Resistenza a corrosione dell'acciaio inossidabile AISI316L in componenti ottenuti mediante tecnologia SLM

R. Giovanardi, M. Conte, C. Gelsomini, R. Franci

In questo lavoro diversi campioni AISI 316L realizzati tramite selective laser melting (SLM) sono stati caratterizzati senza applicare alcun trattamento superficiale (condizione as-built) e dopo lucidatura fino ad ottenere una rugosità superficiale controllata, per valutare: i) l'influenza che la lucidatura superficiale ha sulla resistenza alla corrosione dei componenti SLM in AISI316L e ii) l'influenza che la posizione di costruzione in camera (cioè la posizione del campione all'interno della camera di costruzione SLM) ha su microstruttura, porosità e resistenza alla corrosione.
I risultati ottenuti non solo mostrano che la lucidatura della superficie è obbligatoria per ottenere una resistenza alla corrosione interessante (cioè per ottenere una passivazione corretta della superficie) ma che in condizioni di lucidatura i campioni ottenuti tramite SLM hanno una resistenza verso fenomeni di corrosione localizzata (pitting) superiore rispetto a quelli ottenuti dalla laminazione a freddo; inoltre, il potenziale di pitting dei campioni ottenuti via SLM risulta fortemente influenzato dalla posizione di costruzione all'interno della camera impiegata per il processo SLM.

PAROLE CHIAVE: SLM, AISI316L, POTENZIALE DI PITTING

INTRODUZIONE

La produzione additiva (additive manufacturing) è una nuova tecnologia basata sulla realizzazione di un componente nella sua forma (geometria) finale aggiungendo via via strati di materiale (solitamente allo stato di polvere) piuttosto che rimuovendo lo stesso (come accade con le tradizionali tecniche di lavorazione). Il principale vantaggio di questa innovativa tecnologia di produzione risiede nella possibilità di realizzare componenti con geometrie anche molto complesse senza dover ricorrere a lunghi cicli e passaggi di lavorazione tipici delle tradizionali tecniche per asportazione di truciolo (tornitura, foratura, fresatura, ecc.) utilizzando anche materiali che difficilmente si prestano a tecniche di colata (es. acciai inossidabili). Viste le elevate potenzialità della tecnologia, nei recenti anni si è assistito ad una rapida realizzazione e diffusio-

R. Giovanardi, M. Conte
Università di Modena e Reggio Emilia, Dipartimento di Ingegneria 'Enzo Ferrari' - Modena
C. Gelsomini, R. Franci
Il Sentiero International Campus S.r.l., Schio, Vicenza, Italy

ne di impianti che permettono la costruzione additiva di componenti metallici sfruttando diversi approcci; uno dei più diffusi è il processo SLM (Selective Laser Melting), che sfrutta un laser ad alta densità di potenza per fondere le polveri metalliche posizionate (strato dopo strato) sulla piattaforma di crescita mediante un apposito dispositivo (recoater). L'impiego della tecnologia SLM (Selective Laser Melting) per la produzione di componenti in acciaio inossidabile che non necessitano ulteriori lavorazioni meccaniche (near-net-shape) per applicazioni industriali è decisamente in aumento. Nonostante la presenza in letteratura di diversi studi che valutano la resistenza alla corrosione di campioni e/o componenti in AISI316L ottenuti tramite SLM, in tutti questi lavori viene solitamente applicata una lucidatura controllata della superficie (solitamente ottenendo finitura elevata) al fine di correlare la resistenza a corrosione alla microstruttura della lega [1-5]. In questo lavoro diversi campioni AISI 316L realizzati tramite tecnologia SLM saranno caratterizzati senza applicare alcun trattamento superficiale (condizione as-built) e dopo lucidatura fino ad ottenere una rugosità superficiale controllata, per valutare: i) l'influenza che la lucidatura superficiale ha sulla resistenza alla corrosione dei componenti SLM in AISI316L e ii) l'influenza che la posizione di costruzione in camera (cioè la posizione del campione all'interno della camera di costruzione SLM) ha su microstruttura, porosità e resistenza alla corrosione.

PARTE SPERIMENTALE

I provini realizzati, parallelepipedi con dimensioni 50mm x 20mm x 5mm, sono stati ottenuti utilizzando polveri di acciaio AISI316L (LPW Technology Ltd) con distribuzione granulometria gaussiana e diametro percentile D50 pari a 27.7 µm (ottenuto mediante granulometro a diffrazione laser). Tali campioni sono stati realizzati con una macchina SISMA SLM MYSINT100® dotata di un laser (lunghezza d'onda 1060-1070 nm, potenza massima 150 W, diametro spot 55 µm) e di una piattaforma non riscaldata che opera in atmosfera inerte (Argon con un massimo contenuto di ossigeno dello 0,5% in peso). I parametri macchina applicati per la costruzione dei campioni sono i seguenti: i) supporti: potenza 80W, velocità di scansione 1600 mm/s, ii) contorno: potenza 80W, velocità di scansione 500 mm/s, iii) interno (scacchiera[a]): potenza 150W, velocità di scansione 1000 mm/s. In particolare, sono stati realizzati tre provini per ciascun ciclo di lavoro, disposti verticalmente sulla piattaforma di crescita (appoggiati sulla loro base di 20x5 mm) in tre posizioni denominate 1 (regione della piattaforma più distante dal flusso di Argon che mantiene l'atmosfera controllata), 2 (posizione centrale della piattaforma) e 3 (regione della piattaforma più distante dal flusso di Argon che mantiene l'atmosfera controllata). Al termine della costruzione i campioni sono stati rimossi dalla piattaforma mediante taglio meccanico (a freddo). La superficie dei campioni prodotti presenta un fenomeno di ossidazione superficiale via via più marcato procedendo lungo l'asse z di crescita. Per questo motivo le porzioni dei campioni cresciute a contatto con i supporti, nella zona più vicina alla piattaforma (denominate BTM) e quelle più lontane dalla piattaforma (denominate TOP) sono state considerate come campioni distinti ai fini della successiva caratterizzazione. In totale si avranno pertanto sei diverse tipologie di campioni, denominate: 1BTM, 1TOP, 2BTM, 2TOP, 3BTM, 3TOP.

I campioni così prodotti sono denominati 'as built' (non avendo subito alcun processo di finitura superficiale dopo la realizzazione). Un secondo set di campioni (realizzato con i medesimi parametri descritti in precedenza) è stato invece sottoposto a lucidatura superficiale (mediante carte abrasive) fino al raggiungimento di una finitura controllata (Ra = 0.7 µm). Dopo lucidatura i campioni sono stati lasciati a riposo in aria per 48h prima di eseguire i test elettrochimici, al fine di garantire la corretta ripassivazione dell'acciaio.

I campioni ottenuti sono stati sottoposti alle seguenti caratterizzazioni:

1. prova di corrosione accelerata (polarizzazione) per valutare la resistenza a corrosione in NaCl al 3.5% in peso (con pH aggiustato a 7.0); nelle prove di corrosione è stata esposta un'area superficiale di campione pari ad 1cm^2 ed applicata una polarizzazione secondo il seguente ciclo: a) polarizzazione catodica dal potenziale di riposo del campione (Er) fino al potenziale (Er - 0.4)V; b) polarizzazione anodica dal valore raggiunto precendemente, (Er - 0.4)V, fino al valore (Er + 1.6)V; le velocità di scansione applicate sono di 0.0004 V/s e tutti i potenziali sono stati misurati rispetto ad un

[a] Il metodo di costruzione impiegato è il cosiddetto metodo a scacchiera, che lavora secondo isole quadrate di dimensioni 4,0 mm x 4,0 mm

elettrodo di riferimento Ag/AgCl/KCl(saturo), abbreviato SSCE nel resto del testo.

2. prova di corrosione accelerata analoga alla precedente ma invertendo la scansione anodica dopo aver raggiunto una densità di corrente pari a 0.1 $mAcm^{-2}$ (densità di corrente attribuibile alla formazione del primo pit sulla superficie del materiale); la scansione di ritorno dopo inversione è stata condotta con velocità di scansione di 0.0004 V/s fino al potenziale di -0.6 V vs SSCE. Questa seconda procedura consente di determinare il potenziale di protezione dell'acciaio (Epp) e di confrontarlo con i ben noti potenziali di pitting (Ep) e di corrosione (Ecorr) al fine di individuare le seguenti regioni di potenziale: i) regione di immunità (per potenziali inferiori ad Ecorr), dove il materiale sarà protetto da corrosione in quanto termodinamicamente non attivo verso processi di ossidazione; ii) regione di passivazione perfetta (per potenziali maggiori di Ecorr ma inferiori ad Epp), dove il materiale sarà protetto per passivazione, quindi non tenderà a formare pit e, in caso siano presenti pit già aperti (formati in condizioni diverse dalle attuali), essi tenderanno a richiudersi grazie alla formazione di ossidi protettivi; iii) regione di passivazione imperfetta (per potenziali maggiori di Epp ma inferiori ad Epit), dove il materiale sarà protetto per passivazione, quindi non tenderà a formare pit, ma non riuscirà a richiudere eventuali pit già aperti (formati in condizioni diverse dalle attuali).
3. misura della porosità (successivamente convertita in densità del campione) mediante analisi di immagine (software ImageJ) delle sezioni esposte, opportunamente lucidate con preparativa metallografica ed osservate con microscopio ottico;
4. misura della dimensione media di grano utilizzando il metodo del reticolo (secondo ASTM E112) sulle immagini acquisite con microscopia ottica delle sezioni dei campioni, opportunamente lucidate con preparativa metallografica e attaccate in Acqua Regia al fine di evidenziare i bordi grano.

RISULTATI E DISCUSSIONE

In Figura 1a sono riportati i risultati ottenuti a seguito delle prove di corrosione accelerata (con scansione di ritorno) eseguite sui campioni con finitura as-built. Dai risultati ottenuti è possibile notare come tutti i campioni abbiano un potenziale di pitting decisamente inferiore rispetto al valore preso come riferimento per un AISI316L laminato (0.482 V vs SSCE); questo indica che la finitura superficiale gioca un ruolo fondamentale nel garantire la corretta passivazione dei campioni in acciaio inossidabile analizzati e che l'elevata rugosità dei provini realizzati mediante SLM nella condizione as-built non consente una corretta passivazione della superficie. E' inoltre interessante osservare come il potenziale di pitting ottenuto sia fortemente dipendente dalla regione di crescita sulla piattaforma: i) per tutte le regioni BTM (adiacenti alla piattaforma) si ottengono valori di potenziale di pitting più alti rispetto alle corrispondenti regioni TOP; questo fenomeno è imputabile all'eccessiva ossidazione termica (con probabile formazione di ossidi non passivanti) riscontrata nelle regioni TOP dei provini, che essendo l'ultima porzione di provino costruita risente dell'accumulo di calore non disperso dell'intero processo (durata 36h, in presenza di un materiale metallico, acciaio inossidabile, che non gode di eccellenti proprietà di scambio termico rispetto ad altri materiali metallici); ii) in generale le regioni BTM risultano più performanti (a corrosione) rispetto alla regioni TOP anche dal punto di vista dell'ampiezza degli intervalli di passività perfetta per (tutti e 3 i provini testati); iii) il campione 3 risulta più performante, a corrosione, rispetto a tutti gli altri sia in termini di potenziale di pitting che in termini di ampiezza di regione di passività. Un'ipotesi per spiegare questo comportamento può essere fornita considerando la sua posizione sulla piattaforma: il campione 3 è quello cresciuto nella posizione più vicina al flusso di gas Argon, quindi viene probabilmente raffreddato più velocemente, diminuendo il fenomeno di ossidazione superficiale (ossidi termici non protettivi, formati prevalentemente nelle regioni top a minor dissipazione termica).

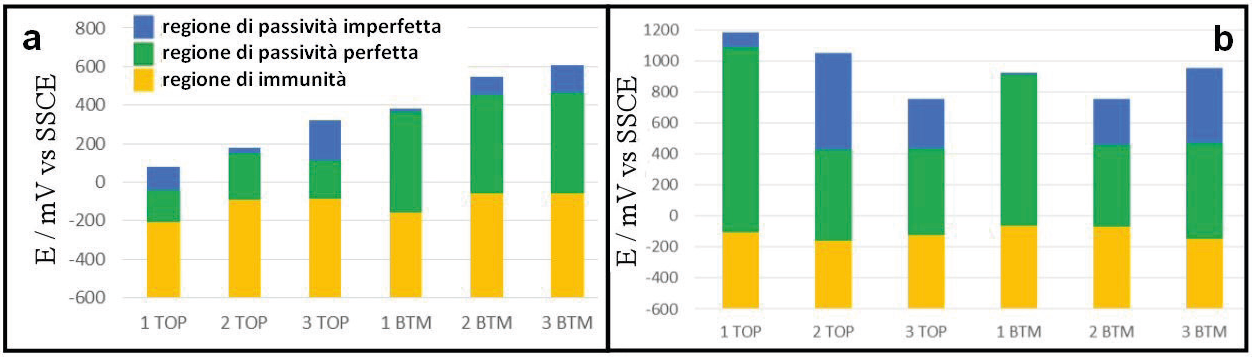


Fig.1 - regioni di immunità, passività perfetta e passività imperfetta ottenute dalle prove di corrosione accelerata sui campioni allo stato as built (a) e dopo lucidatura meccanica fino ad Ra 0.7 µm (b)- regions of immunity, perfect passivity and imperfect passivity obtained from the accelerated corrosion tests on the samples in the as built condition (a) and after mechanical polishing up to Ra 0.7 µm (b)

In Figura 1b sono riportati i risultati ottenuti a seguito delle prove di corrosione accelerata (con scansione di ritorno) eseguite sui campioni con finitura superficiale controllata (lucidatura meccanica fino ad Ra 0.7 µm). Il risultati sono molto interessanti, in quanto da essi emerge che: i) dopo lucidatura i potenziali di pitting dei campioni prodotti via SLM sono confrontabili, e alcune volte notevolmente superiori, a quelli di un AISI316L prodotto con tecnologia tradizionale (laminazione) e portato alla medesima finitura superficiale (0.466 V vs SSCE); ii) le regioni di passività perfetta sono decisamente più ampie di quelle ottenute allo stato as-built, specialmente per il campione 1; iii) allo stato as-built era il campione 3 a presentare una resistenza a corrosione superiore (potenziale di pitting più elevato e più ampia regione di passività perfetta); questa volta (campioni lucidati) il campione 1 emerge come il migliore in termini di resistenza alla corrosione, come se a livello microstrutturale fosse favorita la condizione di maggiore distanza dal flusso di gas in camera (minor raffreddamento), per massimizzare la resistenza a corrosione.

Dai risultati emersi risulta quindi che:

1) le condizioni che favoriscono l'ossidazione superficiale (minor asportazione di calore) portano a risultati pessimi di resistenza a corrosione sulla finitura as built;

2) le medesime condizioni di apporto termico (regioni della camera meno raffreddate o zone dei campioni cresciute per ultime in z) incrementano la resistenza a corrosione dei provini lucidati; questo risultato suggerisce che le diverse velocità di asportazione del calore tipiche delle diverse regioni della camera possano determinare variazioni microstrutturali fra i provini tali da influenzare la loro resistenza a corrosione (allo stato lucidato).

Per confermare questa ultima ipotesi è stata valutata la porosità e la dimensione di grano media dei diversi provini. La porosità (Figura 2) risulta minore nelle regioni TOP, mentre la dimensione di grano media (Figura 3) leggermente inferiore nelle regioni BTM. Queste due evidenze sperimentali, seppur legate a differenze minime e riferite ad un numero limitato di provini analizzati, sembrano correlare perfettamente con i risultati di resistenza a corrosione, in quanto la presenza di porosità, così come una maggior estensione dei bordi grano (tipicamente riscontrati nella regione BTM) porteranno ad una più probabile attivazione di fenomeni localizzati (pitting) quindi ad un minor potenziale di pitting; viceversa per le zone TOP, caratterizzate da maggior densità (quindi minor porosità) e dimensione media di grano maggiore (quindi minor estensione di bordi grano) sarà logico aspettarsi una maggiore resistenza a corrosione, come emerso dalle prove sperimentali sui provini lucidati. Il motivo che porta ad avere una maggior densità e una maggior dimensione di grano medio nelle zone top può essere ricondotto al maggior surriscaldamento che queste regioni subiscono (accumulo di calore durante la costruzione dei provini). La temperatura elevata raggiunta nelle zone superiori della piattaforma dipende anche al layout della piattaforma stessa (numero e forma di provini presenti), quindi dai risultati ottenuti è possibile affermare che la resistenza a corrosione, strettamente correlata alla microstruttura in caso di provini lucidati, possa subire importanti variazioni a seconda di posizione di crescita e di tipologia di job nei processi SLM.

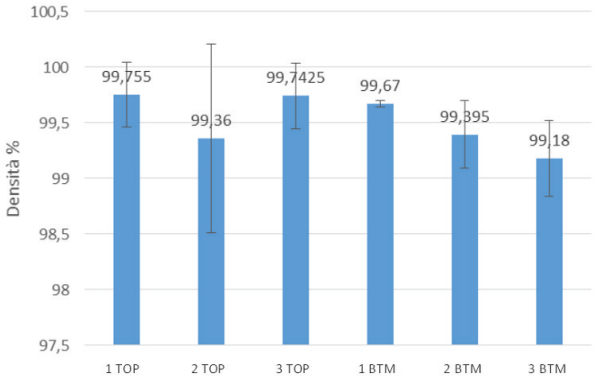


Fig.2 - densità percentuale ottenuta dalle misure di porosità eseguite mediante analisi di immagine - density obtained from porosity measurements performed through image analysis

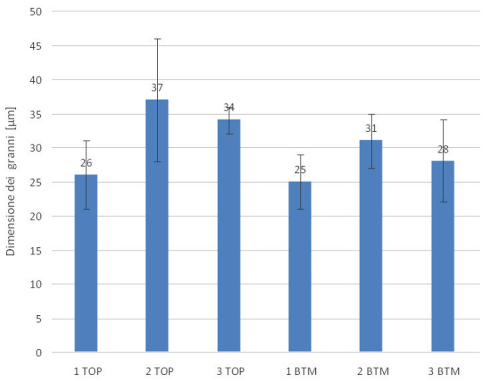


Fig.3 - dimensione media del grano ottenuta attraverso analisi di immagine in sezione - average grain size obtained through image analysis of the cross-sections

CONCLUSIONI

Il presente studio ha permesso di stabilire che i componenti in AISI316L costruiti mediante tecnologia SLM hanno proprietà di resistenza a corrosione (in ambiente contenente cloruri) strettamente correlate alla finitura superficiale e alla posizione di crescita in camera. In assenza di post-trattamenti di finitura superficiale i componenti sono ricoperti da una patina di ossidi termici ed hanno un'elevata rugosità superficiale che impedisce un'ottimale passivazione dell'acciaio; in queste condizioni la resistenza a corrosione del materiale è fortemente compromessa e le regioni del manufatto cresciute a maggior temperatura (es. le più distanti dalla piastra e le più distanti dal flusso di gas Argon in camera, che può fungere da blando sistema di raffreddamento) presentano maggior ossidazione termica e pertanto una resistenza a corrosione leggermente inferiore. In presenza di post-trattamenti di finitura superficiale la resistenza a corrosione appare confrontabile (ed in alcuni casi superiore) a quella del medesimo acciaio prodotto con tecnologia tradizionale (laminazione) e non risulta più correlata allo stato di finitura ed ossidazione superficiale ma alla microstruttura del materiale; in particolare porosità e dimensione di grano media sembrano essere correlati all'apporto termico e alla facilità di dissipazione termica che diverse regioni di crescita della camera possono presentare, anche se questo risultato preliminare necessita di essere confermato mediante l'analisi di un numero più elevato di campioni e conducendo esperimenti mirati (quali trattamenti termici applicati dopo crescita dei provini).

BIBLIOGRAFIA

[1] A. E. Ettafagh, C. Guo, "Electrochemical behavior of AISI 316L stainless steel parts produced by laser based powder bed fusion process and the effect of post annealing process" Additive Manufacturing 22, pp. 153-156 (2018)

[2] G. Sander, S. Thomas, V. Cruz, M. Jurg, N. Birbilis, X. Gao, M. Branned, C. R. Hutchinson, "On the corrosion and metastable pitting characteristics of 316L stainless steel produced by Selective Laser Melting", Journal of The Electrochemical Society 164, pp. C250-C257 (2017)

[3] Q. Chao, V. Cruz, S. Thomas, N. Birbilis, P. Collins, A. Taylor, P. D. Hodgson, D. Fabijanic, "On the enhanced corrosion resistance of a selective laser melted austenitic stainless steel", Scripta Materialia 141 pp. 94-98 (2017)

[4] P. A. Kuznetsov, A. V. Krasikov, M. V. Staritsyn, S. Y. Mushnikova, O. N. Parmenova, "Features of local corrosion of AISI 316L steel manufactured by Selective Laser Malting", Protection of Metals and Physical Chemistry of Surface 54 pp. 484-489 (2018)

[5] X. Ni, D. Kong, W. Wu, L. Zhang, C. ding, B. He, L. Lu, W. D. Zhu, "Corrosion behavior of 316L stainless steel fabricated by Selective Laser Melting under different scanning speeds", Journal of Materials Engineering and Performance 27 pp. 3667-3677 (2018)

La Metallurgia Italiana
International Journal of the Italian Association for Metallurgy

Corrosion resistance of AISI316L stainless steel components obtained by SLM technology

In this work different AISI 316L samples realized through selective laser melting (SLM) were characterized in as built condition (without polishing) and after polishing to a controlled surface roughness, in order to assess: i) the influence that surface polishing has on corrosion resistance of AISI 316L SLM components and ii) the influence that the building position (i.e. the position of the sample inside the SLM building chamber) has on microstructure, porosity and corrosion resistance.
The results obtained show that the surface polishing is mandatory to obtain interesting corrosion resistance (i.e. to obtain a correct passivation of the surface) and that in polished condition the samples obtained via SLM have higher pitting resistance than those obtained by cold rolling; furthermore, the pitting potential of the SLM samples is strongly affected by the building position inside the SLM chamber.

KEYWORDS: SLM, AISI316L, PITTING POTENTIAL.