UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Dipartimento di Scienze e Ingegneria della Materia, dell'Ambiente ed Urbanistica

Corso di Laurea Triennale in Ingegneria Meccanica

Studio della resistenza a corrosione localizzata di campioni di acciaio inossidabile stampati mediante tecnologia Bound Metal Deposition™ a trama di riempimento rettilinea

Study of localized corrosion resistance of stainless steel samples printed by Bound Metal Deposition™ technology with rectilinear infill pattern

Relatore:

Prof. Tiziano Bellezze

Tesi di Laurea di:

Luca Andreas Romagnoli

Correlatore:

Prof.ssa Michela Simoncini

AA 2021/2022

INDICE

1.Introduzione 3

2. La corrosione 4

2.1 Introduzione 4

2.2 Meccanismi di corrosione 4

2.3 Forme di corrosione a umido 5

2.3.1 Corrosione localizzata per pitting 6

2.3.2 Corrosione localizzata per crevice 9

3. Gli acciai inossidabili 11

3.1 Definizione 11

3.2 Classificazione acciai inossidabili 11

3.3 Acciaio inossidabile 17-4 PH 14

4. Additive Manufacturing 15

4.1 Introduzione 15

4.2 Tipologie di Additive manufacturing 15

4.3 Feedstock 16

4.4 Aspetti economici 17

4.5 Qualità dei manufatti realizzati tramite AM 18

4.6 Bound Metal Deposition™ 19

4.6.1 Introduzione 19

4.6.2 Printing 20

4.6.3 Debinding 21

4.6.4 Sintering 22

5. Materiali e metodi 23

5.1 Introduzione 23
5.2 Campioni 17-4 PH BMD™ 23
5.3 Preparazione campioni 24
5.4 Analisi elettrochimiche 26
5.4.1 Polarizzazione potenziodinamica ciclica 26
5.4.2 Monitoraggio dell'Open Circuit Potential e Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica 28
5.5 Microscopia ottica 30
5.6 Analisi dei picchi da curve OCP 30
6. Risultati sperimentali 33
6.1 Curve di polarizzazione potenziodinamica ciclica 33
6.1.1 17-4 PH Wrought 34
6.1.2 Campione stampato a 0° (0#) 35
6.1.3 Campione stampato a 45° (45#) 36
6.1.4 Campione stampato a 90° (90#) 37
6.2 Risultati OCP e analisi dei picchi 38
6.3 Risultati EIS – pre e post OCP 41
6.4 Microscopia ottica 43
6.4.1 Introduzione 43
6.4.2 Microscopia ottica post CPP 43
6.4.3 Microscopia ottica post OCP 45
7. Conclusioni 47
8. Riferimenti bibliografici 49
9. Ringraziamenti 50

1. Introduzione

Il materiale studiato nella sperimentazione è il 17-4 PH, un acciaio inossidabile martensitico indurito per precipitazione (PH = Precipitation Hardening), caratterizzato da elevata resistenza meccanica, ottima tenacità e buona resistenza a corrosione [1]. Solitamente i componenti fabbricati in 17-4 PH sono ottenuti tramite forgiatura mentre per lo studio effettuato sono stati analizzati campioni di questo materiale ottenuti attraverso una tecnologia di stampa additiva denominata Bound Metal Deposition™ (BMD™).

L'obiettivo della sperimentazione è stato quello di analizzare la resistenza a corrosione di tali campioni, stampati seguendo una trama rettilinea secondo tre diverse orientazioni di crescita (0° - 45° - 90°). Per fare ciò, essi sono stati immersi in soluzioni elettrolitiche di NaCl al 0,35% e al 3,5% ed è stato monitorato l'andamento del potenziale grazie ad analisi elettrochimiche specifiche. Concluse queste ultime, i campioni sono stati osservati tramite microscopia ottica a diversi ingrandimenti.

La prima sezione della tesi mira ad un approfondimento sulla corrosione, sugli acciai inossidabili, in particolare il 17-4 PH, e infine sull'Additive Manufacturing facendo riferimento alla BMD™. La seconda parte, invece, descrive la preparazione dei campioni utilizzati durante la sperimentazione e le indagini svolte su di essi. I risultati sono presentati e discussi nel sesto capitolo. Le conclusioni vengono mostrate alla fine della tesi.

2. La corrosione

2.1 Introduzione

La corrosione è un fenomeno spontaneo che provoca il deterioramento lento del materiale con conseguente perdita delle sue proprietà tecnologiche (chimiche, fisiche e meccaniche) causato dall'interazione chimico-fisica con l'ambiente circostante. Spesso la corrosione viene riferita a materiali metallici, ma può essere associata anche a materiali ceramici e plastici [2]. Tuttavia, esistono in natura, materiali come l'oro e il platino che tendono a non ossidarsi quando esposti all'ambiente evitando così il deterioramento [3].

2.2 Meccanismi di corrosione

In base al meccanismo con cui avviene la corrosione viene suddivisa in due tipologie principali:

- ***Corrosione a caldo***: processo chimico-fisico molto complesso che avviene in assenza di umidità e con velocità sensibili solo ad alte temperature. Quando il metallo si combina con l'ossigeno si parla di ossidazione a caldo. Consiste in una reazione eterogenea che porta alla formazione di prodotti (ossidi) sulla superficie del metallo;
- ***Corrosione ad umido***: processo che avviene con meccanismo elettrochimico in presenza di un elettrolita (acqua contenente ioni) a temperatura ambiente. Consiste in una serie di processi complementari che formano un circuito chiuso di cariche, ovvero il passaggio di una corrente "elettro-ionica":
    - **Semireazione anodica** (processo di **ossidazione**) all'interfaccia metallo/soluzione che rappresenta la corrosione del metallo;
    - **Passaggio di elettroni** attraverso il metallo fino a raggiungere la superficie dove avviene una semireazione catodica;
    - **Semireazione catodica** (processo di **riduzione**) all'interfaccia metallo/soluzione che utilizza gli elettroni generati dall'ossidazione del metallo;
    - **Passaggio di ioni** attraverso l'elettrolita che permette la circolazione di corrente e quindi la chiusura del circuito [2].

La maggior parte delle forme di corrosione degli acciai inossidabili (circa 95%) sono riconducibili all'azione della corrosione ad umido, mentre solo una percentuale più contenuta (circa 5%) è legata a problemi di corrosione a caldo [4].

2.3 Forme di corrosione ad umido

La corrosione avviene con forme differenti come conseguenza della natura elettrochimica del processo di corrosione e dell'intervento di fattori metallurgici, microstrutturali, meccanici, geometrici e ambientali. Generalmente, la classificazione delle diverse forme di corrosione si basa sulla loro morfologia distinguendo i fenomeni generalizzati da quelli localizzati e da quelli selettivi.

La corrosione generalizzata interessa tutta la superficie, o ampia parte di essa, del metallo e si distingue in uniforme, se la penetrazione è la medesima su tutta la superficie, e disuniforme se il profilo è più o meno regolare.

La corrosione localizzata è una tipologia di attacco che riguarda solo alcune zone dell'intera superficie (aree anodiche) del metallo mentre la restante parte rimane passiva (area catodica). Si può presentare in diversi modi: pitting, crevice, tensocorrosione, fatica-corrosione, corrosione intergranulare e corrosione-erosione.

In conclusione, la corrosione selettiva si ha quando il fenomeno interessa solo singole zone specifiche del materiale e si divide in: cristallografica, intergranulare e interdentritica e dealligazione [2].

In Fig. 1 è rappresentato uno schema delle varie forme di corrosione precedentemente citate.

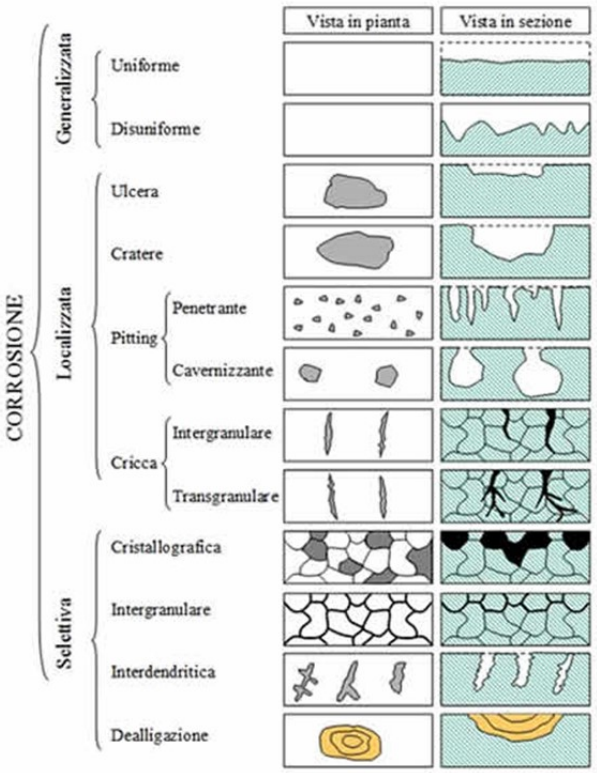


Fig. 1: Forme di corrosione ad umido [5].

2.3.1 Corrosione localizzata per pitting

La corrosione per pitting o vaiolatura è una forma di attacco localizzato di tipo penetrante che può portare alla messa fuori servizio di una struttura metallica anche in breve tempo con perdite di materiale esigue. Questa forma di corrosione si riscontra su materiali dotati di comportamento attivo-passivo come nichel, rame, zinco e leghe quali ottoni e acciai inossidabili. Gli ambienti che favoriscono il pitting sono modestamente corrosivi, debolmente ossidanti e contengono ioni ad azione specifica nei confronti della rottura dello strato passivo come gli ioni cloruro. Un esempio di questi ambienti è l'acqua di mare che contiene cloruro di sodio (NaCl) e altri sali disciolti. Come viene mostrato in Fig. 2 la morfologia dell'attacco può essere sia penetrante che cavernizzante.

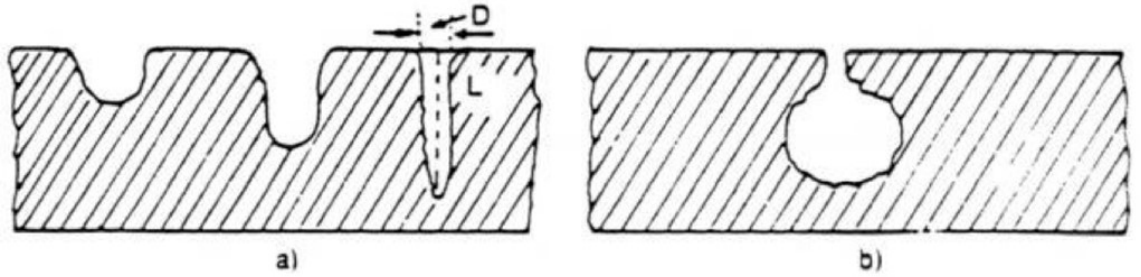


Fig. 2: Attacco per pitting penetrante (a) e cavernizzante (b) [2].

Le dimensioni dei punti di attacco sono generalmente comprese tra 0,1 mm 2 mm di diametro quindi si perde una percentuale trascurabile di materiale metallico rispetto al peso totale, ma la profondità della cavità può velocemente arrivare ad interessare l'intero spessore della parete metallica e questo rappresenta l'aspetto più pericoloso dell'attacco per pitting. Il meccanismo di questo tipo di corrosione, come si può vedere in Fig. 3 si basa sull'elevato rapporto fra area catodica ed area anodica che crea su quest'ultima un flusso di corrente molto denso che porta ad un rapido effetto perforante [2].

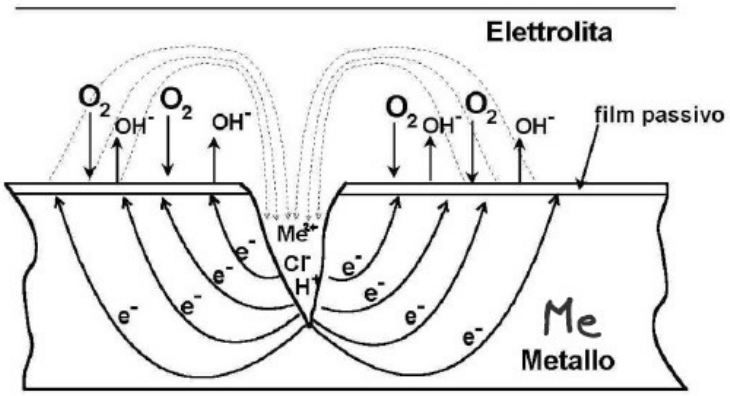


Fig. 3: Schema del meccanismo classico della corrosione per pitting [2].

Il pitting si manifesta in due stadi temporali successivi: un primo di innesco e un secondo di propagazione. L'innesco si ha quando ioni ad azione specifica (Cl^-) rompono lo stato di passività in corrispondenza dei punti più deboli dello strato superficiale sostituendosi all'ossido e formando composti non protettivi. In questo primo stadio, il materiale cerca di resistere all'attacco provando a ripassivarsi per cui la velocità di corrosione oscilla. Lo stadio di propagazione invece presenta una velocità di accrescimento del pit più elevata anche perché assume un andamento autostimolante grazie alle condizioni locali di acidità all'interno del pit dovute all'idrolisi dei prodotti di corrosione [2]. I due stadi della corrosione con relativa velocità sono rappresentati in Fig. 4.

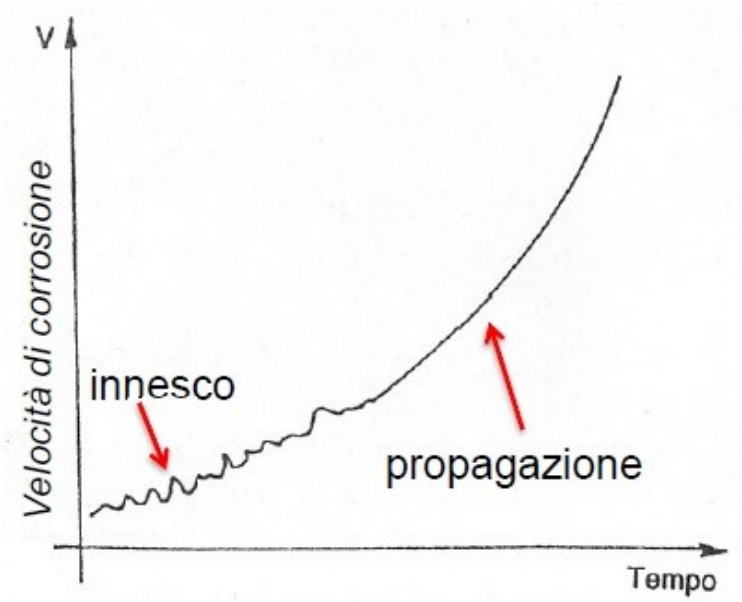


Fig. 4: Velocità di accrescimento del pit in funzione del tempo.

L'attacco per pitting si presenta solo se il materiale è portato ad un potenziale superiore a quello di transpassivazione e per ottenere tali valori di potenziale si deve avere un elevato "potere ossidante dell'ambiente" ovvero il processo catodico deve essere tanto nobile che l'intersezione della sua caratteristica con quella del processo anodico avviene a valori di potenziali superiori al potenziale di transpassivazione. Questo giustifica come la presenza di ioni cloruro favorisce molto la corrosione indebolendo il film passivo, abbassando il potenziale di transpassivazione e aumentando la quantità di corrente necessaria per realizzare il film di passivazione. Ovviamente aumentando la concentrazione di ioni cloruro l'effetto viene amplificato facendo corrodere sempre più il materiale. Quando il pitting è innescato, esso può procedere anche se il materiale viene portato a valori del potenziale inferiori a quello di transpassivazione. Pertanto, viene definito potenziale di ripassivazione quel potenziale al di sotto del quale si deve portare il materiale per far cessare qualsiasi attacco per pitting già innescato. Si definisce, invece, zona di passività perfetta, l'intervallo di potenziale tra il potenziale di corrosione e di ripassivazione in cui, se il film di passivazione viene rotto, si ripristina da solo [2]. L'influenza della diversa concentrazione degli ioni cloruro sul comportamento attivo-passivo di un acciaio inossidabile è rappresentata graficamente nella Fig. 5.

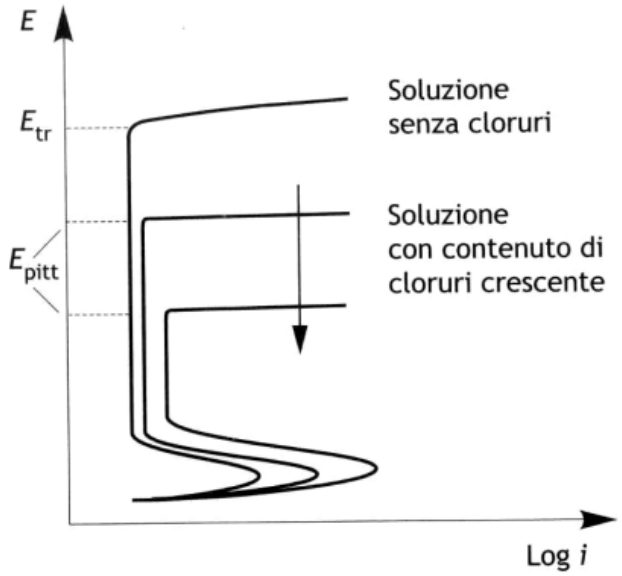


Fig. 5: Effetto dei cloruri sul comportamento attivo-passivo di un acciaio inossidabile.

La corrosione per pitting può essere prevenuta facendo lavorare i materiali al di sotto del potenziale di transpassivazione. A questo fine si può agire in due modi: aumentando il potenziale di transpassivazione o diminuendo il potenziale di lavoro, andando a diminuire il potere ossidante dell'ambiente.

2.3.2 Corrosione localizzata per crevice

Il crevice o corrosione interstiziale è un tipo di attacco localizzato che si manifesta su materiali con caratteristiche attivo-passive, in corrispondenza delle zone nelle quali risultano limitati sia il volume che la mobilità dell'elettrolita. Gli interstizi che provocano la corrosione sono molto sottili, in genere di dimensioni tra 0,025 e 0,1 mm e possono essere causati dalla particolare conformazione del pezzo (intagli o saldature porose), dall'assemblaggio di due parti metalliche o dalla precipitazione dei prodotti di corrosione o di corpi estranei trascinati da fluidi circolanti [2].

In Fig. 6 vengono illustrati esempi tipici di interstizi che possono provocare questo attacco corrosivo.

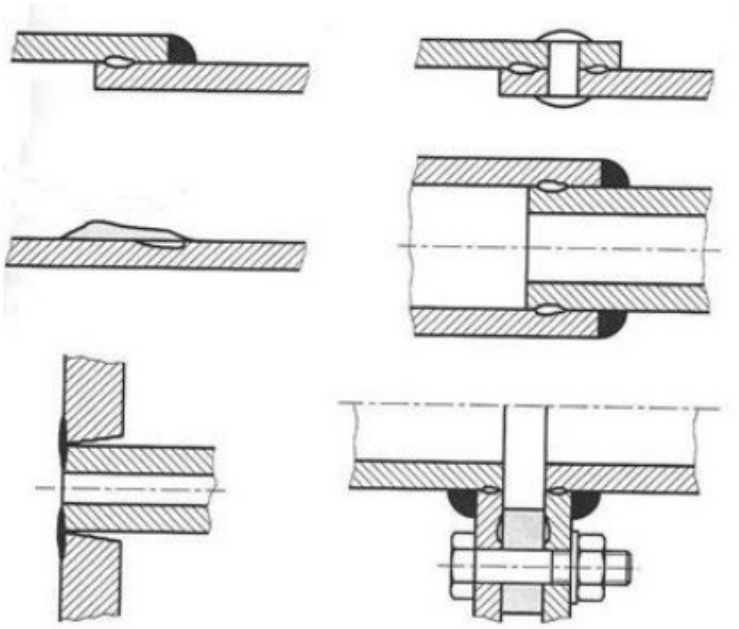


Fig. 6: Siti tipici dove può avere luogo la corrosione per crevice [6].

L'esperienza ha mostrato che condizioni ambientali che per un certo materiale metallico causano pitting, provocano anche crevice. In effetti il meccanismo con cui si produce la corrosione interstiziale è simile a quello del pitting: anche per il crevice si possono distinguere due fasi, la prima di innesco (Fig. 7) e la seconda di accrescimento o sviluppo (Fig. 8). L' innesco avviene perché si determina una differenza di ossigeno tra l'interno dell'interstizio, dove l'ossigeno quasi scompare a causa del processo catodico, e l'esterno dove il materiale lavora in modo passivo con potenziale più nobile rispetto all'interno. La differenza di potenziale che si crea tra le due parti, in combinazione con la formazione di un ambiente acido all'interno dell'interstizio a causa dell'idrolisi degli ioni metallici determina l'aumento dell'intensità dell'attacco. Infatti, gli ioni cloruro all'interno della fessura

rompono il film di passivazione mentre la riduzione degli ioni idrogeno fa ossidare il metallo facendolo corrodere molto velocemente.

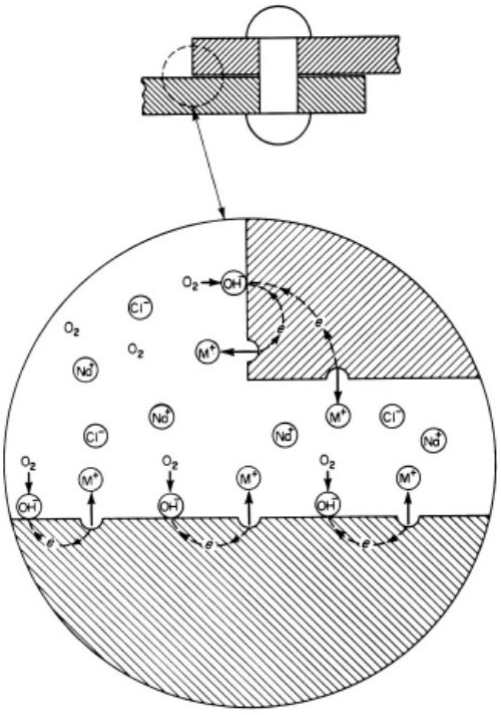


Fig. 7: Fase iniziale di innesco [7].

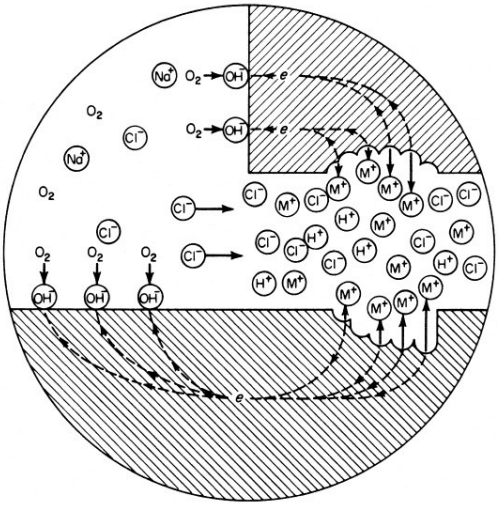


Fig. 8: Fase avanzata di accrescimento o sviluppo [7].

Per prevenire questo tipo di attacco vanno eliminate le fessure, gli spazi morti e le condizioni che possono produrre depositi già in sede di progettazione e costruzione delle apparecchiature.

3. Gli acciai inossidabili

3.1 Definizione

Gli acciai inossidabili (inox) sono delle leghe a base di Ferro, Cromo e Carbonio, contenenti eventualmente altri elementi come Nichel, Molibdeno, Silicio, Titanio, Alluminio ecc. Sono definiti inossidabili perché alla presenza di un ambiente ossidante (quindi anche l'aria) si forma sulla loro superficie uno strato protettivo costituito da ossigeno adsorbito. Questo strato invisibile costituisce una barriera al proseguimento dell'ossidazione e quindi della corrosione. Condizione fondamentale perché tale strato protettivo si formi è la presenza di una quantità sufficiente di Cromo; l'Euronorm 88-71 definisce acciai inossidabili quelle leghe ferrose che contengono Cromo in ragione di almeno l'11%. Il film passivo inoltre, se lacerato, è in grado di riformarsi naturalmente [6]. L'eventuale aggiunta di Nichel migliora la resistenza alla corrosione in ambiente neutro o leggermente ossidante, mentre quella di Molibdeno migliora la resistenza a corrosione da cloruri e infine quella di Alluminio migliora la resistenza alla scagliatura ad alta T [8].

3.2 Classificazione acciai inossidabili

In base alla loro microstruttura, gli acciai inossidabili possono essere divisi in quattro grandi categorie:

- **Ferritici:** la struttura di questi acciai è cubica a corpo centrato (CCC), uguale a quella del ferro a temperatura ambiente. Possiedono indicativamente tenori di cromo compresi tra il 10.5% e il 30% e tenori di carbonio molto bassi, solitamente al di sotto del 0.1%. Le loro proprietà meccaniche non possono essere migliorate con l'utilizzo di trattamenti termici poiché la loro struttura ferritica non varia all'aumentare della temperatura, ma a questo fine è possibile incrudire il metallo deformandolo a freddo tramite lavorazioni come laminazione e trafilatura. Gli acciai ferritici, grazie all'assenza di Nichel e quindi al basso costo, si distinguono per le numerose possibilità di impiego e l'ampia diffusione [4,6];
- **Austenitici:** presentano una struttura cubica a faccia centrata (CFC). Oltre alla necessaria percentuale di cromo compresa tra il 16% e il 28%, possiedono alte concentrazioni di nichel tra il 6% e il 32% e tenori di carbonio molto bassi, al di sotto del 0.15%, per limitare il più possibile la formazione di carburi di cromo. Inoltre, possono presentare altri elementi nobili quali il Molibdeno ed il Titanio. Come per i ferritici anche gli acciai inossidabili austenitici

non possono migliorare le loro proprietà meccaniche tramite trattamenti termici, perché la presenza di vari elementi austenitizzanti, come nichel e manganese, ha spostato la temperatura di trasformazione dell'austenite in martensite ben al di sotto della temperatura ambiente. Rispetto ai ferritici, la presenza di alcuni metalli più preziosi come Nichel, Titanio e Molibdeno rende il prezzo più volatile e il costo di produzione più elevato, ma nonostante questo gli austenitici risultano essere la famiglia di acciai inossidabili più grande in termini di numero di leghe e campi di applicazione grazie alle elevate proprietà meccaniche, tra cui la duttilità e la maggiore resistenza alla corrosione [4,6];

- **Martensitici:** sono caratterizzati da una struttura tetragonale a corpo centrato (TCC). Presentano, oltre alla solita quantità necessaria di Cromo compresa tra l'11,5 e il 18 % e a minime quantità di Nichel e Molibdeno, un tenore maggiore di Carbonio che può raggiungere anche l'1% conferendo all'acciaio elevata durezza ed elevate proprietà meccaniche. Queste ultime possono essere inoltre aumentate perché i martensitici sono gli unici acciai inossidabili che possono essere sottoposti a tempra, un trattamento termico che ha l'obiettivo di migliorare le caratteristiche meccaniche di un acciaio. In virtù del maggiore o minore contenuto di carbonio della lega temprata si otterrà una struttura finale contenente o meno carburi di cromo dispersi in fase martensitica. Di conseguenza gli acciai inossidabili martensitici sono, tra tutti gli acciai inossidabili, i meno resistenti alla corrosione: il loro impiego è infatti legato ad ambienti poco aggressivi. Per questo rappresentano la famiglia più piccola di acciai inossidabili commercializzati, con impieghi limitati a campi dove sono fondamentali buone proprietà meccaniche [4,6];
- **Austeno-ferritici:** conosciuti anche come Duplex, devono la loro denominazione alla presenza di una struttura mista di austenite CFC e ferrite CCC a temperatura ambiente. Questo è il risultato della combinazione di cromo e nichel opportunamente bilanciati nella composizione chimica della lega: tipicamente gli acciai inossidabili Duplex hanno infatti tenori di cromo compresi tra 22% e 25% e di nichel tra 4% e 7% con aggiunte in molti casi di molibdeno (3 – 4%) e di azoto (0,1 – 0,25%). I Duplex permettono di ottenere un buon compresso tra ferritici e austenitici possedendo migliori proprietà meccaniche rispetto ai primi e migliore resistenza a corrosione rispetto ai secondi; tuttavia, condividono anche alcune specifiche problematiche, tipiche degli uni e degli altri, come la precipitazione dei carburi di cromo [4,6].

I diagrammi, rappresentati nelle Fig. 9 – 10, mostrano le differenti famiglie di acciai inossidabili in funzione del tenore di nichel-cromo e carbonio-cromo.

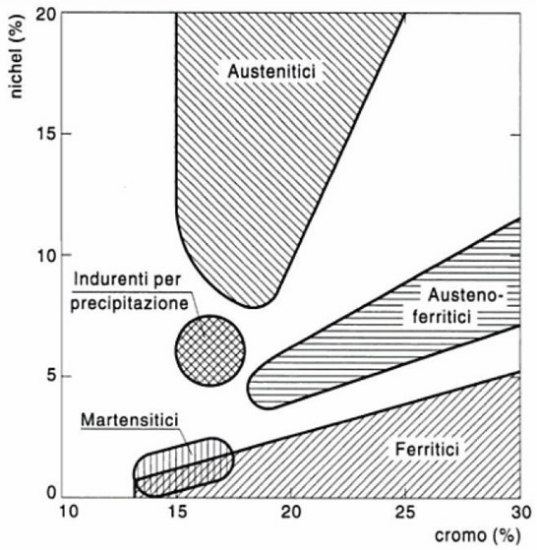


Fig. 9: Diagramma acciai inossidabili nichel-cromo.

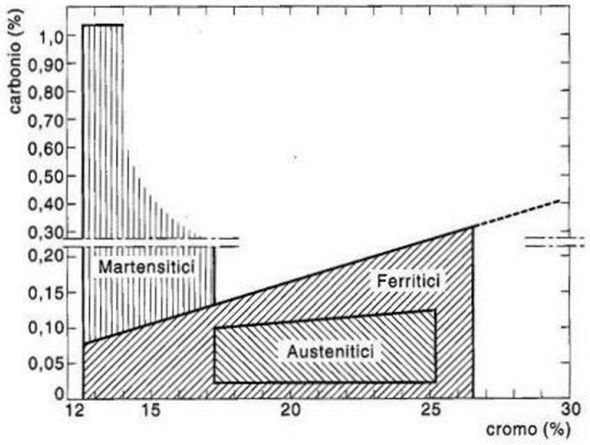


Fig. 10: Diagramma acciai inossidabili carbonio-cromo.

Come si può osservare dalla Fig. 9 esiste un'ulteriore famiglia di acciai inossidabili noti come Precipitation Hardening (PH), ovvero acciai inossidabili indurenti per precipitazione. Sono stati realizzati con lo scopo di migliorare il comportamento meccanico degli acciai inossidabili martensitici incrementando contemporaneamente la resistenza alla corrosione. Vengono classificati in base alla microstruttura che hanno al termine dell'iniziale trattamento termico di solubilizzazione: si suddividono in martensitici, semi-austenitici e austenitici (Fig. 11).

L'acciaio inossidabile viene inizialmente sottoposto al trattamento termico di solubilizzazione, che permette di portare in soluzione gli elementi indurenti o i loro composti. Questo processo consiste nel riscaldare l'acciaio tra i 1000 °C e 1100 °C per un tempo sufficiente e successivamente raffreddarlo, in aria, in acqua o in olio, in modo sufficientemente rapido per mantenere in soluzione, anche a temperatura ambiente, gli elementi o composti disciolti a temperatura elevata. Successivamente gli acciai sono sottoposti ad un secondo trattamento chiamato invecchiamento, ovvero un ulteriore riscaldamento, a temperature inferiori, che rafforza il materiale attraverso la precipitazione finemente dispersa di composti intermetallici e interstiziali nel reticolo cristallino dell'acciaio. Le temperature di questo trattamento termico sono variabili tra i 455 °C e i 790 °C, a seconda delle caratteristiche che si desiderano ottenere [4,6].

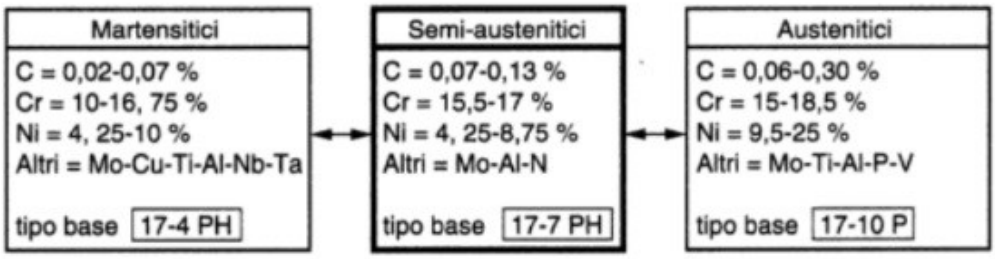


Fig. 11: Acciai inossidabili indurenti per precipitazione.

3.3 Acciaio inossidabile 17-4 PH

Il 17-4 PH è un acciaio inossidabile martensitico indurente per precipitazione che contiene circa tra il 3% e il 5% in peso di rame e viene rinforzato tramite la precipitazione di particelle di rame nella matrice martensitica. Presenta un'elevata resistenza meccanica, un'ottima resistenza all'usura e una buona resistenza a corrosione. Questo acciaio ha una grande varietà di applicazioni, come parti di valvole per giacimenti petroliferi, componenti di reattori nucleari, parti di motore a reazione e ingranaggi [9,10]. Il 17-4 PH viene sottoposto inizialmente a solubilizzazione a circa 1030-1060 °C la quale permette di avere una distribuzione uniforme degli elementi di lega all'interno della matrice ferrosa, mentre il successivo raffreddamento in aria permette di ottenere una struttura martensitica a basso tenore di carbonio, una scarsa durezza e una buona deformabilità, evitando allo stesso tempo la formazione di carburi di cromo, deleteri per la resistenza a corrosione del materiale. Si procede poi con le operazioni di formatura e asportazione di truciolo per poi passare all'invecchiamento che avviene tra i 480 °C e i 630 °C per un tempo variabile da 1 a 4 ore [4,6]. La temperatura raggiunta con quest'ultimo trattamento, influisce particolarmente sulle caratteristiche finali dell'acciaio inossidabile (Fig. 12).

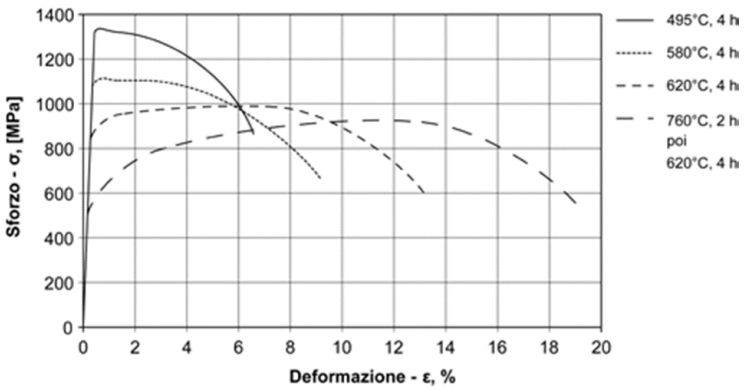


Fig. 12: Grafico sforzo – deformazione a seconda della temperatura dell'invecchiamento.

4. Additive Manufacturing

4.1 Introduzione

L'Additive Manufacturing (AM), più comunemente conosciuta come stampa 3D, è una tecnologia produttiva innovativa che consente la realizzazione di un oggetto finito senza la necessità di fondere materiale o di sottrarne da una forma grezza iniziale. Infatti, questa tecnica consiste nell'aggiunta di materiale in maniera selettiva, strato dopo strato, coerentemente con il modello matematico del pezzo disegnato precedentemente su di un sistema CAD 3D [11]. Rispetto alle tecniche tradizionali come fresatura e tornitura, la stampa 3D permette di utilizzare una minore quantità di materiale e di avere una maggiore libertà nella concezione del pezzo ampliando la varietà di forme realizzabili. Grazie a queste caratteristiche l'AM ha un'elevata applicazione nei settori automobilistico, aeronautico e medicale per la prototipazione rapida e per la produzione in piccola serie [11].

4.2 Tipologie di Additive Manufacturing

I processi di AM vengono divisi in sette principali categorie, in relazione sia allo stato della materia prima (feedstock) e sia alla tecnica di deposizione utilizzata. Le categorie, riassunte in Fig. 13 , sono: VAT Photopolymerization, Material Jetting, Material Extrusion, Powder Bed Fusion, Binder Jetting, Direct Energy Deposition, and Sheet Lamination [11,12].

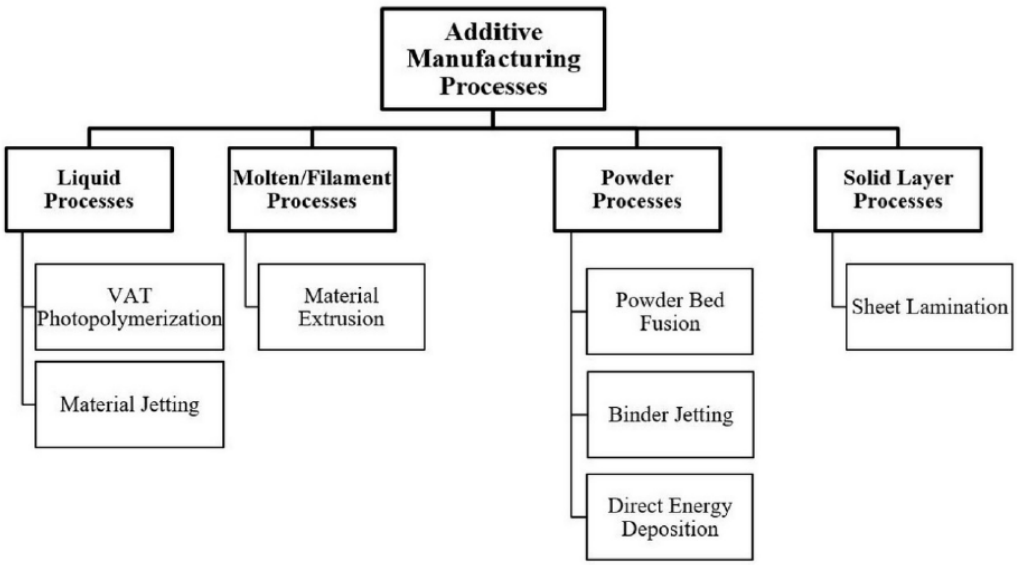


Fig. 13: Categorie di AM in relazione allo stato della materia prima in ingresso e al metodo di deposizione.

La Fig. 14 mostra invece una classificazione dei vari processi di AM in relazione allo stato della materia prima in ingresso.

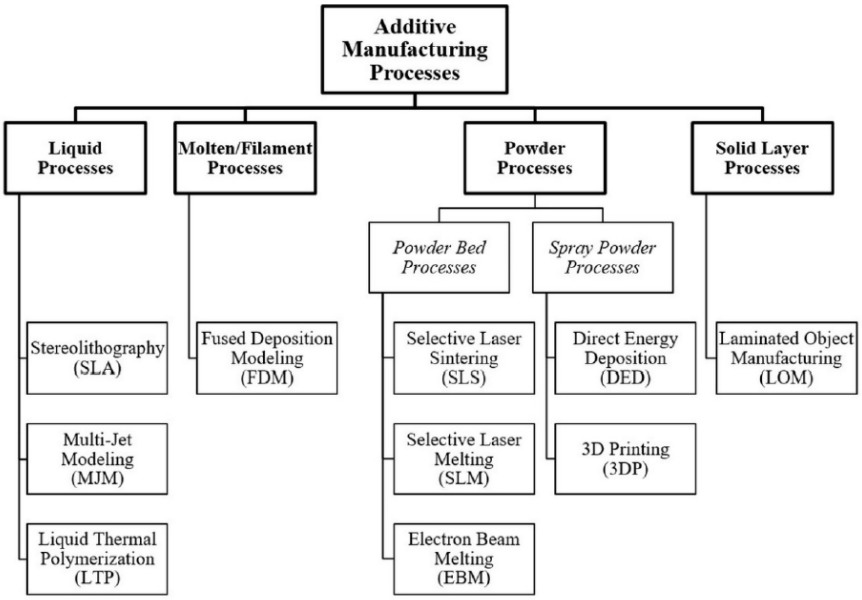


Fig. 14: Vari processi di AM.

I processi più rilevanti di AM utilizzati per la fabbricazione di leghe metalliche, e acciai, sono il Powder Bed Processes (PBP) e lo Spray Powder Processes (SPP) [13].

4.3 Feedstock

I materiali per l'AM si possono suddividere in due principali famiglie: quella dei polimeri, che garantisce costi inferiori sia per l'acquisto che per le tecnologie di stampa, e quella dei metalli che offre prestazioni di livello più elevato. I metalli vengono utilizzati come feedstock nei processi di AM sotto forma di polvere [12].

Nei processi di PBP e SPP, vengono utilizzate queste polveri metalliche per realizzare il componente depositando uno strato dopo l'altro [13]. Le caratteristiche delle polveri di metallo influenzano le proprietà del materiale con cui viene fabbricato il componente, come la densità delle parti e la porosità.

4.4 Aspetti economici

Ci sono diversi fattori da considerare per fare un confronto economico tra i processi di AM e quelli tradizionali: costi fissi, costi variabili, costo del processo di qualificazione e della certificazione del componente, costi della logistica e costi legati al tempo di produzione. Il mercato delle tecnologie di AM è in continua espansione e le principali problematiche per lo sviluppo del settore riguardano i costi, la qualità, la gamma dei materiali lavorabili e le limitazioni sulle dimensioni. Gli aspetti considerati fondamentali per arrivare ad avere processi che possano essere realmente competitivi sono i seguenti: un aumento della velocità di deposizione, dei costi inferiori dei materiali, lo sviluppo di sistemi di controllo capaci di ridurre la variabilità del processo, una formazione specifica per i progettisti di AM, lo sviluppo di standard industriali di qualità per l'AM e lo sviluppo di materiali ottimizzati per l'AM. Le tecnologie di AM si sono dimostrate utili in diversi studi per migliorare l'efficienza di utilizzo dei materiali e per ridurre i costi di realizzazione di svariate tipologie di parti. I costi di produzione possono essere suddivisi in costi fissi e costi variabili. I primi includono gli investimenti necessari per avviare la produzione, come quelli per macchinari, utensili e infrastrutture, e devono essere ammortizzati e ridistribuiti sul numero di parti prodotte. I secondi sono direttamente imputabili alla parte da produrre e riguardano aspetti come il costo dei materiali e della manodopera. Le tecnologie di AM permettono di ridurre i costi fissi a circa un decimo di quelli delle tecnologie tradizionali, ma presentano costi variabili maggiori, in generale pari a 1.5 o 2 volte quelli dei processi convenzionali. Entrambe le tipologie di costi devono essere tenute in considerazione per ricavare il costo totale, il quale sarà funzione del numero di parti da produrre. Risulta evidente che la manifattura additiva sia attualmente preferibile per la produzione di piccoli lotti, mentre le tecnologie tradizionali risultano vantaggiose per produzioni su larga scala. Bisogna tuttavia tenere presente che i processi di AM comportano altri vantaggi: rapidità, versatilità e adattabilità alle esigenze produttive del momento, anche nel caso della necessità della realizzazione di emergenza di parti critiche.

La Tab. 1 riassume sinteticamente i fattori che rendono consigliabile l'impiego di tecnologie di manifattura additiva oppure di tecnologie tradizionali.

Tab. 1: Fattori a favore dell'AM e fattori a favore della manifattura convenzionale dal punto di vista economico [14].

Fattori a favore dell'AM	Fattori a favore della manifattura convenzionale
Bassi volumi di produzione	Elevati volumi di produzione
Alto costo dei materiali	
Alto costo di lavorazione alle macchine utensili	Basso costo dei materiali
Investimenti di capitale	
Costi di logistica	Materiali facilmente processabili e lavorabili alle macchine utensili
Costi di trasporto	Manifattura centralizzata
Prototipazione	

4.5 Qualità dei manufatti realizzati tramite AM

La microstruttura dei manufatti ottenuti tramite AM è influenzata da diversi parametri di processo, come lo spessore degli strati, la potenza del laser e la velocità di scansione; pertanto, risulta essere molto differente da quella ottenuta con l'impiego di metodi convenzionali. I pezzi stampati sono near net shaped a differenza di quelli che si ottengono dai processi tradizionali, ovvero è possibile arrivare alla forma finale con poche ulteriori lavorazioni. In questo modo si riduce il numero di operazioni e dunque i tempi necessari per la realizzazione e la consegna dei pezzi. I manufatti realizzati tramite AM presentano una rugosità R_a generalmente molto elevata. Si tratta di uno svantaggio rilevante che rende necessario il ricorso a trattamenti di finitura superficiale per la riduzione della rugosità e il miglioramento della precisione geometrica. Un altro svantaggio delle tecnologie di AM risiede nella porosità residua superiore rispetto ai prodotti ottenuti per forgiatura, la quale è strettamente correlata alla velocità di scansione. Essa deriva dalla presenza di macropori, i quali si originano durante l'accostamento di layer diversi, e di micropori, imputabili alle fasi di debinding e/o di sinterizzazione, le quali verranno descritte in seguito. Il veloce susseguirsi di riscaldamento e raffreddamento del materiale durante la lavorazione comporta elevate tensioni residue, in particolare sforzi di compressione nella porzione inferiore del pezzo e di trazione in quella superiore, e la formazione di dislocazioni. La rapidità con cui avvengono il riscaldamento e il raffreddamento porta inoltre alla formazione di microstrutture di non-equilibrio: risulta infatti possibile riscontrare anche a fine solidificazione, per via del repentino raffreddamento, la presenza di fasi che normalmente sarebbero presenti solo ad alte temperature [15].

4.6 Bound Metal Deposition™

4.6.1 Introduzione

La BMD™ è una tecnologia emergente di additive manufacturing sviluppata dalla Desktop Metal. È definita come "an extrusion-based metal additive manufacturing process where metal components are constructed by extrusion of a powder-filled thermoplastic media" quindi come un processo in cui i componenti metallici sono costruiti mediante estrusione di un supporto termoplastico riempito di polvere [16].

Si possono evidenziare tre diverse fasi perché partendo da materiale metallico sottoforma di polvere tenuta insieme da cera e legante polimerico, prima si effettua un riscaldamento ed un'estrusione sulla piastra di costruzione, modellando strato dopo strato. Una volta effettuata la stampa (printing), il legante viene rimosso tramite debinding e successivamente sinterizzato (sintering) per addensare le particelle metalliche. Ovviamente c'è bisogno di tre diversi macchinari: una stampante, un debinder e una fornace per la sinterizzazione, tutti contenuti in Studio System il quale viene utilizzato per eseguire il processo.

Nella Fig. 15 si può osservare una schematizzazione delle diverse fasi del processo.

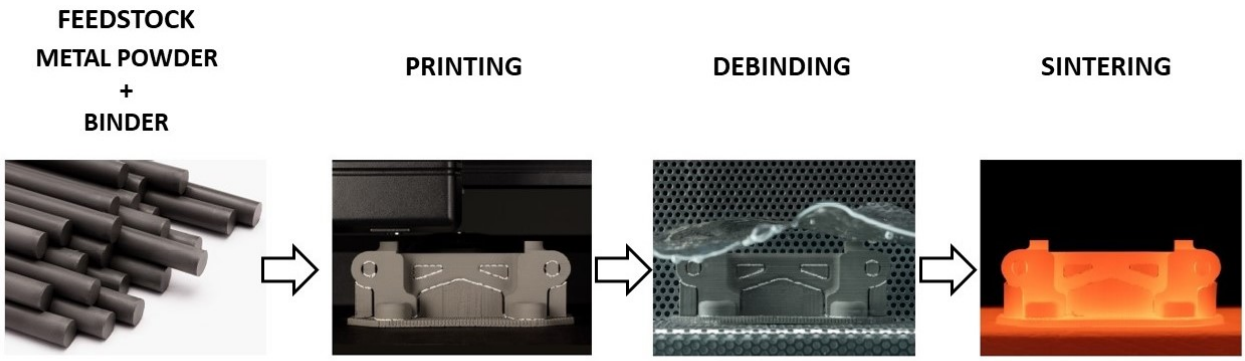


Fig. 15: Fasi BMD™.

4.6.2 Printing

La stampa è la prima fase del processo e, come per qualunque altro processo legato all'additive manufacturing, si parte da un modello CAD. La stampa consiste nell'estrusione sequenziale a caldo di strati di materiale da parte di un ugello. La materia prima è formata da una miscela di polvere metallica immersa in una matrice polimerica. Un secondo ugello estrude il Ceramic Release Layer™ (CRL), ovvero una miscela composta da binder e materiale ceramico che serve ad ottenere il distaccamento dei supporti che vengono stampati per sostenere il pezzo (Separable Supports™) [13,16]. Il CRL viene eliminato durante la successiva fase di sinterizzazione, in modo tale da prevenire che il pezzo venga sinterizzato con i suoi supporti. Il prodotto alla fine del processo di stampa viene definito "green" e possiede una larghezza maggiore del 19% circa rispetto alle dimensioni di progetto .

In Fig. 16 è mostrata la stampante Studio System™.

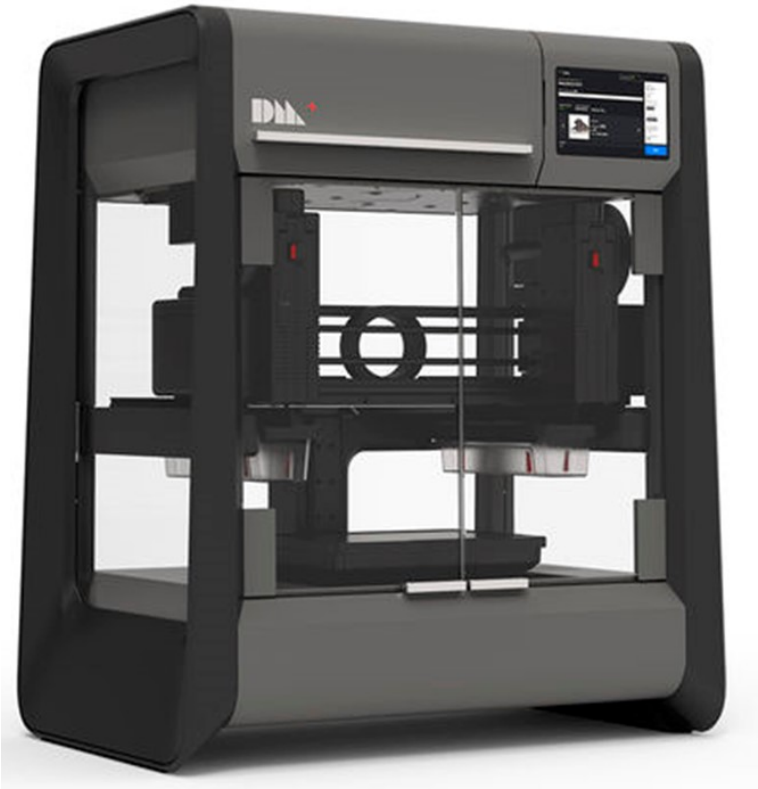


Fig. 16: Stampante Studio System™.

4.6.3 Debinding

Ultimata la stampa, nel pezzo è presente il legante che deve essere, per la maggior parte, rimosso attraverso il debinding. La restante parte del legante polimerico verrà rimossa completamente per processo termico durante la fase di sinterizzazione. Il componente viene posizionato su dei ripiani di un apposito cestello, e viene successivamente inserito all'interno di un'opportuna macchina, il debinder (Fig. 17). La modalità con cui i pezzi devono essere posizionati sui ripiani viene fornita da un programma apposito (DM Fabricate™) per poter eseguire il processo correttamente [17]. La camera del debinder viene riempita di una soluzione apolare (trans-1,2dicloroetilene al 98%), riscaldata alla temperatura di 44 °C, che ha la funzione di sciogliere il legante che tiene aggregate le polveri, così da eliminare il più possibile la componente polimerica. Successivamente i pezzi vengono asciugati ad una temperatura di 70 °C [18]. La durata del processo indicativamente varia tra 30 e le 40 ore, a seconda delle dimensioni del pezzo. Terminato il processo, il pezzo viene definito "brown" e risulta molto fragile.

Fig. 17: Debinder Studio System™.

4.6.4 Sintering

Le parti del componente, dopo la fase di debinding, risultano essere molto fragili per via della rimozione della maggior parte del legante polimerico. Pertanto, si esegue il processo di sinterizzazione che prevede il consolidamento delle polveri metalliche e la rimozione della restante componente del legante polimerico, ottenendo una densità tra il 96 – 99%. La sinterizzazione viene eseguita in una fornace (Fig. 18) in cui viene fatta circolare una miscela di gas inerti leggermente riducenti (97.2% Ar e 2.8% H_2) ad una pressione di circa 100 Torr. In un primo stadio, la temperatura a cui viene eseguito il processo si attesta intorno ai 400 °C sopra la temperatura ambiente per eliminare il binder rimanente. Il secondo stadio consiste nel portare la temperatura fino a 50 – 100 °C al di sotto di quella di fusione delle polveri di metallo, che per il 17-4 PH risulta essere circa tra i 1040 °C e i 1440 °C. A fine processo, il quale richiede circa 48 ore per essere completato, il componente prende il nome di "as-sintered" una volta raffreddato a temperatura ambiente [17].

Fig. 18: Fornace di sinterizzazione Studio System™.

5. Materiali e Metodi

5.1 Introduzione

La sperimentazione eseguita ha avuto l'obiettivo di analizzare il comportamento a corrosione di campioni in acciaio 17-4 PH ottenuti tramite BMD™, la tecnica di AM sviluppata dalla Desktop Metal descritta in precedenza. I campioni analizzati presentavano differente orientazione di stampa. Le indagini effettuate sui campioni sono state di tipo elettrochimico, con successiva analisi dei dati ottenuti, e di microscopia a diversi ingrandimenti.

5.2 Campioni 17-4 PH BMD™

I provini in esame sono stati stampati con dimensioni di 25 mm x 25 mm ed uno spessore di 3 mm e sono stati realizzati dal dipartimento DIISM dell'Università Politecnica delle Marche con l'utilizzo di una stampante Studio System (Desktop Metal). La stampa dei campioni è stata eseguita con i parametri riassunti nella Tab. 2.

Tab. 2: Parametri di stampa.

Parametri di stampa	
Altezza layer	0.1 mm
Diametro ugello	0.4 mm
Orientazione di crescita rispetto al piano di stampa	0° - 45° - 90°

Sono stati realizzati tre campioni, uno per ogni diversa orientazione di stampa, caratterizzati tutti dalla stessa trama rettilinea dalla quale deriva il nome **Rectilinear(#)** dato a questi campioni. Nella Tab. 3 seguente vengono riportate le sigle con cui sono stati denominati i provini.

Tab. 3: Denominazione dei campioni di 17-4 PH BMD™ studiati.

Denominazione provini
0#
45#
90#

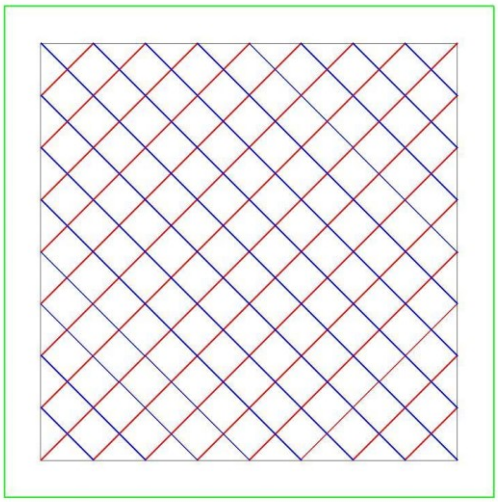


Fig. 19: Rappresentazione schematica della trama a riempimento rettilinea. In blu e in rosso sono rappresentati gli strati di riempimento e in verde è rappresentato lo strato perimetrale.

Come si osserva dalla Fig. 19, la stampa con trama rettilinea avviene attraverso la deposizione di uno strato perimetrale sul bordo (linea di verde in Fig. 19) e successivamente di uno strato di riempimento (linee rosse e blu in Fig. 19). La stampa del manufatto procede strato dopo strato con una rotazione di 90° dello strato di riempimento successivo rispetto al precedente.

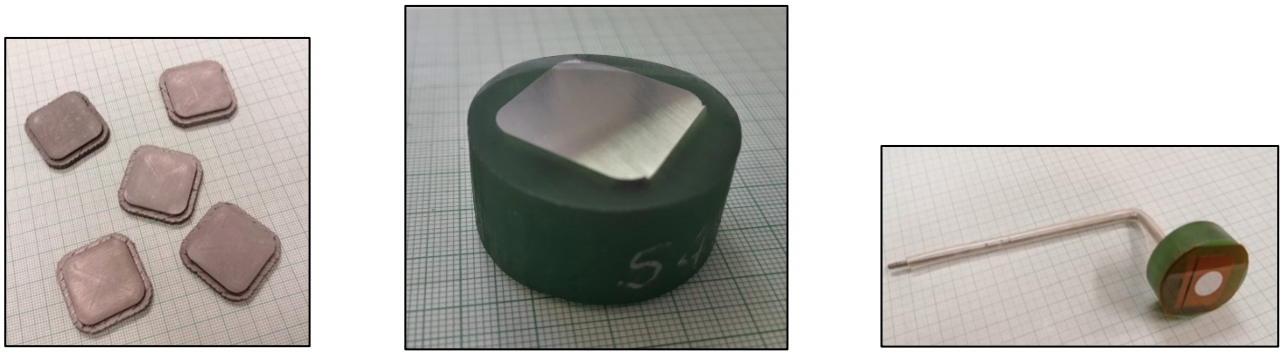
5.3 Preparazione campioni

Prima di effettuare le analisi utili per lo scopo della sperimentazione, i provini di 17-4 PH BMD™ sono stati opportunamente preparati seguendo una determinata procedura.

In primo luogo, i campioni sono stati inglobati in una resina polimerica poliacrilica lasciando esposta all'ambiente esterno una sola delle due superfici piane. Come seconda fase della procedura è stato

eseguito il processo di lappatura, con lo scopo di ridurre la rugosità, utilizzando una carta abrasiva in carburo di silicio a diversa grana, in ordine 180, 320, 600, 800, 1200 grit. Al termine della lappatura i campioni sono stati puliti e asciugati con l'aria compressa. È stato poi eseguito un processo di pulitura più profonda della superficie esposta diviso in due fasi: la prima consisteva in una sonicazione in acqua deionizzata per un tempo minimo di 5 minuti, mentre la seconda, successiva alla prima, si basava, come in precedenza, su una sonicazione ma questa volta in un solvente apolare, il n-esano, per un tempo minimo di 15 minuti. Questo processo ha permesso di eliminare eventuali residui, polari e apolari, presenti sulla superficie del campione che avrebbero potuto interferire con le analisi elettrochimiche. Al termine di questa fase i campioni sono stati asciugati con aria calda per favorire l'evaporazione della soluzione apolare. Successivamente è stato applicato, sulla superficie esposta, un nastro isolante protettivo e non conduttivo in poliimmide sul quale era stato precedentemente realizzato un foro circolare di 12 mm di diametro (Area=1.13 cm^2) con il fine di lasciare esposta alla soluzione elettrolitica solo una parte della superficie, schermando i bordi tra campione e resina poliacrilica. Infine, è stato installato un contatto elettrico che è stato sigillato dall'ambiente elettrolitico con una resina indurente bicomponente.

In Fig. 20 viene mostrato come si presentavano i campioni nelle diverse fasi del processo di preparazione.



(a) **(b)** **(c)**

Fig. 20: Campioni in diverse fasi della preparazione: (a) inizio; (b) dopo inglobamento; (c) termine.

5.4 Analisi elettrochimiche

Per analizzare la resistenza a corrosione dei campioni di 17-4 PH BMD™ sono state eseguite tre diverse tipologie di indagini elettrochimiche:

- **Polarizzazione potenziodinamica ciclica (CPP)**
- **Monitoraggio dell'Open Circuit Potential (OCP)**
- **Spettroscopia d'impedenza elettrochimica (EIS)**

5.4.1 Polarizzazione potenziodinamica ciclica

La CPP è stata eseguita applicando un potenziale in funzione del tempo tra l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo di riferimento così da osservare la variazione di densità di corrente tra l'elettrodo di lavoro e controelettrodo. È stata effettuata ad una velocità di scansione di 83 $\mu V\ s^{-1}$ partendo da un potenziale di -15 mV rispetto al potenziale di libera corrosione che veniva misurato prima di avviare la polarizzazione. La scansione proseguiva verso valori positivi di potenziale finché la densità di corrente non raggiungeva valori dell'ordine di 0,1 mA cm^{-2}, da qui la scansione veniva poi invertita fino al raggiungimento di valori prossimi a quelli corrispondenti alle condizioni di passivazione.

Ogni CPP è stata preceduta dall'EIS che aveva il fine di misurare la caduta ohmica per correggere le curve della CPP ottenute. L'EIS è stata eseguita con un segnale AC dell'intensità di 10 mV e con un'acquisizione di 10 punti per decade e in un intervallo di frequenza di 100 kHz – 1 Hz.

Entrambe le analisi sono state rese possibili grazie a due differenti potenziostati: un potenziostato Gamry Referenze 600 e un potenziostato Gamry Interface 1010E.

Nella Tab. 4 sottostante vengono riportati i parametri con cui sono state eseguite le analisi elettrochimiche.

Tab. 4: Parametri EIS e CPP.

Indagini elettrochimiche	
CPP	- **Scan rate:** 83 μV s^{-1} - **Start:** -15 mV vs OCP (vs SCE) - **Inversione:** 0.1 mA cm^{-2}
EIS	- **Perturbazione:** 10 mV - **Acquisizione:** 10 punti dec^{-1} - **Range di frequenza:** 100 kHz – 1 Hz

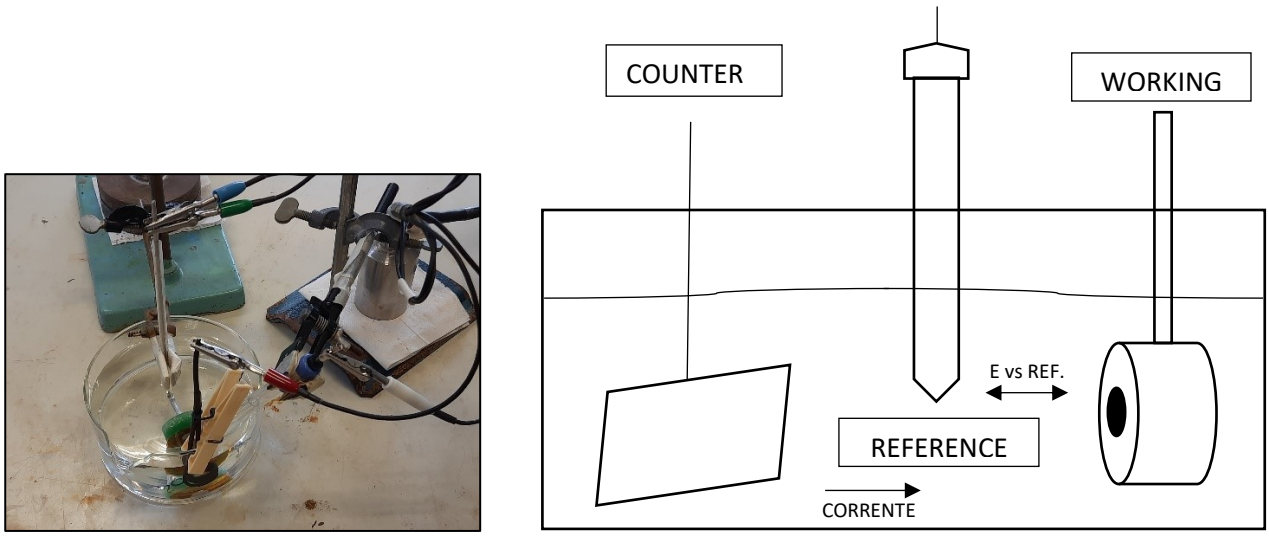
Le analisi elettrochimiche di EIS e CPP si sono svolte nella medesima cella elettrochimica composta da tre elettrodi. Il primo elettrodo è il Working, il campione in esame, il secondo è un Counter in titanio attivato e il terzo è il Reference, un elettrodo al calomelano saturo SCE con E = 0.241 V vs. SHE. L'ambiente in cui sono stati inseriti gli elettrodi consisteva in una soluzione elettrolitica neutra di NaCl al 0.35% in peso disciolto in acqua deionizzata. Questa concentrazione di NaCl è dieci volte inferiore a quella che ha la stessa salinità dell'acqua di mare (3.5%), dove la corrosione del 17-4 PH risulta essere troppo elevata e quindi, la curva ottenuta dalla polarizzazione potenziodinamica ciclica sarebbe risultata di difficile interpretazione.

Nella Tab. 5 è mostrato un riepilogo della composizione della cella.

Tab. 5: Configurazione cella elettrochimica.

Cella Elettrochimica	
Working	**17-4 PH BMD™**
Counter	**Titanio attivato**
Reference	**SCE (E=0.241 V vs SHE)**
Soluzione elettrolitica	**NaCl 0,35% in peso disciolto in acqua deionizzata**

La foto e lo schema di tale configurazione sono riportati nella Fig. 21.



(a) **(b)**

Fig. 21: (a) Foto della cella elettrochimica utilizzata per l'analisi di CPP nella configurazione a tre elettrodi. (b) Schema della configurazione a tre elettrodi della cella elettrochimica.

5.4.2 Monitoraggio dell'Open Circuit Potential e Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica

L'altra analisi svolta è consistita nel monitoraggio dell'OCP, nella quale i campioni sono stati mantenuti per 102 ore in una cella elettrochimica e il loro potenziale di libera corrosione rispetto all'elettrodo di riferimento SCE veniva monitorato nel tempo grazie all'utilizzo di un'unità Agilent Mod. 34970A con un modulo multiplexer 34901A. Lo scan time, o intervallo di tempo tra due acquisizioni successive del potenziale, era di cinque minuti. All'inizio e alla fine del monitoraggio dell'OCP sono state eseguite due misure di EIS, la prima appena i campioni venivano immersi e la seconda una volta trascorse le 102 ore dalla immersione dei campioni. Anche in questo caso per svolgere l'EIS sono stati utilizzati i due potenziostati descritti in precedenza, ma, a differenza dell'EIS svolta prima della CPP, il range di frequenza raggiungeva frequenze minori fino a 0.01 Hz. In questo caso l'obiettivo dell'EIS è stato la misurazione del modulo dell'impedenza a bassa frequenza per valutare le proprietà di resistenza a corrosione del film di passivazione dei vari campioni.

Le caratteristiche del monitoraggio dell'OCP e dell' EIS sono riportate nella Tab. 6.

Tab. 6: Parametri OCP e EIS.

Indagini elettrochimiche	
OCP	- **Scan time:** 5 minutes - **Duration:** 102 hours
EIS	- **Perturbazione:** 10 mV - **Acquisizione:** 10 punti dec^{-1} - **Range di frequenza:** 100 kHz – 0.01 Hz

La cella elettrochimica, dove sono state svolte sia EIS che OCP, aveva la stessa configurazione di quella descritta per la CPP con la configurazione a tre elettrodi, tra cui un Working (campione 17-4 PH), un Reference (elettrodo a calomelano) e un Counter (titanio attivato). Il controelettrodo in questo caso era necessario per l'EIS, ma non per l'OCP dal momento che non era richiesta l'applicazione di corrente dall'esterno tramite un potenziostato. L'ambiente utilizzato per l'OCP consisteva in una soluzione elettrolitica neutra di NaCl al 3.5% in peso disciolto in acqua deionizzata, quindi un ambiente più aggressivo di quello utilizzato per la CPP.

Un riepilogo della composizione della cella è riportato nella Tab. 7, mentre nella Fig. 22 si può osservare una foto della cella.

Tab. 7: Composizione cella elettrochimica OCP e EIS.

Cella Elettrochimica	
Working	**17-4 PH BMD™**
Counter	**Titanio attivato**
Reference	**SCE (E=0.241 V vs SHE)**
Soluzione elettrolitica	**NaCl 3,5% in peso disciolto in acqua deionizzata**

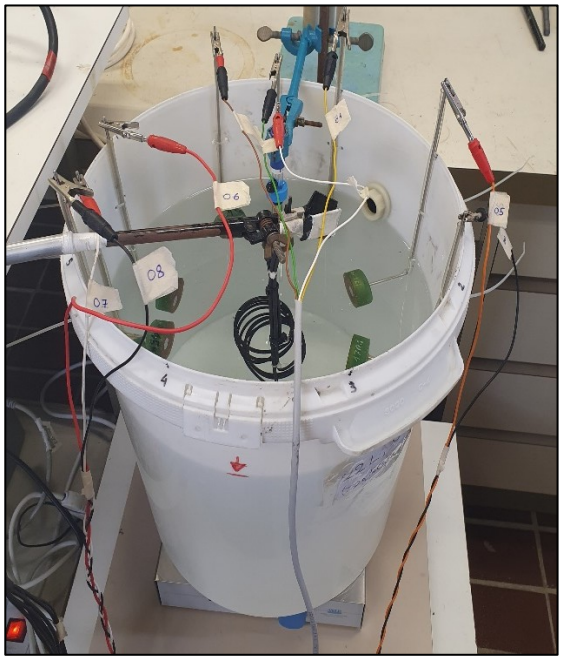


Fig. 22: Foto della cella elettrochimica utilizzata per il monitoraggio dell'OCP e per l'EIS.

Terminate le analisi elettrochimiche i campioni sono stati lavati con acqua deionizzata e asciugati in corrispondenza della superficie di analisi, con aria calda. Successivamente sono stati rimossi il collegamento elettrico e la resina bicomponente. Infine, con un pennarello rosso è stata delimitata la zona interessata dal contatto con le soluzioni elettrolitiche, individuata dal nastro poliimmide, ed è stato poi rimosso il nastro stesso. I campioni erano così pronti per le successive analisi al microscopio.

5.5 Microscopia Ottica

In seguito alle analisi elettrochimiche i campioni sono stati sottoposti ad analisi di microscopia ottica con l'obiettivo di verificare la presenza o meno di fenomeni di corrosione localizzata riconducibili al pit o crevice. Gli ingrandimenti utilizzati sono stati 5x, 10x e 20x.

5.6 Analisi dei picchi da curve OCP

A partire dai dati di potenziale ottenuti dalle curve di monitoraggio dell'OCP sono stati individuati e analizzati quantitativamente i picchi negativi di potenziale registrati in funzione del tempo.

L'analisi è stata effettuata in più fasi attraverso un algoritmo implementato con Excel. Il primo step della procedura consiste nell'individuazione di una prima linea di base o linea di tendenza, ricavata

dal potenziale di libera corrosione al trascorrere del tempo. Infatti, attraverso l'applicazione di due soglie sulla derivata della curva di OCP è possibile escludere i punti con derivata elevata in valore assoluto e che sono associati ad una caduta o ad un aumento repentini del potenziale. Lo step successivo prevede l'applicazione di una soglia costruita sottraendo 10 mV alla prima linea di base attraverso cui è possibile escludere i punti che si trovano lontani dal valore della prima linea di tendenza, ma che sono stati inclusi nella sua costruzione poiché la loro derivata ha un valore assoluto basso. Così facendo si ottiene una seconda e definitiva linea di base che verrà impiegata per il calcolo dei parametri caratteristici di ogni evento di picco. A questo punto viene applicata una banda delimitata da due linee di soglia, una massima (-10 mV vs linea di base) e una minima (-20 mV vs linea di base), al di sotto della linea di base definitiva. L'algoritmo individua i picchi negativi di potenziale caratteristici di ogni curva di OCP attraverso le soglie previste dalla banda e considera come inizio del picco il superamento della linea di soglia massima da parte del potenziale, cioè quando i valori del potenziale scendono oltre la quota di -10 mV rispetto alla linea di tendenza definitiva. Viceversa, la fine del picco è identificata dal raggiungimento di valori di potenziale superiori al valore fissato dalla linea di soglia massima. L'algoritmo permette di individuare le caratteristiche principali associate ad ogni evento di picco: l'istante di inizio, l'istante di fine, la durata, l'istante in cui si è raggiunto il valore minimo di potenziale, il valore minimo di potenziale associato a quell'istante e la variazione di potenziale tra il punto minimo del picco e la linea di base del valore minimo.

Come mostrato in Fig. 23, l'algoritmo è implementato in modo da individuare diverse situazioni associate ad ogni evento di picco:

1. quando il valore di potenziale diminuisce almeno al di sotto della di soglia massima (-10 mV vs linea di base) e successivamente aumenta e supera la linea di soglia massima l'evento di caduta del potenziale viene considerato come un picco;
2. quando il valore di potenziale diminuisce almeno al di sotto della linea di soglia massima (-10 mV vs linea di base), ma successivamente aumenta e ricade all'interno della banda, senza tuttavia tornare a valori al di sopra della linea di soglia massima, l'algoritmo interrompe la procedura di calcolo e identifica la fine dell'evento di picco a prescindere dal superamento della linea di soglia massima;
3. quando il valore di potenziale diminuisce al di sotto della linea di soglia minima (-20 mV vs linea di base), poi aumenta e ricade all'interno della banda senza tuttavia tornare al di sopra della linea di soglia massima e in seguito diminuisce nuovamente al di sotto della soglia

minima, l'algoritmo interrompe la procedura di calcolo dei parametri del picco e procede a identificare un nuovo evento di caduta del potenziale.

Come evidenziato in Fig. 23, se i valori del potenziale non scendono oltre la linea di soglia massima (-10 mV vs linea di base), allora la caduta di potenziale non viene considerata come un picco perché è troppo piccola.

Come ultimo step, si procede al calcolo dell'intensità dei singoli picchi, dell'intensità cumulata, della durata cumulata, del numero dei picchi e dei valori massimi dei vari parametri. Per intensità del picco si intende il valore assoluto dell'area del picco negativo, la quale viene considerata approssimativamente come un triangolo con la base uguale alla durata del picco e l'altezza uguale alla caduta del potenziale rispetto alla linea di base.

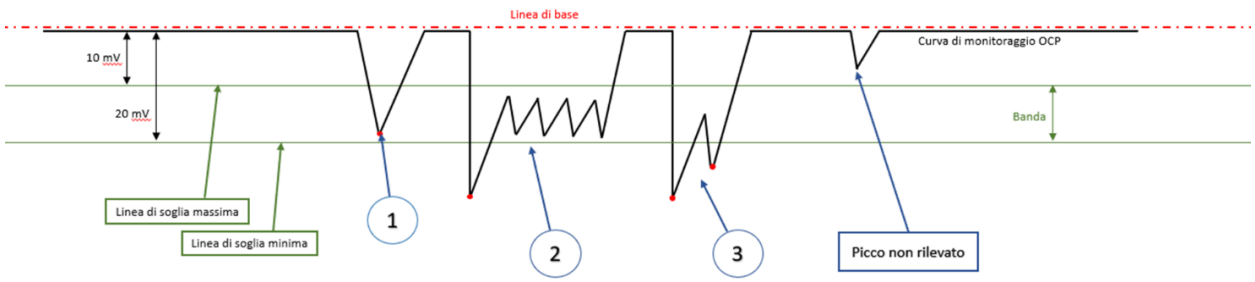


Fig. 23: Situazioni diverse individuate dall'algoritmo: (1) picco superiore alla linea di soglia minima; (2) oscillazione del potenziale; (3) picchi distinti.

6. Risultati sperimentali

6.1 Curve di polarizzazione potenziodinamica ciclica

Per l'analisi e il confronto delle curve CPP ottenute dalle polarizzazioni potenziodinamiche cicliche, ci si è basati sulla valutazione di diversi aspetti e parametri:

- Potenziale di corrosione – nobiltà del campione (E_{corr});
- Potenziale di corrosione localizzata (E_{cl});
- Potenziale di ripassivazione (E_{rip});
- Tratto di passivazione;
- Comportamento passivo.

Generalmente, le curve che descrivono il comportamento passivo di un acciaio inox presentano un tratto di passività, riconducibile alla formazione di un film di passivazione sul materiale, nel quale la densità di corrente tende a mantenersi all'incirca costante all'aumentare del potenziale. Si parla di una tendenza poiché sono osservabili dei pit metastabili. Si tratta di eventi caratteristici per gli acciai inox esposti a soluzioni contenenti cloruri. I cloruri tendono a compromettere la stabilità del film di passivazione, di conseguenza si ha un rapido aumento della densità di corrente oltre i valori caratteristici del tratto di passivazione che comporta la nucleazione e la crescita di un pit. La fase di crescita ha tuttavia una durata breve poiché il materiale riesce a ripassivarsi e la densità di corrente assume di nuovo valori caratteristici del tratto di passività [19]. All'aumentare del potenziale risulta sempre più difficile per il materiale riuscire a ripassivarsi e pertanto esiste un valore del potenziale in corrispondenza del quale si verificano fenomeni di corrosione per pitting la cui propagazione non viene ostacolata dalla ripassivazione dell'acciaio. Tale valore di potenziale si identifica con E_{pit} o, per i campioni ottenuti per BMD^{TM}, con E_{cl}. Oltre tale valore si ha pertanto un aumento della densità di corrente che si arresta solo in seguito al raggiungimento della soglia prestabilita, in corrispondenza della quale il potenziostato inverte la scansione del potenziale, il quale incomincia a decrescere. Col diminuire del potenziale tende a diminuire anche la densità di corrente e si agevola la ripassivazione del materiale. Il valore del potenziale in corrispondenza del quale il materiale riesce a ripassivarsi viene indicato come potenziale di ripassivazione E_{rip}. Se tale valore risulta essere maggiore del potenziale di corrosione E_{corr} significa che il materiale tende naturalmente a riportarsi in condizioni di passivazione qualora il film di passivazione subisca un danno.

Le curve CPP dei campioni realizzati tramite BMD ottenute durante le analisi vengono qui presentate riportando per ogni orientazione di stampa la curva più rappresentativa delle tre ripetizioni svolte.

Le ripetizioni delle analisi sono giustificate da un'elevata variabilità del comportamento del materiale, dovuta alla presenza di porosità, e difetti, non omogeneamente distribuiti nel bulk del materiale. Infatti, ad ogni lappatura che veniva eseguita sarebbero stati portati in evidenza sulla superficie del campione differenti difetti e porosità. Stessa affermazione vale anche per come veniva applicato il nastro isolante non conduttivo in poliimmide: a seconda di come veniva posizionato, la superficie di analisi di area 1.13 cm^2 avrebbe racchiuso difetti e porosità differenti.

6.1.1 17-4 PH Wrought

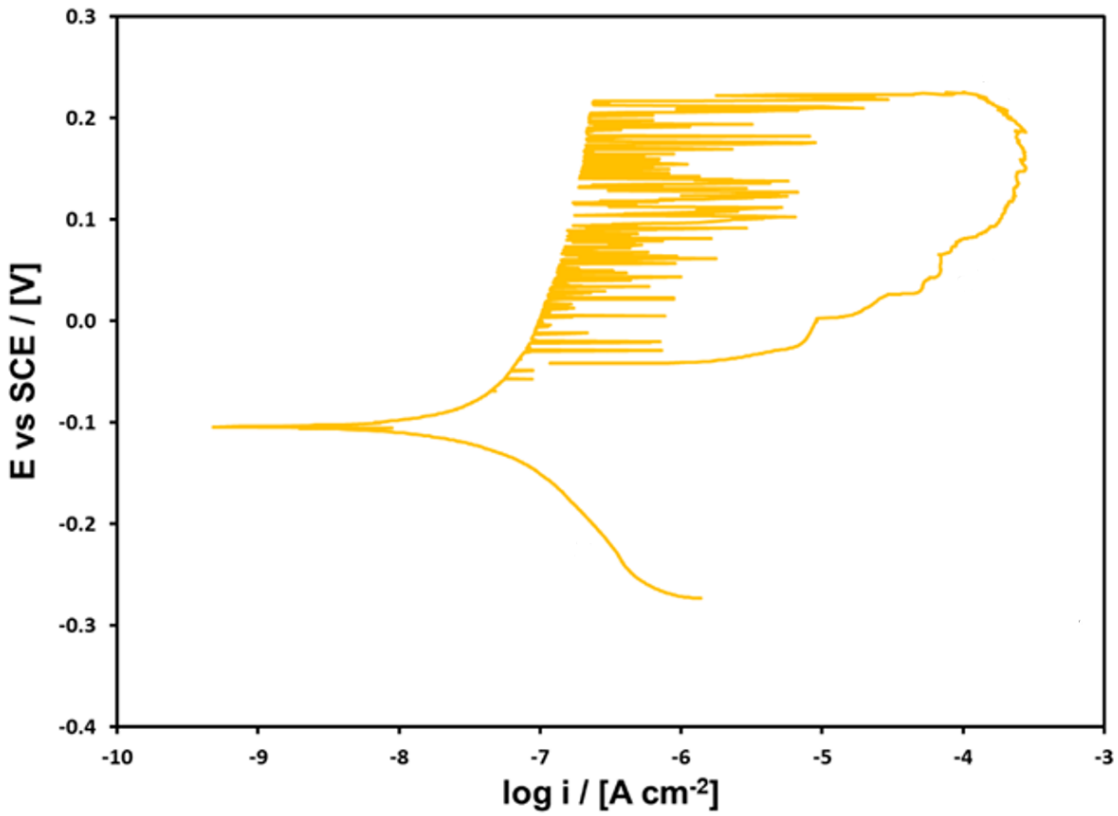


Fig. 24: Curva CPP dell'acciaio inossidabile 17-4 PH Wrought ottenuta in una soluzione di NaCl al 0.35% in peso disciolto in acqua deionizzata [13].

In Fig. 24 viene riportata la curva di polarizzazione potenziodinamica dell'acciaio inossidabile 17-4 PH Wrought, ottenuto cioè attraverso processi convenzionali di forgiatura. La curva CPP è stata realizzata al di fuori di questa sperimentazione utilizzando, come per i campioni in esame, una cella elettrochimica a tre elettrodi posti in una soluzione elettrolitica neutra di NaCl al 0.35% in peso in acqua deionizzata [13]. La curva è utile per poter riconoscere eventuali somiglianze e differenze dalle curve CPP, ottenute durante la sperimentazione, attraverso il confronto.

La curva CPP del 17-4 PH Wrought assume l'andamento tipico di un acciaio inossidabile: è presente il classico tratto anodico di passivazione con un elevato numero di eventi di pit metastabili e il potenziale di ripassivazione è maggiore del potenziale di corrosione quindi, il materiale lavora in condizioni di passività perfetta.

6.1.2 Campione stampato a 0° (0#)

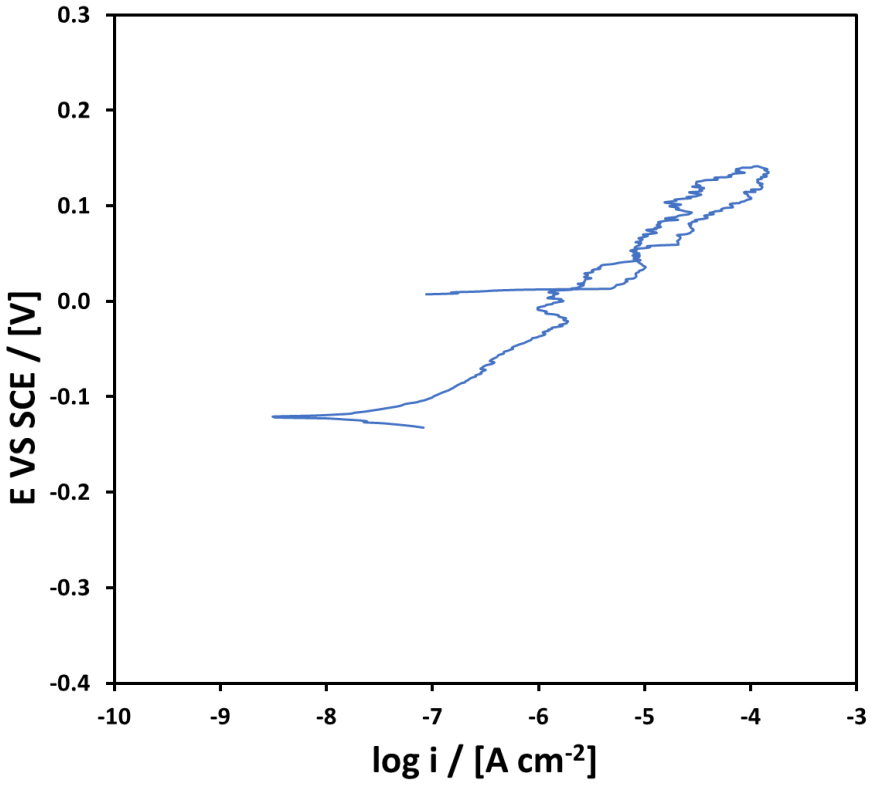


Fig. 25: Curva CPP del campione stampato a 0°.

La Fig. 25 mostra la curva CPP più rappresentativa per il campione 0# ed osservandola si nota come essa abbia un aspetto decisamente diverso dalla curva che caratterizza l'acciaio inox 17-4 PH Wrought. La differenza più evidente è che per il campione 0# non è presente il tratto di passivazione e quindi non sono visibili neppure fenomeni di pit metastabile. È tuttavia presente un'importante analogia con il Wrought perché il potenziale di ripassivazione E_{rip} è maggiore del potenziale di corrosione E_{corr}. La nobiltà, identificata dal potenziale di corrosione, è leggermente inferiore rispetto all'acciaio inox ottenuto tramite forgiatura.

Queste informazioni fanno intuire come il campione di acciaio inossidabile 17-4 PH BMD™ stampato con orientazione a 0° presenti caratteristiche di resistenza a corrosione localizzata minori rispetto all'acciaio inox Wrought.

6.1.3 Campione stampato a 45° (45#)

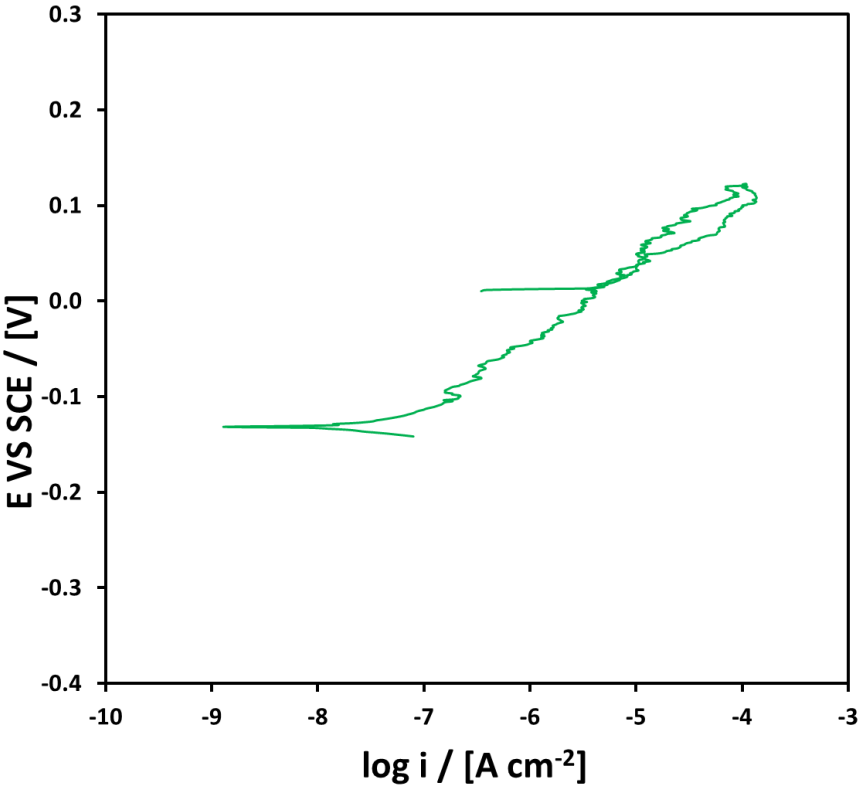


Fig. 26: Curva CPP del campione stampato a 45°.

Come si osserva dalla Fig. 26, anche per il campione 45#, analogamente al campione 0#, è evidente l'assenza del tratto di passivazione e la condizione per cui $E_{rip}>E_{corr}$. La nobiltà è simile al campione stampato a 0° quindi sempre inferiore al Wrought.

Viste le analogie, come già detto per il campione 0#, anche il 45# mostra proprietà di resistenza a corrosione localizzata inferiori al Wrought, ma sembrerebbe preferibile al campione 0# dal momento che la zona tra E_{cl} ed E_{rip} in cui l'acciaio è esposto alla corrosione è meno ampia rispetto alla stessa nel campione 0#.

6.1.4 Campione stampato a 90° (90#)

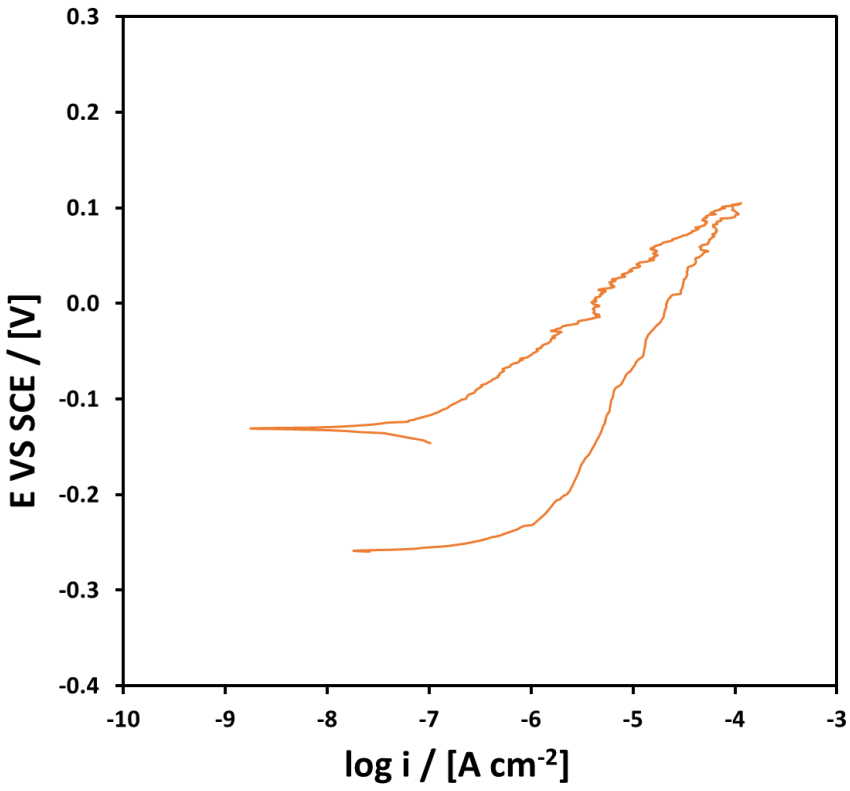


Fig. 27: Curva CPP del campione stampato a 90°.

La curva CPP più rappresentativa per il campione stampato a 90°, la quale si può osservare in Fig. 27, si differenzia dalle curve CPP riportate per gli altri campioni con trama rettilinea perché il potenziale di ripassivazione è inferiore al potenziale di corrosione suggerendo una minore resistenza

a corrosione localizzata rispetto agli altri campioni di acciaio 17-4 PH BMD™. Similmente agli altri campioni ottenuti tramite stampa 3D, anche per il 90# non è presente alcun tratto di passivazione e la nobiltà non si discosta molto con valori del potenziale di corrosione simili.

I valori del potenziale raggiunti dal campione 90#, tra -0,2 e -0,3 V, si avvicinano ai valori del potenziale di attivazione, i quali per un acciaio al carbonio immerso in acqua di mare si aggirano intorno ai -450 mV. Visto che un acciaio al carbonio immerso in acqua di mare subisce il fenomeno della corrosione generalizzata, il raggiungimento di questi valori da parte del campione 90# fa supporre che questo campione, una volta immerso nello stesso ambiente, potrebbe avere la tendenza a sviluppare prodotti derivati sia dalla corrosione localizzata che da quella generalizzata sulla superficie.

6.2 Risultati OCP e analisi dei picchi

Le curve registrate dal monitoraggio dell'OCP nel tempo, mostrate nelle Fig. 28 - 29, hanno un andamento simile di tipo polinomiale della linea di base per i campioni non risultati corrosi alla fine della prova, mentre presentano un andamento decrescente per i campioni risultati corrosi. Altri fattori di differenziazione sono costituiti dal numero e dall'intensità dei picchi, i cui valori variabili al cambiare dell'orientazione di stampa sono osservabili anche dalle curve, oltre ad essere riportati nella successiva analisi dei picchi.

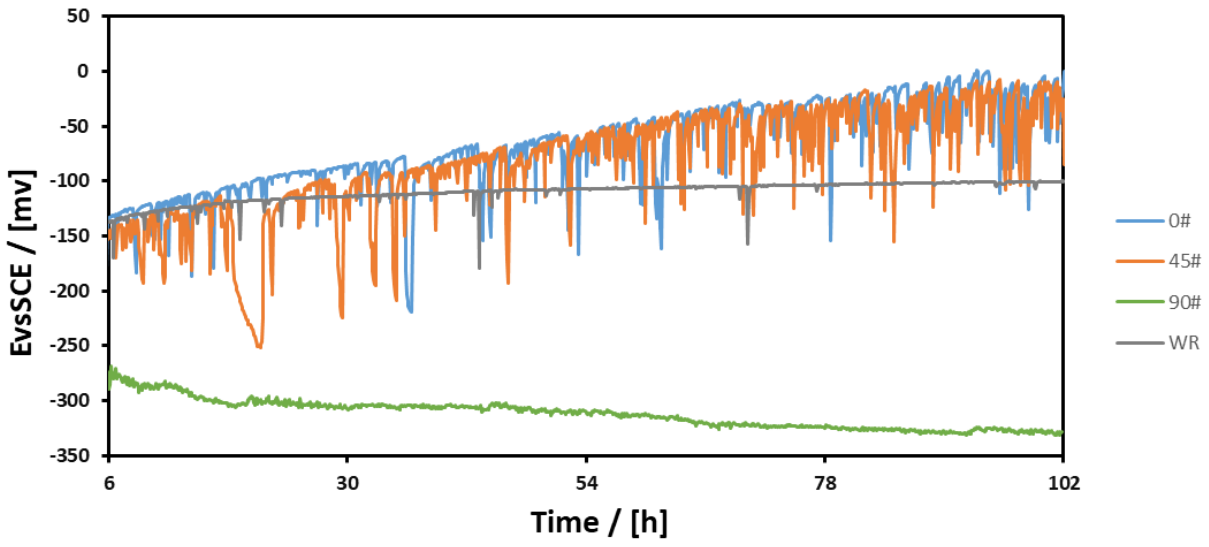


Fig. 28: Curve OCP dei campioni 0#, 45#, 90# e Wrought – prima ripetizione.

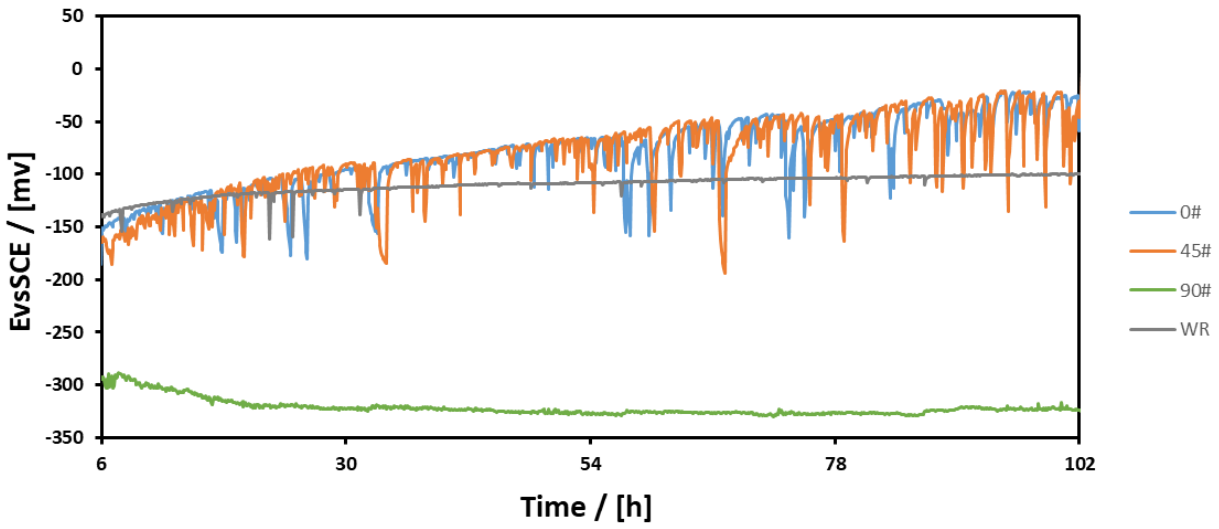


Fig. 29: Curve OCP dei campioni 0#, 45#, 90# e Wrought – seconda ripetizione.

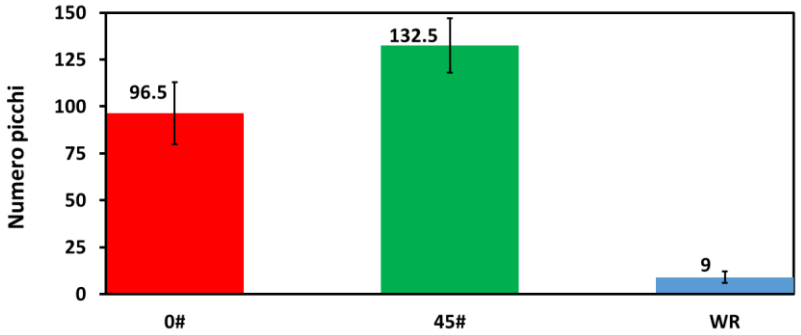
Per entrambe le ripetizioni, la curva OCP dell'acciaio inox Wrought è stata ottenuta in sperimentazioni precedenti ed è stata utilizzata per poter analizzare e confrontare in modo più efficiente le proprietà di resistenza a corrosione dei campioni ottenuti tramite BMD™.

Come si può osservare, sia nella prima ripetizione (Fig. 28) che nella seconda (Fig. 29), il campione stampato con orientazione a 90° presenta un andamento del potenziale decrescente con valori molto bassi, inferiori ai -300 mV. Questi risultati confermano quanto già visto nelle curve CPP per lo stesso campione, cioè che il campione 90# raggiunge valori del potenziale vicini a quelli di attivazione per i quali si ha corrosione generalizzata. Infatti, anche osservando ad occhio nudo il campione 90# già da poche ore dopo l'immersione, erano visibili sulla sua superficie prodotti riconducibili alla corrosione generalizzata, anche se solamente in una zona limitata e non su tutta la superficie analizzata come ci si aspetterebbe se il campione subisse corrosione generalizzata completa.

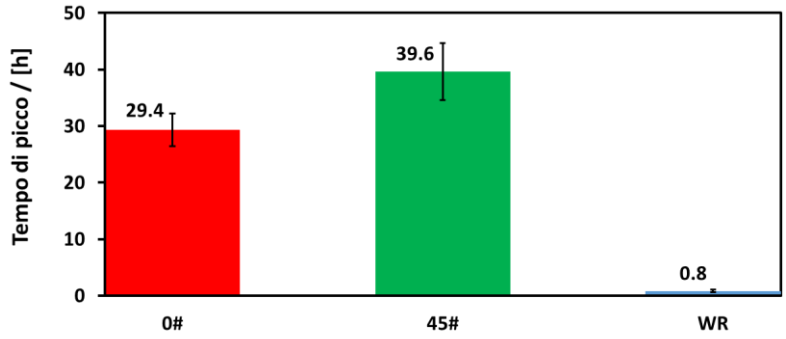
Al contrario, i campioni stampati con orientazione a 0° e 45° sono caratterizzati da un andamento polinomiale simile a quello dell'acciaio inossidabile ottenuto tramite forgiatura, ma presentano un numero molto più elevato di cadute di potenziale, come è evidente anche dall'analisi dei picchi riportata in Fig. 30.

Per l'analisi dei picchi, effettuata solo per i campioni non corrosi, sono stati considerati come parametri più significativi la media totale dei picchi, la durata cumulata media espressa in ore e l'intensità cumulata media espressa in mV·h. Si tratta di valori medi poiché sono state effettuate due ripetizioni per ogni campione con differente orientazione di stampa. Ad ogni valore è stata associata la relativa deviazione standard.

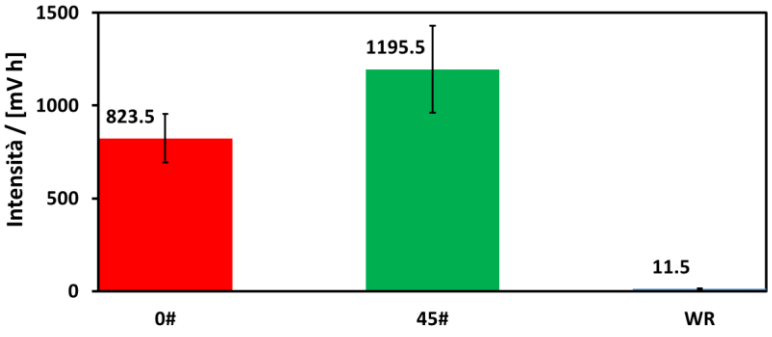
Dall'analisi è emerso che il campione 0# presenta un numero leggermente inferiore di picchi, di minore durata e intensità rispetto al campione 45#, ma entrambe le tipologie non possono raggiungere le caratteristiche di resistenza a corrosione dell'acciaio inossidabile 17-4 PH Wrought.



(a)



(b)

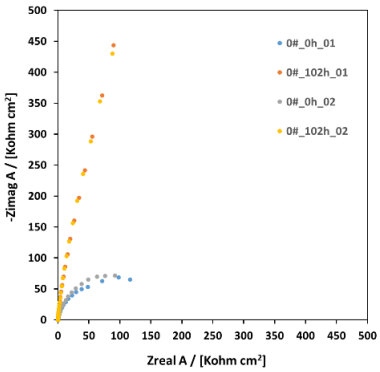


(c)

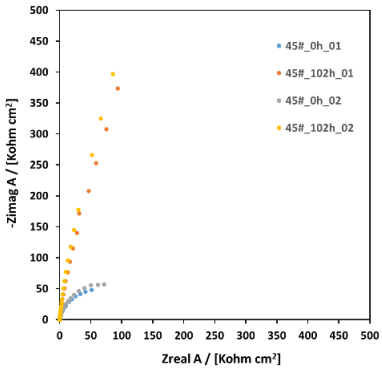
Fig. 30: Risultati dell'analisi dei picchi: (a) media totale dei picchi; (b) durata cumulata media; (c) intensità cumulata media. La semi-ampiezza delle barre di errore è pari alla deviazione standard.

6.3 Risultati EIS - pre e post OCP

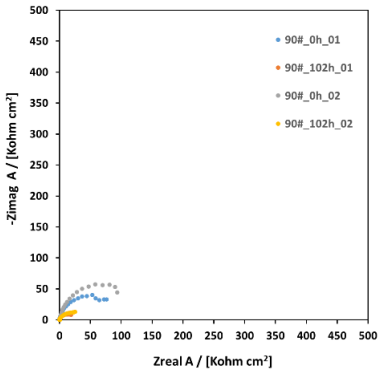
L'EIS, svolta appena i campioni venivano immersi e appena passate le 102 ore, ha permesso di mostrare l'andamento del modulo dell'impedenza con un grafico chiamato grafico di Nyquist (Fig. 31). L'EIS svolta alla fine del monitoraggio dell'OCP doveva essere fatta partire solo quando il potenziale si trovava in corrispondenza della linea di base. Il grafico, riportato per ogni diversa orientazione di stampa dei campioni, evidenzia come, per entrambe le ripetizioni, il modulo dell'impedenza cresce per i campioni stampati a 0° e 45° evidenziando un miglioramento delle proprietà di resistenza a corrosione del film di passivazione, mentre decresce per il campione con orientazione a 90°. Questo aspetto conferma quanto visto nelle curve OCP, con i campioni 0# e 45# che presentano caratteristiche migliori per la resistenza a corrosione rispetto al campione 90#.



(a)



(b)



(c)

Fig. 31: Grafico di Nyquist: (a) 0#; (b) 45#; (c) 90#.

Dalla Fig. 31 è inoltre osservabile un valore del modulo dell'impedenza leggermente superiore per il campione 0# che quindi evidenzia proprietà di resistenza a corrosione migliori del campione 45#.

Nella Fig. 32 è evidenziata in modo ancora più evidente la variazione del modulo dell'impedenza perché vengono riportati i valori di tale modulo, presi ad una frequenza di 30 mHz, prima e dopo l'OCP, per ogni diversa orientazione di stampa. Avendo eseguito due ripetizioni, il valore del modulo è mediato con associata deviazione standard. Come si può osservare dal grafico, le barre di errore hanno un'estensione non elevata, fatto che prova la buona ripetibilità delle ripetizioni svolte.

Il grafico in Fig. 32 conferma che la resistenza a corrosione dei campioni 0# e 45# è superiore al campione 90#, con il campione 0# che può considerarsi il migliore da questo punto di vista.

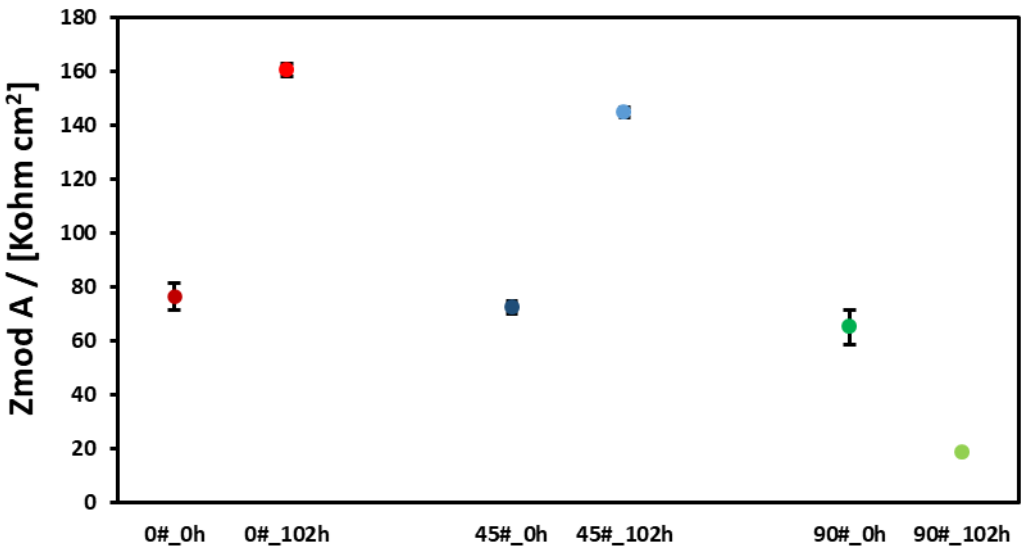


Fig. 32: Valore del modulo dell'impedenza. La semi-ampiezza delle barre di errore è pari alla deviazione standard.

6.4 Microscopia ottica

6.4.1 Introduzione

Concluse le analisi elettrochimiche, i campioni sono stati analizzati mediante microscopia ottica, a tre diversi ingrandimenti, rispettivamente di 5x, 10x e 20x, per poter osservare eventuali prodotti derivati dalla corrosione. Con l'ausilio di un utensile appuntito si sono verificate la presenza e l'effettiva estensione delle tracce di corrosione.

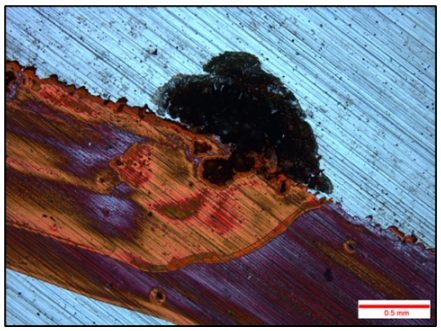
I fenomeni di corrosione localizzata che sono stati osservati potrebbero non rientrare nella categoria del fenomeno del pitting, anche se ne assumono le forma e l'aspetto; pertanto, potrebbero essere associati al fenomeno di corrosione per crevice spiegato nei capitoli precedenti. La corrosione per crevice può avere luogo anche in prossimità dei bordi della superficie di analisi esposta alla soluzione elettrolitica. Quindi, nei prossimi paragrafi, quando si farà riferimento ai fenomeni di corrosione simili al pitting si userà l'espressione di fenomeni di corrosione localizzata, mentre per fenomeno di corrosione per crevice si vorrà intendere il fenomeno di corrosione localizzata che avviene in prossimità del bordo della superficie di analisi.

Successivamente verranno illustrate, e analizzate, le foto più significative ottenute attraverso la microscopia ottica. Con l'espressione "più significative" si vuole intendere le foto che riassumono nel modo più corretto il numero e l'entità dei fenomeni di corrosione localizzata osservati nelle varie ripetizioni.

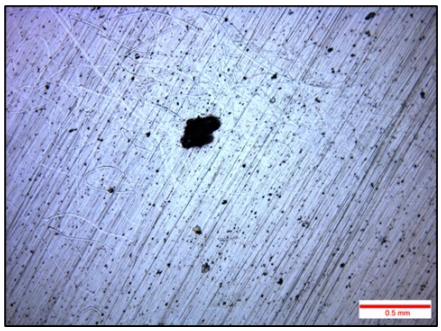
Si andranno a considerare i campioni realizzati nelle tre differenti orientazioni di crescita separando le foto ottenute in seguito alla CPP e quelle ricavate dopo la conclusione del monitoraggio dell'OCP.

6.4.2 Microscopia ottica post CPP

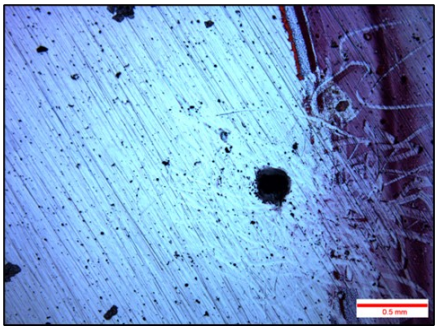
Le osservazioni al microscopio ottico che hanno seguito la CPP e da cui sono state ricavate le foto in Fig. 33, hanno mostrato che tutti i campioni, per ogni orientazione di stampa e in ogni ripetizione, presentano fenomeni di corrosione localizzata riconducibili al pitting o al crevice. Quest'ultimo è stato evidenziato in corrispondenza del bordo della superficie di analisi soltanto due volte su 3 ripetizioni per i campioni 0#, mai nei 45# e una volta nei campioni 90#. Fenomeni di corrosione localizzata, anche se presenti in ogni campione, sono presenti in numero molto basso, soprattutto nei campioni 0# e 45# che infatti presentavano curve CPP caratterizzate da $E_{rip} > E_{corr}$, a differenza dei campioni 90#.



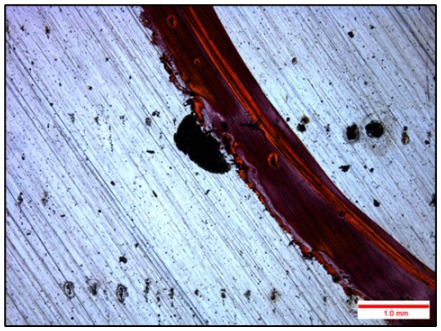
(a)



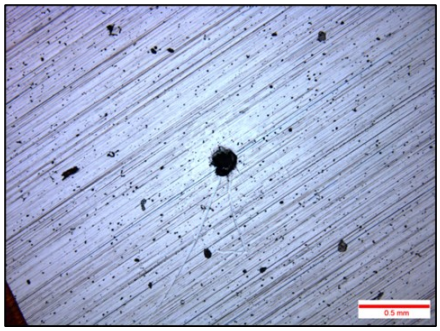
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 33: Immagini al microscopio ottico, con ingrandimento, dei fenomeni di corrosione localizzata sulla superficie esposta di campioni di 17-4 PH BMD^{TM} a trama rettilinea in seguito alla CPP: (a) 0#_crevice; (b) 0#_corrosione localizzata; (c) 45#_corrosione localizzata; (d) 90#_crevice; (e) 90#_corrosione localizzata.

6.4.3 Microscopia ottica post OCP

Le osservazioni di microscopia ottica che hanno seguito il monitoraggio dell'OCP, le cui foto più rappresentative sono riportate in Fig. 34, hanno evidenziato la presenza di fenomeni di corrosione localizzata in tutti i campioni, anche se non in numero elevato per i campioni 0# e 45#. Il campione 90#, come già si poteva osservare ad occhio nudo e come è mostrato in Fig. 34(f), presenta una zona limitata con prodotti derivati dalla corrosione generalizzata, ma grazie all'osservazione al microscopio sono stati individuati anche prodotti della corrosione localizzata, come riportato in Fig. 34(g). Questo, come già ipotizzato precedentemente, conferma che il campione 90# subisce una tipologia di corrosione intermedia tra quella generalizzata e quella localizzata mostrando prodotti di entrambe. L'analisi al microscopio ottico ha inoltre evidenziato la presenza di un alone esterno al bordo della superficie analizzata del campione 90#, evidenziato in Fig. 34(e), il quale si può supporre essere derivato dal passaggio della soluzione al di sotto del nastro in poliimmide. L'alone, diversamente da quanto si possa supporre, non presenta in nessun caso prodotti della corrosione localizzata, al contrario della zona di superficie in analisi. Ciò fa supporre la presenza di un'area catodica all'esterno del bordo e un'area anodica all'interno, nonostante ci si aspetti un fenomeno di crevice a causa dell'interstizio dovuto all'applicazione del nastro in poliimmide.

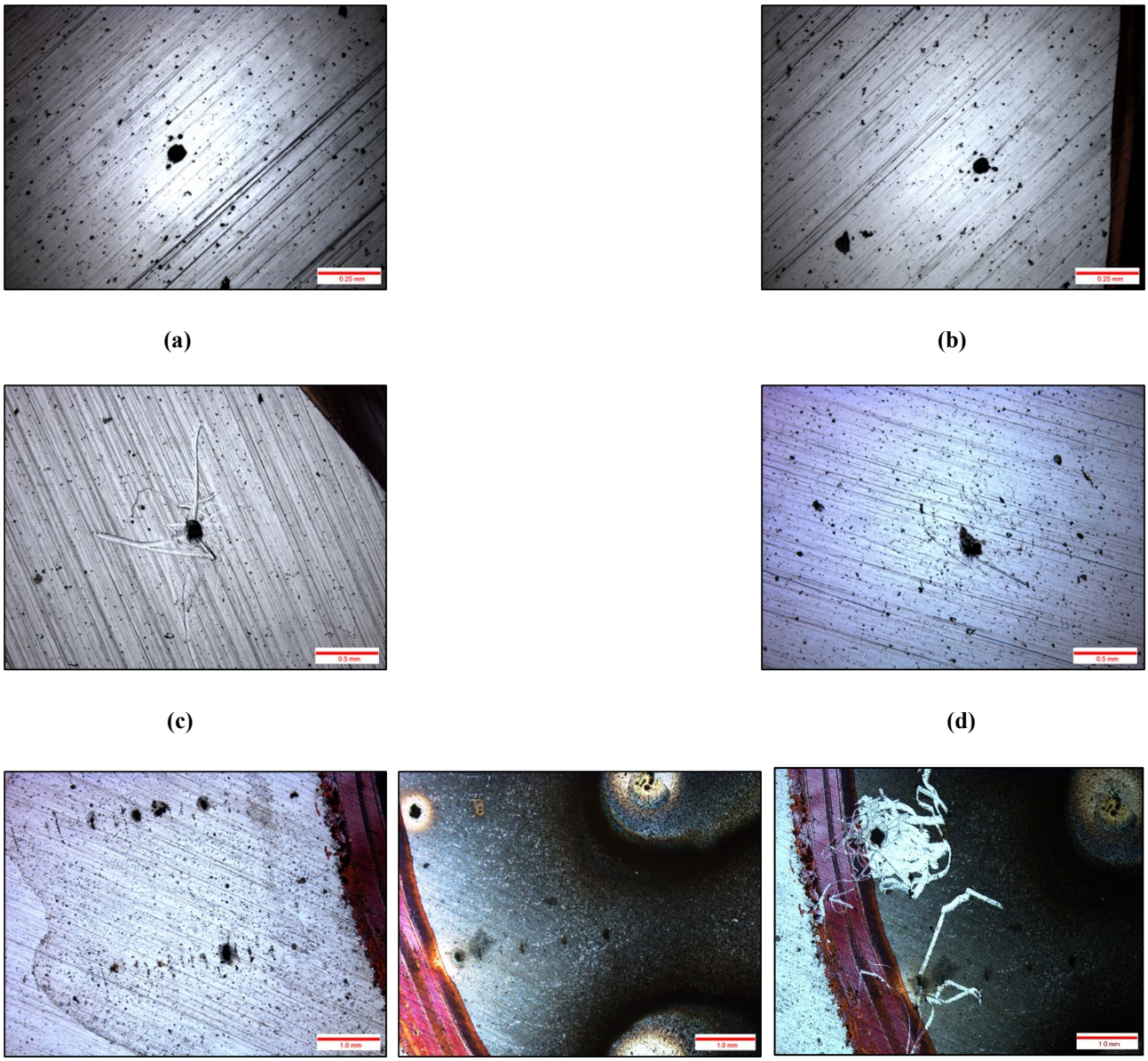


Fig. 34: Immagini al microscopio ottico, con ingrandimento, dei fenomeni di corrosione localizzata e generalizzata sulla superficie esposta di campioni di 17-4 PH BMD™ a trama rettilinea in seguito al monitoraggio dell'OCP: (a) 0#_corrosione localizzata; (b) 0#_corrosione localizzata; (c) 45#_corrosione localizzata; (d) 45#_corrosione localizzata; (e) 90#_alone; (f) 90#_corrosione; (g) 90#_corrosione localizzata.

7. Conclusioni

La sperimentazione svolta aveva come obiettivo quello di studiare la resistenza a corrosione di un acciaio inossidabile martensitico indurente per precipitazione, il 17-4 PH, realizzato tramite una tecnologia innovativa dell'AM, la BMD^{TM} sviluppata da Desktop Metal. I campioni in esame sono stati realizzati con tre differenti orientazioni di crescita rispetto al piano di stampa (0° – 45° – 90°) ed erano caratterizzati da una trama di riempimento rettilinea.

I campioni sono stati sottoposti a diverse analisi elettrochimiche: CPP, monitoraggio dell' OCP e EIS. Successivamente, sono stati esaminati attraverso microscopia ottica a diversi ingrandimenti.

Introdotti e discussi i risultati ottenuti dalle analisi, si può terminare la trattazione di questa sperimentazione andando a esporre le seguenti conclusioni.

Tutte le analisi effettuate hanno riportato risultati concordanti sia nel paragone tra i campioni stampati tramite BMD^{TM} e l'acciaio inossidabile 17-4 PH Wrought che nel confronto tra i campioni a trama rettilinea. Per quanto riguarda il primo confronto, è evidente come le proprietà di resistenza a corrosione localizzata dei campioni ottenuti tramite BMD^{TM} siano inferiori rispetto a quelle che possiede l'acciaio inox Wrought. Infatti, le curve CPP dei campioni stampati non presentano il tipico tratto di passivazione degli acciai inossidabili in soluzioni neutre di cloruri e le curve OCP, insieme all'analisi dei picchi, evidenziano numerose cadute di potenziale, alcune di grande intensità.

Tra i campioni a trama rettilinea, grazie ai risultati ottenuti, è possibile concludere che le proprietà di resistenza a corrosione localizzata sono migliori nei campioni 0# e 45# poiché:

- dalle curve CPP, $E_{rip} > E_{corr}$ mentre nel campione 90#, $E_{rip} < E_{corr}$;
- le indagini di OCP registrano per il campione 90# valori del potenziale molto inferiori rispetto a quelli per i campioni 0# e 45#, che suggeriscono un comportamento a corrosione tendente a quello di un metallo attivo;
- il modulo dell'impedenza rilevato a basse frequenze è maggiore per i campioni 0# e 45# e aumenta nel tempo, al contrario del modulo del campione 90# che diminuisce con il passare delle ore;
- le osservazioni al microscopio ottico permettono di identificare fenomeni di corrosione localizzata riconducibili al pitting in tutte e tre le tipologie di campioni, ma in numero inferiore nei campioni 0# e 45#.

Per quanto riguarda unicamente il campione 90#, è possibile concludere che, in base ai risultati ottenuti dalle analisi elettrochimiche e dalla microscopia ottica, esso subisce una tipologia di corrosione intermedia tra quella generalizzata e quella localizzata. Infatti, oltre ai fenomeni riconducibili alla corrosione localizzata visibili al microscopio, quando questo campione viene

immerso nella soluzione di NaCl al 3,5%, pari alla salinità presente in acqua di mare, mostra già dopo poche ore prodotti riconducibili alla corrosione generalizzata in una zona limitata della superficie in analisi. Tali prodotti sembrano simili a quelli che si formano quando un acciaio al carbonio viene immerso in ambiente neutro ad elevate concentrazioni di cloruri. Inoltre, anche i valori del potenziale raggiunti dal campione 90# in entrambe le analisi di CPP e monitoraggio dell'OCP, minori di -300 mV, si avvicinano a quelli che si ottengono per un acciaio al carbonio immerso in acqua di mare, i quali si aggirano intorno ai -450 mV. Per questo si può stabilire che le proprietà di resistenza a corrosione del campione 90# sono significativamente inferiori rispetto ai campioni 0# e 45# e soprattutto rispetto ad un acciaio inox Wrought.

8. Riferimenti bibliografici

1. Dong, H.; Esfandiari, M.; Li, X.Y. On the Microstructure and Phase Identification of Plasma Nitrided 17-4PH Precipitation Hardening Stainless Steel. *Surf Coat Technol* **2008**, *202*, 2969–2975, doi:10.1016/j.surfcoat.2007.10.036.
2. Bellezze, T. Dispense Del Corso "Corrosione e Protezione Dei Materiali."
3. Bianchi, G.; Mazza, F. *Corrosione e Protezione Dei Metalli*;
4. Casaroli, A.; Boniardi, M. *Gli Acciai Inossidabili*; 2014;
5. AQM Danneggiamento Da Corrosione Di Strutture e Componenti Metallici 2017.
6. Caprio, G. di *Gli Acciai Inossidabili*; 2003;
7. Klar, E.; Samal, P.K. Powder Metallurgy Stainless Steels: Processing, Microstructures, and Properties. **2007**, doi:10.1361/pmss2007p001.
8. Cabibbo, M. Dispense Del Corso "Metallurgia."
9. Hsiao, C.N.; Chiou, C.S.; Yang, J.R. Aging Reactions in a 17-4 PH Stainless Steel 2002.
10. Sidex 17.4-PH - AISI 630 Normativa Di Riferimento UNI EN 10088-3.
11. Yakout, M.; Elbestawi, M.A.; Veldhuis, S.C. A Review of Metal Additive Manufacturing Technologies. In Proceedings of the Solid State Phenomena; Trans Tech Publications Ltd, 2018; Vol. 278 SSP, pp. 1–14.
12. Herzog, D.; Seyda, V.; Wycisk, E.; Emmelmann, C. Additive Manufacturing of Metals. *Acta Mater* **2016**, *117*, 371–392, doi:10.1016/j.actamat.2016.07.019.
13. Forcellese, P.; Mancia, T.; Simoncini, M.; Bellezze, T. Investigation on Corrosion Resistance Properties of 17-4 PH Bound Metal Deposition As-Sintered Specimens with Different Build-Up Orientations. *Metals (Basel)* **2022**, *12*, 588, doi:10.3390/met12040588.
14. Frazier, W.E. Metal Additive Manufacturing: A Review. *J Mater Eng Perform* 2014, *23*, 1917–1928.
15. Sander, G.; Tan, J.; Balan, P.; Gharbi, O.; Feenstra, D.R.; Singer, L.; Thomas, S.; Kelly, R.G.; Birbilis, N.; Scully, J.R. Corrosion of Additively Manufactured Alloys: A Review 2018, *74*.
16. Metal, D. Deep Dive: Bound Metal Deposition (BMD).
17. Metal, D. Introduction to the Studio System.
18. Gabilondo, M.; Cearsolo, X.; Arrue, M.; Castro, F. Influence of Build Orientation, Chamber Temperature and Infill Pattern on Mechanical Properties of 316L Parts Manufactured by Bound Metal Deposition. *Materials* **2022**, *15*, doi:10.3390/ma15031183.
19. Stockert, L.; Böhni, H. Susceptibility to Crevice Corrosion and Metastable Pitting of Stainless Steels. *Materials Science Forum* **1991**, *44–45*, 313–328, doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.44-45.313.

9. Ringraziamenti

Un primo ringraziamento vorrei dedicarlo al Prof. Tiziano Bellezze, relatore di questa tesi, per avermi concesso l'opportunità di poter svolgere il tirocinio con lui.

Un ringraziamento speciale al dottorando Pietro Forcellese, per il supporto costante e la grande disponibilità che mi ha dedicato in questo importante momento della mia carriera universitaria, dall'inizio del tirocinio fino alla stesura degli ultimi capitoli di questa tesi.

Vorrei ringraziare inoltre i miei compagni di corso e di tirocinio per avermi aiutato tutte le volte che ne avevo bisogno. Questo traguardo non sarebbe stato possibile senza di voi.

Ovviamente ringrazio la mia famiglia per il sostegno costante nei momenti più duri e per la pazienza dimostrata nel sopportarmi i giorni prima di ogni esame.

In generale vorrei rivolgere un sincero ringraziamento a tutte le persone che mi hanno permesso di arrivare fin qui e di raggiungere questo primo, ma importante, obiettivo di studi.