

# La strada verso la qualificazione delle tecnologie di manifattura additiva nel campo della corrosione: un caso studio della lega 625

S. Lorenzi, M. Cabrini, A. Carrozza, T. Persico, T. Pastore

Le tecnologie di manifattura additiva (additive manufacturing - AM) stanno costantemente guadagnando popolarità in diversi settori industriali strategici come quelli dell'Oil&Gas, aerospaziale e chimico. Questa famiglia di tecnologie, alcune con principi molto diversi tra loro, genera componenti caratterizzati talvolta da microstrutture non in equilibrio termodinamico capaci di conferire al materiale proprietà uniche. Tuttavia, risulta sempre più forte l'esigenza di approfondire la relazione tra la microstruttura e le proprietà dei materiali, non solo dal punto di vista meccanico ma anche rispetto alla corrosione che, in settori fortemente normati come l'Oil&Gas, è forse l'elemento più rilevante. Questo lavoro affronta lo studio del comportamento a corrosione di una superlega di nichel, nota come lega 625, al fine di definire la relazione tra la tecnologia produttiva e il comportamento in ambiente aggressivo. Tutte le valutazioni effettuate hanno permesso di stabilire una connessione tra le diverse tecnologie AM adottate, la microstruttura e il comportamento a corrosione del materiale. Il lavoro pone le basi per ulteriori studi, volti a stabilire quale tecnologia AM possa essere più adatta per applicazioni specifiche.

**PAROLE CHIAVE:** MANIFATTURA ADDITIVA, CORROSIONE, SUPERLEGA DI NICHEL, MICROSTRUTTURA

## INTRODUZIONE

La lega 625 (UNS N06625), nota comunemente come Inconel 625, è una superlega di nichel molto diffusa in settori industriali come l'aerospaziale, Oil&Gas, chimico e nucleare. I punti di forza di questa lega sono ottime caratteristiche meccaniche, saldabilità, buona resistenza al creep e ottima resistenza a corrosione [1], [2]. Gli alliganti principali sono Cr, Mo e Nb che aumentano la resistenza a corrosione per pitting e crevice in ambienti ossidanti e con cloruri, aumentando il pitting resistance equivalent number (PREN) [3]. Inoltre, il niobio contrasta l'effetto deleterio dei precipitati di Mo e Cr a bordo grano sulla resistenza a corrosione intergranulare [4]. Solitamente questa lega viene prodotta con lavorazioni tradizionali, che portano a un'eccessiva usura dell'utensile e ad elevati tassi di asportazione di materiale. Inoltre, la complessità della forma da ottenere grava sull'efficienza dell'uso del materiale e sul costo del pezzo prodotto [5], [6].

Le tecnologie di Additive Manufacturing (AM) non presentano queste limitazioni, poiché si raggiungono elevate efficienze di utilizzo di materiale e non si hanno utensili che lavorano meccanicamente il materiale [7], [8]. Le tec-

S. Lorenzi, M. Cabrini, A. Carrozza,  
T. Persico, T. Pastore  
Università degli studi di Bergamo

nologie AM consistono nella produzione di componenti utilizzando l'aggiunta continua di materiale al piano di stampa completando uno strato per volta fino a ottenere un manufatto con la forma richiesta. Le tecnologie di produzione additiva sono classificabili per il tipo di sorgente, la tipologia di materia prima utilizzata e per la presenza o assenza di un legante polimerico [1], [9], [10]. Una delle tecnologie di AM dei metalli più diffusa a livello industriale è sicuramente la laser powder bed fusion (LPBF) che prevede la fusione selettiva di un letto di polvere metallica grazie a una sorgente laser. Il punto di forza di questa tecnologia rispetto altre di AM è l'elevato gradiente termico di raffreddamento che conferisce al materiale una struttura a grani molto fini garantendo al prodotto elevate caratteristiche meccaniche [9], [11]. Un'alternativa ai processi con letto di polvere è sicuramente la direct energy deposition (DED). In questa tecnologia la materia prima, polvere o filo, è depositata e fusa localmente da una testa montata su un braccio a più assi. Confrontando con le tecnologie a letto di polvere si raggiungono velocità di produzione elevate, inoltre grazie alla mobilità della testa di deposizione è una tecnologia spesso usata per la riparazione di componenti [12], [13]. Le tecnologie di AM con la presenza di un legante sono le più recenti messe in commercio e di conseguenza hanno un numero ancora ridotto di studi in letteratura [14]. La tecnologia definita material extrusion, nota con acronimo MEX, prevede la fusione di un filamento polimerico riempito con polveri metalliche che porta alla formazione della green part. In seguito, si effettua un debinding per eliminare il legante polimerico e una sinterizzazione a elevate temperature per aumentare la densità del prodotto [15], [16].

Le tecnologie di AM conferiscono al materiale delle microstrutture completamente differenti fra loro, pertanto le caratteristiche meccaniche e i comportamenti a corrosio-

ne di una lega tendono a variare in funzione del processo produttivo utilizzato [13], [17]. In questo caso studio sono state effettuate delle analisi microstrutturali e delle prove di corrosione secondo la norma ASTM G28-A. L'obiettivo è stato indagare la relazione fra il comportamento a corrosione e la microstruttura della lega 625 ottenuta mediante LPBF, DED, MEX e confrontarla con i risultati ottenuti dalla stessa lega prodotta con lavorazioni a caldo (HW).

## METODOLOGIA SPERIMENTALE

### Fabbricazione provini

I provini ottenuti per LPBF sono cubi 15x15x15 mm<sup>3</sup> prodotti con una macchina EOS M270 Xtended, con una polvere metallica composta da particelle di dimensione compresa fra 16 e 48 µm e con composizione indicata in Tab. 1. I campioni realizzati con la tecnologia MEX sono stati realizzati con una Metal X System di Mark, in seguito al processo di sinterizzazione il materiale ha una composizione visibile in Tab. 1. I provini consistono in dei cubi 15x15x15 mm<sup>3</sup> composti da due zone con strategie di scansione differenti: un contorno esterno spesso 4 strisce con direzione parallela fra strati successivi e un interno dove l'orientamento delle scansioni cambia alternativamente fra ±45° ogni strato. Tramite DED è stata costruita una piastra tramite due passaggi della testa di deposizione caricata con filo VDM Metals NICOFERS6020 del diametro di 1,2 mm e con composizione visibile in Tab. 1. Sono stati ricavati dei provini 30x25 mm<sup>2</sup>. Una barra laminata a caldo con diametro di 16 mm, composizione chimica riportata in Tab. 1, è stata trattata termicamente e successivamente tagliata meccanicamente per ricavare dei provini con spessore di 5 mm. Il trattamento termico è un "Grade 1" in accordo con ASTM B446: solubilizzazione a 980 °C per 32 minuti e tempra in acqua.

**Tab.1** - Composizioni delle materie utilizzate / Compositions of the materials used

Tecnologia	Elemento (% in peso)													
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Nb	Ti	Al	Co	Ta	Fe
LPBF	0,01	0,08	0,03	<0,001	0,002	22,4	8,2	Bil.	3,73	0,18	<0,01	0,17	0,13	0,45
DED	0,01	0,07	0,01	0,003	<0,001	22,31	9,03	Bil.	3,47	0,22	0,10	0,01	0,01	0,19
MEX	0,08	0,52	0,40	0,006	0,004	19,55	8,57	Bil.	3,28	0,022	<0,001	0,047	-	2,61
HW	0,036	0,25	0,19	0,007	0,001	21,60	8,26	Bil.	3,660	0,243	0,199	0,02	0,01	3,11

### Analisi metallografica

Tutti i campioni sono stati preparati metallograficamente utilizzando carte al carburo di silicio con una grana progressivamente più fine, la fase di lucidatura è stata completata utilizzando un lubrificante a base d'acqua e una pasta diamantata da 1  $\mu\text{m}$ . I campioni sono stati osservati tramite microscopio ottico Keyence VHX-7100 e un microscopio elettronico a scansione Zeiss EVO 50. Per lo studio della microstruttura è stato utilizzato il reagente Kalling No.2.

### Studio del comportamento a corrosione intergranulare

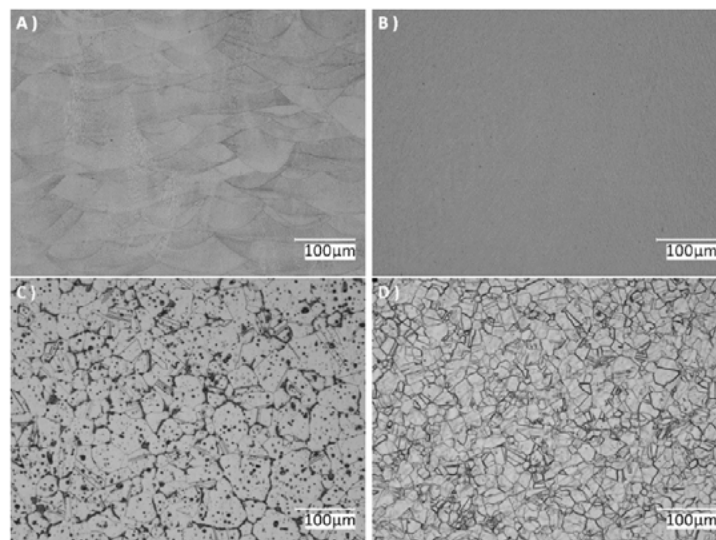
La suscettibilità alla corrosione selettiva intergranulare è stata valutata immergendo i provini in una soluzione bollente di solfato ferrico in acido solforico al 50% per 120 ore, in linea con la normativa ASTM G28-A. I campioni sono stati preparati lucidando ogni superficie con delle carte abrasive di SiC fino a una grana di 1200 grit. Inoltre, per le osservazioni al microscopio, due superfici ortogonali dei provini cubici sono state lucidate fino alla pasta diamantata da 1  $\mu\text{m}$ . Per i campioni cilindrici è stata lucidata una base. Prima dell'immersione, i provini sono stati risciacquati con ac-

qua, puliti in un bagno ad ultrasuoni di acetone, asciugati e pesati, utilizzando una bilancia analitica.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

### Analisi metallografica

I provini prodotti con LPBF mostrano una tipica microstruttura a pozza fusa con dei grani colonnari sviluppati lungo la direzione di crescita. Le osservazioni al SEM hanno evidenziato una microstruttura dendritica cellulare con segregazioni di Nb e Mo nelle zone interdendritiche. La lega 625 ottenuta grazie DED presenta una microstruttura composta da ampie regioni dendritiche dove sono presenti dei precipitati ricchi di Mo nelle regioni interdendritiche. Le microstrutture osservate per i provini prodotti tramite LPBF e DED, visibili in Fig. 1 A-B, sono coerenti con la letteratura [18], [19]. I campioni prodotti tramite MEX presentano una microstruttura a grani equiassici ricca di precipitati visibile in Fig. 1 C. La barra laminata a caldo ha la microstruttura caratterizzata da grani equiassici di Ni con geminati visibile in Fig. 1 D.



**Fig.1** - Microstrutture al microscopio ottico dei provini prodotti con LPBF(A), DED(B), MEX(C) e HW(D) / Optical microscope microstructures of specimens processed by LPBF(A), DED(B), MEX(C) and HW(D)

Non è stata trovata presenza di carburi nei provini prodotti per LPBF e DED. Tuttavia, Marchese et al. [20] hanno dimostrato la presenza di carburi MC ricchi di Nb delle dimensioni minori di 100 nm in una lega 625 ottenuta per LPBF grazie all'utilizzo di un microscopio elettronico a trasmissione. Nei provini ottenuti per MEX sono presenti carburi in tutta la microstruttura: sia a bordo grano che all'interno. Inoltre, è stata osservata la presenza di inclusioni di ossidi ricchi di Al, Si e Cr. Questi ossidi sono circondati da secon-

de fasi, caratteristica attribuibile alla concentrazione delle impurità durante le fasi di deceraggio e sinterizzazione. In aggiunta è presente una seconda fase uniformemente distribuita ricca di Mo, Nb e Si. I carburi nella barra laminata a caldo sono allungati e formano catene semicontinue lungo i bordi di grano.

I campioni prodotti tramite LPBF e DED presentano basse porosità in linea con le recenti pubblicazioni, confermando come queste tecnologie siano state consolidate nel

tempo [21], [22]. I provini ottenuti tramite MEX mostrano invece un'elevata porosità che si attesta attorno al 3%, ciò può portare ad avere un peggioramento delle caratteristiche meccaniche e del comportamento a corrosione nel materiale. In particolare, è stato dimostrato come i pori con dimensioni maggiori di 50  $\mu\text{m}$  peggiorino il comportamento a corrosione di leghe metalliche prodotte per AM [7]. I campioni prodotti per LPBF non presentano pori con dimensione maggiore di 50  $\mu\text{m}$  a differenza delle altre due tecnologie AM. I provini prodotti con DED e MEX hanno rispettivamente un terzo e un ottavo dei pori con dimensioni maggiori di 50  $\mu\text{m}$ . La sezione trasversale dei cubi ottenuti per MEX evidenzia una disposizione sistematica di pori con forme simili. Quindi sono identificabili due tipologie di difetti:

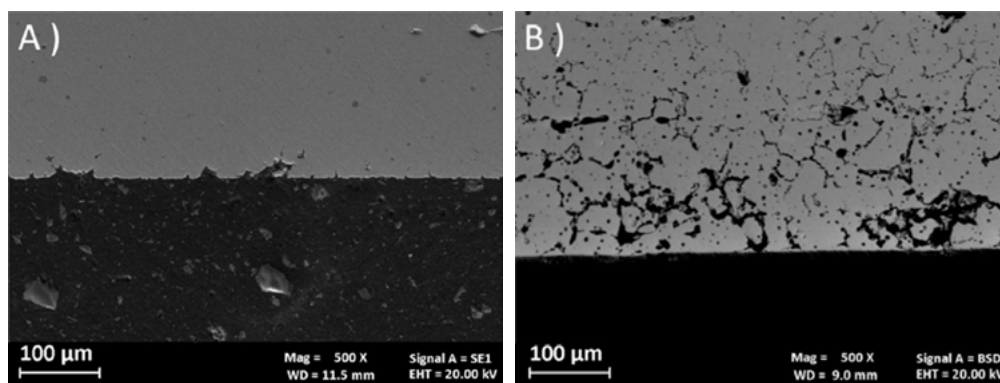
- Microporosità, uniformemente distribuite nel materiale.
- Macro-difetti, distribuzione periodica di difetti con forma di triangolo all'interno e quadrilatero nel contorno.

La presenza di microporosità nei materiali prodotti per AM può essere causata da porosità preesistenti nella polvere o da eventuali trattamenti post processo [23]. I macro-difetti dei campioni prodotti tramite MEX sono caratterizzati da una disposizione periodica in entrambe le direzioni della sezione analizzata. La distanza media tra due macro-difetti orizzontali è abbastanza costante e compatibile con le dimensioni di una striscia depositata a seguito del processo di sinterizzazione. Pertanto, risulta plausibile ritenere che

i macro-difetti siano situati nelle zone di congiunzione di due strisce durante la fase di deposizione.

### Studio del comportamento a corrosione intergranulare

Le prove effettuate per valutare la suscettibilità della lega alla corrosione intergranulare hanno evidenziato una maggior resistenza a corrosione nei provini prodotti mediante le tecnologie AM rispetto alla lega 625 lavorata a caldo. I provini ottenuti tramite DED presentano una velocità di corrosione minore di 100 mdd. I provini prodotti per LPBF e MEX hanno delle velocità di corrosione maggiori rispetto ai campioni prodotti per DED. Tuttavia, è presente una notevole differenza fra le velocità di corrosione dei provini prodotti per AM rispetto alla lega 625 lavorata a caldo. I campioni prodotti con la tecnologia tradizionale hanno la maggior perdita di peso su superficie durante la prova all'abbandono. Ciò è dovuto anche al fenomeno di grain dropping avvenuto durante la prova che consiste nel distacco di grani dal provino a causa dell'attacco corrosivo. I provini prodotti mediante DED e LPBF non mostrano attacchi intergranulari, a differenza di quelli ottenuti per MEX. In questi provini la zona interna ha mostrato un attacco penetrante che segue i bordi di grano e i macrodifetti estendendosi per oltre 200  $\mu\text{m}$  dalla superficie esposta all'ambiente. Diversamente la regione esterna, caratterizzata da un'orientazione costante lungo i vari strati, presenta degli attacchi isolati come visibile in Fig. 2 A-B.



**Fig.2** - Morfologia dell'attacco intergranulare sulla lega 625 prodotta tramite MEX sul contorno(A) e nella zona interna(B) / Morphology of intergranular attack on alloy 625 produced by MEX on the contour(A) and in the core(B)

Questa differenza di comportamento a corrosione può essere ascrivibile alla differente morfologia dei precipitati fra le zone del materiale ottenuto con strategie di scansione differente. Nel contorno i precipitati hanno una forma allungata e sono distribuiti seguendo il bordo dei grani. Al contrario, la zona interna è caratterizzata da precipitati a

blocchi principalmente presenti lungo il bordo dei grani. Inoltre, la frazione di volume relativa dei precipitati è il triplo nell'interno rispetto al contorno. In letteratura è noto come le precipitazioni di seconde fasi possano peggiorare il comportamento a corrosione di leghe a base di Ni [24]. Il motivo principale è un impoverimento degli alliganti nella

matrice, portando a un aumento della suscettibilità a corrosione intergranulare. La minor resistenza alla corrosione intergranulare dell'interno rispetto al contorno è dovuta a una minore concentrazione di alliganti nella matrice poiché presenta precipitati con maggior frequenza e di dimensioni maggiori.

## CONCLUSIONI

Questo lavoro ha riguardato lo studio della lega 625 prodotta con diverse tecnologie AM in termini di porosità, difetti, microstruttura e comportamento a corrosione. L'intento della ricerca è stato di analizzare la relazione fra il tipo di microstruttura e il comportamento a corrosione della lega 625. Questo lavoro pone le basi per studi futuri sul comportamento a corrosione della lega 625 prodotta con tecnologie AM. I principali risultati evidenziati sono i seguenti:

- La lega 625 ottenuta tramite LPBF e DED è caratterizzata da microstrutture coerenti con la letteratura esistente. Il materiale prodotto con MEX ha fornito una

microstruttura a grani equiassici con seconde fasi ricche di Mo, Nb e Si.

- I provini prodotti con LPBF e DED sono caratterizzati da valori di porosità molto bassi. Al contrario, la lega 625 ottenuta tramite MEX è caratterizzata da una notevole quantità di difetti.
- Le cavità nel materiale prodotto mediante MEX si possono distinguere in due tipologie: pori piccoli dovuti al materiale di partenza o generati durante le fasi post processo e macrodifetti periodicamente distribuiti.
- La lega 625 prodotta con tecnologie AM, seppur con suscettibilità differenti fra i vari processi, mostra una resistenza a corrosione intergranulare sempre maggiore rispetto alla stessa lega lavorata a caldo.
- I materiali ottenuti con LPBF e DED presentano una corrosione intergranulare trascurabile. I campioni prodotti con MEX mostrano significativi attacchi selettivi nella regione interna, dimostrando che la risposta durante la prova è stata rigorosamente determinata dalle caratteristiche microstrutturali rilevate.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Karmuhilan and S. Kumanan, "A Review on Additive Manufacturing Processes of Inconel 625," *J Mater Eng Perform*, vol. 31, no. 4, pp. 2583–2592, Apr. 2022, doi: 10.1007/S11665-021-06427-3/TABLES/5.
- [2] V. Shankar, K. Bhanu Sankara Rao, and S. L. Mannan, "Microstructure and mechanical properties of Inconel 625 superalloy," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 288, no. 2–3, pp. 222–232, Feb. 2001, doi: 10.1016/S0022-3115(00)00723-6.
- [3] E. L. Hibner, "CORROSION/86," *NACE International*, vol. paper no. 181, 1986.
- [4] G. D. E. N. C. Smith, "The effect of niobium on the corrosion resistance of nickel-base alloys," *Proc Int Symp Niobium High Temp Appl*, 2004.
- [5] Y. L. Hu, X. Lin, X. B. Yu, J. J. Xu, M. Lei, and W. D. Huang, "Effect of Ti addition on cracking and microhardness of Inconel 625 during the laser solid forming processing," *J Alloys Compd*, vol. 711, pp. 267–277, Jul. 2017, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2017.03.355.
- [6] Y. AbouelNour and N. Gupta, "In-situ monitoring of sub-surface and internal defects in additive manufacturing: A review," *Mater Des*, vol. 222, Oct. 2022, doi: 10.1016/J.MATDES.2022.111063.
- [7] G. Sander et al., "Corrosion of Additively Manufactured Alloys: A Review," *Corrosion*, vol. 74, no. 12, pp. 1318–1350, Dec. 2018, doi: 10.5006/2926.
- [8] W. E. Frazier, "Metal additive manufacturing: A review," *J Mater Eng Perform*, vol. 23, no. 6, pp. 1917–1928, Apr. 2014, doi: 10.1007/S11665-014-0958-Z/FIGURES/9.
- [9] J. A. Gonzalez, J. Mireles, S. W. Stafford, M. A. Perez, C. A. Terrazas, and R. B. Wicker, "Characterization of Inconel 625 fabricated using powder-bed-based additive manufacturing technologies," *J Mater Process Technol*, vol. 264, pp. 200–210, Feb. 2019, doi: 10.1016/J.JMATPROTEC.2018.08.031.
- [10] M. Cabrini et al., "Stress corrosion cracking of additively manufactured alloy 625," *Materials*, vol. 14, no. 20, p. 6115, Oct. 2021, doi: 10.3390/MA14206115/S1.
- [11] M. Cabrini et al., "Influence of surface finishing and heat treatments on the corrosion resistance of LPBF-produced Ti-6Al-4V alloy for biomedical applications," *J Mater Process Technol*, vol. 308, p. 117730, Oct. 2022, doi: 10.1016/J.JMATPROTEC.2022.117730.
- [12] A. Carrozza et al., "Single Scans of Ti-6Al-4V by Directed Energy Deposition: A Cost and Time Effective Methodology to Assess the Proper Process Window," *Metals and Materials International*, vol. 27, no. 9, pp. 3590–3602, Sep. 2021, doi: 10.1007/S12540-020-00930-3/FIGURES/11.
- [13] A. Vafadar, F. Guzzomi, A. Rassau, and K. Hayward, "Advances in Metal Additive Manufacturing: A Review of Common Processes, Industrial Applications, and Current Challenges," *Applied Sciences* 2021, Vol. 11, Page 1213, vol. 11, no. 3, p. 1213, Jan. 2021, doi: 10.3390/APP11031213.
- [14] J. M. Costa, E. W. Sequeiros, M. T. Vieira, and M. F. Vieira, "Additive Manufacturing: Material Extrusion of Metallic Parts," *U.Porto Journal of Engineering*, vol. 7, no. 3, pp. 53–69, Apr. 2021, doi: 10.24840/2183-6493\_007.003\_0005.

- [15] Y. Thompson, J. Gonzalez-Gutierrez, C. Kukla, and P. Felfer, "Fused filament fabrication, debinding and sintering as a low cost additive manufacturing method of 316L stainless steel," *Addit Manuf*, vol. 30, p. 100861, Dec. 2019, doi: 10.1016/J.ADDMA.2019.100861.
- [16] A. Carrozza et al., "A comparative analysis between material extrusion and other additive manufacturing techniques: Defects, microstructure and corrosion behavior in nickel alloy 625," *Mater Des*, vol. 225, p. 111545, Jan. 2023, doi: 10.1016/J.MATDES.2022.111545.
- [17] F. Carugo et al., "Effect of macro- and microstructural features on the corrosion behavior of additively manufactured alloy 625," *La Metallurgia Italiana*, 2022.
- [18] Z. Tian et al., "A Review on Laser Powder Bed Fusion of Inconel 625 Nickel-Based Alloy," *Applied Sciences* 2020, Vol. 10, Page 81, vol. 10, no. 1, p. 81, Dec. 2019, doi: 10.3390/APP10010081.
- [19] M. Rombouts, G. Maes, M. Mertens, and W. Hendrix, "Laser metal deposition of Inconel 625: Microstructure and mechanical properties," *J Laser Appl*, vol. 24, no. 5, p. 052007, Nov. 2012, doi: 10.2351/1.4757717/221211.
- [20] G. Marchese et al., "Influence of heat treatments on microstructure evolution and mechanical properties of Inconel 625 processed by laser powder bed fusion," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 729, pp. 64–75, Jun. 2018, doi: 10.1016/J.MSEA.2018.05.044.
- [21] J. R. Poulin, A. Kreitzberg, P. Terrault, and V. Brailovski, "Long fatigue crack propagation behavior of laser powder bed-fused inconel 625 with intentionally-seeded porosity," *Int J Fatigue*, vol. 127, pp. 144–156, Oct. 2019, doi: 10.1016/J.IJFATIGUE.2019.06.008.
- [22] H. Wong, K. Dawson, G. A. Ravi, L. Howlett, R. O. Jones, and C. J. Sutcliffe, "Multi-Laser Powder Bed Fusion Benchmarking—Initial Trials with Inconel 625," *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 105, no. 7–8, pp. 2891–2906, Dec. 2019, doi: 10.1007/S00170-019-04417-3/TABLES/8.
- [23] A. Sola and A. Nouri, "Microstructural porosity in additive manufacturing: The formation and detection of pores in metal parts fabricated by powder bed fusion," *J Adv Manuf Process*, vol. 1, no. 3, p. e10021, Jul. 2019, doi: 10.1002/AMP2.10021.
- [24] G. V. B. Lemos et al., "Mitigating the susceptibility to intergranular corrosion of alloy 625 by friction-stir welding," *Scientific Reports* 2022 12:1, vol. 12, no. 1, pp. 1–9, Mar. 2022, doi: 10.1038/s41598-022-07473-0.

# The way towards the qualification of additive manufacturing technologies in the field of corrosion: a case study of alloy 625

Additive manufacturing (AM) technologies are continuously gaining popularity in different strategic industrial sectors, such as Oil&Gas, aerospace, chemical. This family of technologies includes techniques characterized by very different principles, meaning that the produced components are characterized by unusual microstructures that grants unique properties to the material. Nevertheless, it's increasingly evident the need to investigate the relationship between the microstructure and the properties of materials, regarding the mechanical point of view and also the corrosion behaviour that is probably the most relevant feature in highly regulated sectors such as Oil&Gas. This work concerns the study of the corrosion behavior of a nickel superalloy, named alloy 625, to define the relationship between the technology and the behavior in aggressive environment. The evaluations allowed to define a connection between the different AM technologies adopted, the microstructure and the corrosion behavior of the material. This work lays the foundation for more studies to define which AM technology might be more suitable for specific applications.

**KEYWORDS:** ADDITIVE MANUFACTURING, CORROSION, NICKEL SUPERALLOY, MICROSTRUCTURE

[TORNA ALL'INDICE >](#)