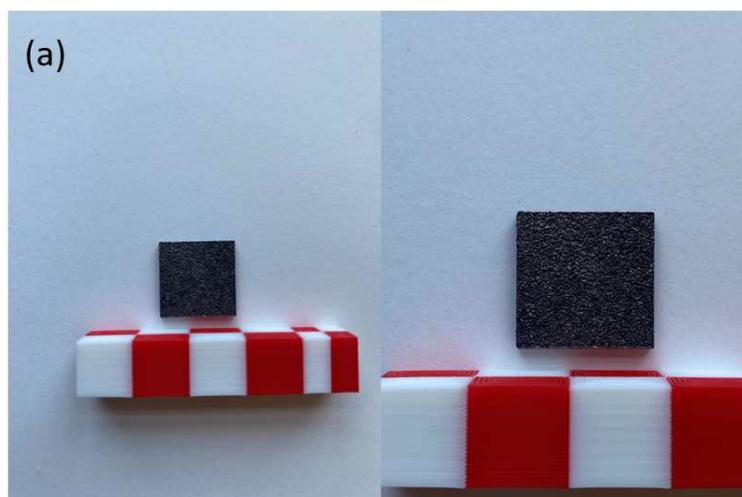
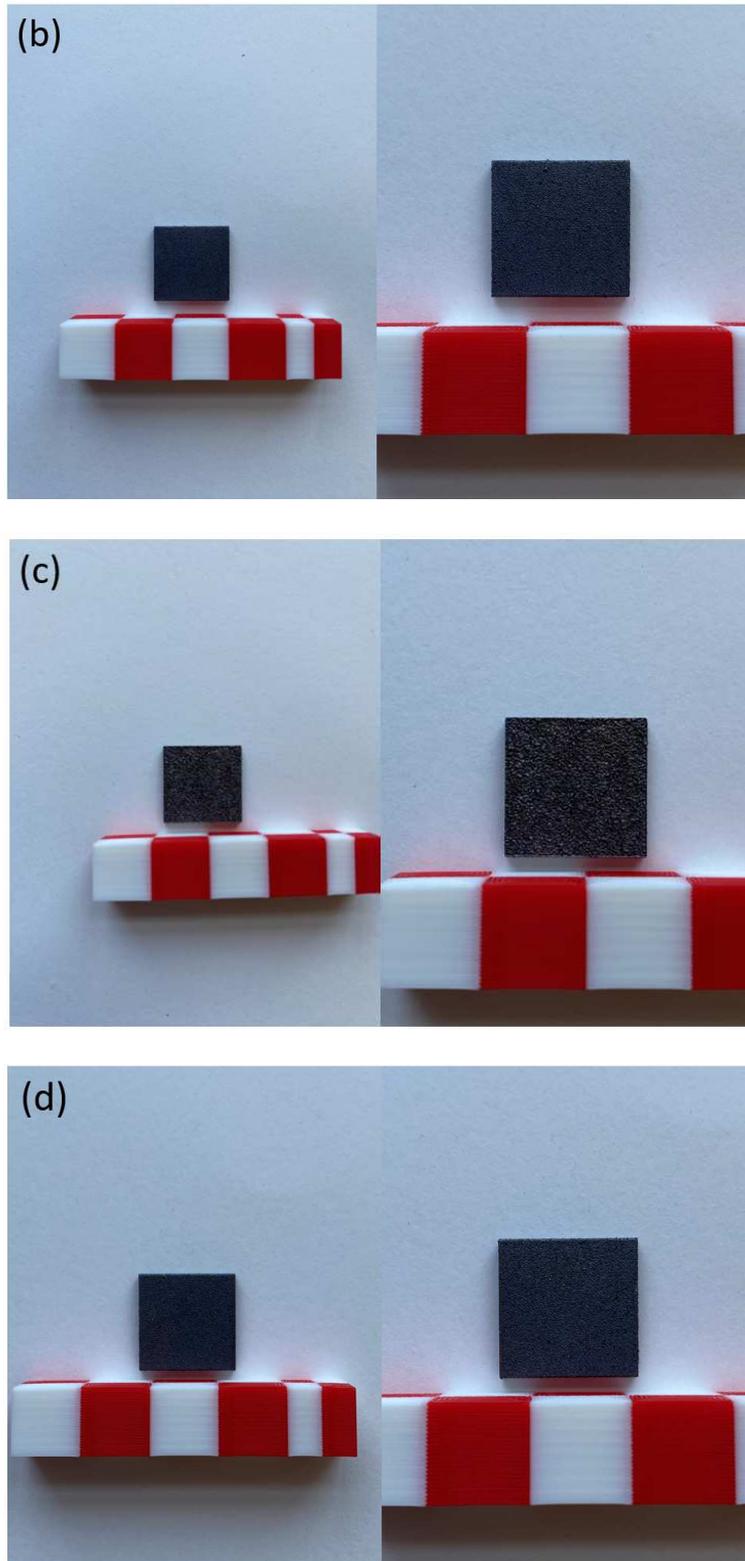


Figura 39. Immagine EDS dei grani della lega AlSi10Mg e relativo profilo composizionale sulla linea gialla selezionata dei seguenti elementi: (a) alluminio, (b) silicio, (c) magnesio

Nella Figura 40 sono riportate le immagini di quattro campioni dopo un test di immersione in una soluzione di glicole etilenico e acqua mantenuta ad 80 °C per 4 settimane. Da come si può notare non sono presenti residui di corrosione come ossidi o fasi precipitate sulle superficie. Si può quindi affermare che i campioni sono rimasti inalterati a seguito delle quattro settimane di immersione e che quindi la prova ha avuto esito positivo. Non sono quindi state svolte ulteriori analisi sulla superficie.

Durante il tempo del test di immersione è stato monitorato il peso dei campioni osservando eventuali variazioni di peso. L'andamento della perdita di peso è descritto nell'istogramma di Figura 41. Durante la prima settimana si ha la perdita di peso percentuale più significativa. Una diminuzione del peso dei campioni è associata alla perdita di materiale a seguito dei fenomeni corrosivi: parte del materiale viene corrosa e va in soluzione riducendo così il peso dei singoli campioni.





*Figura 40. Immagini dei campioni di lega AlSi10Mg a seguito della prova di immersione, con scala di riferimento graduata: (a) AlSi10Mg NT orizzontale, (b) AlSi10Mg NT verticale, (c) AlSi10Mg TT orizzontale, (d) AlSi10Mg TT verticale*

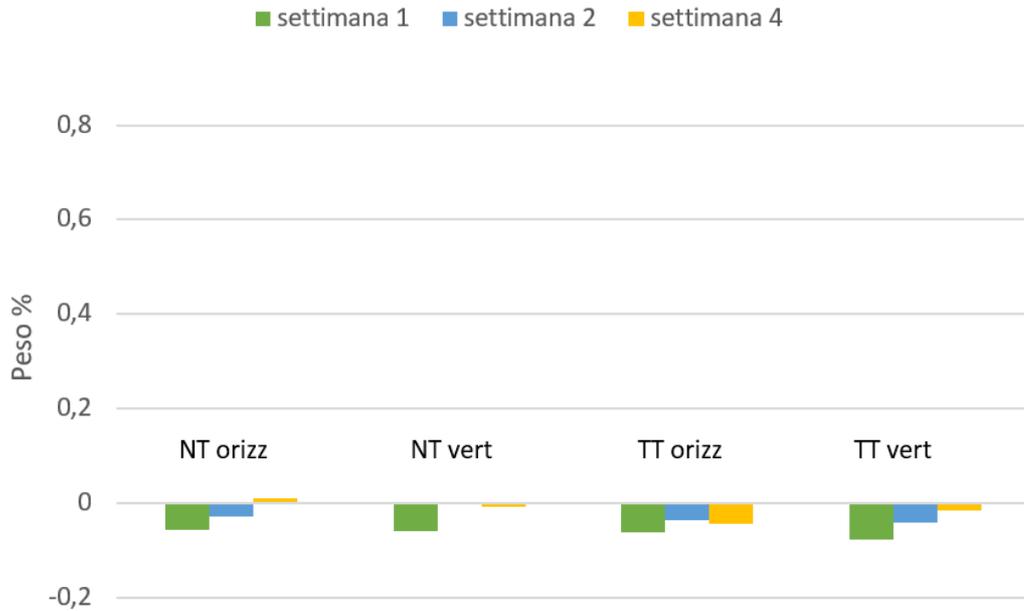
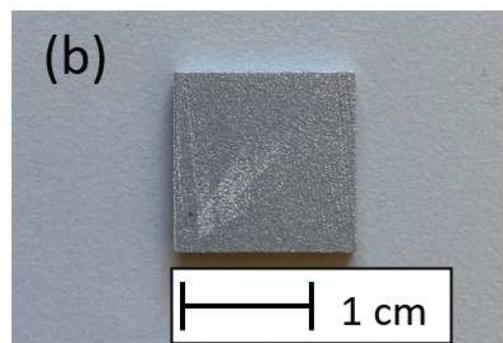
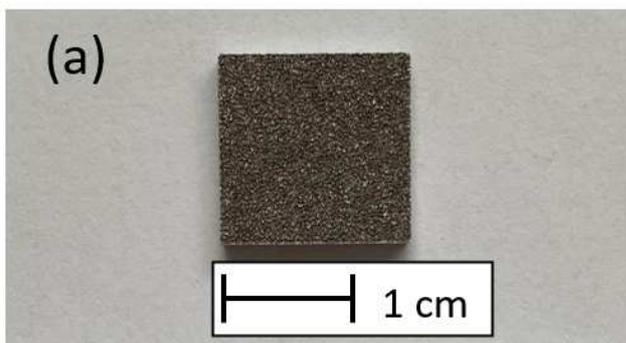


Figura 41. Istogramma rappresentativo della perdita di peso di campioni di AlSi10Mg immersi in soluzione di glicole etilenico e acqua per 1, 2, 4 settimane

### 3.3. A20X

In Figura 42 sono illustrati, a titolo di esempio, alcuni campioni della lega A20X prima dello svolgimento delle analisi. Si distinguono chiaramente i campioni orizzontale e verticale: nella Figura 42 a e c sono mostrate le facce superficiali corrispondenti all'ultimo strato depositato in macchina e caratterizzate da elevata rugosità, nella Figura 42 b e d sono invece mostrate le facce posteriori in cui si notano chiaramente le varie linee della macchina di elettroerosione usata per il distacco dei campioni dalla piattaforma di costruzione. Nel caso del campione verticale la faccia sottoposta alle analisi è mostrata in Figura 42 e.



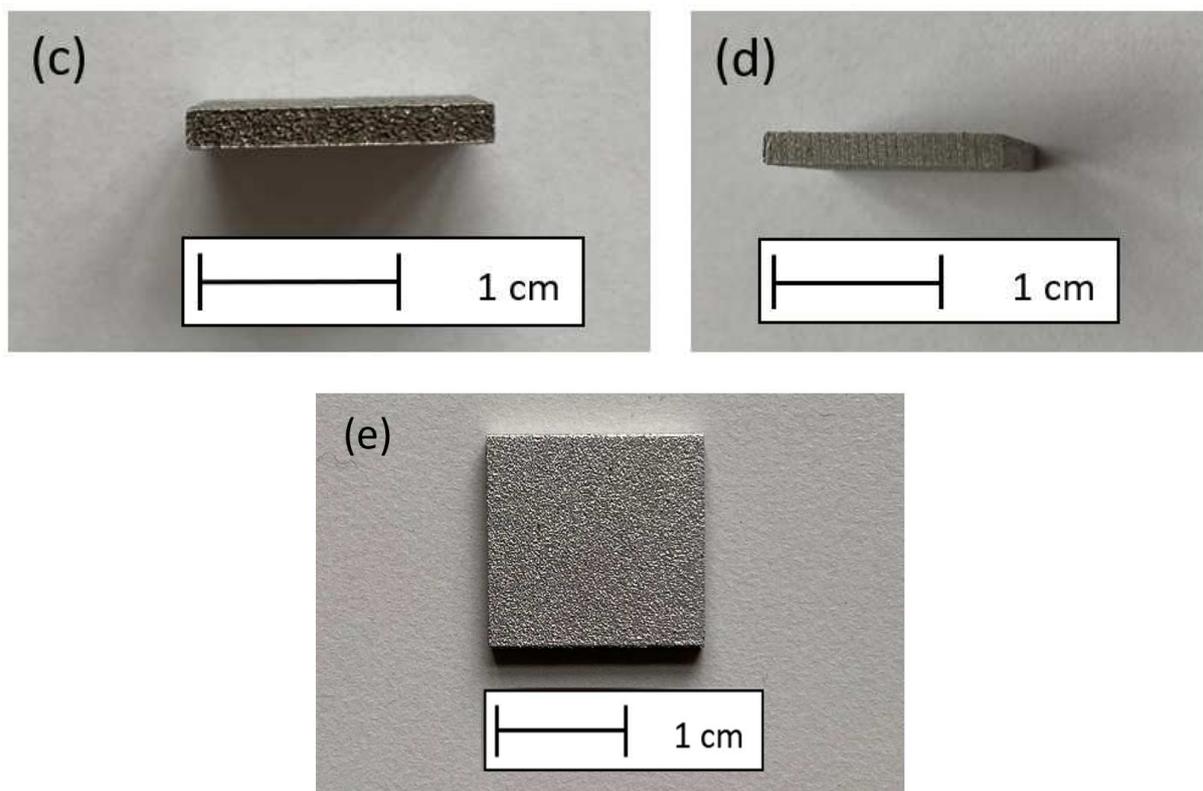


Figura 42. (a), (b) Campione A20X orizzontale fronte e retro. (c), (d) Campione A20X verticale fronte e retro. (e) Campione A20X verticale: faccia laterale, superficie esposta alla soluzione

In Figura 43 sono riportate le curve di polarizzazione potenziodinamica considerando solo il ramo anodico. In Figura 44 sono riportati i valori di corrente di corrosione ( $I_{\text{corr}}$ ) ricavati dall'analisi di Tafel sulle curve di polarizzazione potenziodinamica.

I potenziali di corrosione dei campioni NT e NT lucidati risultano essere i più bassi (Figura 43) e la corrente ( $I_{\text{corr}}$ ) ricavata dall'analisi di Tafel è anch'essa più bassa (Figura 44): questo suggerisce una minore sensibilità ai fenomeni di corrosione. Se invece osserviamo i campioni trattati termicamente, sia con trattamento T6 che T6 long, i potenziali risultano più bassi (Figura 43) in accordo con una  $I_{\text{corr}}$  dell'analisi di Tafel più alta (Figura 44): tali campioni sono quindi più suscettibili ad un attacco corrosivo.

In Figura 44, i campioni aventi maggiore densità di corrente ( $I_{\text{corr}}$ ) sono caratterizzati da una velocità di corrosione più elevata: perciò possiamo affermare che la resistenza a corrosione diminuisce a seguito del trattamento termico e di conseguenza diminuisce la resistenza alla

corrosione della lega stessa. Si è ipotizzato che il trattamento termico prolungato porti all'ispessimento, all'infragilimento e alla cricatura dell'ossido superficiale, riducendone così il suo potere protettivo.

I potenziali di corrosione e le densità di corrente per la condizione trattata termicamente sono simili ai valori riportati in letteratura. [4]

Sempre considerando la Figura 44, si nota come i campioni NT P presentino una densità di corrente  $I_{corr}$  più elevata: sono caratterizzati anch'essi da una maggiore velocità di corrosione causata dalla rimozione dell'ossido superficiale protettivo.

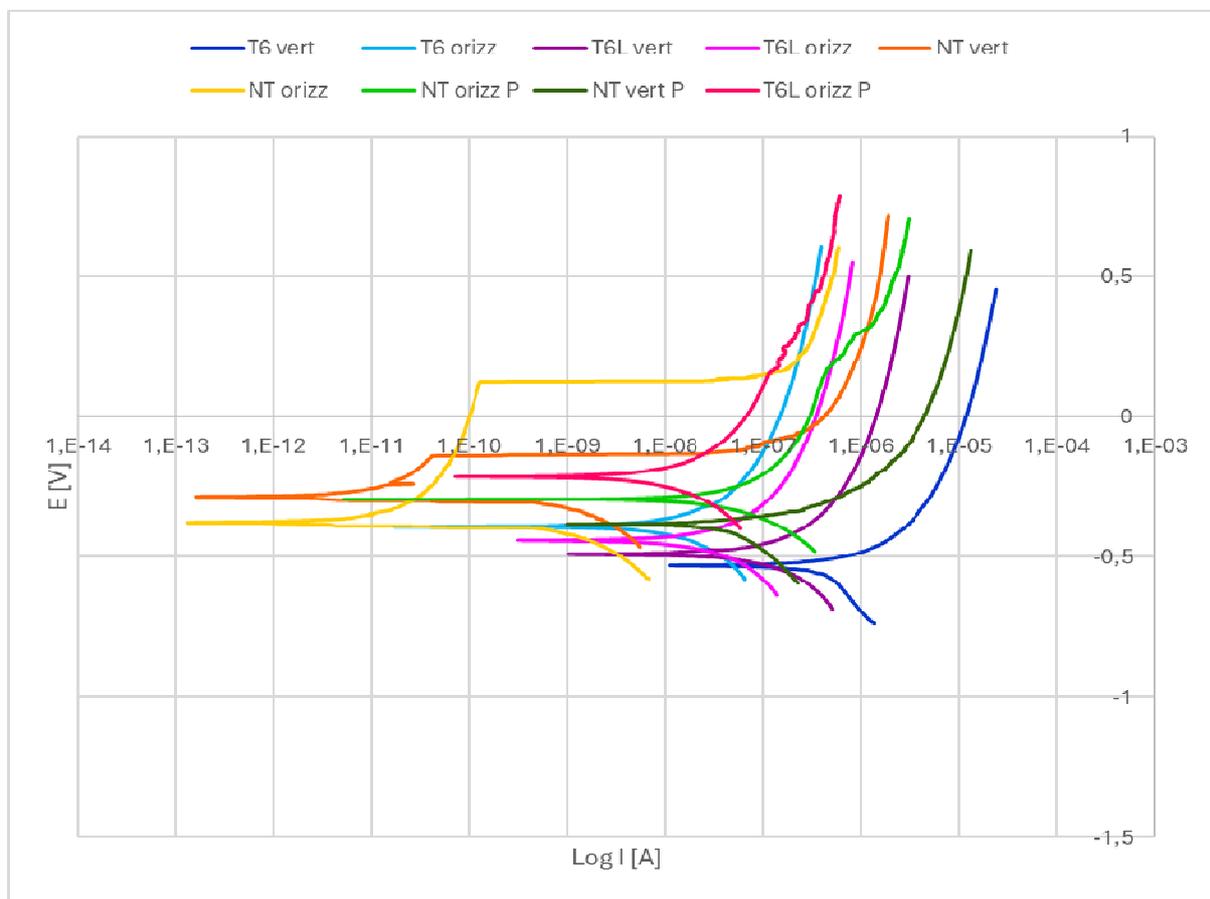


Figura 43. Curve di polarizzazione potenziodinamica anodica rappresentative dei campioni di A20X

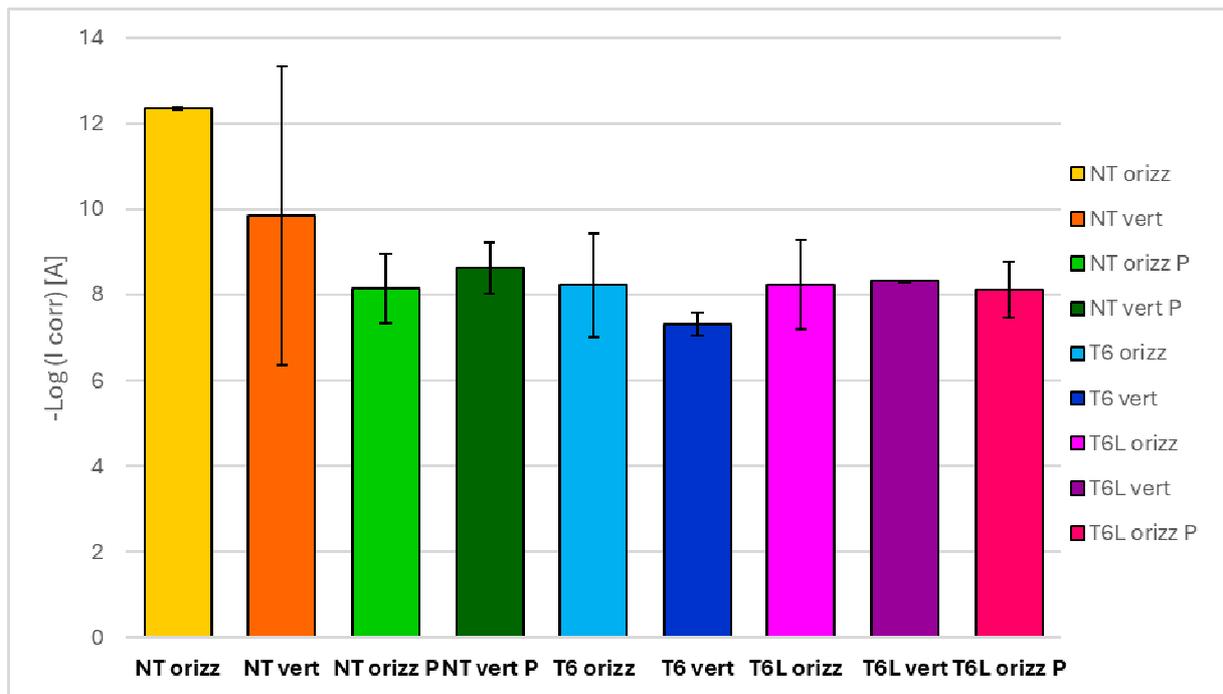


Figura 44. Istogramma con valori medi e deviazione standard della  $I_{corr}$  ottenuti dall'analisi di Tafel sulle curve potenziodinamiche dei campioni di A20X

I diagrammi di Nyquist e Bode prodotti dalle prove sui campioni di lega A20X non sono riportati nel documento, ma i valori ricavati da essi sono stati utilizzati per la creazione dei grafici sull'impedenza di Figura 45 e 46.

Osservando i due istogrammi (Figura 45 e 46) relativi alle prove di impedenza possiamo notare come i campioni verticali presentino una deviazione standard più piccola probabilmente associabile ad un ossido superficiale più sottile e meno protettivo: nel caso in cui si rompesse questo avrebbe una minima influenza sul risultato dell'analisi. Le variazioni maggiori nella deviazione standard dei campioni orizzontali sono date da un ossido superficiale più spesso che, nel caso in cui si cricasse, influenzerebbe notevolmente il risultato della misura.

Concentrandosi sulla Figura 46 notiamo come i valori di impedenza del caso NT siano più grandi, di circa un ordine di grandezza, rispetto agli altri casi. Nel caso NT P, osserviamo un calo dell'impedenza che è però atteso e concorde con il fatto che lo strato di ossido protettivo è stato rimosso dal processo di lucidatura. Considerando i campioni T6 e T6 L, la

diminuzione dell'impedenza, potrebbe confermare l'ipotesi secondo cui il trattamento termico porti alla cricatura dell'ossido superficiale.

Più alto è il valore dell'impedenza  $Z$  a basse frequenze, maggiore sarà la capacità protettiva dello strato di ossido superficiale. Seguendo questa affermazione possiamo indicare la condizione NT come quella maggiormente resistente all'ambiente corrosivo. Inoltre, è importante notare che l'impedenza è sempre superiore nei campioni orizzontali rispetto a quelli verticali: l'ossido di tali campioni è più protettivo in quanto più spesso.

In generale, i risultati dell'analisi di Tafel e dello studio dell'impedenza sono concordi e permettono di affermare che la resistenza a corrosione diminuisce nel caso in cui l'ossido protettivo venga rimosso dalla lucidatura o se si fessuri a seguito del trattamento termico.

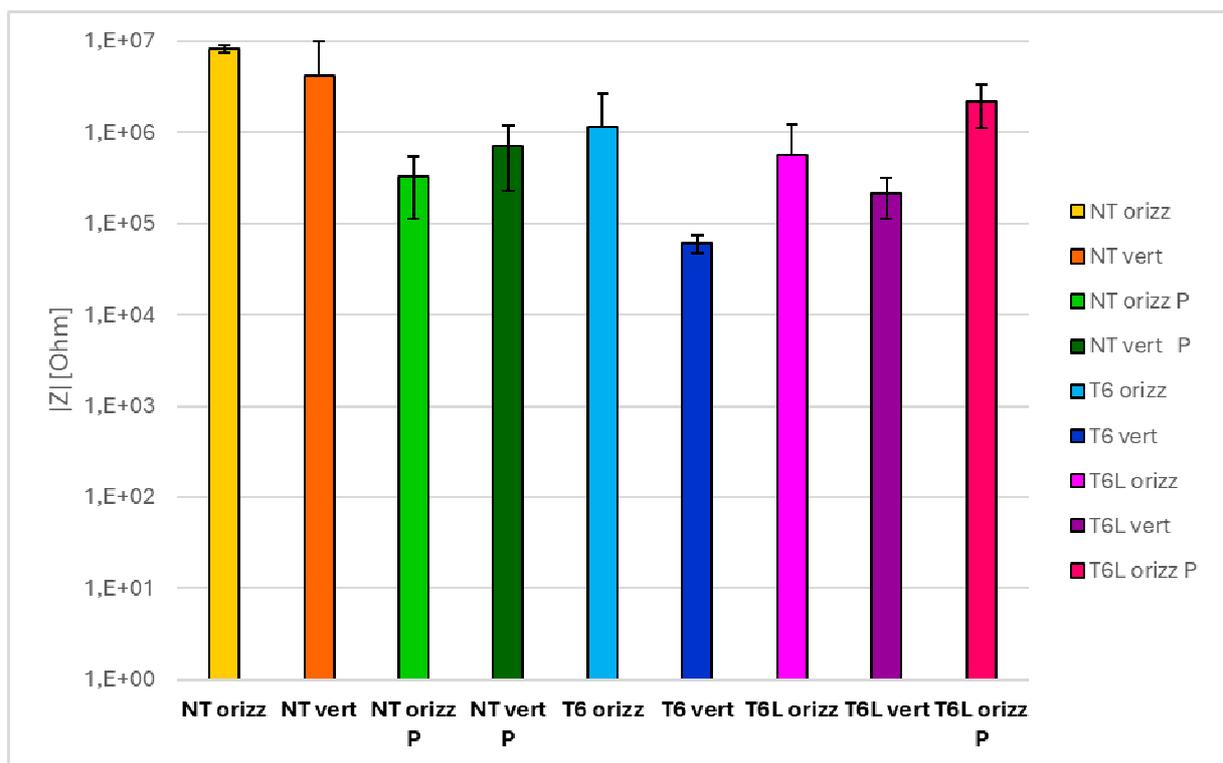


Figura 45. Istogramma con valori medi e deviazione standard dei valori di impedenza dei campioni di A20X

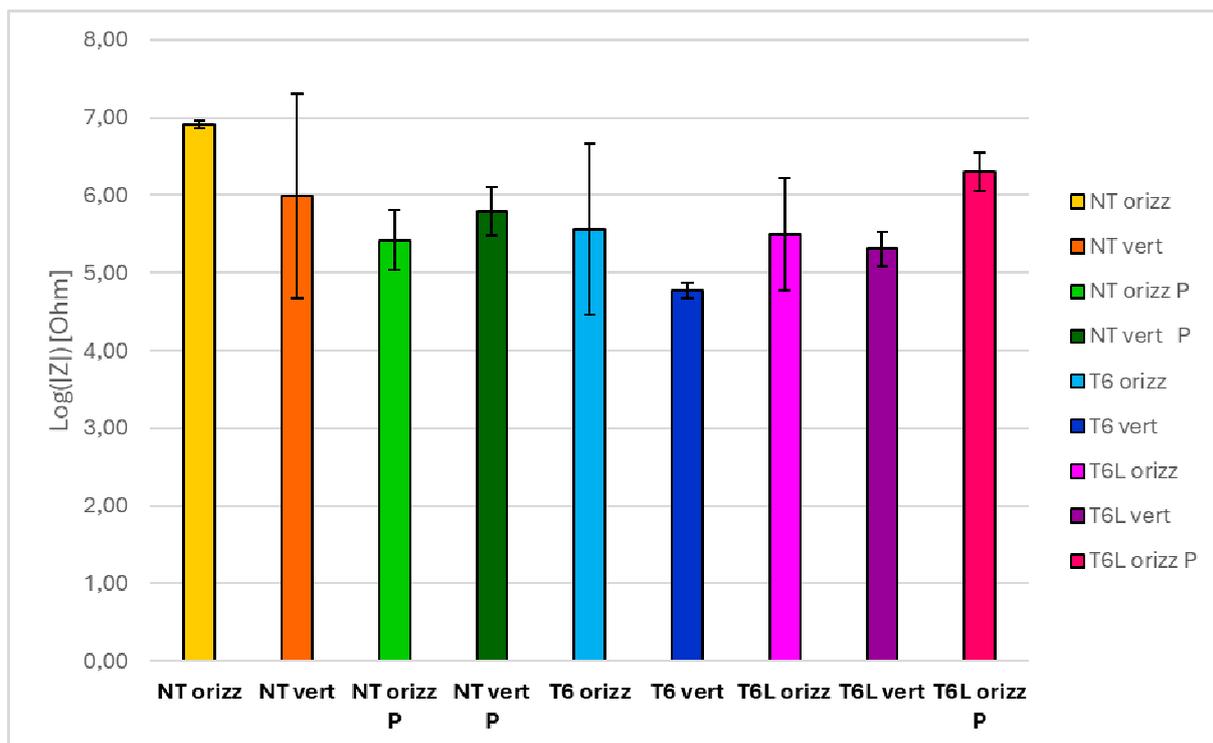


Figura 46. Istogramma con valori medi e deviazione standard dei valori di impedenza dei campioni di A20X, espressi in forma logaritmica

I diagrammi di Nyquist riportati in Figura 47, mostrano due costanti di tempo: una ad alte frequenze, per la quale si osserva un loop ben definito, che può essere attribuito alla combinazione in parallelo della resistenza al trasferimento di carica e un elemento a fase costante associato con la capacità del doppio strato elettrico; un ulteriore costante di tempo si osserva a basse frequenze, associata ad un loop induttivo, di varia forma e non sempre ben definito. In letteratura, la presenza di un loop induttivo nei diagrammi di Nyquist è generalmente associata a un contributo non stazionario di specie adsorbite sulla superficie corrosa del metallo, che partecipa all'intero processo faradico [32-35]. Si è quindi ipotizzato che il trattamento termico prolungato potesse inspessire e criccare lo strato superficiale di ossido, riducendo così la sua efficacia protettiva. Il circuito equivalente appropriato ad analizzare questi dati mostrati nella Figura 47 è quindi da modificare: quello corretto è riportato in Figura 27 b.

La presenza del loop è stata riscontrata sia nei campioni di A20X trattati termicamente, T6 e T6 long, sia in alcuni campioni NT lucidati e no. Il fenomeno è quindi abbastanza diffuso e significativo per questa lega.

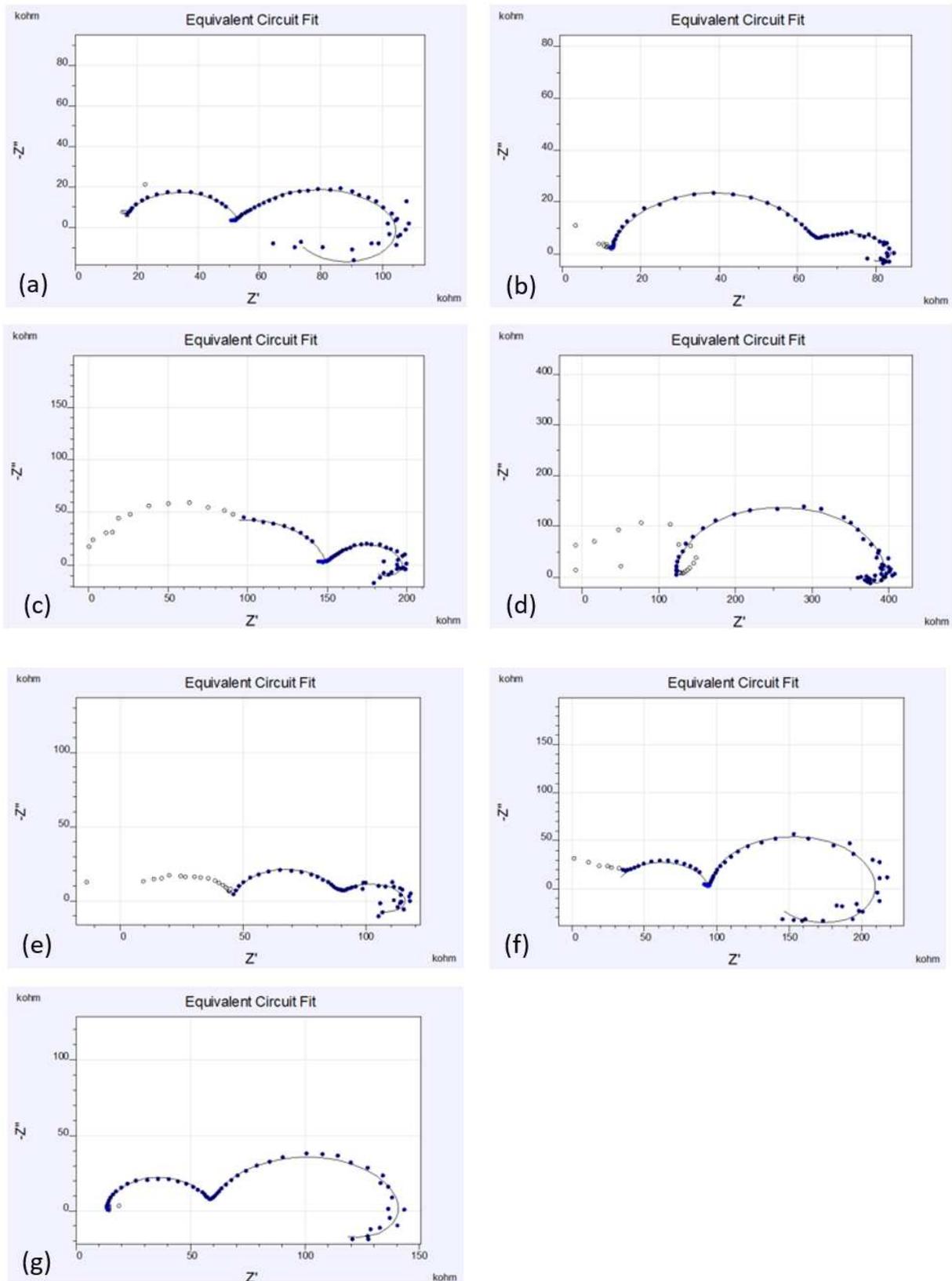


Figura 47. Diagrammi di Nyquist relativi ai campioni di lega A20X con comportamento induttivo: (a) T6 verticale, (b) T6 orizzontale, (c) e (d) T6L verticale, (e) T6L orizzontale, (f) NT verticale, (g) NT orizzontale

Una volta concluse le analisi elettrochimiche si sono svolte le analisi microstrutturali e composizionali, i cui risultati sono riportati di seguito.

L'A20X così come stampato è costituito da piccoli grani equiassici (granulometria media =  $1,02 \mu\text{m} \pm 0,16$ ) con precipitati fini di  $\text{Al}_2\text{Cu}$  ( $< 200 \text{ nm}$ ) osservabili nelle regioni intragranulari e ai bordi dei grani. Anche le particelle di diboruro di titanio ( $\text{TiB}_2$ ) con dimensioni inferiori a  $1 \mu\text{m}$  sono state disperse in modo omogeneo nella microstruttura. Queste particelle vengono aggiunte ad A20X per creare una microstruttura completamente equiassica e una texture omogenea. Per prevenire la crescita dei grani epitassiali nelle leghe di alluminio, è necessario un minimo del 2% in peso di  $\text{TiB}_2$ . [11]

Il potenziale elettrochimico più elevato dei precipitati di  $\text{Al}_2\text{Cu}$  rispetto alla matrice di alluminio porta ad un accoppiamento galvanico che potrebbe causare la corrosione accelerata della matrice. [4]

La microstruttura del campione NT osservata al SEM, visibile in Figura 48, risulta fine e globulare, caratterizzata da celle di lega di alluminio circondate da zone ricche di rame; inoltre sono ben evidenti le particelle di  $\text{TiB}_2$ , distribuite in maniera omogenea nella matrice di alluminio. Le particelle di  $\text{TiB}_2$  risultano in parte allungate e in parte circolari. Molto probabilmente perché sono orientate diversamente nella matrice di alluminio: la loro lunghezza pari a 1,8 micron è stata calcolata con il software ImageJ considerando i precipitati più allungati, mentre misurando il diametro di quelli circolari si è potuto risalire alla dimensione della sezione che è pari a 880 nm. Alcune delle particelle di  $\text{TiB}_2$ , come si può vedere dalla Figura 48 a e b, tendono a formare piccoli agglomerati.

La microstruttura del campione risulta omogenea senza la presenza di punti di attacco corrosivo preferenziale sulla superficie: non sono evidenti dei pit. Si notano chiaramente delle particelle superficiali più chiare (Figura 48): a seguito di una analisi EDX sono state identificate come le particelle di rinforzante di  $\text{TiB}_2$  (Figura 56).

Concentrandosi sulle particelle di  $\text{TiB}_2$  (Figura 48) si è notato come alcune di esse risultino staccate dalla matrice di alluminio, questo perché vi è stato un attacco corrosivo preferenziale tra tali particelle e la matrice. Prima delle prove elettrochimiche, che hanno esposto il

campione alla soluzione di acqua e glicole etilenico, la morfologia dell'interfaccia era diversa: caratterizzata da un'adesione uniforme e una ottima coesione strutturale tra matrice e particelle di rinforzante.

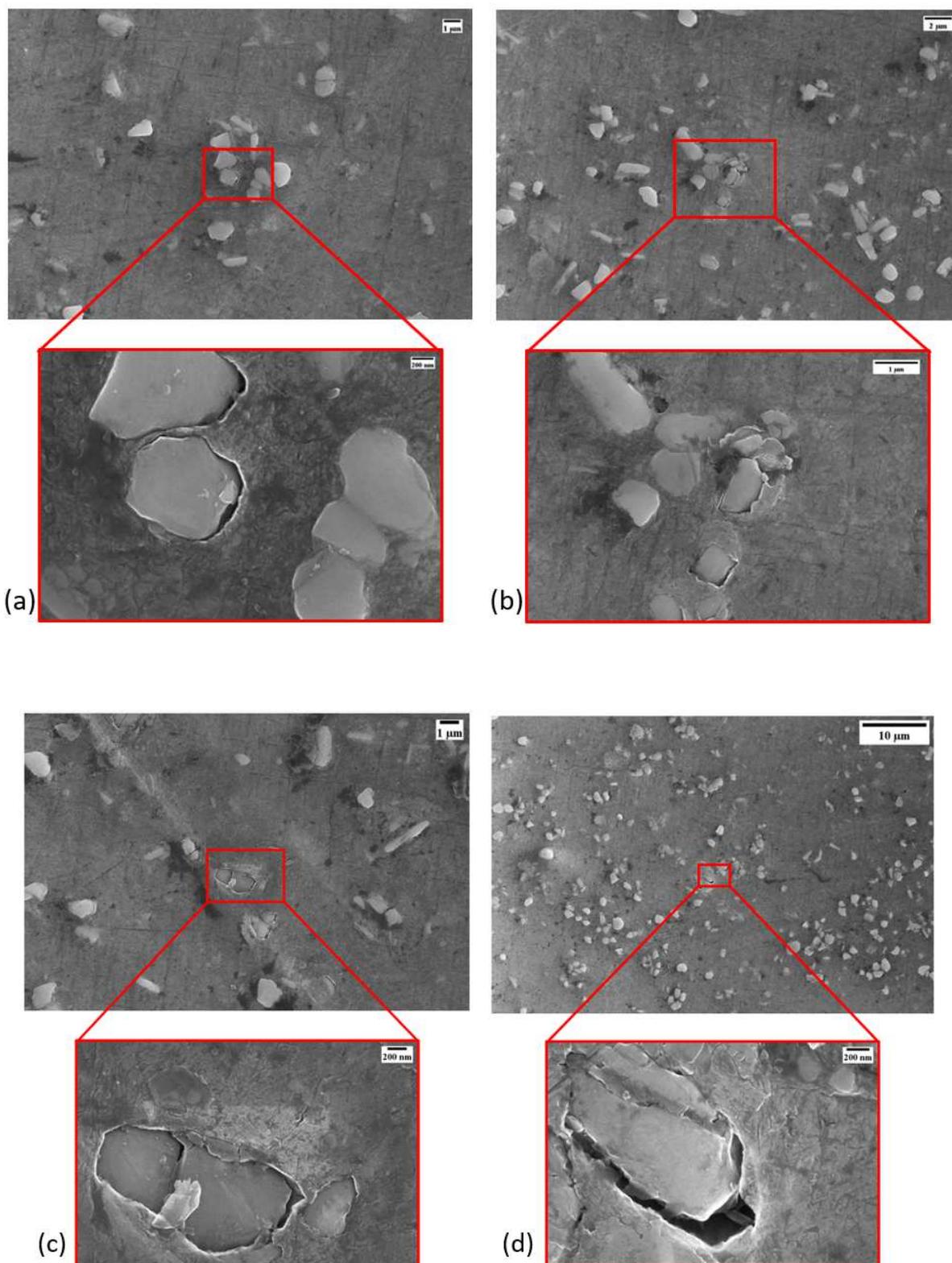
A seguito dell'esposizione del campione alla soluzione corrosiva l'interfaccia particella-lega risulta criccata: i fenomeni corrosivi che interessano questa lega potrebbero avere quindi luogo proprio all'interfaccia (attacco preferenziale all'interfaccia). Il distacco e la formazione di spazi tra particelle e matrice permette l'infiltrazione della soluzione di glicole etilenico all'interno di queste fessure aumentando ulteriormente la capacità corrosiva.

Secondo la letteratura, lo scollamento e l'eventuale frattura all'interfaccia sono causati da un accumulo di dislocazioni determinato da valori medi di disorientamento più elevati vicino ai bordi dei grani e alle particelle di  $TiB_2$ . [4]

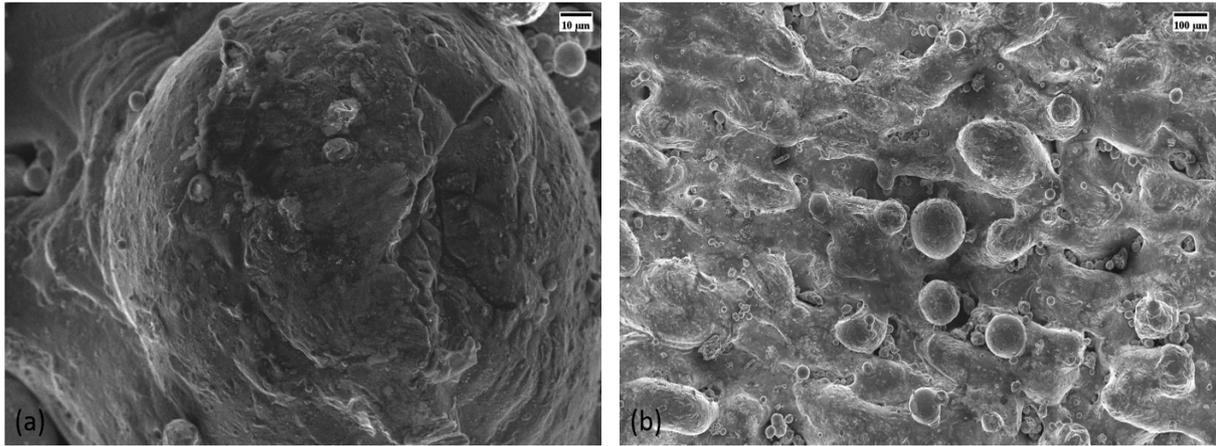
Nelle Figure 51-55 sono riportate le micrografie dei campioni trattati termicamente sia con trattamento T6 che T6 L, al fine di confrontare la microstruttura a seguito di trattamenti termici di diversa durata.

Comparando la microstruttura osservata di un campione NT (Figura 49 e 50) della stessa lega con uno sottoposto a trattamento termico T6 L (Figura 53, 54 e 55) si nota come il campione trattato termicamente presenti particelle di  $TiB_2$  disposte in maniera più ordinata lungo i bordi di grano. Il trattamento termico, quindi, influenza la configurazione spaziale delle particelle di rinforzante, condizionandone la distribuzione nella matrice; inoltre, dalla letteratura [15], sappiamo che, durante l'invecchiamento, l' $Al_2Cu$  incoerente precipita in prossimità delle particelle di  $TiB_2$  frammentandosi in particelle fini e quasi scomparendo.

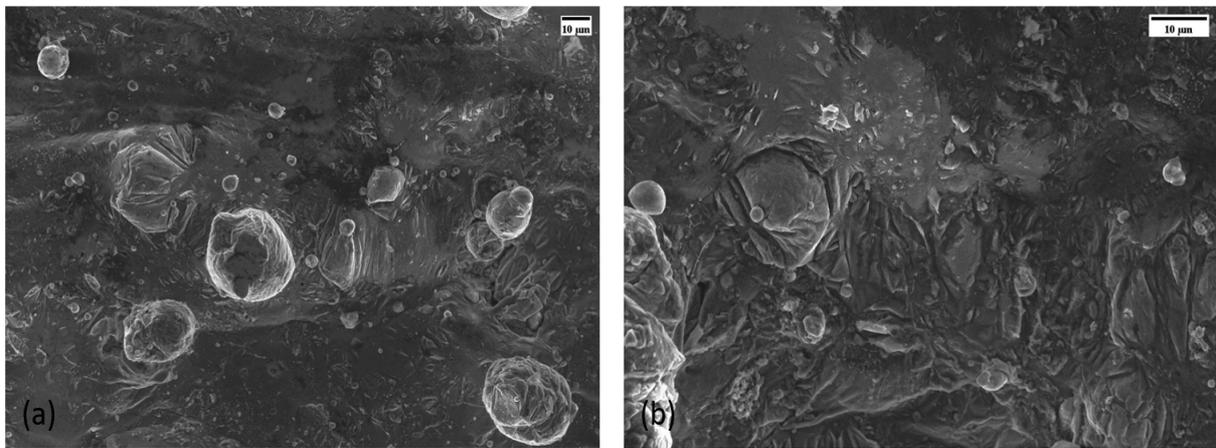
In letteratura è stato riportato che i cluster di Mg-Ag possono essere osservati intorno alle particelle di  $TiB_2$  dopo l'invecchiamento. Ciò è attribuito alla differenza dei coefficienti di dilatazione termica tra la matrice di alluminio e le particelle di  $TiB_2$ , che crea un campo di deformazione che facilita la diffusione degli elementi soluti. [11]



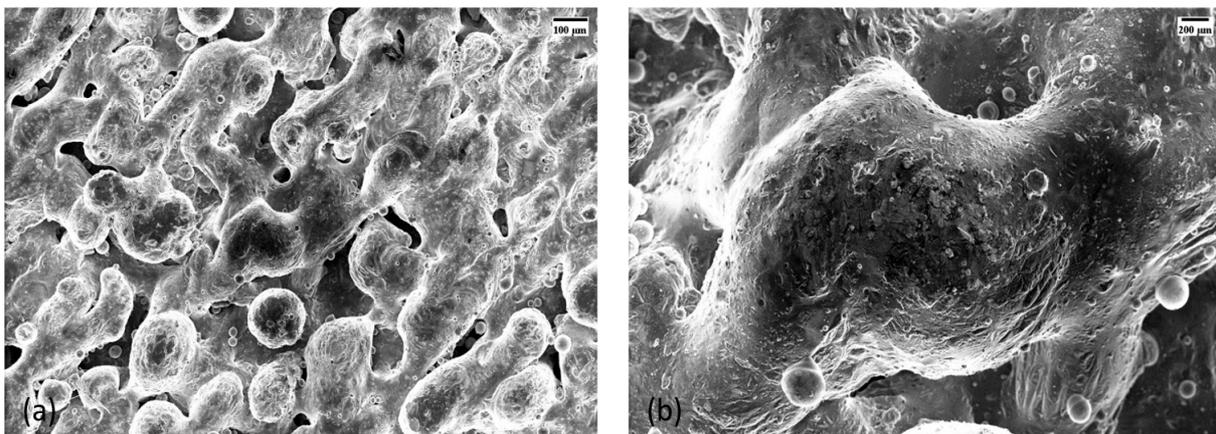
*Figura 48 (a), (b), (c), (d). Micrografie SEM della superficie del campione di A20X con relativi zoom su zone di interfaccia tra la matrice della lega e le particelle di rinforzante di  $TiB_2$ : campione orizzontale NT P post analisi elettrochimiche*



*Figura 49 (a), (b). Micrografie SEM della superficie del campione A20X orizzontale non trattato*



*Figura 50 (a), (b). Micrografie SEM della superficie del campione A20X verticale non trattato*



*Figura 51 (a), (b). Micrografie SEM del campione A20X orizzontale sottoposto a trattamento termico T6*

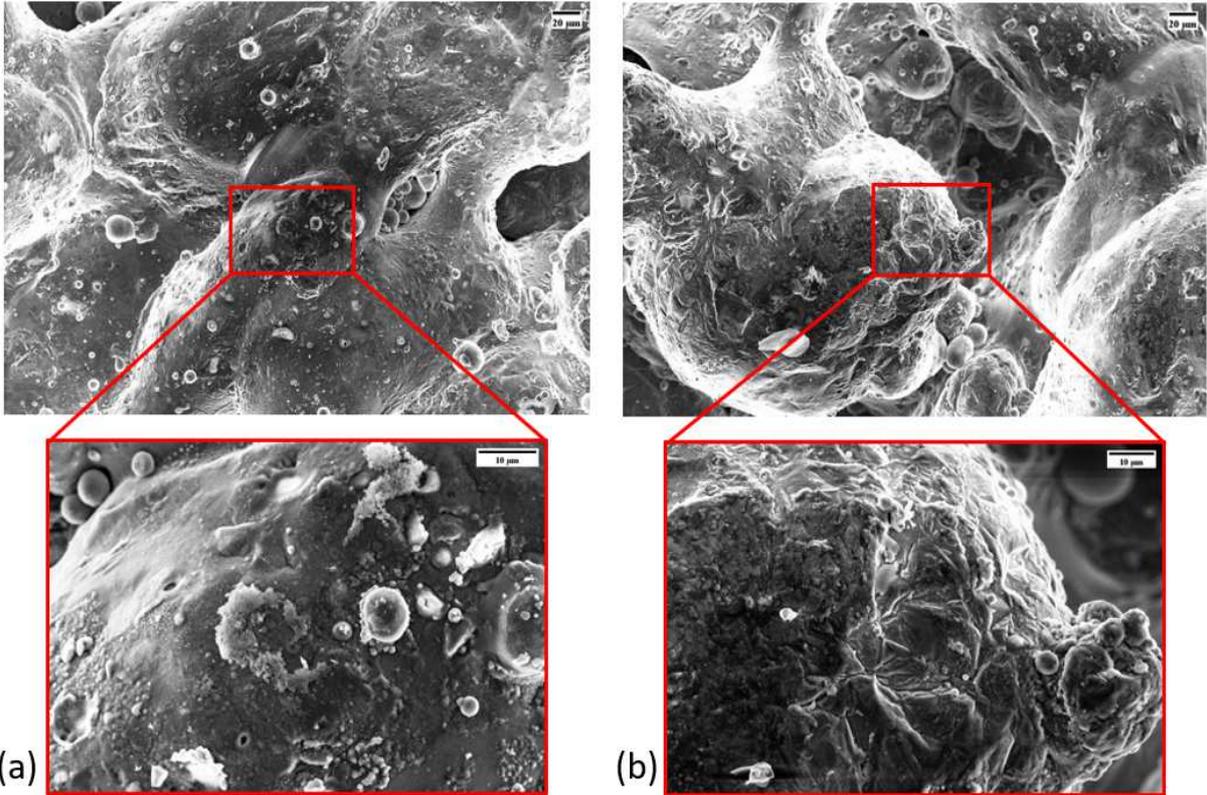


Figura 52 (a), (b). Micrografie SEM del campione A20X orizzontale sottoposto a trattamento termico T6 con relativi zoom su particolari della microstruttura

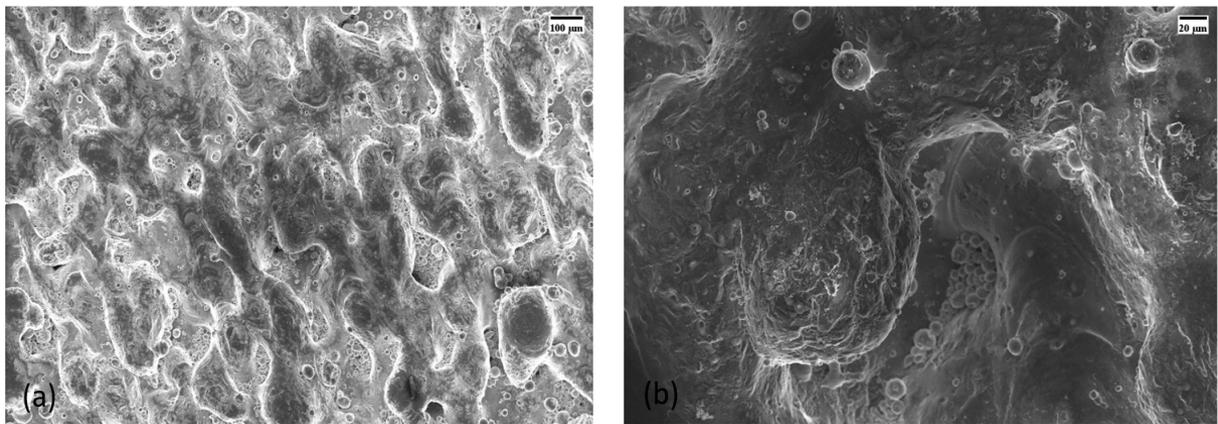
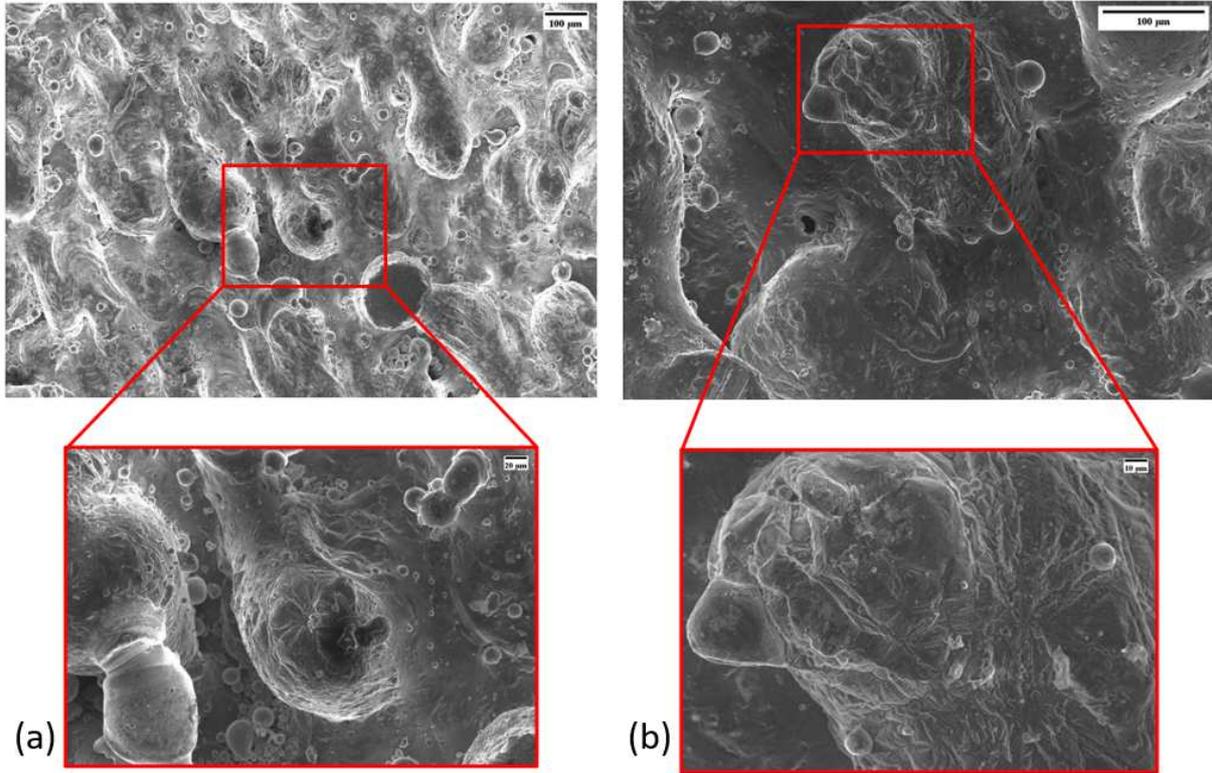
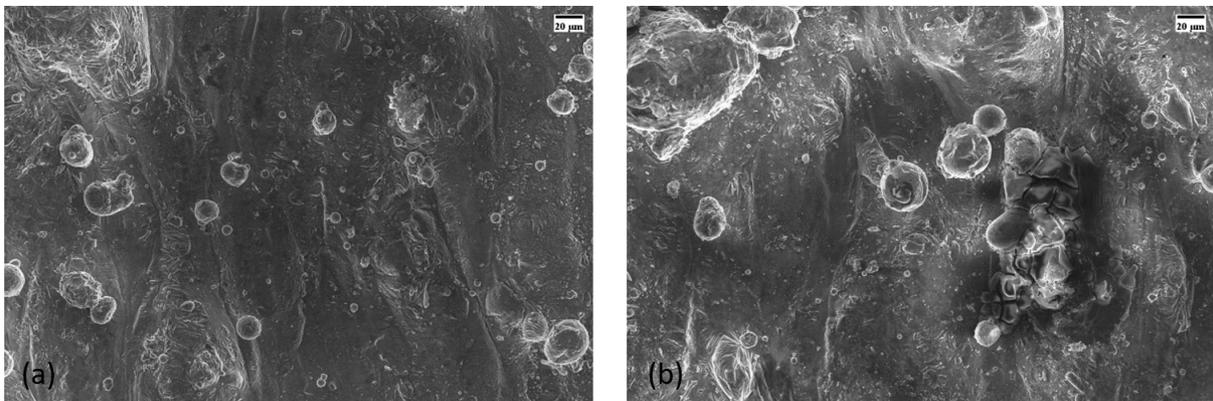


Figura 53. Micrografie SEM del campione A20X orizzontale sottoposto a trattamento termico T6 long



*Figura 54 (a), (b). Micrografie SEM del campione A20X orizzontale sottoposto a trattamento termico T6 long con relativi zoom su particolari della microstruttura*



*Figura 55. Micrografie SEM del campione A20X verticale sottoposto a trattamento termico T6 long*

Una volta conclusa l'analisi microstrutturale lo studio al SEM è continuato con un'analisi elementare sfruttando la spettroscopia a raggi X a dispersione di energia (EDS o EDX). Come prima cosa è stato eseguito un profilo EDS dei segnali di B, Al, Ti e Cu lungo la linea gialla contrassegnata nella Figura 56 al fine di identificare la composizione del precipitato preso in esame. Osservando un abbassamento nella concentrazione di alluminio associato ad un aumento delle percentuali di Ti e B possiamo affermare che la particella considerata è un precipitato di  $TiB_2$ . Intorno a tale particella sembra esserci un leggero aumento del quantitativo di Cu.

Successivamente sono state effettuate delle analisi puntuali sui diversi campioni di A20X, partendo da quello non trattato (NT) seguito dai due trattati termicamente T6 e T6 long, al fine di evidenziare i cambiamenti elementari avvenuti negli strati più esterni del materiale. Come si può notare nelle Figure 57 e 58 è presente una tendenza positiva di aumento del quantitativo di ossigeno e uno negativo di diminuzione del quantitativo di alluminio passando dal campione NT a quello trattato termicamente per tempi più lunghi; ciò potrebbe essere associato ad una crescita dell'ossido superficiale che ha composizione  $Al_2O_3$  e quindi presenta stechiometricamente un maggior quantitativo di ossigeno.

La presenza del Ti conferma ulteriormente l'esistenza delle particelle di  $TiB_2$ , in questa analisi però il B non viene rilevato poiché è un elemento troppo leggero. Gli altri elementi presentano delle percentuali molto simili per tutti i campioni e concordi con le percentuali di composizione della lega di partenza. Il Mg fa però eccezione: nei campioni trattati termicamente osserviamo un notevole aumento della percentuale di questo elemento sulla superficie. Si è ipotizzato che il trattamento termico potesse favorire la migrazione del Mg verso la superficie. Gli altri elementi identificati sono considerati trascurabili. Le composizioni e le tendenze delle percentuali sono concordi sia nei campioni orizzontali che nei campioni verticali.

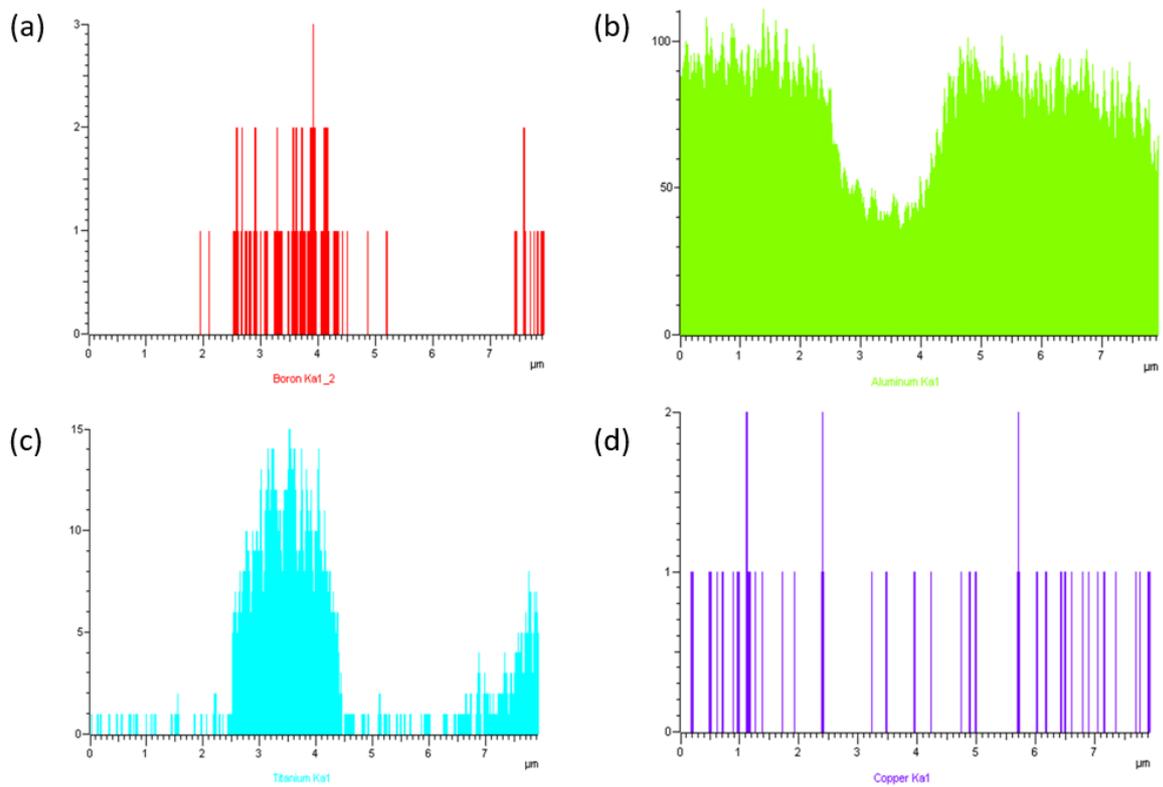
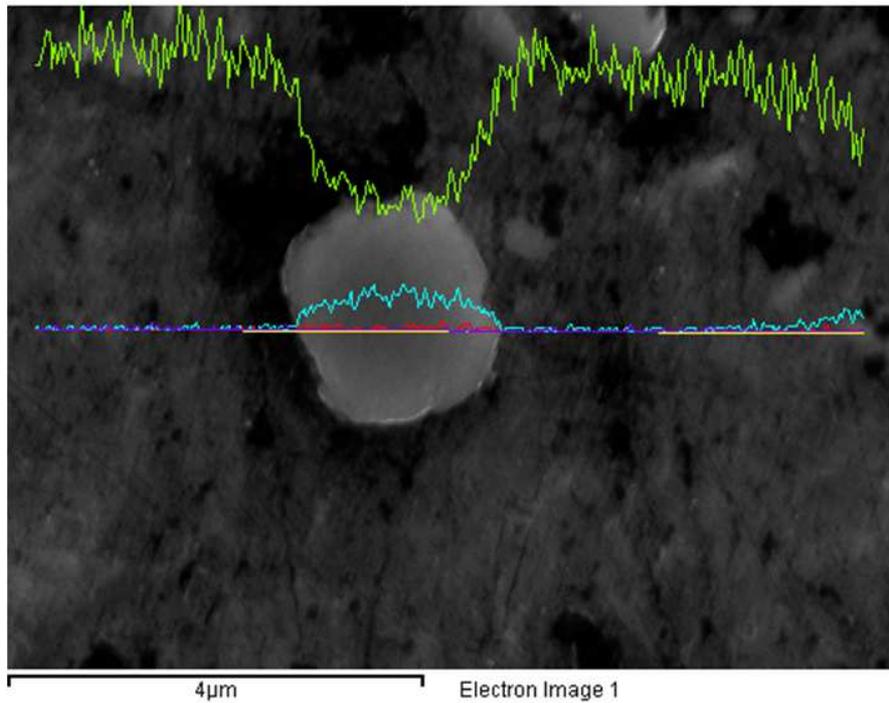


Figura 56. Immagine EDS di particella di rinforzante di  $TiB_2$  e relativo profilo composizionale sulla linea gialla selezionata dei seguenti elementi: (a) boro, (b) alluminio, (c) titanio, (d) rame

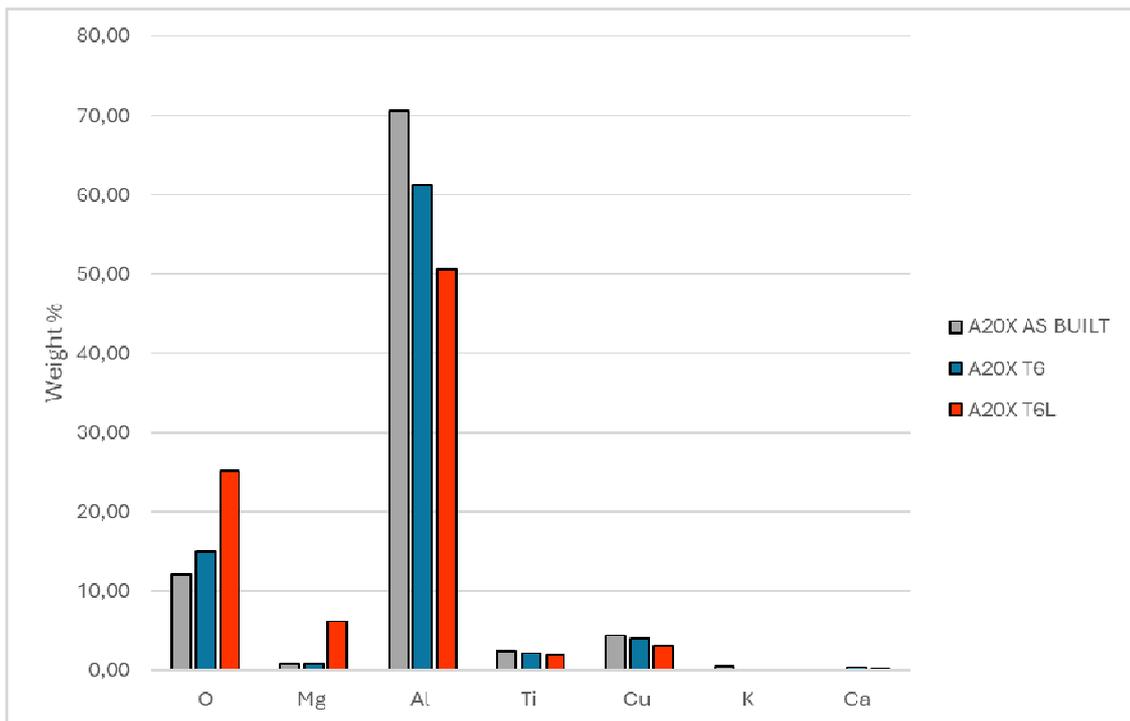


Figura 57. Istogramma delle composizioni percentuali elementali su campione di A20X orizzontale non trattato, post trattamento termico T6 e post trattamento termico T6 long

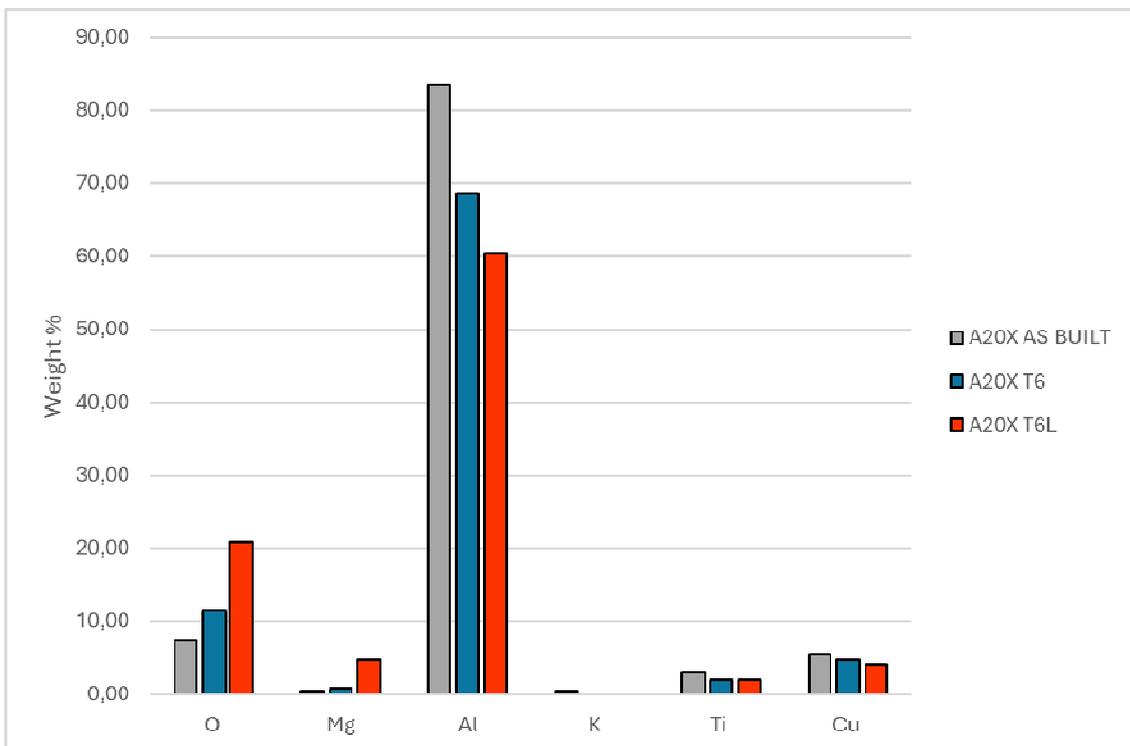
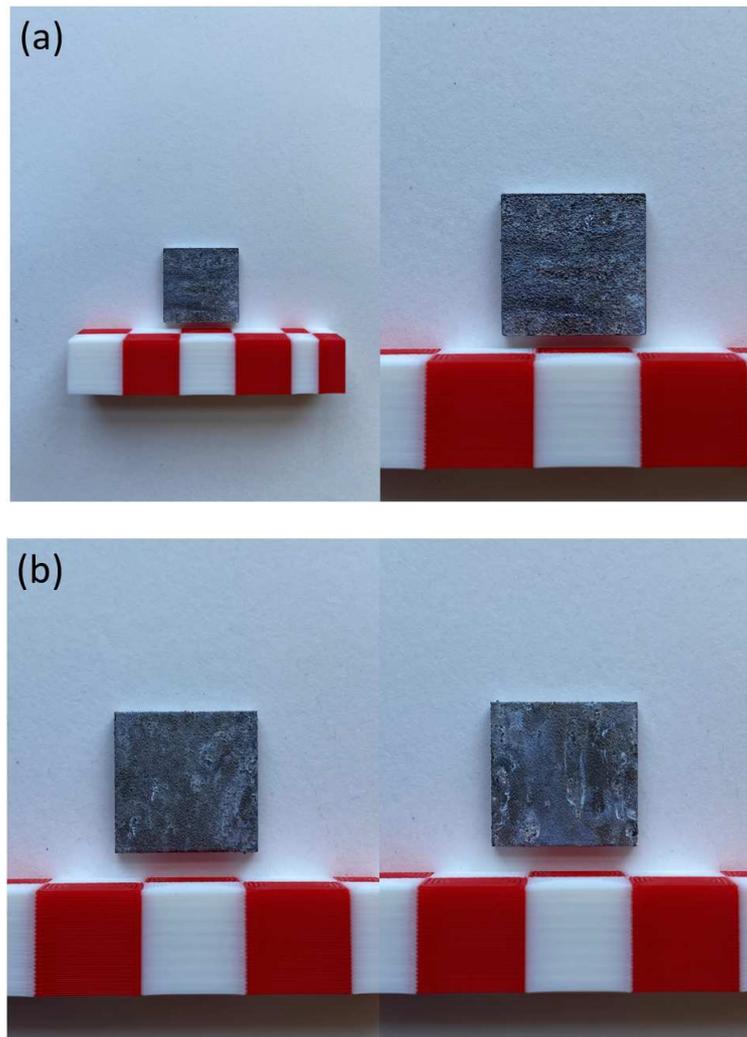


Figura 58. Istogramma delle composizioni percentuali elementali su campione di A20X verticale non trattato, post trattamento termico T6 e post trattamento termico T6 long

In Figura 59 sono riportate le immagini di quattro campioni dopo un test di immersione in una soluzione di glicole etilenico e acqua mantenuta ad 80 °C per 4 settimane. Da come si può notare sono presenti residui biancastri sulla superficie associabili a possibili ossidi. Per escludere altre motivazioni i campioni sono stati lavati con alcol etilico al fine di rimuovere eventuali residui di glicole etilenico.



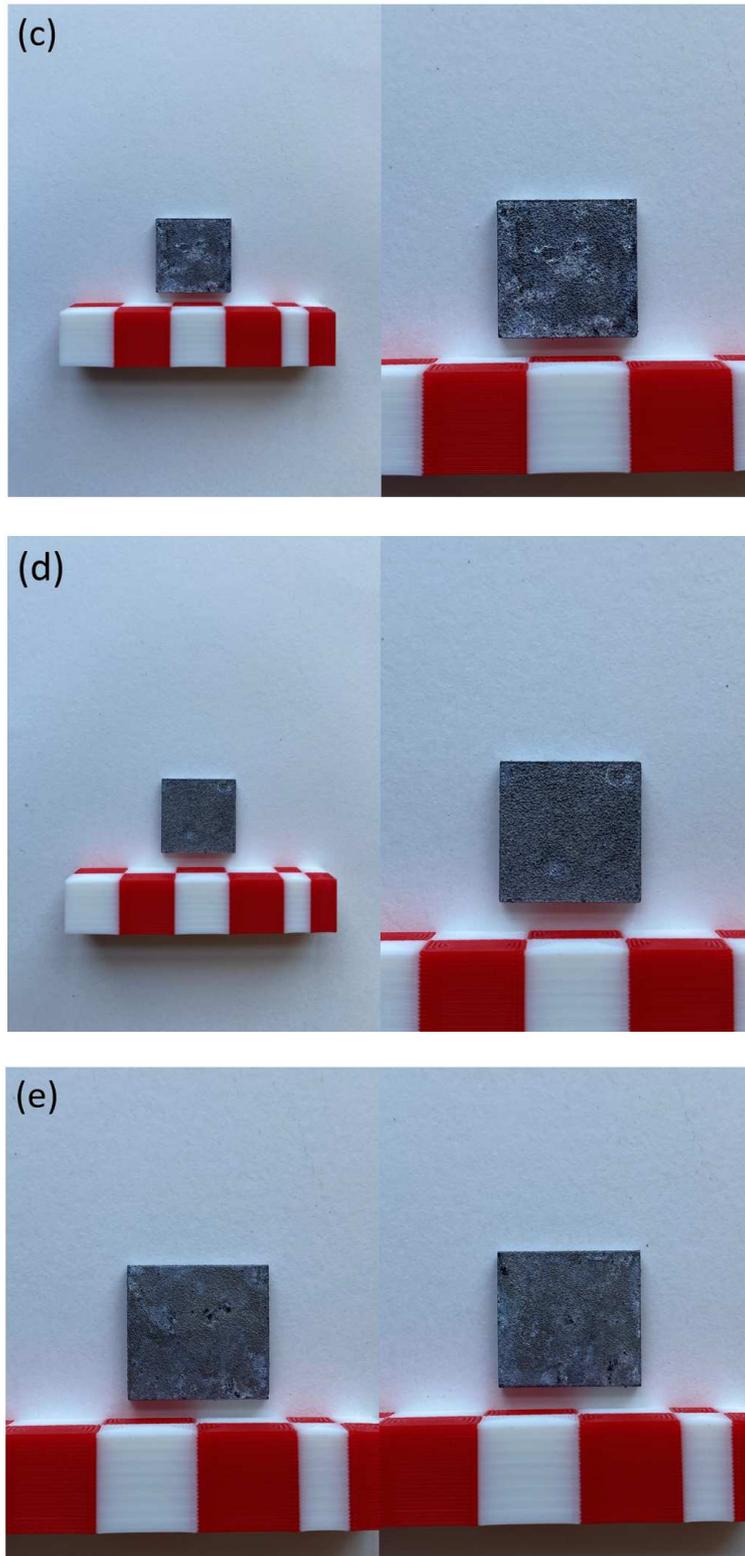


Figura 59. Immagini dei campioni di lega A20X a seguito della prova di immersione con scala di riferimento graduata: (a) A20X NT orizzontale, (b) A20X NT verticale, (c) A20X T6L orizzontale, (d) A20X T6 orizzontale, (e) A20X T6 verticale

Durante il tempo del test di immersione è stato monitorato il peso dei campioni per rilevare eventuali perdite di peso. L'andamento della perdita di peso è descritto nell'istogramma di Figura 60. Il comportamento dei campioni di A20X risulta diverso rispetto a quello delle altre due leghe: all'aumentare del tempo di immersione il peso dei campioni è aumentato. Questo fenomeno starebbe ad indicare la precipitazione sulla superficie di composti che vanno ad aumentare il peso complessivo del campione: l'aumento di massa è causato dalla presenza di depositi superficiali. Questi residui superficiali sono anche ben visibili ad occhio nudo ed è stato deciso di svolgere ulteriori analisi al fine di caratterizzarli.

Si è ipotizzato che il residuo bianco opaco presente sulla superficie dei campioni potesse essere ossido di magnesio MgO, ottenuto come prodotto da reazioni corrosive avvenute sulla superficie della lega; per verificarlo si è proceduto con un'analisi XRD effettuata a bassi angoli in modo da avere un segnale proveniente principalmente dagli strati più superficiali del campione.

I modelli XRD ad angolo radente dei campioni A20X (Figura 61) indicano che, come previsto, le fasi principali sono Al, TiB<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>Cu. Il confronto tra il campione non trattato (NT) e quello lucidato (NT P) non mostra grandi differenze, ma solo l'allargamento e la ridotta intensità di alcuni picchi di TiB<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>Cu. Al contrario, l'effetto delle prove di corrosione per immersione è abbastanza evidente in quanto il campione non trattato post corrosione presenta picchi evidentemente più alti.

I diffrattogrammi ottenuti non hanno evidenziato con successo la presenza dell'ossido di magnesio; in entrambi i casi il segnale della matrice del campione sovrastava eventuali informazioni provenienti esclusivamente dalla superficie.

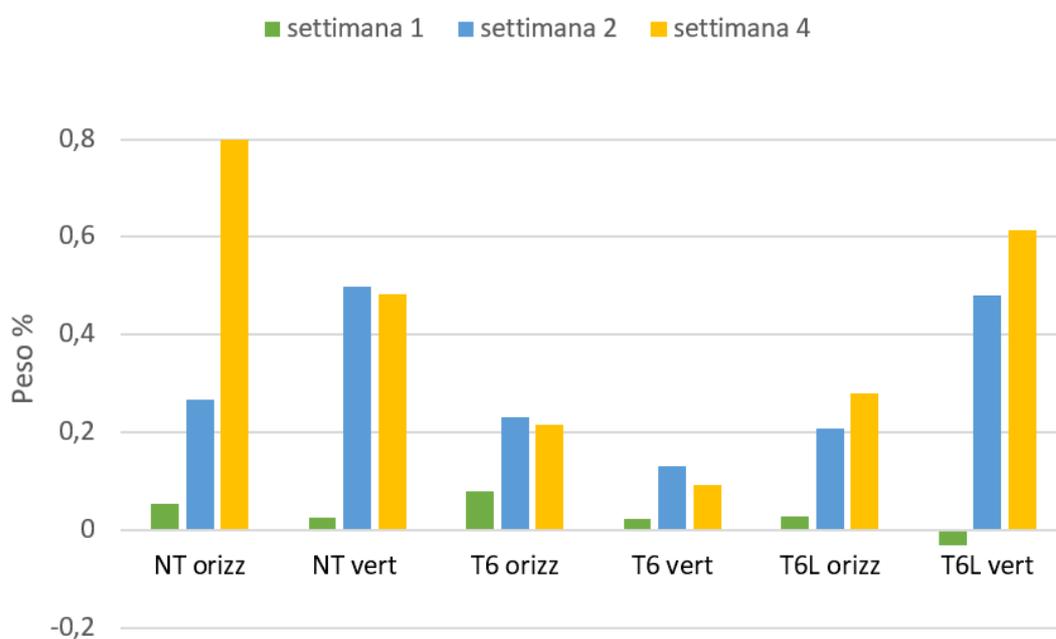


Figura 60. Rappresentazione grafica della perdita di peso di campioni di A20X immersi in soluzione per 1, 2, 4 settimane

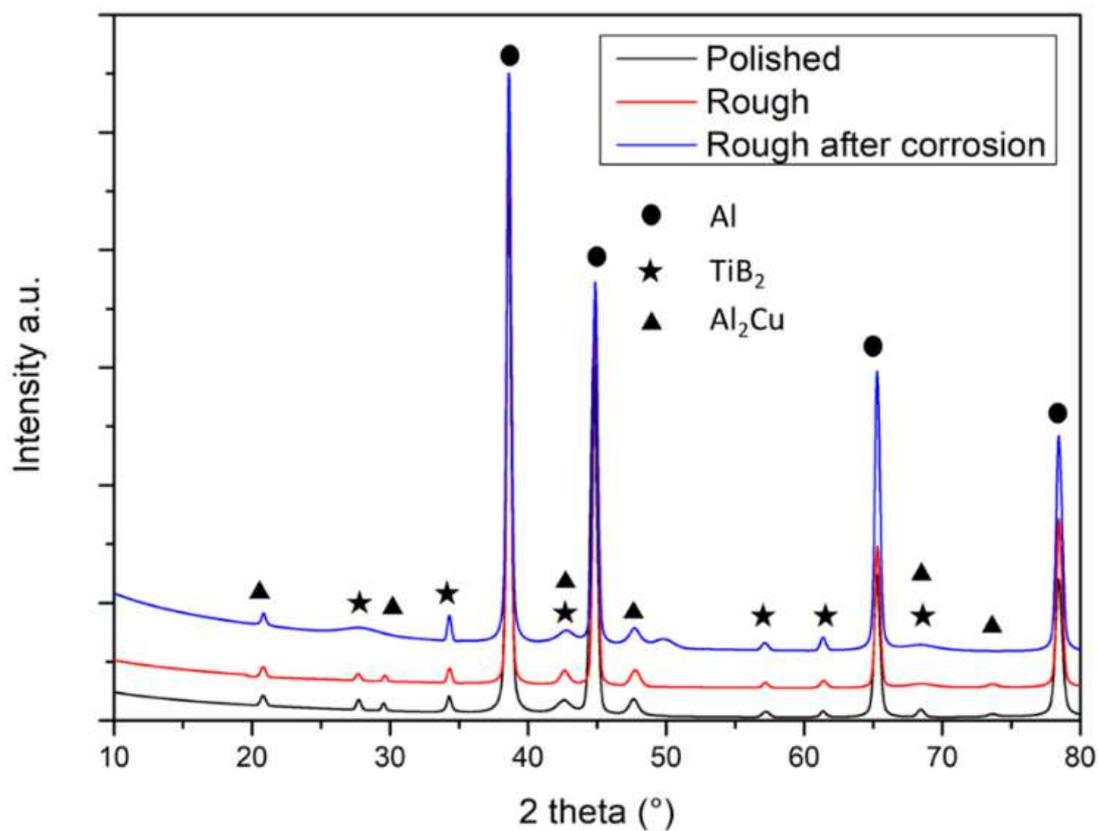


Figura 61. Diffratogrammi ottenuti a seguito di analisi XRD su tre campioni di A20X orizzontali: lucidato (linea grigia), non trattato NT (linea rossa) e non trattato post immersione in soluzione corrosiva (linea blu)

Siccome l'analisi XRD non ha permesso una caratterizzazione dei composti superficiali si è scelto di procedere con uno studio al SEM della cross-section dei campioni (Figura 24 b). Tale analisi permette l'osservazione dei composti sulla superficie e uno studio dello spessore dell'ossido di alluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) nelle diverse condizioni testate.

I campioni di cui sono state osservate le cross-section sono tutti campioni orizzontali e si concentrano su due situazioni: non trattato (NT) e trattato termicamente T6L, prima e dopo il test di immersione per 4 settimane in soluzione di acqua e glicole etilenico. I campioni prima della prova di immersione sono utilizzati per confrontare la morfologia e osservare i cambiamenti degli strati più superficiali causati dall'esposizione all'ambiente corrosivo.

Osservando la Figura 62, relativa al campione NT prima della prova di immersione, e concentrandosi sullo strato più superficiale non si notano pit o cricche. La parte più scura in corrispondenza del bordo del campione (Figura 62 a) potrebbe essere uno strato di ossido di alluminio micrometrico, continuo e compatto, ben adeso alla lega sottostante.

Sulla superficie, oltre ad uno strato sottile e continuo di ossido, sono presenti delle zone più spesse ma isolate identificate come scaglie (Figura 62 b). Tali scaglie sono composte esclusivamente da alluminio e ossigeno e quindi composti da solo ossido di alluminio  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Verosimilmente queste grosse scaglie superficiali sono ossido di alluminio accumulato sull'ultimo strato additivato a seguito della produzione LPBF. Ogni particella di polvere usata per la fabbricazione additiva ha sempre uno strato di ossido che la ricopre; quando la particella fonde, l'ossido risale in superficie in quanto più leggero, galleggia e alla fine si accumula sulla superficie dell'ultimo strato.

Nonostante le zone di ossido più spesso siano maggiormente protettive, questo non influisce sulla resistenza a corrosione e sui risultati delle prove elettrochimiche. La misura d'impedenza è influenzata principalmente dalla regione di superficie con impedenza più bassa: il valore misurato (Figura 45 e 46) non è quindi associato alle grosse scaglie di ossido da fusione sparse in diversi punti, ma relativa allo strato di ossido più sottile e continuo che ricopre interamente la superficie.

Dall'analisi EIS si può stimare attraverso una formula (Eq. 9 e 10) lo spessore dell'ossido  $\delta$  presente sulla superficie. [21]

$$\delta \text{ (nm)} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{C_{eff}} \quad (9)$$

$$C_{eff} = Q \frac{1}{N} R_{ox} \frac{(1-N)}{N} \quad (10)$$

Dove  $\delta$  è lo spessore dell'ossido superficiale,  $\varepsilon$  è la costante dielettrica riferita al materiale e al vuoto,  $Q$  è la capacità dell'ossido,  $R_{ox}$  è la resistenza dell'ossido e  $N$  è un esponente che definisce il comportamento del CPE.

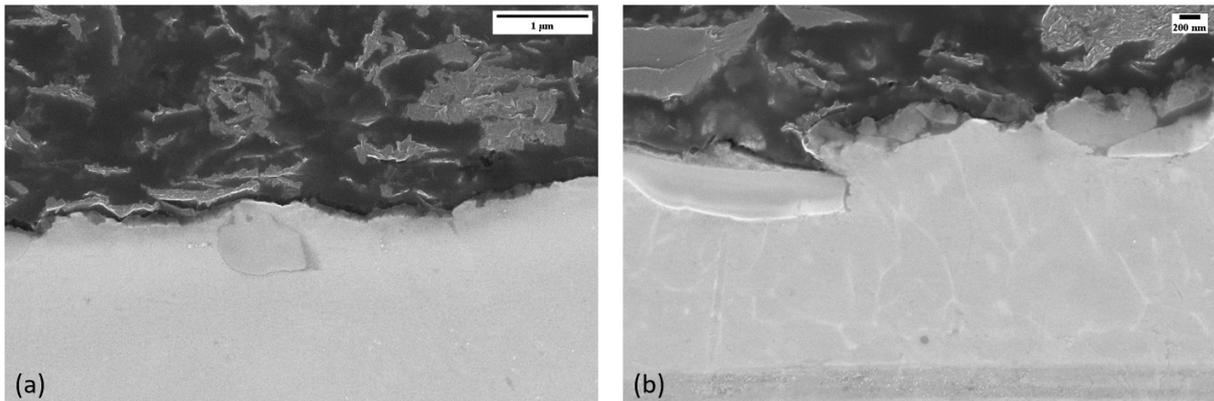


Figura 62. Micrografie della cross-section di A20X orizzontale non trattato prima della prova di immersione: (a) strato superficiale, (b) dettaglio su scaglie di ossido

Passando all'osservazione del campione NT sottoposto a test di immersione (Figura 63) si nota immediatamente la presenza di molte cricche parallele alla superficie in corrispondenza dei primi strati (Figura 63 a). Inoltre, cricche perpendicolari alla superficie si sviluppano nelle zone di ossido più spesso (Figura 63 b).

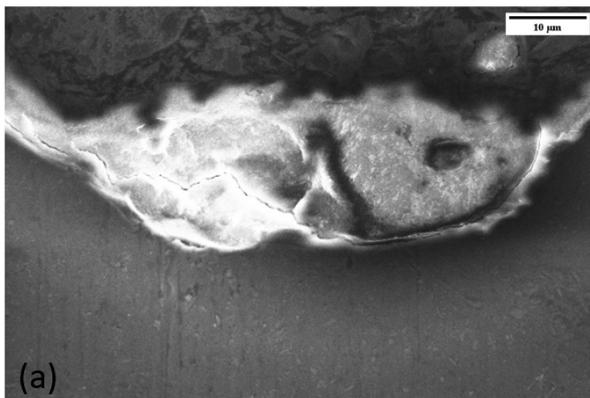
L'ossido bianco che si vede ad occhio nudo è visibile al SEM come uno strato superficiale più chiaro. I vari strati più chiari (Figura 63 c) sono il risultato della stratificazione dei depositi

prodotti nel tempo di immersione trascorso nella soluzione di glicole etilenico. Come confermato da analisi EDS puntuale (Figura 64), gli strati superficiali più chiari sono totalmente composti da ossido di alluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). La presenza di C e Si nello spettro EDS (Figura 64 b) è riconducibile ad una contaminazione ambientale.

Da una analisi EDS in linea (Figura 65) vediamo come nei primi strati di ossido ci sia un quantitativo più elevato di Mg che poi diminuisce e raggiunge un valore stabile all'interno della lega; la concentrazione di Cu invece risulta più bassa in prossimità della superficie ed aumenta solo dopo il primo strato, per raggiungere poi un valore costante all'interno della lega. Nelle zone in cui l'ossido superficiale è più spesso si può riscontrare una maggiore diffusione del Mg verso la superficie.

Si è ipotizzato che il tempo in cui il campione è mantenuto ad  $80^\circ\text{C}$  porti il magnesio a diffondere verso la superficie: il quantitativo di Mg è maggiore negli strati più superficiali rispetto al bulk. Questa ipotesi potrebbe supportare quella precedente in cui i depositi bianchi osservati sulla superficie sarebbero ossido di magnesio.

Gli strati più superficiali risultano poveri in Cu (Figura 65 b): sulla superficie vi è quindi solo alluminio. La presenza del solo alluminio evita l'accoppiamento galvanico superficiale ed aumenta la resistenza a corrosione.



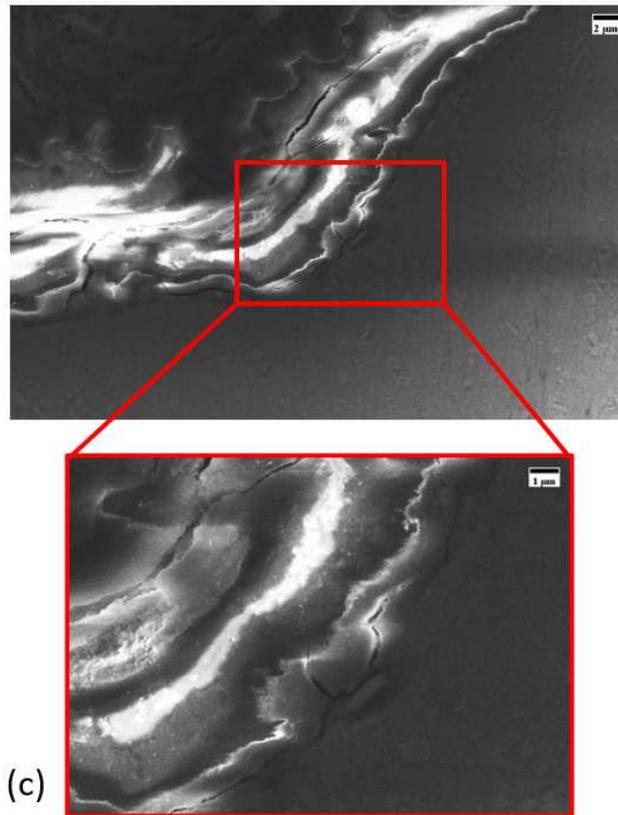


Figura 63. Micrografie della cross-section di A20X orizzontale non trattato dopo la prova di immersione: (a), (b) strato superficiale criccato, (c) dettaglio dell'ossido superficiale

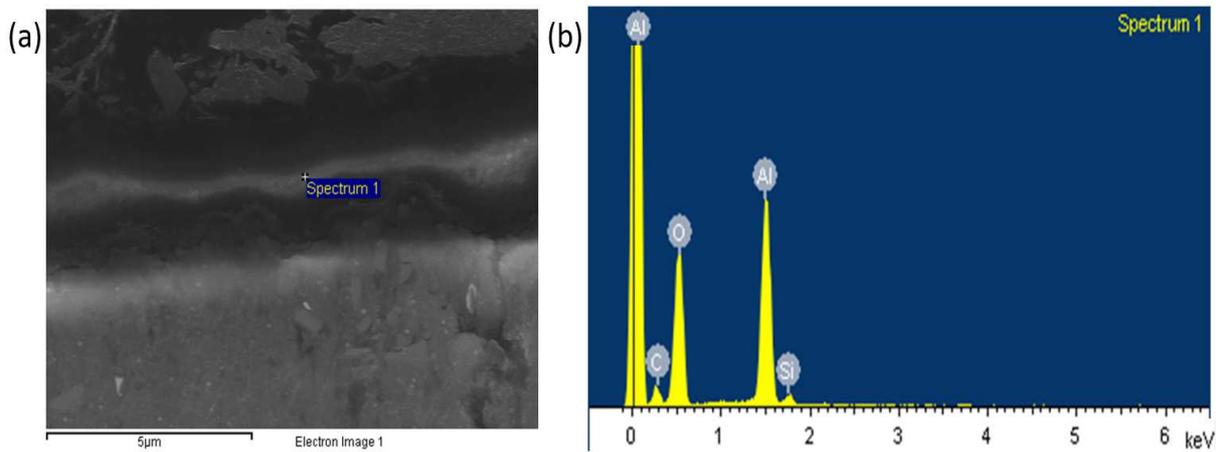


Figura 64. Analisi EDS puntuale dell'ossido superficiale del campione cross-section di A20X NT dopo la prova di immersione, (b) con relativo spettro

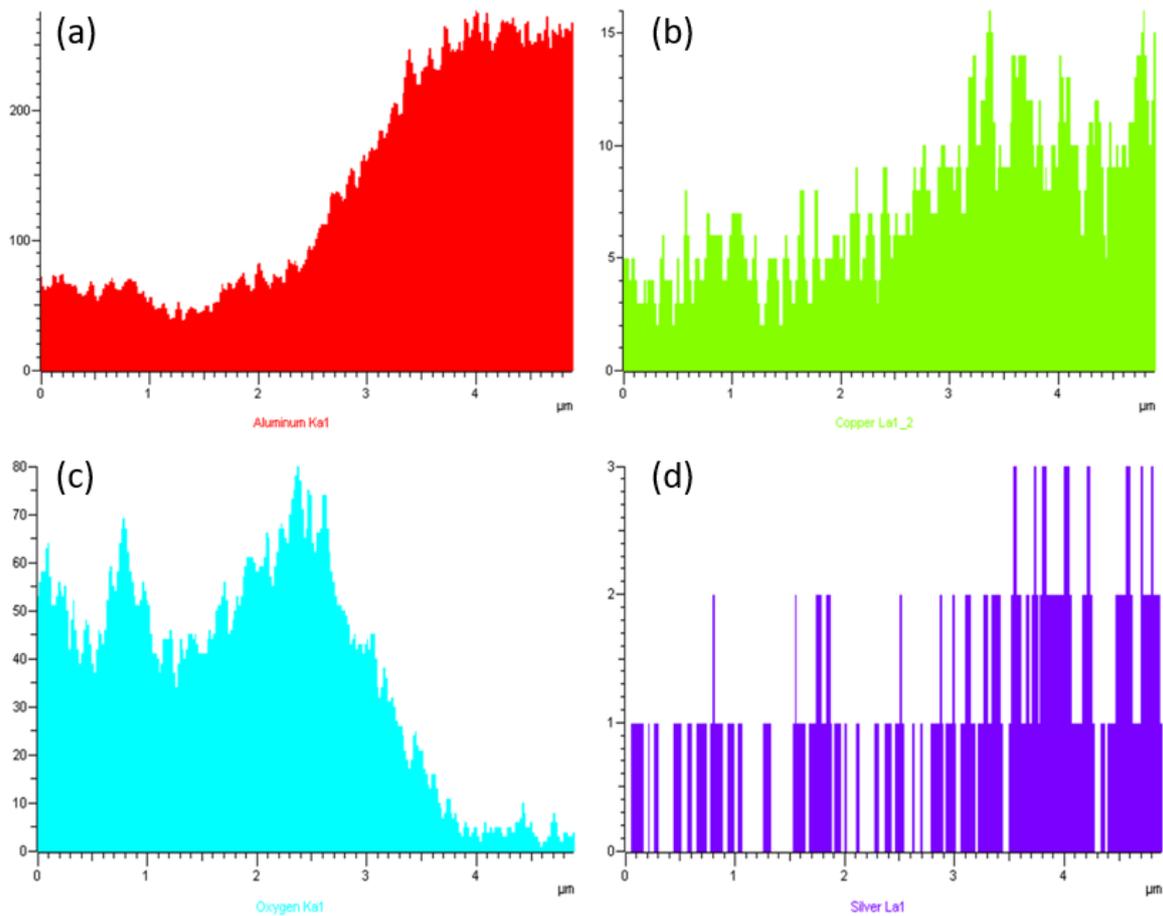
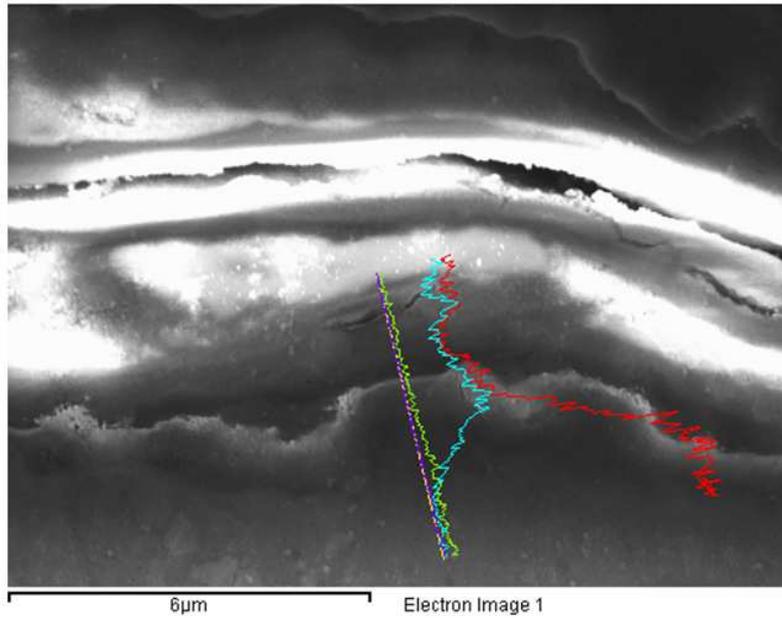


Figura 65. Immagine EDS degli strati superficiali del campione cross-section di A20X NT dopo la prova di immersione e relativo profilo composizionale sulla linea gialla selezionata dei seguenti elementi: (a) alluminio, (b) rame, (c) ossigeno e (d) argento

Una volta acquisite le immagini SEM della cross-section del campione NT si è proceduto con lo studio della cross-section di due campioni T6 L, rispettivamente prima (Figura 66) e dopo la prova di immersione (Figura 67).

Come nel caso NT, anche dopo il trattamento termico, sono presenti scaglie di ossido in corrispondenza della superficie, disposte in modo discontinuo (Figura 66). Probabilmente l'ossido superficiale continuo che effettivamente protegge la lega è dell'ordine di pochi nanometri e quindi non visibile con il SEM. La differenza tra le scaglie osservate nei campioni NT e T6 L è che nel primo le scaglie sono intatte mentre, dopo il trattamento termico, risultano danneggiate e sono ben visibili numerose cricche (Figura 66 b, c e d). Questa osservazione può ulteriormente supportare l'evidenza di un'impedenza più bassa post trattamento termico. Si era difatti ipotizzato che il trattamento termico prolungato potesse criccare lo strato superficiale. Inoltre, si osservano vari pit sulla superficie (Figura 66 e) che espongono la lega interna alla soluzione corrosiva e quindi giustificano ulteriormente la misura di un'impedenza più bassa.

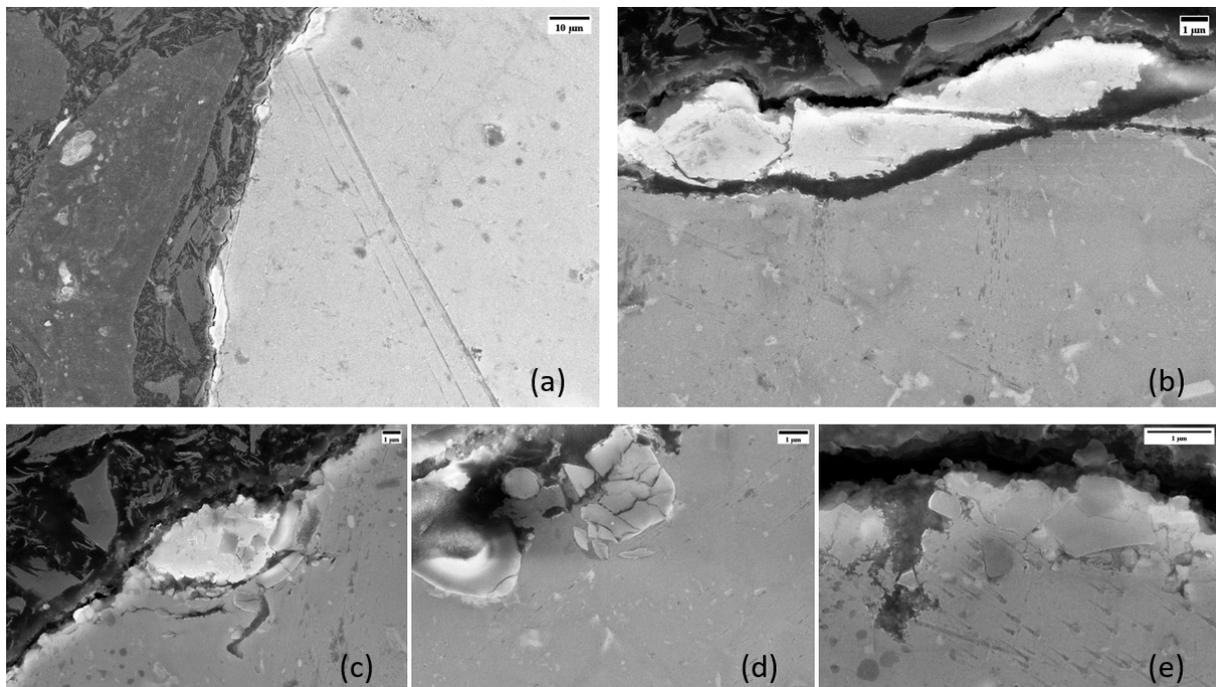
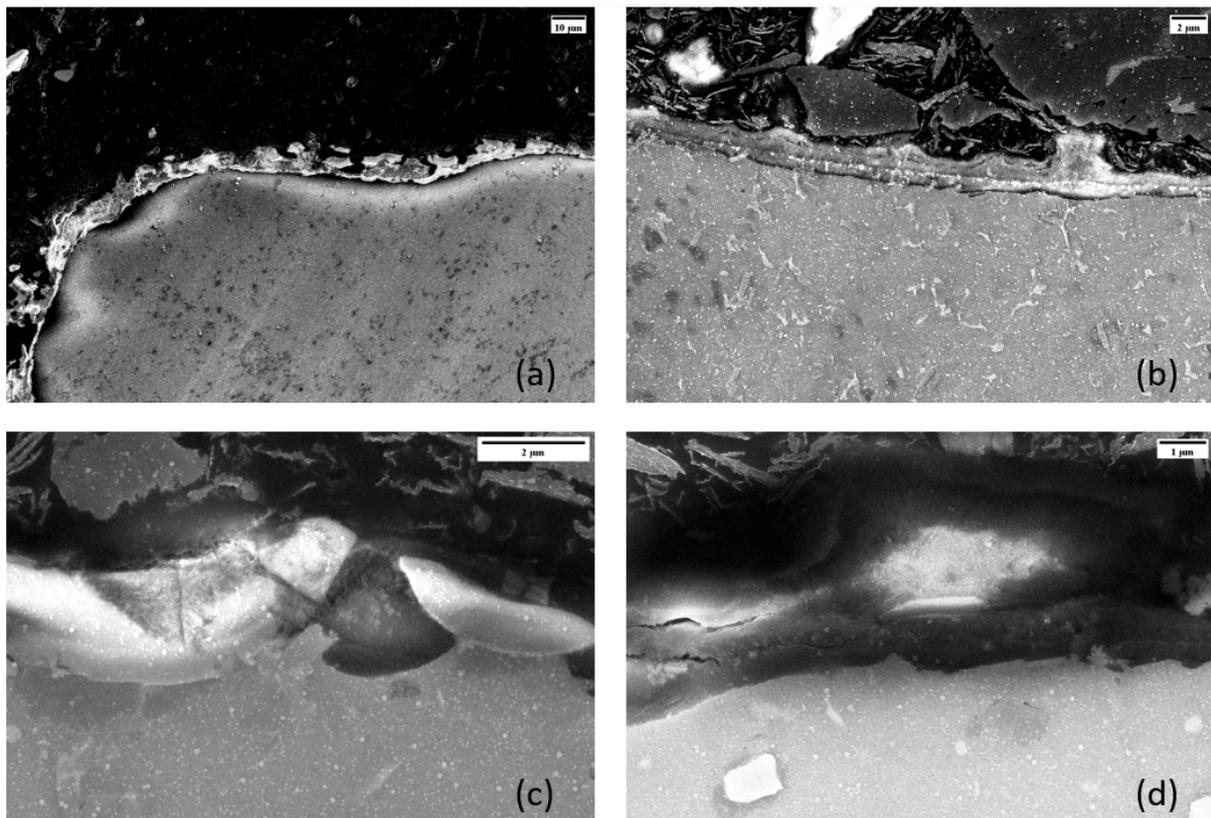


Figura 66. Micrografie della cross-section di A20X orizzontale trattato termicamente T6L prima della prova di immersione (a), (b), con dettagli dello strato di ossido superficiale (c), (d), (e)

Nei campioni prima del test di immersione non si osserva lo strato di ossido spesso e criccato che invece è presente dopo la prova. Negli strati più superficiali si notano molte più cricche, in particolare all'interfaccia ossido-lega. Molte di queste cricche partono dalle zone di ossido più spesso e risultano moltiplicate e allungate dopo il periodo di immersione.

Per il campione di A20X T6 L post immersione si osserva una stratificazione superficiale dei depositi prodotti durante il test di immersione nella soluzione di glicole etilenico (Figura 67 a e b). Allo stesso modo cricche parallele e pit perpendicolari alla superficie interessano gli strati superficiali (Figura 67 c e d). Una parte dell'ossidazione durante l'immersione procede verso il cuore della lega e una parte verso l'esterno; quest'ultima potrebbe dare origine ai depositi presenti sulla superficie visibili anche ad occhio nudo.



*Figura 67. Micrografie della cross-section di A20X orizzontale trattato termicamente T6L dopo la prova di immersione (a), (b), con dettagli dello strato di ossido superficiale (c), (d)*

### 3.4. Scalmalloy

In Figura 68 sono illustrati, a titolo di esempio, alcuni campioni della lega Scalmalloy prima dello svolgimento delle analisi. Si distinguono chiaramente i campioni orizzontale e verticale: nella Figura 68 a e c sono mostrate le facce superficiali corrispondenti all'ultimo strato depositato in macchina e caratterizzate da elevata rugosità, nella Figura 68 b e d sono invece mostrate le facce posteriori in cui si notano chiaramente le vare linee della macchina di elettroerosione usata per il distacco dei campioni dalla piattaforma di costruzione. Nel caso del campione verticale la faccia analizzata è mostrata in Figura 68 e.

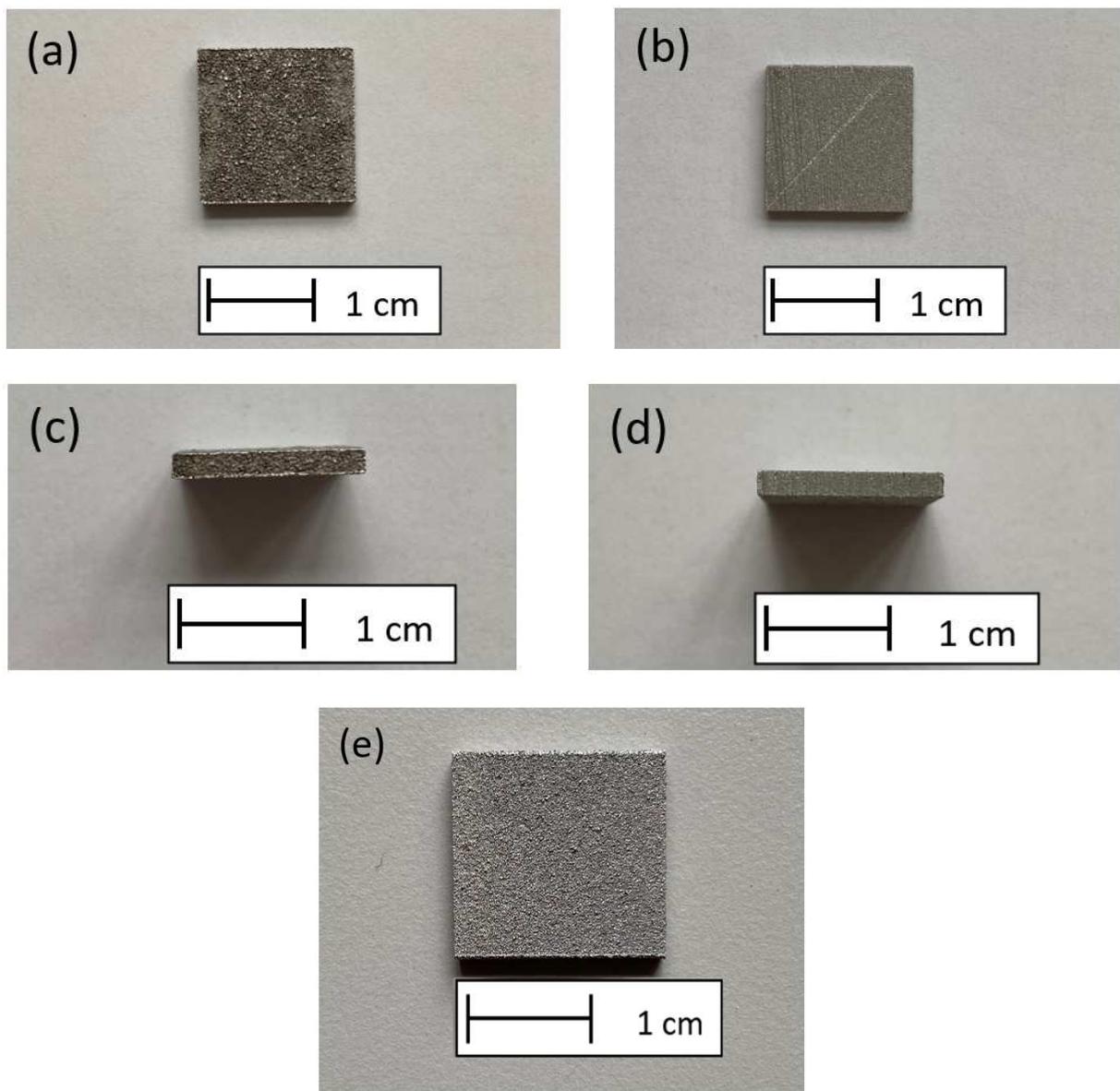


Figura 68. (a), (b). Campione Scalmalloy orizzontale fronte e retro. (c), (d) Campione Scalmalloy verticale fronte e retro. (e) Campione Scalmalloy verticale: faccia laterale, superficie esposta alla soluzione

In Figura 69 sono riportate le curve di polarizzazione potenziodinamica considerando solo il ramo anodico. In Figura 70 sono riportati i valori di corrente di corrosione ( $I_{corr}$ ) ricavati dall'analisi di Tafel sulle curve di polarizzazione potenziodinamica.

I potenziali di corrosione dei campioni NT ed NT lucidati risultano essere più elevati rispetto alla condizione trattata termicamente; inoltre, la corrente ( $I_{corr}$ ) ricavata dall'analisi di Tafel è leggermente più alta: questo suggerisce una maggiore sensibilità ai fenomeni di corrosione. Se invece osserviamo i campioni trattati termicamente i potenziali (Figura 69) risultano più bassi in accordo con una  $I_{corr}$  dell'analisi di Tafel più bassa (Figura 70): questo suggerisce una migliore passivazione della lega rispetto alla condizione NT.

La maggiore densità di corrente ( $I_{corr}$ ) indica una velocità di corrosione più elevata: perciò possiamo affermare che la cinetica di corrosione rallenta a seguito del trattamento termico e di conseguenza migliora la resistenza alla corrosione della lega.

Nel caso dei campioni NT si possono osservare, sia nella curva potenziodinamica del campione orizzontale che verticale, due gradini (Figura 69). Misurando il potenziale di tali punti è possibile ricavare la  $E_{pit}$ , ossia il potenziale a cui si ha avuto una rottura dello strato di ossido superficiale associato alla formazione di un pit.

Se consideriamo i campioni lucidati (NT P) questo fenomeno è totalmente scomparso nel campione orizzontale e ancora leggermente visibile in quello verticale; nei campioni trattati termicamente (TT) i gradini non sono presenti (Figura 69): lo strato di ossido superficiale risulta assente, come osservato per NT P dopo la lucidatura, o presenta fratture preesistenti alla prova, originate durante il trattamento termico.

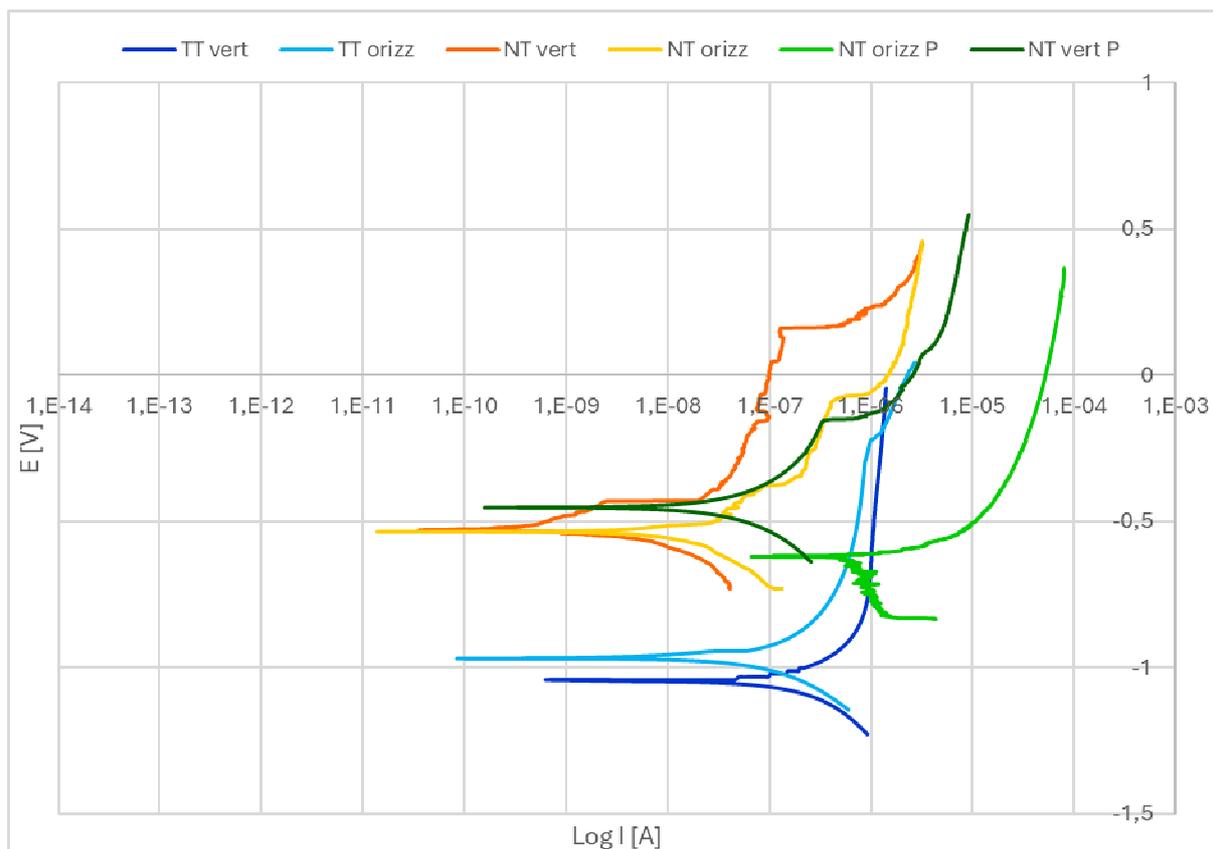


Figura 69. Curve di polarizzazione potenziodinamica anodica rappresentative dei campioni di Scalmalloy

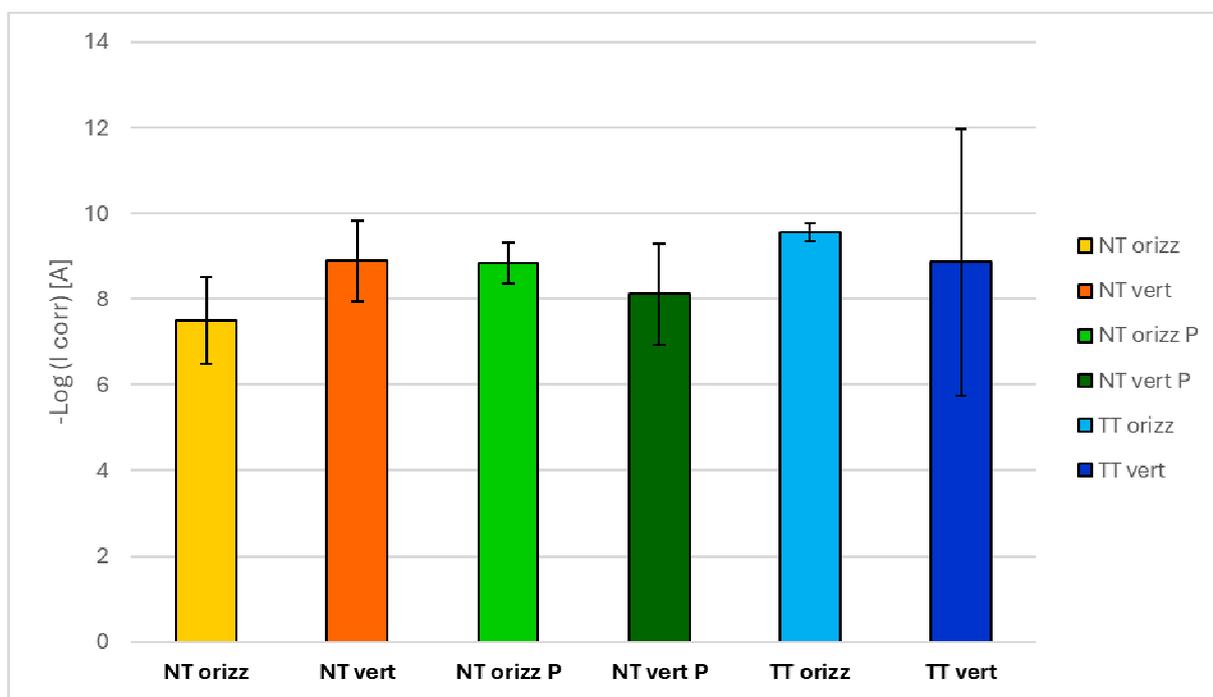


Figura 70. Istogramma con valori medi e deviazione standard della  $I_{\text{corr}}$  ottenuti dall'analisi di Tafel sulle curve potenziodinamiche dei campioni di Scalmalloy

I diagrammi di Nyquist e Bode ottenuti dalle prove sui campioni di Scalmalloy non sono riportati nel documento, ma i valori ricavati da essi sono stati utilizzati per la creazione dei grafici sull'impedenza di Figura 71 e 72.

Più alto è il valore dell'impedenza  $Z$ , maggiore sarà la capacità protettiva dello strato di ossido superficiale. In accordo con questa affermazione possiamo dire che l'ossido superficiale del campione NT orizzontale presenta una protezione maggiore del campione verticale (Figura 72): questa differenza è da associare direttamente allo spessore di tale strato che è appunto maggiore sulla faccia superiore del campione orizzontale. Considerando i campioni lucidati (Figura 71) osserviamo un leggero calo dell'impedenza che è però atteso e concorde con il fatto che lo strato di ossido protettivo è stato rimosso dal processo di lucidatura.

In generale, però, i valori dell'impedenza dei vari casi studiati risultano comparabili, essendo tutti dello stesso ordine di grandezza (Figura 72).

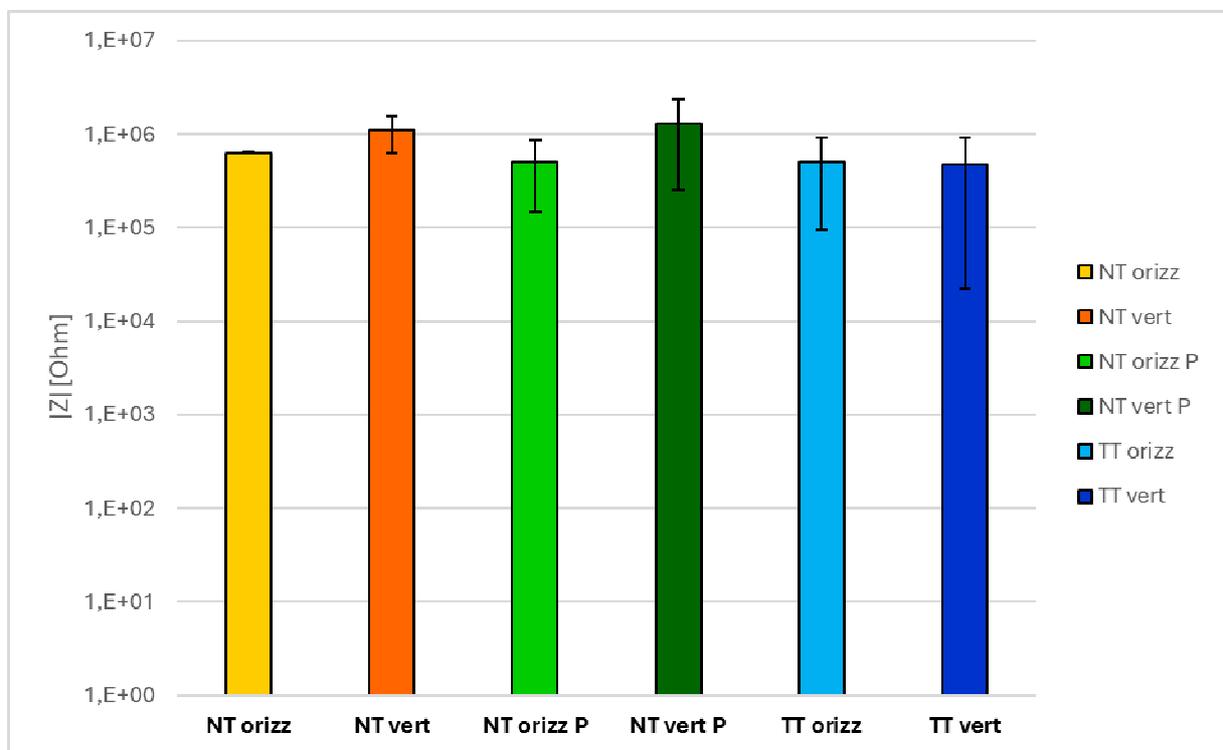


Figura 71. Istogramma con valori medi e deviazione standard dei valori di impedenza dei campioni di Scalmalloy

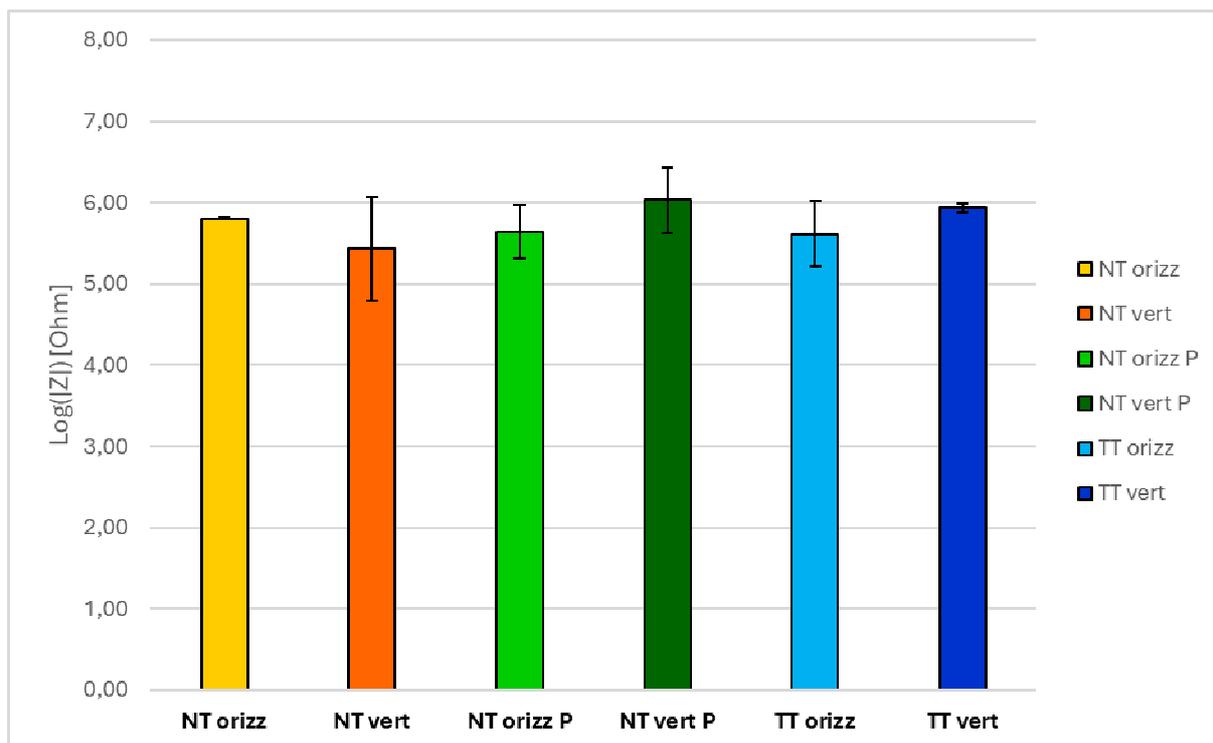


Figura 72. Istogramma con valori medi e deviazione standard dei valori di impedenza dei campioni di Scalmalloy, espressi in forma logaritmica

Il primo aspetto da commentare riguardo le curve di Nyquist è che per nessun campione di Scalmalloy è stato riscontrato loop induttivo nella regione delle basse frequenze.

I diagrammi di Nyquist dei campioni di Scalmalloy mostrano due costanti di tempo: una ad alte frequenze, per la quale si osserva un loop ben definito, che può essere attribuito alla combinazione in parallelo della resistenza al trasferimento di carica e un elemento a fase costante associato con la capacità del doppio strato elettrico. Non avendo riscontrato comportamento induttivo per nessun campione non sono stati riportati i grafici come per le altre leghe.

Una volta concluse le analisi elettrochimiche si sono svolte le analisi microstrutturali e composizionali, i cui risultati sono riportati di seguito.

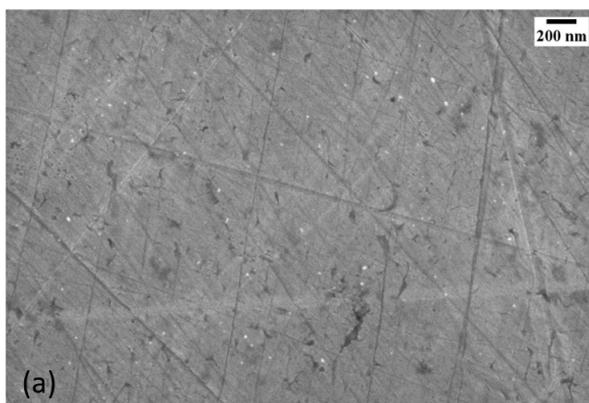
In Figura 73 si può osservare una panoramica della microstruttura in modalità elettroni secondari. Si rileva una microstruttura fine ed omogenea con grani di dimensione nanometrica. Purtroppo, la presenza di solchi legati al processo di lucidatura non permette di visualizzare la

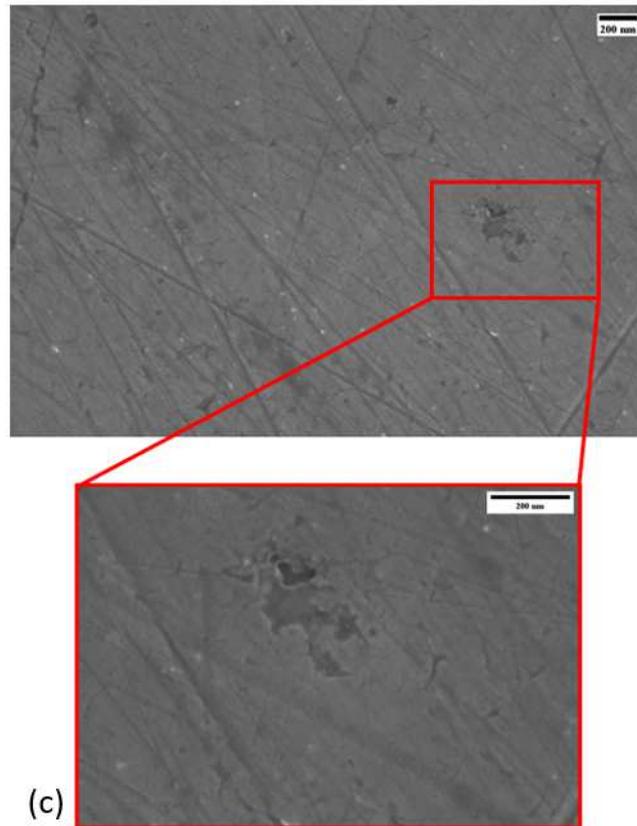
microstruttura in modo ottimale. Le particelle bianche nelle Figure 73 a potrebbero essere dei residui della soluzione di silice colloidale usata nell'ultimo step di lucidatura rimasti sulla superficie del campione.

In Figura 73 b e c, si osservano delle porosità di dimensione considerevole che potrebbero essere riconducibili al processo di fabbricazione LPBF o causati da un attacco corrosivo preferenziale della superficie. L'ipotesi più corretta è probabilmente la prima: queste porosità sono da attribuire allo step di fabbricazione, ma tali punti potrebbero essere delle zone più sensibili alla corrosione.

Esaminando le immagini acquisite in vari punti del campione si può concludere che non vi è stato nessun attacco corrosivo particolare sulla superficie della lega. Possiamo notare la presenza di alcuni pit sulla superficie come quello in Figura 73 c di dimensione inferiore alla decina di micron. Tali pit però non sono molto numerosi e perciò l'attacco corrosivo preferenziale che avviene in questi punti è ridotto.

Una variazione di luminosità dei singoli grani osservabile nella Figura 73 b indica una diversa composizione e una percentuale più elevata di elementi leggeri, come il Si, in questi grani. La parte brillante potrebbe essere associata alla fase di  $Al_3-Sc$ . Dalla letteratura [6] sappiamo che dopo il trattamento termico a cui la lega è sottoposta, la fase  $Al_3Sc/Al_3Zr$  compare come precipitati nanometrici all'interno della struttura.

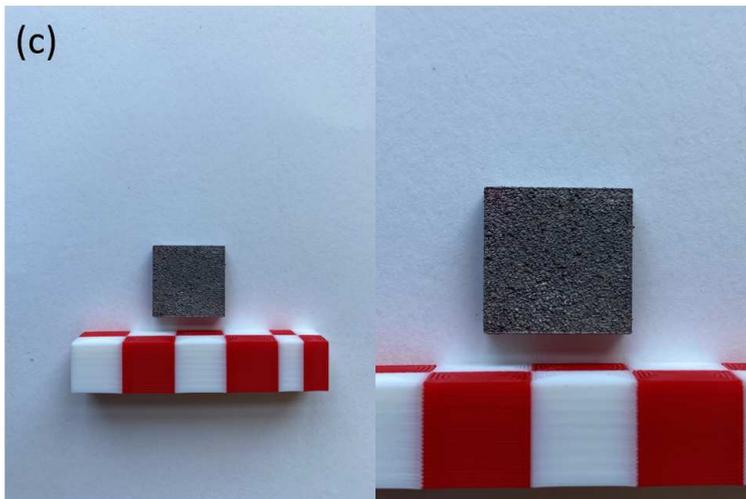
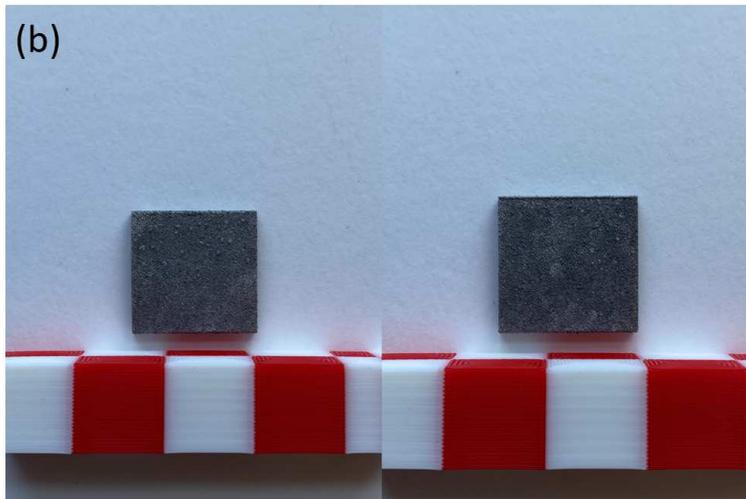
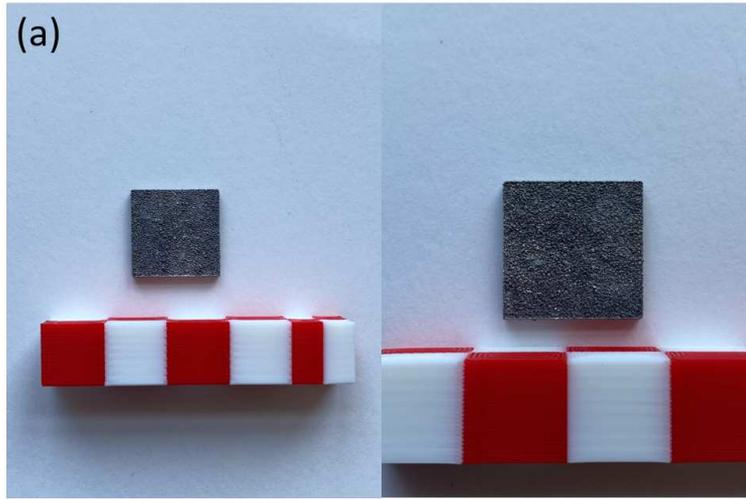




*Figura 73. Micrografie SEM della superficie del campione di Scalmalloy orizzontale non trattato NT dopo le prove elettrochimiche con relativo zoom su pit superficiale*

In Figura 74 sono riportate le immagini di quattro campioni dopo un test di immersione in una soluzione di glicole etilenico e acqua mantenuta ad 80 °C per 4 settimane. Da come si può notare, non sono presenti residui di corrosione come ossidi o fasi precipitate sulle superficie visibili ad occhio nudo. Si può quindi affermare che i campioni sono rimasti inalterati a seguito delle quattro settimane in immersione e che quindi la prova ha avuto esito positivo. Non sono quindi state svolte ulteriori analisi sulla superficie.

Durante il tempo del test di immersione è stato monitorato il peso dei campioni osservando eventuali variazioni. L'andamento della perdita di peso è descritto nell'istogramma di Figura 75. Durante la prima settimana si ha la perdita di peso percentuale più significativa. Una diminuzione del peso dei campioni è associata alla perdita di materiale a seguito dei fenomeni corrosivi: parte del materiale viene corrosa e va in soluzione riducendo così il peso dei singoli campioni.



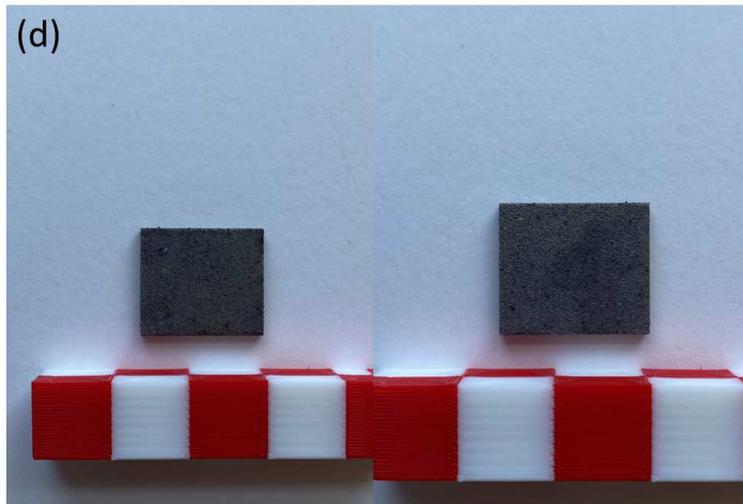


Figura 74. Immagini dei campioni di Scalmalloy a seguito della prova di immersione con scala di riferimento graduata: (a) Scalmalloy NT orizzontale, (b) Scalmalloy NT verticale, (c) Scalmalloy TT orizzontale, (d) Scalmalloy TT verticale

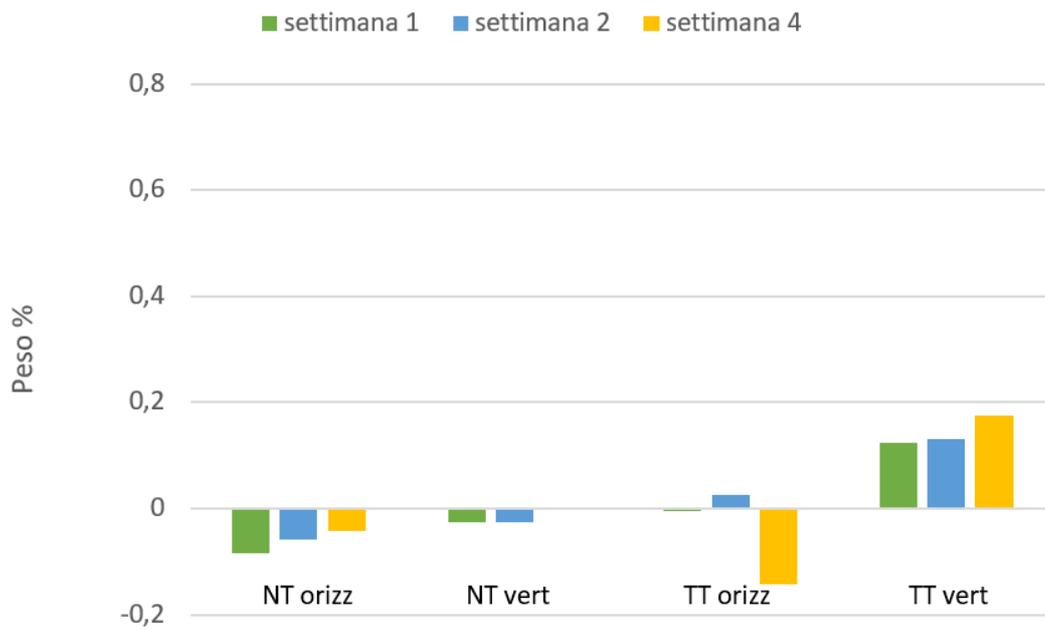


Figura 75. Rappresentazione grafica della perdita di peso di campioni di Scalmalloy immersi in soluzione per 1, 2, 4 settimane

### 3.5. Confronto campioni trattati termicamente

Come conclusione di questo terzo capitolo vi è un confronto complessivo dei tre materiali scelti prendendo in considerazione solo quelli con le migliori caratteristiche meccaniche, ossia quelli sottoposti a trattamento termico; in particolare il confronto avverrà sulla base delle curve potenziometriche registrate con un focus sulla lega A20X di maggiore interesse.

In Figura 76 si confrontano le curve potenziodinamiche considerando solo i campioni trattati termicamente, che come abbiamo evidenziato, presentano le migliori caratteristiche tecnologiche per una reale applicazione nel campo considerato. Così facendo sarà possibile identificare la lega migliore che deve presentare una bassa  $I_{corr}$  e assenza di  $E_{pit}$ , ossia evitare la formazione di pit superficiali a seguito della cricatura dell'ossido di alluminio che ricopre la superficie.

Si nota immediatamente dalla Figura 76 come i campioni di AlSi10Mg risultino avere un  $I_{corr}$  molto maggiore; inoltre presentano diversi incrementi nel valore di corrente associati alla formazione di pit superficiali nello strato di ossido. Considerando quindi questi due fenomeni possiamo concludere come la lega AlSi10Mg sia effettivamente la meno performante delle tre in termini di resistenza alla corrosione. Per questo motivo la nostra attenzione si è focalizzata sulle alternative di nuova tecnologia che sono Scalmalloy e A20X, considerando la lega AlSi10Mg più come materiale di base utile per un confronto. In questo modo è possibile comparare le proprietà di una lega consolidata e studiata, ad oggi la più impiegata e comune lega di alluminio per LPBF, con le caratteristiche invece di leghe di nuova generazione, ancora non così diffuse se non in ambiti speciali e di ricerca.

In Figura 76 i campioni di A20X e Scalmalloy presentano un potenziale molto simile, intono a -0,5 volt; unico campione a discostarsi è lo Scalmalloy orizzontale il quale mostra un potenziale nettamente più basso.

Considerando valori di potenziale simili, a differenziare i vari campioni è il valore di  $I_{corr}$  ricavato dall'analisi di Tafel. Ricordiamo come una intensità di corrente di corrosione ( $I_{corr}$ ) più bassa corrisponde a minor corrente passante nel sistema e quindi una velocità di

corrosione ridotta: i campioni di Scalmalloy presentano un valore di  $I_{\text{corr}}$  più basso rispetto ai campioni di A20X (Figura 44 e 70).

Successivamente ci concentriamo sulla lega A20X che riteniamo essere più promettente da un punto di vista applicativo, nonché quella di più recente sviluppo: di conseguenza si prendono in considerazione nella Figura 77 i campioni trattati termicamente per identificare quale dei due trattamenti termici possa conferire una migliore resistenza alla corrosione. Si può notare come in entrambi i trattamenti termici, i campioni orizzontali presentano una  $I_{\text{corr}}$  più basso rispetto alle loro versioni verticali. La differenza complessiva dei valori di  $I_{\text{corr}}$  dei campioni trattati termicamente (T6 e T6L) è però minima, quindi potrebbe non giustificare un trattamento termico molto più lungo e costoso (T6 long).

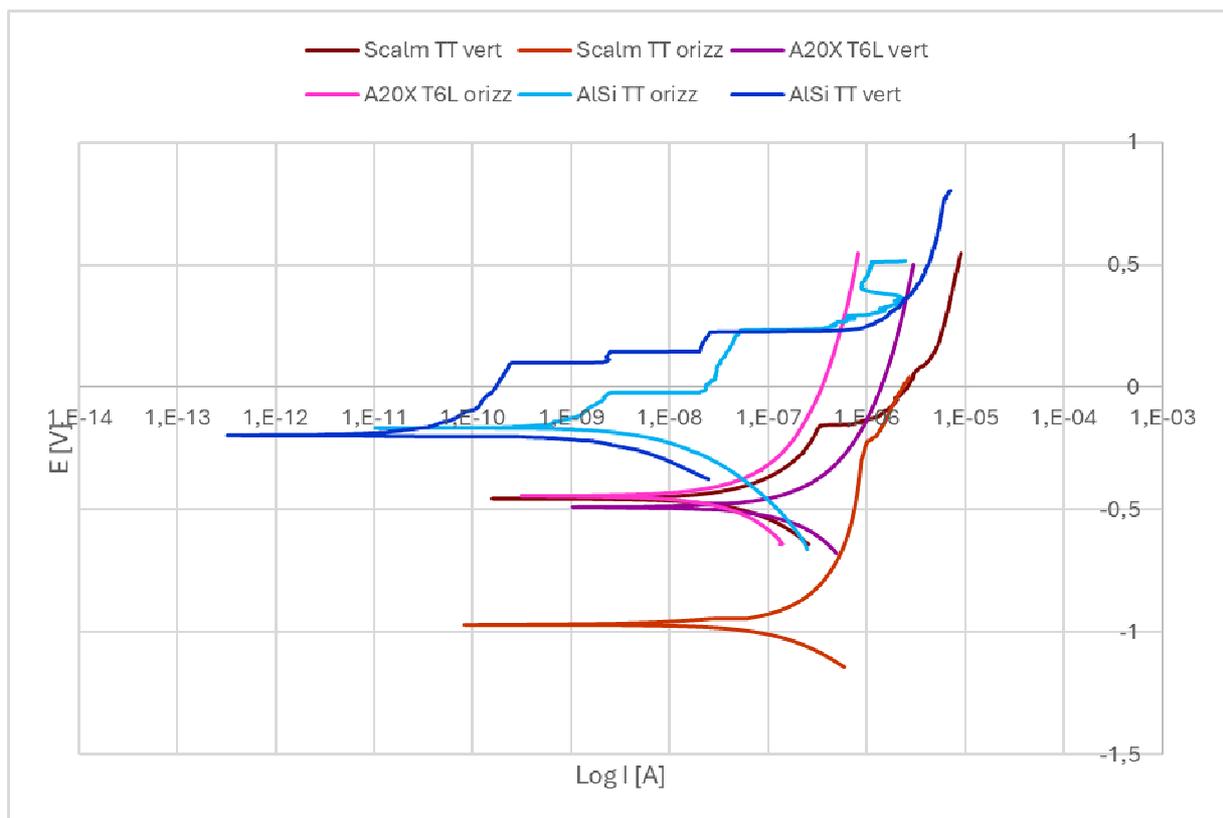


Figura 76. Curve di polarizzazione potenziodinamica anodica rappresentative dei campioni di A20X, Scalmalloy e AlSi10Mg trattati termicamente (orizzontali e verticali)

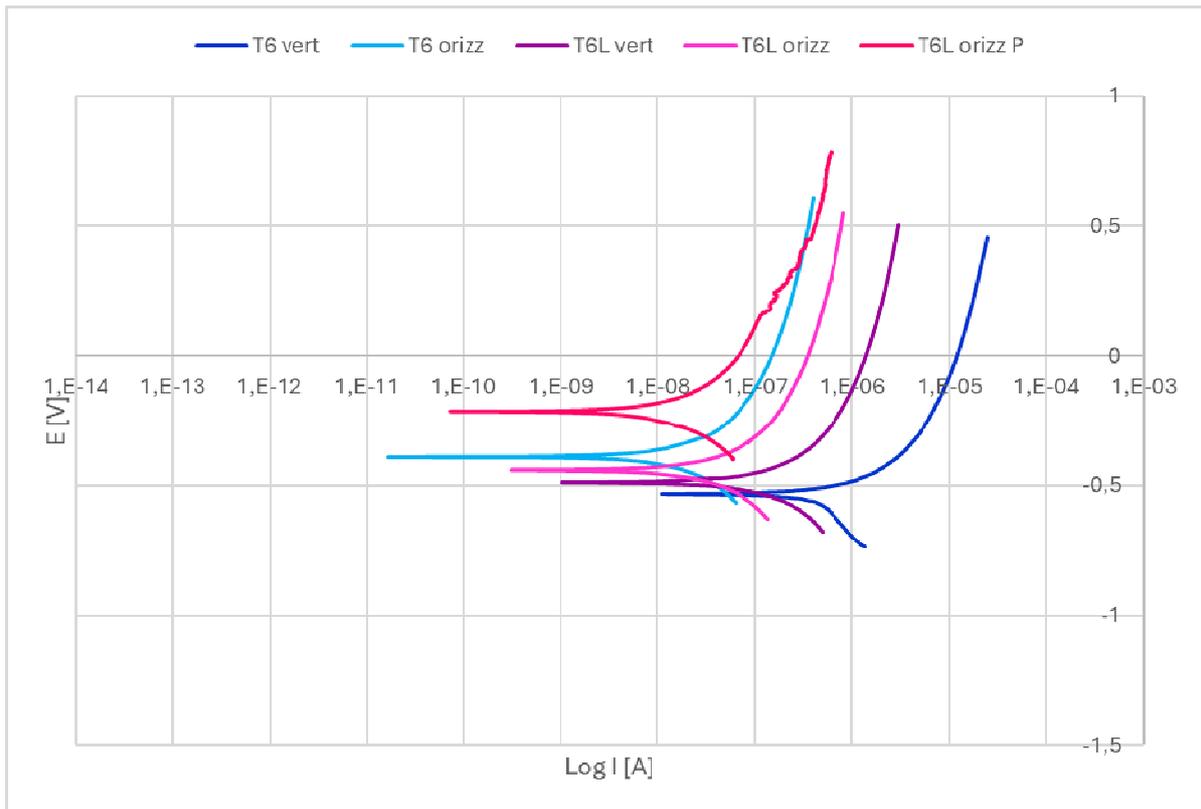


Figura 77. Curve di polarizzazione potenziodinamica anodica rappresentative dei campioni di A20X (orizzontali e verticali) a seguito di trattamento termico T6 e T6 long



## CAPITOLO 4: Conclusioni

In questo lavoro si sono studiati i fenomeni corrosivi su tre diverse leghe di alluminio processate tramite LPBF, ossia una delle più comuni tecniche di fabbricazione additiva per materiali metallici. Tali campioni sono stati studiati in tre condizioni: non trattato, a seguito di specifico trattamento termico e lucidati, ossia rimuovendo parte del film di ossido passivante di alluminio che ricopre naturalmente la superficie.

Lo scopo principale di questa tesi è stato quello di valutare come influisce la direzione di costruzione e i trattamenti termici sulla resistenza a corrosione delle tre leghe, considerando un ambiente corrosivo composto da una soluzione di acqua e glicole etilenico, concorde con la condizione di applicazione di uno scambiatore di calore.

Per i vari campioni si è identificato il meccanismo di corrosione in atto (corrosione intergranulare, intragranulare o pitting) osservando quali potevano essere i punti di corrosione preferenziale presenti sulla superficie. Per una caratterizzazione ottimale dello strato di ossido superficiale si è effettuato anche uno studio in cross-section dei campioni.

Da ultimo, possiamo elencare le seguenti conclusioni fatte:

- L'improvviso aumento del valore di corrente nella curva potenziodinamica, osservato per alcuni campioni, è legato alla rottura dello strato di ossido superficiale della lega come avallato dalla letteratura [5].
- Possiamo evidenziare come alcuni campioni presentino, nelle curve di polarizzazione, un gradino netto riconducibile alla formazione di pit che danneggiano lo strato passivo protettivo. Non tutti i campioni presentano questo fenomeno. I campioni che presentano un  $E_{pit}$  più alto posseggono una migliore resistenza al pitting.
- I campioni orizzontali, in generale, mostrano una resistenza alla corrosione maggiore in quanto lo spessore dello strato superficiale di ossido passivo è maggiore e continuo.
- I campioni trattati termicamente, in alcuni casi, risultano avere delle resistenze alla corrosione superiori, poiché lo spessore dell'ossido passivo è aumentato ma, in

altri, l'effetto è opposto dal momento che tale strato si cricca e perde le sue caratteristiche protettive. Va sottolineato che, le leghe considerate, dal punto di vista di applicazione tecnologica, sono principalmente impiegate post trattamento termico.

- Dai risultati ottenuti è apparsa evidente una diversa risposta alla soluzione corrosiva di glicole etilenico in base alla direzione di costruzione (orizzontale/verticale) e in base al trattamento termico effettuato.
- Considerando la lega A20X, optare per il trattamento termico T6 long piuttosto che quello normale T6 non sembra tecnologicamente vantaggioso, sconveniente da un punto di vista industriale in termini di tempo e costo, in quanto non si ha un considerevole aumento nella resistenza a corrosione della lega (in questa considerazione non sono valutate altre eventuali migliorie a seguito del trattamento termico come aumento delle proprietà meccaniche).
- Dalla prova di immersione emerge come l'unica lega a formare depositi sulla superficie che aumentano il peso dei campioni sia la lega A20X; per le altre due leghe si è rilevato solo una minima diminuzione di peso percentuale, causata dalla perdita di materiale a seguito dei fenomeni corrosivi: parte del materiale viene corroso.
- Il comportamento induttivo è stato riscontrato esclusivamente nei campioni di lega A20X dopo il trattamento termico. Si è ipotizzato che tale fenomeno sia associato alla formazione di composti di magnesio sulla superficie della lega. Nella microstruttura della lega il magnesio si trova principalmente ai bordi di grano e non in soluzione solida: tende a migrare più rapidamente verso la superficie, passare in soluzione nell'elettrolita e formare dei composti responsabili del comportamento induttivo.
- L'analisi delle cross-section di A20X ha permesso lo studio della morfologia della superficie, in particolare dell'ossido superficiale, prima e dopo il trattamento termico. Si conferma che il trattamento termico porta alla rottura e fessurazione delle scaglie di ossido superficiale. L'osservazione al SEM ha rivelato la presenza di stratificazioni di depositi come risultato dell'esposizione prolungata all'ambiente corrosivo di acqua e glicole etilenico. Per capire se questo deposito è vantaggioso in termini di protezione dalla corrosione sarebbe opportuno procedere con un'analisi EIS per verificare se lo strato superficiale protegge la lega sottostante, o se invece è indice di una corrosione

avanzata. Si dovrebbe eseguire un'analisi EIS sui campioni post immersione per verificare se lo strato di ossido formato è protettivo o se la corrosione è altresì favorita: se l'impedenza diminuisce allora il campione continua a corrodersi ed è indebolito mentre se l'impedenza aumenta allora lo strato di ossidi che si forma protegge il campione da ulteriore corrosione.

Gli sviluppi di ricerca futuri in questo ambito sono focalizzati sull'estensione degli studi riguardo la corrosione localizzata delle leghe di alluminio. Per studi futuri, si suggerisce l'impiego di tecniche avanzate di caratterizzazione, come la microscopia elettronica a trasmissione (TEM) e la spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) per analizzare con maggiore dettaglio la composizione e la struttura del film di ossido protettivo superficiale.

Dal punto di vista applicativo, i risultati ottenuti suggeriscono che la selezione della lega, dell'orientazione di costruzione e del trattamento termico deve essere attentamente valutata in funzione delle condizioni operative a cui il materiale sarà sottoposto.

Importante è altresì lo studio e la ricerca di nuove leghe di alluminio performanti per la costruzione con le tecniche di manifattura additiva emergenti al fine di poter personalizzare la geometria degli scambiatori di calore per aumentarne l'efficienza ma ridurre peso e ingombro. Ci sono numerose sfide ancora da affrontare, comprese le caratteristiche dei materiali, la qualità e l'affidabilità delle parti; i modelli AM hanno dimostrato che la fabbricazione additiva può essere competitiva in termini di costi con i metodi di produzione tradizionali. Ad oggi, grazie alla manifattura additiva, gli scambiatori di calore vengono proposti con nuove e più complesse geometrie, ma ci sono ancora ostacoli che devono essere superati per quanto riguarda l'affidabilità e la resistenza a fatica. La produzione additiva ha il potenziale per facilitare una grande innovazione per la prossima generazione di scambiatori di calore più efficienti. [1]

In conclusione, questo studio ha fornito informazioni fondamentali sulla resistenza a corrosione delle leghe di alluminio considerate e sui fattori che ne influenzano il comportamento; una comprensione più approfondita consente di sviluppare strategie più

mirate per ottimizzare la resistenza a corrosione e l'affidabilità in applicazioni industriali critiche quali gli scambiatori di calore.

## CAPITOLO 5: Riferimenti bibliografici

[1] “A Review of Recent Advances in Additively Manufactured Heat Exchangers” Ellery Klein, Jiazhen Ling, Vikrant Chandramohan Aute, Reinhard Radermacher, 2018.

[2] ASTM F2792-12a, «Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies,» ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.

[3] Professor Luca Iuliano, Materiale Didattico Corso 02RKGMZ “Tecniche di Fabbricazione Additiva”, Politecnico di Torino 2023.

[4] “Effect of precipitation hardening on the microstructure, mechanical, and corrosion properties of additively manufactured A20X aluminum alloy”, H. Karimialavijeh a, A. Chakraborty a, M. Azzi a, M. Proebstle b, E. Martin, 2024.

[5] Localized and stress corrosion cracking of sensitized Al-Mg-Sc-Zr alloy manufactured by laser powder bed fusion, Leticia Cabrera-Correa, Leandro Gonz’alez-Rovira, Adri’an Ojeda-L’opez, Juan de Dios L’opez-Castro, F. Javier Botana, 2023.

[6] “Low-Power Laser Powder Bed Fusion Processing of ScAlmloy”, Alessandra Martucci, Alberta Aversa, Diego Manfredi, Federica Bondioli, Sara Biamino, Daniele Ugues, Mariangela Lombardi and Paolo Fino, 2022.

[7] Book “Laser Additive Manufacturing of Metallic Materials and Components”, Author Dongdong Gu, 2023.

[8] “Review of laser powder bed fusion (LPBF) fabricated Ti-6Al-4V: process, post-process treatment, microstructure, and property” Sheng Cao<sup>1</sup>, Yichao Zou<sup>1</sup>, Chao Voon Samuel Lim, and Xinhua Wu, 2021.

[9] K.A. Yasakau, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira, "Role of intermetallics in corrosion of aluminum alloys", Smart corrosion protection, 2018.

[10] Professor P. Fino, Materiale didattico, Corso di Materiali per la fabbricazione additiva, Politecnico di Torino, 2019.

[11] "Direct aging of additively manufactured A20X aluminum alloy", H. Karimialavijeh a, M. Ghasri-Khouzani b, A. Chakraborty a, M. Pröbstle c, E. Martin, 2023.

[12] "Microstructure and strength of selectively laser melted AlSi10Mg", J. Wu, X.Q. Wang, W. Wang, M.M. Attallah, M.H. Loretto, 2016.

[13] "Comparison of Microstructure and Mechanical Properties of Scalmetalloy® Produced by Selective Laser Melting and Laser Metal Deposition", Mustafa Awd, Jochen Tenkamp, Markus Hirtler, Shafaqat Siddique, Markus Bambach and Frank Walther, 2017.

[14] F. Chen, Z. Chen, F. Mao, T. Wang e Z. Cao, "TiB<sub>2</sub> reinforced aluminum based in situ composites fabricated by stir casting", Materials Science and Engineering: A, vol. 625, pp. 357-368, 2015.

[15] "Revisiting heat treatments for additive manufactured parts: A case study of A20X alloy" Jayant Barodea, Ashok Vayyalac, Enrico Virgillitoa, Alberta Aversa, Joachim Mayerc, Paolo Finoa, Mariangela Lombardia, 2023.

[16] J. Zhang, B. Song, Q. Wei, D. Bourell e Y. Shi, "A review of selective laser melting of aluminum alloys: Processing, microstructure, property and developing trends", Journal of Materials Science & Technology, vol. 35, pp. 270-284, 2019.

[17] S. Lathabai, “Additive Manufacturing of Aluminium-based Alloys and Composites in Fundamentals of Aluminium Metallurgy”, 2018, pp. 47-92.

[18] M. V. Boniardi e A. Casaroli, “Failure Analysis and Forensic Engineering - L'alluminio e le sue leghe”, 2013.

[19] Materiale didattico Corso 01NGFMZ “Ingegneria dei Materiali, Professoressa Chiara Vitale Brovarone, Politecnico di Torino, 2022.

[20] P. Pedferri, “Corrosione e protezione dei materiali metallici”, clup, Milano, 1978.

[21] Materiale Didattico Corso 08ALJMZ “Corrosione e protezione dei materiali”, Professoressa Sabrina Grassini, Politecnico di Torino 2024.

[22] “Effect of temperature on corrosion behavior of 3003 aluminum alloy in ethylene glycol–water solution”, Chen Xin, Tian Wenming, Li Songmei, Yu Mei, Liu Jianhua, School of Material Science and Technology, Beihang University, Beijing 100083, China, 2016.

[23] <https://www.eos.info/metal-solutions/metal-materials/aluminium#eos-aluminium-alsi10mg>

[24] <https://www.eckart.net/en/a20x>

[25] <https://shop.carpenteradditive.com/products/scalmalloy>

[26] [https://www.eos.info/01\\_parts-and\\_applications/industry\\_different\\_parts\\_applications/metal\\_parts\\_applications/parts\\_metal\\_medical/dental/eos\\_m-270\\_dental\\_2017\\_en\\_web.pdf](https://www.eos.info/01_parts-and_applications/industry_different_parts_applications/metal_parts_applications/parts_metal_medical/dental/eos_m-270_dental_2017_en_web.pdf)

[27] “Mechanistic aspects of electrochemical corrosion of aluminum alloy in ethylene glycol–water solution” G.A. Zhanga, L.Y. Xua, Y.F. Chenga, 2008.

[28] “EIS Data fitting – How to obtain good starting values of equivalent circuit elements”, Metrohm Autolab, 2019.

[29] <https://www.alfatest.it/tecniche/microscopia-elettronica-spettroscopia-edx/>

[30] H. Khan, A. S. Yerramilli, A. D'Oliveira, T. L. Alford, D. C. Boffito e G. S. Patience, “Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy XRD”, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2019.

[31] A. Aballe, M. Bethencourt, F.J. Botana, M. Marcos, M.A. Rodríguez-Chacón, Seguimiento de la corrosión de la aleación AA2024 en disoluciones de NaCl mediante la medida del ruido electroquímico, Rev. De. Metal. 34 (1998).

[32] T. Bellezze, G. Giuliani, A. Viceré, G. Roventi, Study of stainless steels corrosion in a strong acid mixture. Part 2: anodic selective dissolution, weight loss and electrochemical impedance spectroscopy tests, Corros. Sci. (2018).

[33] M. Orazem, B. Tribollet, Electrochemical impedance spectroscopy, John Wiley & Sons, Inc, 2008.

[34] L. Bai, B.E. Conway, AC Impedance of Faradaic Reactions Involving Electrosorbed Intermediates: Examination of Conditions Leading to Pseudoinductive Behavior Represented in Three-Dimensional Impedance Spectroscopy Diagrams, J. Electrochem. Soc. 138 (1991).

[35] C. Cao, On the impedance plane displays for irreversible electrode reactions based on the stability conditions of the steady-state—I. One state variable besides electrode potential, *Electrochim. Acta.* 35 (1990).

[36] “Change in microstructure of selectively laser melted AlSi10Mg alloy with heat treatments” Naoki Takata\*, Hirohisa Kodaira<sup>1</sup>, Keito Sekizawa<sup>1</sup>, Asuka Suzuki, Makoto Kobashi, Department of Materials Process Engineering, Japan, 2017.



## **CAPITOLO 6: Ringraziamenti**

I ringraziamenti principali vanno ai miei genitori che hanno finanziato questi tre anni di studio e il corso di inglese necessario per l'accesso alla magistrale. Ringrazio papà per tutte le volte che ha aspettato in stazione il mio arrivo nelle sere in cui concludevo le lezioni più tardi: avere qualcuno che ti aspetta e con cui scambiare due parole aiuta ad alleviare il peso della giornata. Ringrazio mamma per tutte le volte che sono arrivata a casa tardi e mi ha fatto trovare sempre un sorriso, due chiacchiere e qualcosa di buono cucinato apposta per me. Questi ricordi sono sicuramente la parte più bella di questi anni, che ricorderò per sempre.

Ringrazio Mike e tutte le persone a me care che mi hanno permesso di vivere questo tempo con la massima serenità incoraggiandomi a fare del mio meglio.

Ringrazio Leonardo e Alberta e la Professoressa Grassini per avermi permesso di svolgere questo lavoro di tesi: un grazie per tutte le conoscenze trasmesse, sia in laboratorio ma soprattutto di teoria, e per le ore spese nel meticoloso lavoro di correzione ed aiuto al fine di migliorare questo lavoro.

Infine ringrazio me stessa per la curiosità e la voglia di continuare a studiare dimostrata tre anni fa continuando il percorso universitario. Mai pensavo di essere all'altezza di poter diventare Ingegnere, ma alla fine di questo percorso posso dire che sì, di certo ci sono studenti più preparati e di maggior livello, ma che l'impegno e la dedizione possono compensare questa differenza permettendo comunque di raggiungere lo stesso traguardo.

Questi tre anni hanno richiesto tanto impegno, stress, sacrifici e tanta fatica. Spero che tutto ciò che questo percorso ha preso me lo possa ridare moltiplicato per dieci.