

# Korrelation von Mikrostruktur und Korrosion von additiv gefertigten Aluminiumbauteilen

## Abstract

*Aufgrund ihrer guten Korrosionsbeständigkeit steigt die Nachfrage nach Al-Legierungen aus additiven Fertigungsverfahren in industriellen Anwendungen rapide an. Jüngste Studien zeigen aber eine entscheidende Abhängigkeit der Korrosionsbeständigkeit von der Mikrostruktur der Al-Bauteile. Mittels Nano-Additivierung (SiC und TiC) konnte die Mikrostruktur von AlSi10Mg Bauteilen signifikant modifiziert werden, was sich folglich auch auf die Korrosionsbeständigkeit der Bauteile auswirkt. In dieser Studie konnte die Mikrostruktur der wärmebehandelten Bauteile mit den Korrosionseigenschaften korreliert werden.*

Als Alternative zu anderen Fertigungstechniken findet das Laserschmelzen im Pulverbett (L-PBF) in verschiedenen Industriezweigen zunehmend Verwendung [1]. Die extrem hohen Erstarrungsraten beim L-PBF-Verfahren von Metallen können jedoch zu Mikrorissen, einem ungleichmäßigen Gefüge mit Phasenausscheidungen und säulenförmigen/nicht gleichachsigen Körnern führen, was die Entwicklung von Legierungen für den industriellen Bedarf einschränkt [2].

Die Forschungstrends der letzten zehn Jahre haben gezeigt, dass Aluminiumlegierungen (Al) die am dritthäufigsten untersuchte Metallart in der L-PBF-Technik sind, wobei der Schwerpunkt der Studien auf der Verarbeitung von AlSi10Mg-Pulverrohstoffen lag [3]. Aufgrund der nahezu eutektischen Zusammensetzung und des engen Erstarrungsbereichs lässt sich die AlSi10Mg-Legierung mit dem L-PBF-Verfahren leicht und mit minimalen Defekten herstellen. Darüber hinaus kann das Gefüge der fertigen Teile durch Nachwärmebehandlungen so eingestellt werden, dass ein Teil mit den gewünschten strukturellen Eigenschaften entsteht [4,5]. Jüngste Studien konzentrierten sich auf das Korrosionsverhalten von L-PBF-verarbeitetem AlSi10Mg, um die Widerstandsfähigkeit des Gefüges im Ausgangszustand und des wärmebehandelten Gefüges in korrosiver Umgebung zu bestimmen [6,7]. Neben den Phasenverteilungen in der Matrix beeinflussen auch Defekte in den Bauteilen wie Porosität, Porenmorphologie, Oberflächenrauheit und Eigenspannungen die Korrosionsbeständigkeit von AlSi10Mg-Bauteilen [8,9]. Die Mikrostruktur der mit L-PBF hergestellten Al-Legierungen kann jedoch durch die Einbringung von Nanopartikeln auf der

Oberfläche des Pulver Ausgangsmaterials weiter optimiert werden. Diese Nanozusätze reduzieren die Unterkühlung vor der Erstarrung der Al-Legierung [10], erhöhen die säulenförmige in die gleichachsige Umwandlung der Körner während der Erstarrung des Schmelzbades [11,12], und durch Wärmebehandlungen der fertigen Teile kann das Gefüge maßgeschneidert und Eigenspannungen können reduziert werden [13].

Das Korrosionsverhalten von L-PBF verarbeiteten Hartmetall-NP-additiviertem AlSi10Mg wurde bisher nicht ausreichend untersucht. In dieser Studie werden 0,35 Vol.-% Siliziumkarbid (SiC) und Titankarbid (TiC) auf AlSi10Mg-Pulver aufgebracht (unterhalb der einschichtigen Oberflächenbedeckung), um ihre Auswirkungen auf das Gefüge und die Korrosionseigenschaften von AlSi10Mg-Bauteilen zu untersuchen. Darüber hinaus werden zwei verschiedene Spannungsarmglühungen (185°C/2h und 285°C/2h) an den Bauteilen durchgeführt, um die Korrosionsbeständigkeit der untersuchten Werkstoffe zu bestimmen.

## Einfluss der Nanopartikel auf in L-PBF hergestellte AlSi10Mg-Teile

Die Auswirkungen von SiC- und TiC-NP auf die Mikrostruktur von AlSi10Mg-Bauteilen im eingebauten Zustand sind in Abb. 1 dargestellt.

Im Vergleich zum Gefüge von AlSi10Mg (Abb. 1 a,d) wirkten die TiC-NP sowohl in vertikaler (Abb. 1 b) als auch in horizontaler (Abb. 1 e) Baurichtung von AlSi10Mg kornverfeinernd und führten in beiden Querschnitten zu einer durchschnittlichen Korngröße von 4 µm (Abb. 1 g). Man beachte, dass ein solcher Effekt bei SiC-gestützten Körnern nicht festgestellt wurde. SiC bildete mehr säulenförmige Körner im vertikalen Querschnitt (Abb. 1 c) mit einer etwas höheren durchschnittlichen Korngröße (Abb. 1 g) im Vergleich zu AlSi10Mg, aber eine etwas geringere Korngröße in horizontaler (x-y) Baurichtung mit einer guten säulenförmigen bis gleichachsigen Umwandlung (Abb. 1 f,g). Spannungsarmglühungen bei 185°C und 285°C hatten keinen Einfluss auf die in Abb. 1 gezeigten Gefüge (Daten nicht gezeigt). Die relative Dichte (RD) wurde bei drei Proben/Zusammensetzungen in horizontaler (x-y)

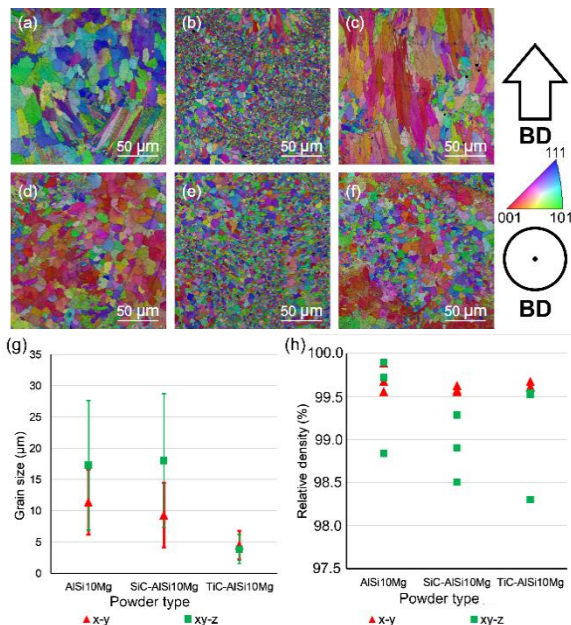


Abb. 2: SEM-EBSD-Schliffbilder von AlSi10Mg, TiC-AlSi10Mg und SiC-AlSi10Mg in vertikaler (a,b,c) bzw. horizontaler (d,e,f) Baurichtung (BD), (g) Korngrößenmessungen und (h) relative Dichte (%) von Bauteilen im Rohzustand.

und vertikaler (xy-z) Baurichtung bestimmt (Abb. 1 h). Im Vergleich zu AlSi10Mg im eingebauten Zustand wirkte sich der Einsatz von SiC oder TiC NPs nicht negativ auf die Dichte in horizontaler Baurichtung aus und führte zu einer RD von >99,6 %. In der vertikalen Baurichtung ist jedoch eine leichte Abnahme des RD für beide Karbidvarianten zu beobachten (Abb. 1 d), was mit der Bildung von mehr Wasserstoffporen aufgrund des höheren Feuchtigkeitsgehalts in den NP-gestützten Pulverrohstoffen zusammenhängen könnte [17].

Als nächstes wurden potentiodynamische Polarisationskurven von eingebauten und wärmebehandelten Teilen aufgezeichnet, um das Korrosionsverhalten der mit PBF-LB hergestellten Teile mit Karbidunterstützung zu bewerten (Abb. 2). Die nanoadditiven Proben im Rohzustand führten zu einer kathodischen Verschiebung des Korrosionspotentials um -200 mV für die SiC- und -140 mV für die TiC-additivierte Probe. Diese kathodische Verschiebung korreliert mit der erhöhten anodischen Auflösungsrate der karbidhaltigen AlSi10Mg-Anteile.

Spannungsarmglühungen verringern tendenziell die anodische Auflösungsrate für alle drei Zusammensetzungen, was zu anodischen Verschiebungen und niedrigeren Korrosionsstromdichten führt. Beispielsweise zeigte das SiC-AlSi10Mg-Bauteil im Ausgangszustand nach der Wärmebehandlung bei 185 °C eine anodische Verschiebung von 430 mV und eine Verringerung des Stromdichtewertes von  $5,9 \cdot 10^{-5} \text{ mA/cm}^2$  auf  $4,1 \cdot 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$ . Die verringerte Korrosionsrate der AlSi10Mg-Probe nach der entsprechenden Wärmebehandlung lässt sich durch die Elementtrennung erklären, die bei höheren Temperaturen intensiver ist [18,19].

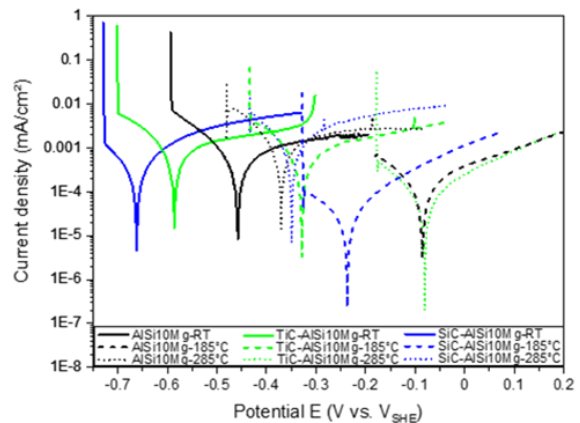


Abb. 1: Linear sweep voltammetry (LSV) of horizontally (x-y) PBF-LB produced and heat-treated AlSi10Mg, SiC-AlSi10Mg, and TiC-AlSi10Mg parts in a Harrison solution

Im Vergleich zur Entspannungstemperatur von 185 °C führte die Behandlung von SiC-AlSi10Mg bei 285 °C jedoch zu einer erhöhten Stromdichte und einer negativen Verschiebung des Korrosionspotentials. Dieser Effekt kann auf Si-Ausscheidungen mit höherem Potential zurückgeführt werden, die die anodische Auflösung der Aluminiummatrix fördern und somit die treibende Kraft für die Auflösung der Al-Matrix darstellen. Die Bildung solcher Ausscheidungen erfolgt bei höheren

Wärmebehandlungstemperaturen an Korngrenzen und wirkt als kathodische Phase, was zu höheren Potentialdifferenzen und damit zu einem bevorzugten Angriff dieser Bereiche führt [20,21]. Bei einer Spannungsarmglühung bei 185 °C wurden bei den SiC-modifizierten Legierungen eine geringere Stromdichte und ein anodisch verschobenes Potential festgestellt, was auf weniger Ausscheidungen aufgrund einer niedrigeren Wärmebehandlungstemperatur zurückzuführen ist [18,22]. Es wird daher angenommen, dass ein höherer SiC-Gehalt in der Matrix die Korrosionsrate der AlSiMg10-Legierung erhöht [7,23]. Die TiC-AlSi10Mg-Legierung weist eine noch höhere Korrosionsbeständigkeit auf, wenn die Entlastungstemperatur von 185 auf 285 °C steigt. Es wurde außerdem festgestellt, dass TiC-Nanopartikel die Korngröße nach LPBF-Prozessen verringern, was zu geringeren Potentialunterschieden und somit zu einer geringeren Korrosionsneigung führt [6]. Die erhöhte Korrosionsleistung wurde schließlich dem feinen Si-Netzwerk zugeschrieben, das in die  $\alpha$ -Al-Matrix eingebettet ist, die während des L-PBF-Prozesses gebildet und durch die Eigenspannungsentlastung modifiziert wurde [24].

### Schlussfolgerung

Es konnte ein starker Einfluss auf die Mikrostruktur und die Korrosionseigenschaften der im Pulverbettverfahren hergestellten Teile beobachtet

werden. Hier verringerten die SiC-Nanopartikel die Korngröße in der horizontalen (x-y) Baurichtung. Die TiC-NP reduzierten jedoch die Korngröße in beiden Baurichtungen mit einer isotropen Kornmorphologie und einer signifikanten Korngrößenreduzierung. Außerdem war die relative Dichte für jede Zusammensetzung in horizontaler Richtung fast gleich (>99,5 %), in vertikaler Baurichtung jedoch niedriger (>98,5 %), was auf den Feuchtigkeitsgehalt der unterstützten Pulverrohstoffe zurückzuführen ist. Spannungsarmglühungen verbesserten die Korrosionsbeständigkeit aller L-PBF Komponenten, und die höchste Beständigkeit wurde für TiC-AlSi10Mg-Teile ermittelt, die 2 Stunden lang bei 285 °C wärmebehandelt wurden. Kalorimetrische und hochauflösende elektronenmikroskopische Untersuchungen können die Studie weiterführen, um die Wirkung von Karbid-NP auf die Wiedererstarrung und Ausscheidungsbildung für optimale Wärmebehandlungen zu bewerten.

### Danksagung

Diese Studie wird von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Schwerpunktprogramms "Werkstoffe für die Additive Fertigung" gefördert (SPP2122, BA 3580/28-1, KW 9/32-1, SCHA 1484/43-1, GR 1709/26-1).

Am Projekt beteiligte Partner sind die Bereiche Technische und Makromolekulare Chemie (TMC) und der Lehrstuhl für Werkstoffkunde (LWK) der Universität Paderborn

**Diese Studie wird von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert**



### Literatur

- [1] Wohlers T. Wohlers Report. 3D Printing and Additive Manufacturing State of the Industry. Wohlers Assoc., Fort Collins, 2021.
- [2] Gu D, Shi X, Poprawe R, Bourell DL, Setchi R, Zhu J. Material-structure-performance integrated laser-metal additive manufacturing. Science 2021; 372:6545.
- [3] Kusoglu IM, Gökce B, Barcikowski S. Research trends in Laser Powder Bed Fusion of Al alloys within the last decade. Addit. Manuf. 2020; 36:101489.

- [4] Knoop D, Lutz A, Mais B, von Hehl A. A Tailored AlSiMg Alloy for Laser Powder Bed Fusion. *Metals* 2020; 10:514 p. 1-13.
- [5] Kleiner S, Zürcher J, Bauer O, Margraf P. Heat Treatment Response of Selectively Laser Melted AlSi10Mg. *J. Heat Treatm. Mat.* 2020; 75:5 p. 327-341.
- [6] Revilla RI, Liang J, Godet S, de Graeve I. Local Corrosion Behavior of Additive Manufactured AlSiMg Alloy Assessed by SEM and SKPFM. *J. Electrochem. Soc.* 2017; 164:2, p. 27-35.
- [7] Cabrini M, Lorenzi S, Pastore T, Pellegrini S, Manfredi D, Fino P, Biamino S, Badini C. Evaluation of corrosion resistance of Al-10Si-Mg alloy obtained by means of Direct Metal Laser Sintering. *Journal of Materials Processing Technology* 2016; 231 p. 326-335.
- [8] Rubben T, Revilla RI, De Graeve I. Influence of heat treatments on the corrosion mechanism of additive manufactured AlSi10Mg. *Corrosion Science* 2019; 147: p. 406-415.
- [9] Revilla RI, Verkens D, Rubben T, De Graeve I. Corrosion and Corrosion Protection of Additively Manufactured Aluminium Alloys-A Critical Review. *Materials*. 2020; 13(21):4804.
- [10] Vieth P, Voigt M, Ebbert C, Milkereit B, Zhuravlev E, Yang B, Keßler O, Grundmeier G. Surface inoculation of aluminium powders for additive manufacturing of Al-7075 alloys. *Procedia CIRP* 2020; 94: p. 17-20.
- [11] Wang Z, Zhuo L, Yin E, Zhao Z. Microstructure evolution and properties of nanoparticulate SiC modified AlSi10Mg alloys, *Materials Science & Engineering A* 2021; 808:140864
- [12] Heiland S, Milkereit B, Hoyer K-P, Zhuravlev E, Kessler O, Schaper M. Requirements for Processing High-Strength AlZnMgCu Alloys with PBF-LB/M to Achieve Crack-Free and Dense Parts. *Materials* 2021; 14(23):7190.
- [13] Xiao YK, Bian ZY, Wu Y, Ji G, Lian Q, Wang HZ, Chen Z, Wang HW. Simultaneously minimizing residual stress and enhancing strength of selective laser melted nano-TiB<sub>2</sub> decorated Al alloy via post-uphill quenching and ageing. *Materials Characterization* 2021, 178:111242.
- [14] ASTM F3318-18: Standard for Additive Manufacturing, Finished Part Properties, Specification for AlSi10Mg with Powder Bed Fusion-Laser Beam. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2018.
- [15] Spierings AB, Voegtlin M, Bauer T, Wegener K. Powder flowability characterization methodology for powder-bed-based metal additive manufacturing. *Prog. Addit. Manuf.* 2016; 1:1-2 p. 9-20.
- [16] Lüddecke A, Pannitz O, Zetzener H, Sehr JT, Kwade A. Powder properties and flowability measurements of tailored nanocomposites for powder bed fusion applications. *Materials & Design* 2021; 202:109536 p.1-16. DOI: 10.1016/j.matdes.2021.109536.
- [17] Weingarten C, Buchbinder D, Pirch N, Meiners W, Wissenbach K, Poprawe R. Formation and reduction of hydrogen porosity during selective laser melting of AlSi10Mg. *J. Mater. Process. Technol.* 2015; 221 p. 112-120.
- [18] Cabrini M, Calignano F, Fino P, Lorenzi S, Lorusso M, Manfredi D, Testa C, Pastore T. Corrosion Behavior of Heat-Treated AlSi10Mg Manufactured by Laser Powder Bed Fusion. *Materials (Basel, Switzerland)* 2018; 11:7.
- [19] Prashanth KG, Scudino S, Klauss HJ, Surreddi KB, Löber L, Wang Z, Chaubey AK, Kühn U, Eckert J. Microstructure and mechanical properties of Al-12Si produced by selective laser melting: Effect of heat treatment. *Materials Science and Engineering: A* 2014; 590 p. 153-160.
- [20] Gu X, Zhang J, Fan X, Dai N, Xiao Y, Zhang L. Abnormal corrosion behavior of selective laser melted AlSi10Mg alloy induced by heat treatment at 300 °C. *Journal of Alloys and Compounds* 2019; 803: p. 314-324.
- [21] 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. *Corrosion Science* 2019;152: p. 101-108.
- [22] Cabrini M, Lorenzi S, Pastore T, Pellegrini S, Ambrosio EP, Calignano F, Manfredi D, Pavese M, Fino P. Effect of heat treatment on corrosion resistance of DMLS AlSi10Mg alloy. *Electrochimica Acta* 2016; 206 p. 346-355.
- [23] Fan Z, Yan X, Fu Z, Niu B, Chen J, Hu Y, Chang C, Yi J. In situ formation of D022-Al<sub>3</sub>Ti during selective laser melting of nano-TiC/AlSi10Mg alloy prepared by electrostatic self-assembly. *Vacuum* 2021; 188:110179.
- [24] Zakay A, Aghion E. Effect of Post-heat Treatment on the Corrosion Behavior of AlSi10Mg Alloy Produced by Additive Manufacturing. *JOM* 2019; 71: p. 1150-1157.