



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

Monitoraggio del potenziale a circuito aperto e misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica su campioni solubilizzati e invecchiati di 17-4 PH BMD™ in soluzione neutra di NaCl

Open-circuit potential monitoring and electrochemical impedance spectroscopy measurements on solubilized and aged samples of 17-4 PH BMD™ in neutral NaCl solution

Relatore:

Prof. Tiziano Bellezze

Tesi di Laurea di:

Silvi Alessandro

Correlatore:

Prof.ssa Michela Simoncini

A.A. 2021/2022

Sommario

1. Introduzione	5
2. La corrosione.....	6
2.1 Introduzione.....	6
2.2 Principali meccanismi di corrosione.....	6
2.3 Tipologie principali di corrosione ad umido	7
2.3.1 Corrosione per pitting	8
2.3.2 Corrosione per crevice.....	11
3. Acciai inossidabili e tecniche di fabbricazione	13
3.1 Definizione di acciaio inossidabile	13
3.2 Classificazione degli acciai inossidabili.....	14
3.3 Acciaio17-4 PH	16
3.4 Metallurgia delle polveri	17
3.5 Additive Manufacturing	19
3.5.1 Introduzione.....	19
3.5.2 Classificazione delle tecnologie di Additive Manufacturing.....	20
3.5.3 Feedstock	21
3.5.4 Qualità dei componenti realizzati tramite AM	21
3.6 Metal Injection Moulding.....	23
3.6.1 Introduzione.....	23
3.6.2 Fasi del processo	24
3.7 Bound Metal Deposition™	26
3.7.1 Stampa	27
3.7.2 Debinding.....	28
3.7.3 Sinterizzazione	29
4. Materiali e metodi	30
4.1 Introduzione.....	30
4.2 Materiali	30
4.3 Preparazione dei campioni	31

4.4	Analisi elettrochimiche per lo studio della resistenza a corrosione	32
4.5	Analisi dei picchi da curve OCP	34
4.5.1	Calcolo aree delle cadute di potenziale.....	35
5.	Risultati sperimentali e discussione.....	36
5.1	Risultati OCP	36
5.2	Risultati analisi dei picchi	39
5.3	Risultati EIS	44
5.4	Confronto EIS-OCP.....	47
5.5	Risultati curve di polarizzazione catodica	48
5.6	Risultati curve di polarizzazione ciclica anodica	49
5.7	Microscopia ottica.....	51
6.	Conclusioni.....	54
7.	Riferimenti bibliografici.....	56
8.	Ringraziamenti	58

1. Introduzione

In questo lavoro è stata svolta un'indagine sulle proprietà di resistenza a corrosione di un acciaio inossidabile martensitico 17-4 PH, che è caratterizzato da elevata tenacità, elevata resistenza meccanica e buona resistenza a corrosione [1]. Lo studio è stato effettuato sia su campioni realizzati con tecnologie di forgiatura convenzionali (wrought, WR) che su campioni prodotti con Additive Manufacturing (AM). Un processo emergente dell'AM è il Bound Metal Deposition (BMD™), attraverso il quale sono stati prodotti i campioni analizzati in questo studio. Il BMD™ è una tecnica di stampa composta da tre fasi: inizialmente i componenti di metallo vengono stampati mediante estrusione di un polimero termoplastico caricato di polvere di metallo, successivamente, vengono eseguiti i processi di debinding, per eliminare il legante, e di sinterizzazione, per ottenere il consolidamento delle polveri metalliche [2]. Lo scopo della sperimentazione è l'analisi del comportamento a corrosione di campioni in 17-4 PH WR e BMD stampati secondo tre orientazioni di crescita differenti, a 0°, 45° e 90°, in una soluzione elettrolitica neutra di cloruro di sodio. I campioni sono stati studiati in seguito al trattamento termico di solubilizzazione e invecchiamento (H900) [3]. Sono state eseguite due ripetizioni e le analisi elettrochimiche svolte per testare la resistenza a corrosione: il monitoraggio del potenziale di circuito aperto (OCP) per 318h e dell'impedenza (EIS) eseguita durante il monitoraggio dell'OCP e la registrazione di curve di polarizzazione potenziodinamica ciclica (CPP) al termine del primo monitoraggio dell'OCP e di curve potenziodinamiche catodiche (CaPP) al termine del secondo monitoraggio dell'OCP.

2. La corrosione

2.1 Introduzione

Il processo di corrosione è dovuto ad una reazione chimica o elettrochimica di una superficie esposta con l'ambiente circostante, che porta gradualmente al decadimento del materiale. Questo processo solitamente è naturale, lento, irreversibile e determina la perdita delle proprietà del materiale (chimiche, fisiche, meccaniche). La corrosione tipicamente interessa i metalli o leghe metalliche, ma a sua volta può colpire anche materie ceramiche o plastiche[4].

2.2 Principali meccanismi di corrosione

In generale si distinguono due differenti situazioni in cui si manifesta la corrosione:

- **Corrosione a caldo:** si verifica quando l'attacco corrosivo ha luogo in assenza di umidità e raggiunge velocità significative solo in presenza di alte temperature. Il meccanismo che porta a questo tipo di corrosione è molto complesso, in quanto una reazione eterogenea porta alla formazione di ossidi, che sono i prodotti della corrosione, sulla superficie del metallo. Più l'ossido è poroso, più veloce sarà il processo di corrosione.
- **corrosione ad umido:** è il fenomeno che avviene tramite meccanismo elettrochimico in presenza di un elettrolita (acqua con ioni dispersi), ed è formato da una serie di passaggi complementari[5]:
 - **Semireazione anodica** (processo di ossidazione) all'interfaccia metallo/soluzione;
 - **Passaggio degli elettroni** attraverso il materiale metallico fino a raggiungere la superficie catodica;
 - **Semireazione catodica** (processo di riduzione) che usa gli elettroni generati dall'ossidazione del metallo che si corrode
 - **chiusura del circuito** mediante passaggio di corrente per conduzione ionica attraverso l'elettrolita. [citazione dispense prof].

Il 95% di tutte le forme di corrosione degli acciai inossidabili sono riconducibili alla corrosione ad umido, e solo un 5% è riconducibile alla corrosione a caldo[6].

2.3 Tipologie principali di corrosione ad umido

La corrosione può manifestarsi in diverse forme, per via di alcuni fattori variabili, come ad esempio la microstruttura e la geometria del materiale interessato, gli aspetti ambientali e la natura elettrochimica del processo corrosivo. Classificando la corrosione su base morfologica, come riassunto in fig. 7, si possono identificare fenomeni corrosivi generalizzati, localizzati e selettivi. Si parla di corrosione generalizzata quando tutta la superficie del materiale è interessata dall'attacco; riguarda metalli che si trovano in ambienti aggressivi e può procedere in maniera uniforme o disuniforme, fino a provocare la messa fuori uso del metallo interessato per eccessivo assottigliamento. Si ha corrosione localizzata quando l'attacco corrosivo interessa solamente alcune zone della superficie del metallo e, in base alla forma assunta, si può classificare come cricca, fenditura, ulcera, cratere o pitting. La corrosione selettiva, invece, interessa zone specifiche del materiale interessato e può essere cristallografica, ossia interessare singoli grani cristallini, intergranulare, ossia riguardare i bordi di grano, oppure interdendritica, cioè interessare i bordi delle dendriti.

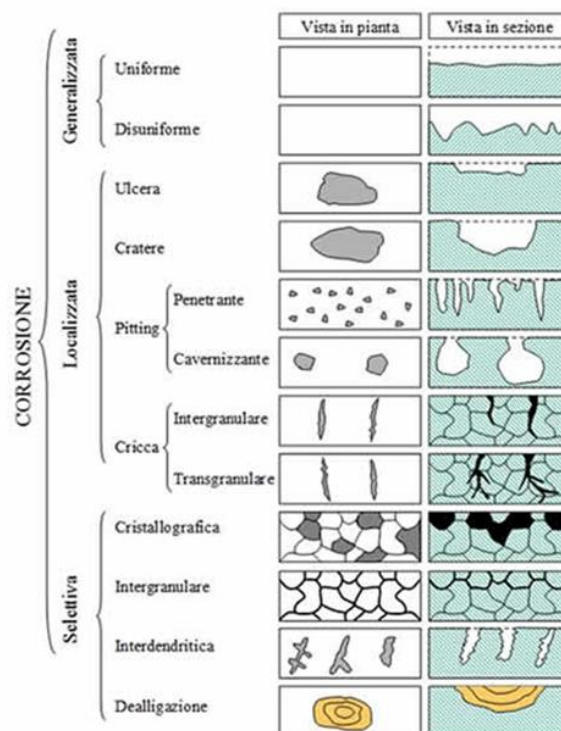


Figura 1. Forme di corrosione ad umido [7].

2.3.1 Corrosione per pitting

È una forma di corrosione localizzata di tipo penetrante che porta alla formazione di pit, cioè di cavità. I punti di attacco hanno dimensioni ridotte, solitamente comprese tra 0.1 e 2 mm; La pericolosità di questi attacchi localizzati sta nella profondità che le cavità possono raggiungere in breve tempo, provocando la messa fuori uso della struttura anche se la perdita di materiale metallico è scarsa. La morfologia dell'attacco può essere penetrante se si sviluppa prevalentemente in direzione longitudinale (Fig. 2a) o cavernizzante se si sviluppa in larghezza (Fig. 2b).

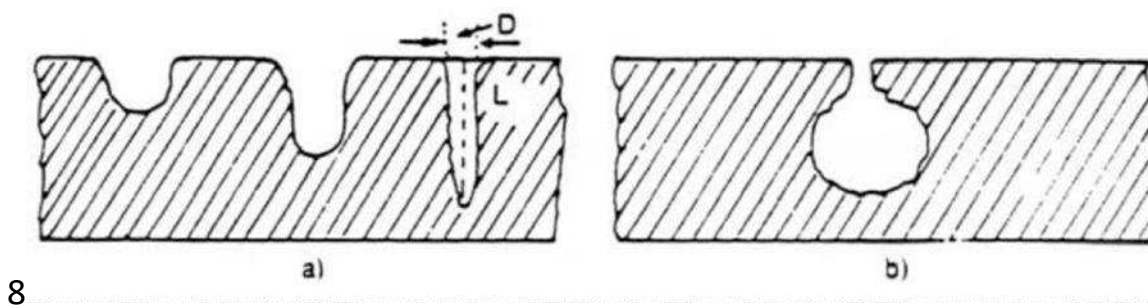


Figura 2. Rappresentazione grafica delle forme di pitting (a) penetrante (b) cavernizzante [5]

Le condizioni necessarie affinché si abbia una corrosione per vaiolatura (per pitting) sono l'utilizzo di materiali aventi comportamento attivo-passivo, come gli acciai inossidabili, e la presenza di ambienti corrosivi, debolmente ossidati ma che contengano ioni diretti alla rottura dello strato passivo come ioni cloruro. In particolare, le soluzioni saline industriali e le acque naturali contenenti ossigeno e ioni cloruro, rappresentano gli ambienti tipici in cui si manifesta la corrosione per vaiolatura. La pericolosità di questo fenomeno è data dal fatto che la profondità delle cavità può interessare tutto lo spessore del pezzo; questo è dovuto al rapido effetto perforante che si viene a creare a causa del rapporto molto elevato tra l'area catodica del metallo e quella anodica all'interno del pit, come rappresentato dalla Fig. 3 [5].

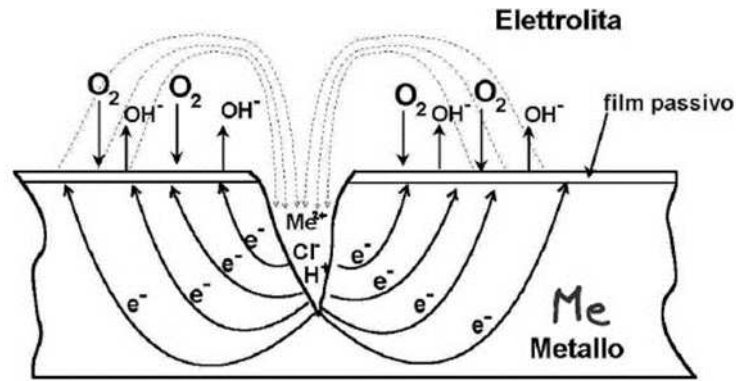


Figura 3. Rappresentazione dell'attacco localizzato per pitting [5].

Questa grande differenza tra le aree porta alla creazione di una densità di corrente anodica di diversi ordini superiori rispetto a quella catodica. Nel caso di strutture o manufatti sollecitati meccanicamente, le cavità possono rappresentare il punto di partenza per la formazione di cricche che provocano la rottura di schianto, di fatica e di tensocorrosione. Il fenomeno di pitting si manifesta in due stadi, il primo di innesco e il secondo di propagazione. L'innesco si manifesta dopo un determinato periodo di permanenza del materiale in un ambiente aggressivo ed è causato dall'intervento degli ioni ad azione specifica (Cl^-). Ha luogo in prossimità dei punti più deboli del film, con successiva rottura del film e con la formazione di composti non protettivi. In questo stadio, detto di incubazione, il materiale reagisce all'attacco cercando di riformare il film protettivo, per cui ha una velocità di corrosione fluttuante; si genera il fenomeno del pit metastabile in quanto il film si distrugge e si rigenera continuamente senza danneggiarsi in modo irreparabile. Lo stadio successivo di propagazione, dove avviene lo sviluppo e l'accrescimento del pit, si manifesta con una velocità di accrescimento del pit molto alta. Lo stadio assume un andamento auto stimolante a causa delle condizioni di acidità che si formano all'interno del pit[5]. L'andamento della velocità di accrescimento del pit nel tempo è rappresentato in Fig. 4.

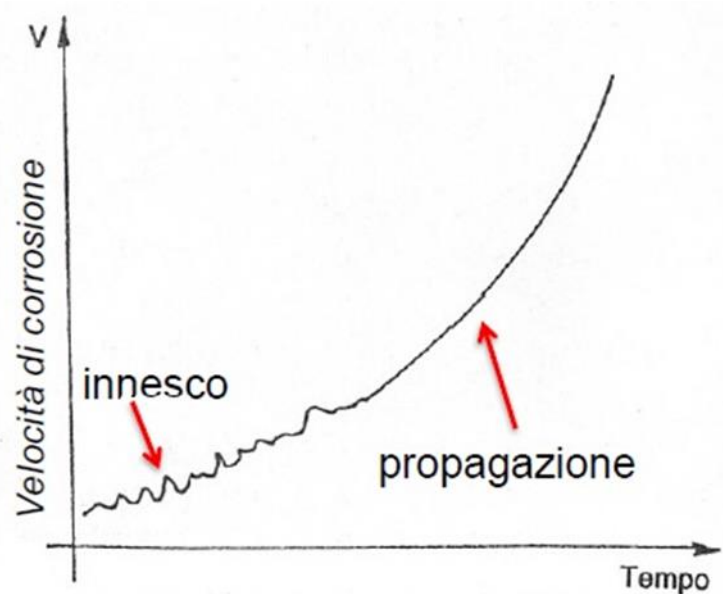


Figura 4. Velocità di accrescimento del pit in funzione del tempo[5].

L'attacco per pitting si produce solo quando il materiale è portato ad un potenziale superiore a quello di transpassivazione. Questi valori di potenziale sono raggiungibili solo quando il processo catodico è così nobile da intersecare la caratteristica del processo anodico al di sopra del valore del potenziale di transpassivazione (Fig. 5).

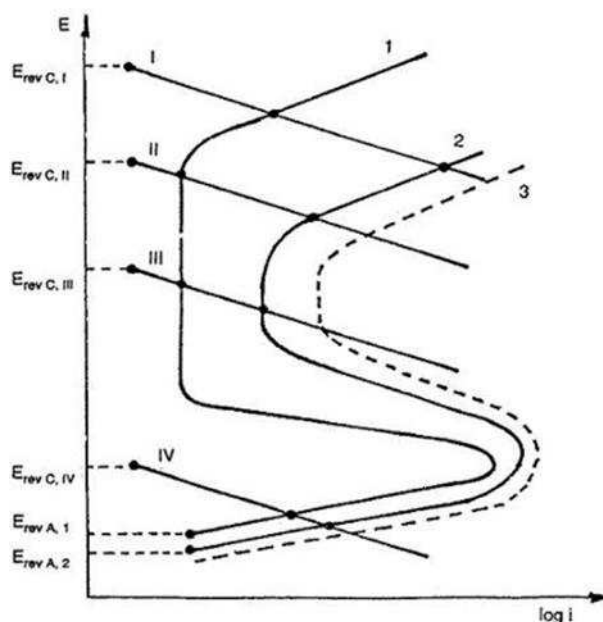


Figura 5. Curva anodica di un metallo con comportamento attivo-passivo all'aumentare della concentrazione di cloruri, da 1 a 3, e curve relative a diversi processi catodici, da I a IV [5].

La Fig. 6 riporta diverse curve di un materiale con comportamento attivo-passivo in presenza di cloruri: solo quelle che rispettano le condizioni elencate possono dar luogo a fenomeni di corrosione

[5]. Le curve identificate con i numeri romani sono relative a differenti processi catodici, mentre le curve 1, 2 e 3 rappresentano nell'ordine la curva anodica di un medesimo materiale attivo-passivo all'aumentare della concentrazione dei cloruri in soluzione, i quali determinano uno spostamento della curva verso il basso e verso destra. Se si considera il processo catodico II, esso interseca la curva 1 nel tratto di passività, cioè nel tratto verticale, mentre interseca le curve 2 e 3 oltre il potenziale di transpassivazione, nel tratto obliquo: risulta evidente la determinante influenza degli ioni ad azione specifica per l'insorgere della corrosione per pitting. Si può prevenire l'attacco per pitting facendo operare il metallo al di sotto del potenziale di transpassivazione: a tal fine è possibile aumentare il valore di tale potenziale, ricorrendo a materiali adeguati, oppure diminuire il potenziale di lavoro, diminuendo il potere ossidante dell'ambiente. Nel caso in cui i componenti vengano sottoposti a sollecitazioni meccaniche, i pit possono costituire il punto di innesco di cricche che portano alla rottura di schianto, per fatica o per tenso-corrosione. La pericolosità di questo tipo di corrosione è data non tanto dalla perdita di materiale, che è trascurabile, ma dalla profondità della cavità che può interessare in tempi brevi, tutto lo spessore del metallo.

2.3.2 Corrosione per crevice

Come il fenomeno di corrosione per pitting, anche il fenomeno del crevice, o corrosione interstiziale, è un tipo di attacco localizzato che si manifesta su materiali caratterizzati da un comportamento attivo-passivo. Può insorgere quando un manufatto presenta degli interstizi fra due superfici accoppiate di parti metalliche, dello stesso tipo o diverse, oppure fra parti metalliche e parti non metalliche anche inerti, o anche tra parti metalliche e depositi di corpi estranei, anche non metallici (molluschi, prodotti di corrosione e sporcizia). Il meccanismo che porta al fenomeno della corrosione interstiziale è simile a quello del pitting, in quanto si sviluppa attraverso uno stadio iniziale di innesco (fig. 6a) ed uno successivo di accrescimento o sviluppo (fig. 6b).

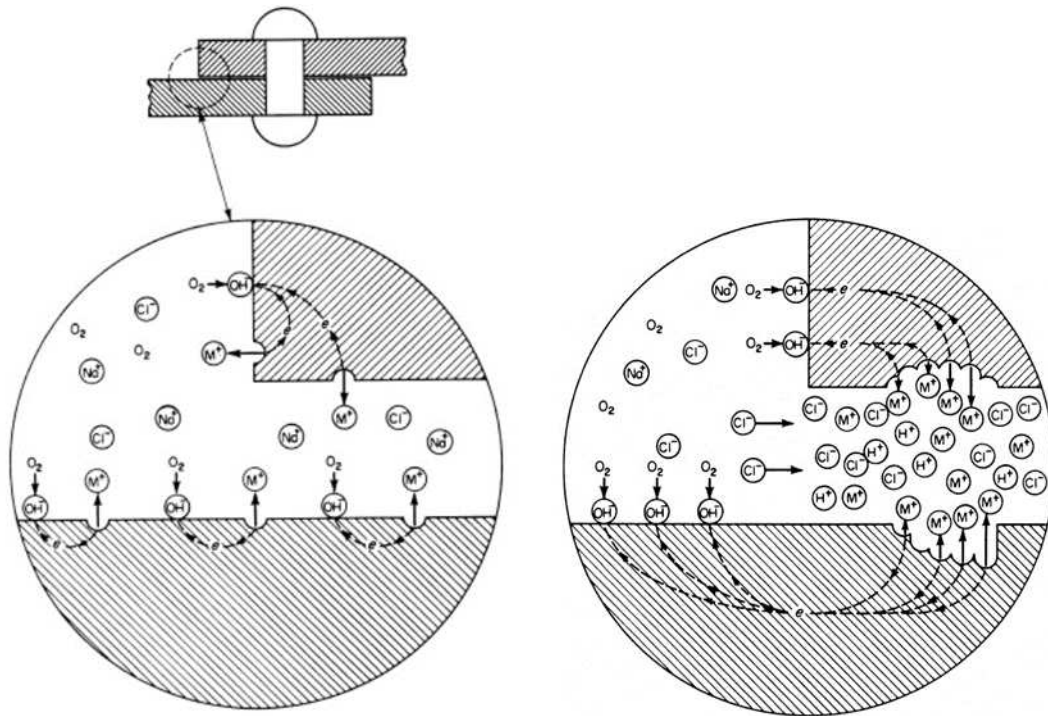


Figura 6. (a)Fase iniziale di innesco, **(b)** fase avanzata di accrescimento o sviluppo.

L'innesco avviene a causa della diminuzione dell'ossigeno all'interno della fessura, dovuta al processo catodico. Questa diminuzione di ossigeno crea una zona asfittica a bassa concentrazione di ossigeno (quindi poco ossidante). Questa condizione porta il metallo a lavorare nella zona di attivazione, poiché non riesce più a ripassivarsi. Fuori dall'interstizio il materiale lavora in modo passivo con potenziale più nobile. In questo modo si viene a creare una differenza di potenziale tra interno ed esterno dell'interstizio ("corrosione galvanica"), che aumenta l'intensità dell'attacco. In più all'interno dell'interstizio si viene a creare un ambiente acido a causa della diminuzione del pH per l'idrolisi degli ioni metallici, con lo stesso meccanismo riscontrato descritto nel caso del pitting, per cui nella fase di sviluppo all'interno dell'interstizio si ha anche corrosione di tipo acido con riduzione degli ioni H^+ . La progettazione e la costruzione sono le parti fondamentali nella prevenzione di questo tipo di attacco: si devono eliminare tutte le condizioni che potrebbero portare a fenomeni di corrosione interstiziale, come la presenza di fessure e spazi morti. I materiali adatti agli impieghi in condizioni di che potrebbero portare a questo tipo di fenomeno di corrosione sono quelli che presentano caratteristiche di passività anche quando la presenza di ossigeno è molto ridotta[5].

3. Acciai inossidabili e tecniche di fabbricazione

3.1 Definizione di acciaio inossidabile

All'interno della normativa europea EN 10088 sono riportati la composizione chimica degli acciai inossidabili e le rispettive caratteristiche fisiche. Questa normativa definisce acciai inossidabili le leghe ferrose che contengono almeno il 10.5% in peso di cromo ed al massimo l'1.2% di carbonio. Un altro elemento rilevante è il nichel che, in base alla sua presenza o meno, permette di distinguere un acciaio inossidabile ferritico, da uno austenitico o martensitico. Anche altri elementi, in base al loro tenore, possono conferire all'acciaio diverse proprietà; tra questi si possono inserire: molibdeno, titanio, silicio e manganese [8]. La caratteristica che contraddistingue questa tipologia di acciai è la capacità di resistere ad un attacco corrosivo grazie proprio alla presenza del cromo che, in un ambiente sufficientemente ossidante, forma uno strato di ossido sottile e aderente che protegge il materiale sottostante da un'ulteriore ossidazione. In queste condizioni l'acciaio inossidabile è allo stato "passivo"; nel caso in cui il film di passivazione si danneggi, questo è in grado di rigenerarsi se l'ambiente è sufficientemente ossidante e se l'ossigeno può entrare in contatto con la superficie del metallo. Lo strato protettivo si formerà in maniera continuativa solo se il tenore di cromo è superiore al 10.5% [9]. La "curva di Tamman" (Fig. 9) mostra che al di sopra di questa percentuale la corrosione, misurata come perdita di peso per unità di superficie, si riduce di molto.

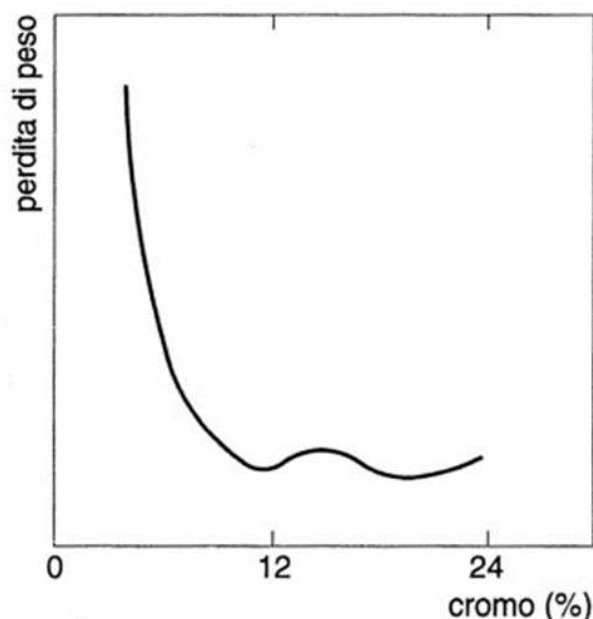


Figura 7. Curva di Tamman

3.2 Classificazione degli acciai inossidabili

Gli acciai inossidabili, a seconda della loro microstruttura, possono essere divisi in quattro grandi famiglie [6][9]:

- **Ferritici:** presentano una struttura cubica a corpo centrato (CCC), uguale a quella del ferro a temperatura ambiente. Questi acciai sono magnetici e le loro proprietà meccaniche non possono essere aumentate tramite trattamenti termici poiché la loro struttura ferritica rimane invariata all'aumentare della temperatura. Tali proprietà possono però essere aumentate ricorrendo a lavorazioni per deformazione a freddo, come la laminazione e la trafilatura, che comportano l'incrudimento del metallo. Gli acciai ferritici comprendono leghe adatte a svariati utilizzi ed hanno trovato ampia diffusione, principalmente, per via dei bassi costi di produzione dovuti all'assenza di nichel nella lega.
- **Austenitici:** è la famiglia di acciai inossidabili più grande in termini di numero di leghe e campi di applicazione. Come per i ferritici anche gli acciai inossidabili austenitici non possono aumentare le loro proprietà meccaniche tramite trattamenti termici, perché in questo caso la presenza del nichel come elemento di lega espande il campo gamma fino a stabilizzarlo anche a temperatura ambiente, e quindi non sono presenti i punti di trasformazione A1 e A3. La struttura di questi acciai è cubica a faccia centrata (CFC), come quella del ferro ad alte temperature (900-1400 °C). Presentano caratteristiche meccaniche molto buone e una resistenza a corrosione mediamente superiore rispetto agli altri acciai.
- **Martensitici:** presentano una struttura tetragonale a corpo centrato (TCC). Come i ferritici sono leghe ferro – cromo – carbonio ma presentano un tenore di quest'ultimo molto maggiore, variabile tra lo 0,08% e l'1,2%. Il cromo, elemento ferritizzante, e il carbonio, elemento austenitizzante, sono bilanciati tra loro in modo che l'acciaio abbia una struttura austenitica ad alta temperatura e struttura martensitica a temperatura ambiente dopo il trattamento di tempra. Questo trattamento consiste nel riscaldare la lega per permettere la completa solubilizzazione del carbonio presente, e successivamente nel raffreddarla in maniera veloce per ottenere una struttura martensitica soprasatura di carbonio ottenendo così un aumento di durezza. In virtù del maggiore o minore contenuto di carbonio della lega temprata si otterrà una struttura finale contenente o meno carburi dispersi in fase martensitica; la presenza di carburi aumenta ulteriormente la durezza e la resistenza all'usura di questi materiali.

- **Duplex:** conosciuti anche come “austeno-ferritici”, hanno una struttura mista di ferrite CCC e austenite FCC. Il valore esatto di ogni fase dipende dalla composizione dell'acciaio e del trattamento termico. Questi acciai posseggono una resistenza alla corrosione sotto sforzo, o “stress-corrosion cracking” superiore a quella degli acciai austenitici e delle proprietà meccaniche migliori di quelle degli acciai ferritici.

Nella figura 8 si possono osservare le differenti famiglie degli acciai inossidabili in funzione del tenore nichel-cromo e carbonio-cromo.

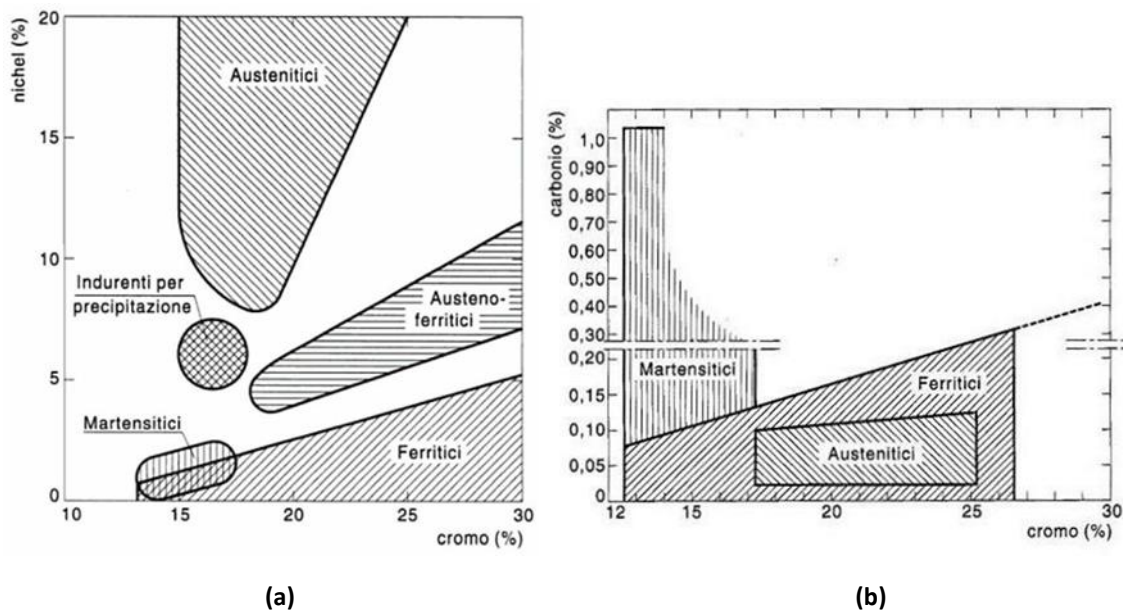


Figura 8. Diagramma cromo-nichel (a) e cromo-carbonio (b) degli acciai inossidabili

Oltre a queste tipologie esiste un'ulteriore famiglia di acciai inossidabili noti come Precipitation Hardening (PH), cioè indurenti per precipitazione. Sono nati con lo scopo di migliorare il comportamento meccanico degli acciai inossidabili martensitici (in particolare la tenacità a frattura), incrementando allo stesso tempo la resistenza alla corrosione. Per ottenere questa famiglia di acciai, l'acciaio inossidabile viene inizialmente sottoposto al trattamento termico di solubilizzazione. Questo processo consiste nel riscaldare l'acciaio solitamente tra 1000 e 1100 °C per il tempo sufficiente affinché la temperatura sia raggiunta anche nel cuore del pezzo. Successivamente si ha il raffreddamento, in aria o in acqua, che deve essere rapido per evitare la formazione di precipitati stabili non in grado di fornire un efficace rinforzo al materiale, come i carburi di cromo che precipitano solitamente tra 450 e 850 °C. Il secondo trattamento a cui gli acciai sono sottoposti è l'invecchiamento, ovvero un ulteriore riscaldamento, in questo caso a temperature inferiori, per ottenere la formazione dei precipitati coerenti o semicoerenti di rinforzo. A seconda della

microstruttura che hanno al termine dell'iniziale trattamento termico di solubilizzazione, possono essere suddivisi in tre classi: si suddividono in martensitici, semi-austenitici e austenitici (Fig. 9) [6] [9].

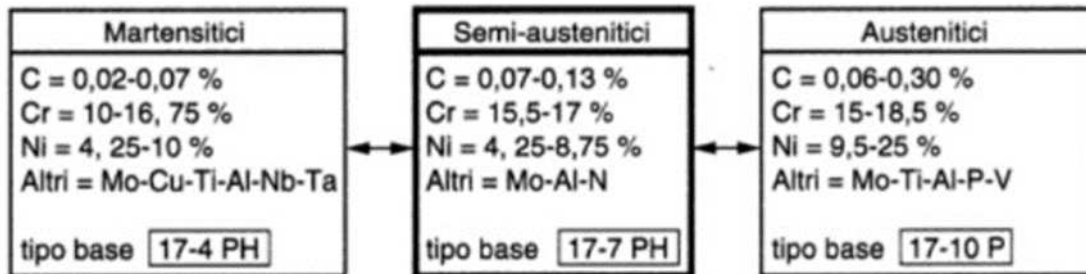


Figura 9. Acciai inox indurenti per precipitazione

3.3 Acciaio 17-4 PH

Il 17-4 PH è un acciaio inossidabile martensitico indurente per precipitazione di particelle di rame nella matrice martensitica. Considerando il metallo ottenuto tramite tecnologie tradizionali, presenta:

- un'elevata resistenza meccanica;
- una buona resistenza alla corrosione;
- un'eccezionale resistenza all'usura;
- una buona tenacità fino a 310 °C;
- un'ampia scelta di trattamenti termici eseguibili.

Il 17-4 PH è un acciaio inossidabile martensitico indurente per precipitazione, che contiene circa il 3% in peso di rame e viene rinforzato attraverso la precipitazione di particelle di rame nella matrice martensitica. Questo acciaio è il più comune tra quelli indurenti per precipitazione ed ha una grande varietà di applicazioni come parti di valvole per giacimenti petroliferi, componenti di reattori nucleari, parti di motore a reazione, ingranaggi e nei settori chimico, alimentare, della carta e metalmeccanico [10][11]. Il 17-4 PH viene sottoposto inizialmente al trattamento di solubilizzazione a circa 1030-1060 °C per essere raffreddato in aria; avremo così una struttura martensitica con un

tenore di carbonio basso, una bassa durezza e buona deformabilità. A questo punto si eseguono le operazioni di formatura e asportazione di truciolo prima dell'invecchiamento. L'invecchiamento avviene tra i 480°C e i 630°C per un tempo variabile da 1 a 4 ore. La temperatura raggiunta con quest'ultimo trattamento, influisce particolarmente sulle caratteristiche finali dell'acciaio inossidabile (Fig. 9) [6].

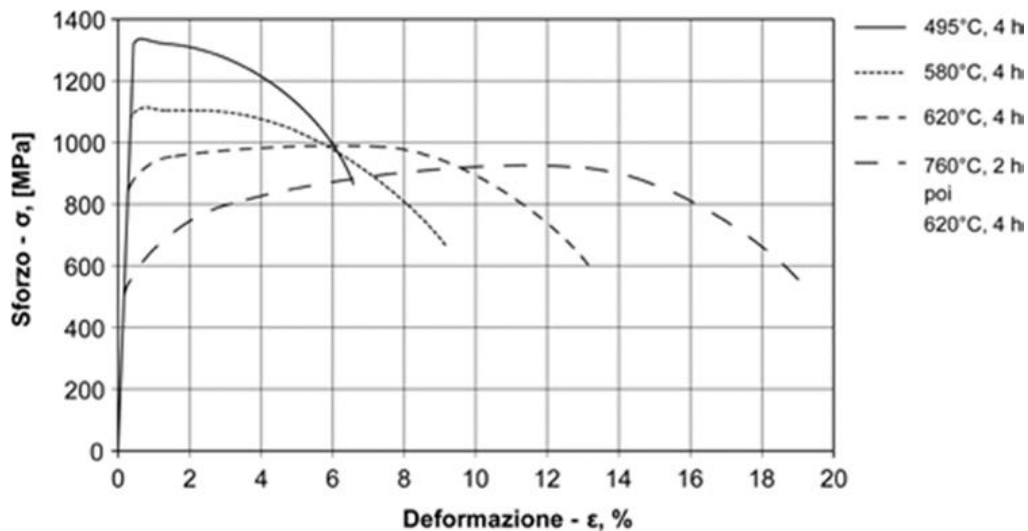


Figura 10. Grafico sforzo – deformazione a seconda dell'invecchiamento eseguito.

Nonostante il 17-4 PH sia solitamente ottenuto con processi di metallurgia convenzionale, negli ultimi decenni si è verificata una crescente richiesta di tecniche di Additive Manufacturing (AM) nell'industria manifatturiera, in quanto consentono di ottenere parti di forma quasi finita senza ulteriori lavorazioni e caratterizzate da geometrie complesse [12]. La versione ottenuta tramite BMD analizzata nello studio eseguito si presta a diverse applicazioni, tra cui: macchinari di produzione, industria chimica, industria di processo nel settore alimentare, componenti per pompe, valvole, elementi di fissaggio, maschere e staffaggi [13].

3.4 Metallurgia delle polveri

La metallurgia delle polveri, dall'inglese Powder Metallurgy (PM) è un insieme di processi di fabbricazione che costruisce componenti partendo da polveri metalliche, da altri elementi in lega e da altri elementi non metallici che funzionano da leganti (binder). Uno dei primi processi della metallurgia delle polveri include la compattazione del materiale di partenza (feedstock), che avviene all'interno di uno stampo e successivamente si esegue la sinterizzazione del pezzo, ossia il

riscaldamento dello stesso in una fornace con atmosfera controllata allo scopo di ottenere la coalescenza delle particelle metalliche [14]. Esistono due principali tecniche di produzione della PM: l'atomizzazione a gas e l'atomizzazione ad acqua. Il processo di atomizzazione ad acqua è più semplice e meno costoso, però comporta la produzione di particelle di metallo eterogenee, con forma irregolare e asimmetrica, e con un elevato contenuto di ossigeno; tutte caratteristiche indesiderate nell'ambito dell'Additive Manufacturing, ma con le dovute accortezze, come l'utilizzo di gas inerti, l'acciaio è il materiale più atomizzato con questa tecnica [15]. Un elemento importante che bisogna tener presente è il silicio, un materiale critico nella metallurgia delle polveri poiché durante il processo si ha la formazione della silice (SiO_2) che successivamente viene ridotta nel processo di sinterizzazione, ma a seconda delle condizioni con cui viene eseguita, si ha comunque la presenza di quantità variabili di SiO_2 in un pezzo di acciaio inossidabile sinterizzato. Bisogna tenere in considerazione che la silice si può formare anche dopo la sinterizzazione. I vantaggi dell'utilizzo delle tecnologie di metallurgia delle polveri sono principalmente la velocità di produzione dei pezzi, la riduzione degli scarti e la capacità di produrre pezzi con geometrie complicate in modo rapido e conveniente. Queste caratteristiche hanno accelerato lo sviluppo dei processi e ne hanno aumentato notevolmente la varietà, ma è anche fondamentale richiamare l'attenzione sugli svantaggi della metallurgia delle polveri. Il problema principale è l'eccessiva porosità del pezzo finito rispetto allo stesso pezzo realizzato con metodi convenzionali. La bassa densità è causata da un'elevata porosità, che è principalmente il risultato della fase di sinterizzazione, durante la quale i pori si formano contemporaneamente al consolidamento della struttura, come illustrato nella Fig. 11.

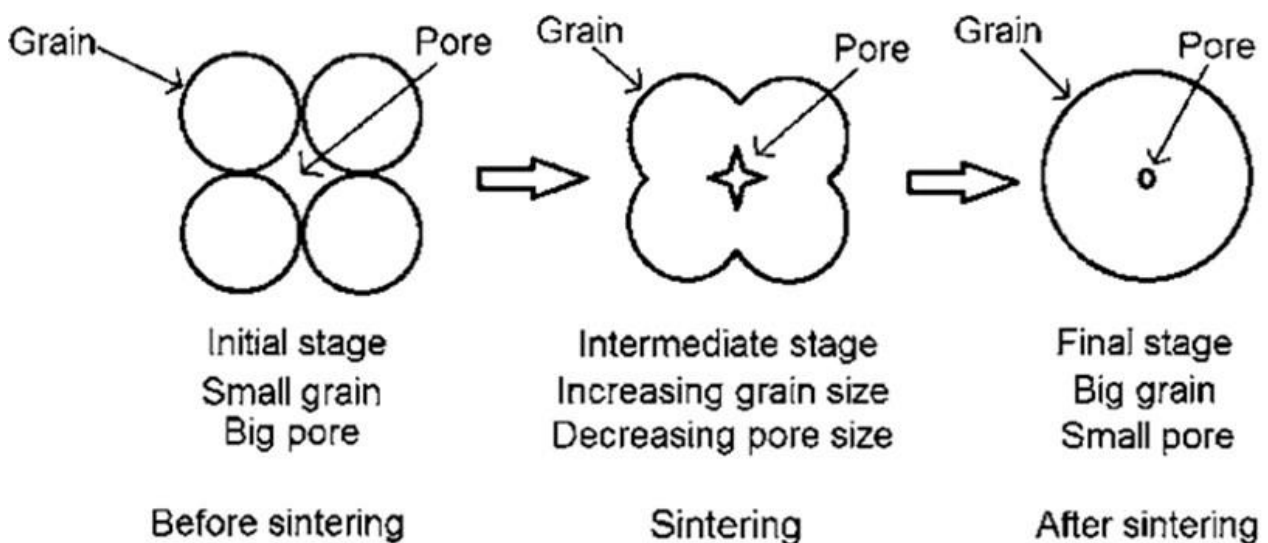


Figura 11. Illustrazione del processo di sinterizzazione con rappresentazione dei pori residui nei grani.

A causa del suo impatto sulle caratteristiche del materiale, la densità è un aspetto cruciale. È importante notare che la temperatura di sinterizzazione influenza l'entità di questo impatto, così come quello di altre caratteristiche tecnologicamente rilevanti (Fig. 12) [16].

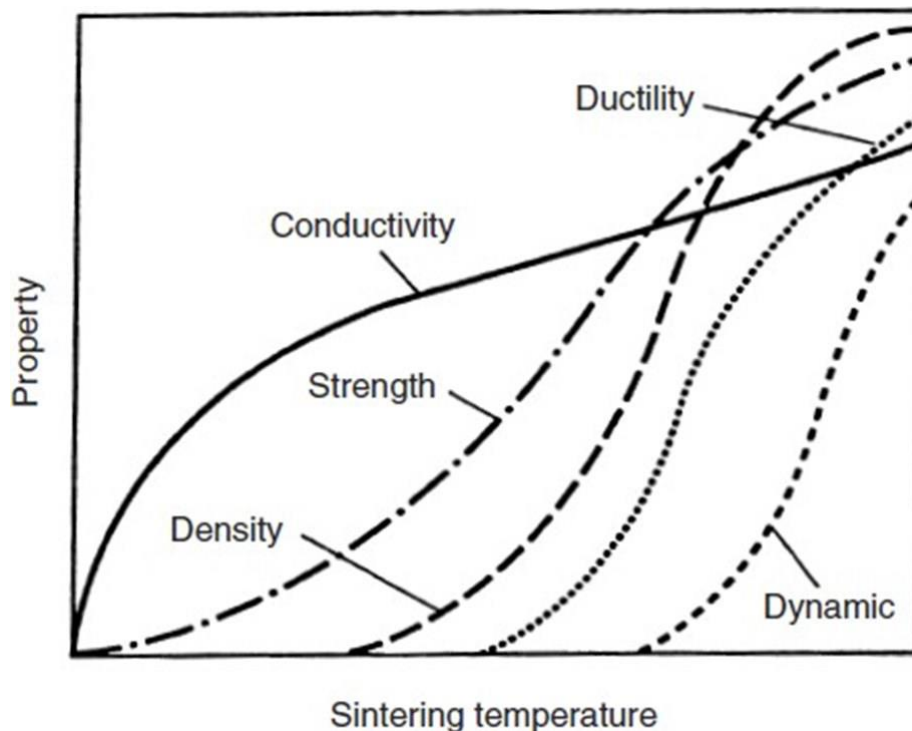


Figura 12. Variazione delle proprietà di un acciaio inossidabile all'aumentare della temperatura di sinterizzazione

La porosità del materiale influisce sulla resistenza alla corrosione; in particolare, è ben documentato in articoli scientifici il comportamento delle porosità degli acciai inossidabili in ambienti corrosivi con soluzioni saline neutre, come quelle utilizzate in questo studio[16].

3.5 Additive Manufacturing

3.5.1 Introduzione

Una delle tecnologie della metallurgia delle polveri è l'AM. L'American Society for Testing and Materials (ASTM) International definisce l'Additive Manufacturing (AM) come un processo di unione di materiali per la realizzazione di oggetti, partendo dai dati di un modello 3D, solitamente strato dopo strato, in opposizione alle metodologie di manifattura sottrattiva [17]. Questa tecnologia permette di fabbricare manufatti near-net-shape, cioè i pezzi sono quasi pronti per l'utilizzo, e

hanno bisogno di pochissime lavorazioni. Si ottengono così parti uniche e complesse dalle quali si ricava un risparmio sui costi, se comparata alle tecnologie di fabbricazione convenzionali [18]. Il processo di “Stampa 3D”, sinonimo di Additive Manufacturing, è costituito da tre elementi fondamentali:

- **Modello digitale:** si ottiene utilizzando un modello realizzato con software CAD, che verrà poi convertito in un file “.STL”. È la rappresentazione digitale dell’oggetto;
- **Materia prima:** si utilizzano principalmente polimeri (resine fotosensibili, nylon, elastomeri), metalli e ceramiche (per la loro capacità di resistere ad alte temperature sebbene siano fragili e duri);
- **Stampante 3D:** viene classificata in base al processo di stampa che può essere a una o più fasi.

3.5.2 Classificazione delle tecnologie 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 illustrate in Fig. 13 , sono: VAT Photopolymerization, Material Jetting, Material Extrusion, Powder Bed Fusion, Binder Jetting, Direct Energy Deposition, and Sheet Lamination [15].

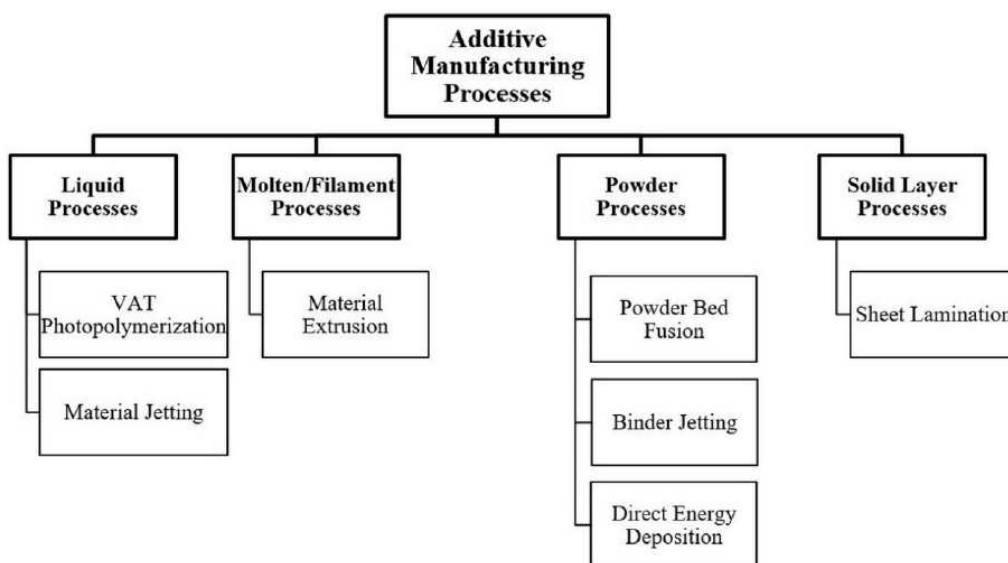


Figura 13. Categorie di AM in relazione allo stato della materia prima in ingresso e al metodo di deposizione.[17]

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

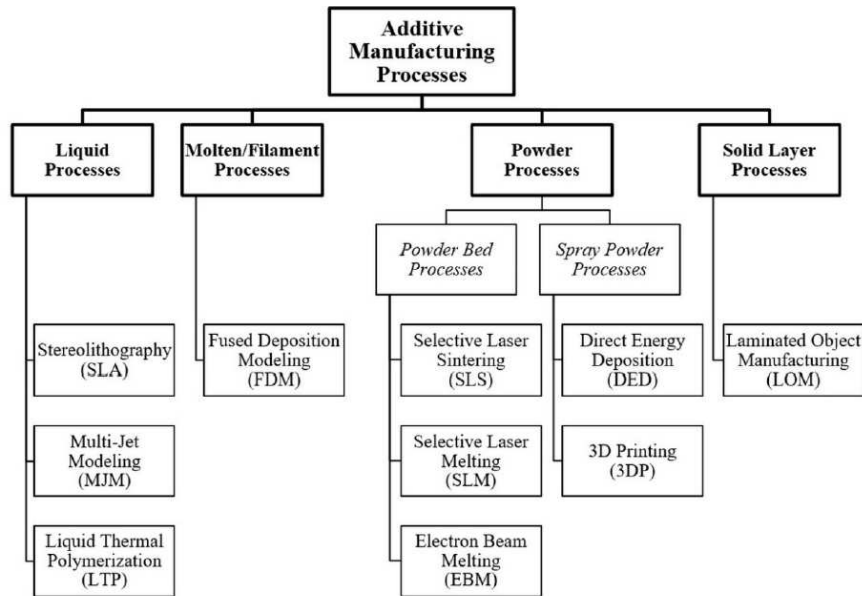


Figura 14. Categorie di AM in base alla materia prima in ingresso[17]

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).

3.5.3 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 [15]. Nei processi di PBP e SPP, vengono utilizzate queste polveri metalliche per realizzare il componente depositando uno strato dopo l'altro [19].

3.5.4 Qualità dei componenti realizzati tramite AM

Nonostante l'AM permetta di realizzare componenti molto leggeri, con geometrie anche molto complesse e con un impatto economico generalmente più basso rispetto alle tecnologie tradizionali, la microstruttura di un componente ottenuta attraverso l'AM è molto differente rispetto ad una

controparte ottenuta con metodologie sottrattive, per via della presenza di alcune variabili di processo come lo spessore degli strati, la potenza del laser e la velocità di scansione. Un aspetto positivo delle lavorazioni di AM è rappresentato dal fatto che i pezzi stampati sono near-net-shaped, ovvero necessitano di poche ulteriori lavorazioni per ottenere il pezzo finito desiderato; quindi, rispetto alle tecniche tradizionali consentono di migliorare il processo produttivo e riducono il numero di operatori e i tempi necessari per realizzare i pezzi [19]. Una problematica però è sicuramente la rugosità superficiale (R_a) che nei componenti realizzati mediante AM risulta sensibilmente più elevata rispetto alla controparte tradizionale: ad esempio, in un componente realizzato per SLM la rugosità ha in genere valori di 10-30 μm , mentre in genere dopo lavorazioni come la fresatura, la rugosità si attesta intorno a 1-2 μm [20]. Un'altra problematica che emerge successivamente alla realizzazione di componenti con l'AM è la porosità, che risulta molto più elevata rispetto alla controparte ottenuta tramite forgiatura. Le porosità sono il risultato della presenza sia dei macropori, che si formano per via dell'accostamento dei vari strati, sia dei micropori, che si formano per via delle lavorazioni di sinterizzazione. Le maggiori sollecitazioni residue presenti nei componenti dopo la produzione additiva (AM) in particolare le sollecitazioni di trazione, compressione e dislocazione causate dalla rapidità di riscaldamento e raffreddamento del materiale rappresentano un'altra differenza rispetto alla lavorazione tradizionale. Infatti, le fasi tipicamente presenti solo ad alte temperature sono presenti anche alla fine della solidificazione, a causa dell'elevata velocità di raffreddamento [20]. Nella figura 15 sono raffigurati alcuni degli effetti sulla microstruttura di manufatti realizzati con tecnologie di AM dovuti ai vari parametri del processo.

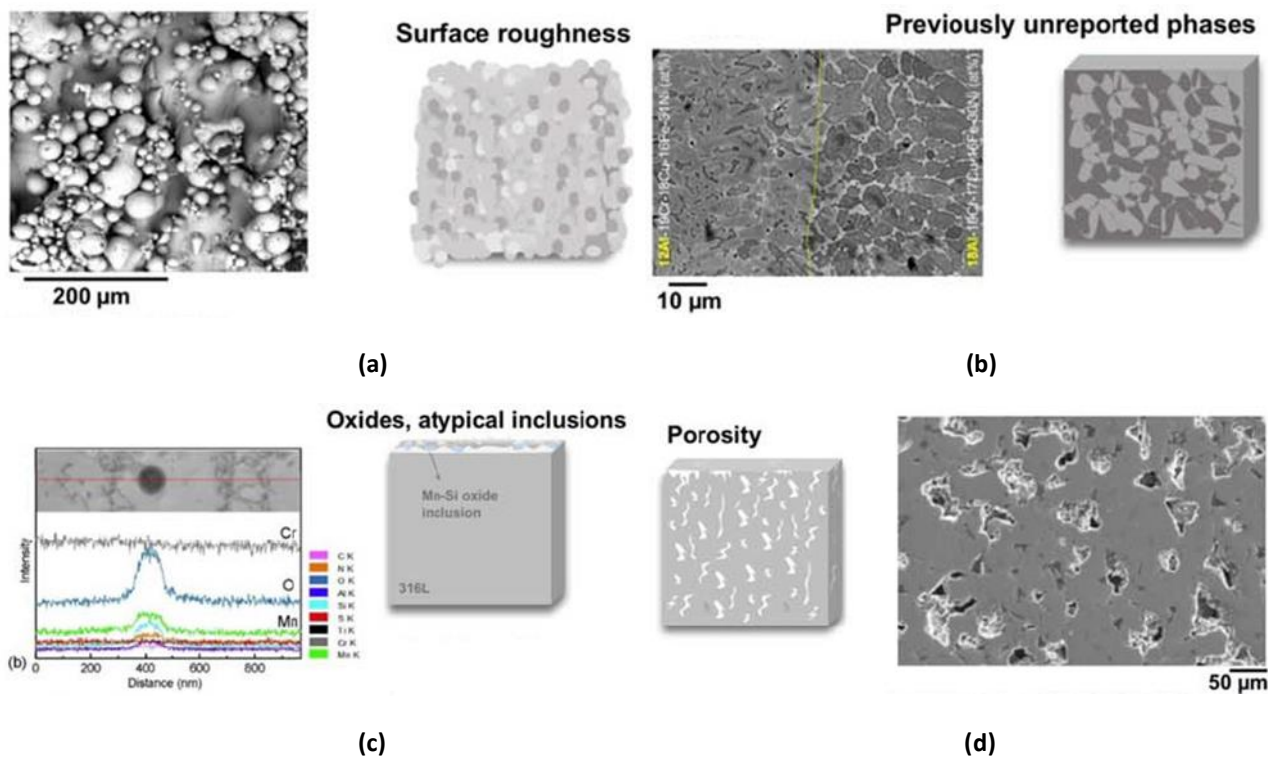


Figura 15. Rappresentazione di alcuni degli effetti sulla microstruttura di manufatti realizzati con tecnologie di AM dovuti ai vari parametri del processo: rugosità superficiale **(a)**, fasi non individuate precedentemente **(b)**, ossidi e inclusioni atipiche **(c)**, porosità **(d)** [20].

3.6 Metal Injection Moulding

3.6.1 Introduzione

Il MIM è una tecnica nata per superare alcuni degli inconvenienti associati ai prodotti realizzati con la metallurgia delle polveri, come la difficoltà di produrre direttamente componenti con sottosquadri o superfici piane perpendicolari alla direzione di espulsione del pezzo [21]. Attraverso il MIM, si possono produrre parti piccole e complicate in grandi quantità; in genere, le dimensioni massime sono inferiori a 100 mm. Rispetto ad altre tecniche di produzione, viene utilizzato quando la combinazione di creazione dello stampo, tolleranze dimensionali e costi è favorevole. Una delle tante applicazioni dei MIM è la realizzazione di pezzi complicati con materiali ad alte prestazioni, per i quali i processi di produzione convenzionali avrebbero richiesto un'ulteriore lavorazione su macchine utensili [16]. Le dimensioni del pezzo alla fine del processo sono un'altra differenza tra le parti realizzate con la compattazione e la sinterizzazione tradizionali della metallurgia delle polveri

e il MIM. Nel primo caso, il pezzo ha dimensioni molto simili a quelle ottenute dopo la compattazione della polvere, a seguito della quale è definito green, ed è pronto per la sinterizzazione; di conseguenza, è più semplice ottenere tolleranze dimensionali ristrette. Nel secondo caso, il componente prodotto con lo stampaggio a iniezione contiene fino al 50% in volume di legante che, quando viene rimosso attraverso ulteriori fasi di lavorazione, causa un forte ritiro. Il green in MIM si riferisce al componente prodotto dallo stampaggio a iniezione che deve essere sottoposto al processo di debinding per consentire la rimozione del legante. A differenza della categorizzazione utilizzata per la metallurgia delle polveri, la parte pronta per la sinterizzazione dopo il processo di debinding viene definita brown. Per garantire un ritiro prevedibile e costante, è fondamentale che il processo di sinterizzazione sia gestito correttamente. La forma delle particelle di polvere metallica è un altro fattore importante da tenere in considerazione: sono preferibili particelle di polvere sferiche per avere un'alta concentrazione, ma questa forma aumenta anche la possibilità che il componente si distorca durante la produzione. Anche la dimensione delle polveri deve essere presa in considerazione, poiché le particelle più fini sinterizzano più facilmente di quelle grossolane e possono raggiungere densità maggiori. I materiali prodotti tramite la tecnica MIM sono molto densi; infatti, i materiali ferrosi, se non diversamente specificato, hanno una porosità residua inferiore al 3%. Questi pori sono di forma sferica, sono presenti solo all'interno del materiale in modo sufficientemente distribuito e sono quindi impermeabili ai liquidi e gas [21].

3.6.2 Fasi del processo

Ad eccezione del magnesio e dell'alluminio, tutti i metalli che possono essere prodotti in polvere sono adatti alla lavorazione MIM, poiché non hanno un rivestimento di ossido aderente sulla superficie, che impedisce la sinterizzazione [21]. Le fasi di realizzazione del MIM sono:

- **Stampaggio a iniezione:** è paragonabile allo stampaggio di materie plastiche; in effetti, si utilizzano le stesse attrezzature e gli stessi strumenti. La differenza è che il MIM utilizza una materia prima più abrasiva che viene stampata a una pressione più elevata e i componenti che entrano in contatto con essa sono prodotti con materiali più resistenti. La forma del pezzo e dello stampo hanno un grande impatto su questa procedura [22].
- **Debinding:** è necessaria per eliminare il materiale legante ed è la fase che precede la sinterizzazione. Il tempo necessario per questa fase dipende dalle dimensioni del

componente e dal tipo di tecnologia utilizzata, come l'uso di solventi o il trattamento termico [23].

- **Sinterizzazione:** è la fase finale del processo e comporta la diffusione del calore, consentendo di produrre il componente solido ad alta densità. Il processo avviene all'interno di forni di sinterizzazione dove viene creato il vuoto. Per gli acciai si raggiungono temperature di 1200- 1400°C. Il ridimensionamento del pezzo si attesta tra il 12 ed il 20%, a seconda del volume iniziale di legante presente[23].

Nonostante sia possibile realizzare pezzi con forme molto diverse e complesse, sussistono delle limitazioni connesse principalmente a ragioni economiche e alle dimensioni del pezzo stesso. La Fig. 16 mostra alcune forme consigliate per le componenti costruite con MIM.

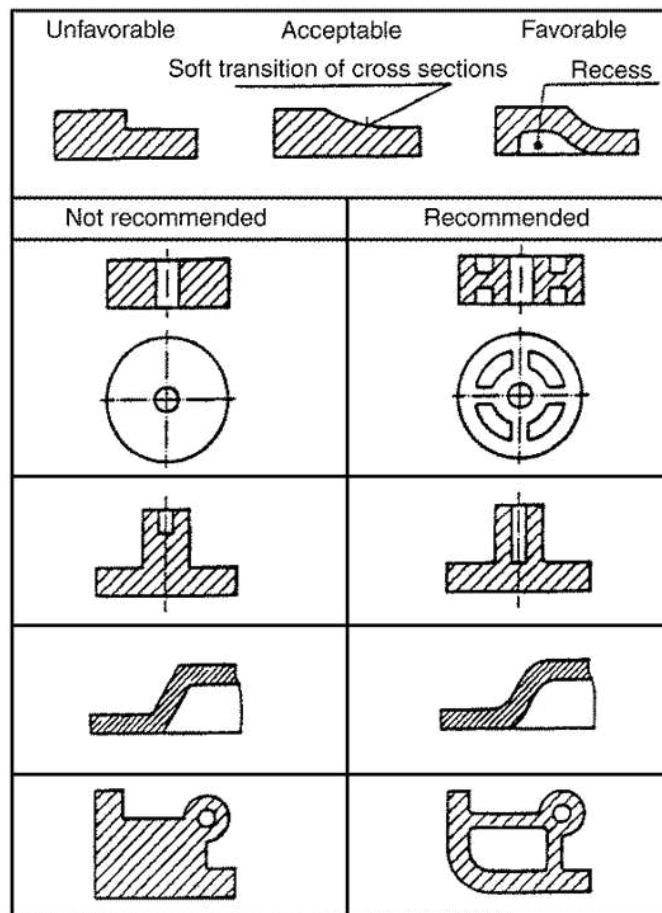


Figura 16. Geometrie consigliate e sconsigliate per manufatti da realizzare tramite MIM.

3.7 Bound Metal Deposition™

La Bound Metal Deposition™ (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 [2]. Questo processo presenta forti analogie con il MIM perché si divide nella stampa, attraverso l’estrusione, di un mix di polveri metalliche e legante organico, il debinding e la successiva sinterizzazione. Le stesse fasi vengono compiute dalla Studio System, che comprende tre diversi macchinari: la stampante, il debinder e la fornace di sinterizzazione, che servono per eseguire rispettivamente la stampa, il debinding e la sinterizzazione del pezzo (Fig. 17).

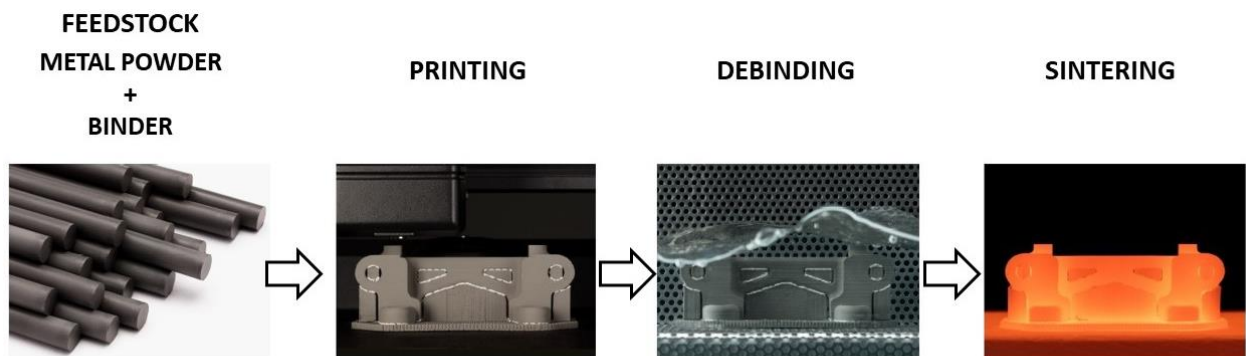


Figura 17. Diverse fasi del BMD™.

3.7.1 Stampa

Si tratta della fase iniziale della procedura BMD, che inizia con un modello CAD come qualsiasi altra fase dell'Additive Manufacturing. Il modello tridimensionale viene creato convertendo il file in un modello mesh di tipo ".STL", definito come un insieme di superfici triangolari chiuse. Il modello viene aggiunto alla coda di stampa e il processo inizia dopo aver determinato i parametri, come l'altezza degli strati, il diametro dell'ugello e l'orientamento di crescita rispetto al piano di stampa. La stampa consiste nell'estrusione sequenziale a caldo di strati di materiale da parte di un ugello. Il materiale di base è costituito da una combinazione di polveri metalliche sospese in una matrice polimerica [24]. Un secondo ugello estrude una miscela composta da binder e materiale ceramico che serve a facilitare il distacco del pezzo dai supporti di stampa e che viene completamente disciolto durante la successiva fase di debinding [25]. In Fig. 18 è mostrata la stampante Studio System™. Il prodotto alla fine del processo di stampa viene definito "green" e possiede una larghezza maggiore del 19% circa rispetto alle dimensioni di progetto.

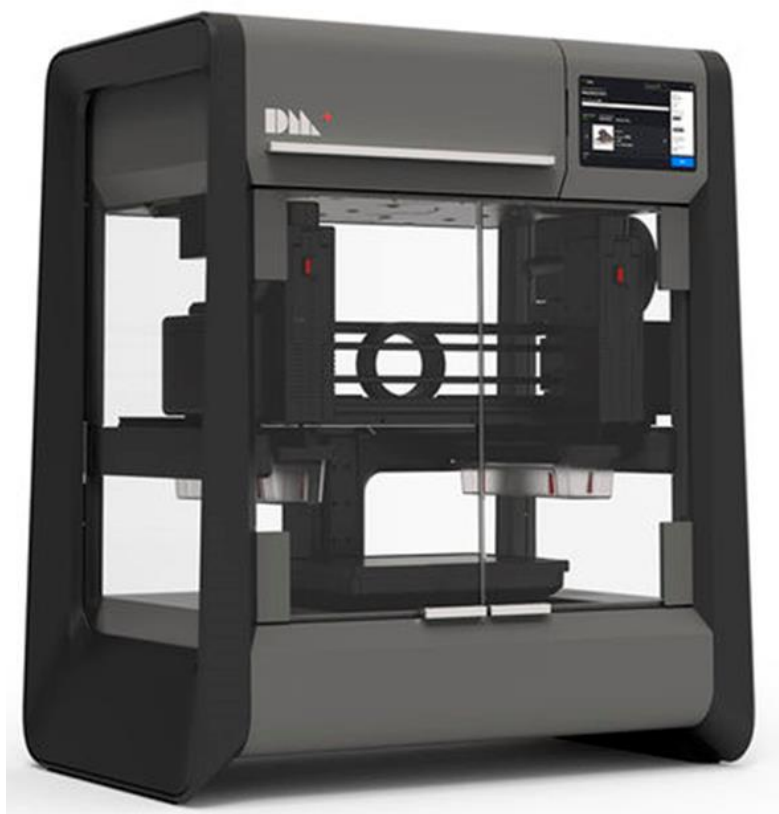


Figura 18. Stampante Studio System™.

3.7.2 Debinding

Dopo la stampa, il green viene sottoposto al processo di debinding. Il pezzo viene inserito in un apposito cesto dotato di ripiani e poi inserito nel debinder (Fig.19). La disposizione dei pezzi sui ripiani viene automaticamente fornita da un software (DM Fabricate™) per garantire la massima efficienza. La camera principale è riempita con una soluzione di trans-1,2dicloroetilene al 98% che ha lo scopo di sciogliere il legante che tiene insieme le particelle e di rimuovere la maggior parte possibile del componente polimerico. Successivamente i pezzi vengono fatti asciugare ad una temperatura di 70 C° [24]. A seconda delle dimensioni dell'oggetto, la procedura può durare dalle 20 alle 60 ore. Terminata questa procedura, il componente viene chiamato brown ed è estremamente fragile [25].



Figura 19. Debinder Studio System™.

3.7.3 Sinterizzazione

In questa fase, l'elemento ceramico che tiene insieme il pezzo e i supporti si dissolve e vengono combinate le polveri metalliche. Il brown viene sinterizzato per realizzare un prodotto con una densità compresa tra il 96 e il 99. La sinterizzazione avviene all'interno del forno di sinterizzazione (Fig. 26) in cui viene generato il vuoto e viene fatto circolare un gas alla pressione di circa 100 Torr. Il gas utilizzato per il 17-4 PH contiene il 2,9% di idrogeno (H_2) e il 97% di argon (Ar). Un algoritmo che determina i parametri di processo in base alle dimensioni e alla forma del componente controlla i parametri di processo mentre l'oggetto si trova nel forno di sinterizzazione per 40 ore circa. Per eliminare il legante residuo, la temperatura del forno viene inizialmente portata a 400 °C sopra la temperatura ambiente. La temperatura viene poi aumentata a un intervallo compreso tra 50 e 100 gradi Celsius al di sotto del punto di fusione delle polveri metalliche, che per il 17-4 PH è compreso tra 1404 e 1440 gradi Celsius. Al termine del processo i pezzi sono rimossi dal forno e successivamente separati dal loro supporto. Il pezzo, raffreddato fino alla temperatura ambiente, è definito as-sintered [25] [24].



Figura 20. Forno di sinterizzazione Studio System™.

4. Materiali e metodi

4.1 Introduzione

Lo scopo dello studio svolto è l'analisi del comportamento a corrosione dell'acciaio 17-4 PH ottenuto per Bound Metal Deposition (BMD™) trattato termicamente con processo di solubilizzazione e invecchiamento attraverso analisi di monitoraggio dell'OCP, EIS, CPP e CaPP.

4.2 Materiali

I campioni in 17-4 PH BMD sono stati stampati con una trama di riempimento concentrica con l'utilizzo di una Studio System. I campioni sono stati stampati secondo tre orientazioni di crescita (0° , 45° e 90°), che corrispondono a tre diverse angolazioni tra il piano di stampa e la superficie investigata in questo lavoro (Fig. 21). In seguito alla sinterizzazione in fornace, i campioni BMD sono stati sottoposti ai trattamenti termici di solubilizzazione e invecchiamento (H900). Le caratteristiche dei parametri di stampa e del trattamento termico dei campioni oggetto di indagine sono riassunte nella Tabella 1.

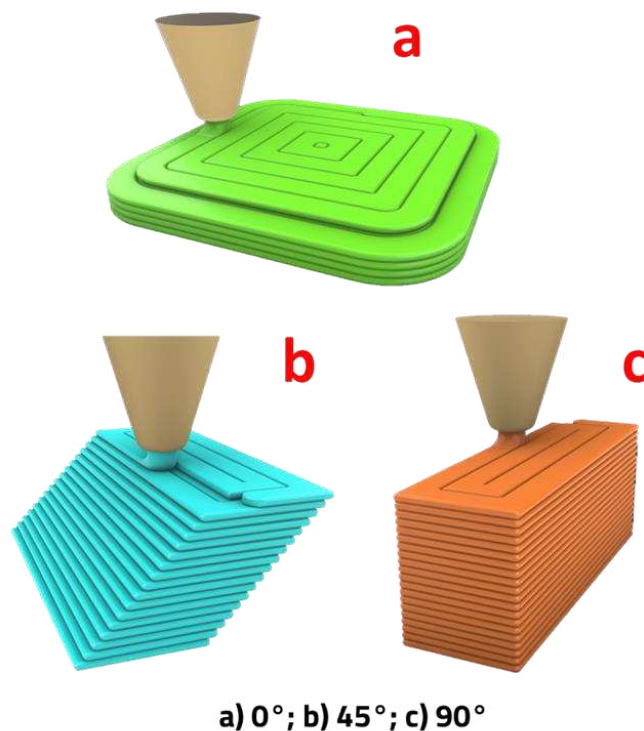


Figura 21. Rappresentazione grafica delle orientazioni di stampa: a) 0° , b) 45° , c) 90° .

Tab. 1: Caratteristiche di stampa e dei campioni.

Altezza layer	0.1 mm
Diametro ugello	0.4 mm
Orientazione di crescita rispetto al piano di stampa	0° - 45° - 90°
Trattamenti termici	Solubilization + Ageing (SA)

I campioni BMD sono stati sottoposti al trattamento termico H900 (SA) che consiste di un pretrattamento di solubilizzazione, cioè riscaldamento e mantenimento a 1040 °C per 2 ore e rapido raffreddamento in acqua e, successivamente, invecchiamento, ossia riscaldamento e mantenimento a 480 °C per 1 ora e raffreddamento in aria [9]. Sono state effettuate due ripetizioni per testare la riproducibilità dei dati ottenuti per ciascun tipo di campione: SA0, SA45, SA90 e WR [3].

4.3 Preparazione dei campioni

Inizialmente i provini si presentavano come lamiere di 25x25x3 mm (Fig. 22) e sono stati preparati attraverso una procedura prestabilita. La fase di preparazione ha come punto di partenza l'inglobamento dei campioni con una resina polimerica poliacrilica per limitare la superficie del campione e in modo da renderlo facilmente lavorabile. I campioni sono stati lappati per effettuare le analisi al fine di minimizzare la rugosità con l'utilizzo di carte abrasive in carburo di silicio a differente grana, in ordine: 320, 600, 800 e 1200 grit. Successivamente, è stato effettuato un lavaggio con sonicazione in acqua deionizzata per 5 minuti per rimuovere le sostanze polari residue, dopo la quale i campioni sono stati asciugati con aria compressa. In seguito, è stata eseguita un'altra sonicazione in normal-esano per 15 minuti per rimuovere le contaminazioni da sostanze apolari all'interno delle porosità. Ai campioni è stato poi applicato un nastro isolante protettivo in poliimmide sul quale è stato precedentemente realizzato un foro con diametro di 12 mm, in modo tale da lasciare esposta una superficie di area identica per tutti i campioni pari a 1,13 cm². Infine, è stato applicato ai campioni un contatto elettrico sigillato con resina epossidica bicomponente per isolarlo dalla soluzione. In Fig. 23 viene mostrato l'aspetto finale tipico di uno dei campioni alla fine della procedura di preparazione.

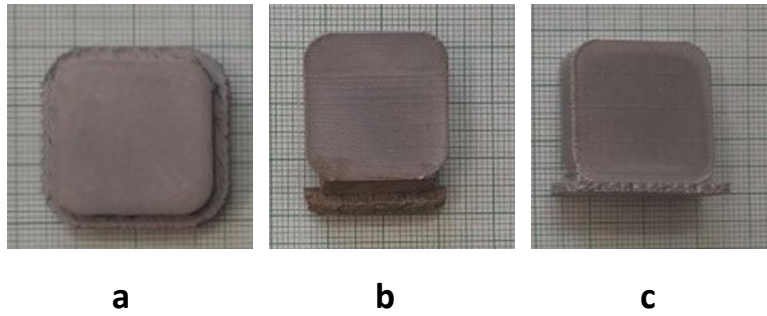


Figura 22. Aspetto dei campioni prima della preparazione. Piastre di 17-4 PH BMD™: a) 0° b) 45° c) 90°.



Figura 23. Aspetto dei campioni al termine della preparazione.

4.4 Analisi elettrochimiche per lo studio della resistenza a corrosione

I campioni sono stati sottoposti a quattro differenti tipologie di analisi elettrochimiche effettuate in una soluzione elettrolitica NaCl al 3.5% in peso disciolto in acqua deionizzata.

Per quanto riguarda il monitoraggio dell'OCP, i campioni sono stati mantenuti per 13 giorni nella cella elettrochimica (Fig. 24) e il loro potenziale di libera corrosione rispetto all'elettrodo di riferimento è stato monitorato nel tempo. Lo scan time, ovvero l'intervallo di tempo tra due acquisizioni successive del potenziale, era di 5 minuti. Per effettuare quest'analisi, sono stati impiegati due elettrodi. Il primo elettrodo è il Working, ovvero il campione in esame, il secondo è il Reference, cioè un elettrodo al calomelano saturo (SCE) con $E = 0.241 \text{ V vs. SHE}$. Durante i 13 giorni, il monitoraggio è stato fermato ogni 24h per effettuare la misura di impedenza. Il monitoraggio dell'OCP è stato effettuato due volte per testarne la ripetibilità.

Un'altra analisi ha previsto il monitoraggio dell'EIS, effettuata nell'intervallo di frequenze da 100 kHz a 0.01 Hz con ampiezza del segnale di 10 mV e acquisizione di 10 punti dec^{-1} . Questo tipo di analisi permette di ricavare l'opposizione al passaggio di corrente del film di passivazione. Per questa indagine è stata utilizzata la configurazione a tre elettrodi. Il primo elettrodo è stato il Working, ovvero il campione in analisi, il secondo è stato un Counter in titanio attivato che viene utilizzato

per chiudere il circuito di corrente e il terzo è stato il Reference SCE. Questa analisi è stata effettuata mentre si monitorava il potenziale a circuito aperto (OCP) a 0h, a 1h, a 24h e successivamente ogni 24h (cioè durante il monitoraggio, si fermava l'analisi e si eseguivano le impedenze) fino ad arrivare a 318h dall'immersione del provino nella soluzione. Anche l'EIS è stata eseguita con due ripetizioni e nella stessa cella elettrochimica (Fig. 24) in cui è stata effettuata l'OCP.

Dopo aver terminato la prima ripetizione dell'OCP, è stata effettuata la **CPP** nella stessa soluzione elettrolitica. In seguito al monitoraggio del potenziale di corrosione per verificare e assicurarsi di essere in condizioni di stazionarietà del potenziale di libera corrosione; si è proceduto con la polarizzazione a partire da un potenziale inferiore di -15 mV rispetto al potenziale di corrosione. La velocità di scansione è stata impostata a $0.083 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e sono stati registrati i valori di densità di corrente all'aumentare del potenziale tra campione ed elettrodo di riferimento. Quando la densità di corrente ha raggiunto la soglia prefissata di $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ è stata invertita la scansione e l'analisi è proseguita fino al raggiungimento di una nuova condizione di passività. Per questa analisi è stata utilizzata la medesima configurazione a tre elettrodi usata per l'EIS nella stessa cella e soluzione elettrolitica dell'OCP.

Dopo aver terminato la seconda ripetizione dell'OCP è stata effettuata la **CaPP**, ottenuta partendo da un potenziale di +10 mV superiore rispetto al potenziale di libera corrosione, il quale è misurato prima dell'inizio della polarizzazione fino al raggiungimento di un valore quasi stazionario, e proseguendo in direzione negativa con una velocità di scansione di $0.332 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ fino al raggiungimento di un potenziale di -1.2 V. Anche per questa analisi è stata utilizzata la stessa configurazione a tre elettrodi usata per l'EIS nella stessa cella e soluzione elettrolitica dell'OCP. Sono state registrate anche curve di CaPP su campioni BMD stampati con diverse orientazioni di stampa ma non trattati termicamente (as-sintered) e su campioni WR; tuttavia, queste non sono state registrate in seguito all'OCP e sono state effettuate per ottenere un confronto con le curve registrate in seguito all'OCP.

Terminate le analisi elettrochimiche i campioni sono stati lavati con acqua deionizzata e asciugati con aria calda. Con un pennarello rosso è stata delimitata la zona interessata dal contatto con la soluzione elettrolitica, individuata dal foro sul nastro in poliimmide. Successivamente sono stati sottoposti ad indagini di microscopia ottica con diversi ingrandimenti (5x, 10x e 20x), con l'obiettivo di verificare l'eventuale presenza di punti e zone con fenomeni di corrosione localizzata.

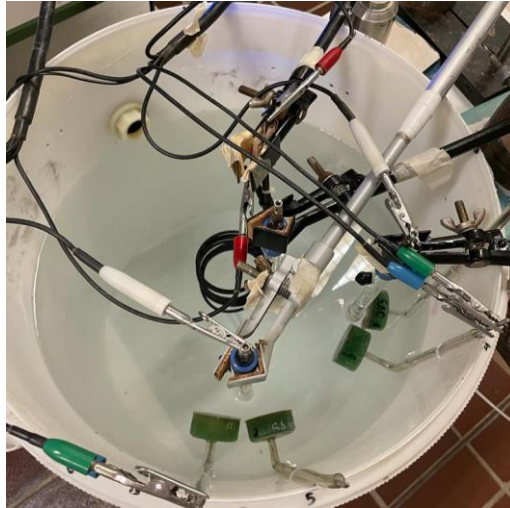


Figura 24. Foto della cella elettrochimica utilizzata (vista dall'alto) per le indagini di OCP, EIS CPP e CaPP.

4.5 Analisi dei picchi da curve OCP

L'analisi dei picchi è stata effettuata utilizzando le curve ottenute dal monitoraggio OCP al fine di identificare, quantificare e misurare le cadute di potenziale registrate nel tempo; in Fig. 25 viene riportata una schematizzazione di come vengono analizzate le curve. L'analisi dell'OCP è stata effettuata utilizzando una procedura che consiste nell'individuazione di una prima linea di base, ovvero di una prima linea di tendenza del potenziale di libera corrosione nel tempo, mediante l'applicazione di soglie sulla derivata della curva. Infatti, i punti in cui i picchi vanno verso valori più negativi e quelli in cui poi ritornano alla linea di base sono caratterizzati da una derivata elevata in valore assoluto, negativa quando il picco tende verso valori di potenziale negativi e positiva quando il picco tende verso valori di potenziale positivi. Le soglie imposte sulla derivata eliminano questi punti a derivata elevata in valore assoluto permettendo di ottenere una prima linea di base che contiene però anche i punti prossimi ai minimi dei picchi, per i quali la derivata ha un valore assoluto basso. Successivamente, si applica un'ulteriore soglia che permette di escludere tali punti fissando un intervallo di potenziale al di sotto della linea di tendenza individuata, oltre il quale i punti della curva vengono esclusi poiché appartenenti a un picco negativo di potenziale piuttosto che alla linea di base finale. Si ottiene così una seconda linea di tendenza che corrisponde alla linea di base definitiva. A questo punto si individuano i picchi e i parametri caratteristici tramite l'utilizzo di una macro: 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 raggiunto, la variazione di potenziale tra il picco e la linea di base e l'area. L'algoritmo considera come picchi le cadute (variazioni con segno negativo) di

potenziale in valore assoluto superiori ad una linea di soglia impostata a -10 mV dalla linea di base (Fig. 25), ed è necessario un controllo empirico per valutare la corretta posizione della linea di soglia, poiché alcune cadute di potenziale potrebbero essere considerate in modo scorretto.

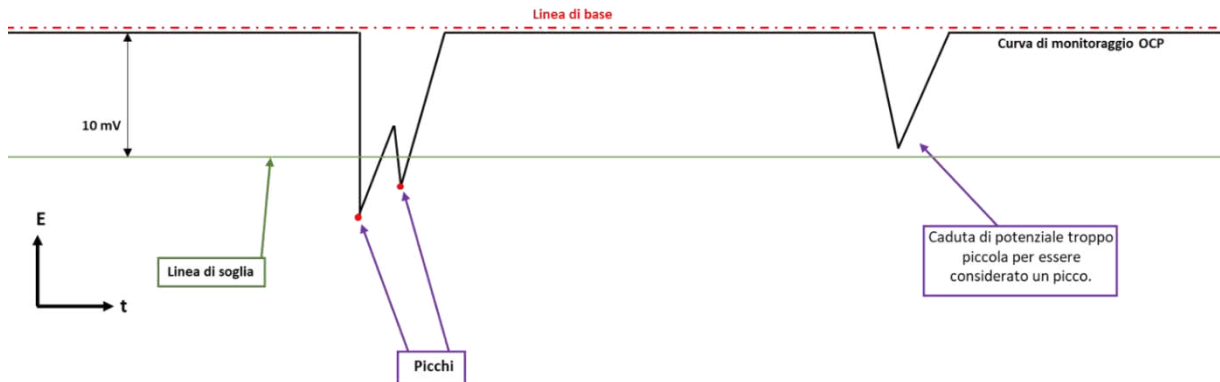


Figura 25. - Illustrazione schematica dell'individuazione dei picchi

4.5.1 Calcolo aree delle cadute di potenziale

La regione compresa tra la linea di base e la curva dell'OCP, che è l'area della caduta di potenziale, si può approssimare correttamente con dei trapezi. In Fig. 26 si possono osservare come sono costruiti questi trapezi. I punti sulla linea nera rappresentano la misura del potenziale di picco dell'OCP, mentre sulla linea arancione ci sono i corrispondenti punti proiettati sulla baseline; le linee rosse tratteggiate che congiungono i punti posizionati sulle due curve fungono da basi del trapezio, che valgono $E_{b1}-E_1$ e $E_{b2}-E_2$. L'altezza è data dalla differenza tra E_{b1} e E_{b2} , che corrisponde all'intervallo di scansione del potenziale a circuito aperto (5 minuti). Quindi l'area di un picco sarà data dalla somma di tutte le aree dei trapezi che compongono il picco stesso, e sarà misurata in $mV \cdot h$.

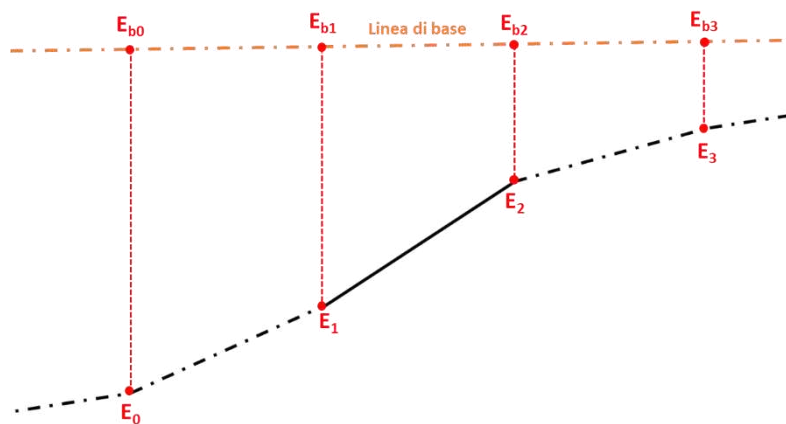
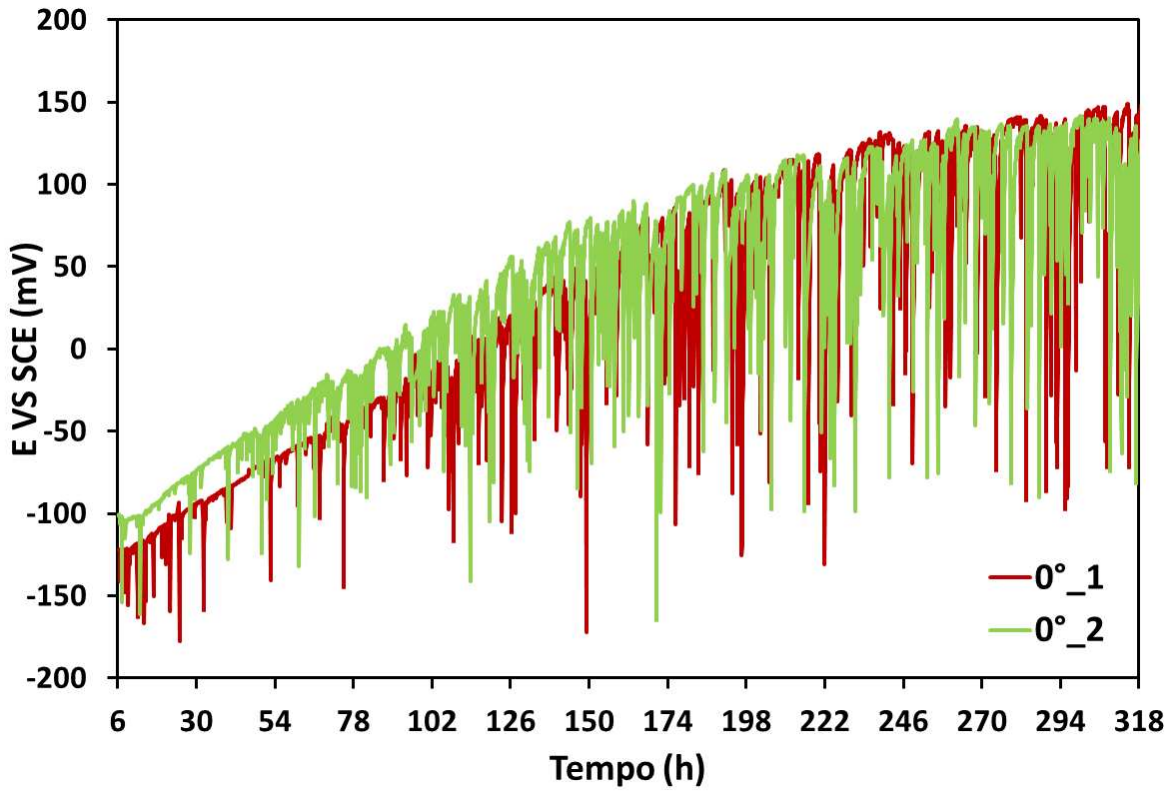


Fig. 26 - Schematizzazione di un tratto di curva dell'OCP in risalita da un picco. In arancione è evidenziata la linea di base e in nero la curva discreta che descrive il monitoraggio dell'OCP. Il trapezio è definito dai quattro punti rossi, due collocati sulla curva dell'OCP ($E_{1,2}$) e due nei corrispondenti punti della linea di base ($E_{b1,2}$)

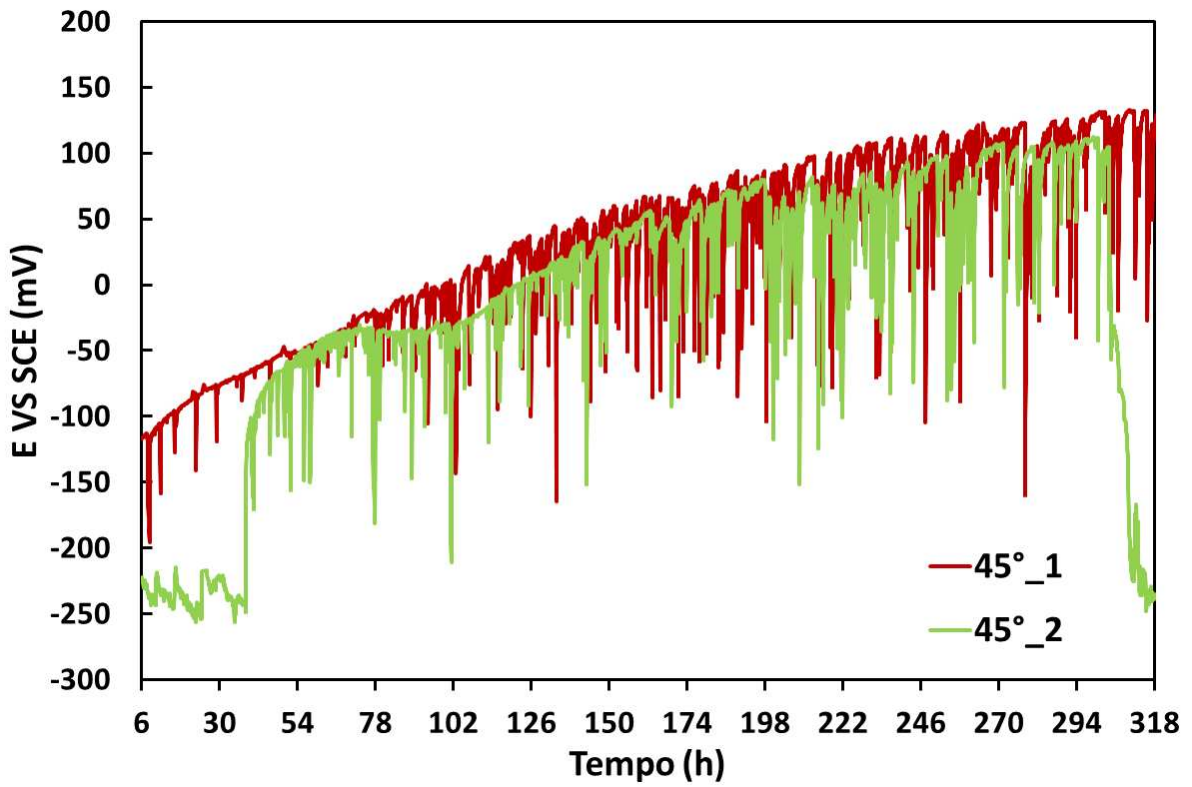
5. Risultati sperimentali e discussione

5.1 Risultati OCP

Le curve ottenute dal monitoraggio dell'OCP sono rappresentate in Fig. 27 e Fig. 28 e mostrano un andamento crescente, ad eccezione di alcuni casi in cui si ha un'evidente caduta del potenziale (Fig. 27b-28a) che può essere attribuibile a fenomeni di corrosione localizzata. L'osservazione delle curve OCP indica che il WR non ha lo stesso comportamento dei provini BMD, poiché la curva del WR ha meno picchi che raggiungono valori di caduta del potenziale inferiori rispetto ai provini stampati. Inoltre, si osserva sia per i campioni BMD che WR che dopo 100-150 ore il numero di picchi è maggiore rispetto all'inizio, suggerendo un aumento del numero di eventi in funzione del tempo. Il campione SA45 mostra due cadute di potenziale nella seconda ripetizione e della durata di molte ore (Fig. 27b); in particolare, una all'inizio del monitoraggio e una verso la sua conclusione. Già dalla prima caduta durante il monitoraggio sulla superficie esposta sono stati osservati prodotti di corrosione. Anche nell'SA90 è stata osservata una caduta di potenziale poco prima delle 270h (Fig. 28a) anche se la curva non mantiene potenziali bassi ma inizia ad andare verso potenziali più alti subito dopo la diminuzione del potenziale; alla fine del monitoraggio non sono stati osservati prodotti di corrosione sulla superficie di questo campione. Analizzando in generale tutte le curve, si può dire che l'SA0 si avvicina alle caratteristiche del WR.

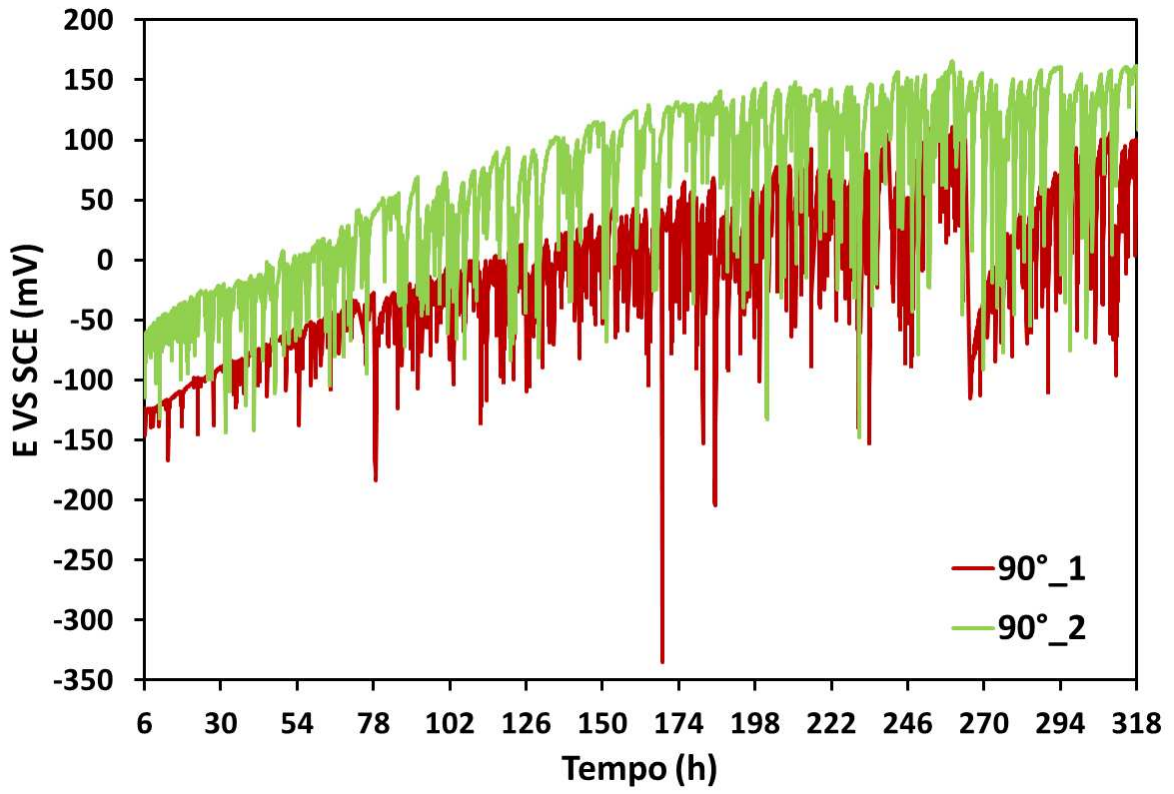


(a)

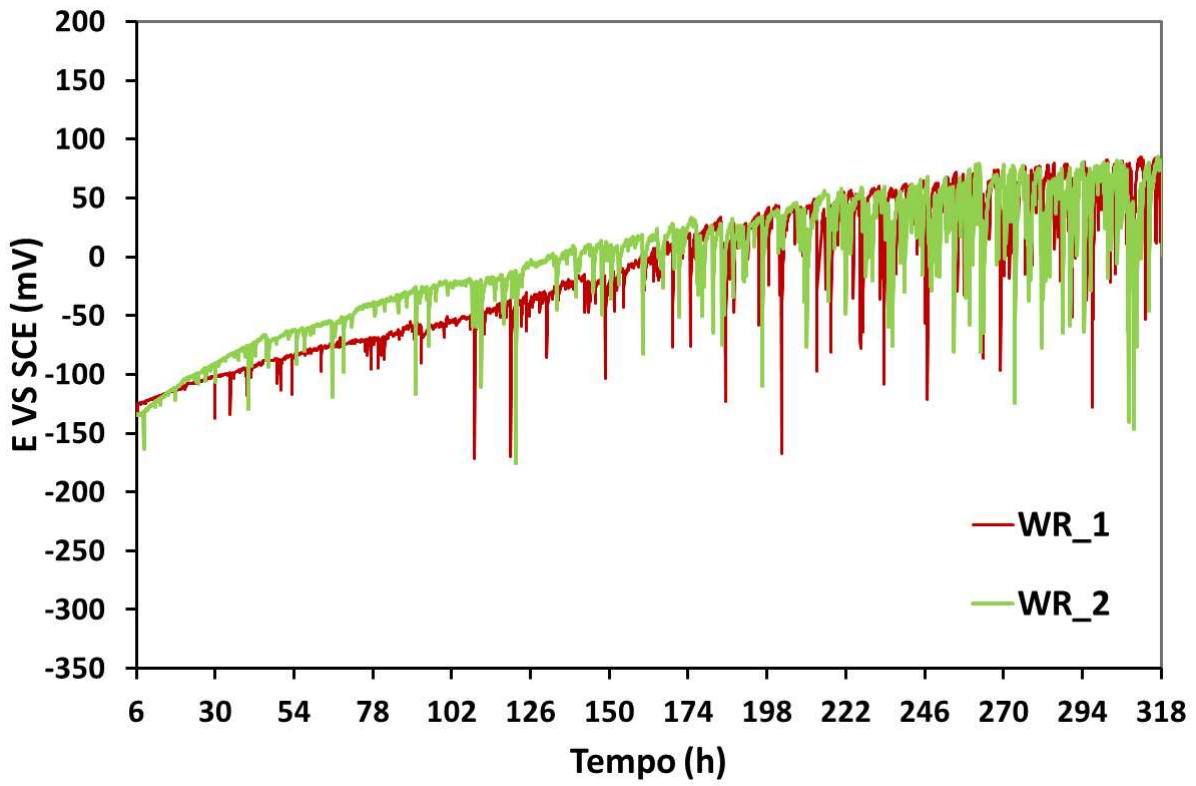


(b)

Figura 27. Curve OCP dei campioni: (a) SA 0°, (b) SA 45°



(a)

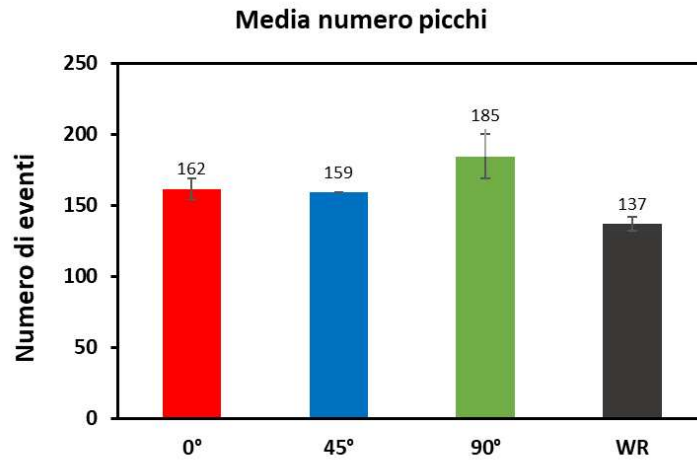


(b)

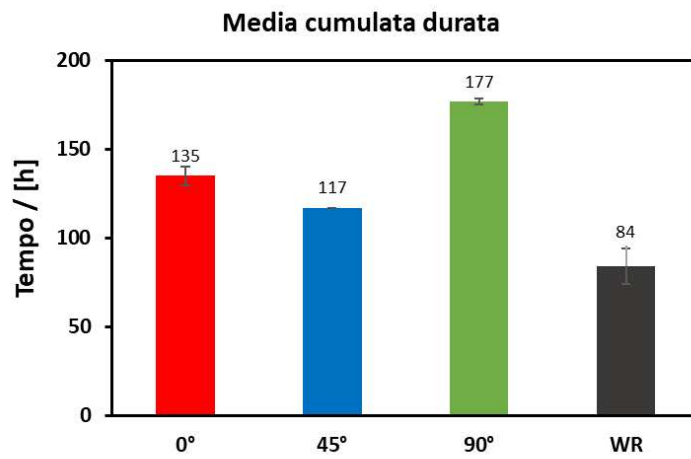
Figura 28. Curve OCP dei campioni: (a) SA 90°, (b) WR

5.2 Risultati ottenuti dall'analisi dei picchi

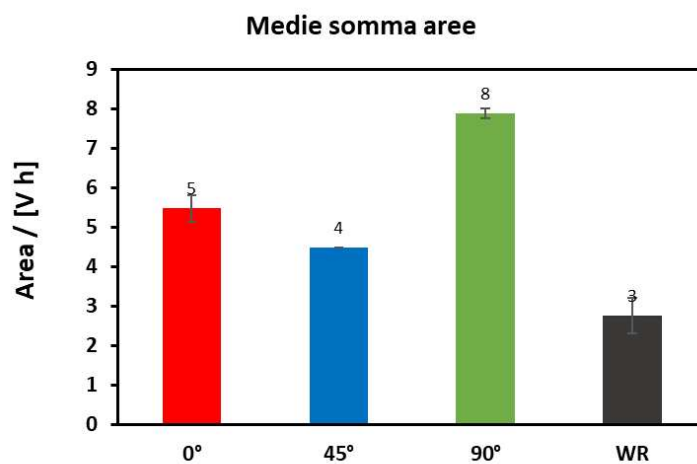
Per l'analisi dei picchi dell'OCP, sono stati considerati come parametri più significativi la media totale del numero di picchi, la durata cumulata media espressa in ore e l'area cumulata media espressa in mV·h (Fig. 28). Si tratta di valori medi poiché per ogni tipologia erano a disposizione due campioni per ogni orientazione di stampa, su è stato eseguito il monitoraggio. Ad ogni valore è stata associata la relativa deviazione standard. L'analisi dei picchi è stata effettuata solo per i campioni non corrosi. Pertanto, poiché durante la seconda ripetizione dell'SA45 il campione si è corroso, il valore medio è risultato coincidere con l'unico valore disponibile, mentre la deviazione standard non è stata calcolata. Dai dati è emerso che i campioni con orientazione 0° e 45°, hanno meno picchi e con intensità e durata minore, rispetto al campione con orientazione a 90°; tuttavia il WR, risulta essere il migliore, anche se i due provini stampati si avvicinano molto alle sue caratteristiche. In Fig. 28a si può vedere che quasi tutti i provini si attestano attorno agli stessi valori. L'unica eccezione riguarda l'SA90 che ha molti picchi e si colloca più in alto rispetto ai campioni stampati e al campione forgiato. L'andamento di tutti i campioni è simile sia per la cumulata della durata (fig 28b) e sia per la cumulata area (fig 28c). Il WR mostra una cumulata durata e area minore rispetto ai campioni stampati, mentre l'SA0 e l'SA45 mostrano dei parametri simili tra di loro; quindi, probabilmente avranno delle caratteristiche di resistenza a corrosione simili. Il campione con orientazione di stampa a 90°, invece, è significativamente diverso perché il valore assunto dai parametri descritti è molto più elevata.



(a)



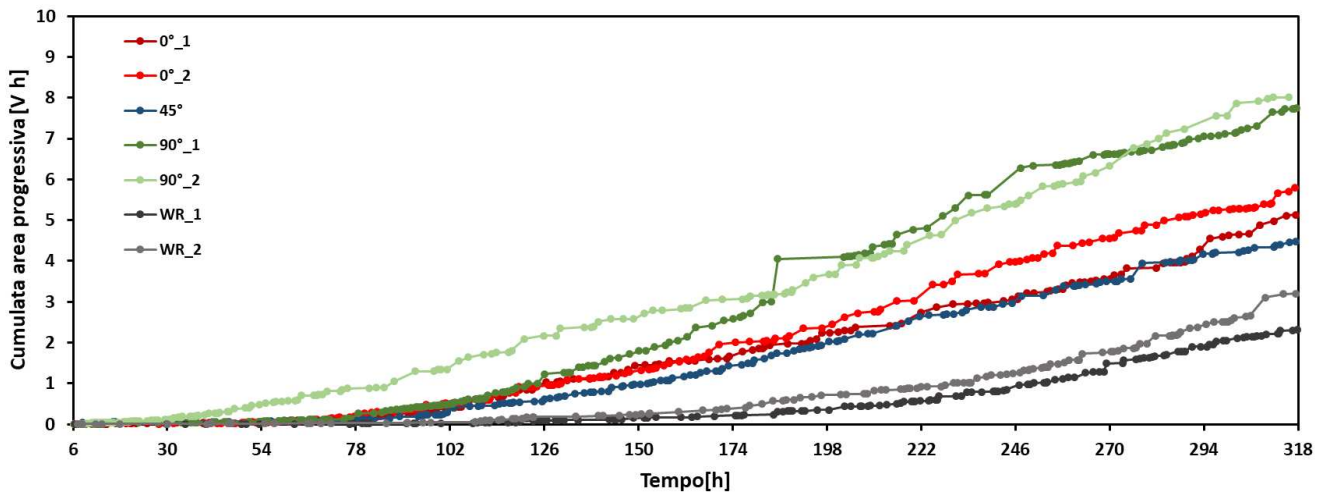
(b)



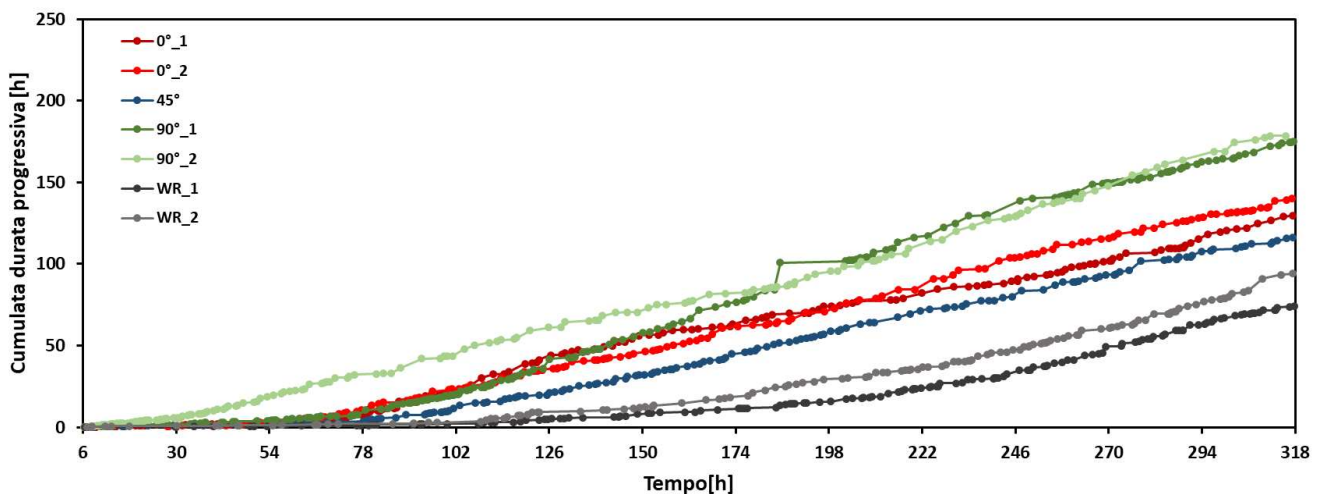
(c)

Figura 28. Risultati dell'analisi dei picchi: (a) media del numero totale dei picchi, (b) durata cumulata media e (c) area cumulata media. La semi-ampiezza delle barre di errore è pari alla deviazione standard ed è riportata solo per i campioni per cui essa è definita.

In Fig. 29 è raffigurato l'andamento dell'area cumulata progressiva e del tempo cumulato progressivo dei picchi; si può notare che alla fine del monitoraggio, si sono formati tre gruppi: il primo gruppo è rappresentato, dalle due ripetizioni degli SA90, che si trovano molto più in alto dei provini stampati. Il secondo gruppo è formato dai due campioni SA0° e il campione con orientazione a 45°, i quali si trovano in una zona intermedia tra gli SA90 e i due WR. L'ultimo gruppo è formato dai due WR che si trovano più in basso di tutti i provini stampati. Complessivamente tutti i campioni analizzati crescono e in generale ogni gruppo cresce allo stesso modo e negli stessi momenti, a differenza del primo gruppo (SA90), in cui c'è la crescita, ma non avviene in egual modo. Anche la Fig. 29b, che raffigura la tendenza della durata cumulata progressiva, presenta le stesse informazioni, poiché si distinguono gli stessi raggruppamenti nello stesso ordine.



(a)



(b)

Figura 29. (a) Rappresentazione grafica dell'andamento dell'intensità progressiva cumulata **(b)** Rappresentazione grafica dell'andamento della durata progressiva cumulata

L'analisi dei range dei picchi è stata impiegata per esaminare giornalmente l'andamento dei picchi; nello specifico, il range Δt , riporta quanti picchi hanno durata minore o maggiore di 30 minuti ogni giorno (Fig. 30). Il range area indica il numero di picchi che ogni giorno, hanno intensità minore o maggiore di $10 \text{ mV}\cdot\text{h}$ (Fig. 31). Infine, il range ΔE , mostra la quantità di picchi che quotidianamente, ha un valore di ΔE maggiore o minore di 50 mV (Fig. 32). Tutti questi grafici forniscono la stessa informazione, cioè che inizialmente i picchi durano poco, hanno poca intensità e la caduta di potenziale non è ampia, invece verso il termine della misurazione, si osserva che i picchi con durata, area e ΔE maggiore, aumentano, mentre diminuiscono quelli a bassa area, durata e caduta di potenziale.

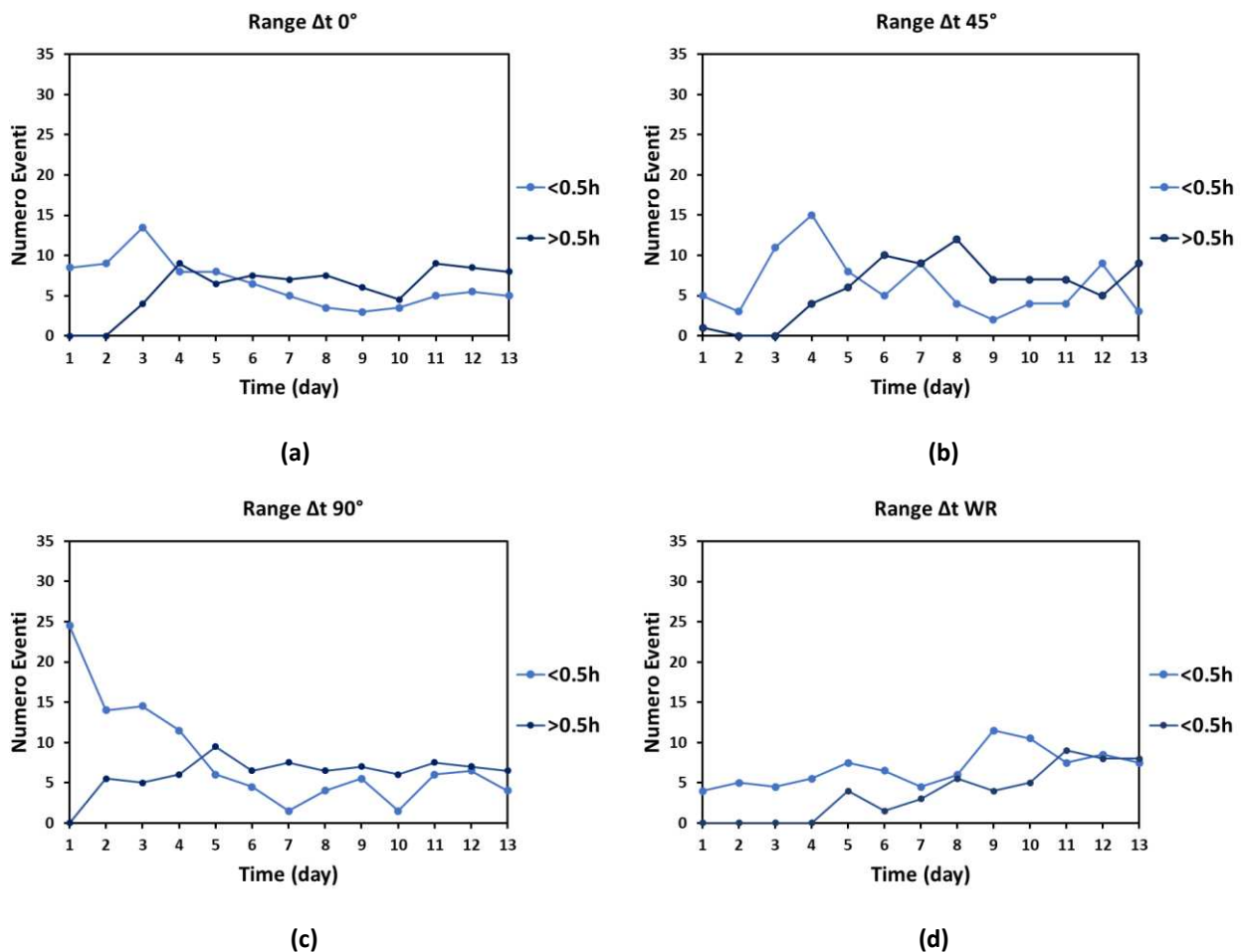
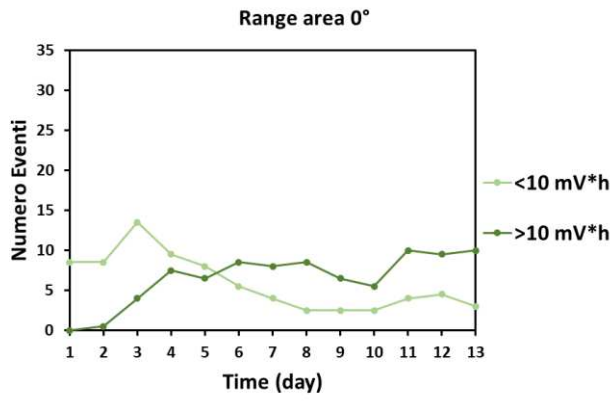
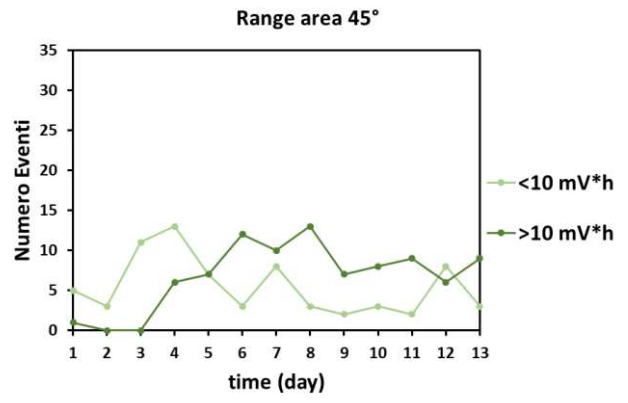


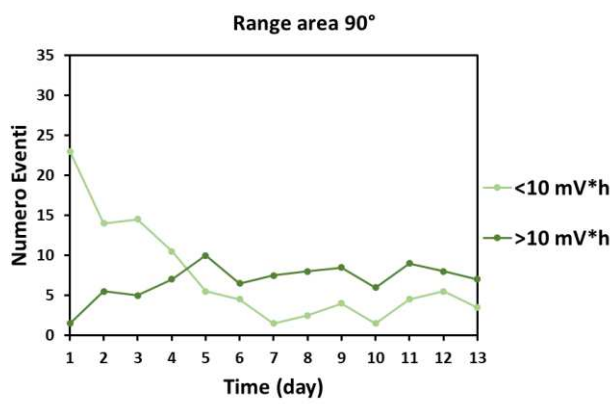
Figura 30. Risultati analisi dei picchi range dt: (a) SA 0° , (b) SA 45° , (c) SA 90° , (d) WR.



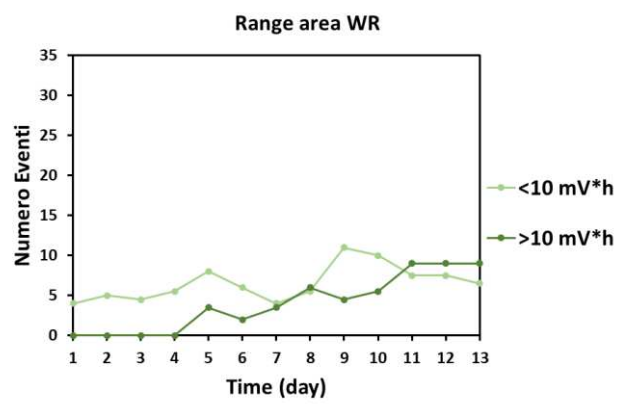
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 31. Risultati analisi dei picchi range area: (a) SA0°, (b) SA45°, (c) SA90°, (d) WR.

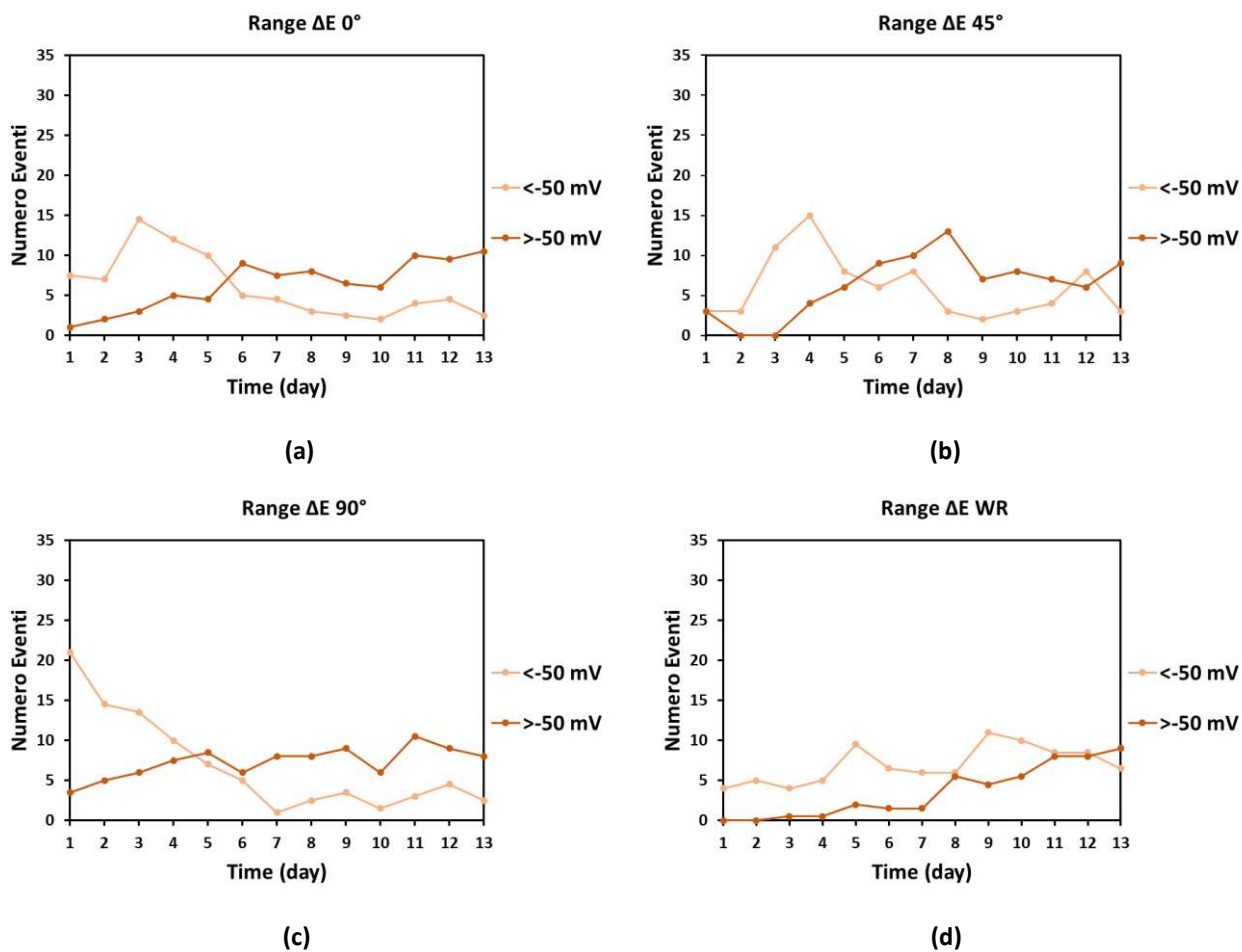


Figura 32. Risultati analisi dei picchi range ΔE : (a) SA0°, (b) SA45°, (c) SA90°, (d) WR.

5.3 Risultati EIS

In Fig. 33 e Fig. 34 sono illustrati i grafici che rappresentano il monitoraggio dell'impedenza della prima e della seconda ripetizione. Sull'asse delle ascisse è rappresentata la componente reale del modulo dell'impedenza, mentre sull'asse delle ordinate è graficata la componente immaginaria del modulo dell'impedenza, che sono raffigurate su un grafico detto Nyquist. Il modulo dell'impedenza a basse frequenze può essere associato alle proprietà di resistenza a corrosione del film di passivazione: il campione con un film di passivazione più compatto e spesso, avrà il modulo dell'impedenza più elevato, mentre quello con un film di passivazione meno protettivo, avrà il modulo dell'impedenza inferiore. Si evince dall'osservazione dei grafici che in generale per tutti i campioni sussiste un andamento crescente del modulo in funzione del tempo. I campioni SA0 (Fig. 33a) e SA45 (Fig. 33b) hanno il valore della componente immaginaria del modulo simile e più alta rispetto agli altri due campioni, ma la componente reale è maggiore nel provino con orientazione di stampa a 45°. L'SA90 (Fig. 33c) risulta essere il campione con il modulo minore, mentre il WR (Fig.

33d) si posiziona tra il campione con orientazione di 90° e gli altri due. Questo sta a significare che L'SA45 avrà il film di passivazione migliore in termini di resistenza a corrosione, mentre il peggiore lo avrà l'SA90 avendo il minor modulo dell'impedenza. La resistenza a corrosione del film di passivazione dell'SA0 sarà simile all'SA45, mentre quello del WR sarà leggermente inferiore. Ne è un esempio il campione con orientazione a 45° della seconda ripetizione (Fig. 34b) che ha un valore del modulo dell'impedenza a 336h (cioè al termine dell'analisi), che è diminuito, rispetto ai precedenti valori. Questo conferma ciò che è stato detto in precedenza cioè che il campione si è corroso, poiché si è rotto il film di passivazione.

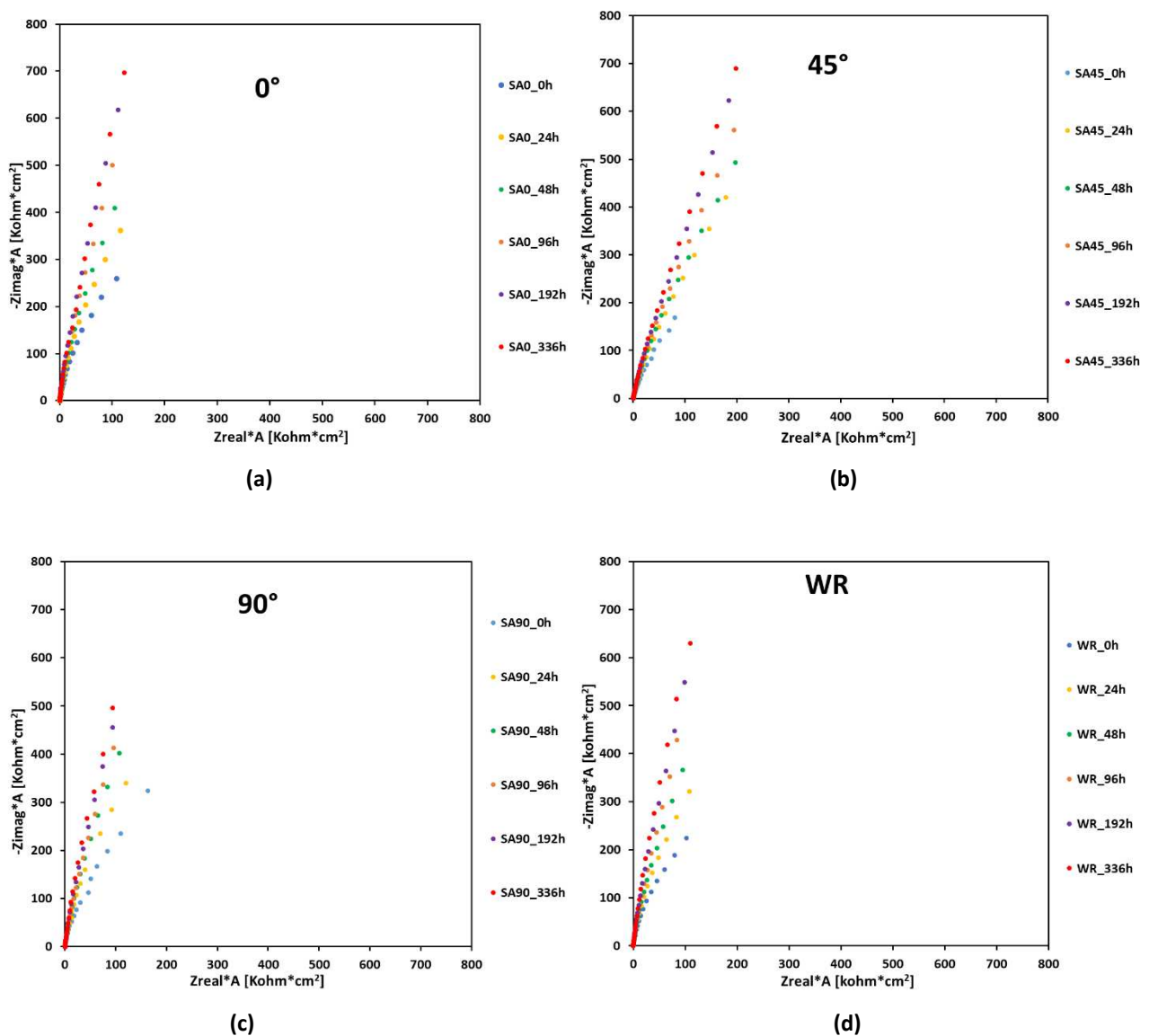


Figura 33. Grafici dei risultati dell'EIS della prima ripetizione: (a) per il campione a orientazione 0°, (b) per il campione a orientazione 45°, (c) per il campione a orientazione 90°, (d) per il campione forgiato.

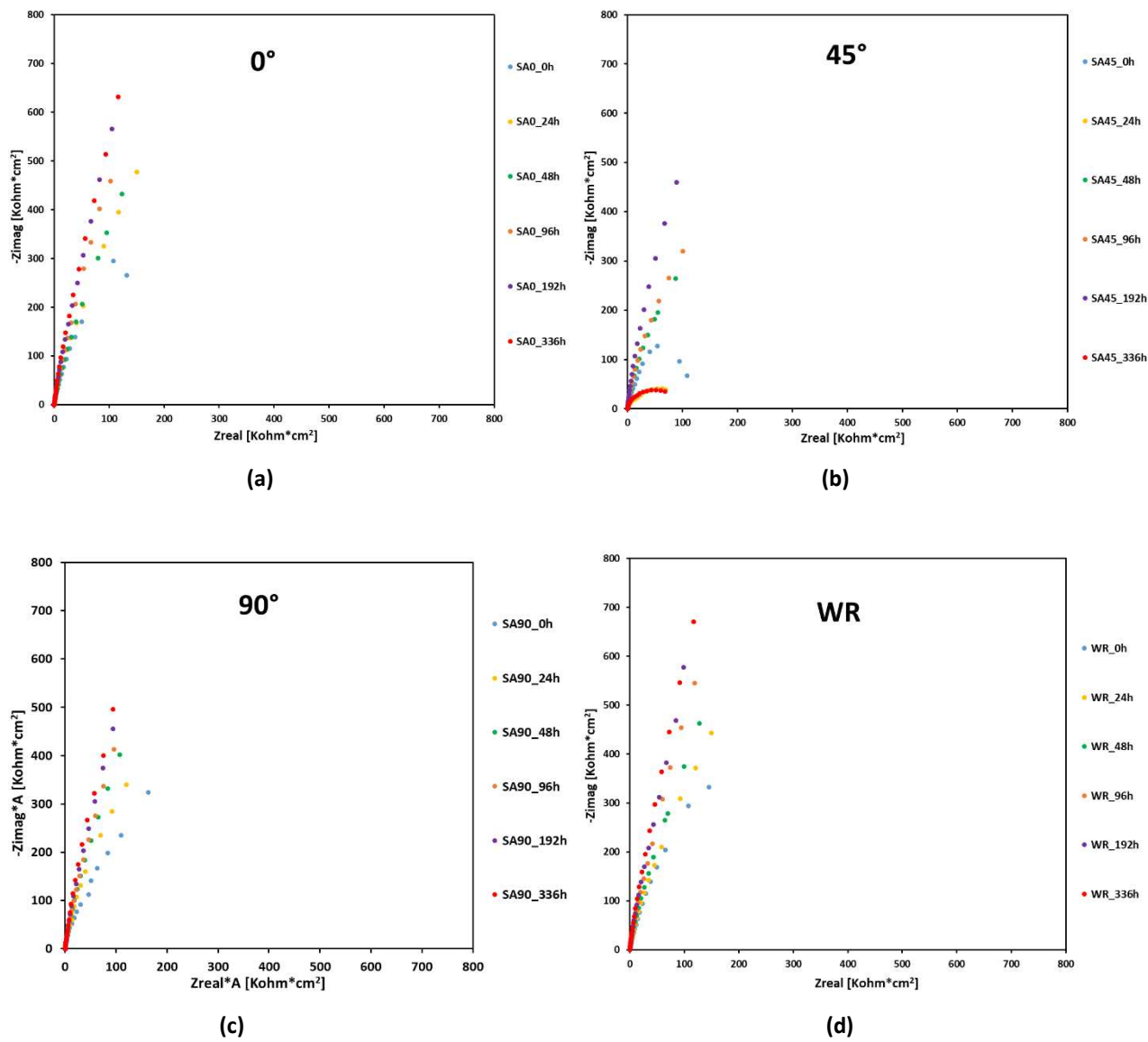


Figura 34. Grafici dei risultati dell'EIS della seconda ripetizione: **(a)** per il campione a orientazione 0° , **(b)** per il campione a orientazione 45° , **(c)** per il campione a orientazione 90° , **(d)** per il campione forgiato.

5.4 Confronto EIS-OCP

Nella Fig. 35 viene rappresentato il confronto tra l'andamento nel tempo del modulo dell'impedenza e della baseline dell'OCP; infatti, sull'asse x vengono graficate le ore, sull'asse delle ordinate di sinistra il valore dell'impedenza preso a 20 mHz e sull'asse delle ordinate di destra il potenziale. Si può osservare che sia l'impedenza che l'OCP, hanno un andamento molto simile, quindi sono confrontabili tra loro.

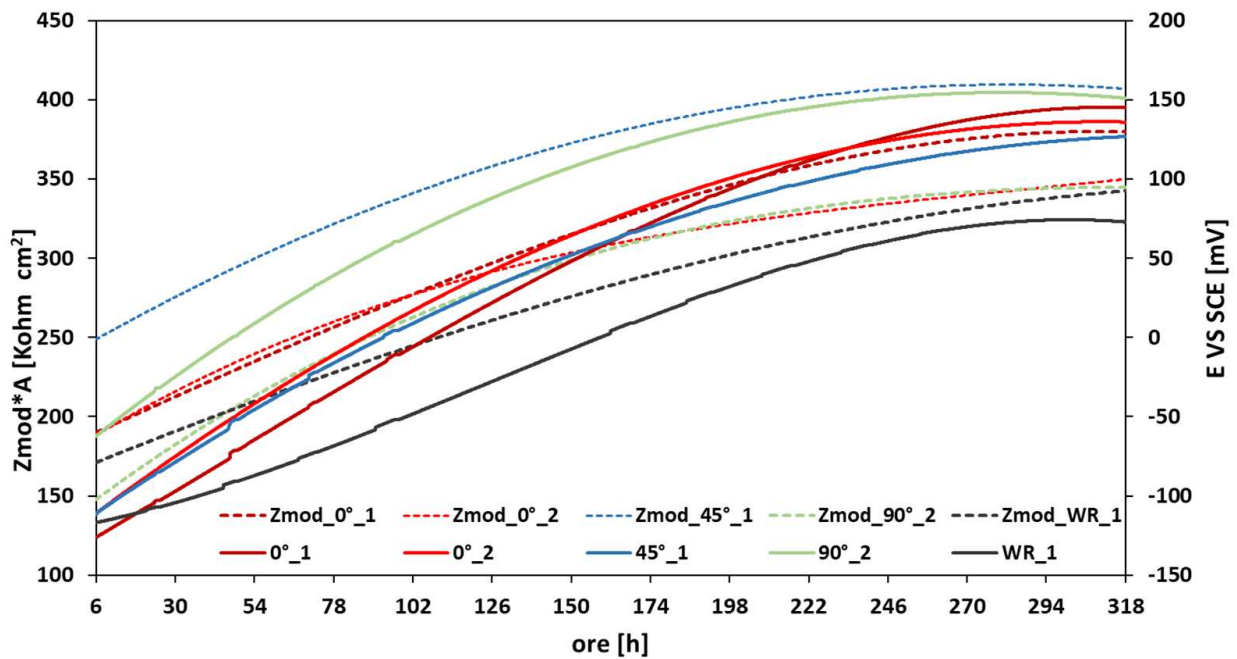


Figura 35. Grafico del confronto tra EIS e OCP

5.5 Risultati curve di polarizzazione catodica

In Fig. 36 sono rappresentate le curve di CaPP registrate in seguito al monitoraggio dell'OCP; per confronto, sono state eseguite anche delle curve CaPP di campioni non monitorati in OCP. Le curve CaPP post-OCP evidenziano una diminuzione della densità di corrente di corrosione e un aumento del potenziale di corrosione. Tuttavia, non sono state riscontrate grandi differenze nella pendenza del tratto di attivazione dell'ossigeno, suggerendo che non erano in atto processi che modificavano la cinetica di riduzione dell'ossigeno sulla superficie del campione, come ad esempio la presenza di microrganismi.

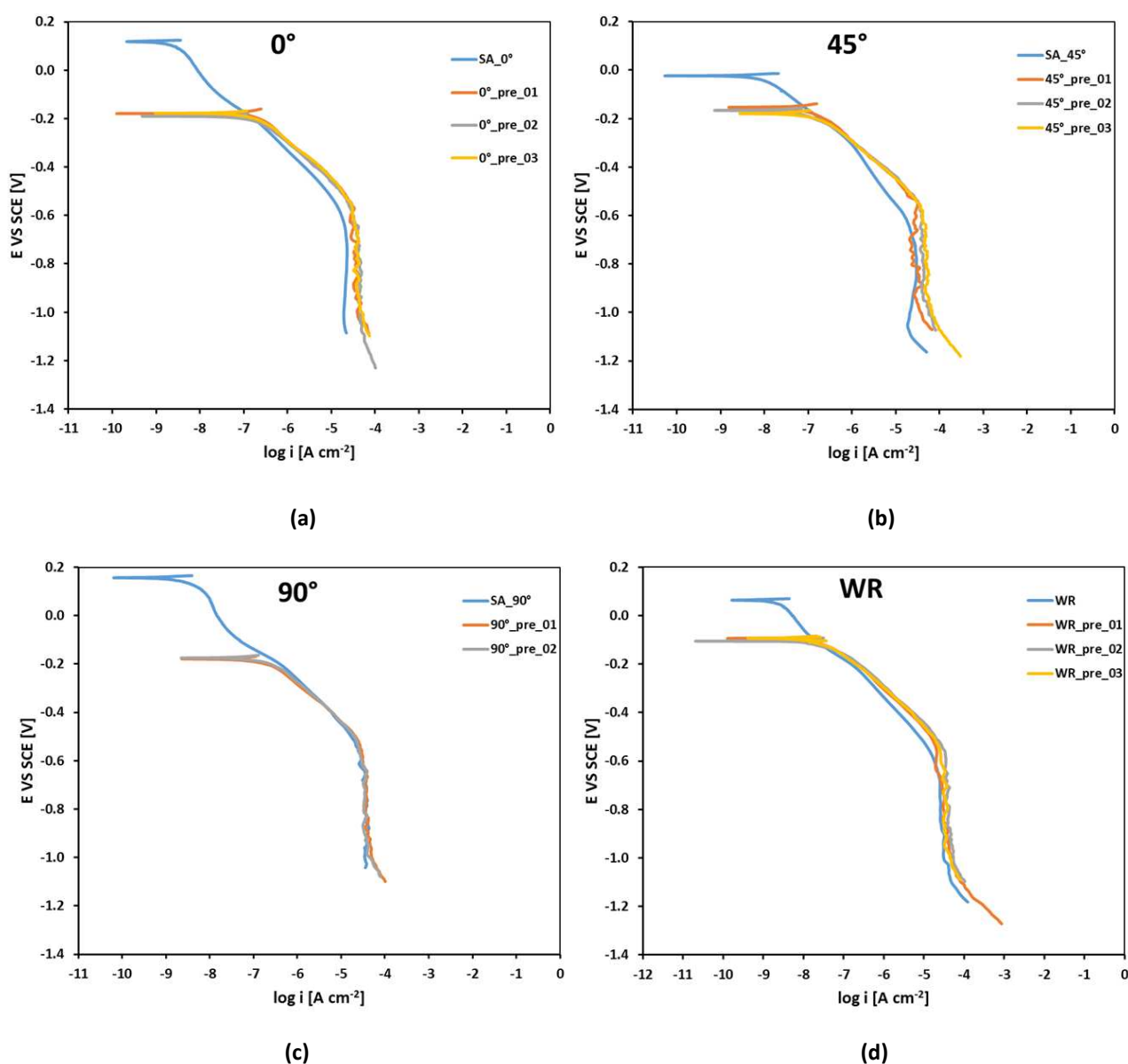


Figura 36. Curve CaPP effettuate dopo il monitoraggio OCP della 2° ripetizione: (a) per il campione a orientazione 0°, (b) per il campione a orientazione 45°, (c) per il campione a orientazione 90°, (d) per il campione forgiato.

5.6 Risultati curve di polarizzazione ciclica anodica

Per analizzare le curve di polarizzazione ciclica anodica (CPP), bisogna tenere conto di diversi parametri:

- Il potenziale di corrosione, che riflette la nobiltà del campione (E_{corr})
- Il potenziale di corrosione localizzata (E_{pit})
- Il potenziale di ripassivazione (E_{rip})
- La densità di corrente associata al tratto di passivazione.

Le curve CPP mostrate in Fig. 37 sono state registrate in seguito alla prima ripetizione del monitoraggio dell'OCP dei campioni analizzati in questo studio. Si nota immediatamente che nessun campione si trova in condizione di passività perfetta; poiché il potenziale di ripassivazione, si trova al di sotto del potenziale di corrosione. Questo significa che il film di passivazione di tutti i campioni, dopo essersi rotto, non si è riformato in tempo, lasciando la superficie dell'acciaio scoperta permettendo così la corrosione. Questa cosa, che si vedrà nel prossimo paragrafo, è confermata anche dalla microscopia ottica. Tutti i campioni hanno un potenziale di corrosione simile, quindi dopo 13 giorni di immersione, hanno all'incirca la stessa nobiltà. Una prima differenza, si inizia a vedere, nel tratto di passivazione; i campioni con orientazione a 0° e 45° lo hanno simile, e più lungo rispetto agli altri due campioni presi in esame. Si vede inoltre che questo tratto di passivazione, nei campioni stampati e trattati termicamente, non presenta dei pit metastabili, al contrario, il campione forgiato, ne possiede alcuni. Conseguenza del tratto di passivazione più lungo è che i campioni SA0 e SA45, avranno il potenziale di corrosione localizzata, più in alto rispetto al SA90 e al WR, quindi i primi che hanno all'incirca lo stesso valore di potenziale di corrosione localizzata, hanno minore suscettibilità al danneggiamento del film di passivazione. La densità di corrente di passivazione misurata si aggira in un range tra i $10^{-9} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $10^{-8} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, per tutti i campioni. Il potenziale di ripassivazione del campione stampato a 0° è il più alto, ciò significa che è il campione che ricostruisce il film di passivazione più velocemente. Il potenziale di ripassivazione del WR si posiziona un po' più in basso del SA0. Il potenziale del provino con orientazione di stampa a 45° , si rivela il peggiore, poiché è il più basso, ciò significa che è il campione che impiega più tempo per riformare il film di passivazione. L'SA90 si posiziona tra il WR e l'SA45. Da quest'analisi quindi si evince che l'SA0 e l'SA45 sono simili, ma il primo è migliore, e sono seguiti da WR e SA90. Quest'analisi, conferma che il campione con orientazione di stampa a 90° è il peggiore, mentre per la prima volta si consta che 2 campioni stampati, sono migliori del campione forgiato.

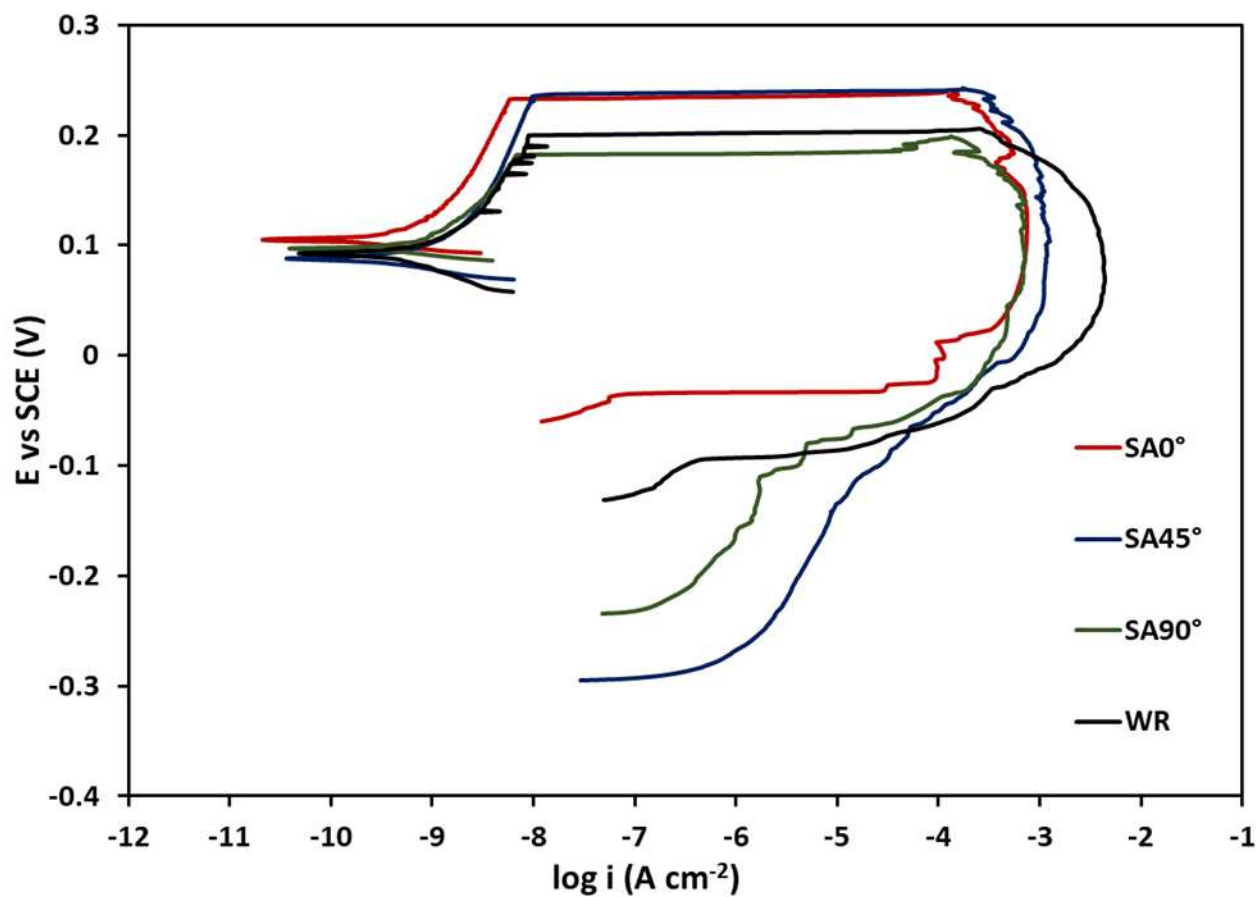
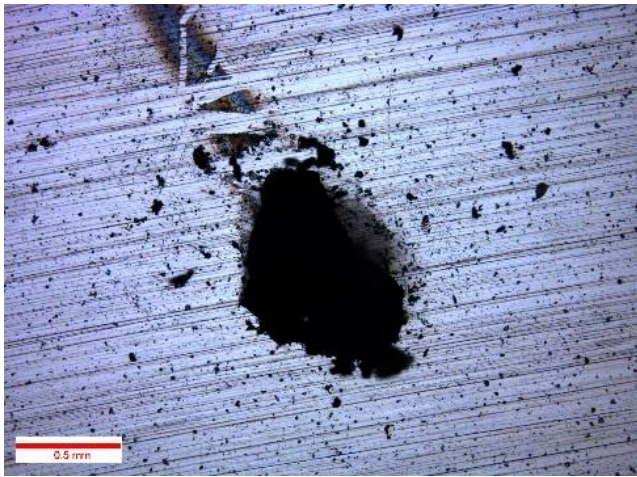


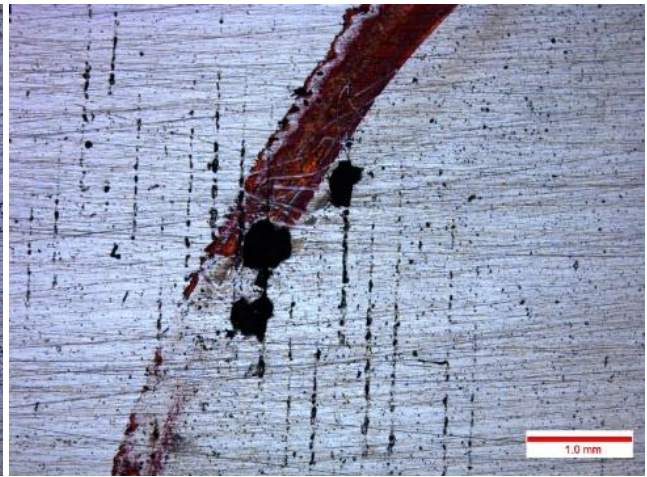
Figura 37. Curve CPP effettuate dopo il monitoraggio OCP della 1° ripetizione.

5.7 Microscopia ottica

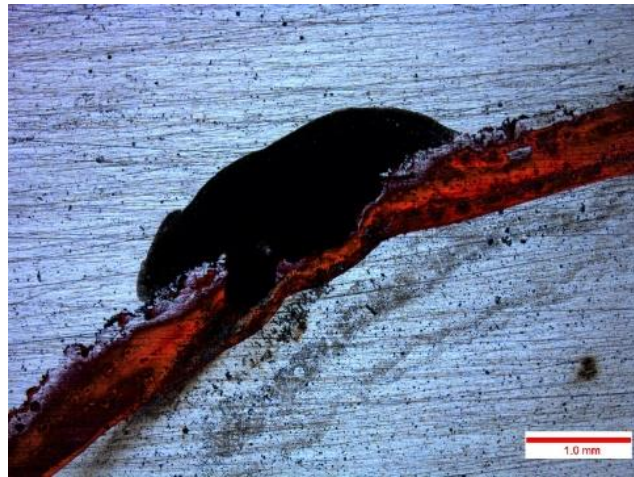
Dopo aver svolto le analisi elettrochimiche, i provini sono stati esaminati al microscopio con diversi obiettivi: 5x, 10x e 20x, per valutare segni di corrosione o corrosione localizzata. Si osserva che, a differenza di altri studi, non tutti i provini presentano segni di corrosione localizzata; nello specifico in due campioni della seconda ripetizione (Fig. 39c-d). Questo si può giustificare poiché dopo l'OCP della seconda ripetizione sono state effettuate le polarizzazioni catodiche, che non determinano la corrosione dei campioni analizzati contrariamente dalle polarizzazioni anodiche della prima ripetizione dove invece sono presenti svariati segni di corrosione (Fig. 38).



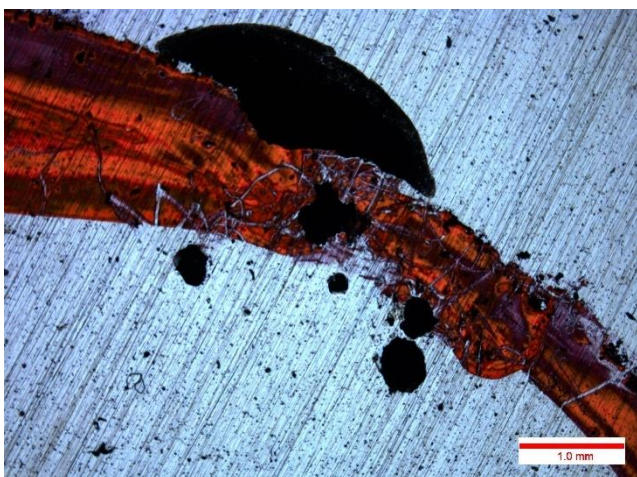
(a)



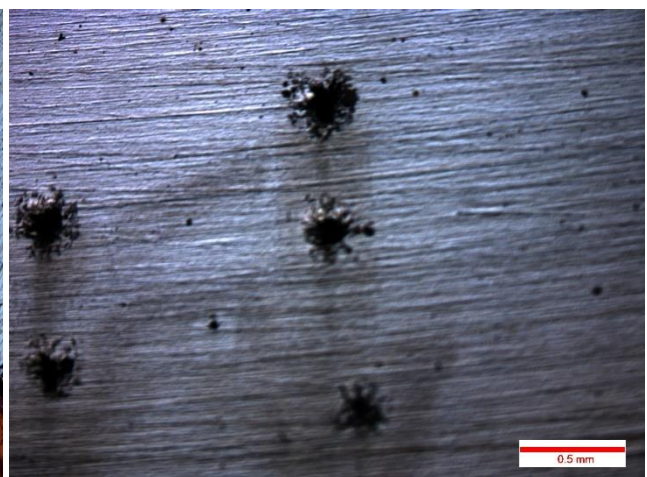
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 38. Immagini al microscopio ottico, con ingrandimento, dei fenomeni di corrosione localizzata sulla superficie esposta di campioni di 17-4 PH BMD™ della prima ripetizione: **(a)** SA0. **(b)** SA45. **(c)** SA45. **(d)** SA90. **(e)** WR.

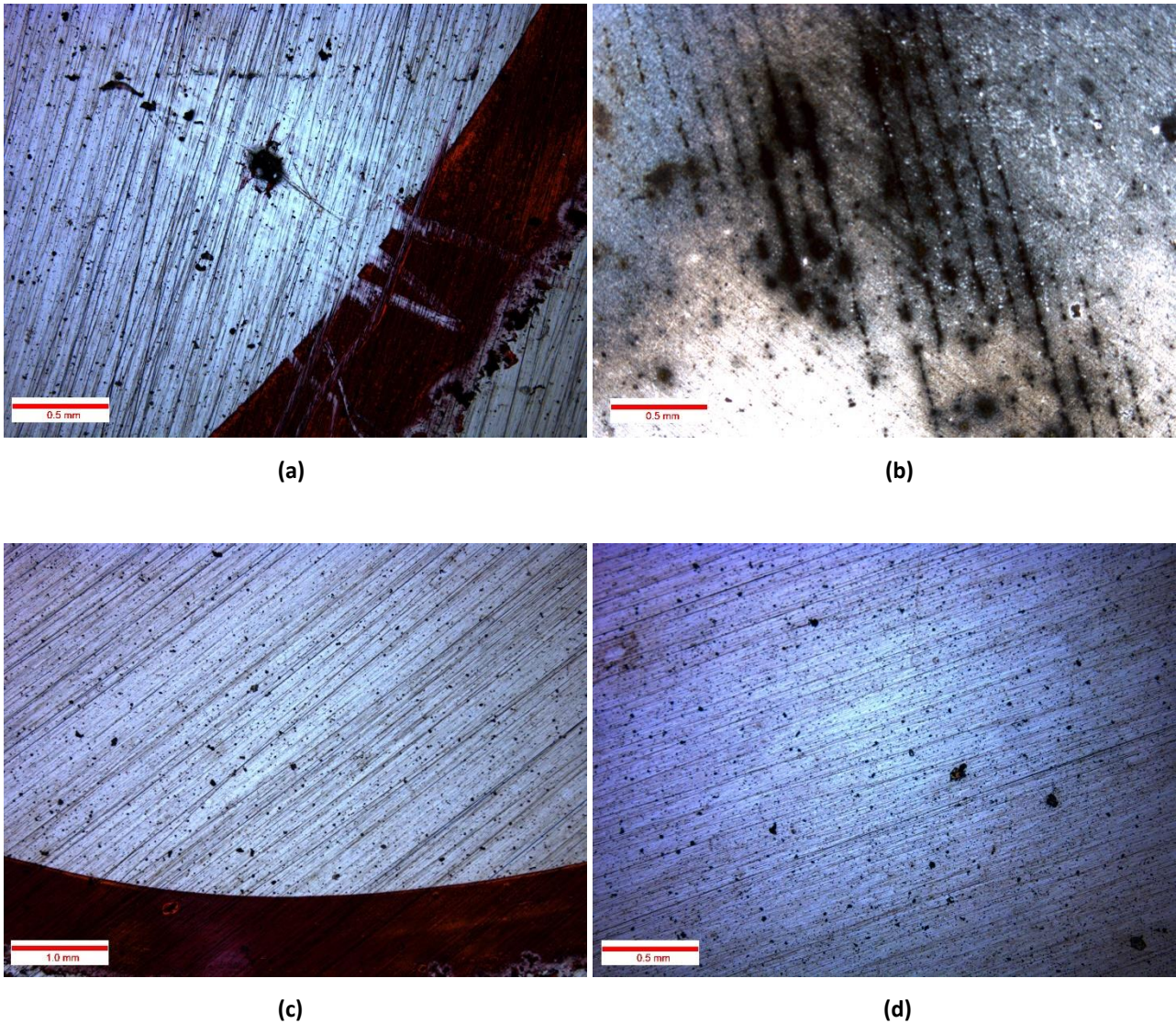


Figura 39. Immagini al microscopio ottico, con ingrandimento, dei fenomeni di corrosione localizzata sulla superficie esposta di campioni di 17-4 PH BMD™ della seconda ripetizione: **(a)** SA0. **(b)** SA45. **(c)** SA90. **(d)** WR.

Dall'analisi della prima ripetizione, è emerso che l'SA0 è l'unico campione che non ha sviluppato crevice lungo i bordi della superficie esposta che è delimitate dal nastro in poliimmide, mentre su tutti i campioni sono presenti segni di corrosione localizzata riconducibile al pitting, più o meno ampi. Dall'analisi della seconda ripetizione invece, emerge che solo i campioni con orientazione di crescita di 0° e 45° si sono corrosi, mentre sul WR e nell'SA90, non c'è nemmeno un segno di corrosione. In particolare, sul 45° è visibile un alone oltre il nastro in poliimmide. Su entrambi i campioni con orientazione di 45°, sono visibili prodotti di corrosione lungo le linee di stampa; questo fa presupporre che le linee di stampa siano una zona critica.

6. Conclusioni

L'obiettivo della sperimentazione svolta è stato quello di testare la resistenza a corrosione dell'acciaio inossidabile martensitico indurente per precipitazione 17-4 PH ottenuto tramite tecnica di manifattura additiva, nello specifico, l'emergente processo chiamato Bound Metal Deposition™, in una soluzione elettrolitica di NaCl al 3,5% in peso disciolto in acqua deionizzata. I campioni esaminati erano differenti per orientamento di crescita: 0°, 45°, 90° avevano trama concentrica e avevano subito il trattamento termico H900 (solubilizzazione e invecchiamento). Le analisi svolte sui campioni sono il monitoraggio dell'OCP, l'EIS, le CPP dopo la prima ripetizione e le CaPP dopo la seconda ripetizione. Per effettuare il confronto è stata testata anche la resistenza a corrosione sempre dello stesso acciaio 17-4 PH però prodotto tramite il comune metodo di forgiatura. Dall'analisi dell'OCP e dall'analisi dei picchi, risulta che i campioni stampati si comportano in modo simile tra loro, mentre si rivela migliore il campione con orientazione di stampa di 0°, poiché ha una cumulata della durata e dell'area di picco minore agli altri; l'SA45° si avvicina molto alle caratteristiche del SA0, ma la sua variabilità tra una prova e l'altra non gli permette un'elevata affidabilità. Tuttavia, il campione forgiato rimane il migliore dal punto di vista di questa analisi, dal momento che ha la cumulata della durata e dell'area di picco, minore rispetto a tutti i provini stampati. L'analisi delle curve dell'EIS, che danno informazioni sul film di passivazione, confermano quanto già detto precedentemente, cioè che il miglior campione sarebbe l'SA45, ma visto che ha un basso indice di ripetibilità, il miglior film di passività ce l'ha il campione con orientazione di crescita di 0°. L'SA90, si conferma sempre il peggiore, mentre questa volta emerge che il WR ha un film di passivazione meno protettivo poiché la componente immaginaria del modulo dell'impedenza è leggermente inferiore rispetto a quella dell'SA0. L'osservazione delle curve CPP evidenzia che i campioni che presentano una miglior resistenza a corrosione sono l'SA0 e l'SA45. I due campioni sono caratterizzati dallo stesso potenziale di corrosione localizzata, però il campione con orientamento di stampa a 0° ripassiva molto prima dell'SA45. L'SA90° risulta essere il peggiore poiché ha un potenziale di corrosione localizzata più basso rispetto agli altri campioni stampati. Il WR si posiziona leggermente al di sotto dell'SA0. Tuttavia, dopo 318h, non è stato possibile osservare la ripassivazione dei campioni al di sopra del potenziale di corrosione. In conclusione, dalle differenti analisi risulta che l'unico campione stampato che si avvicina in termini di proprietà di resistenza a corrosione al campione forgiato, è l'SA0; ciò significa che il trattamento termico è

riuscito a migliorare il campione e a renderlo paragonabile al WR. Gli altri due campioni hanno proprietà di resistenza a corrosione inferiori.

7. 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. Desktop Metal Site, BMD Available online: <https://www.desktopmetal.com/resources/deep-dive-bmd> (accessed on 16 May 2023).
3. Standard Specification for Metal Injection Molded (MIM) Materials., doi:10.1520/B0883-19.
4. Bianchi, G.; Mazza, F. *Corrosione e Protezione Dei Metalli*;
5. Bellezze, T. Dispense Del Corso “Corrosione e Protezione Dei Materiali.”
6. Casaroli, A.; Boniardi, M. *Gli Acciai Inossidabili*; 2014;
7. AQM Site Available online: <https://aqm.it/it/failure-analysis/danneggiamento-da-corrosione-di-strutture-e-componenti-metallici/> (accessed on 16 May 2023).
8. Cabibbo, M. Dispense Del Corso “Metallurgia.”
9. Caprio, G. Di *Gli Acciai Inossidabili*; 2003;
10. Hsiao, C.N.; Chiou, C.S.; Yang, J.R. Aging Reactions in a 17-4 PH Stainless Steel 2002.
11. Sverdup Steel Site Available online: <https://www.sverdrupsteel.com/products/martensitic-alloys/alloy-1-4542-17-4-ph> (accessed on 16 May 2023).
12. *Additive Manufacturing UK Leading Additive Manufacturing in the UK*;
13. Desktop Metal Site, 17-4 PH Available online: <https://www.desktopmetal.com/resources/174-stainless-steel> (accessed on 16 May 2023).
14. Angelo, P.C.; Subramanian, R. Powder Metallurgy: Science, Technology and Applications. 2015.
15. 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.
16. Klar, E.; Samal, P.K. Powder Metallurgy Stainless Steels: Processing, Microstructures, and Properties. **2007**, doi:10.1361/pmss2007p001.
17. 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.
18. Frazier, W.E. Metal Additive Manufacturing: A Review. *J Mater Eng Perform* 2014, *23*, 1917–1928.
19. Forcellese, P.; Mancina, 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.
20. 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.

21. EPMA Site, MIM Available online: <https://www.epma.com/metal-injection-moulding> (accessed on 16 May 2023).
22. D.F. Heaney*; C.D. Greene Molding of Components in Metal Injection Molding (MIM). In *Handbook of Metal Injection Molding*; Heaney Donald F., Ed.; WP, 2019; pp. 105–126.
23. S. Banerjee; C.J. Joens Debinding and Sintering of Metal Injection Molding (MIM) Components. In *Handbook of Metal Injection Molding*; Heaney Donald F., Ed.; WP, 2019; pp. 129–171.
24. Desktop Metal Site, Studio System Available online: <https://www.desktopmetal.com/resources/intro-studio-system-metal-3d-printing> (accessed on 16 May 2023).
25. Watson, A.; Belding, J.; Ellis, D.B. Characterization of 17-4 PH Processed via Bound Metal Deposition (BMD) 2020, 205–216.

8. Ringraziamenti

Vorrei rivolgere un ringraziamento al Prof. Tiziano Bellezze, relatore di questa tesi, per avermi concesso l'opportunità di svolgere questo tirocinio e per aver indotto in me la curiosità della materia che insegna fin dal primo giorno del corso. Grazie a lei ho accresciuto non solo le mie conoscenze, ma anche le competenze.

Un altro ringraziamento va al dottorando Pietro Forcellese, per essermi stato accanto in tutti questi mesi, dall'inizio del tirocinio, fino alla scrittura di questa tesi. Grazie a te ho accresciuto le mie capacità di analisi e di problem solving. Lo ringrazio anche per avermi fatto conoscere il mondo della ricerca e tutto il lavoro che c'è dietro.

Ringrazio la mia famiglia, mamma babbo e mio fratello, per essermi stati accanto durante tutto il percorso formativo dalla scuola all'università e per aver sostenuto ed appoggiato ogni mia decisione, mi avete motivato a dare sempre il meglio. Vi ringrazio per l'aiuto durante i momenti difficili e per aver creduto in me, senza di voi probabilmente non sarei riuscito a concludere questo percorso.

Ringrazio anche tutti gli amici, gli arcieri, gli amici del nuoto, gli amici del "sabato sera" e i compagni universitari. Vi ringrazio per avermi fatto sorridere e passare momenti spensierati. Avete reso questo percorso meno noioso.