



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Ingegneria Industriale DII

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Influenza della porosità su microstruttura e resistenza alla corrosione di
campioni AM trattati mediante PEO

Relatore: Prof.ssa Katya Brunelli

Co-relatore: Ing. Luca Pezzato

Andrea Silva 1183835

Anno Accademico 2019/2020

Ringraziamenti

L'università è un lungo percorso e, al suo termine, arriva finalmente il giorno della laurea, così agognato da noi studenti. Durante questi anni è stata dura: la facoltà di ingegneria non è mai stata clemente con me, così come con i miei colleghi, sia in triennale a Cosenza, che in magistrale a Padova. Se ho raggiunto questo traguardo, è merito della mia tenacia, ma anche di coloro i quali mi hanno sostenuto fin dal principio. Innanzitutto, vorrei ringraziare la mia famiglia per avermi sostenuto nella mia scelta di frequentare l'università, dandomi supporto economico, morale e affetto nei momenti di maggiore solitudine, specialmente mia sorella che mi ha tenuto compagnia negli ultimi anni. Una menzione speciale va a mio zio Nicola e sua moglie Teresa per la loro assidua presenza nei momenti positivi e negativi: so di poter contare sempre su di voi e sono fiero che festeggiate i miei successi come se fossi figlio vostro. Un ringraziamento speciale va ai miei amici più cari: Fabrizio da Reggio, Antonio da Cosenza, Silvio da Bologna, David e Edoardo da Padova. Non dimenticherò mai i miei carissimi colleghi di Cosenza e Padova (tra cui Gianni, Vincenzo, Gianfranco, Alice, Francesco, Alberto, Annina, Zaccaria e Tobia) con cui ho passato tantissime serate spensierate. Ringrazio anche i miei amici sparsi per l'Italia uniti dalla passione dei videogiochi, con cui ho condiviso la maggior parte del mio tempo libero, specialmente durante il lockdown. Ringrazio caramente i prof. Crea, Candamano e Macario per il loro supporto durante la triennale. Inoltre, ringrazio il prof. Dabalà per avermi accolto come tesista magistrale nel laboratorio di metallurgia in cui ho conosciuto la mia carissima relatrice, la prof.ssa Brunelli, e le migliori persone che un tesista possa desiderare: il mio santo protettore Luca, i miei confidenti Alessio e Mattia, la dolce-amara Denise, Pietro, Claudio, Max e Giulia. Vi ringrazio per il vostro affetto, in laboratorio ho trovato una seconda famiglia: non vi dimenticherò mai e spero vi ricordiate di me. In caso contrario, porterò qualche regalo da giù per rinfrescarvi la memoria: in fondo, sono io il tesista numero 1 (cit. Mattia).

Riassunto

Questo lavoro di tesi tratta la caratterizzazione di rivestimenti ottenuti tramite ossidazione anodica al plasma (PEO) su leghe AlSi10Mg, stampate in 3D con la tecnica della fusione laser selettiva a letto di polvere (*Selective Laser Melting*, SLM). Nel primo capitolo, vengono brevemente illustrate le tecniche di manifattura additiva (*Additive Manufacturing*, AM) e ossidazione anodica al plasma, evidenziandone vantaggi, svantaggi e gli studi in campo industriale e scientifico. Nel secondo capitolo, vengono analizzati i campioni AM, a diverso grado di porosità, per osservarne le caratteristiche microstrutturali, mettendole a confronto con un campione della medesima lega, prodotto con processi di fonderia. I campioni vengono osservati al microscopio ottico, al microscopio a scansione elettronica (SEM) e al diffrattometro a raggi X (XRD). Nel terzo capitolo, vengono analizzati i campioni rivestiti tramite PEO, studiati con lo stesso metodo di caratterizzazione utilizzato per i substrati non rivestiti. I campioni trattati tramite PEO, inoltre, sono stati sottoposti ad un'analisi di spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) per evidenziare la composizione degli strati più esterni del rivestimento. Nel quarto capitolo, viene quantificata la resistenza alla corrosione dei campioni tramite prove di polarizzazione anodica e di spettroscopia d'impedenza elettrochimica, confrontando i substrati con i campioni rivestiti per verificare se il rivestimento migliori efficacemente la resistenza chimica dei materiali utilizzati. Infine, nel capitolo conclusivo, vengono brevemente riassunti i risultati del lavoro di ricerca, analizzando l'influenza della porosità, variabile in funzione dei parametri del processo SLM, sulla microstruttura e sulla resistenza chimica dei substrati e dei campioni AM rivestiti.

Indice

Capitolo 1: Introduzione	1
1.1 L'ossidazione anodica al plasma (PEO)	1
1.1.1 Meccanismo di formazione di un rivestimento PEO.....	2
1.1.2 Microstruttura del rivestimento PEO	4
1.2 Manifattura additiva (AM)	5
1.2.1 Fusione laser selettiva (SLM).....	5
1.3 Studi su leghe di Al prodotte con la tecnica SLM	6
1.3.1 Dipendenza dai parametri di processo.....	6
1.3.2 Trattamenti termici su componenti AM	7
1.3.3 Confronto tra leghe di fonderia e leghe stampate in 3D.....	7
1.3.4 Influenza della composizione	8
1.4 Anodizzazione e PEO su componenti AM	8
1.4.1 PEO su leghe di Ti per la produzione di protesi.....	9
1.5 Obiettivi della tesi	9
Capitolo 2: Caratterizzazione dei campioni non rivestiti	11
2.1 Campioni in lega di alluminio stampati in 3D	11
2.1.1 Parametri del processo SLM e proprietà meccaniche	11
2.1.2 Proprietà delle polveri	12
2.2 Microstruttura dei campioni non rivestiti	14
2.2.1 Confronto microstrutturale tra campioni AM e lega di fonderia.....	15
2.2.2 Analisi SEM dei campioni non rivestiti	20
2.2.3 Analisi XRD dei campioni AM.....	25
2.3 Preparazione del rivestimento PEO	26
2.4 Prove di corrosione	27

Capitolo 3: Caratterizzazione dei campioni trattati tramite PEO	29
3.1 Caratterizzazione al SEM dei rivestimenti PEO	29
3.2 Analisi XPS	41
3.3 Analisi XRD dei campioni rivestiti	43
Capitolo 4: Prove di corrosione	47
4.1 Prove di polarizzazione anodica	47
4.2 Prove di spettroscopia di impedenza	50
Capitolo 5: Conclusioni	55
5.1 Influenza della porosità nei campioni non rivestiti	55
5.2 Influenza della porosità nei campioni rivestiti	56
5.3 Spunti per ricerche successive sul PEO su campioni AM	56
Bibliografia	59

Capitolo 1

Introduzione

1.1 L'ossidazione anodica al plasma (PEO)

Negli ultimi anni, le industrie automobilistiche e aerospaziali hanno rivolto la loro attenzione sui metalli leggeri quali leghe di alluminio, magnesio e titanio. Questi metalli sono caratterizzati da un ottimo rapporto tra proprietà meccaniche e peso, però esibiscono proprietà chimiche e tribologiche non soddisfacenti. In particolare, le leghe hanno bassa resistenza all'abrasione, inoltre, essendo difficili da lubrificare, esibiscono alti coefficienti di attrito che ne limitano l'effettiva operatività. Per risolvere questo problema, sono stati studiati molti rivestimenti. Recentemente, la ricerca ha evidenziato la possibilità di migliorare le proprietà di resistenza a corrosione e tribologiche delle leghe leggere con la tecnica dell'ossidazione anodica al plasma (*Plasma Electrolytic Oxidation*, PEO).

L'ossidazione anodica al plasma permette di rivestire un metallo con uno strato ceramico che esibisce un'alta resistenza alla corrosione e all'usura, a cui è possibile attribuire ulteriori proprietà in funzione delle condizioni operative e del tipo di elettrolita utilizzato. Questa tecnologia è analoga all'anodizzazione tradizionale: le principali differenze sono evidenziate in tabella 1.1.

Tabella 1.1: differenze tra anodizzazione tradizionale a corrente continua (DC) e ossidazione anodica al plasma [15].

Proprietà	Anodizzazione DC	PEO
Potenziale della cella [V]	20-80	120-300
Densità di corrente [A/cm ²]	<10	<30
Pre-trattamenti superficiali	Critici	Non critici
Elettrolita generalmente utilizzato	Acido solforico, cromico o fosforico	Alcalini o pH neutri
Spessore del rivestimento [μm]	<10	<200
Durezza del rivestimento	Moderata	Elevata
Adesione al substrato	Moderata	Molto elevata
Controllo della temperatura	Critica	Non importante

La tecnica PEO, infatti, esibisce molteplici vantaggi rispetto all'anodizzazione tradizionale [1]:

- a) è possibile ottenere una vasta gamma di proprietà superficiali (resistenza alla corrosione, resistenza ad usura, comportamento dielettrico o da barriera termica);
- b) è possibile rivestire pezzi con geometria complessa;
- c) i rivestimenti sono caratterizzati da un'alta adesione al substrato;
- d) l'elettrolita non contiene sostanze tossiche, rendendo il processo più ecosostenibile;
- e) il calore sviluppato durante il processo è pressoché trascurabile, quindi, la microstruttura del substrato permane alla fine del processo;
- f) i costi sono contenuti, inoltre, l'equipaggiamento necessario è semplice da utilizzare;
- g) il rivestimento PEO, essendo più spesso, offre una maggiore protezione per il substrato.

La tecnica PEO viene effettuata in una cella elettrolitica sottoposta ad una tensione nettamente più alta rispetto all'anodizzazione tradizionale. In queste condizioni, lo strato di ossido perde le sue caratteristiche isolanti permettendo lo sviluppo di microscariche che, muovendosi sulla superficie del campione, generano rivestimenti ceramici spessi e altamente protettivi. I rivestimenti PEO vengono prodotti collegando un anodo (il substrato) e un catodo, immersi in un elettrolita, ad un generatore di corrente. L'elettrolita deve essere raffreddato con un sistema di raffreddamento ad acqua con bagno termostato, in cui il fluido di raffreddamento viene agitato meccanicamente per omogeneizzare la temperatura. L'anodo da rivestire deve essere preventivamente lucidato con carte abrasive, sgrassato in acetone e pulito in acqua distillata. A seguito del trattamento, il campione deve essere risciacquato con acqua distillata e asciugato in aria.

1.1.1 Meccanismo di formazione di un rivestimento PEO

Naturalmente, un metallo è ricoperto di uno strato di ossido passivo che, però, non è sufficientemente spesso da assicurare un'efficace protezione. Quando il generatore di corrente viene acceso, la tensione cresce rapidamente e iniziano le reazioni anodiche e catodiche che causano un ingente sviluppo di gas. Questa fase, tipica dell'anodizzazione, ispessisce lo strato di ossido naturale, formando uno strato isolante poroso con struttura colonnare perpendicolare al substrato. Quando la tensione raggiunge il valore critico di *breakdown*, l'ossido si comporta da conduttore, dando luogo ad un gran numero di microscariche piccole e uniformi che, muovendosi sulla superficie del campione, generano micropori in punti casuali della superficie.

Se il processo viene effettuato a corrente costante, questa fase è caratterizzata da un aumento repentino del potenziale fino al raggiungimento di un valore pressoché costante.

Le scariche, durante il processo, evolvono, passando da un colore bianco al giallo e infine all'arancione in funzione del numero di scariche. Lo spessore del rivestimento cresce rapidamente quando le scariche sono gialle e arancioni. All'aumentare dello spessore, cresce anche il potenziale che, raggiunto un certo valore critico, causa un aumento dell'intensità delle scariche che, se eccessiva, può indurre morfologie molto rugose e porose, peggiorando le prestazioni del rivestimento. In genere, perciò, per ottenere rivestimenti altamente protettivi, è opportuno evitare un eccessivo aumento del potenziale.

Il processo di formazione del rivestimento si compone di tre fasi:

- I. A causa delle microscariche, si formano dei canali microscopici all'interno dei quali i materiali che compongono il rivestimento possono diffondere o fondere a causa della pressione elevata e delle alte temperature, dando luogo a fasi amorfe o metastabili. In presenza di un forte campo elettrico, gli anioni presenti nell'elettrolita (quali PO_4^{3-} o SiO_3^{2-}) possono entrare nei canali per elettroforesi.
- II. Gli ossidi vengono raffreddati velocemente dall'elettrolita, causando un aumento dello spessore del rivestimento in corrispondenza dei canali formati dalle microscariche. Il raffreddamento del canale causa la deposizione dei prodotti di reazione sui muri del canale, chiudendo il poro.
- III. Infine, i gas prodotti dalle reazioni vengono espulsi dal canale, lasciando dei fori superficiali che assumono la caratteristica forma a vulcano, tipica del processo di ossidazione anodica al plasma.

Queste tre fasi si ripetono durante tutto il trattamento superficiale, dando luogo ad un rivestimento con spessore uniforme. I parametri controllanti del processo PEO sono:

- a) il materiale che costituisce il substrato, il quale influenza le proprietà finali del rivestimento;
- b) l'elettrolita utilizzato, in quanto influenza la velocità di crescita del rivestimento, la struttura e la composizione delle fasi;
- c) i parametri elettrici quali tensione applicata, densità di corrente, tipo di generatore (a corrente continua o alternata);
- d) la temperatura del processo che, normalmente, varia tra i 20 e i 40°C per evitare una riduzione della durezza del rivestimento e assicurare un'ossidazione omogenea di tutta la superficie;
- e) il tempo di ossidazione, che deve essere ottimizzato per ottenere le proprietà superficiali desiderate.

1.1.2 Microstruttura del rivestimento PEO

Il rivestimento può essere diviso in quattro zone distinte (figura 1.1):

- I. strato più esterno del rivestimento, poroso, composto dalla superficie dei crateri;
- II. strato intermedio poroso costituito dai canali dei pori e dei crateri;
- III. strato intermedio relativamente compatto con un numero limitato di pori;
- IV. strato più interno, aderente al substrato e molto sottile (spessore minore di $1\mu\text{m}$).

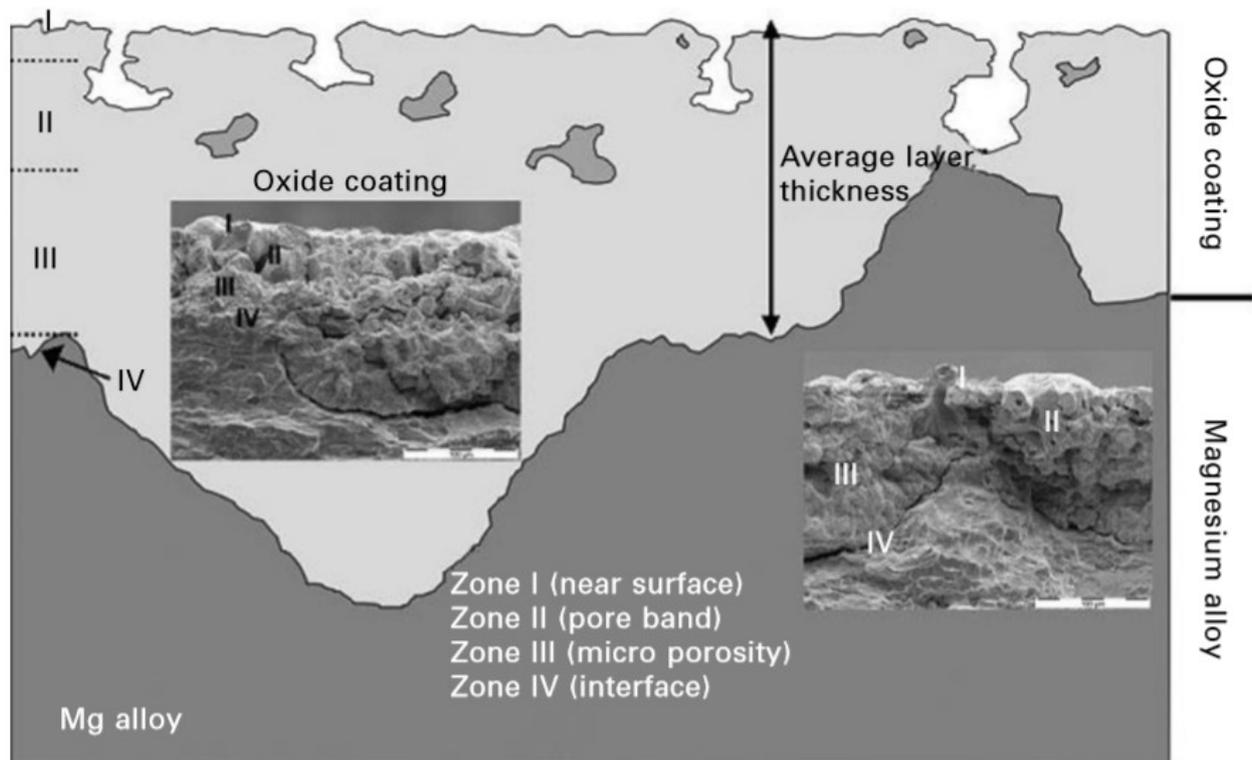


Figura 1.1: Rappresentazione schematica della sezione di un rivestimento PEO su leghe di magnesio [14].

La zona IV rappresenta lo strato barriera che conferisce protezione contro la corrosione. La zona III, detta anche strato funzionale, è caratterizzata da un'alta durezza, perciò conferisce resistenza all'usura. Le zone I e II formano lo strato esterno poroso, detto anche strato tecnologico, che può fungere da substrato per ulteriori rivestimenti organici o inorganici. Tra le varie ricerche presenti in letteratura è possibile citare il lavoro di Pezzato et al. [17], i quali hanno applicato un rivestimento sol-gel idrofobico in silice modificata su campioni in lega di Al e Mg trattati preventivamente tramite PEO. La ricerca ha evidenziato come le porosità tipiche del rivestimento PEO offrano le condizioni perfette per l'applicazione del sol-gel, in quanto il *coating* risulta più spesso, più aderente e più uniforme rispetto al medesimo rivestimento applicato sulle stesse leghe metalliche non trattate.

1.2 Manifattura additiva (AM)

La manifattura additiva (*Additive Manufacturing*, AM) è una tecnologia che permette di produrre un componente a partire da un progetto CAD sovrapponendo strati di materiale che costituiscono la sezione del pezzo. La manifattura additiva è molto versatile, in quanto è possibile produrre pezzi con geometria variabile con un unico processo, rendendola particolarmente adatta alla produzione di prototipi o di componenti in numero limitato. Questa tecnologia richiede tempi molto lunghi, perciò è sconsigliata per la produzione in serie.

La manifattura additiva, nonostante sia più diffusa nel campo dei polimeri a causa delle basse temperature di processo, viene utilizzata anche per i metalli. Una delle tecniche più utilizzate per la produzione additiva dei metalli è la fusione laser selettiva a letto di polvere (*Selective Laser Melting*, SLM), in quanto produce con accuratezza componenti dalla geometria molto complessa.

1.2.1 Fusione laser selettiva (SLM)

La fusione laser selettiva viene utilizzata per fondere e sinterizzare particelle metalliche e ceramiche. I polimeri sono facilmente fusibili con laser, i metalli, invece, essendo caratterizzati da un'alta conducibilità termica e da un basso coefficiente di assorbimento, sono più difficili da processare. Per fondere i metalli, è necessario utilizzare laser con lunghezze d'onda compatibili con la polvere metallica e lenti aggiuntive per minimizzare le distorsioni. Per migliorare la qualità dei componenti, il pattern del laser viene accuratamente progettato per adattarlo alla polvere metallica, inoltre, l'atmosfera è normalmente inerte e controllata durante il trattamento.

I parametri che controllano il processo SLM sono divisibili in quattro grandi categorie:

- a) parametri del laser (potenza del laser, dimensione dello spot, frequenza);
- b) parametri di scansione, tra cui velocità di scansione (*scan speed*), distanza tra linee di scansione (*scan spacing*) e pattern di scansione (*scan pattern*);
- c) parametri relativi alla polvere metallica (forma delle particelle, dimensione e distribuzione, proprietà del materiale, spessore dello strato di polvere);
- d) parametri relativi alla temperatura (temperatura del letto di polvere, omogeneità della temperatura, ecc).

La densità dell'energia applicata è, però, il parametro che influenza maggiormente la struttura e le proprietà finali del componente. Questa energia, infatti, caratterizza le pozze di fusione dovute al passaggio del laser, caratteristiche del processo.

L'equazione 1.1 lega la densità dell'energia applicata E_A ai parametri principali dell'SLM:

$$E_A = \frac{P}{U * SP} \quad (1.1)$$

In cui P è la potenza del laser, U la velocità di scansione e SP la distanza tra due linee di scansione parallele [16]. Le linee di scansione formano le pozze di fusione sovrapponendosi tra loro.

Il comportamento dei materiali prodotti per fusione laser selettiva è ancora oggetto di studio: generalmente, un laser che percorre lunghi tragitti produce materiali sottoposti ad alti sforzi residui e distorsioni. Per ottenere pezzi ad alte prestazioni, quindi, è consigliabile dividere la superficie del componente in piccoli pezzi per ridurre il tragitto percorso dal laser.

La tecnica SLM è in continua espansione e può essere effettuata su un gran numero di metalli (leghe di Al, acciai, leghe di Ti, super-leghe di Ni, metalli preziosi). Questa tecnologia produce pezzi con finitura superficiale e proprietà ottimali ma non è facilmente implementabile negli attuali processi di produzione perché effettuata in atmosfera inerte. Ciononostante, grazie alla sua versatilità, l'SLM ha trovato terreno fertile in applicazioni aerospaziali e biomediche: con l'SLM, infatti, è possibile produrre pezzi con geometria estremamente complessa, spesso non riproducibile con processi massivi o di asportazione di truciolo. Attualmente, la grande quantità di energia richiesta limita le applicazioni industriali dell'SLM ma, in futuro, questa tecnologia potrebbe sostituire i processi di trasformazione tradizionali in un maggior numero di settori.

1.3 Studi su leghe di Al prodotte con la tecnica SLM

La tecnica SLM è attualmente oggetto di studio ma, in letteratura, sono disponibili alcuni articoli scientifici che analizzano le proprietà dei componenti AM, individuando la loro dipendenza dai parametri di processo e dalla composizione della lega. Altri studi, invece, hanno confrontato le prestazioni dei componenti AM rispetto alle medesime leghe prodotte con processi di colata.

1.3.1 Dipendenza dai parametri di processo

Come già accennato, la densità di energia gioca un ruolo importante, in quanto è il parametro che maggiormente influenza la microstruttura e le proprietà meccaniche dei componenti AM. Maamoun et al. [2], studiando la lega AlSi10Mg, hanno confermato che il grado porosità, la velocità di solidificazione e la forma dei pori dipendono dalla densità di energia.

Un'alta densità di energia dà luogo a componenti più densi, mentre la variazione della velocità di solidificazione induce microstruttura con grana cristallina più o meno fine, enfatizzando la versatilità del processo.

Le proprietà meccaniche dei componenti AM sono state successivamente misurate sul piano X-Y e in direzione Z per considerare l'anisotropia dei campioni AM, ampiamente studiata da Kempen et al. [3]. Dopo aver analizzato l'andamento di microdurezza, sforzo di snervamento e sforzo di rottura in funzione dei parametri del laser e di scansione, Maamoun et al. [2] hanno dimostrato che esiste un range ottimale di densità di energia, all'interno del quale si ottiene la migliore microstruttura e, di conseguenza, le migliori proprietà meccaniche.

1.3.2 Trattamenti termici su componenti AM

Alcuni studi hanno focalizzato la loro attenzione sull'efficacia di eventuali trattamenti termici su componenti AM. Han et al. [4], in particolare, hanno studiato l'invecchiamento della lega AlSi10Mg, spiegando che il trattamento termico causa una riduzione dello sforzo di snervamento ma, di contro, la duttilità del metallo incrementa a causa del rilassamento delle tensioni residue, della crescita della grana cristallina e della precipitazione di Si in corrispondenza dei bordi delle pozze di fusione. Brandl et al. [5], invece, hanno analizzato il comportamento a fatica della stessa lega dimostrando che i campioni prodotti su piastre riscaldate sono caratterizzati da una maggiore resistenza a fatica, in quanto il numero di punti ad alta intensificazione degli sforzi si riduce notevolmente. Nello stesso studio, Brand et al. hanno invecchiato artificialmente alcuni campioni per eliminare l'anisotropia dovuta al processo SLM. Contemporaneamente, è stato osservato un miglioramento della resistenza a fatica a seguito del trattamento termico sui campioni AM.

1.3.3 Confronto tra leghe di fonderia e leghe stampate in 3D

Alcuni studiosi hanno ritenuto importante il confronto tra leghe di fonderia e leghe AM per verificare se la tecnica SLM riesca effettivamente a produrre componenti di qualità superiore a fronte della maggiore complessità del processo. Manfredi et al. [6] hanno evidenziato che le leghe di Al prodotte per AM esibiscono migliori proprietà meccaniche rispetto alle medesime leghe prodotte per colata in quanto il veloce raffreddamento a seguito del passaggio del laser riduce la dimensione media della grana cristallina. In termini resistenziali, perciò, i componenti AM hanno proprietà superiori, offrendo nuovi sbocchi applicativi alle leghe leggere. Fathi et al. [7] hanno, invece, confrontato il comportamento a corrosione della lega AlSi10Mg prodotta tramite SLM con la lega A360 di composizione simile. I campioni AM hanno mostrato una maggiore resistenza alla corrosione rispetto alla lega A360, soggetta a corrosione localizzata dovuta all'elevata presenza di precipitati.

I campioni AM, grazie all'alta velocità di solidificazione e raffreddamento, sono caratterizzati da una precipitazione meno marcata ai bordi delle pozze di fusione, riducendo l'effetto della corrosione localizzata. Anche Leon et al. [8] hanno confrontato il comportamento a corrosione della lega AlSi10Mg con la medesima lega di fonderia, evidenziando solo un leggero miglioramento. La differenza tra i risultati delle due ricerche è probabilmente dovuta alla differenza nella qualità dei materiali di partenza e nelle condizioni di processo.

1.3.4 Influenza della composizione

Le leghe Al-Si prodotte tramite AM sono caratterizzate dalla precipitazione del Si ai bordi delle pozze di fusione in funzione del contenuto di elemento alligante. Per questo motivo, alcuni ricercatori hanno studiato l'influenza della composizione sulle proprietà dei componenti AM. In particolare, Revilla et al. [9] hanno analizzato l'effetto del contenuto di Si sulla microstruttura e sulla resistenza alla corrosione delle leghe AlSi7Mg, AlSi10Mg e AlSi12. A seguito dell'attività di ricerca, non sono state osservate grandi differenze in termini microstrutturali, ciononostante, i materiali esibiscono un miglioramento della resistenza alla corrosione con l'aumento del contenuto di Si. Questo comportamento è probabilmente dovuto alla presenza di una rete parzialmente continua di precipitati che protegge l'Al dalle sostanze corrosive, inoltre, la graduale riduzione del contenuto di Mg incrementa la resistenza alla corrosione.

1.4 Anodizzazione e PEO su componenti AM

Come già accennato, la manifattura additiva ha trovato terreno fertile nell'industria aerospaziale e nelle applicazioni biomedicali. Per aumentare il range di applicazioni delle leghe prodotte tramite AM, sono state condotte alcune ricerche per analizzare il comportamento di tali componenti a seguito di trattamenti superficiali quali l'anodizzazione o l'ossidazione anodica al plasma. Revilla et al. [11] hanno analizzato l'anodizzazione in H_2SO_4 della lega AlSi10Mg prodotta tramite AM, confrontandola con un medesimo campione di fonderia, evidenziando le differenze nella microstruttura e nelle fasi del processo di anodizzazione. È stato osservato un gradiente nel grado di anodizzazione nelle direzioni X-Y e X-Z a causa dell'anisotropia dei componenti AM. Inoltre, la presenza di una rete continua di precipitati induce una maggiore ossidazione del Si rispetto al campione di fonderia, aumentando il potenziale richiesto per l'anodizzazione. Inoltre, è stato osservato un graduale aumento del potenziale in funzione del crescente contenuto di Si [12]. Il lavoro di ricerca, però, non chiarisce se l'ossidazione del Si ai bordi delle pozze di fusione contribuisca effettivamente all'incremento della resistenza alla corrosione.

Pezzato et al. [13] hanno, invece, analizzato il comportamento a corrosione di componenti AM trattati superficialmente tramite PEO, evidenziando un incremento della resistenza alla corrosione rispetto ai medesimi campioni non rivestiti. Escludendo questi pochi esempi, la quantità di lavori sulle leghe di Al presente in letteratura è piuttosto limitata, perciò, potrebbe essere interessante citare ricerche su altri tipi di materiale, quali le leghe di Ti.

1.4.1 PEO su leghe di Ti per la produzione di protesi

La lega Ti6Al4V viene attualmente impiegata per la produzione di protesi in campo biomedicale in quanto esibisce un modulo elastico comparabile con quello delle ossa. Per migliorare l'adesione al tessuto osseo, sono stati progettati biomateriali porosi prodotti tramite tecnologie di produzione additiva o, in alternativa, le leghe di Ti possono essere trattate superficialmente tramite PEO, generando una superficie porosa. Karaji et al. [10] hanno analizzato le proprietà meccaniche di componenti AM in Ti6Al4V trattati superficialmente con PEO, confrontandoli con le medesime protesi non rivestite. La loro attività di ricerca ha evidenziato come il PEO riesca a produrre una superficie porosa senza deteriorare eccessivamente le proprietà meccaniche della protesi, specialmente se il trattamento superficiale ha durata limitata (pochi minuti). Inoltre, è stato osservato un aumento della duttilità rispetto ai campioni non rivestiti.

1.5 Obiettivi della tesi

L'applicazione del PEO su leghe di Al prodotte tramite AM è attualmente oggetto di studio. Il seguente lavoro di Tesi si pone l'obiettivo di studiare in dettaglio la microstruttura dei campioni stampati in 3D rivestiti con la tecnica PEO, confrontandola con il substrato non rivestito e con campioni ottenuti per colata, anch'essi rivestiti con la tecnica PEO. I campioni, inoltre, vengono caratterizzati con la diffrazione a raggi X (XRD) su film sottili per evidenziare la composizione del rivestimento e la presenza di fasi amorfe. L'XRD su film sottili, infatti, esibisce un maggior numero di picchi, risultando più preciso per la valutazione del rivestimento. Tramite spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) vengono, invece, indagati gli strati più esterni del rivestimento. Infine, i campioni rivestiti e non vengono caratterizzati in termini di resistenza alla corrosione con prove di polarizzazione anodica e di spettroscopia di impedenza elettrochimica. I risultati della ricerca vengono analizzati per individuare la dipendenza di tali caratteristiche dalla porosità dei campioni AM, variabile in funzione delle condizioni di processo.

Capitolo 2

Caratterizzazione dei campioni non rivestiti

In questo capitolo vengono presentati i materiali utilizzati durante il lavoro di ricerca, descrivendo dettagliatamente i campioni prodotti tramite SLM in lega AlSi10Mg. Tali campioni vengono confrontati con un altro campione proveniente da processi di fonderia con la medesima composizione. Nel paragrafo successivo, l'attenzione si focalizza sulla microstruttura dei campioni AM e di fonderia, evidenziando le differenze principali tra i due materiali tramite immagini estratte dal microscopio ottico e dal microscopio elettronico a scansione (SEM). Nello stesso paragrafo, vengono presentati gli strumenti utilizzati per le analisi XRD e al SEM. Successivamente, viene spiegata in dettaglio la tecnica PEO con cui sono stati rivestiti i campioni. Infine, vengono descritti i metodi di analisi e caratterizzazione, illustrando gli strumenti utilizzati durante il lavoro di Tesi.

2.1 Campioni in lega di alluminio stampati in 3D

La lega di alluminio AlSi10Mg è stata impiegata per produrre i campioni stampati in 3D. Questa lega è molto comune nelle tecnologie AM in quanto presenta un ottimo rapporto tra proprietà meccaniche e peso. Inoltre, essendo caratterizzata da un'alta conducibilità termica, si raffredda molto velocemente, dando luogo a una microstruttura a grana fine con alta resistenza meccanica e chimica.

2.1.1 Parametri del processo SLM e proprietà meccaniche

Per studiare l'influenza della porosità sulla microstruttura dei componenti AM, sono stati prodotti quattro campioni con diverse condizioni di processo. Variando la potenza del laser e il tempo di esposizione, le proprietà dei campioni sono cambiate notevolmente, ottenendo materiali più o meno porosi.

Di conseguenza, le proprietà risultano estremamente variabili, rendendo necessario un maggior dettaglio nella descrizione di ogni campione. I parametri utilizzati durante la produzione dei campioni AM sono sintetizzati in tabella 2.1.

Tabella 2.1: parametri del processo SLM utilizzati per la produzione dei campioni AM.

Campione	Potenza del laser [W]	Tempo di esposizione [ms]	Distanza del punto [μm]	Hatch distance [μm]	Spessore dello strato [μm]
1	220	50	80	80	30
2	300	20	80	80	30
3	200	30	80	80	30
4	200	20	80	80	30

Dopo la fase di produzione, per ricavare le proprietà meccaniche dei campioni, sono stati effettuati dei test di trazione da cui sono stati estratti i valori dello sforzo di snervamento e dell'allungamento. Durante questa fase di analisi, è stata anche misurata la rugosità superficiale dei campioni, che varia in funzione dei parametri di processo. I risultati delle prove sono riportati in tabella 2.2.

Tabella 2.2: risultati delle prove a trazione e rugosità dei campioni stampati in 3D.

Campione	Sforzo di snervamento [MPa]	Allungamento	Rugosità
1	332 \pm 22	0.06 \pm 0.02	19.1
2	300 \pm 18	0.04 \pm 0.01	22.1
3	283 \pm 9	0.04 \pm 0.01	19.5
4	134 \pm 5	0.02 \pm 0.01	19.7

Dalle tabelle 2.1 e 2.2, si nota che il campione 1, caratterizzato dal tempo di esposizione più lungo, presenta le migliori proprietà meccaniche in assoluto. Osservando questo dato, è ragionevole aspettarsi che esso presenti il minor grado di porosità tra i campioni AM. Il campione 4, invece, essendo caratterizzato da un tempo di esposizione molto breve e da una bassa potenza del laser, è, chiaramente, il campione più poroso e, in effetti, presenta le peggiori proprietà meccaniche. I campioni 2 e 3, invece, essendo stati prodotti con condizioni di processo intermedie, avranno porosità abbastanza simile. Il grado di porosità effettivo verrà misurato nei paragrafi successivi dedicati alla microstruttura.

2.1.2 Proprietà delle polveri

I campioni AM sono stati ottenuti da polveri metalliche in lega AlSi10Mg. Le polveri sono state caratterizzate in termini di distribuzione granulometrica, diametro medio, densità apparente, scorrevolezza per proporre un quadro completo sulle proprietà dei materiali utilizzati.

Le proprietà delle polveri sono sintetizzate in tabella 2.3, mentre in figura 2.1 viene illustrata la loro distribuzione granulometrica.

Tabella 2.3: proprietà delle polveri utilizzate per la produzione dei campioni AM.

Proprietà	Valore	Normativa di riferimento
Densità apparente [g/cm ³]	1.33	EN ISO 3923-1
Scorrevolezza [s/50g]	84.0	EN ISO 4490
Comprimibilità [g/cm ³]	1.62	ASTM B 527
Diametro medio [μm]	42.3	Metodo Sauter

I parametri riportati nella tabella 2.3 sono fondamentali in quanto la tecnica SLM necessita di polveri di alta qualità per produrre componenti ad alte prestazioni. Se le polveri sono troppo fini, ad esempio, esse interagiscono tra loro per effetto elettrostatico, riducendo la scorrevolezza. Se le polveri hanno superficie specifica troppo alta, invece, possono reagire con l'ossigeno, dando luogo ad esplosioni molto pericolose. Questi problemi possono essere risolti con alcuni accorgimenti quali l'uso di un'atmosfera inerte o l'impiego di particolari sistemi di alimentazione delle polveri.

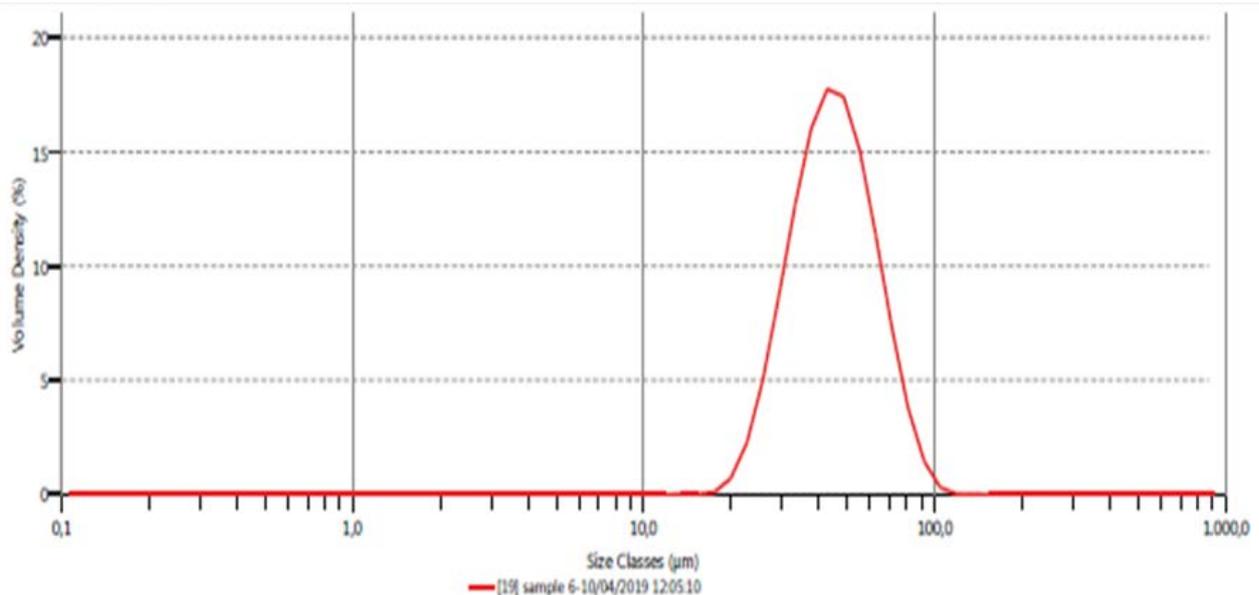


Figura 2.1: distribuzione granulometrica delle polveri utilizzate per produrre i campioni AM.

2.2 Microstruttura dei campioni non rivestiti

Prima di essere rivestiti tramite PEO, la lega AlSi10Mg di fonderia e i campioni AM sono stati analizzati al microscopio ottico e al microscopio elettronico a scansione (SEM).

Per le analisi al SEM, è stato utilizzato il microscopio elettronico a scansione Cambridge Stereoscan 440, fornito di un EDS Philips PV9800 (figura 2.2). Per studiare le fasi presenti nei campioni AM non rivestiti, è stata eseguita un'analisi XRD tramite un diffrattometro a raggi X Siemens D500, utilizzando la radiazione Cu K α (figura 2.3).

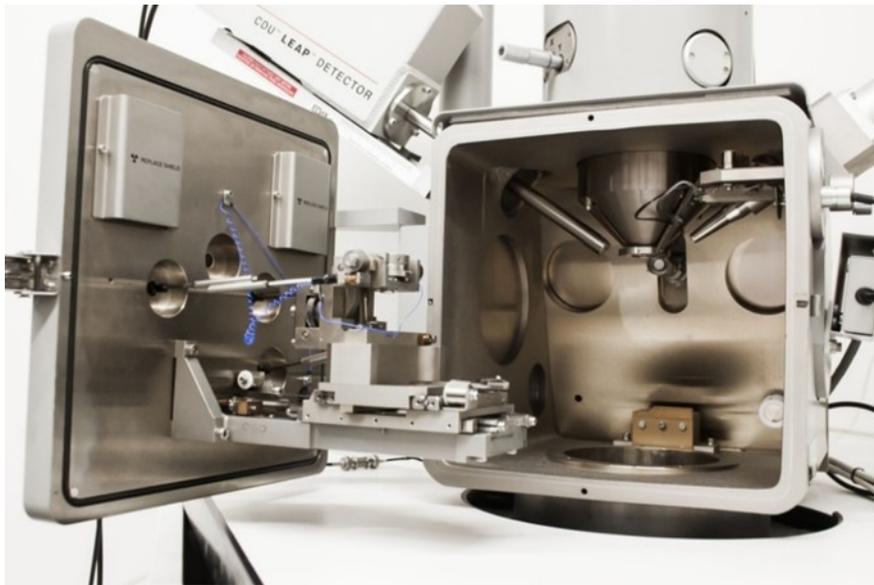


Figura 2.2: microscopio elettronico a scansione (SEM) utilizzato per la caratterizzazione dei campioni.

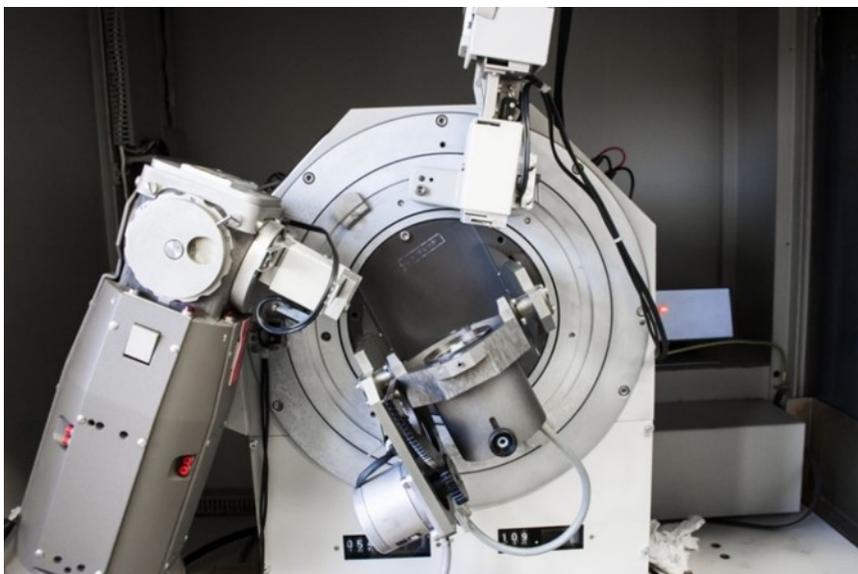


Figura 2.3: diffrattometro a raggi X utilizzato per la caratterizzazione dei campioni.

La presenza di alcune fasi può influenzare le proprietà meccaniche dei campioni AM, principalmente analizzate con test di micro-durezza Vickers. Per evidenziare le principali caratteristiche microstrutturali, sono state estratte immagini a vari ingrandimenti della superficie e della sezione dei campioni sia dal microscopio ottico che dal SEM. Per le analisi microstrutturali, i campioni sono stati inglobati in una resina termoindurente, lucidati con carte abrasive e panni con pasta diamantata e attaccati chimicamente. Nel caso del SEM, inoltre, i campioni sono stati carbonati per rendere la superficie più conduttiva.

2.2.1 Confronto microstrutturale tra campioni AM e lega di fonderia

Le immagini ottenute dal microscopio ottico vengono raccolte nelle figure 2.4, 2.5, 2.6, 2.7. In tabella 2.4, invece, sono riportati i risultati dei test di micro-durezza Vickers sui campioni AM e il grado di porosità dei medesimi campioni stimato tramite il software Image-J.

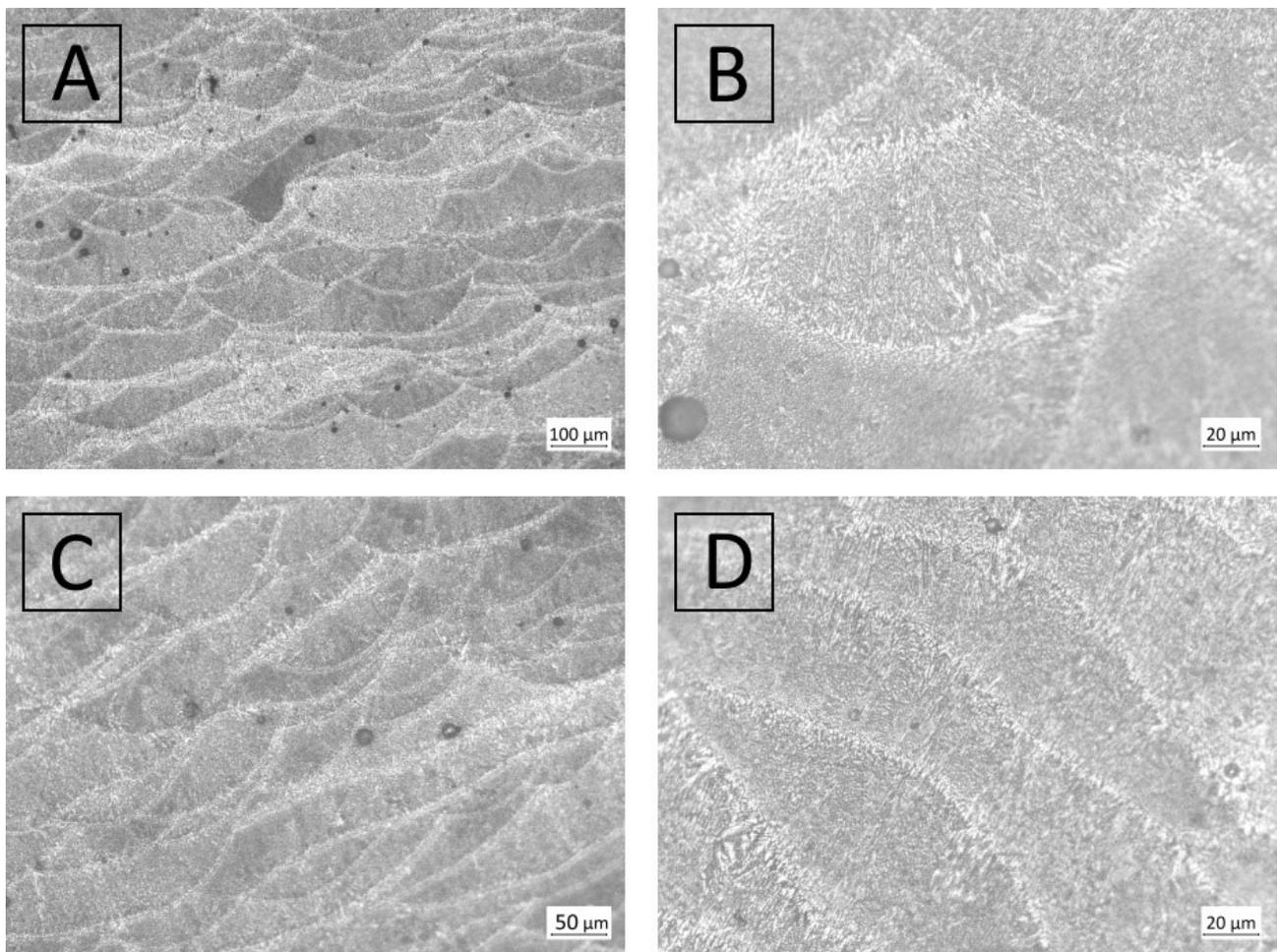


Figura 2.4: immagini al microscopio ottico del campione 1 a diversi ingrandimenti. In alto viene rappresentata la superficie a 100X (A) e 500X (B), mentre in basso viene raffigurata la sezione a 200X (C) e a 500X (D).

Come previsto, il campione 1 risulta piuttosto denso, perché caratterizzato ad un alto tempo di esposizione e da un'alta potenza del laser. In figura 2.4A, si osservano le tipiche pozze di fusione di forma ellittica che si sovrappongono tra loro in funzione dei parametri del laser. Ingrandendo una pozza di fusione (figura 2.4B), si osserva una struttura a grana molto fine all'interno della pozza, mentre la grana è piuttosto grossolana ai bordi, ove precipita la Si eutettica. La presenza di grani di diversa dimensione è dovuta al gradiente nella velocità di raffreddamento tra interno ed esterno della pozza di fusione [2]. I pori con forma irregolare sono dovuti ad una parziale fusione delle polveri o ad una sovrapposizione insufficiente durante i vari passaggi del laser, mentre i pori più piccoli di forma sferica sono dovuti alla presenza di gas intrappolati [7]. La sezione del campione (figure 2.4C e 2.4D) presenta microstruttura analoga alla superficie ma evidenzia maggiormente il percorso del laser in quanto le pozze di fusione sono più allungate e allineate a circa 45° rispetto all'orizzontale.

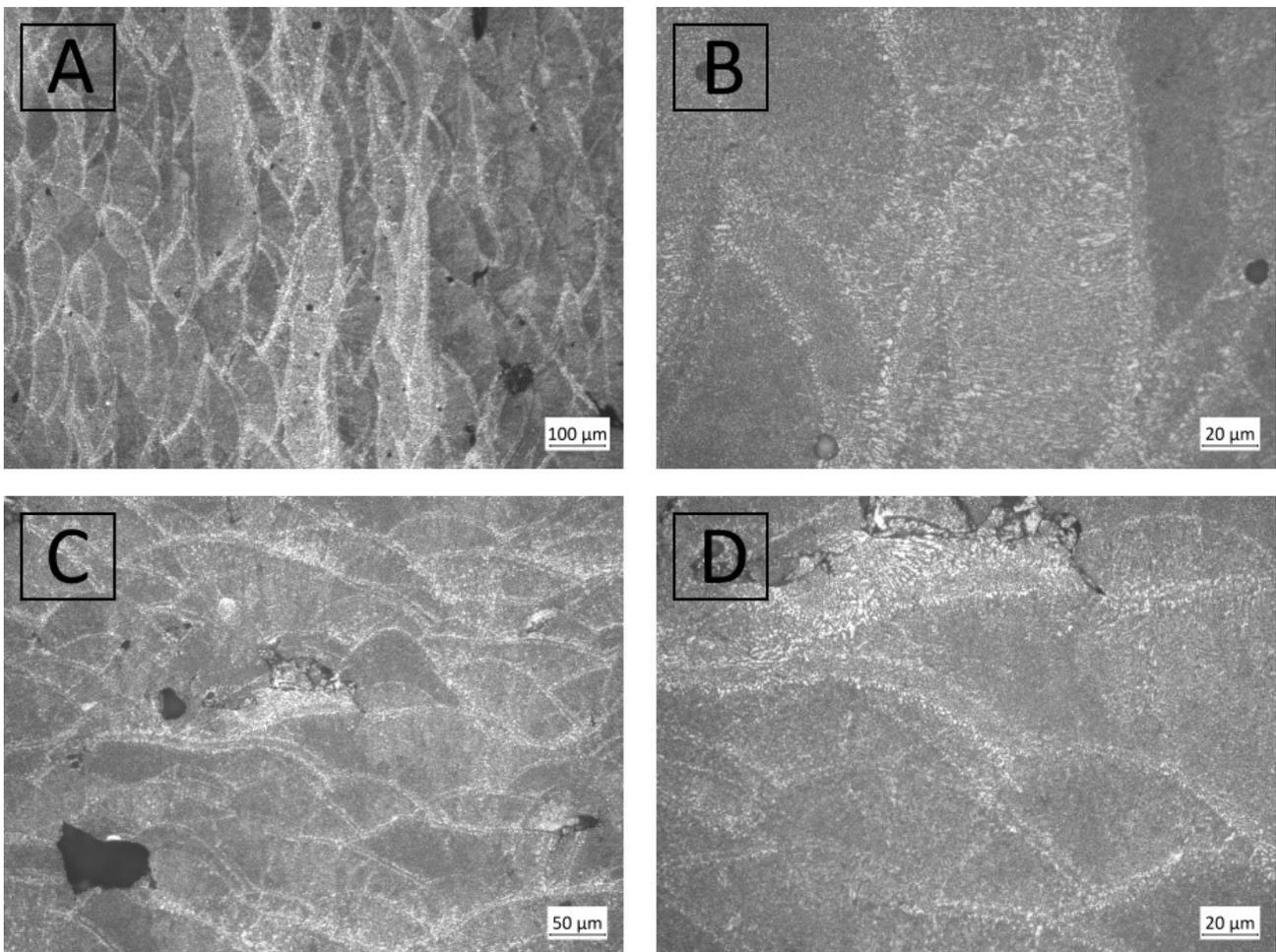


Figura 2.5: immagini al microscopio ottico del campione 2 a diversi ingrandimenti. In alto viene rappresentata la superficie a 100X (A) e 500X (B), mentre in basso viene raffigurata la sezione a 200X (C) e a 500X (D).

Il campione 2 è, come prevedibile, più poroso rispetto al campione 1. L'alta potenza del laser induce una microstruttura a grana molto più fine (figura 2.5B), inoltre, il basso tempo di esposizione riduce la dimensione media delle pozze di fusione, dando loro una forma meno regolare (figura 2.5A). Di contro, il basso tempo di esposizione causa un aumento della porosità irregolare in quanto le polveri metalliche non ricevono energia sufficiente per fondere completamente. All'aumentare della densità di energia, la grana diventa così fine da eliminare i bordi delle pozze di fusione [2]. Questo fenomeno è particolarmente evidente in figura 2.5D, in cui, in alcuni punti, risulta molto complesso distinguere i bordi tra due pozze di fusione confinanti. A causa del basso tempo di esposizione, non è chiaramente osservabile il percorso del laser (figura 2.5C), inoltre si ha una maggiore concentrazione dei difetti, intorno ai quali si osserva una precipitazione più massiccia del Si eutettico.

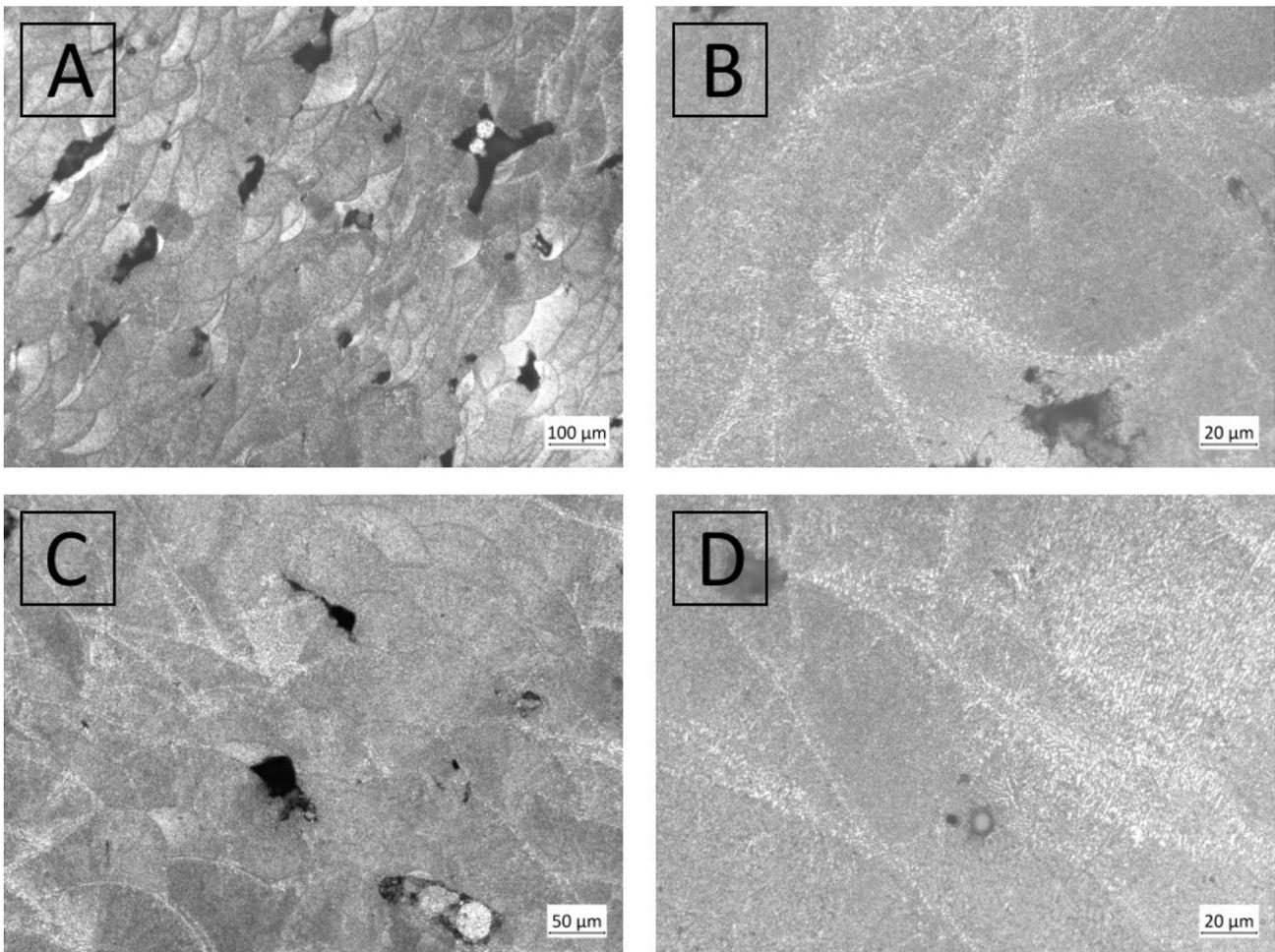


Figura 2.6: immagini al microscopio ottico del campione 3 a diversi ingrandimenti. In alto viene rappresentata la superficie a 100X (A) e 500X (B), mentre in basso viene raffigurata la sezione a 200X (C) e a 500X (D).

Il campione 3 è ancora più poroso a causa della bassa potenza del laser. Il tempo di esposizione, seppur sia più alto rispetto al campione 2, non è sufficiente a fondere completamente le polveri metalliche che, se sufficientemente fini, possono rimanere intrappolate all'interno dei pori più grandi (figure 2.6A e 2.6C). Durante l'attacco chimico del campione, anche le inclusioni sono state corrose dall'agente aggressivo, mostrando una microstruttura molto diversa rispetto al resto del materiale prodotto tramite AM (figura 2.6C). La bassa potenza del laser induce una grana più grossolana, però, a causa del tempo di esposizione insufficiente, il Si non ha segregato ai bordi delle pozze di fusione, precipitando, in alcuni casi, anche all'interno della pozza (figura 2.6D). Ciononostante, i confini tra due pozze di fusione adiacenti sono abbastanza distinguibili (figura 2.6B). Le pozze di fusione in figura 2.6A e 2.6C sono sfasate di circa 90° tra loro, evidenziando che il laser ha percorso il suo tragitto in linea retta.

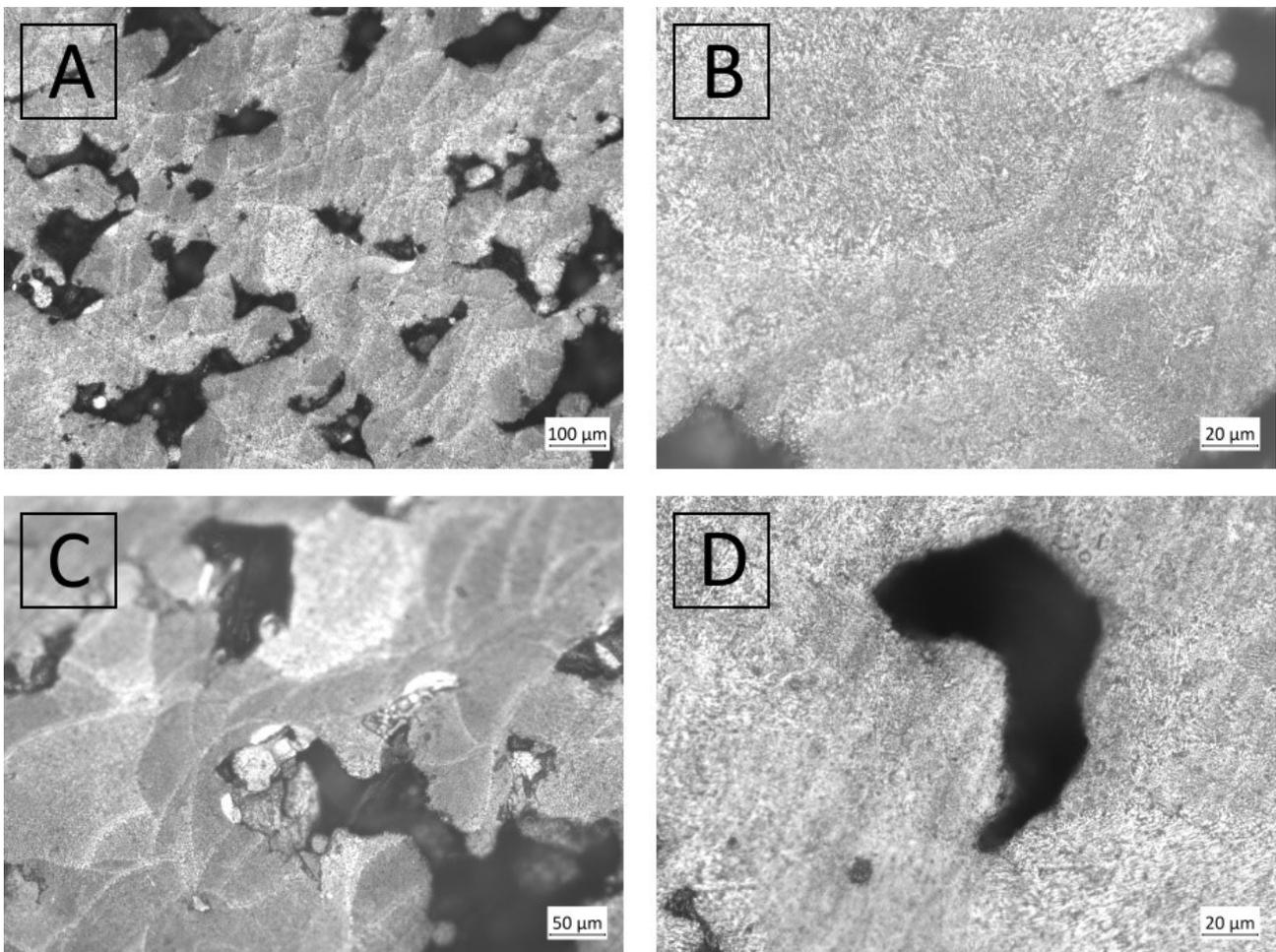


Figura 2.7: immagini al microscopio ottico del campione 4 a diversi ingrandimenti. In alto viene rappresentata la superficie a 100X (A) e 500X (B), mentre in basso viene raffigurata la sezione a 200X (C) e a 500X (D).

A causa del basso tempo di esposizione e della bassa potenza del laser, il campione 4 presenta il massimo grado di porosità tra i campioni AM. I pori sono estesi, di forma irregolare e contengono una grande quantità di particelle metalliche intrappolate al loro interno (figure 2.7A e 2.7C). La presenza dei pori riduce l'efficacia dell'attacco chimico, perciò, le pozze di fusione risultano meno evidenti sulla superficie del campione (figura 2.7A). In figura 2.7C si osservano le pozze di fusione ma, a causa dell'alto grado di porosità, è pressoché impossibile distinguere univocamente il percorso del laser. La grana cristallina è più grossolana ai bordi delle pozze di fusione (figura 2.7B) seppur sia difficile determinare il limite tra due pozze adiacenti (figure 2.7B e 2.7D) a causa della precipitazione di Si eutettico anche al loro interno.

Tabella 2.4: grado di porosità e durezza dei campioni AM.

Campione	Grado di porosità (%)	Durezza (HV)
1	2.2±0.5	111±11
2	4.3±0.4	92±8
3	5.7±0.8	99±11
4	28.7±1.5	103±16

I valori di porosità indicati in tabella 2.4 confermano le aspettative, inoltre, non si osservano particolari differenze nei valori di durezza. Dopo aver osservato i campioni AM al microscopio ottico, la lega AlSi10Mg di fonderia è stata lucidata in maniera analoga e attaccata chimicamente con lo stesso agente aggressivo. In figura 2.8 vengono raccolte le immagini raffiguranti la superficie del campione di fonderia estratte dal microscopio ottico. La lega di fonderia presenta una struttura dendritica tipica dei processi di colata, costituita da dendriti di α -Al e da regioni interdendritiche eutettiche (figura 2.8A). Il Si eutettico ha forma fibrosa, perciò, si può affermare con certezza che il materiale non sia stato trattato termicamente, in quanto il Si, a seguito di un trattamento di omogeneizzazione, assume forma sferoidale [18]. In figura 2.8B si osservano alcune fasi intermetalliche tra cui l' Mg_2Si (precipitati a forma di osso) e la fase π -AlFeMgSi, di forma più irregolare. Inoltre, la fase α -AlFeMnSi è frequentemente osservabile in leghe AlSi10Mg arricchite di Mn [19].

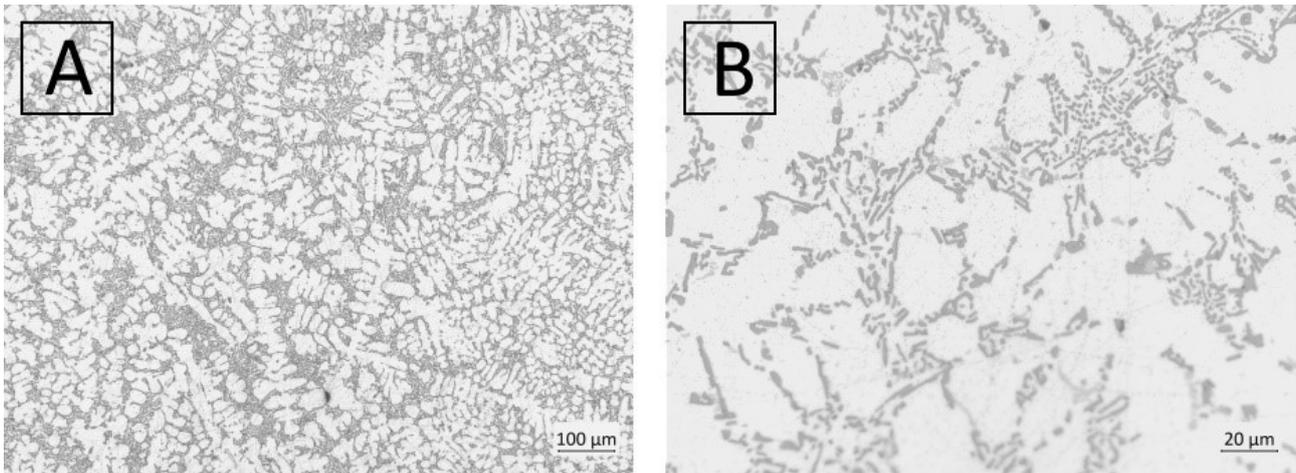


Figura 2.8: immagini al microscopio ottico della superficie della lega di fonderia ad ingrandimenti 100X (A) e 500X (B).

I campioni AM sono caratterizzati da una grana molto più fine rispetto alla lega di fonderia, inoltre i precipitati, essendo di dimensione più ridotta, migliorano le proprietà meccaniche e proteggono l'Al dall'attacco chimico degli agenti corrosivi. Alla luce di queste considerazioni, è ragionevole supporre che i campioni AM meno porosi siano più resistenti meccanicamente e chimicamente rispetto all'AlSi10Mg di fonderia. Il campione 4, invece, essendo molto poroso, è sicuramente più soggetto alla corrosione localizzata, inoltre, la sua resistenza a trazione risulta molto bassa.

2.2.2 Analisi SEM dei campioni non rivestiti

In seguito, utilizzando lo stesso metodo di preparazione, i campioni sono stati inglobati e, successivamente, carbonati per eseguire ulteriori analisi microstrutturali al microscopio elettronico a scansione (SEM). I campioni sono stati osservati ad ingrandimenti sensibilmente maggiori per evidenziare con maggiore attenzione la microstruttura a grana fine dei componenti AM. Contemporaneamente, è stata caratterizzata anche la microstruttura dell'AlSi10Mg di fonderia, che funge ancora una volta come termine di paragone tra la tecnica SLM e i processi di colata. Anche in questo caso, sono state estratte immagini della sezione e della superficie dei campioni, che vengono illustrate nelle figure 2.9, 2.10, 2.11, 2.12 e 2.13.

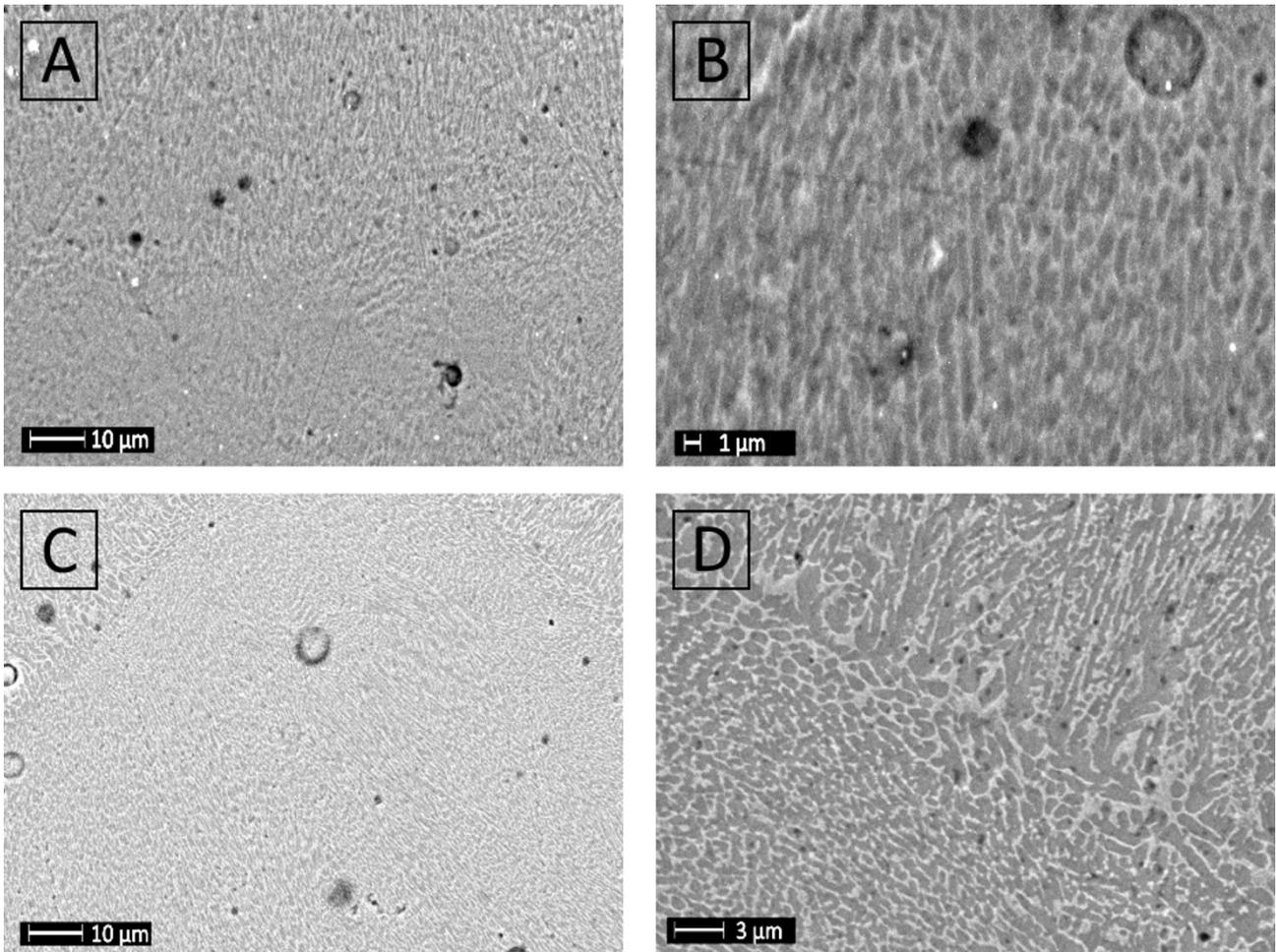


Figura 2.9: immagini al microscopio elettronico a scansione del campione 1 a vari ingrandimenti. In alto viene rappresentata la sezione a 1000X (A) e 3000X (B), in basso viene raffigurata la superficie a 1000X (C) e 3000X (D).

A causa dell'alta velocità di raffreddamento, il Si viene espulso dalla matrice di α -Al in fase di solidificazione e si concentra ai bordi grano formando una rete fibrosa [2]. In queste condizioni, si forma una struttura cellulare (figura 2.9B), costituita da celle con dimensione media di 0.2-2 μm circondate da una fase secondaria che si concentra nelle regioni intercellulari. Gli altri elementi in lega, quali Mg, Mn o Cu, sono uniformemente distribuiti nella struttura e non segregano in regioni preferenziali come il Si [7]. È possibile dividere le pozze di fusione in tre zone distinte (figura 2.9D): una zona a grana fine interna alla pozza di fusione, una zona a grana grossolana in corrispondenza dei bordi e una zona termicamente alterata (HAZ) in cui la rete di Si assume una conformazione più disconnessa [9]. Ad alti ingrandimenti (figure 2.9A e 2.9C) si osservano zone caratterizzate da raffreddamento direzionale di non-equilibrio che indicano una crescita delle celle in direzione del centro della pozza di fusione [7].

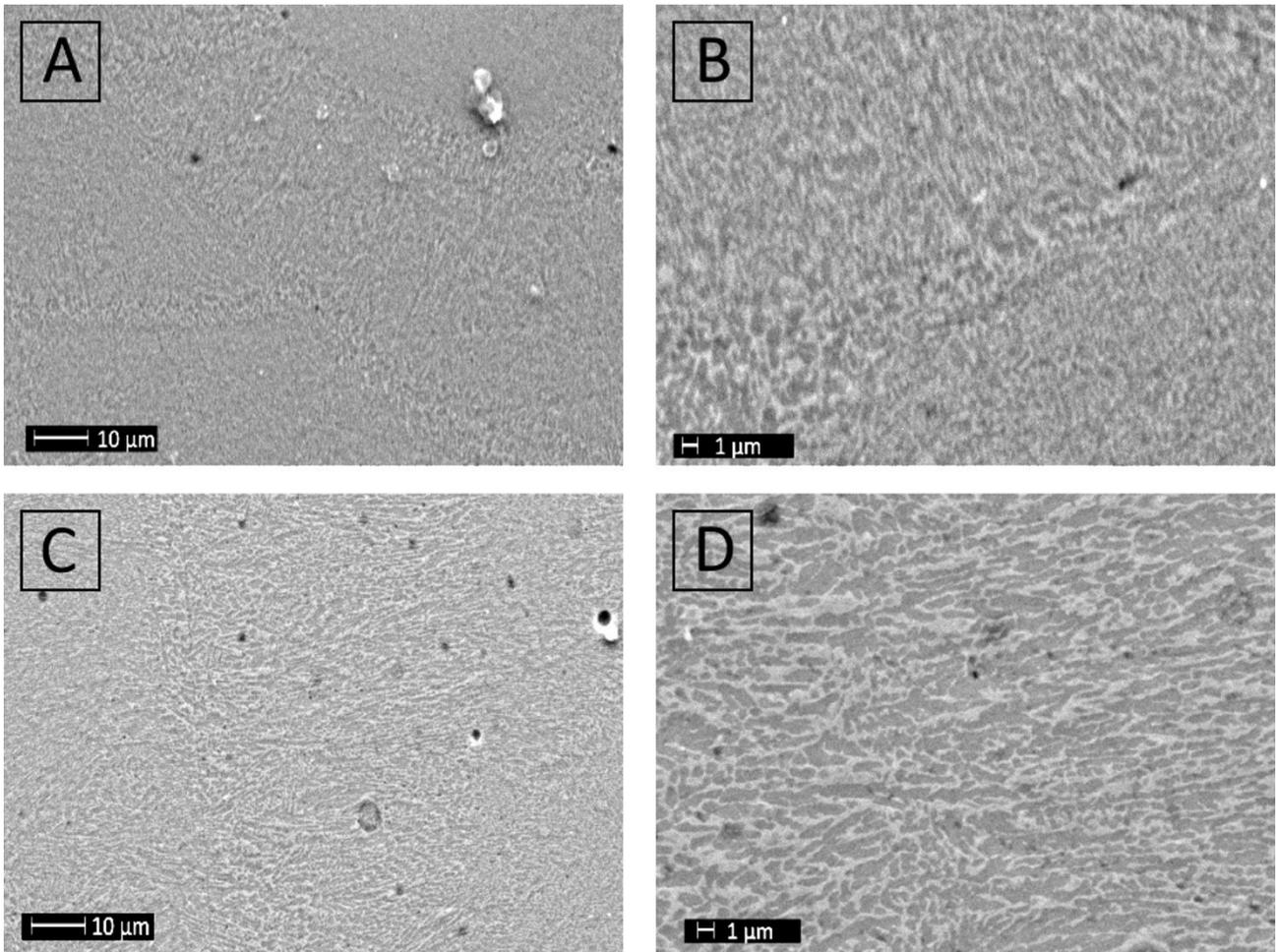


Figura 2.10: immagini al microscopio elettronico a scansione del campione 2 a vari ingrandimenti. In alto viene rappresentata la sezione a 1000X (A) e 3000X (B), in basso viene raffigurata la superficie a 1000X (C) e 3000X (D).

Il campione 2, essendo caratterizzato da un'alta potenza del laser e da un basso tempo di esposizione, presenta una microstruttura equiassica costituita da celle di piccole dimensioni. La grana è molto fine all'interno delle pozze di fusione, mentre ai bordi risulta più grossolana (figure 2.10A e 2.10B). La rete di Si è continua nelle zone dense mentre, in corrispondenza delle porosità, la precipitazione è più disomogenea, dando luogo a strutture analoghe a quelle osservabili in zone termicamente alterate (figura 2.10D). A causa del breve tempo di esposizione al laser, le celle non hanno avuto tempo sufficiente per espandersi, perciò, i grani non mostrano una direzione preferenziale di crescita (figura 2.10C).

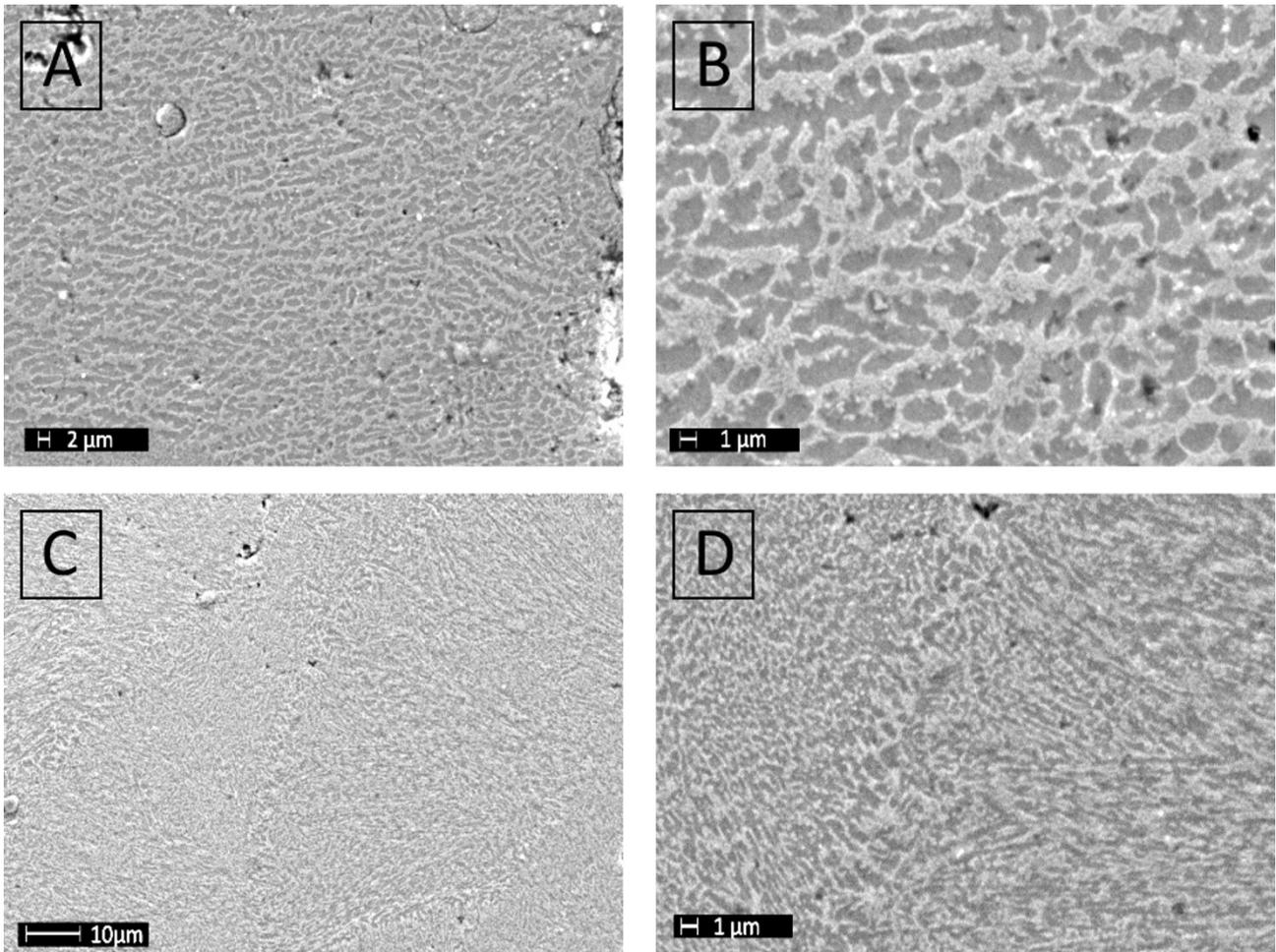


Figura 2.11: immagini al microscopio elettronico a scansione del campione 3 a vari ingrandimenti. In alto viene rappresentata la sezione a 1000X (A) e 3000X (B), in basso viene raffigurata la superficie a 1000X (C) e 3000X (D).

Il campione 3, caratterizzato da un tempo di esposizione più lungo rispetto al campione 2, presenta una microstruttura più definita, in quanto due pozze di fusione sono facilmente distinguibili tra loro (figura 2.11C). La presenza dei pori induce una precipitazione disomogenea nelle zone ad essi adiacenti, inoltre, si osserva una maggiore concentrazione di pori di forma irregolare in corrispondenza delle HAZ (figura 2.11D). La bassa potenza del laser induce una microstruttura più grossolana, in cui si osserva una maggiore quantità di pori, che inducono localmente una maggiore precipitazione di Si (figure 2.11A e 2.11B). A causa del maggiore tempo di esposizione, si osservano, infine, grani con direzione di crescita preferenziale verso il centro delle pozze di fusione (figura 2.11C), seppur questo fenomeno sia meno marcato rispetto al campione 1.

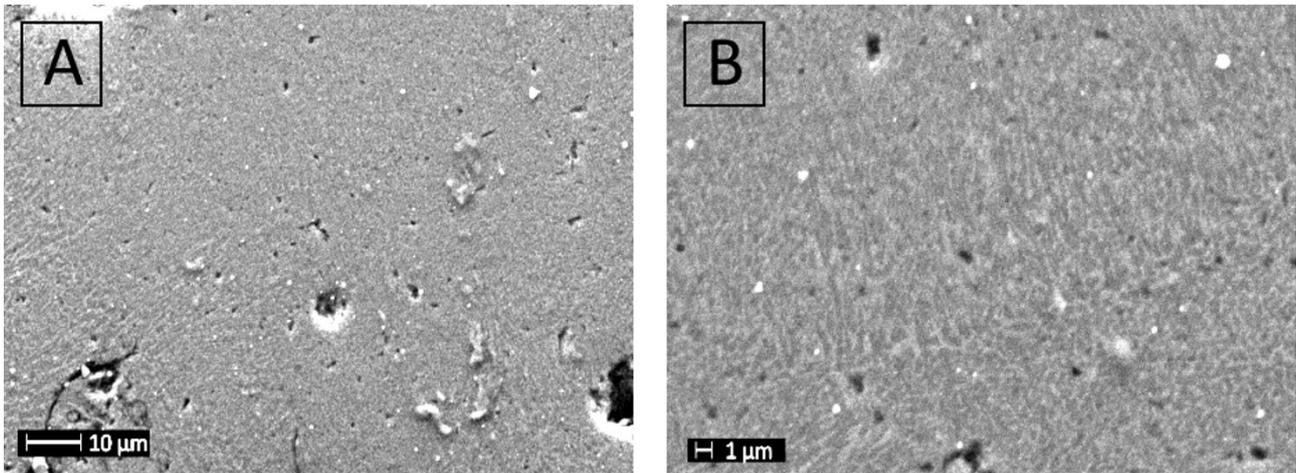


Figura 2.12: immagini al microscopio elettronico a scansione della sezione del campione 4 ad ingrandimenti 1000X (A) e 3000X (B).

Il campione 4, caratterizzato da una bassa potenza del laser e da un breve tempo di esposizione, mostra una microstruttura molto fine (figura 2.12A). Nonostante la ridotta efficacia dell'attacco chimico dovuta all'alto grado di porosità del campione, in alcuni punti si riconoscono le celle di α -Al circondate da una rete disomogenea di Si (figura 2.12B). La presenza massiccia di pori induce una precipitazione ulteriormente irregolare del Si, che si concentra maggiormente nelle zone adiacenti ai pori. La struttura è globalmente equiassica ma, in alcune zone a maggiore densità, si riconosce una crescita preferenziale dei grani verso il centro delle pozze di fusione delimitate da una cornice costituita da celle a grana più grossolana.

Le immagini al SEM sottolineano ulteriormente le profonde differenze microstrutturali tra componenti AM e leghe di fonderia. L' AlSi10Mg di fonderia è costituito da grani grossolani di dimensione media superiore ai $10\ \mu\text{m}$ delimitati da una fase discontinua di Si eutettica (figura 2.13A). Nei campioni AM, invece, il Si precipita ai bordi delle pozze di fusione formando una rete continua che si estende su tutta la superficie. Gli altri elementi alliganti, invece di distribuirsi omogeneamente nell'intera struttura, precipitano sotto forma di composti intermetallici quali Mg_2Si , $\alpha\text{-AlFeMnSi}$ e $\pi\text{-AlFeMgSi}$ (figura 2.13B). La presenza di una fase discontinua di Si e di precipitati contenenti Mg riduce la resistenza alla corrosione, inoltre il materiale di fonderia, essendo costituito da grani più grossolani, esibisce una resistenza meccanica inferiore. In compenso, la presenza dell' $\alpha\text{-AlFeMnSi}$ contribuisce positivamente alle proprietà meccaniche e chimiche dell' AlSi10Mg di fonderia [19].

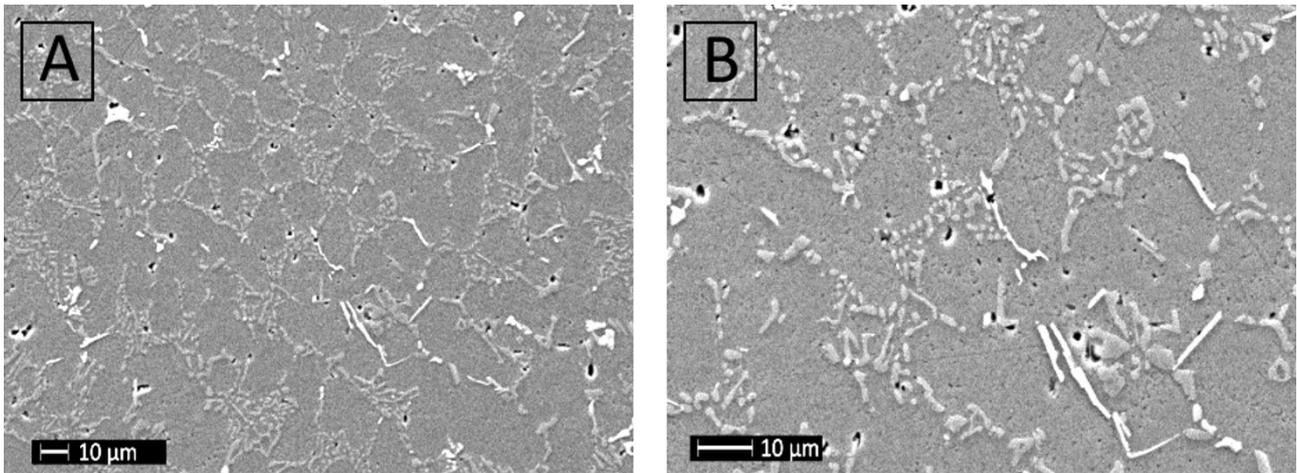


Figura 2.13: immagini al microscopio elettronico a scansione della superficie della lega di fonderia ad ingrandimenti 500X (A) e 1000X (B).

2.2.3 Analisi XRD dei campioni AM

Per completare la caratterizzazione dei campioni AM, è stata eseguita un'analisi XRD su un campione AM per individuare le fasi presenti nella lega AlSi10Mg utilizzata per il processo SLM. Lo spettro XRD viene illustrato in figura 2.14.

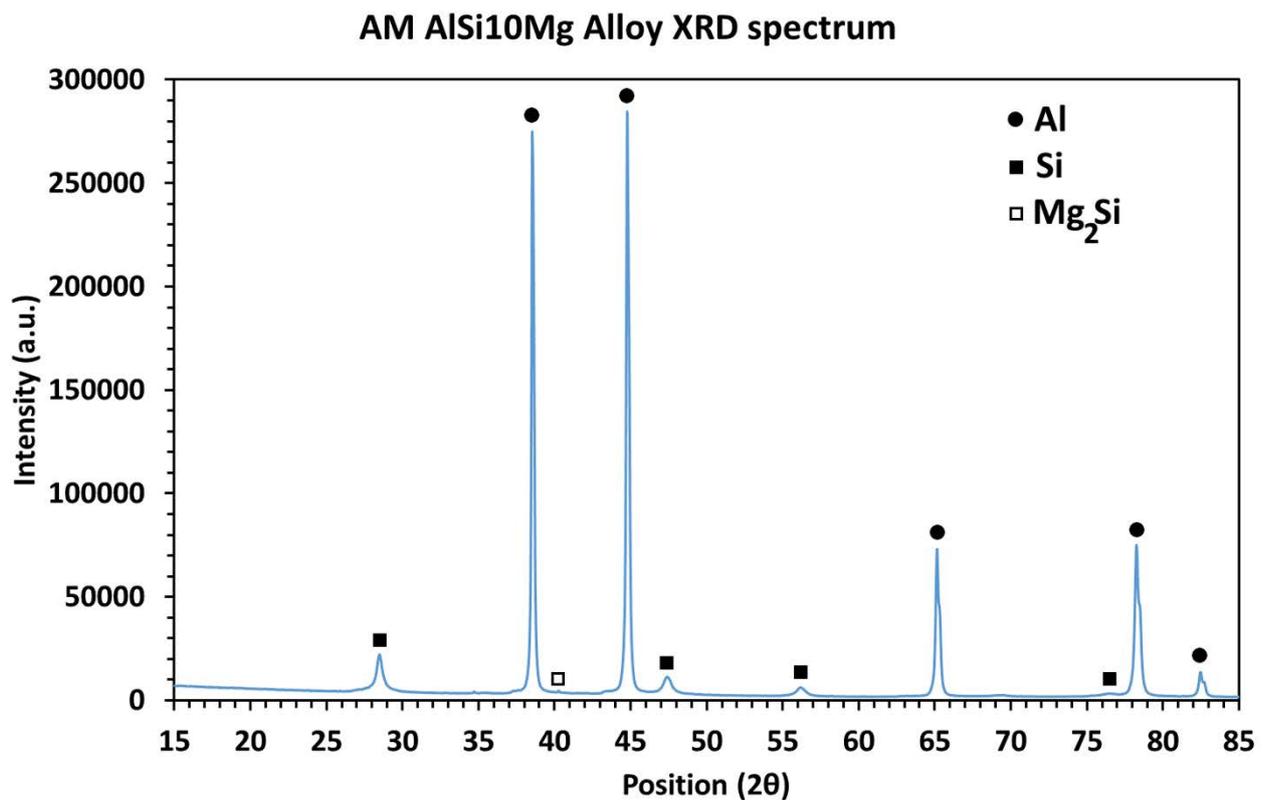


Figura 2.14: spettro XRD della lega AlSi10Mg utilizzata per la produzione dei componenti AM.

Lo spettro XRD conferma tutte le considerazioni precedenti riguardanti la composizione dei campioni AM in quanto i picchi caratteristici sono attribuibili alla presenza di una matrice di α -Al delimitata da Si eutettica che si concentra ai bordi delle pozze di fusione. È presente, inoltre, una quantità praticamente trascurabile di Mg_2Si , che precipita nei pressi delle zone di difettosità.

2.3 Preparazione del rivestimento PEO

Dopo la caratterizzazione, i campioni sono stati preparati per il trattamento superficiale. I campioni vengono dapprima lucidati con carte abrasive, dopodiché vengono sgrassati con ultrasuoni in acetone. Per applicare il PEO sono necessari un elettrolita, un generatore di corrente e un sistema di raffreddamento. L'elettrolita utilizzato per il trattamento è una soluzione acquosa 25 g/l di Na_2SiO_3 e 2.5 g/l di NaOH. L'elettrolita, durante il trattamento, è stato mantenuto ad una temperatura di circa 20-40°C tramite un sistema di raffreddamento con bagno termostato. Il setup sperimentale si compone di un anodo (il campione) e un catodo (una gabbietta di acciaio zincato), che vengono collegati ad un generatore di corrente. In particolare, è stato utilizzato il TDK-Lambda (figura 2.15), un generatore di corrente continua con capacità massima di 400V e 8A.



Figura 2.15: generatore di corrente continua utilizzato per rivestire i campioni tramite PEO.

Dopo alcune prove per verificare le migliori condizioni di processo, il generatore è stato impostato in controllo di corrente affinché erogasse 1.8A per 10 minuti. I campioni, prima del trattamento, sono stati smaltati affinché la superficie esposta all'elettrolita fosse di circa 2.4 cm²: in queste condizioni, perciò, la densità di corrente risulta essere di 0.75 A/cm². Durante il trattamento, la tensione può variare liberamente fino al valore di 315V: la tensione, inizialmente piuttosto bassa, deve aumentare rapidamente per permettere lo sviluppo delle microscariche. A seguito del trattamento, i campioni rivestiti vengono sciacquati con acqua ed etanolo, dopodiché vengono asciugati con aria compressa.

2.4 Prove di corrosione

Tutte le prove di corrosione sono state eseguite usando il potenziostato AMEL 2549 (figura 2.16), che viene collegato ad un anodo (il campione), un catodo (una gabbietta di platino) e un elettrodo di riferimento al calomelano (SCE).

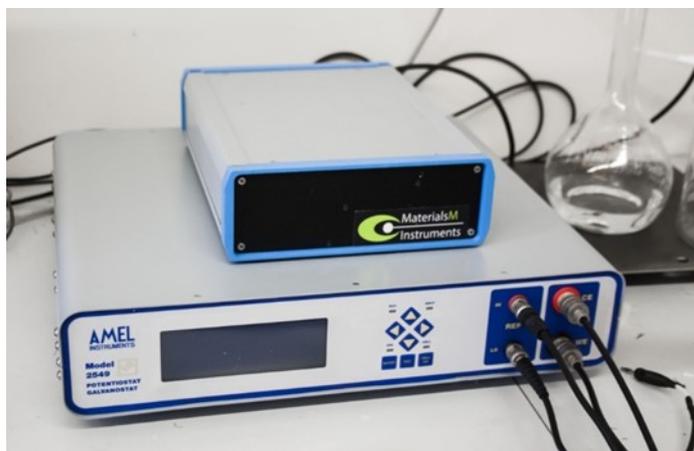


Figura 2.16: potenziostato utilizzato per le prove di resistenza alla corrosione.

I campioni sono stati testati con prove di polarizzazione anodica e di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) utilizzando come elettrolita una soluzione acquosa 0.1M Na_2SO_4 e 0.05M NaCl . A seguito delle prove di spettroscopia di impedenza, i risultati delle prove sono stati fittati tramite il software Z-view, utilizzando dei circuiti equivalenti che descrivono il comportamento a corrosione dei campioni. I campioni PEO vengono analizzati con un circuito equivalente che simula un rivestimento a doppio strato (figura 2.17), nel caso dei campioni non rivestiti viene utilizzato un circuito più semplice che simula un rivestito monostrato (figura 2.18). I campioni PEO necessitano di un modello a doppio strato in quanto esibiscono due strati protettivi: uno poroso e uno denso.

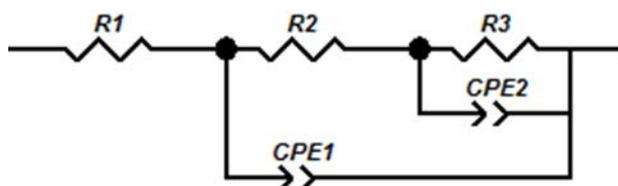


Figura 2.17: circuito equivalente utilizzato per simulare il comportamento dei campioni rivestiti tramite PEO.

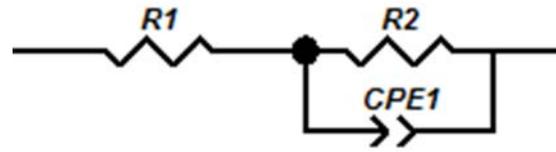


Figura 2.18: circuito equivalente utilizzato per simulare il comportamento dei campioni non rivestiti.

Prima di tutte le prove di corrosione, i campioni sono stati smaltati per esporre una superficie di 1 cm^2 alla soluzione aggressiva: in questo modo la densità di corrente corrisponde perfettamente alla corrente di corrosione.

Capitolo 3

Caratterizzazione dei campioni trattati tramite PEO

In questo capitolo vengono illustrati i risultati sperimentali relativi ai rivestimenti PEO applicati sui campioni AM e sulla lega AlSi10Mg di fonderia. La microstruttura dei rivestimenti viene osservata al SEM, dopodiché, per determinare i composti presenti nel rivestimento, sono state effettuate analisi EDS. Le analisi EDS sono fondamentali per verificare se gli elementi presenti nell'elettrolita riescano effettivamente a penetrare nel rivestimento, dando luogo a nuove fasi, cristalline o amorfe. La presenza di fasi amorfe o cristalline viene, invece, analizzata tramite analisi al diffrattometro a raggi X (XRD), che viene effettuata in configurazione *thin film*. Infine, la superficie del campione 1 trattato tramite PEO è stata sondata con l'XPS (spettroscopia fotoelettronica a raggi X) per confermare la presenza di determinati elementi chimici.

3.1 Caratterizzazione al SEM dei rivestimenti PEO

Dopo il trattamento PEO, i campioni AM e di fonderia sono stati osservati al SEM per determinare porosità, morfologia, composizione e uniformità del rivestimento. Da ogni campione sono state estratte quattro immagini rappresentanti la sezione e la superficie del rivestimento, delle quali sono state misurate anche le composizioni chimiche tramite analisi EDS. Le analisi EDS sono state eseguite su una piccola porzione della sezione del rivestimento e su un'area più estesa della superficie. Di seguito vengono illustrate le immagini prelevate dal SEM dei vari campioni (figure 3.1, 3.3, 3.5, 3.7 e 3.9), gli spettri EDS con relative superfici di riferimento (figure 3.2, 3.4, 3.6, 3.8 e 3.10) e la composizione misurata tramite analisi EDS (tabelle 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5). Infine, in tabella 3.6 vengono sintetizzate le misure relative allo spessore dei rivestimenti, ottenute durante le analisi EDS.

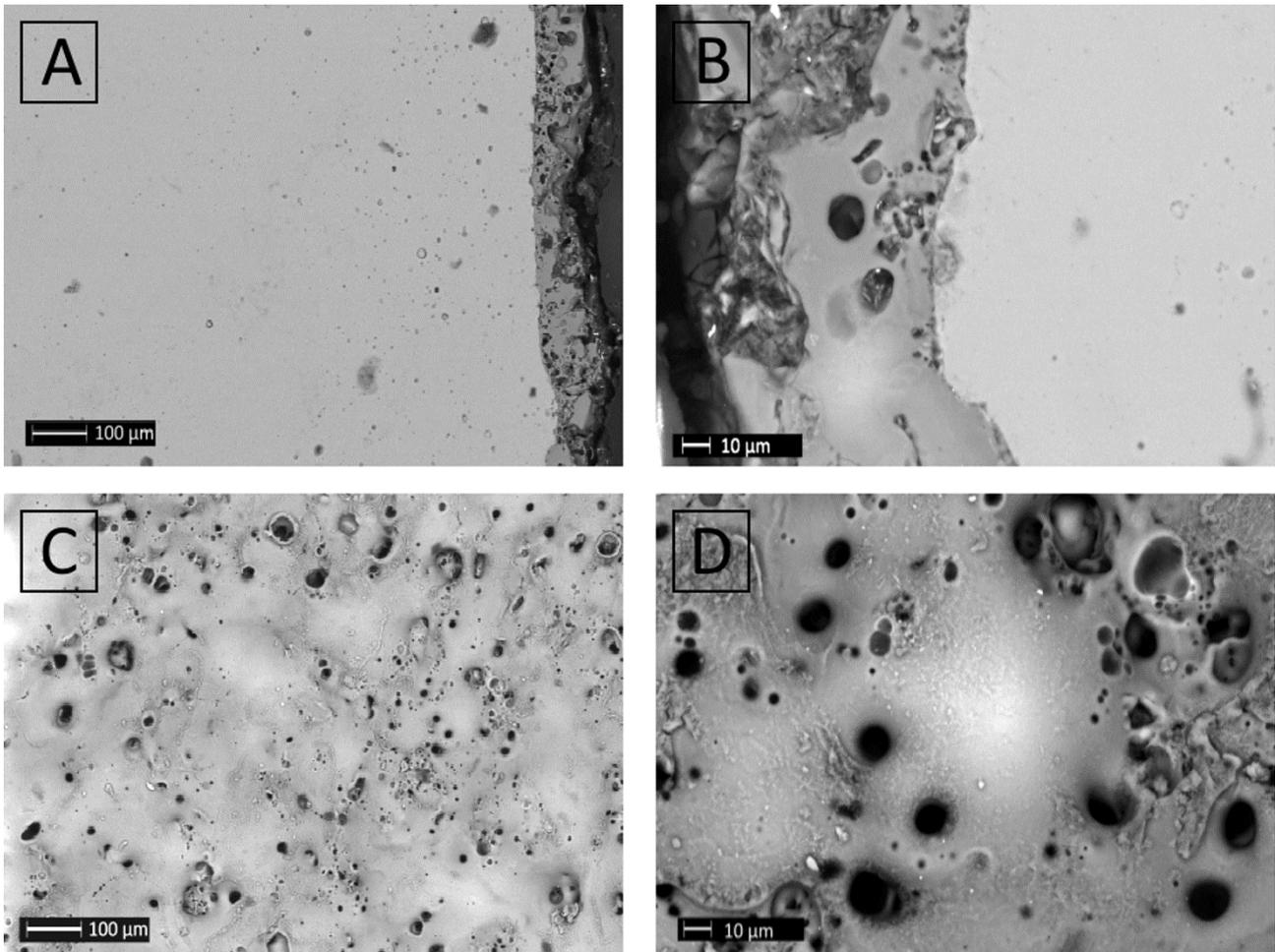


Figura 3.1: immagini al SEM del campione 1 rivestito tramite PEO a vari ingrandimenti. In alto viene rappresentata la sezione a 100X (A) e 500X (B), in basso viene raffigurata la superficie a 100X (C) e 500X (D).

In figura 3.1A si osserva la sezione del rivestimento PEO sul campione 1, che si presenta aderente al substrato, uniforme e piuttosto spesso (circa 70 μm). Il rivestimento mostra un buon effetto livellante (figura 3.1B) in quanto la porosità superficiale, seppur minima grazie alle ottimali condizioni di processo, viene riempita dagli ossidi presenti nel rivestimento. La superficie (figure 3.1C e 3.1D) è caratterizzata dalle tipiche porosità a vulcano, estremamente importanti per l'applicazione di ulteriori rivestimenti organici. I composti contenuti all'interno dell'elettrolita possono entrare nei canali di scarica, in cui subiscono processi di microfusione che ne favoriscono l'inclusione all'interno del rivestimento. In alcuni casi, tali sali possono combinarsi con gli ossidi e gli elementi metallici presenti nel rivestimento, generando nuovi composti. In questo modo, è possibile attribuire nuove proprietà al materiale che dipendono dal tipo di elettrolita e dalle condizioni di processo: grazie al PEO, perciò, la stessa lega metallica può essere adattata a molteplici applicazioni industriali. In figura 3.2 vengono illustrati gli spettri EDS relativi alla sezione (1) e alla superficie (2) del campione. Il rivestimento presenta un'alta quantità di Si e Al, già presenti in lega, a cui si aggiungono l'O dovuto all'ossidazione del campione e il Na presente nell'elettrolita.

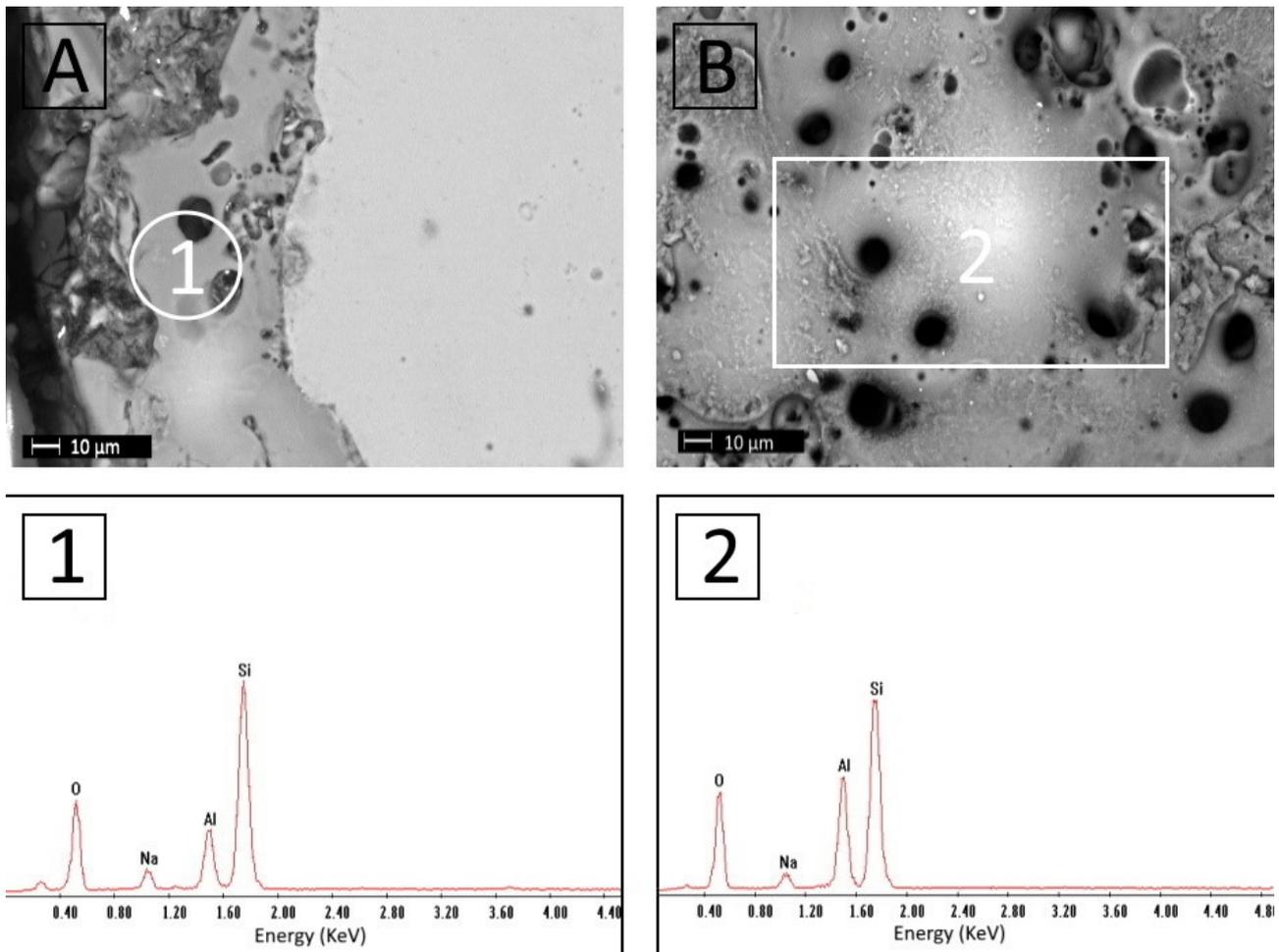


Figura 3.2: immagini al SEM della sezione (A) e della superficie (B) del campione 1 rivestito tramite PEO ingrandite a 500X. In basso vengono illustrati i grafici EDS relativi alle misure sulla sezione (1) e sulla superficie (2).

Tabella 3.1: risultati delle analisi EDS effettuate sulla superficie e sulla sezione del campione 1 rivestito tramite PEO.

Estrazione	Elemento	Percentuale in peso (%)	Percentuale atomica (%)
Sezione (1)	O	49.8	62.8
	Na	5.8	5.1
	Al	9.5	7.0
	Si	34.9	25.1
Superficie (2)	O	48.8	61.9
	Na	3.8	3.4
	Al	14.9	11.2
	Si	32.5	23.5

In tabella 3.1 vengono sintetizzati i risultati dell'analisi EDS. Il rivestimento è composto principalmente da Al, Si, O e Na in accordo con la composizione del substrato e dell'elettrolita: la composizione del *coating* non varia sensibilmente tra sezione e superficie. L'alto contenuto di O, dovuto all'intenso processo di ossidazione, indica che il *coating* sia composto maggiormente da ossidi, che offrono resistenza all'usura e alla corrosione.

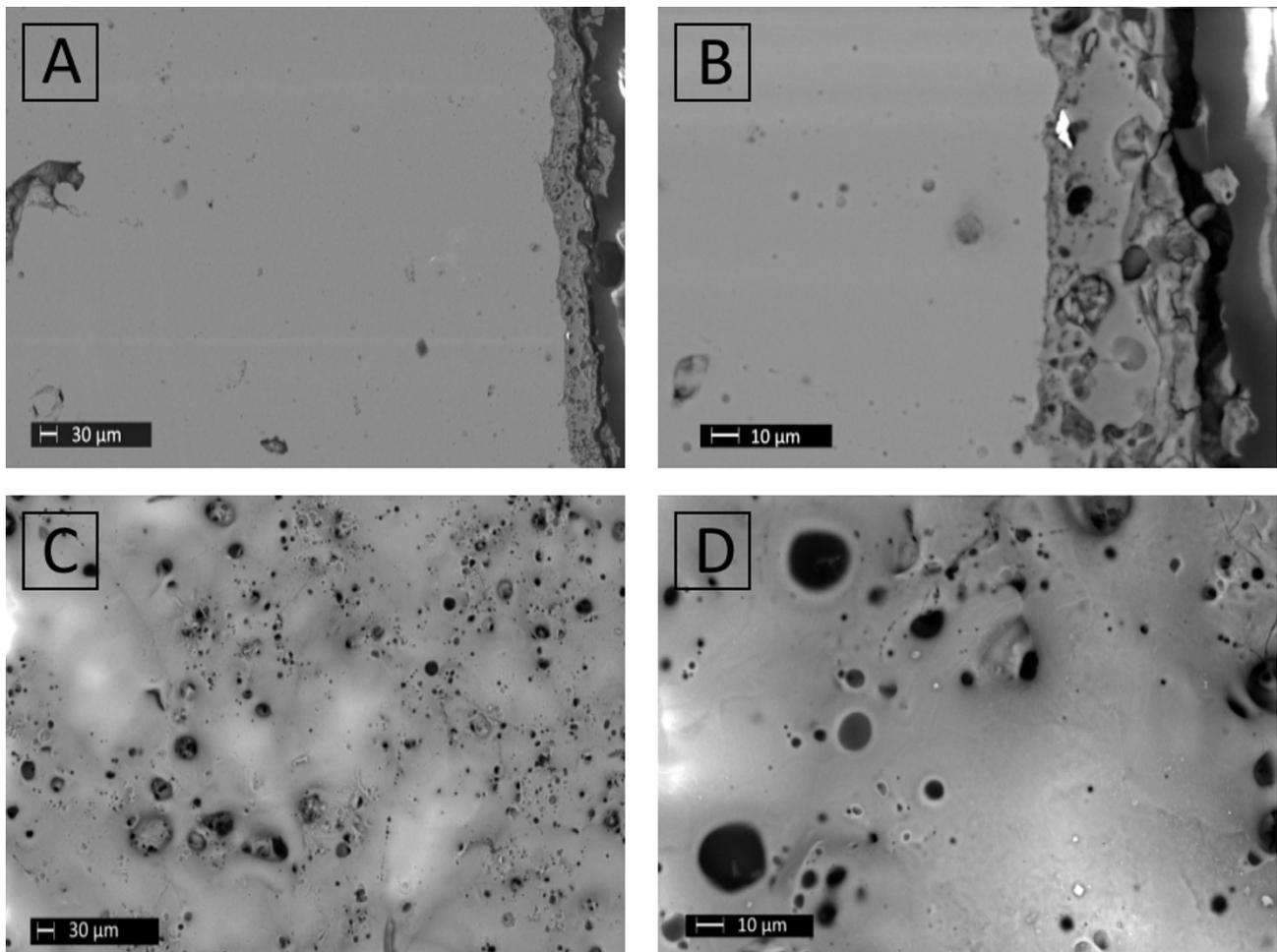


Figura 3.3: immagini al SEM del campione 2 rivestito tramite PEO a vari ingrandimenti. In alto viene rappresentata la sezione a 100X (A) e 500X (B), in basso viene raffigurata la superficie a 100X (C) e 500X (D).

Il campione 2 presenta un rivestimento molto simile al caso precedente in quanto è aderente al substrato, uniforme ed ha alto effetto livellante (figura 3.3A). Il rivestimento è meno spesso, dimostrando che la porosità del substrato influisce negativamente sullo spessore del *coating*. Ciononostante, la sezione (figura 3.3B) e la superficie (figura 3.3C) non mostrano un eccessivo aumento della porosità, inoltre, i pori hanno forma più regolare (figura 3.3D).

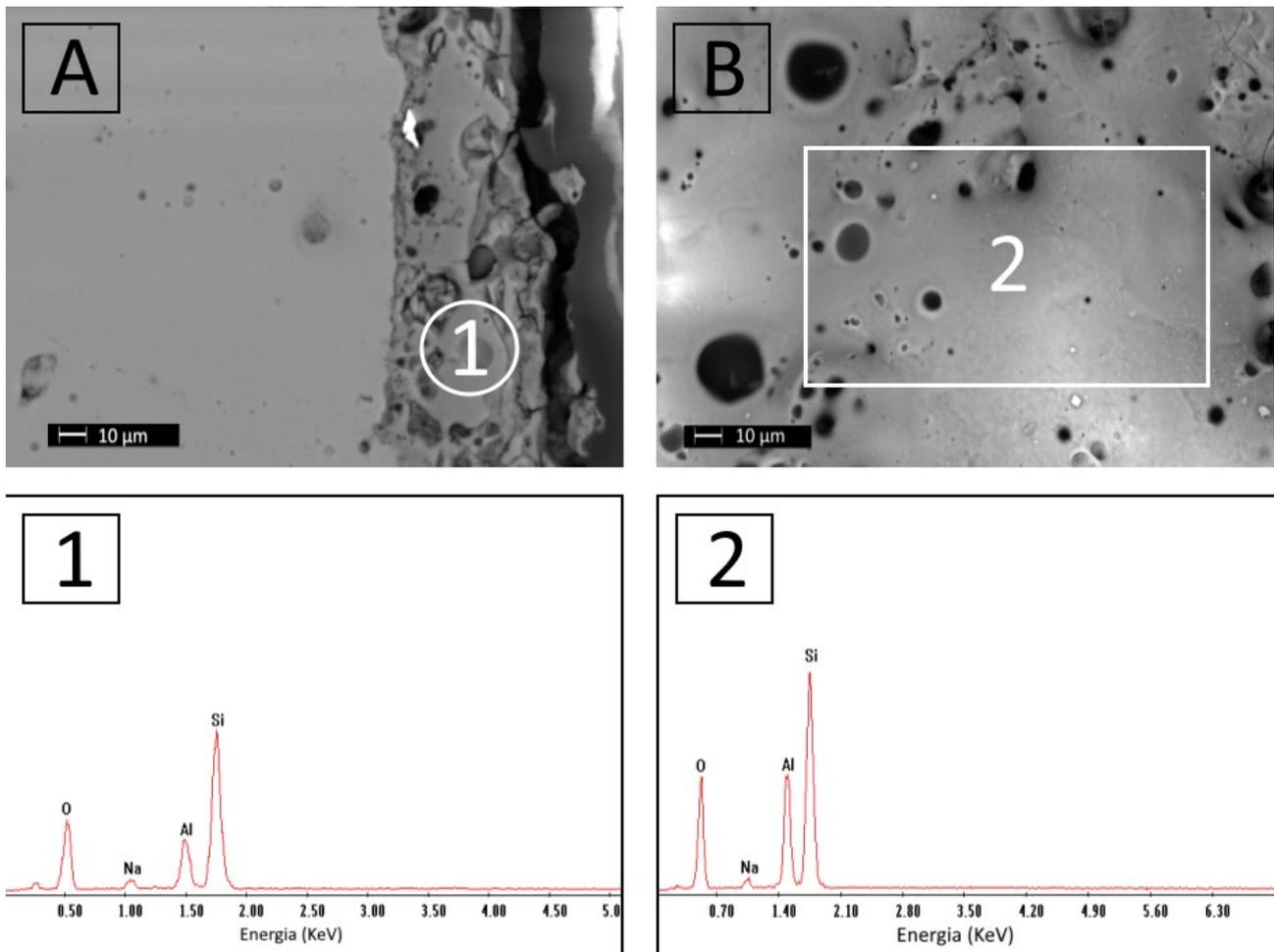


Figura 3.4: immagini al SEM della sezione (A) e della superficie (B) del campione 2 rivestito tramite PEO ingrandite a 500X. In basso vengono illustrati i grafici EDS relativi alle estrazioni sulla sezione (1) e sulla superficie (2).

Tabella 3.2: risultati delle analisi EDS effettuate sulla superficie e sulla sezione del campione 2 rivestito tramite PEO.

Estrazione	Elemento	Percentuale in peso (%)	Percentuale atomica (%)
Sezione (1)	O	49.9	63.1
	Na	3.8	3.3
	Al	10.3	7.7
	Si	36.0	25.9
Superficie (2)	O	49.7	62.9
	Na	2.1	1.9
	Al	14.9	10.9
	Si	33.3	24.3

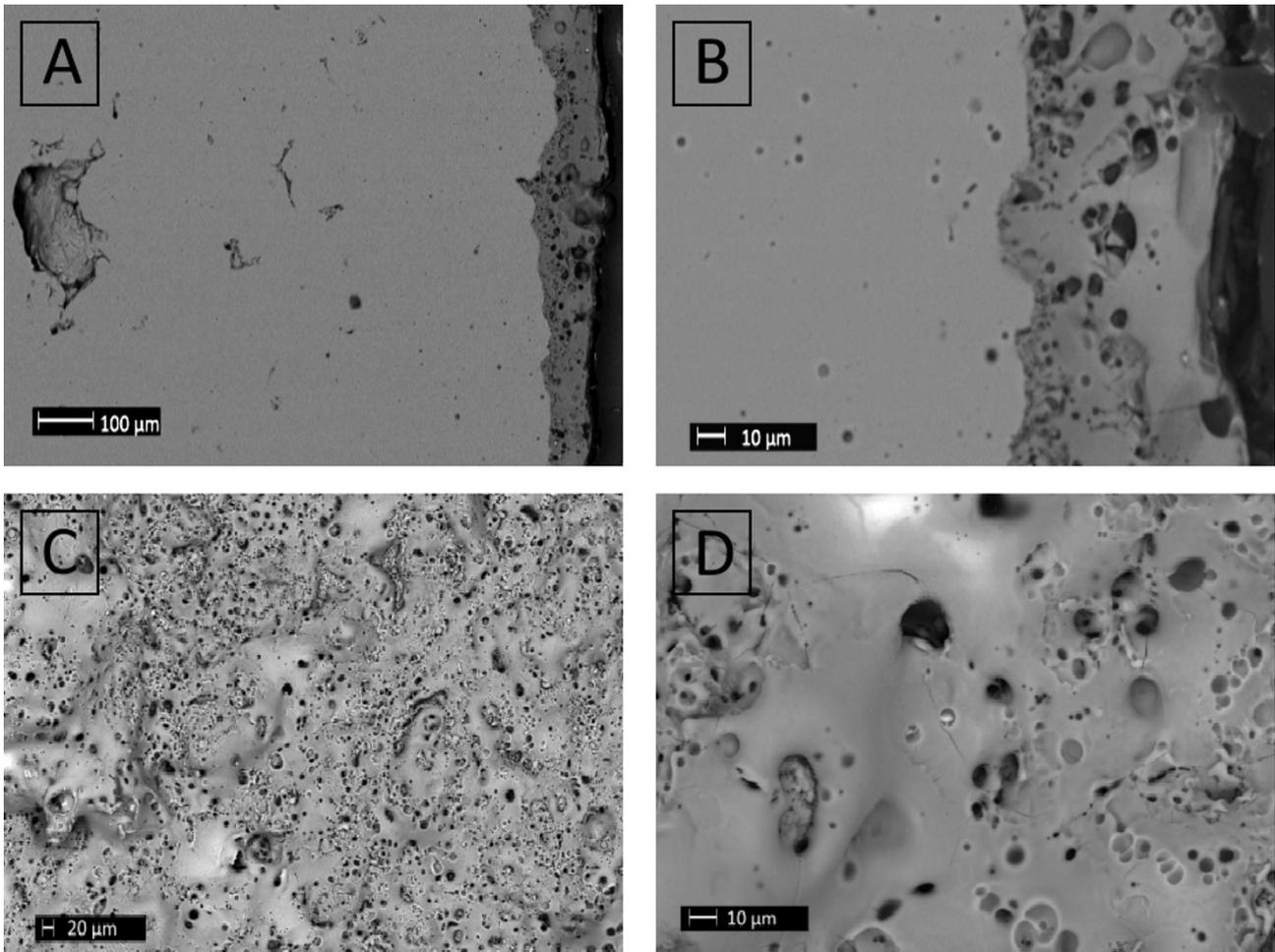


Figura 3.5: immagini al SEM del campione 3 rivestito tramite PEO a vari ingrandimenti. In alto viene rappresentata la sezione a 100X (A) e 500X (B), in basso viene raffigurata la superficie a 100X (C) e 500X (D).

Il rivestimento del campione 3 mostra le stesse caratteristiche degli altri coating in quanto è aderente, uniforme e ha alto effetto livellante. In particolare, in figura 3.5A, si può osservare come un poro piuttosto profondo sia stato completamente riempito durante il processo PEO. Il rivestimento risulta molto più poroso rispetto ai casi precedenti (figura 3.5C), inoltre i pori hanno forma più irregolare. In questi tre campioni, si osserva che la porosità del *coating* dipende dalla porosità del substrato in accordo con altri lavori disponibili in letteratura. Tra questi è possibile citare la ricerca di Zhu e al. [21], i quali, applicando il PEO sulla lega Ti6Al4V, hanno dimostrato che un campione lucidato si ricopre di un rivestimento meno poroso rispetto ad altri campioni rettificati con carte abrasive. Un risultato analogo è stato ottenuto anche da Yoo et al. [22] sulla lega di Mg AZ91.

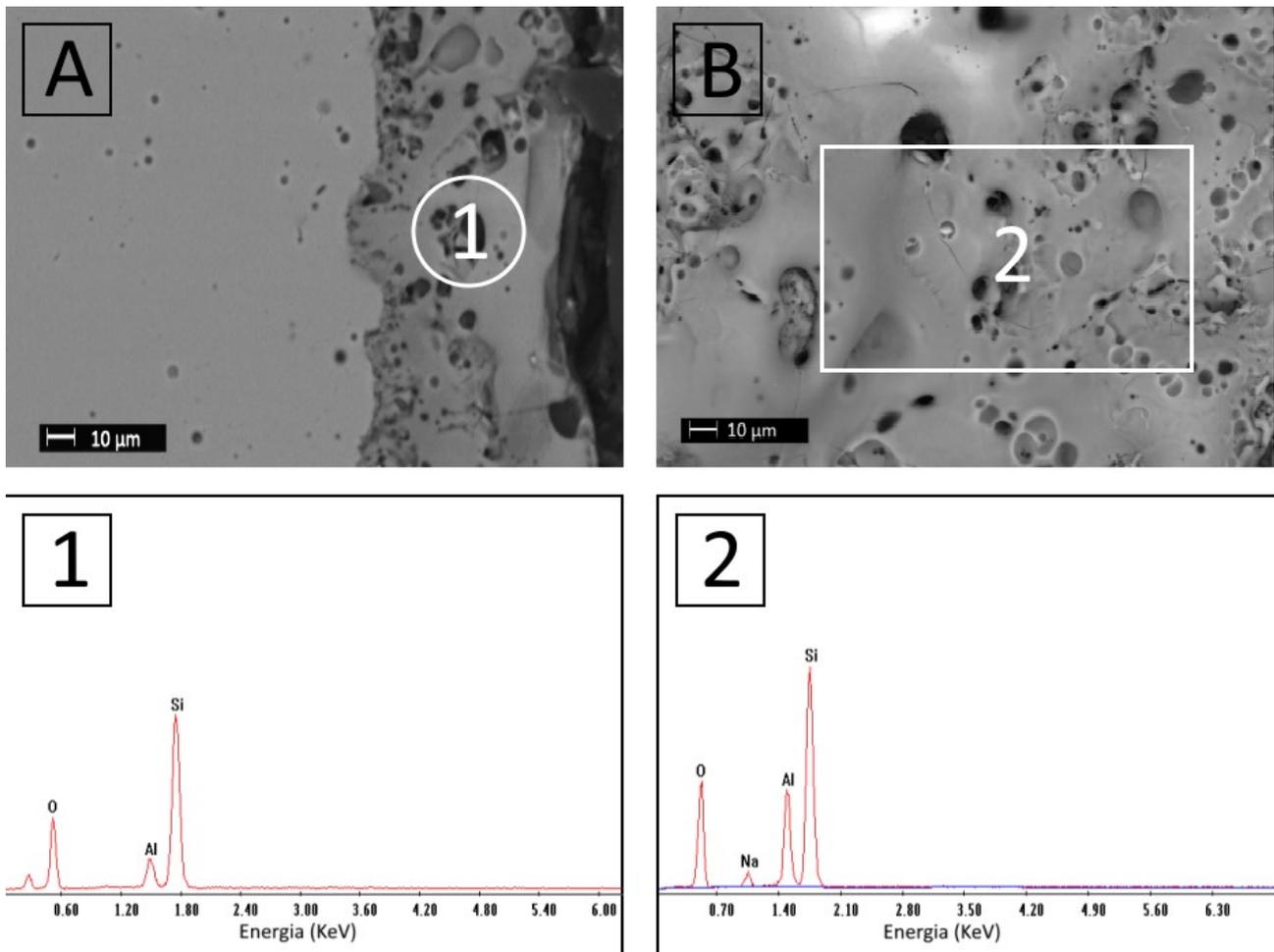


Figura 3.6: immagini al SEM della sezione (A) e della superficie (B) del campione 3 rivestito tramite PEO ingrandite a 500X. In basso vengono illustrati i grafici EDS relativi alle estrazioni sulla sezione (1) e sulla superficie (2).

Tabella 3.3: risultati delle analisi EDS effettuate sulla superficie e sulla sezione del campione 3 rivestito tramite PEO.

Estrazione	Elemento	Percentuale in peso (%)	Percentuale atomica (%)
Sezione (1)	O	55.4	68.5
	Na	-	-
	Al	6.3	4.6
	Si	38.3	26.9
Superficie (2)	O	50.2	63.3
	Na	3.2	2.8
	Al	12.2	9.1
	Si	34.4	24.8

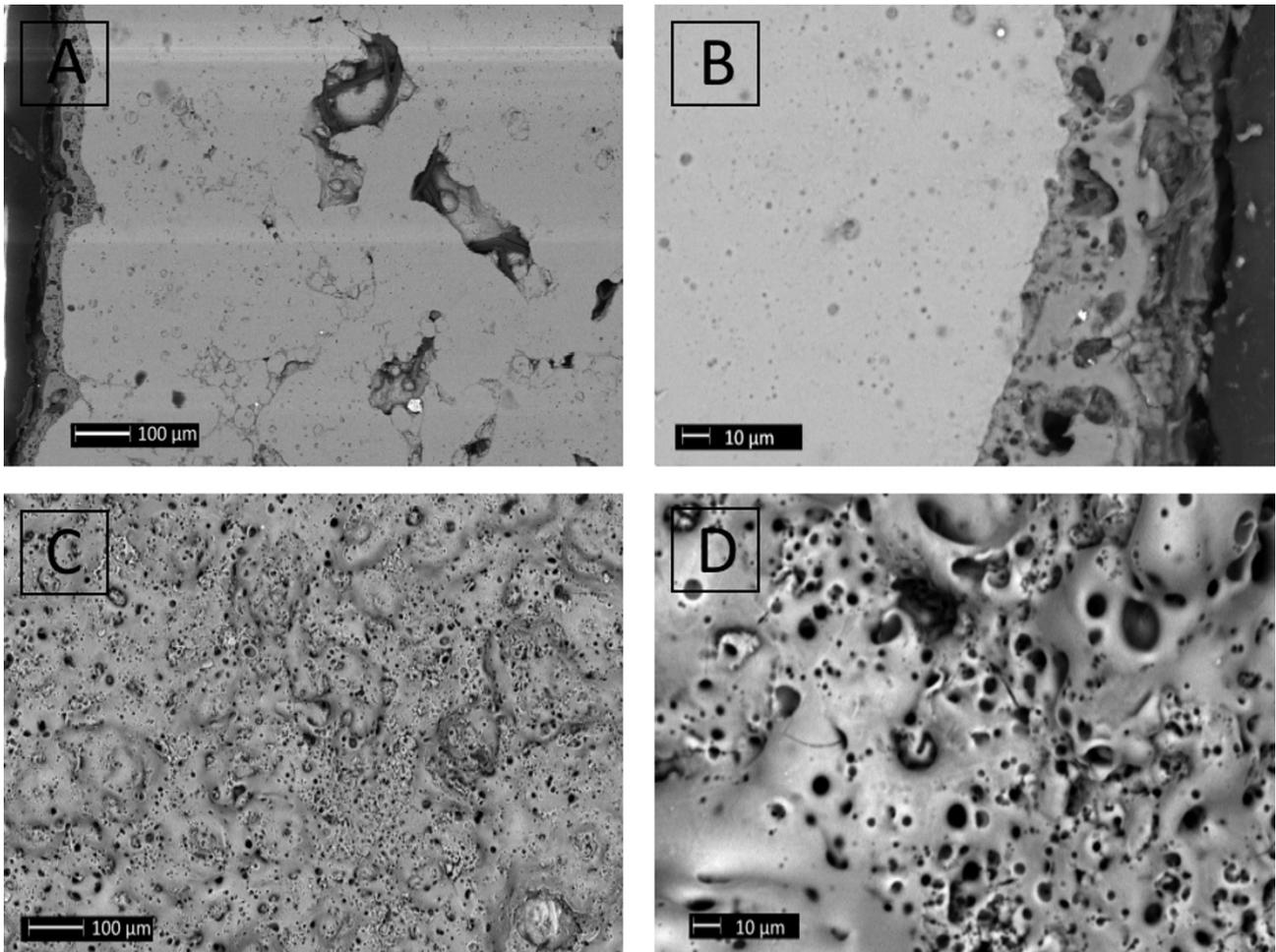


Figura 3.7: immagini al SEM del campione 4 rivestito tramite PEO a vari ingrandimenti. In alto viene rappresentata la sezione a 100X (A) e 500X (B), in basso viene raffigurata la superficie a 100X (C) e 500X (D).

Il rivestimento del campione 4 mostra le stesse caratteristiche viste precedentemente negli altri *coating*. In particolare, in figura 3.7A, si può osservare come il PEO riesca a riempire pori molto profondi ed estesi. In accordo con gli altri lavori presenti in letteratura [20-21], il rivestimento è il più sottile (figura 3.7B) e poroso (figure 3.7C e 3.7D) tra i campioni AM. Zhu et al. [21] hanno ipotizzato che questa dipendenza dalla porosità del substrato sia correlabile al raggio delle cavità sferiche in cui avviene la nucleazione eterogenea delle bolle di gas durante il processo PEO. Il raggio di tali cavità è direttamente proporzionale alla rugosità superficiale e, di conseguenza, alla grandezza delle bolle gassose. Alla luce di queste considerazioni, è ragionevole associare rivestimenti PEO più porosi a substrati con grado di porosità o rugosità superficiale maggiori.

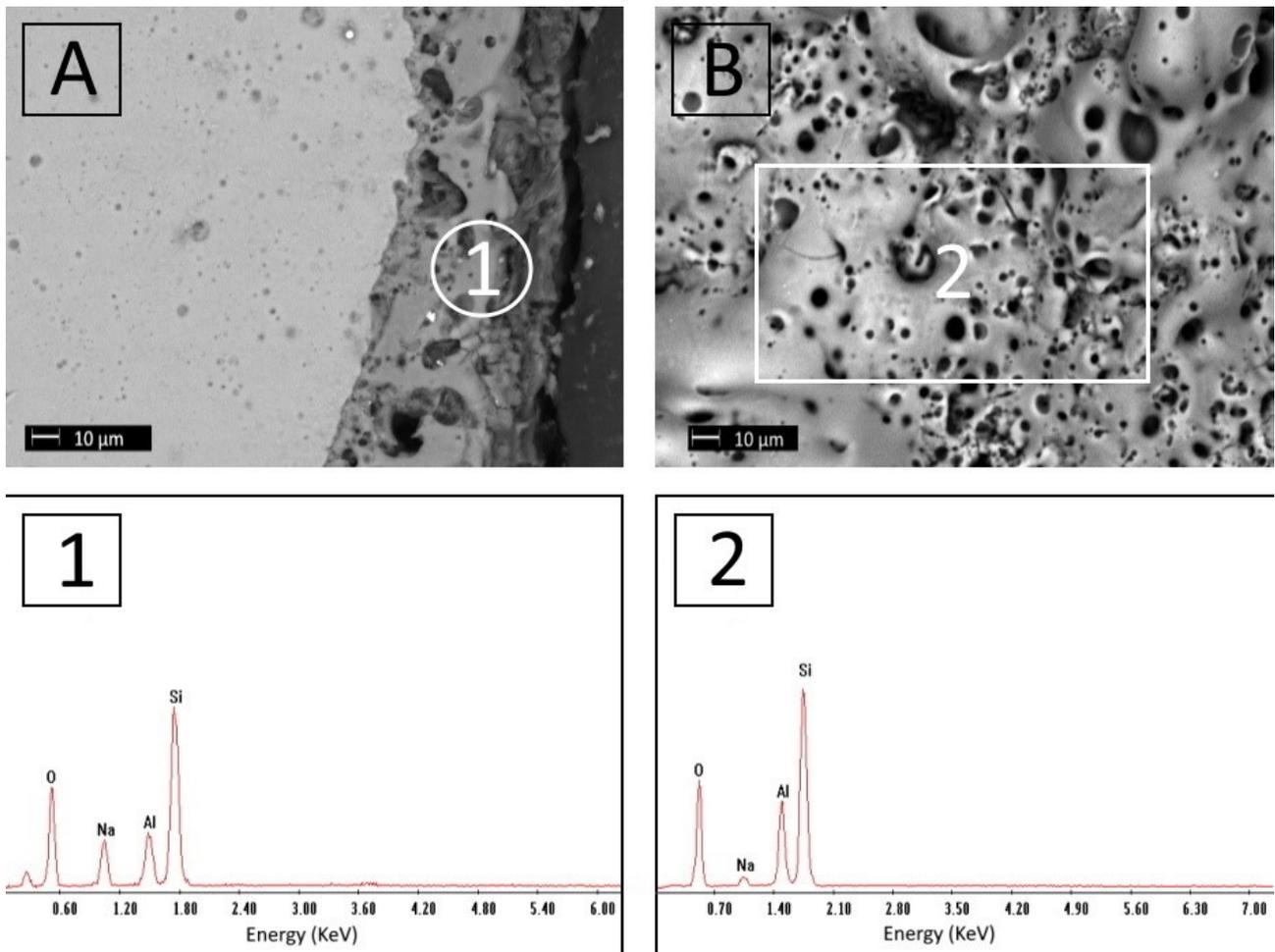


Figura 3.8: immagini al SEM della sezione (A) e della superficie (B) del campione 4 rivestito tramite PEO ingrandite a 500X. In basso vengono illustrati i grafici EDS relativi alle estrazioni sulla sezione (1) e sulla superficie (2).

Tabella 3.4: risultati delle analisi EDS effettuate sulla superficie e sulla sezione del campione 4 rivestito tramite PEO.

Estrazione	Elemento	Percentuale in peso (%)	Percentuale atomica (%)
Sezione (1)	O	48.7	61.1
	Na	12.1	10.5
	Al	8.8	6.6
	Si	30.4	21.8
Superficie (2)	O	51.7	64.7
	Na	2.9	2.5
	Al	12.9	8.9
	Si	33.5	23.9

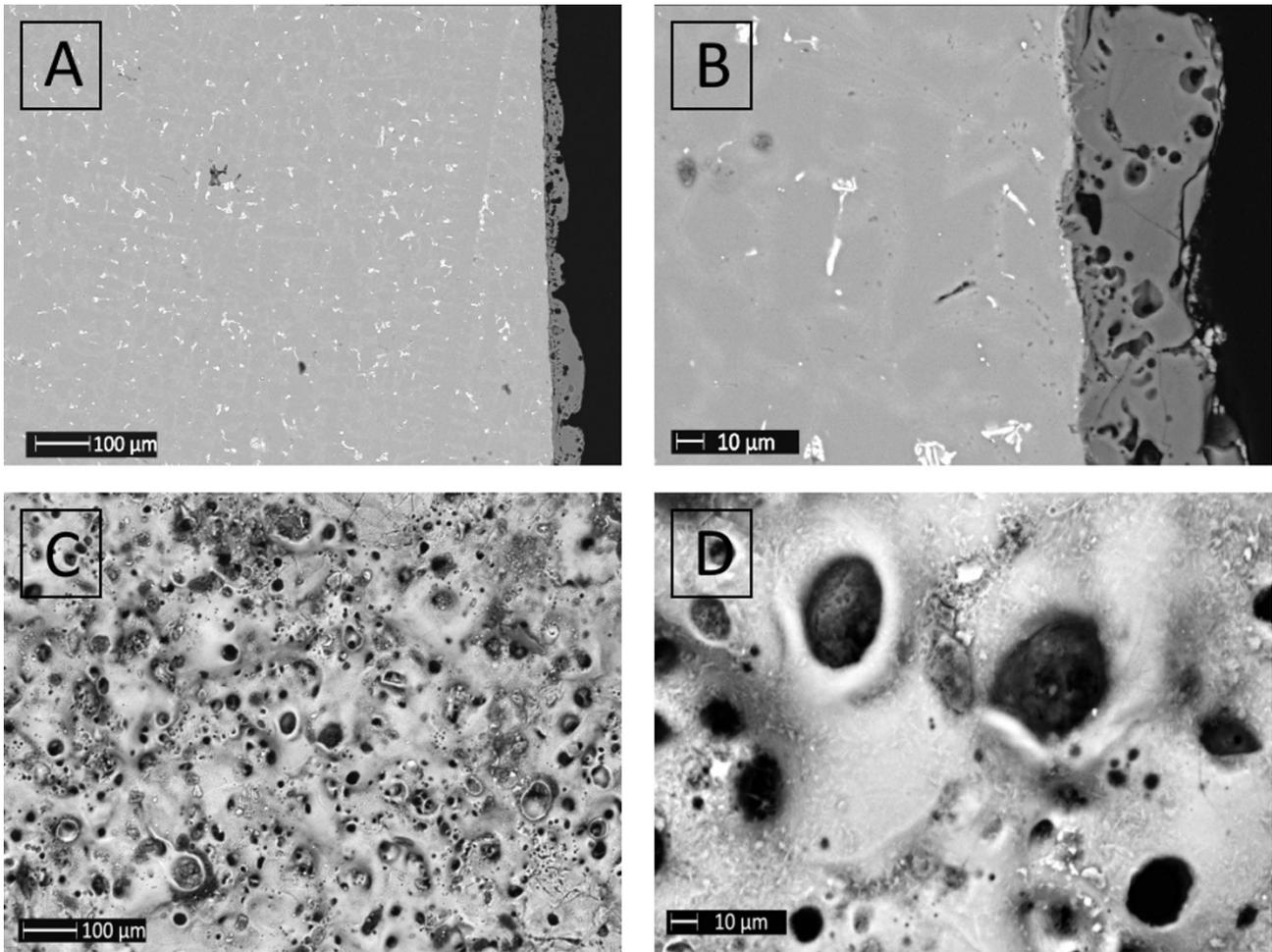


Figura 3.9: immagini al SEM della lega di fonderia rivestita tramite PEO a vari ingrandimenti. In alto viene rappresentata la sezione a 100X (A) e 500X (B), in basso viene raffigurata la superficie a 100X (C) e 500X (D).

La lega AlSi10Mg di fonderia, utilizzata già come confronto per i campioni non rivestiti, è stata trattata tramite PEO con le stesse condizioni di processo per analizzarne la microstruttura, confrontandola con i *coating* ottenuti sui campioni AM. Il rivestimento appare meno uniforme rispetto ai campioni AM (figura 3.9A), in quanto lo spessore varia sensibilmente in tutta la sezione. In alcuni punti, il *coating* è molto sottile, riducendo localmente la sua efficacia protettiva. Nonostante mantenga il suo effetto livellante, il rivestimento appare più sottile e meno aderente al substrato, il quale, in prossimità del coating, ha subito alcuni danneggiamenti non presenti nei campioni AM (figura 3.9B). Questi danneggiamenti possono indurre una delaminazione del rivestimento se il materiale è sottoposto a sforzi eccessivi. La superficie appare molto porosa (figura 3.9C) e tali pori presentano forma estremamente irregolare. Le differenze tra i rivestimenti dei campioni AM e dell'AlSi10Mg di fonderia possono essere spiegate considerando la microstruttura dei substrati: nei campioni AM, infatti, le fasi intermetalliche contenenti Fe non sono presenti, inoltre, la rete di Si eutettico è più dispersa rispetto alla lega di fonderia.

Wu et al. [23] hanno studiato la morfologia del rivestimento PEO sulla lega $AlSi9Cu3$, osservando grandi micropori in corrispondenza dei composti intermetallici contenenti Fe e piccoli micropori in corrispondenza del Si eutettico. Inoltre, la crescita dello strato di ossido dipende dalle fasi del substrato [23], dando luogo ad un rivestimento dallo spessore eterogeneo.

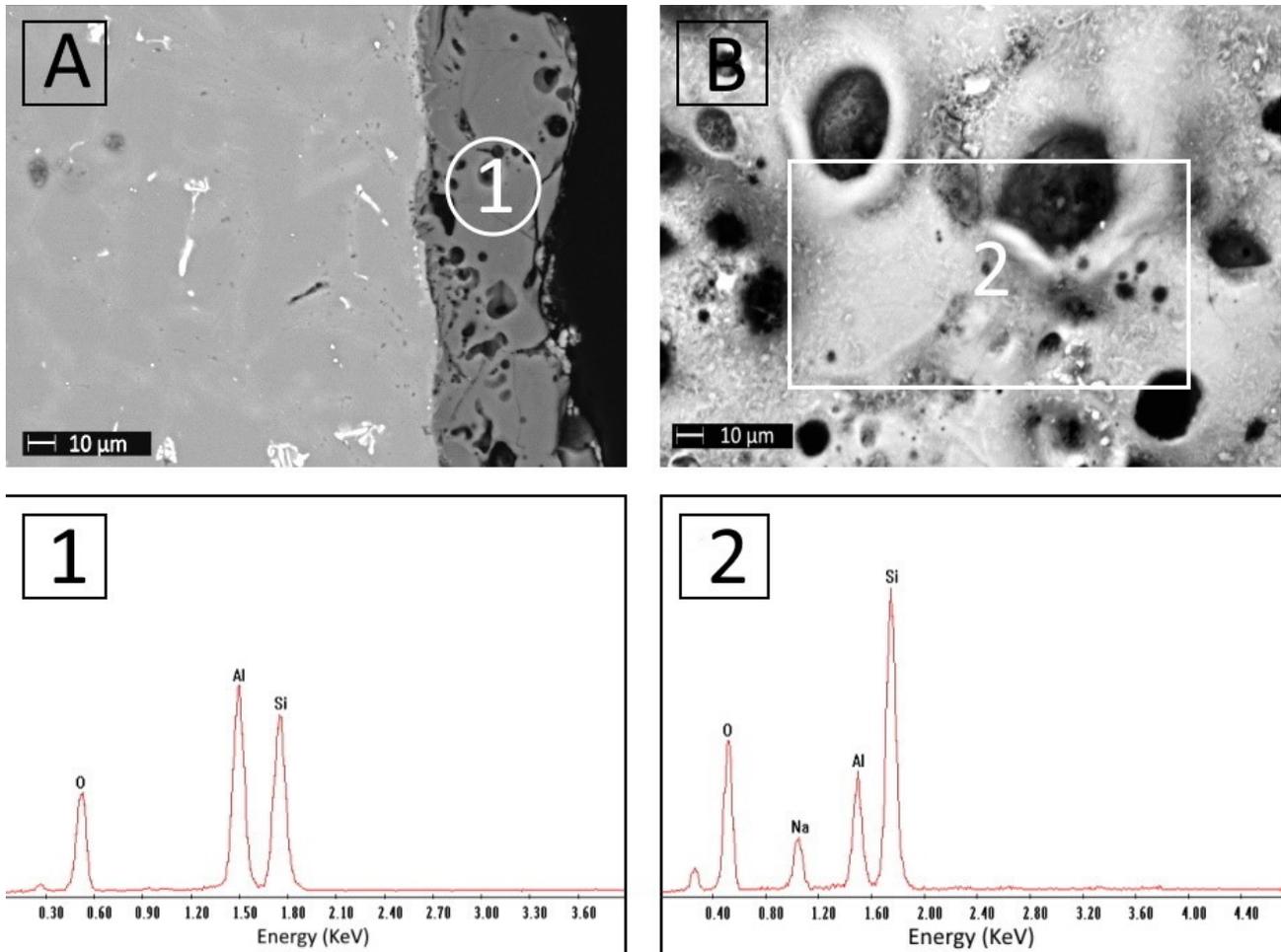


Figura 3.10: immagini al SEM della sezione (A) e della superficie (B) della lega di fonderia rivestita tramite PEO ingrandite a 500X. In basso vengono illustrati i grafici EDS relativi alle estrazioni sulla sezione (1) e sulla superficie (2).

Tabella 3.5: analisi EDS effettuate sulla superficie e sulla sezione dell'AlSi10Mg di fonderia rivestita tramite PEO.

Estrazione	Elemento	Percentuale in peso (%)	Percentuale atomica (%)
Sezione (1)	O	48.2	61.6
	Na	-	-
	Al	22.9	17.3
	Si	28.9	21.1
Superficie (2)	O	48.6	61.3
	Na	8.7	7.7
	Al	10.7	8.0
	Si	32.0	23.0

Tra i vari campioni AM non si notano particolari differenze in termini di composizione, escludendo un'eventuale dipendenza della composizione dalla porosità. Nel caso dell'AlSi10Mg di fonderia, si nota un maggiore contenuto di Al a fronte di un minore contenuto di Si rispetto ai campioni AM. Questo risultato è attribuibile alle differenze microstrutturali tra campioni SLM e di fonderia: la presenza di una rete più omogenea di Si ha favorito l'ossidazione di tale elemento nei campioni AM. Per accentuare la differenza tra i vari rivestimenti, le misure dello spessore sono state sintetizzate in tabella 3.6. La lega di fonderia è caratterizzata da un *coating* molto sottile rispetto ai campioni AM: questo dato è molto importante in quanto spessore e microstruttura del rivestimento influenzano le proprietà chimiche del materiale, che verranno analizzate tramite prove di corrosione.

Tabella 3.6: spessori del rivestimento PEO applicato sui campioni AM e sulla lega di fonderia.

Campione rivestito tramite PEO	Spessore del rivestimento (μm)
1	70 \pm 6
2	55 \pm 6
3	60 \pm 4
4	50 \pm 5
AlSi10Mg di fonderia	40 \pm 10

3.2 Analisi XPS

Dopo aver caratterizzato i *coating* al SEM, il campione 1 e la lega di fonderia rivestiti tramite PEO sono stati preparati per un'analisi XPS per indagare la composizione degli strati più esterni del rivestimento. Per la caratterizzazione è stato utilizzato lo spettrometro Φ 5600ci Perkin-Elmer, dotato di una sorgente in Al K_{α} , con un'energia di 1486.6 eV e una potenza di 200W (figura 3.11).

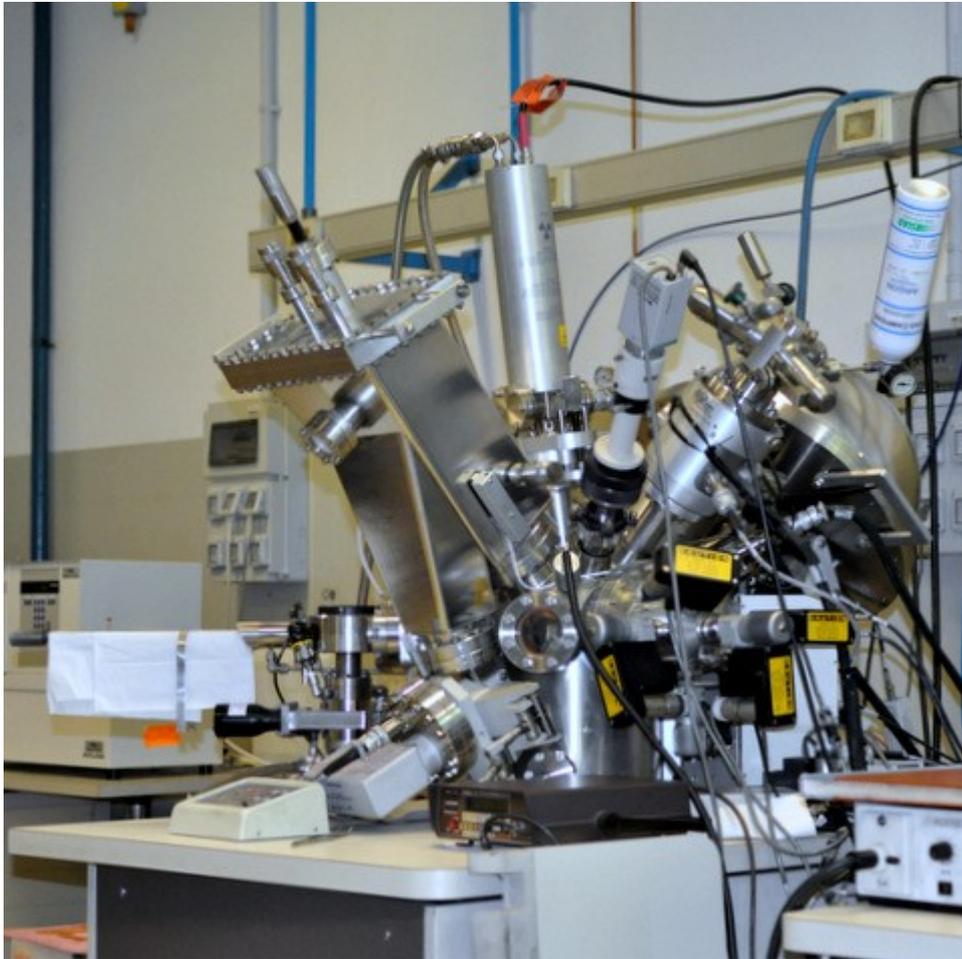


Figura 3.11: spettrometro utilizzato per l'analisi XPS del campione 1 e della lega di fonderia rivestiti tramite PEO.

I campioni vengono caricati all'interno dello spettrometro e fissati con un nastro biadesivo conduttivo, dopodiché vengono analizzati in un certo range di energia di legame (0-1300 eV) per verificare la presenza di impurezze o di altri elementi non previsti nella composizione (figura 3.12). Successivamente, utilizzando alcuni fattori correttivi forniti dal produttore dello spettrometro, è stata calcolata la composizione atomica degli strati più esterni dei rivestimenti (tabella 3.7).

Tabella 3.7: composizione atomica del campione 1 e della lega di fonderia rivestiti tramite PEO.

Campione PEO	C	O	Al	Na	Mg	Ca	Si
1 AM	41.1	38.0	1.4	2.1	5.0	2.4	10.0
AlSi10Mg di fonderia	31.8	47.7	2.4	1.7	3.6	3.0	9.9

La composizione atomica mostra un alto contenuto di C, dovuto a contaminazioni dei campioni in fase di preparazione. Tali contaminazioni sono inevitabili in quanto lo spettrometro analizza spessori nanometrici degli strati superficiali del rivestimento.

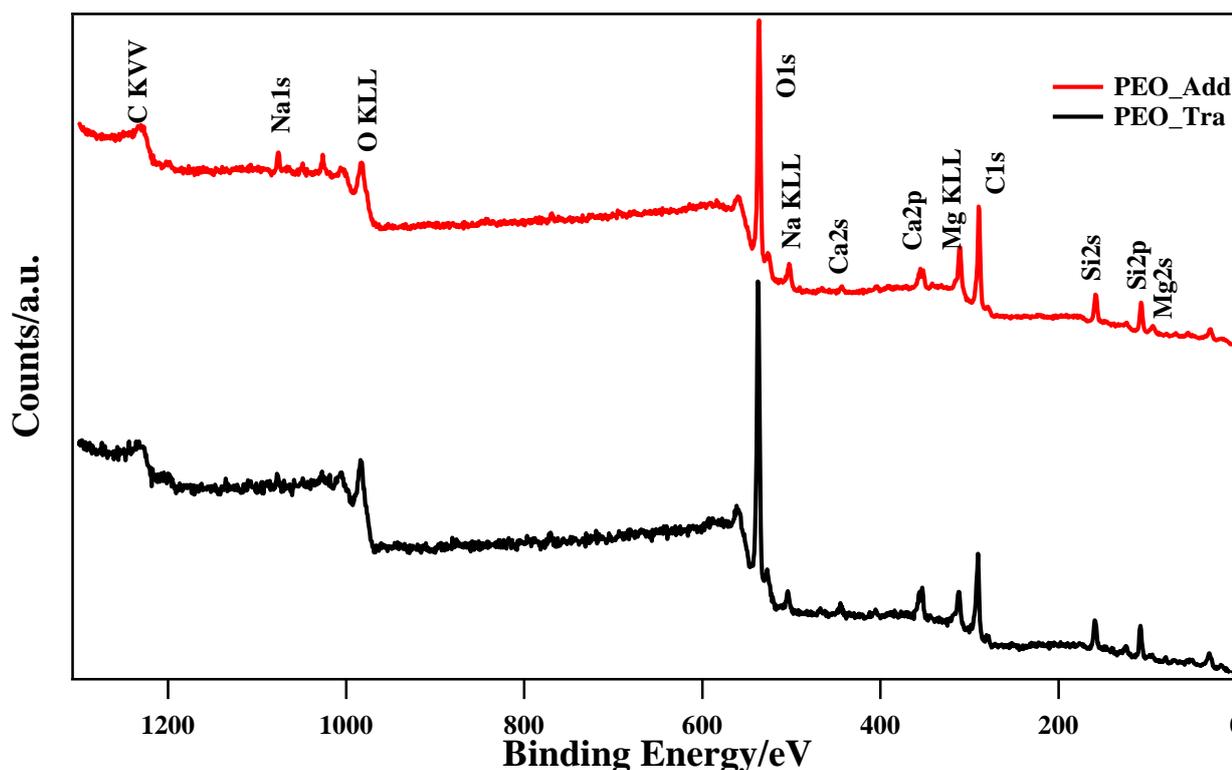


Figura 3.8: analisi XPS per la valutazione della composizione dei rivestimenti PEO sul campione 1 (PEO_Add) e sulla lega di fonderia (PEO_Tra).

L'analisi XPS evidenzia la possibile presenza di alcuni composti, quali l' Mg_2SiO_4 e l' Al_2SiO_5 . Bisogna considerare che questa caratterizzazione interessa solo gli strati più esterni del rivestimento, perciò, per determinare con maggiore precisione le fasi che costituiscono il rivestimento, è necessario sottoporre i campioni ad un'analisi XRD.

3.3 Analisi XRD dei campioni rivestiti

Per caratterizzare le fasi presenti nel rivestimento, è stata eseguita un'analisi XRD su ogni campione trattato tramite PEO. Il diffrattometro a raggi X indaga spessori maggiori rispetto all'XPS, inoltre identifica con precisione i composti presenti nel materiale. Il materiale di partenza era la lega AlSi10Mg, perciò è ragionevole aspettarsi un contenuto considerevole di Al, Si, allumina e silice e, in minima parte, Mg e ossidi di Mg. I campioni sono stati trattati in una soluzione acquosa 25 g/l di Na_2SiO_3 e 2.5 g/l di NaOH: alcuni degli ioni presenti in soluzione, generalmente, penetrano nel rivestimento per elettroforesi, quindi è auspicabile la presenza di nuovi composti generati dalla combinazione tra gli ossidi del *coating* e gli ioni disciolti. A seguito delle analisi XRD, gli spettri sono stati rappresentati su grafici intensità-posizione (in gradi), dopodiché sono stati indicizzati per evidenziare e caratterizzare i picchi di maggiore interesse. I grafici indicizzati sono riportati nelle figure 3.9, 3.10, 3.11, 3.12 e 3.13.

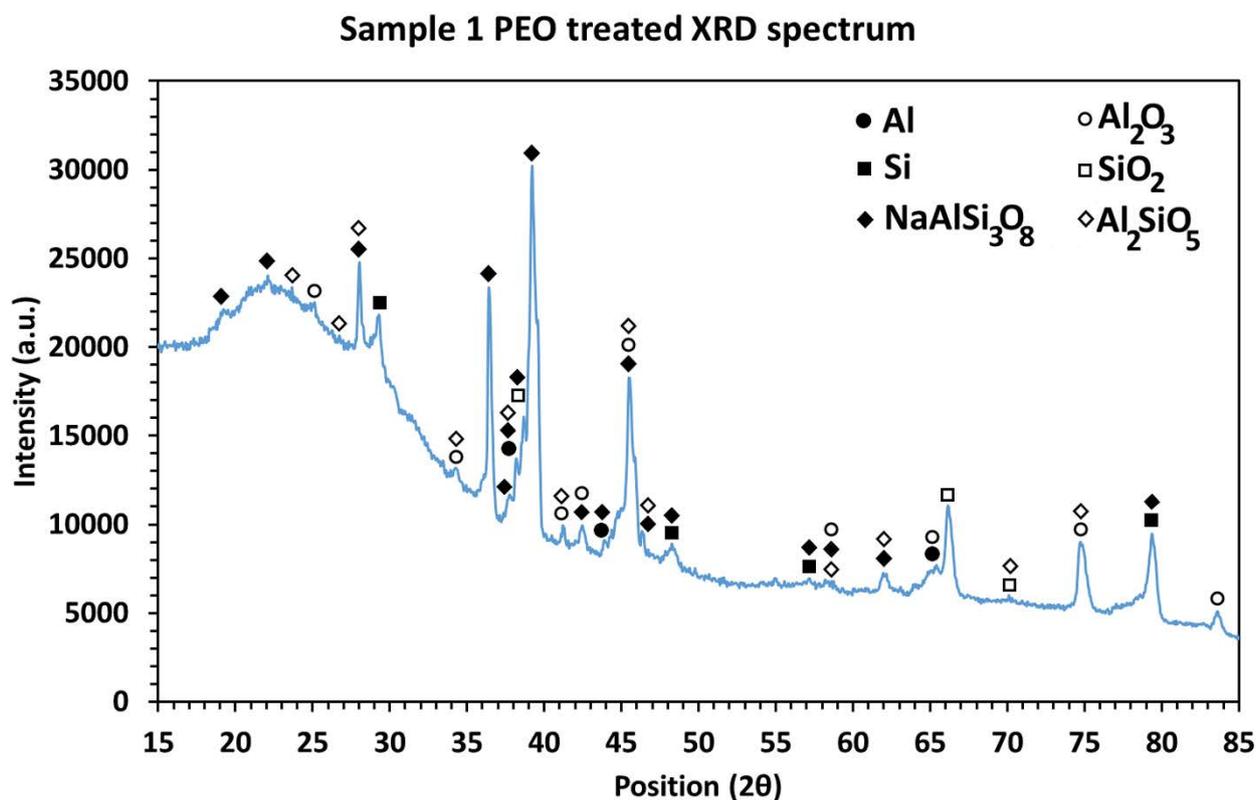


Figura 3.9: spettro XRD del campione 1 rivestito tramite PEO.

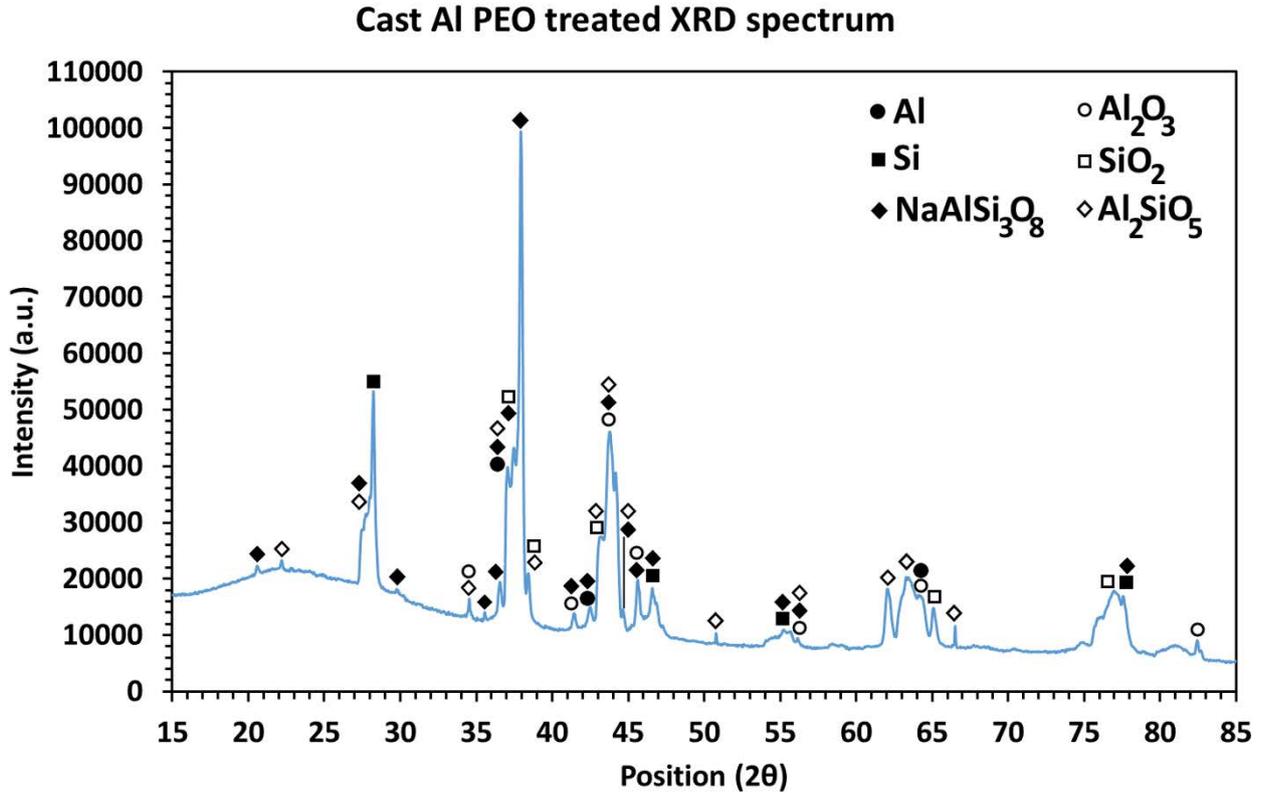


Figura 3.10: spettro XRD dell'AlSi10Mg di fonderia trattato tramite PEO.

Gli spettri XRD del campione 1 (figura 3.9) e dell'AlSi10Mg di fonderia (figura 3.10) sono i più importanti e significativi in quanto gli spettri degli altri campioni sono determinabili sovrapponendo i picchi corrispondenti. Il campione di fonderia è più cristallino rispetto al campione AM in quanto il tratto amorfo è decisamente meno pronunciato. L'alta cristallinità dell'AlSi10Mg di fonderia potrebbe essere dovuta alla microstruttura a grana grossolana del substrato: il Si, segregando intorno all' α -Al, è in grado di ossidarsi separatamente dalla matrice, generando zone arricchite in Si e Al che cristallizzano facilmente in silice (SiO_2), allumina (Al_2O_3) e kyanite (Al_2SiO_5) [20]. Il tratto amorfo è, invece, dovuto alla Si in eccesso. La presenza di kyanite è dovuta alla presenza di ioni SiO_3^{2-} in soluzione e di Si in lega. La grana fine ed omogenea del campione 1, invece, induce un'ossidazione simultanea di Al e Si, generando cristalli amorfi di piccole dimensioni. I composti cristallini si distribuiscono nella matrice di silice amorfa, dando luogo ad un effetto rinforzante che migliora la durezza del rivestimento [20]. La penetrazione degli ioni presenti in soluzione è confermata dalla presenza dell'albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). Attualmente, non è chiaro quali siano gli effetti positivi dovuti alla presenza di queste nuove fasi (albite e kyanite), perciò, in futuro, la ricerca deve focalizzarsi sullo studio delle nuove proprietà del rivestimento a seguito dell'aggiunta di questi composti.

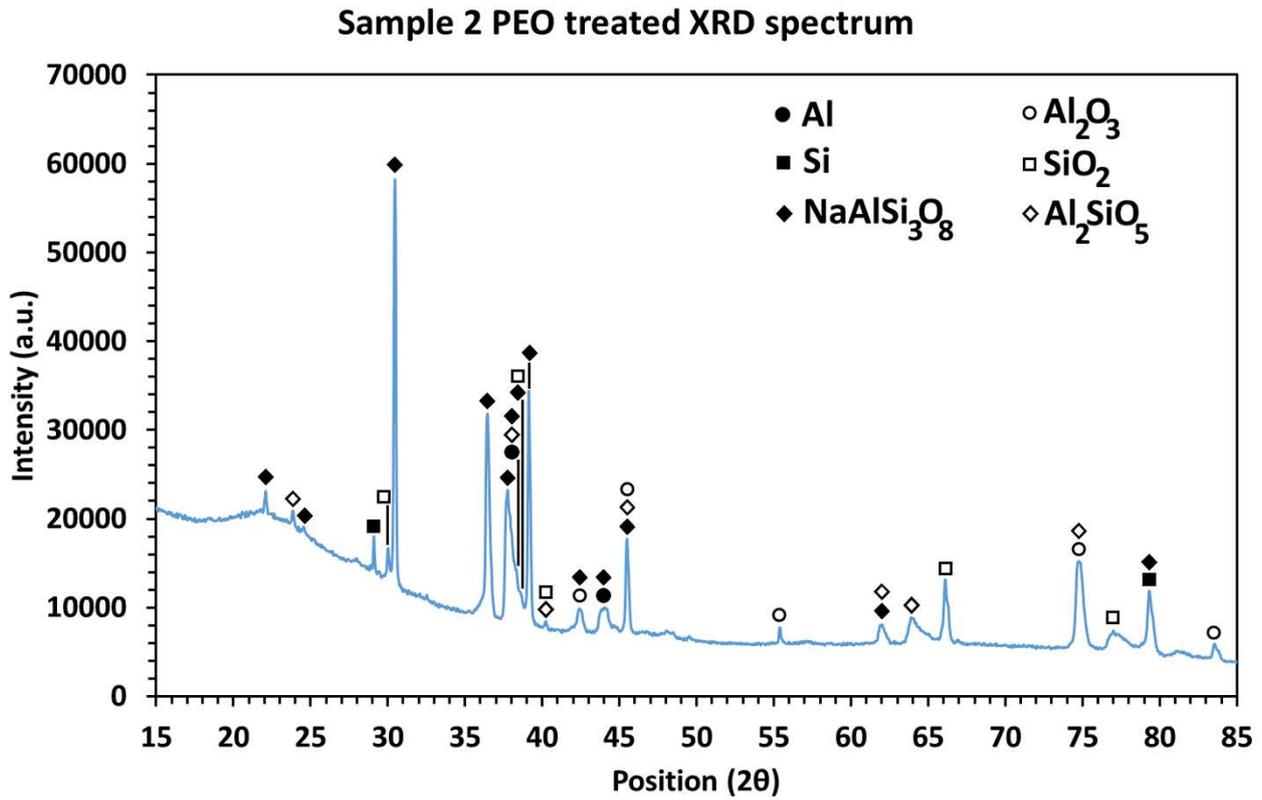


Figura 3.11: spettro XRD del campione 2 rivestito tramite PEO.

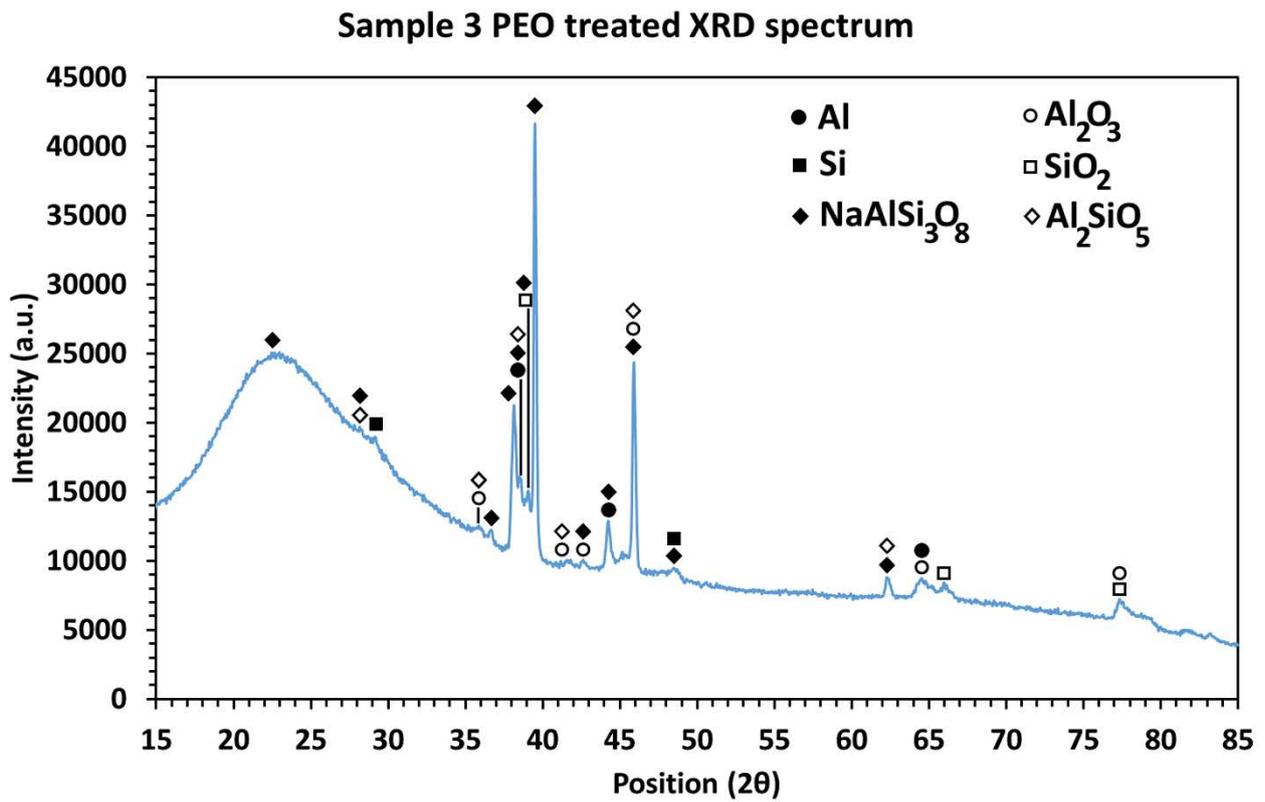


Figura 3.12: spettro XRD del campione 3 rivestito tramite PEO.

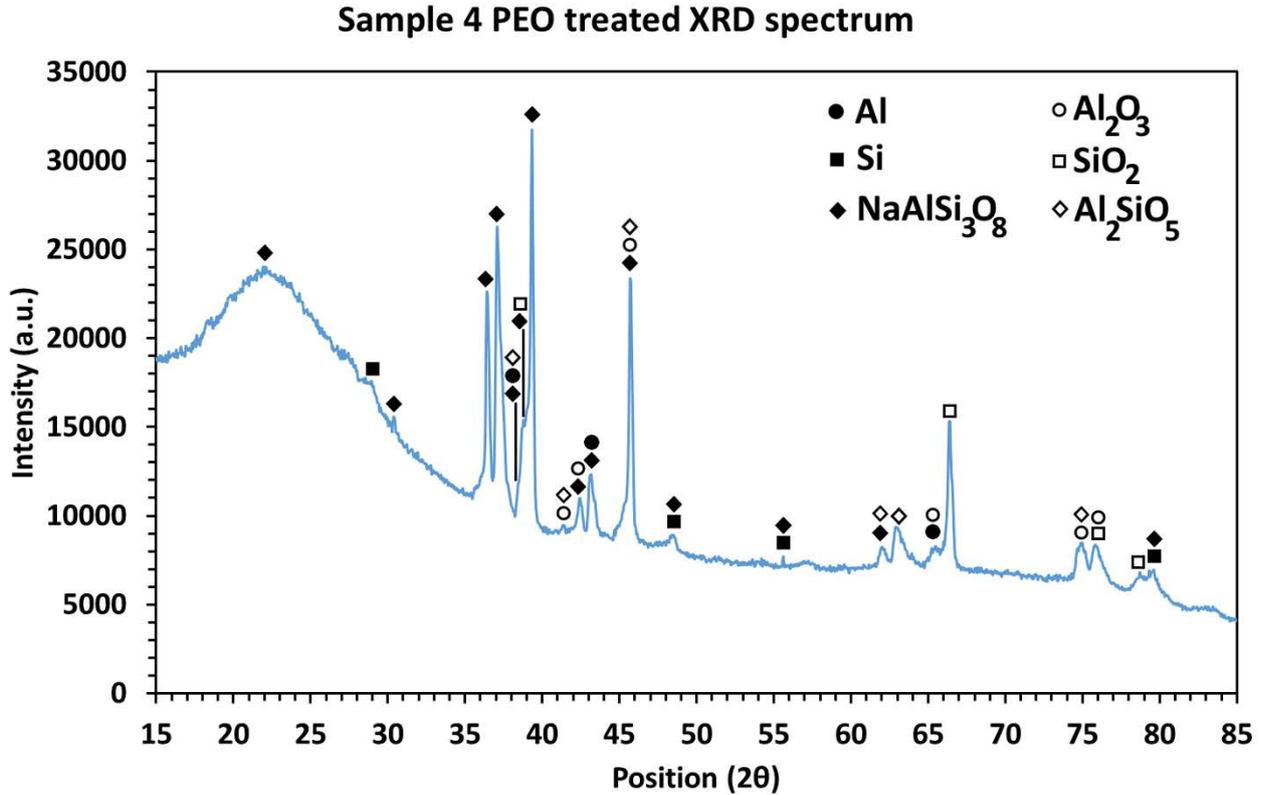


Figura 3.13: spettro XRD del campione 4 rivestito tramite PEO.

Gli spettri XRD degli altri campioni AM presentano gli stessi composti osservati nel campione 1 e nell'AlSi10Mg di fonderia, indicando che la porosità non influisce significativamente sulle fasi presenti nel rivestimento. Inoltre, tutti i campioni AM presentano un evidente tratto amorfo, seppur nel campione 2 sia leggermente meno pronunciato. Ciò conferma l'ipotesi precedente secondo la quale la microstruttura omogenea a grana fine dei substrati AM induca una fase amorfa più consistente nel rivestimento PEO, praticamente indipendente dal grado di porosità.

Capitolo 4

Prove di corrosione

In questo capitolo, vengono illustrate le prove di corrosione effettuate sui substrati e sui campioni rivestiti. Dapprima, i campioni sono stati analizzati con prove di polarizzazione anodica per misurare corrente e potenziale di corrosione, successivamente sono state effettuate prove di spettroscopia di impedenza, fondamentali per caratterizzare la resistenza chimica dei rivestimenti PEO. Le prove sui campioni AM non rivestiti non solo fungono da confronto con la lega di fonderia, ma servono a verificare se, a seguito del trattamento PEO, ci sia un effettivo miglioramento delle proprietà chimiche.

4.1 Prove di polarizzazione anodica

Immersi in una soluzione acquosa 0.1M Na_2SO_4 e 0.05M NaCl , i campioni sono stati analizzati al potenziostato, confrontando il comportamento dei campioni rivestiti con quello dei substrati non trattati. Dalle prove di corrosione sono stati estratti i diagrammi di polarizzazione anodica (potenziale vs densità di corrente), illustrati nelle figure 4.1 e 4.2. Dai diagrammi, sono stati estratti i valori di corrente e di potenziale di corrosione che vengono sintetizzati nelle tabelle 4.1 e 4.2. Anche nel caso delle prove di corrosione, è stato confrontato il comportamento dei campioni AM con l'AlSi10Mg di fonderia per verificare se la microstruttura indotta dal processo SLM contribuisca efficacemente al miglioramento delle proprietà chimiche delle leghe di Al. Poiché la microstruttura di ogni campione AM varia notevolmente a causa delle particolari condizioni di produzione, è altamente probabile che la porosità del substrato e, di conseguenza, la porosità dei rivestimenti abbiano un forte impatto sulla resistenza alla corrosione. La porosità crescente dei substrati AM e dei rivestimenti PEO, a causa della presenza dei cloruri in soluzione, può indurre corrosione localizzata che riduce notevolmente la resistenza chimica. Nel campione di fonderia, si ha corrosione preferenziale del Si eutettico e dei precipitati contenenti Fe e Mg [24]. Nei componenti AM la corrosione avviene per dissoluzione selettiva dell' α -Al ai bordi delle pozze di fusione a causa della presenza dei precipitati di Si elettrochimicamente più nobili [25].

Generalmente, i campioni AM hanno una resistenza alla corrosione leggermente maggiore grazie all'assenza di composti intermetallici e impurezze, alla grana più fine e alla distribuzione più uniforme del Si che previene la corrosione galvanica [7-8].

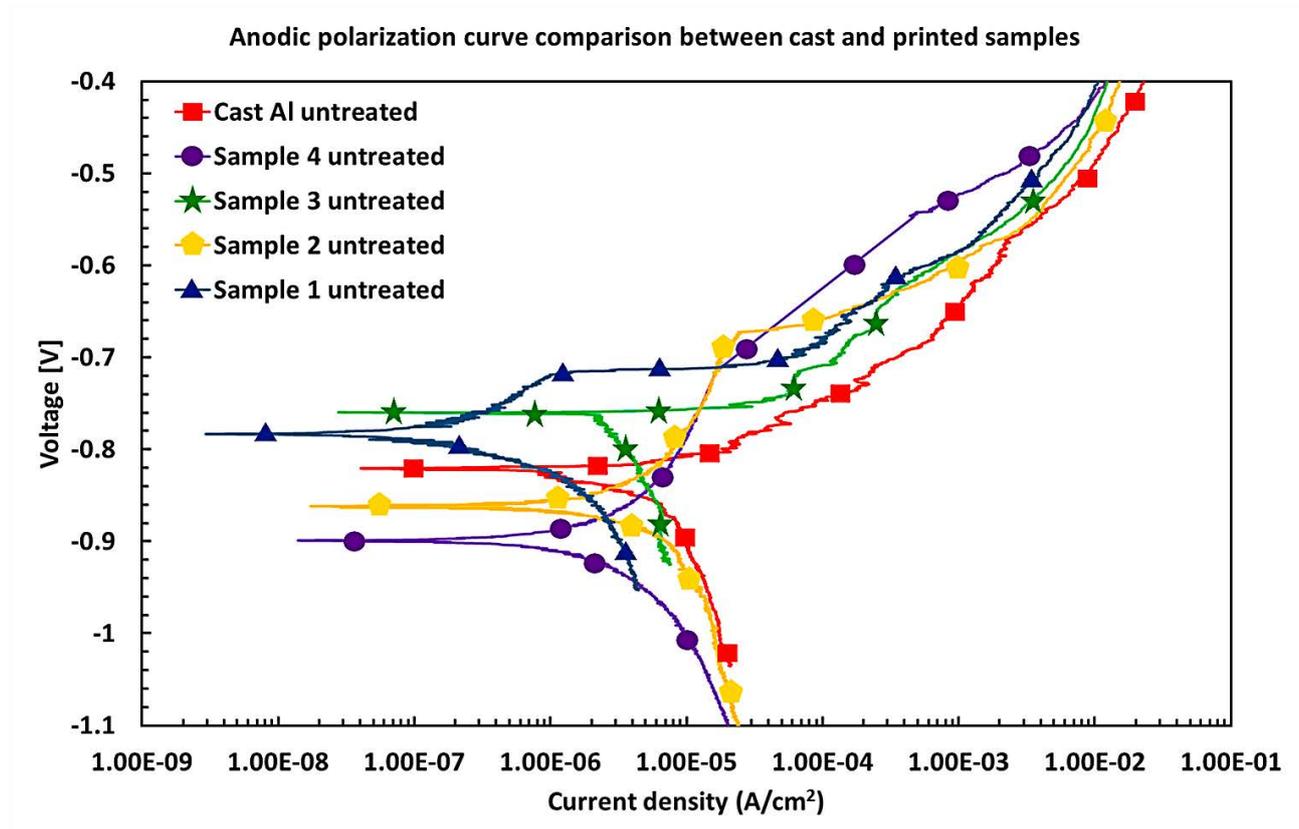


Figura 4.1: curve di polarizzazione anodica dei campioni non rivestiti.

La figura 4.1 conferma che il campione 1 sia nettamente il migliore tra i campioni AM grazie alla sua favorevole microstruttura. Gli altri campioni si comportano piuttosto bene, infatti la corrente di corrosione, seppur crescente, rimane dello stesso ordine di grandezza (tabella 4.1). I campioni AM mostrano migliori correnti di corrosione rispetto all'AlSi10Mg di fonderia ma si nota un calo del potenziale di corrosione nei campioni 2 e 4, caratterizzati da una porosità più irregolare. Sommariamente, si nota un effettivo miglioramento delle proprietà chimiche solo confrontando il campione 1 con la lega di fonderia, dimostrando che la qualità finale del componente AM, determinata dalle condizioni del processo SLM, incida direttamente sulle proprietà chimiche del materiale.

Tabella 4.1: valori del potenziale e della corrente di corrosione per i campioni non rivestiti.

Campione non rivestito	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm ²)
1	-0.80	10^{-6}
2	-0.86	$3.5 \cdot 10^{-6}$
3	-0.77	$3 \cdot 10^{-6}$
4	-0.90	$4 \cdot 10^{-6}$
Al di fonderia	-0.83	$4.5 \cdot 10^{-6}$

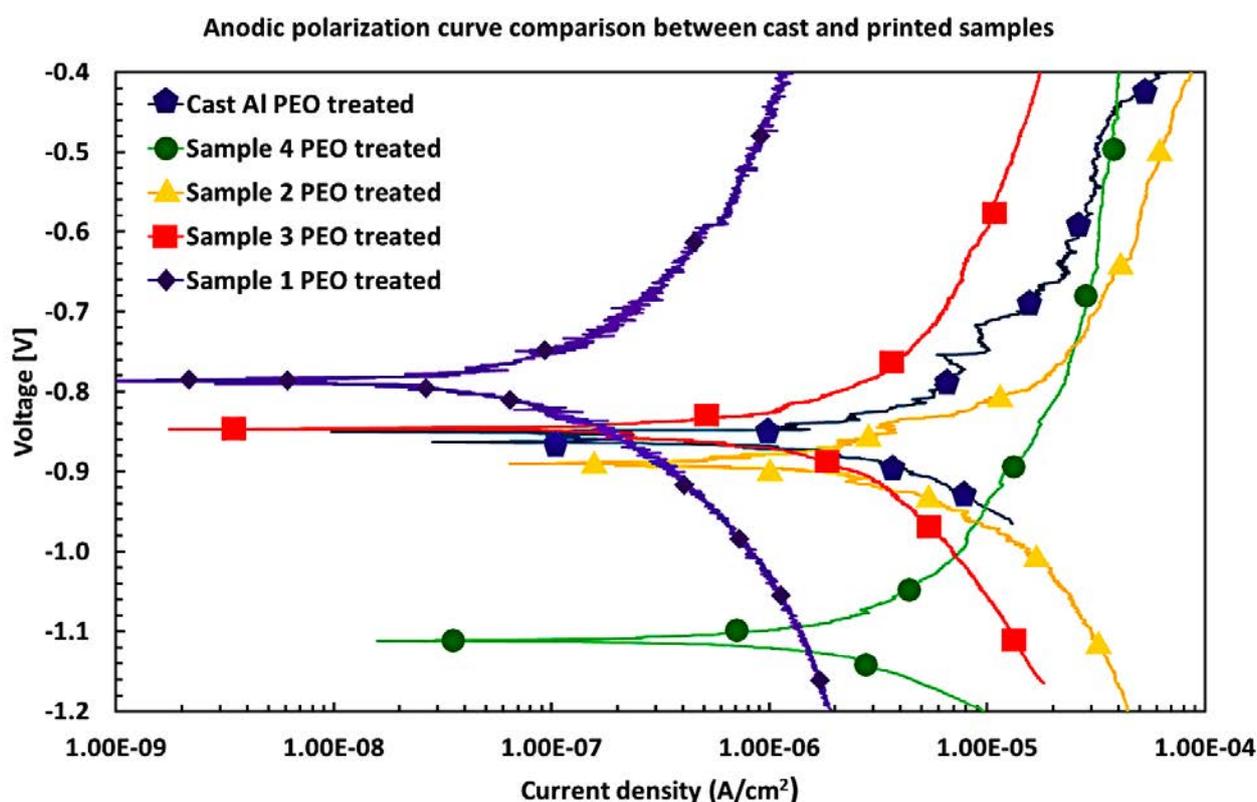


Figura 4.2: curve di polarizzazione anodica dei campioni rivestiti tramite PEO.

In figura 4.2 si osservano i risultati delle prove di corrosione dei campioni trattati tramite PEO. Il campione 1, caratterizzato dal rivestimento con lo spessore maggiore, mostra la migliore resistenza chimica in termini di potenziale e corrente di corrosione, seguito dai campioni 2 e 3, che presentano una resistenza chimica comparabile (tabella 4.2). Il campione 4 non mostra un netto miglioramento a causa dell'alta porosità superficiale, dimostrando che la porosità peggiora l'effetto protettivo del rivestimento. Generalmente, però, si osserva un miglioramento della resistenza alla corrosione in quanto i campioni rivestiti esibiscono potenziali più catodici e correnti di corrosione più basse.

Tabella 4.2: valori del potenziale e della corrente di corrosione per i campioni rivestiti tramite PEO.

Campione rivestito	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm²)
1	-0.78	$1.5 \cdot 10^{-7}$
2	-0.89	$2 \cdot 10^{-6}$
3	-0.84	$1.5 \cdot 10^{-6}$
4	-1.1	$1.5 \cdot 10^{-6}$
Al di fonderia	-0.85	10^{-6}

4.2 Prove di spettroscopia di impedenza

In presenza di rivestimenti protettivi, le prove di polarizzazione anodica non sono sufficienti per caratterizzare la resistenza alla corrosione dei campioni. Per questo motivo, i campioni sono stati analizzati con prove di spettroscopia di impedenza (EIS) al potenziostato, ottenendo i diagrammi di Nyquist illustrati nelle figure 4.3 e 4.4. A seguito delle prove, i grafici sono stati plottati tramite il software Z-view, dal quale si possono estrarre i valori della resistenza della soluzione (R1), del primo strato del rivestimento (R2) e, nel caso dei campioni trattati PEO, il secondo strato del rivestimento (R3). La resistenza R1 non può variare in quanto la soluzione non cambia durante le prove. Nel caso dei campioni PEO, le resistenze R2 e R3 corrispondono rispettivamente allo strato tecnologico e allo strato barriera. Queste prove determinano, inoltre, il comportamento del rivestimento in funzione del parametro n (identificato dall'elemento CPE posto in parallelo alle resistenze R2 e R3), il quale varia tra 0 e 1. Se n tende all'unità, il rivestimento si comporta come un condensatore: questo valore è molto comune nel caso di rivestimenti ceramici cristallini. I risultati del fitting tramite il software Z-view sono sintetizzati nelle tabelle 4.3 e 4.4.

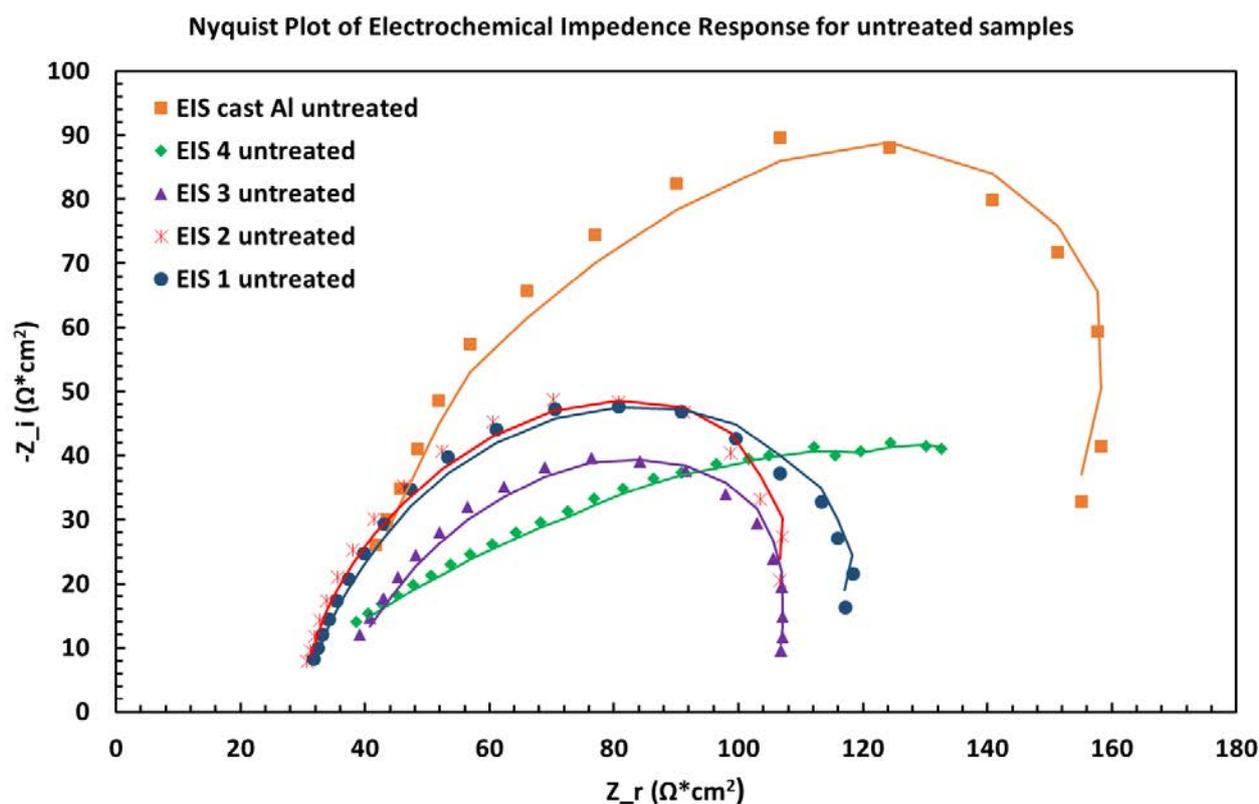


Figura 4.3: curve di Nyquist per i campioni non rivestiti.

Tabella 4.3: risultati del fitting dei dati sperimentali delle prove EIS effettuate sui campioni non rivestiti.

Campione	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE-T ($\text{F} \cdot \text{Hz}^{1-n}$)	n	χ^2
1	30	95.3	$3,5 \cdot 10^{-6}$	0.954	$2,9 \cdot 10^{-3}$
2	30	83.9	$2,0 \cdot 10^{-6}$	1.013	$7,6 \cdot 10^{-3}$
3	30	87.2	$6,6 \cdot 10^{-6}$	0.843	$7,4 \cdot 10^{-3}$
4	30	162.1	$3 \cdot 10^{-4}$	0.547	$8,3 \cdot 10^{-3}$
Al di fonderia	30	147.0	$2 \cdot 10^{-6}$	0.962	$2,8 \cdot 10^{-2}$

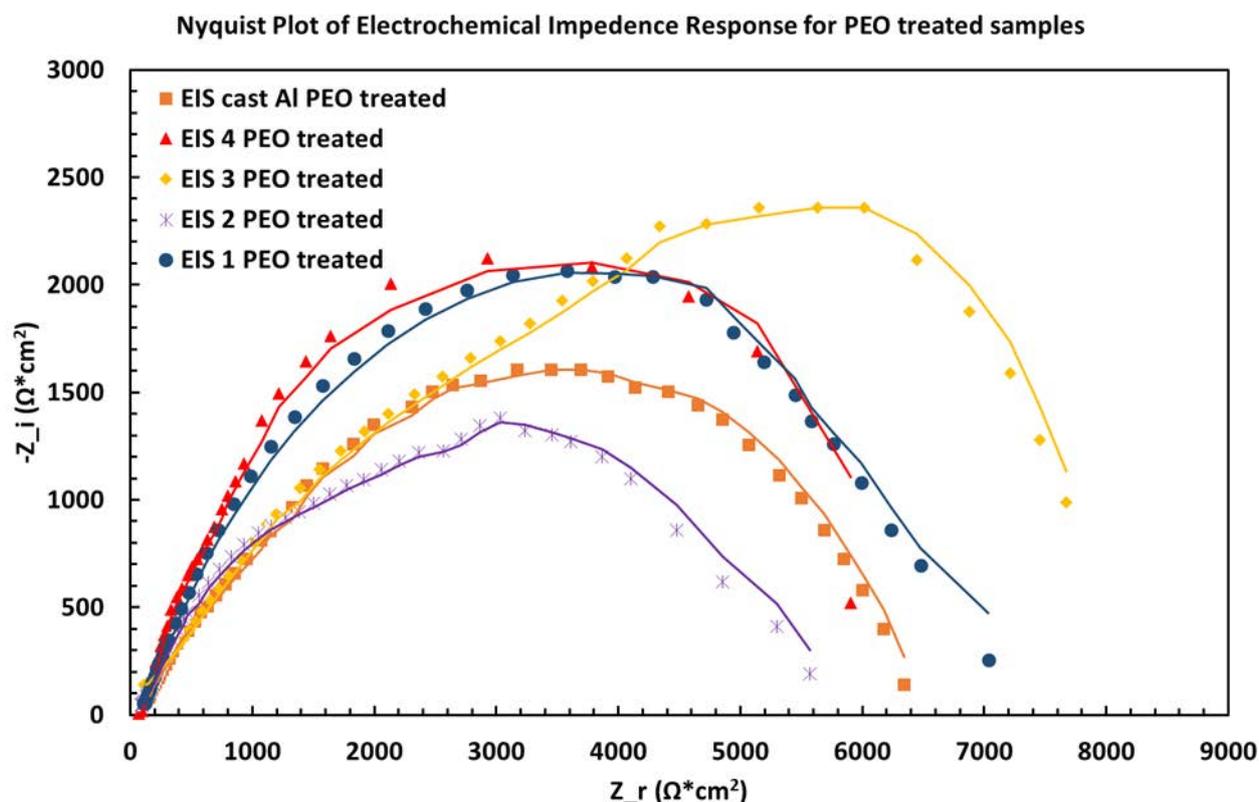


Figura 4.4: curve di Nyquist per i campioni rivestiti tramite PEO.

Tabella 4.4: risultati del fitting dei dati sperimentali delle prove EIS effettuate sui campioni rivestiti tramite PEO.

Campione	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_3 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE1-T ($\text{F} \cdot \text{Hz}^{1-n}$)	n1	CPE2-T ($\text{F} \cdot \text{Hz}^{1-n}$)	n2	χ^2
1	30	83.23	6824	$3.2 \cdot 10^{-6}$	0.725	$3.9 \cdot 10^{-5}$	0.687	$6 \cdot 10^{-5}$
2	30	534	5688	$8.6 \cdot 10^{-5}$	0.456	$9.2 \cdot 10^{-7}$	0.979	$6 \cdot 10^{-3}$
3	30	144.5	8391	$4.5 \cdot 10^{-8}$	1.063	$2.9 \cdot 10^{-5}$	0.528	10^{-4}
4	30	44.62	6158	$3.6 \cdot 10^{-6}$	0.621	$4.3 \cdot 10^{-6}$	0.644	10^{-1}
Al di fonderia	30	449.4	6244	$1.2 \cdot 10^{-6}$	0.806	$2.5 \cdot 10^{-5}$	0.562	$7 \cdot 10^{-4}$

Generalmente, la qualità del fitting è ottimale in quanto i valori di χ^2 risultano molto bassi, inoltre, i punti sperimentali sono ben allineati con le curve approssimate (figure 4.3 e 4.4). I risultati del fitting (tabelle 4.3 e 4.4) sono paragonabili tra loro, infatti, la resistenza R_2 dei campioni non rivestiti varia tra gli 80 e i 160 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, mentre la resistenza R_3 dei campioni rivestiti varia tra i 6000 e gli 8000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

Si osserva un sostanziale aumento della resistenza alla corrosione a seguito del trattamento PEO in tutti i campioni, indipendentemente dal grado di porosità e dal processo produttivo. Questo dato è molto importante in quanto conferma l'effetto protettivo del rivestimento ed enfatizza la versatilità di tale processo rispetto all'anodizzazione, la quale non può essere eseguita efficacemente su superfici molto rugose o porose [26].

Capitolo 5

Conclusioni

In questo capitolo vengono riassunti i risultati del lavoro di ricerca, focalizzando l'attenzione sull'influenza della porosità su microstruttura, proprietà meccaniche e resistenza alla corrosione dei substrati e dei campioni rivestiti. Infine, verranno discussi alcuni suggerimenti per successivi lavori di ricerca, evidenziando le possibili applicazioni industriali dei componenti AM trattati tramite PEO.

5.1 Influenza della porosità nei campioni non rivestiti

Durante il lavoro di ricerca, sono stati prodotti campioni AM a diverso grado di porosità variando i parametri del processo SLM. In particolare, i campioni si differenziano in termini di potenza del laser e tempo di esposizione. È stato osservato un netto calo delle proprietà meccaniche in funzione del grado di porosità, mentre la microdurezza è paragonabile in tutti i campioni AM. La struttura dei campioni AM presenta le tipiche pozze di fusione, caratterizzate da una grana molto fine all'interno e da una grana più grossolana in corrispondenza dei bordi. Tali campioni mostrano al SEM una struttura cellulare composta da celle di α -Al circondate da una rete continua ed omogenea di Si eutettico.

La lega AlSi10Mg di fonderia, caratterizzata da una grana nettamente più grossolana, presenta celle di α -Al circondate da precipitati di Si eutettico e da composti intermetallici contenenti vari elementi in lega quali Fe, Mn e Mg. L'elevata presenza di precipitati limita la resistenza alla corrosione dell'AlSi10Mg di fonderia in quanto soggetto a corrosione preferenziale di tali composti. I campioni AM, invece, essendo caratterizzati da una struttura più omogenea, esibiscono una migliore resistenza alla corrosione.

A seguito delle prove di polarizzazione anodica, è stato dimostrato l'effetto deleterio della porosità sulla resistenza chimica dei campioni AM. Nonostante ciò, tutti i campioni AM hanno mostrato una migliore resistenza alla corrosione rispetto all'AlSi10Mg di fonderia. Le prove di spettroscopia di impedenza, invece, hanno mostrato risultati paragonabili tra loro.

5.2 Influenza della porosità nei campioni rivestiti

La porosità del substrato influenza notevolmente la microstruttura dei rivestimenti PEO, passando da un rivestimento denso e spesso (campione 1) a un *coating* poroso e sottile (campione 4). Nonostante le notevoli differenze microstrutturali, i rivestimenti condividono alcune caratteristiche comuni: i *coating* sono aderenti, hanno spessore piuttosto uniforme e sono caratterizzati da un alto effetto livellante in quanto le porosità dei substrati vengono riempite dal rivestimento PEO,

Il rivestimento sull'AlSi10Mg di fonderia mantiene l'effetto livellante visto nei campioni AM, però è meno aderente e uniforme, inoltre, presenta una notevole quantità di pori di forma irregolare: l'elevata presenza di precipitati, infatti, pregiudica l'omogeneità del *coating*.

Tramite analisi EDS e XPS è stata misurata la composizione chimica del rivestimento, ricco in O, Si, Al, Na e Mg. Le analisi XPS e XRD hanno evidenziato la presenza di kyanite (Al_2SiO_5) e albite ($NaAlSiO_5$). Gli spettri XRD non hanno evidenziato sostanziali differenze tra i campioni AM, indicando che la porosità non ha influito significativamente sulla composizione delle fasi del rivestimento. Inoltre, tutti i campioni AM hanno mostrato un evidente tratto amorfo, indipendente dal grado di porosità, meno pronunciato nello spettro dell'AlSi10Mg di fonderia.

Dalle prove di polarizzazione anodica, si osserva un generale miglioramento della resistenza alla corrosione, particolarmente evidente nel campione 1. Si osserva solo una lieve riduzione della resistenza alla corrosione con il grado di porosità dei rivestimenti. Le prove di spettroscopia di impedenza presentano risultati paragonabili tra loro con resistenze nettamente superiori rispetto ai substrati, evidenziando l'elevata efficacia del processo PEO, indipendentemente dal grado di porosità del rivestimento. Tale risultato evidenzia chiaramente la maggiore versatilità e le maggiori potenzialità del processo PEO rispetto all'anodizzazione convenzionale, che non è in grado di produrre rivestimenti adeguati su componenti con superficie irregolare.

5.3 Spunti per ricerche successive sul PEO su campioni AM

La ricerca sull'applicazione della tecnica PEO su componenti AM è in rapida crescita: innanzitutto, è necessario correlare il grado di porosità alle condizioni ottimali di trattamento, permettendo alle industrie di ampliare le applicazioni dei componenti AM in quanto i parametri di produzione sarebbero meno stringenti. In seguito, i lavori di ricerca dovrebbero focalizzare la loro attenzione sulle fasi che compongono il rivestimento, studiando l'influenza di tali composti sulle proprietà finali del *coating*. La fase amorfa presente nei rivestimenti PEO potrebbe essere sfruttata come barriera termica per proteggere il substrato sottostante da shock termici o temperature estreme.

Migliorando le caratteristiche del rivestimento e aumentandone lo spessore, questa tecnologia potrebbe cambiare drasticamente l'industria aerospaziale, sempre alla ricerca di componenti leggeri, duri e resistenti meccanicamente e chimicamente. Infine, è necessario studiare l'influenza della forma sul rivestimento PEO per valutare l'efficienza della tecnologia in funzione della complessità geometrica dei componenti.

Bibliografia

1. Pezzato L. Plasma electrolytic oxidation coatings on light alloys.
2. Maamoun A H, Xue Y F, Elbestawi M A, Veldhuis S C. The effect of Selective Laser Melting process parameters on the microstructure and mechanical properties of Al6061 and AlSi10Mg alloys. *Materials* 2019.
3. Kempen K, Thijs L, Van Humbeeck J, Kruth J P. Mechanical properties of AlSi10Mg produced by Selective Laser Melting. *Physics Procedia* 39 2012. 439 – 446
4. Han Q, Jiao Y. Effect of heat treatment and laser surface remelting on AlSi10Mg alloy fabricated by selective laser melting. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* (2019) 102: 3315–3324
5. Brandl E, Heckenberger U, Holzinger V, Buchbinder D. Additive manufactured AlSi10Mg samples using Selective Laser Melting (SLM): microstructure, high cycle fatigue, and fracture behavior. *Materials and Design* 34 (2012) 159–169
6. Manfredi D, Calignano F, Krishnan M, Canali R, Ambrosio E P, Atzeni E. From powders to dense metal parts: characterization of a commercial AlSiMg alloy processed through direct metal laser sintering. *Mater. (Basel)* 6 2013b, 856–869.
7. Fathi P, Mohammadib M, Duana X, Nasiria A M. A comparative study on corrosion and microstructure of direct metal laser sintered AlSi10Mg_200C and die cast A360.1 aluminum. *Journal of Materials Processing Tech.* 259 (2018) 1–14
8. Leon A, Shirizly A, Aghion E. Corrosion behavior of AlSi10Mg alloy produced by Additive Manufacturing (AM) vs. its counterpart gravity cast alloy. *Metals* 2016, 6, 148
9. Revilla R I, De Graeve I. 2018 *J. Electrochem. Soc.* 165 C926
10. Karaji Z G, Hedayati R, Pourn B, Apachitei I, Zadpoor A A. Effects of plasma electrolytic oxidation process on the mechanical properties of additively manufactured porous biomaterials. *Materials Science and Engineering C* 76 (2017) 406–416.
11. Revilla R I, Verkens D, Couturiaux G, Malet L, Thijs L, Godet S, De Graeve I. Galvanostatic anodizing of Additive Manufactured Al-Si10-Mg alloy. *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (14) C1027-C1034 (2017).
12. Revilla R I, Rojas Y, De Graeve I. On the impact of Si content and porosity artifacts on the anodizing behavior of Additive Manufactured Al-Si alloys. *Journal of The Electrochemical Society*, 166 (14) C530-C537 (2019).
13. Pezzato L, Dabalà M, Brunelli K. Corrosion resistance of Additive Manufactured AlSi10Mg samples anodized or treated with PEO. *La Metallurgia Italiana* 2020 18-23
14. *Surface Engineering of Light Alloys*, Ch. 6, 155-180, Woodhead Publishing Limited, 2010

15. Walsh F C, Low C T J, Wood R J K, Stevens K T, Archer J, Poeton A R, Ryder A. Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 2009; 87: 122– 135.
16. Gibson I, Rosen D W, Stucker B. Additive Manufacturing Technology. *Springer Science*, 2010: 103-142
17. Pezzato L, Rigon M, Martucci A, Brunelli K, Dabalà M. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) as pre-treatment for sol-gel coating on aluminum and magnesium alloys. *Surface & Coatings Technology* 366 (2019) 114–123
18. Wang Y, Liao H, Wu Y, Yang J. Effect of Si content on microstructure and mechanical properties of Al–Si–Mg alloys. *Materials and Design* 53 (2014) 634–638
19. Dobkowska A, Adamczyk – Cieślak B, Mizera J, Kurzydłowski K J, Kielbus A. The comparison of the microstructure and corrosion resistance of sand cast aluminum alloys. *Arch. Metall. Mater.*, Vol. 61 (2016), No 1, p. 209–212
20. Rogov A B, Lyu H, Matthews A, et al. AC plasma electrolytic oxidation of additively manufactured and cast AlSi12 alloys, *Surface & Coatings Technology* (2020).
21. Zhu L, Petrova R S, Gashinski J P, Yang Z. The effect of surface roughness on PEO-treated Ti-6Al-4V alloy and corrosion resistance, *Surface & Coating Technology* 325 (2017) 22-29.
22. Yoo B, Shin K R, Hwang D Y, Lee D H, Shin D H. Effect of surface roughness on leakage current and corrosion resistance of oxide layer on AZ91 Mg alloy prepared by plasma electrolytic oxidation, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 6667-6672.
23. Wu T, Blawert C, Zheludkevich M L. Influence of secondary phases of AlSi9Cu3 alloy on the plasma electrolytic oxidation coating formation process, *J. Mater. Sci. Technol.* 50 (2020) 75-85
24. Arrabal R, Mingo B, Pardo A, Mohedano M, Matykina E, Merino M C, Rivas A. Microstructure and corrosion behaviour of A356 aluminium alloy modified with Nd. *Mater. Corros.* 66 (2015) 535-541
25. Cabrini M, Lorenzi S, Pastore T, Testa C, Manfredi D, Lorusso M, Calignano F, Pavese M, Andreatta F, Corrosion behavior of AlSi10Mg alloy produced by laser powder bed fusion under chloride exposure, *Corr. Sci.* 152 (2019) 101-108,
26. D. Caliari, G. Timelli, T. Salata, G. Cavagnini, S. Maestri, A. Manfredini, Influence of microstructure and surface finishing on the hard anodizing of diecast Al-Si-Cu alloys, *La Metallurgia Italiana* 4 (2019) 23-31