



# **UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE**

Facoltà di Ingegneria  
Corso di laurea triennale in Ingegneria Meccanica

**“Studio della resistenza a corrosione di campioni di 17-4 PH  
ottenuti per bound metal deposition”**

**“Study of corrosion resistance of 17-4 PH samples  
manufactured by bound metal deposition”**

*Relatore:*  
**Prof. Tiziano Bellezze**

*Candidato:*  
**Pantaleoni Luca**

A.A. 2020/2021

# INDICE

<b>INTRODUZIONE .....</b>	<b>3</b>
<b>Capitolo 1: L'acciaio inossidabile .....</b>	<b>4</b>
1.1 Introduzione.....	4
1.2 Classificazione degli acciai inossidabili.....	4
1.3 Designazione degli acciai inossidabili .....	5
1.4 Acciai inossidabili indurenti per precipitazione.....	6
1.4.1 17-4 PH (AISI 630) .....	8
<b>Capitolo 2: La corrosione degli acciai inossidabili .....</b>	<b>9</b>
2.1 Definizione .....	9
2.2 Aspetti scientifici della corrosione.....	9
2.3 Termodinamica elettrochimica.....	10
2.4 Diagrammi Potenziale/pH (diagrammi di Pourbaix).....	12
2.5 Aspetti cinetici .....	14
2.6 Classificazione tipi di corrosione.....	17
2.6.1 Corrosione a secco .....	17
2.6.2 Corrosione a umido.....	17
2.7 Le principali forme di corrosione .....	18
2.8 Corrosione per vaiolatura o "pitting" .....	19
<b>Capitolo 3: Additive manufacturing.....</b>	<b>24</b>
3.1 Introduzione.....	24
3.2 Tipologie di processo e campi applicativi .....	24
3.3 Caratteristiche strutturali dei prodotti realizzati per AM.....	25
3.4 Metallurgia delle polveri.....	26
3.4.1 Metal Injection Moulding (MIM) .....	28
3.5 "Bound metal deposition" .....	30
3.5.1 Stampa .....	30
3.5.2 Debinding .....	33
3.5.3 Sinterizzazione .....	34
<b>Capitolo 4: Materiali e parte sperimentale .....</b>	<b>36</b>
4.1 Introduzione.....	36
4.2 Materiali.....	36
4.3 Preparazione dei campioni .....	37
4.4 Analisi eseguite .....	38
<b>Capitolo 5: Risultati sperimentali.....</b>	<b>41</b>
5.1 Curve anodiche cicliche.....	41
5.2 Osservazioni al microscopio.....	47
<b>Capitolo 6: Conclusioni .....</b>	<b>52</b>
<b>Bibliografia .....</b>	<b>53</b>

## **INTRODUZIONE**

L'acciaio inossidabile è utilizzato sia in campo edile che in campo costruttivo. Questa sua versatilità è dovuta alle sue proprietà, su tutte l'elevata resistenza a corrosione e le buone caratteristiche di formabilità. Il fattore che più di tutti influenza la resistenza a corrosione di un acciaio inossidabile è la sua composizione chimica, più nello specifico il tenore di cromo [1,2]. La norma UNI EN10088 indica che la quantità minima di cromo deve essere pari al 10,5% in peso; questa è la condizione fondamentale per la formazione del film di passivazione che, in opportune condizioni ossidanti, permette di proteggere il materiale sottostante e, di conseguenza, porta ad un aumento della resistenza a corrosione. Si può migliorare la stabilità del film di passivazione aumentando il tenore di cromo fino a raggiungere circa il 20% in peso [3].

L'acciaio analizzato in questo studio è il 17-4 PH, un tipo di acciaio inossidabile martensitico indurente per precipitazione caratterizzato da alta resistenza meccanica, buona tenacità e resistenza a corrosione. Il 17-4PH solitamente subisce lavorazioni a caldo (forgiatura), ma questa tipologia produttiva è stata affiancata dalla tecnica di stampa additiva; in particolare è stato analizzato il processo di "Bound metal deposition" (BMD). Tale tecnica consiste nell'estrusione e successiva sovrapposizione del filamento di materiale fino ad ottenere la forma finale desiderata. L'obiettivo di questo lavoro di tesi è lo studio della resistenza a corrosione del 17-4 PH ottenuto per "Bound metal deposition" e la sua successiva comparazione con quella di campioni "wrought" (ottenuti per forgiatura).

# Capitolo 1: L'acciaio inossidabile

## 1.1 Introduzione

Gli acciai inossidabili sono delle leghe metalliche composte prevalentemente da ferro e carbonio, ai quali vengono aggiunti altri elementi. La presenza o meno di questi elementi, uniti al loro tenore, permettono di identificare famiglie diverse di acciai inossidabili. Come indicato dalla norma EN10088, l'elemento più importante è il cromo che, affinché un acciaio sia definito inossidabile, non deve essere inferiore al 10,5% in peso. Il cromo è il principale responsabile, in opportune condizioni ossidanti, della formazione di un sottile strato di ossido capace di proteggere il materiale sottostante, aumentando così la resistenza a corrosione. Questa è la caratteristica fondamentale che divide gli acciai inossidabili da gli altri comuni. 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 [4].

## 1.2 Classificazione degli acciai inossidabili

In base al tenore degli elementi che li compongono, possono essere individuate diverse famiglie di acciai inossidabili. I diagrammi di Figura 1.1 e Figura 1.2 riportano graficamente le differenti famiglie di acciai inossidabili in funzione del tenore di cromo-nichel e cromo-carbonio.

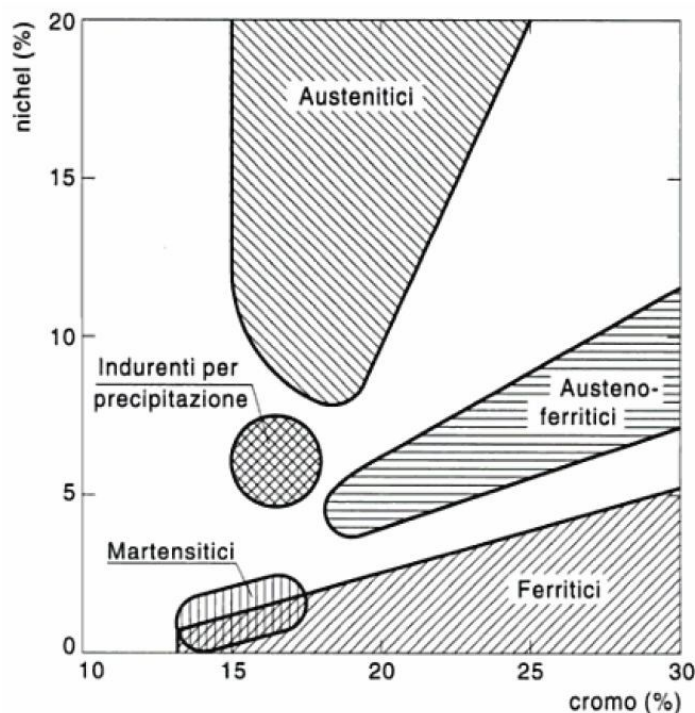


Figura 1.1: famiglie di acciai inossidabili in funzione del tenore di cromo e nichel.

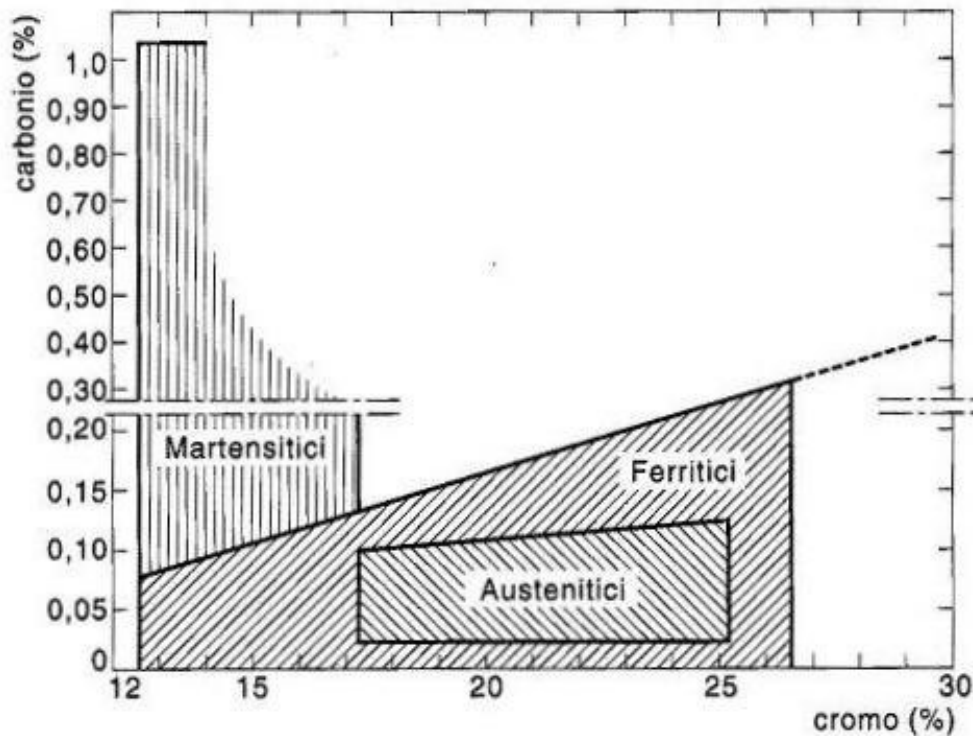


Figura 1.2: famiglie di acciai inossidabili in funzione del tenore di cromo e carbonio.

### 1.3 Designazione degli acciai inossidabili

Con il termine classificazione si fa riferimento ad una ripartizione basata sulle caratteristiche chimiche, fisiche, meccaniche, ecc. degli acciai inossidabili stessi. Nella sigla assegnata all'acciaio inossidabile possono comparire le caratteristiche proprie dell'acciaio, oppure due valori estremi corrispondenti al minimo e al massimo valore o dei valori indicativi. Gli enti di classificazione per gli acciai inossidabili sono numerosi ma quella che viene maggiormente utilizzata è la designazione AISI, nella quale l'acciaio viene identificato con un numero formato da tre cifre, la prima della quale si riferisce alla classe, in particolare:

- **AISI-2XX**=acciaio austenitico al cromo-nichel –manganese;
- **AISI-3XX**=acciaio austenitico al cromo-nichel;
- **AISI-4XX**=acciaio ferritico o martensitico al cromo;
- **AISI-5XX**=acciaio martensitico al cromo medio;
- **AISI-6XX**= acciaio indurente per precipitazione al cromo.

Allo scopo di evitare che vi siano molteplici designazioni per il medesimo tipo di acciaio, le organizzazioni nazionali, internazionali e comunitarie hanno definito un'unificazione. L'organismo mondiale più noto è l'ISO (International Standardisation Organization) che emana norme a carattere internazionale, alle quali dovrebbero fare riferimento le singole unificazioni comunitarie e nazionali. La principale norma che caratterizza gli acciai inossidabili è la ISO 683/XIII-86. Gli organi normativi dell'Unione Europea emettono delle norme designate con la sigla EN le quali hanno priorità rispetto a norme nazionali. Per quanto riguarda l'Italia, l'ente

nazionale che si occupa di emanare le norme nazionali è l'UNI (Ente Nazionale Italiano d'Unificazione) [4]. La norma generale che fa riferimento ai prodotti finiti in acciaio inossidabile è la UNI- EN 10088, suddivisa in:

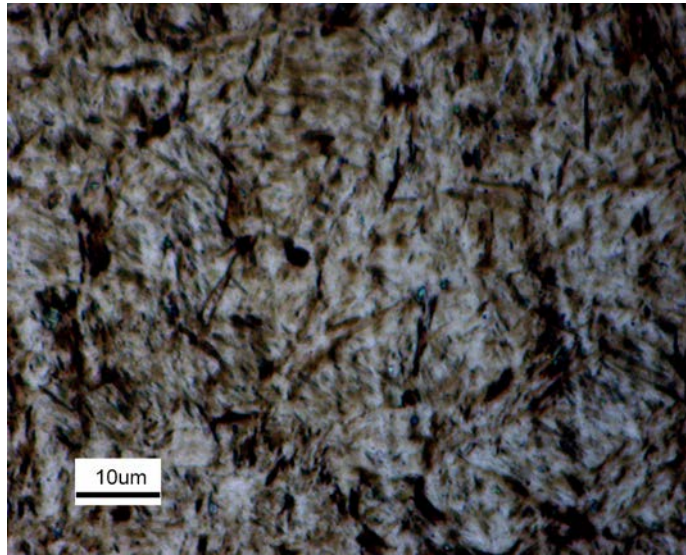
- **UNI-EN 10088-1**, contiene l'elenco degli acciai inossidabili con composizione chimica, caratteristiche fisiche e la descrizione dei tipi o famiglia;
- **UNI-EN 10088-2**, specifica le condizioni tecniche di finitura di lamiere e nastri a caldo e a freddo e fornisce riferimenti normativi;
- **UNI-EN 10088-3**, contiene gli stessi elementi della seconda parte riferiti a semilavorati, barre, vergelle e profilati per impieghi generali.

### ***1.4 Acciai inossidabili indurenti per precipitazione***

Gli acciai inossidabili indurenti per precipitazione nascono per migliorare sia le proprietà meccaniche (scarse negli acciai inossidabili ferritici e austenitici) che la resistenza a corrosione (bassa in quelli martensitici). Per ottenere questa famiglia di acciai, l'acciaio inossidabile va inizialmente incontro al trattamento termico di solubilizzazione. Questo processo consiste nel riscaldamento dell'acciaio ad un range di temperatura tra 1000° C e i 1100° C, per il tempo necessario a far sì che questa temperatura sia raggiunta anche nel cuore del pezzo. Questa fase è seguita da un raffreddamento in aria o acqua; tale raffreddamento deve essere rapido per evitare la precipitazione di carburi di cromo che solitamente avviene tra i 450°C e gli 850°C. In base alla microstruttura che presenta, al termine della processo di solubilizzazione, l'acciaio inossidabile indurente per precipitazione si classifica in:

- Martensitico: ottenuta con un raffreddamento rapido, si presenta come un reticolo tetragonale a corpo centrato;
- Semi-martensitico;
- Austenitico: Soluzione solida primaria di tipo interstiziale di carbonio nel ferro, si presenta come un reticolo cubico a facce centrate.

Le figure 1.3 e 1.4 mostrano le due diverse microstrutture (austenitica e martensitica).



**Figura 1.3:** struttura martensitica.



**Figura 1.4:** struttura austenitica.

Successivamente l'acciaio è soggetto ad invecchiamento (o indurimento), consistente ad un nuovo riscaldamento a temperature più basse rispetto alla solubilizzazione. Questo permette la formazione di precipitati grazie alla presenza di elementi quali: alluminio, rame, titanio, molibdeno, niobio, vanadio, azoto [5].

Questa tipologia di acciai trova largo impiego in ambito aeronautico ed aerospaziale, nel campo navale, nell'industria chimica e petrolchimica e nel settore energetico per la realizzazione di componenti caratterizzati da elevata resistenza.

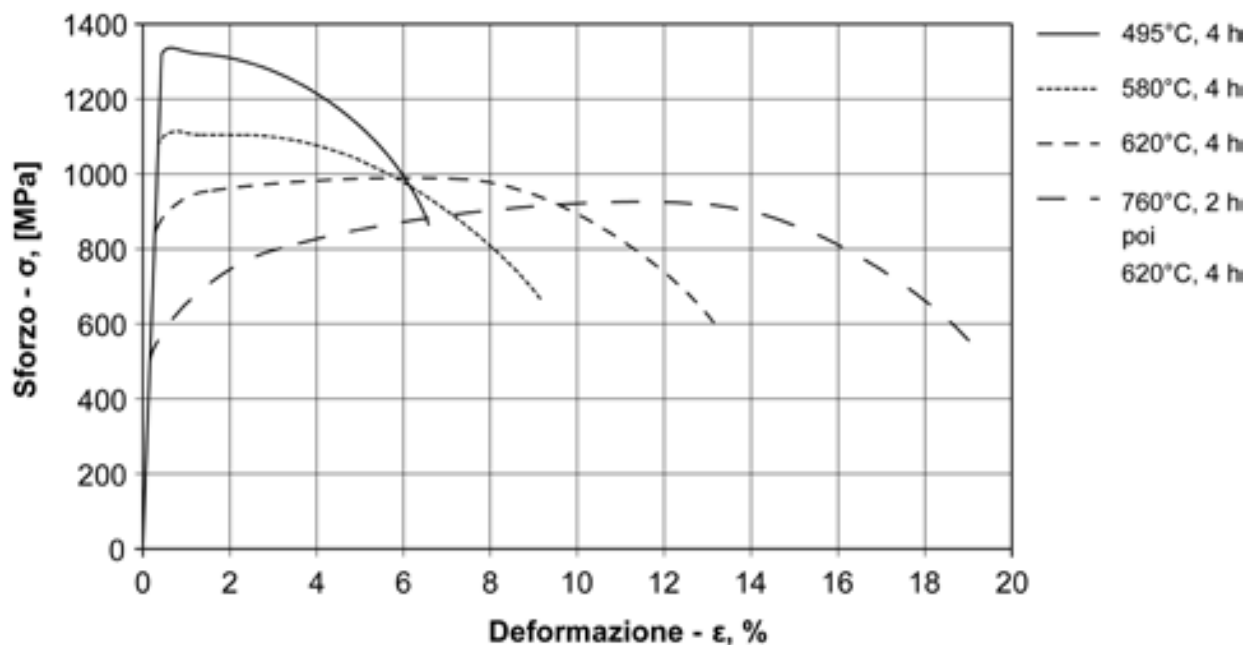
### 1.4.1 17-4 PH (AISI 630)

Il 17-4 PH è un acciaio inossidabile indurente per precipitazione di tipo martensitico, nella tab. 1.1 viene riportata la sua composizione chimica.

**Tabella 1.1:** composizione chimica del 17-4 PH.

Elemento	Cromo	Rame	Nichel	Niobio + Titanio	Manganese	Silicio	Carbonio	Ferro
Percentuale in peso	15,5-17,5	3-5	3-5	0,15-0,45	1	1	0,007	Resto

Il 17-4 PH prima subisce un trattamento termico di solubilizzazione a 1030°C – 1060°C per poi essere raffreddato in aria; questo permette di ottenere una struttura martensitica a basso tenore di carbonio, con 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 [5]. La figura 1.5 mostra il grafico della variazione della resistenza meccanica dell'acciaio al variare della temperatura d'invecchiamento.



**Figura 1.5:** curve sforzi-deformazioni 17-4 PH solubilizzato a 1050°C in aria e invecchiato in diverse modalità: 495°C per quattro ore, 580°C per quattro ore, 620°C per quattro ore e infine due ore a 760°C + quattro ore a 620°C.

Nel complesso il 17-4 PH risulta avere un'elevata resistenza meccanica combinata con una buona resistenza a corrosione, per questo le sue applicazioni risultano essere notevoli:

- Parti di valvole per giacimenti petroliferi;
- Alberi per pompe;
- Accessori per missili;
- Parti di motore a reazione;
- Componenti di reattori nucleari.



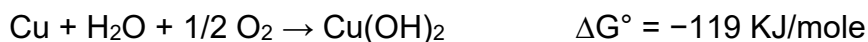
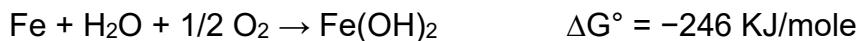
## **Capitolo 2: La corrosione degli acciai inossidabili**

### **2.1 Definizione**

La corrosione è il processo di natura elettrochimica irreversibile che comporta il deterioramento o la distruzione dei materiali, a causa della loro interazione con l'ambiente che li circonda. Il fenomeno di degrado dei materiali avviene nella maggior parte dei casi in presenza di acqua, mediante un meccanismo elettrochimico. Tutti i materiali metallici, escluso l'oro, tendono a reagire con l'ambiente naturale costituito principalmente da acqua e aria. La corrosione può essere quindi considerato come un ritorno alla natura perché i materiali che vengono estratti dai loro minerali, con un conferimento di energia, tendono spontaneamente a restituire questa energia, tipicamente sotto forma di calore, assumendo l'aspetto di prodotti molto simili, e in alcuni casi identici, a quelli da cui sono stati estratti [6]. Spesso i materiali coinvolti sono i metalli, ma il fenomeno può essere esteso anche alle ceramiche, plastiche, gomme, etc.

### **2.2 Aspetti scientifici della corrosione**

In natura i materiali, escluso l'oro, hanno la tendenza a ritornare spontaneamente allo stato di composti in quanto specie energeticamente più stabili. Questo fenomeno, chiamato corrosione, è possibile grazie all'interazione con l'ambiente circostante e obbedisce alle leggi della termodinamica. La corrosione è quindi una reazione chimica spontanea che prevede la diminuzione dell'energia libera del sistema che generalmente è ceduta sotto forma di calore. Essendo una reazione spontanea, la variazione di energia libera di tale reazione è negativa, questo implica che l'energia libera dei reagenti è maggiore rispetto a quella dei prodotti. Nel caso di una reazione chimica, la variazione di energia libera dipende soltanto dallo stato iniziale e finale del sistema e non dal percorso compiuto. Si considerino ora le seguenti reazioni:



A differenza delle altre due, l'oro è l'unico che presenta una variazione di energia libera positiva, questo implica che la reazione indicata non avviene spontaneamente e quindi l'oro, in un ambiente naturale, non genera prodotti di corrosione. Per lo studio della corrosione dei metalli in soluzioni acquose la termodinamica non riesce a fornire un grande aiuto in quanto i fenomeni di corrosione non sono soltanto chimici ma risultano essere principalmente elettrochimici. E' quindi necessario tenere in considerazione i potenziali elettronici dei vari metalli.

### 2.3 Termodinamica elettrochimica

Si definisce elettrodo l'interfaccia tra metallo e soluzione attraverso la quale avviene un passaggio di carica elettrica tramite l'evolversi di una o più reazioni elettrochimiche [6].

Si consideri ora di immergere una barretta di rame in acqua pura. La concentrazione di ioni rame  $\text{Cu}^{++}$  nel metallo è molto più grande rispetto alla soluzione acquosa, si crea in tal modo una driving force chimica, definita anche come potenziale chimico, che tende ad equalizzare la concentrazione portando all'espulsione di ioni rame  $\text{Cu}^{++}$  dal metallo, lasciando sul metallo stesso un eccesso di elettroni. Si ottiene una separazione di cariche all'interfaccia del metallo e soluzione che dà vita ad un doppio strato elettrico. I cationi formano uno strato caricato positivamente nel lato soluzione dell'interfaccia mentre gli elettroni formano uno strato caricato negativamente nella parte metallica dell'interfaccia. Si forma di conseguenza una forza elettrica di attrazione che si oppone alla forza chimica di dissoluzione. L'equilibrio elettrochimico nell'interfaccia si raggiunge quando si ha l'uguaglianza di queste due forze. Il potenziale dell'elettrodo viene detto potenziale reversibile. Il suo valore dipende dal tipo e dalla concentrazione delle specie che partecipano al processo di ossido-riduzione e viene calcolato utilizzando l'equazione di Nernst:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

$E^\circ$ =potenziale standard della coppia red-ox considerata

R=costante universale dei gas

T=temperatura assoluta

[ox] e [rid]=concentrazioni rispettivamente della specie ossidata e di quella ridotta.

In base ai valori del potenziale d'elettrodo, si possono classificare i vari metalli in base alla loro nobiltà termodinamica. All'aumentare del valore del potenziale si ha un aumento della nobiltà e di conseguenza anche un aumento della resistenza a corrosione. Vengono riportati di seguito nella tabella 2.1 i potenziali standard d'elettrodo di alcuni metalli.

**Tabella 2.1:** valore del potenziale standard dell'elettrodo.

$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Hg}(\text{l})$	0.851
$\text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$	0.800
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow 2 \text{Hg}(\text{l})$	0.797
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	0.771
$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^{+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	0.695
$\text{MnO}_4^{-}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{MnO}_4^{2-}(\text{aq})$	0.558
$\text{I}_2(\text{s}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow 2 \text{I}^{-}(\text{aq})$	0.536
$\text{Cu}^{+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	0.521
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \longrightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}(\text{aq})$	0.358
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	0.342
$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^{-}(\text{aq})$	0.223
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4 \text{H}^{+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	0.172
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cu}^{+}(\text{aq})$	0.153
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	0.151
$\text{S}(\text{s}) + 2 \text{H}^{+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{g})$	0.142
$\text{AgBr}(\text{s}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Br}^{-}(\text{aq})$	0.076
$2 \text{H}^{+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.00
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.037
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.126
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.138
$\text{AgI}(\text{s}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{I}^{-}(\text{aq})$	-0.148
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.257
$\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) + 2 \text{H}^{+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_3\text{PO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-0.276
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Co}(\text{s})$	-0.280
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	-0.359
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0.403
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cr}^{2+}(\text{aq})$	-0.407

Per calcolare la variazione di energia libera di una reazione elettrochimica si utilizza la seguente relazione:

$$\Delta G = -nF\Delta E$$

F=carica trasportata da una mole di elettroni

n=numero di elettroni trasferiti nella reazione

$\Delta E$ =differenza di potenziale, espressa in Volt, tra il valore del potenziale della semi-reazione catodica e della semi-reazione anodica.

Affinché una reazione risulti spontanea deve essere verificata la condizione:  $\Delta G < 0$ , ovvero  $\Delta E > 0$ . Detto ciò si può dedurre che maggiore sarà  $\Delta E$ , più negativo sarà  $\Delta G$ , ovvero un processo di corrosione più spontaneo. In realtà, durante la corrosione di un metallo, le reazioni che si verificano sono numerose e irreversibili a differenza di quanto detto dalla termodinamica. Inoltre con la sola termodinamica non si può conoscere la velocità del processo.

## 2.4 Diagrammi Potenziale/pH (diagrammi di Pourbaix)

Il diagramma potenziale/pH, indicato in figura 2.1, è stato introdotto nel 1945 da Marcel Pourbaix. È un diagramma relativo a metalli puri che permette di ricavare informazioni riguardo all'ossidazione del materiale preso in considerazione. Questo diagramma si ricava da relazioni termodinamiche che esprimono condizioni di equilibrio, a 25°C e validi in presenza della sola specie H<sub>2</sub>O. Nei diagrammi di Pourbaix è possibile identificare tre diverse zone:

- **Immunità:** condizione in cui la corrosione non avviene;
- **Passività:** condizione in cui la corrosione è fortemente bloccata per la presenza di un film passivante sulla superficie del metallo;
- **Corrosione:** condizione in cui si può verificare la corrosione del metallo.

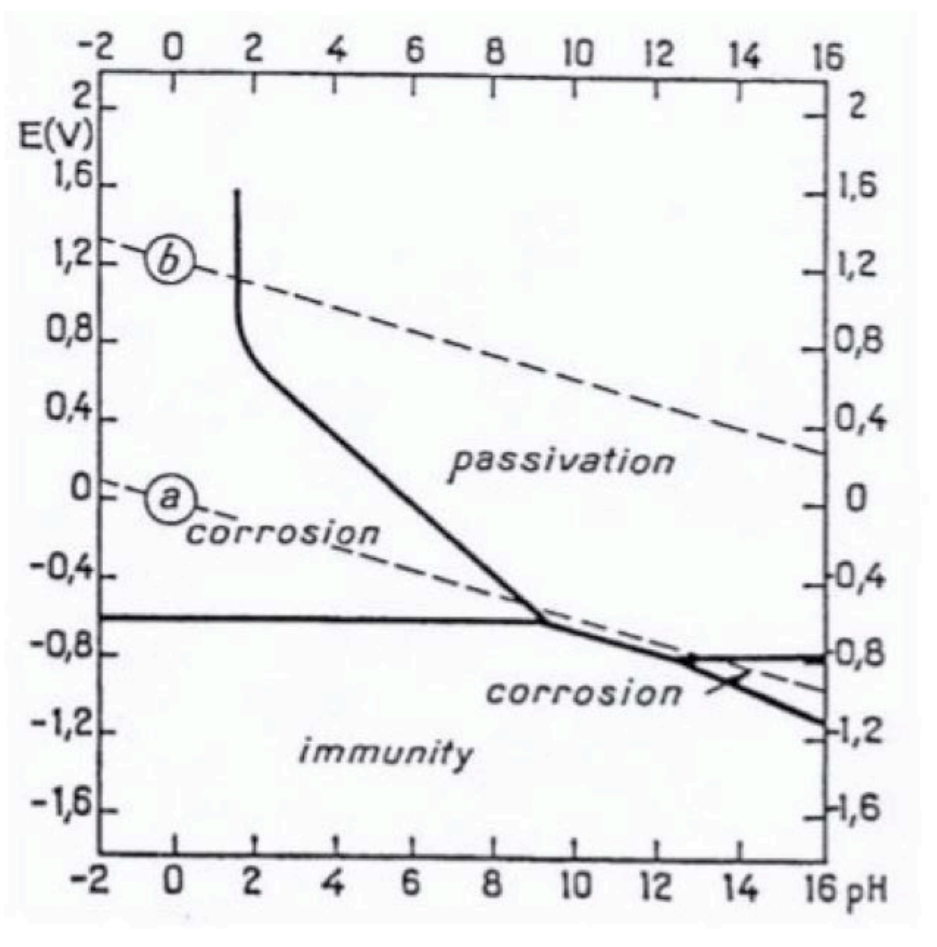


Figura 2.1: diagramma potenziale/pH del ferro in forma semplificata.

Le rette oblique indicate con le lettere (a) e (b) sono le condizioni di equilibrio delle reazioni redox rispettivamente per H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>/OH<sup>-</sup>, nell'atto pratico si può affermare che la riduzione dell'idrogeno avviene solo per valori di potenziale e pH al di sotto della retta (a), mentre la reazione di riduzione dell'ossigeno avviene al di sotto della retta (b). Come si può notare il potenziale di equilibrio per la reazione dell'ossigeno è più nobile di quello dell'idrogeno, dunque l'ossigeno rappresenta la specie ossidante per la maggior parte dei metalli. In particolare per valori di potenziale e pH al di sotto della zona di immunità la corrosione non avviene, mentre

per valori al di sopra la corrosione può avvenire, ma ciò non significa che realmente abbia luogo. Si può verificare infatti, che il metallo si passivi rendendo la velocità di corrosione talmente piccola da potersi ritenere trascurabile.

La scala di nobiltà termodinamica, indicata precedentemente nella tab. 2.1, deve essere quindi relazionata all'ambiente in cui viene immerso il metallo, questo infatti potrebbe anche dar luogo ad un film passivante e annullare quasi totalmente il fenomeno della corrosione. Per questo esistono delle scale di nobiltà pratica per ambienti corrosivi naturali specifici [6]. La tab. 2.2 di seguito mostra la scala di nobiltà termodinamica e pratica dei metalli.

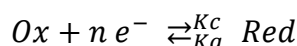
**Tabella 2.2:** scala di nobiltà termodinamica e pratica dei metalli.

NOBILTA' TERMODINAMICA		NOBILTA' PRATICA	
1	ORO	RODIO	1
2	IRIDIO	TANTALIO	2
3	PLATINO	ORO	3
4	RODIO	IRIDIO	4
5	PALLADIO	PLATINO	5
6	MERCURIO	TITANIO	6
7	ARGENTO	PALLADIO	7
8	RAME	MERCURIO	8
9	CARBONIO	ARGENTO	9
10	PIOMBO	STAGNO	10
11	NICHEL	RAME	11
12	COBALTO	ALLUMINIO	12
13	CADMIO	CROMO	13
14	FERRO	TUNGSTENO	14
15	STAGNO	FERRO	15
16	MOLIBDENO	NICHEL	16
17	TUNGSTENO	COBALTO	17
18	ZINCO	CARBONIO	18
19	TANTALIO	PIOMBO	19
20	CROMO	CADMIO	20
21	VANADIO	ZINCO	21
22	MANGANESE	MOLIBDENO	22
23	ALLUMINIO	VANADIO	23
24	TITANIO	MAGNESIO	24
25	MAGNESIO	MANGANESE	25

## 2.5 Aspetti cinetici

La termodinamica non fornisce delle informazioni esaurienti riguardo la corrosione, non è infatti in grado di determinare la velocità del processo, perciò la corrosione potrebbe verificarsi ma a velocità talmente basse da potersi considerare inesistenti. La termodinamica permette quindi di avere delle prime informazioni che però poi devono essere esaminate dalla cinetica.

In una reazione redox, in condizioni di equilibrio, il processo anodico e quello catodico avvengono alla stessa velocità. Considerando una generica reazione:



È possibile definire  $K_{catodica}$  e  $K_{anodica}$  come costanti di proporzionalità tra la velocità e la concentrazione delle specie chimiche interessate da riduzione o ossidazione. Esiste anche una relazione tra la corrente  $I$  e la velocità di reazione:

$$v_c = k_c [Ox] = \frac{|I_c|}{z F A}$$

$$v_a = k_a [Red] = \frac{I_a}{z F A}$$

con  $A$  area dell'elettrodo.

Ponendo in una cella una soluzione elettrolitica senza specie ossidanti, un elettrodo di riferimento ed un elettrodo di ferro entrambi attaccati ad un voltmetro per la misura del potenziale in condizioni di equilibrio per un sistema imperturbato, il potenziale misurato è quello di equilibrio, ma non si riesce a ricavare la corrente degli infiniti siti in cui avviene la redox:  $Fe^0 \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2 e^-$ .

Per trovare il valore della corrente si polarizza il sistema in senso anodico e catodico con un potenziostato, immettendo una corrente esterna  $i_{ext} = I_a - |I_c|$  ed un elettrodo inerte per chiudere il circuito. Ad ognuna delle due semireazioni è associato un passaggio di cariche e quindi si avranno delle correnti parziali  $I_a$  e  $I_c$ . Se  $i_{ext} > 0$  ( $I_a > I_c$ ), la polarizzazione favorisce la semireazione anodica (corrosione) per cui  $E > E_{eq}$ , se  $i_{ext} < 0$  ( $I_c > I_a$ ), la polarizzazione promuove la semireazione catodica (protezione) per cui  $E < E_{eq}$ , se  $i_{ext} = 0$  il sistema è in equilibrio per cui  $E = E_{eq}$  e  $I_a = |I_c| = I_0$  corrente di libero scambio. In generale, si fa riferimento a densità di corrente  $i$  dividendo la corrente  $I$  per l'area  $A$  dell'elettrodo di metallo a contatto con la soluzione elettrolitica.

Mettendo in relazione i valori delle densità di correnti esterne  $i_{ext} = i$  con i potenziali misurati, si deduce una curva caratteristica della semireazione  $Fe^{2+}/Fe$  nel piano  $E$  vs  $i$ . Si definiscono le sovratensioni  $\eta$  anodiche e catodiche come la differenza tra il potenziale misurato alle varie densità di corrente e quello di equilibrio. La curva mostrata in fig. 2.2 può essere costruita con un'equazione matematica  $F_{eq}$  riferita ad una generica semireazione relativa ad una generica specie chimica:

$$i_{ext} = i = F_{eq}(i_0, b_a, b_c, \eta)$$

con  $b_a$  e  $b_c$  parametri costanti corrispondenti ai coefficienti angolari rispettivamente del ramo anodico e catodico del diagramma  $E$  vs  $\log|i|$  [7].

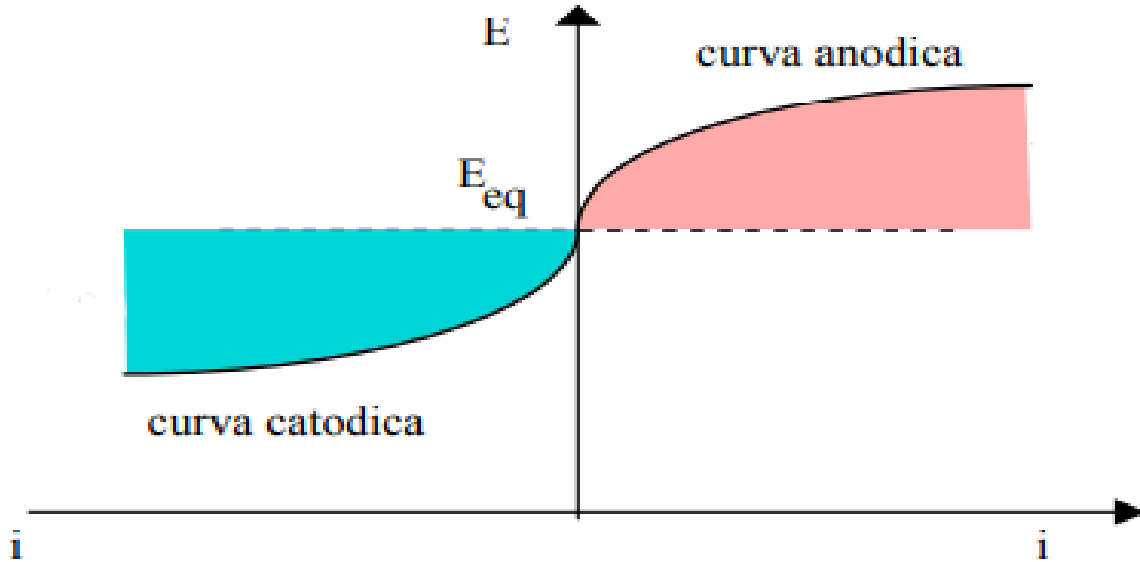


Figura 2.2: curva potenziale/densità di corrente.

Evans riscrive  $E_{eq}$  in forma logaritmica ( $E$  vs  $\log|i|$ ) e con la legge di Tafel:

$$\eta = a + b \log |i|$$

si mette in relazione la sovratensione di attivazione del processo elettrochimico del ferro con il logaritmo della densità di corrente esterna somministrata al sistema e si descrive ognuno dei due rami con due rette. Così facendo si ricava, all'intersezione tra tali rette, il logaritmo della corrente di libero scambio della redox  $Fe^{2+}/Fe$  (Fig. 2.3 [7]).

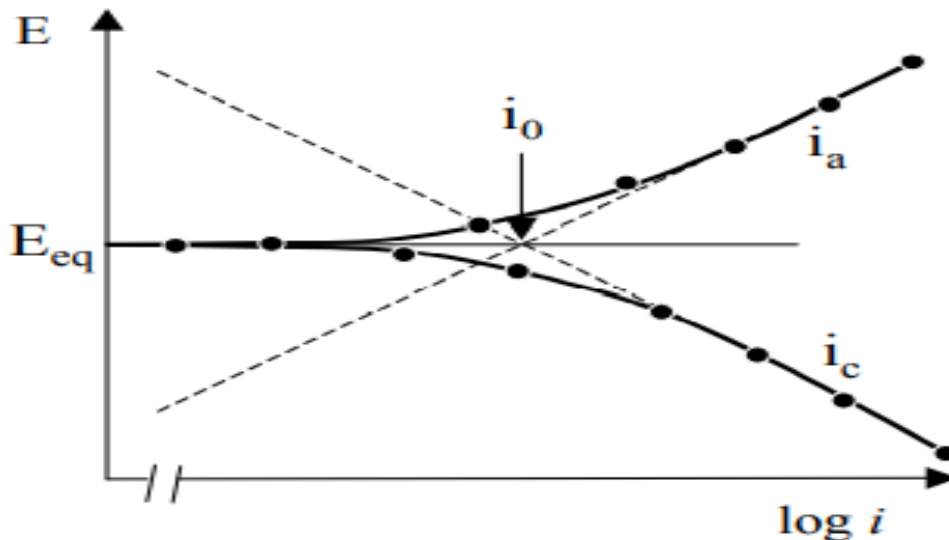


Figura 2.3: curve potenziale/logaritmo della densità di corrente.

Passando ad un sistema misto in cui due semireazioni avvengono contemporaneamente all'interfaccia di un elettrodo, si nota come esse si turbino mutuamente senza somministrazione di corrente esterna e raggiungano un potenziale stabile di corrosione  $E_{corr}$  relativo ad una densità di corrente di libera corrosione  $i_{corr} = i_a = |i_c|$ . Dal grafico (Fig. 2.4 [7]) si possono ricavare tali valori unendo la parte anodica della curva della specie riducente, in questo caso il ferro,

con la parte catodica della curva della specie ossidante, l'ossigeno in ambiente neutro o basico e l'idrogeno in ambiente acido, e trovando l'intersezione tra le due rette, che seguono una legge simile a quella di Tafel. Si definisce la polarizzazione  $\varepsilon$  come la differenza tra il potenziale misurato e il potenziale di corrosione (in analogia alla sovratensione).

Si applica la legge di Ohm in corrispondenza della zona lineare in cui la polarizzazione  $\varepsilon$  è proporzionale alla densità di corrente  $i$  per  $E \rightarrow E_{\text{corr}}$ :

$$\varepsilon = \frac{B}{i_{\text{corr}}} i = R_p i$$

con;

$R_p$  = resistenza di polarizzazione;

$i_{\text{corr}}$  = densità di corrente di libera corrosione

$B$  = coefficiente proveniente dalla teoria di Stern-Geary

$b_a$  = coefficiente del ramo anodico

$b_c$  = coefficiente del ramo catodico

$i$  = densità di corrente misurata.

Da tale formula si trova  $i_{\text{corr}}$  e si può ricavare la massa andata in soluzione per corrosione e la velocità:

$$m = \frac{I_{\text{corr}} t a}{n F}$$

con  $I_{\text{corr}}$  la corrente di libera corrosione,  $t$  il tempo,  $a$  il peso atomico,  $n$  il numero di equivalenti scambiati e  $F$  la costante di Faraday;

$$v_{\text{corr}} = \frac{m}{t A} = \frac{i_{\text{corr}} a}{n F}$$

con  $m$  la massa persa per unità di area per unità di tempo,  $t$  il tempo,  $A$  l'area interessata dalla corrosione e  $i_{\text{corr}}$  la densità di corrente di libera corrosione.



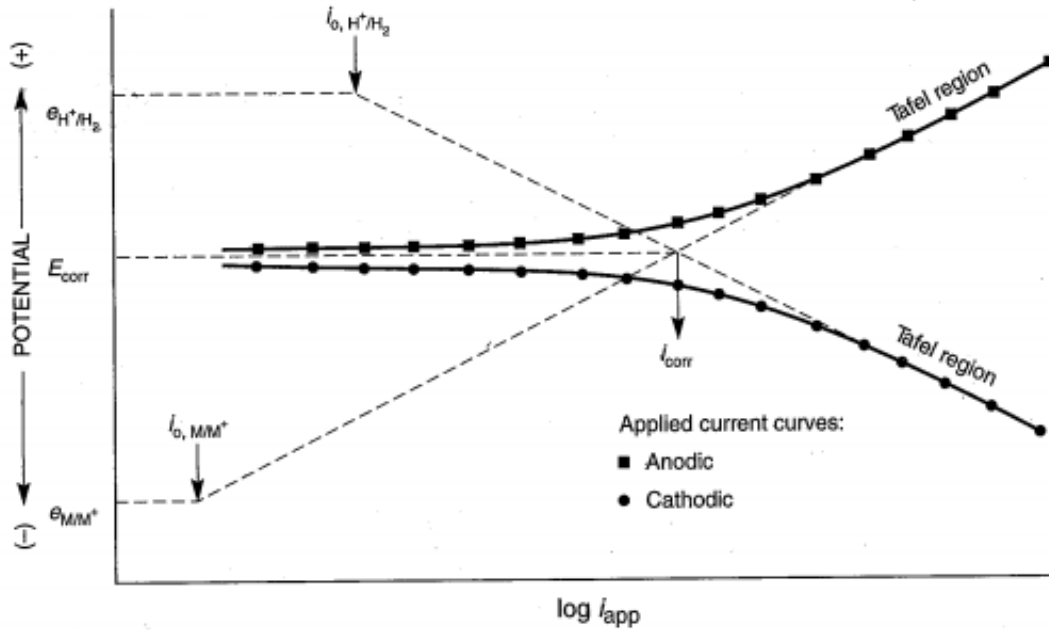


Figura 2.4: curve potenziale/logaritmo di densità di corrente applicata.

## 2.6 Classificazione tipi di corrosione

In base al meccanismo con cui si verificano è possibile distinguere due diverse tipologie di corrosione:

- Corrosione a secco;
- Corrosione a umido.

### 2.6.1 Corrosione a secco

Si verifica quando l'attacco corrosivo ha luogo in assenza di umidità. La velocità di corrosione assume valori sensibili solamente ad alte temperature e la specie che si combina con il materiale metallico generalmente è l'ossigeno, pertanto si può definire la corrosione a secco come ossidazione a caldo.

### 2.6.2 Corrosione a umido

È il fenomeno che avviene tramite meccanismo elettrochimico il quale prevede una serie di processi complementari: reazione anodica all'interfaccia metallo/soluzione, passaggio degli elettroni attraverso il materiale metallico fino a raggiungere la superficie catodica, reazione catodica che usa gli elettroni generati dall'ossidazione del metallo che si corrode e infine la chiusura del circuito mediante passaggio di corrente per conduzione ionica attraverso l'elettrolita.

## 2.7 Le principali forme di corrosione

La presenza di differenti forme di corrosione è causata dalla natura elettrolitica del processo di corrosione e dall'intervento di fattori metallurgici, metallografici, meccanici, geometrici e ambientali. È possibile raggruppare le varie forme in tre grandi gruppi:

- Corrosione generalizzata;
- Corrosione localizzata;
- Corrosione selettiva.

Si ha una corrosione generalizzata quando tutta la superficie del materiale metallico è interessata all'attacco. Interessa strutture metalliche immerse in ambienti corrosivi o esposte in atmosfere aggressive. Può procedere in maniera uniforme o disuniforme, provocando l'assottigliamento del metallo fino alla messa fuori uso della struttura. Si ha una corrosione localizzata quando l'attacco interessa solo alcune zone della superficie del metallo. In base alla forma assunta si divide in cricche, fenditure, ulcere, crateri e pitting. Si ha una corrosione selettiva quando la corrosione ha luogo in zone specifiche del materiale. In particolare si possono avere tre tipi di corrosione: cristallografica (corrosione di singoli grani cristallini), intergranulare (corrosione in corrispondenza dei bordi di grano) e interdendritica (corrosione che procede sul bordo delle dendriti). In figura 2.2 sono rappresentate tutte le forme di corrosione sopracitate.

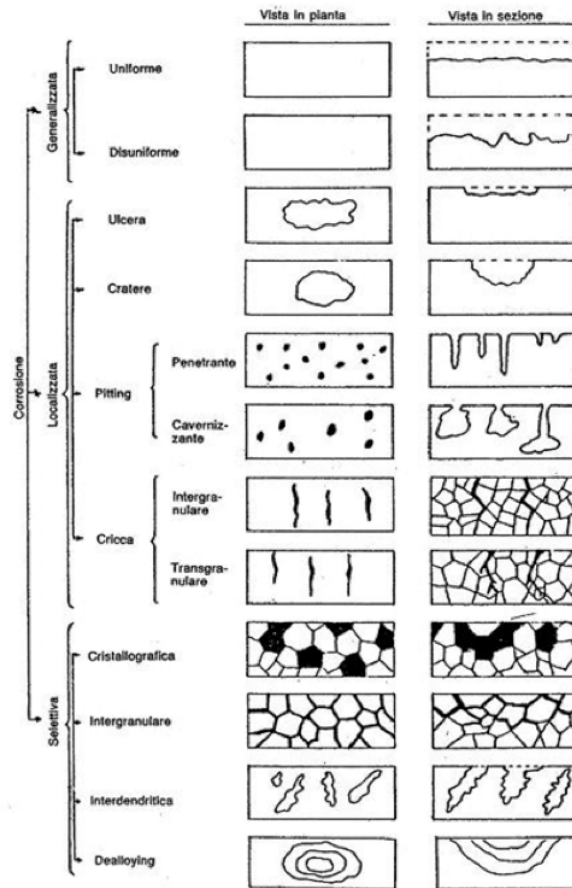


Figura 2.2: classificazione e schematizzazione di varie forme di corrosione.

## 2.8 Corrosione per vaiolatura o “pitting”

È una forma di corrosione localizzata di tipo perforante, che provoca cavità (pit) di dimensioni solitamente comprese tra i 0,1 e 2mm. 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 esigua. La morfologia dell'attacco può essere penetrante e cavernizzante come mostrato in figura 2.3.

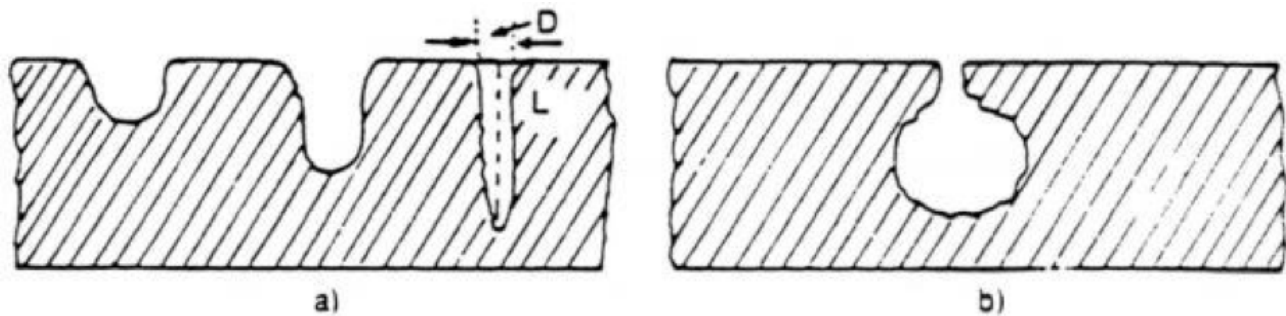
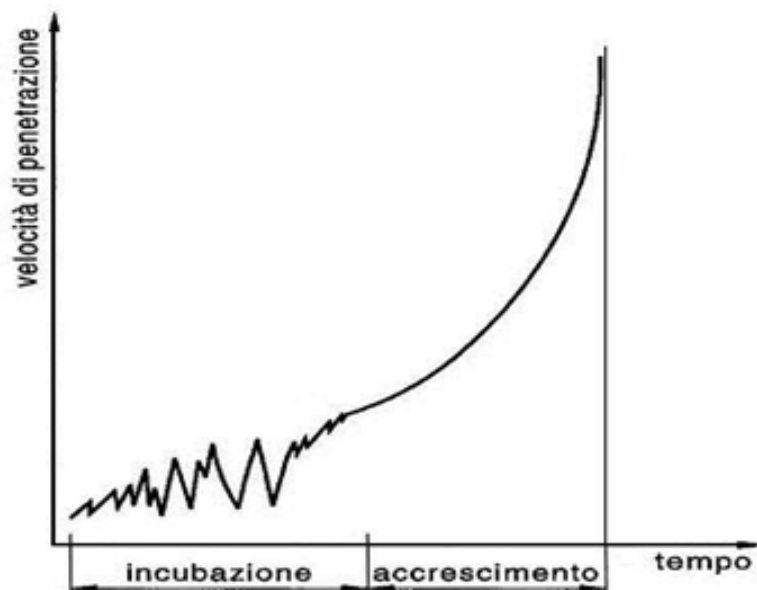


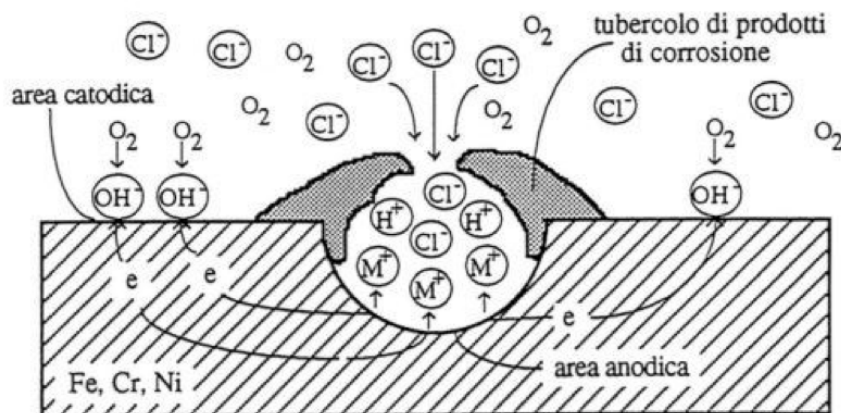
Figura 2.3: rappresentazione di attacco di pitting penetrante (a) e cavernizzante (b).

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 tenso-corrosione. Le condizioni necessarie affinché si abbia una corrosione per vaiolatura sono l'utilizzo di materiali aventi comportamento attivo-passivo 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. 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 ( $Cl^-$ ). L'innesco 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 cerca di riformare il film protettivo, ha quindi una velocità di corrosione fluttuante, si genera il cosiddetto pit metastabile in quanto il film si distrugge e si rigenera continuamente senza danneggiarsi in modo irreparabile. Questo comportamento è dovuto al mancato raggiungimento di densità di corrente e raggio critici affinché avvenga la transizione stabile del pit [8]. 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 autostimolante a causa delle condizioni di acidità che si formano all'interno del pit. L'andamento della velocità di accrescimento del pit nel tempo dei due vari stadi è rappresentato in figura 2.4



**Figura 2.4:** velocità di accrescimento del pit in funzione del tempo.

La capacità perforante del pitting dipende dal rapporto tra l'area catodica, nella quale hanno luogo le reazioni di riduzione delle specie presenti nell'ambiente e l'area anodica cioè quella interessata alla corrosione, che corrisponde al punto in cui si ha la rottura del film protettivo. In particolare ad un aumento del rapporto si ha un aumento della densità di corrente localizzata con conseguente aumento dell'effetto perforante. All'interno del punto di innesco si ha un eccesso di carica positiva che viene compensato dall'arrivo di ioni cloruri provenienti dall'esterno caratterizzati da un'elevata mobilità. Quest'ultimi migrano all'interno del pit causando un aumento dell'acidità per idrolisi acida e favorendo in questo modo la dissoluzione del metallo. I prodotti di corrosione che si formano impediscono all'ossigeno di entrare, ostacolando così il processo di ripassivazione del metallo, il quale viene danneggiato in modo irreparabile. Tale processo è rappresentato in figura 2.5



**Figura 2.5:** meccanismo di crescita del pit.

Il PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) è un indice numerico utilizzato per classificare la resistenza al pitting degli acciai inossidabili. È funzione delle percentuali in peso di alcuni elementi presenti negli acciai inossidabili moltiplicati per valori stabiliti empiricamente. Il PREN è direttamente proporzionale alla resistenza a corrosione localizzata per pitting dell'acciaio [9]. Il suo valore è:

- Acciai inossidabili austenitici

$$\text{PREN} = (\%Cr) + 3.3(\%Mo) + 16(\%N)$$

- Acciai inossidabili ferritici

$$\text{PREN} = (\%Cr) + 3.3(\%Mo)$$

- Acciai inossidabili austeno-ferritici

$$\text{PREN} = (\%Cr) + 3.3(\%Mo) + 30(\%N)$$

Il calcolo del PREN è un approccio per la valutazione preventiva della suscettibilità alla corrosione localizzata dell'acciaio inossidabile e viene impiegato nella scelta dell'acciaio più idoneo da utilizzare. Non bisogna considerarlo come un metodo rigoroso e decisivo poiché non tiene conto della temperatura e della concentrazione del mezzo corrosivo. Riferendoci alle curve caratteristiche riportate in figura 2.6, esse mostrano il comportamento anodico di un materiale attivo-passivo in assenza di cloruri come indicato dalla curva 1 ed il comportamento in presenza di cloruri rappresentato dalla curva 2. Quest'ultima risulta più spostata verso destra ed è caratterizzata da un intervallo di passività minore perché il potenziale di transpassivazione, definito anche come potenziale di pitting, diminuisce.

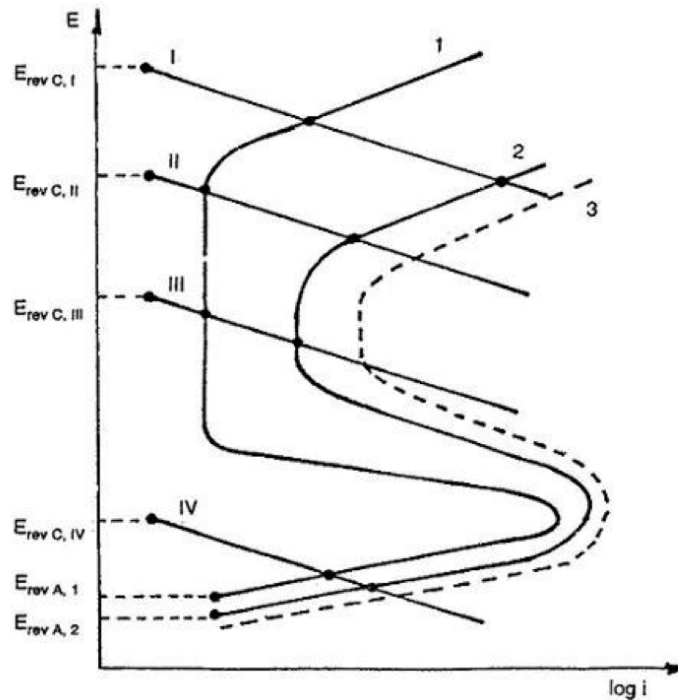
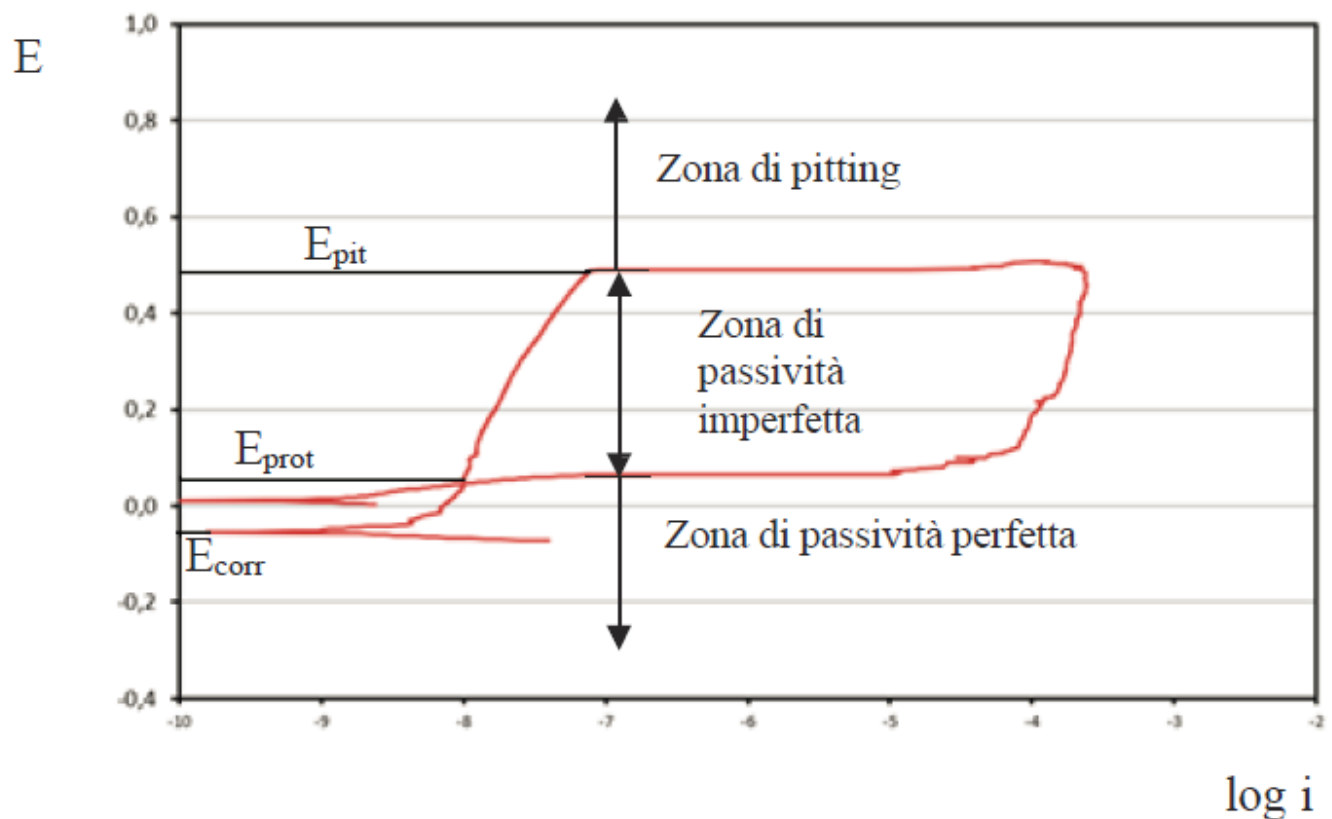


Figura 2.6: meccanismo di innesco di corrosione per pitting.

Il processo anodico I interseca entrambe le curve anodiche nel tratto di transpassivazione del materiale, che corrisponde al tratto in cui si manifesta la corrosione localizzata. Il processo anodico II interseca la curva 1 nel tratto di passività, dove non si ha la formazione del pit grazie alla presenza del film protettivo; e la curva 2 nel tratto transpassivo dove a differenza della precedente si ha la rottura di questo strato protettivo e di conseguenza si ha l'innesco del pitting. Il processo anodico III interseca entrambe le curve nel tratto di passività e di conseguenza non si avrà l'innesco della corrosione. Il processo anodico IV interseca entrambe le curve nel tratto attivo del materiale causando una corrosione generalizzata. Mediante polarizzazioni anodiche potenziometriche cicliche (fig.2.7), è possibile determinare, oltre al potenziale di pitting ( $E_{pit}$ ), anche il potenziale di protezione ( $E_{prot}$ ). Si definisce potenziale di protezione o di ripassivazione ( $E_{rip}$ ), quel valore di potenziale al di sotto del quale si deve portare il materiale per far cessare qualsiasi attacco di pitting già innescato [6]. L'intervallo di passività può essere suddiviso in tre zone:

- **Zona di passività perfetta:** corrispondente a potenziali che sono al di sotto del potenziale di protezione  $E_{prot}$ , nella quale i fenomeni di pitting non si possono né propagare né innescare;
- **Zona di passività imperfetta:** compreso tra il potenziale di ripassivazione  $E_{rip}$  e il potenziale di pitting  $E_{pit}$ , nella quale se un pit viene innescato si propaga;
- **Zona di pitting:** situata al di sopra del potenziale di pitting  $E_{pit}$ .



**Figura 2.7:** schematizzazione delle zone di pitting, passività perfetta e passività imperfetta di una curva anodica ciclica di un materiale con comportamento attivo-passivo.

La prevenzione dell'attacco del pitting può essere effettuata sia aumentando il potenziale di transpassivazione con conseguente aumento della resistenza a vaiolatura, e sia riducendo il potenziale di lavoro. L'aumento del potenziale di pitting si ottiene utilizzando materiali metallici opportuni. In particolare nel caso di acciai inossidabili, si riscontra una maggiore resistenza a corrosione nell'acciaio AISI 316 rispetto all' AISI 304, dovuta alla maggiore presenza di molibdeno del primo rispetto al secondo. Gli acciai alto legati e i duplex hanno valori di potenziali ancora più elevati, quindi maggiore resistenza a pitting rispetto ai precedenti [6]. La diminuzione del potenziale di lavoro si può ottenere con una diminuzione del potere ossidante dell'ambiente e con l'impiego di una protezione catodica particolare, detta protezione in passività perfetta, che porta il potenziale nel campo passivo.

## **Capitolo 3: Additive manufacturing**

### **3.1 Introduzione**

Con “Stampa 3D” si fa riferimento al processo tecnologico di costruzione di un oggetto tridimensionale solido di qualsiasi forma a partire da un formato digitale. Tale termine è sinonimo di “Additive manufacturing” ovvero manifattura additiva, utilizzato per indicare quei processi che prevedono la sovrapposizione di strati di materiali fino al raggiungimento della forma finale. Questo metodo di produzione si differenzia da quelli sottrattivi, che prevedono la partenza da un grezzo a cui si esporta il materiale per il raggiungimento del pezzo finale.

Il primo passo verso una tecnologia di stampa additiva è stato compiuto nel 1983 dall'ingegnere Chuck Hull, che riuscì a stampare una tazza grazie a fotopolimeri colpiti dalla luce. Dopo aver brevettato il sistema, nel 1988 i dispositivi di stampa 3D entrarono in commercio. Da qui iniziò un'evoluzione continua, fino ad arrivare al 2009, in cui la tecnologia migliorò drasticamente portando ad una riduzione del costo di un modello base di una stampante 3D [10].

La stampa 3D necessita di tre elementi fondamentali:

- **Modello digitale:** fornisce la rappresentazione digitale dell'oggetto, mediante l'utilizzo del software CAD;
- **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.

### **3.2 Tipologie di processo e campi applicativi**

La realizzazione di componenti per additive manufacturing (AM) può essere eseguita secondo sette diverse tipologie di processo [10]:

- **Fotopolimerizzazione:** utilizza un fotopolimero allo stato liquido che, reagendo con una radiazione fornita dal laser, solidifica;
- **Material Jetting:** il materiale da costruzione, solitamente fotopolimero liquido o cera fusa, viene applicato strato su strato, sotto forma di goccioline, fino a formare il pezzo tridimensionale. Successivamente viene indurito grazie all'esposizione alla luce ultravioletta;
- **Binder Jetting:** il legante viene spruzzato tramite ugello sul materiale che si presenta sotto forma di polveri;
- **Estrusione:** il materiale, sotto forma di filamento, viene erogato da un ugello e si sovrappone strato su strato. Il meccanismo di legame tra i vari strati avviene mediante reazione chimica;
- **Sheet lamination:** consiste nella realizzazione del pezzo mediante unione di fogli di materiale. Tale processo può essere eseguito con l'utilizzo di rulli per avere un flusso continuo, oppure depositando fogli di materiale l'uno sull'altro generando così un flusso discontinuo;



- **Directed energy deposition:** il complesso di stampa è costituito da un braccio metallico terminante con un ugello che deposita polvere o filamento metallico e, grazie all'utilizzo di un laser, fornisce energia per realizzare il solido finale;
- **Powder bed fusion:** il materiale, presente sotto forma di polvere metallica, viene colpito da un laser che, utilizzando l'energia termica, fonde selettivamente il "letto" di polvere.

I principali campi applicativi dell'additive manufacturing sono:

- **Industria automobilistica:** ha un ruolo chiave, sia per la produzione di prototipi che per la fabbricazione di stampi per specifiche parti del veicolo;
- **Industria aerospaziale:** in questo campo permette di realizzare parti più leggere in tempi più ridotti utilizzando leghe metalliche ad alte prestazioni;
- **Industria medica:** utilizzata prevalentemente per realizzare dispositivi ortodontici e ortopedici.

### ***3.3 Caratteristiche strutturali dei prodotti realizzati per AM***

La microstruttura ottenuta per additive manufacturing presenta differenze sostanziali rispetto a quella ottenuta utilizzando metodi convenzionali a causa della presenza di variabili di processo come: potenza del laser, velocità di scansione e spessore degli strati.

I prodotti realizzati per additive manufacturing presentano una rugosità superficiale molto elevata, più nello specifico manufatti realizzati con la tecnica di powder bed fusion hanno una rugosità variabile nell'intervallo tra 10-30  $\mu\text{m}$ , significativamente superiori rispetto a metodi come la fresatura (1-2  $\mu\text{m}$ ). Il parametro di rugosità di manufatti realizzati con tecniche AM dipende principalmente dalla densità dell'energia fornita dal laser [11].

Nei prodotti realizzati per additive manufacturing anche la porosità è superiore rispetto a una controparte forgiata, e questo parametro dipende direttamente dalla velocità di scansione. La porosità è principalmente il risultato della presenza di macropori, che si formano a causa delle tracce per l'accostamento di diversi layer di deposizione, e di micropori, che si formano nelle fasi di lavorazione di debinding e sinterizzazione analizzate in seguito.

Le proprietà meccaniche variano in base al processo applicato, infatti, una tecnologia basata sull'utilizzo del laser prevede un rapido raffreddamento del componente che porta alla formazione di martensite  $\alpha$ . Il prodotto finale quindi ha buona resistenza meccanica ma bassa duttilità. Nelle tecniche che non prevedono l'utilizzo del laser il raffreddamento avviene più lentamente, in apposite camere in cui è stato creato il vuoto, permettendo così la realizzazione di componenti con minor resistenza a trazione ma maggior duttilità.

Infine, è possibile osservare come i prodotti derivanti dalla tecnica di AM presentino delle tensioni residue elevate, in particolare sforzo di compressione nella parte inferiore e di trazione in quella superiore, unite alla presenza di dislocazioni causate dalla rapidità con cui avviene il riscaldamento e raffreddamento del materiale [11].

L'applicazione di specifici trattamenti termici sugli acciai realizzati per AM può portare ad un sensibile incremento della resistenza a corrosione fino a superare quella della sua controparte forgiata.

La figura 3.1 di seguito riassume schematicamente l'impatto della tecnica AM sulla microstruttura dei manufatti realizzati.

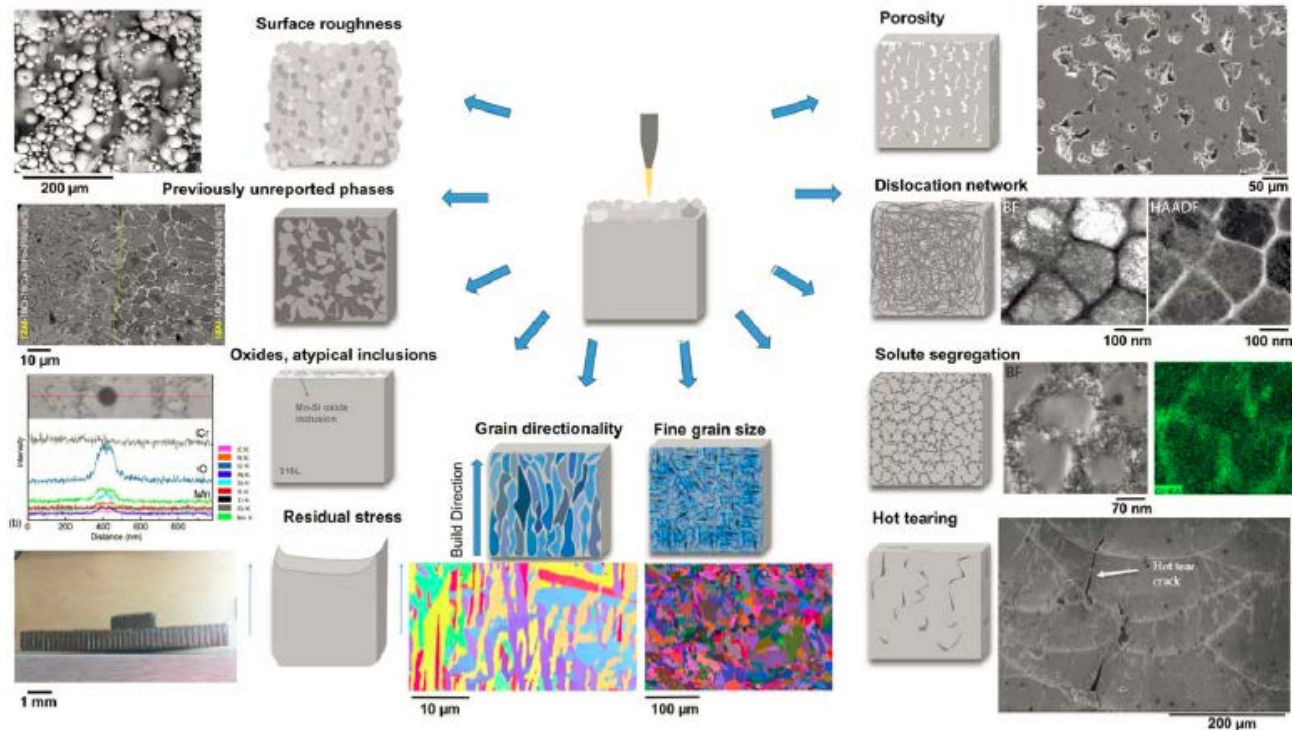


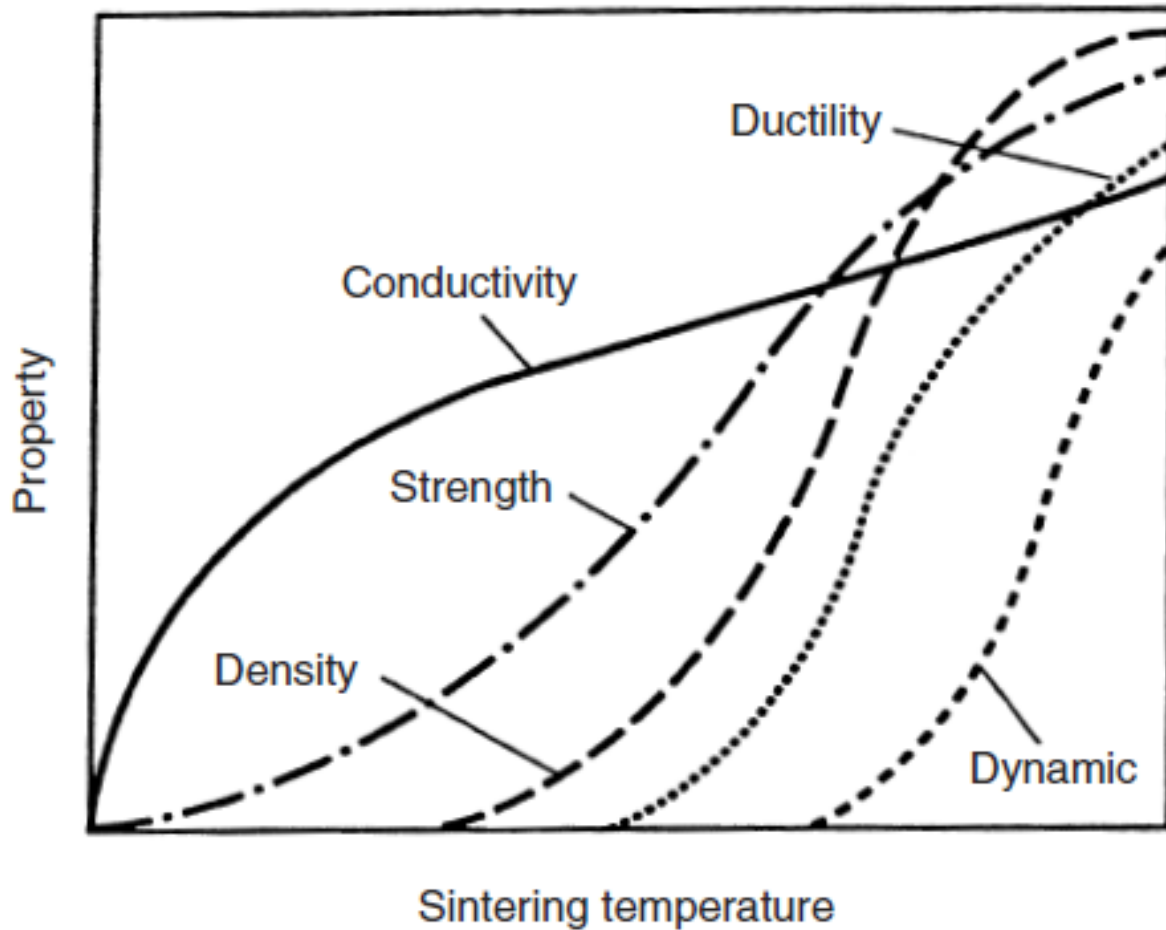
Figura 3.1: schematizzazione dei difetti caratteristici dovuti alla tecnica di manifattura additiva.

### 3.4 Metallurgia delle polveri

Per metallurgia delle polveri si intende un'ampia famiglia di tecnologie che permette la realizzazione di manufatti partendo da polveri metalliche. Questo processo prevede prima una pressatura del materiale metallico all'interno di uno stampo e successivamente la sinterizzazione del pezzo, consistente in un trattamento termico in atmosfera controllata. Molti acciai vengono realizzati con queste metodologie, grazie ai vantaggi che presentano rispetto alle tecniche tradizionali, legati prevalentemente alla velocità di produzione, riduzione minima di scarti e facilità di realizzazione di pezzi anche di forma complessa.

Un aspetto negativo della metallurgia delle polveri è la porosità elevata che si riscontra nel manufatto al termine del processo. La densità ridotta rispetto ai prodotti di lavorazioni tradizionali è dovuta prevalentemente alla fase di sinterizzazione che, pur essendo responsabile del consolidamento della struttura, porta alla formazione dei pori.

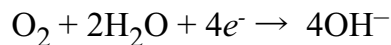
La qualità degli acciai inossidabili realizzati mediante metallurgia delle polveri risulta essere influenzata soprattutto dalla densità finale del componente, ma anche dalla temperatura raggiunta nella fase di sinterizzazione come rappresentato dal grafico in figura 3.2 [12].



**Figura 3.2:** variazione delle proprietà di un acciaio inossidabile in funzione della temperatura di sinterizzazione.

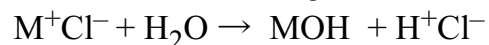
La porosità, unita alla rugosità superficiale può portare ad un aumento della corrosione, soprattutto la corrosione interstiziale [13].

In un ambiente composto da soluzioni saline neutre la reazione di corrosione prevede l'ossidazione del metallo e la riduzione dell'ossigeno secondo le leggi:



L'ossigeno presente all'interno dei pori si esaurisce e la sua riduzione cessa, nonostante ciò il metallo continua la sua dissoluzione all'interno dei pori, come mostrato in figura 3.3.

Quest'ultimo, infatti, crea uno ione positivo all'interno dei pori che viene successivamente neutralizzato dalla migrazione degli ioni cloruro. A questo punto nelle cavità si formano un idrossido insolubile e un acido libero secondo la seguente reazione:



Il processo che si verifica è autocatalitico in quanto la presenza dell'acido libero fa aumentare la corrosione del metallo, che a sua volta favorisce la migrazione di ioni cloruro. L'aumento

della corrosione all'interno dei pori porta ad un incremento del tasso di riduzione dell'ossigeno sulle superfici interne ai pori, questo permette di proteggere catodicamente le superfici esterne. Ecco spiegato il motivo per cui le superfici esterne subiscono danni lievi o nulli, mentre l'attacco corrosivo è localizzato nelle cavità delle aree porose [12].

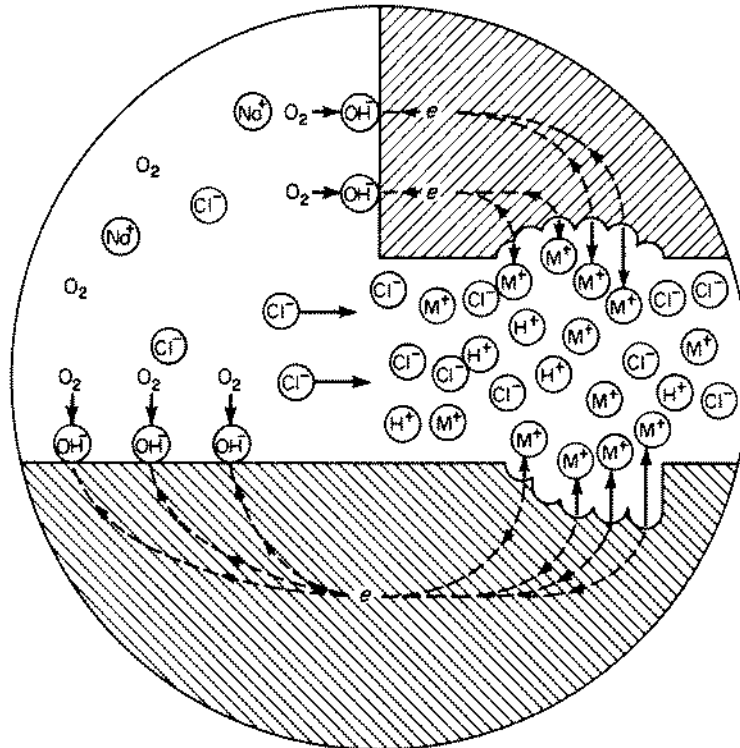


Figura 3.3: meccanismo di corrosione di metalli con elevata porosità.

### 3.4.1 Metal Injection Moulding (MIM)

Uno dei processi tecnologici della metallurgia delle polveri è il Metal Injection Moulding (MIM). Questo processo consiste nel compattare una miscela di polveri metalliche e polimeriche in uno stampo mediante una pressione uniaassiale. Successivamente, il materiale estratto dallo stampo, subisce i processi di debinding e sinterizzazione. I pezzi così realizzati presentano una porosità piuttosto elevata, in quanto la rimozione del polimero nella fase di debinding porta alla formazione di vuoti che non sono completamente eliminabili nella successiva fase di sinterizzazione che prevede il consolidamento della struttura. La tecnologia MIM permette di realizzare forme complesse; tuttavia ci sono delle limitazioni legate alla necessità di espulsione del pezzo dallo stampo. Per questo è necessario evitare pezzi con sottosquadri o sporgenze ortogonali alla direzione di pressatura. La figura 3.4 mostra alcune delle forme consigliate per la tecnica MIM [12].

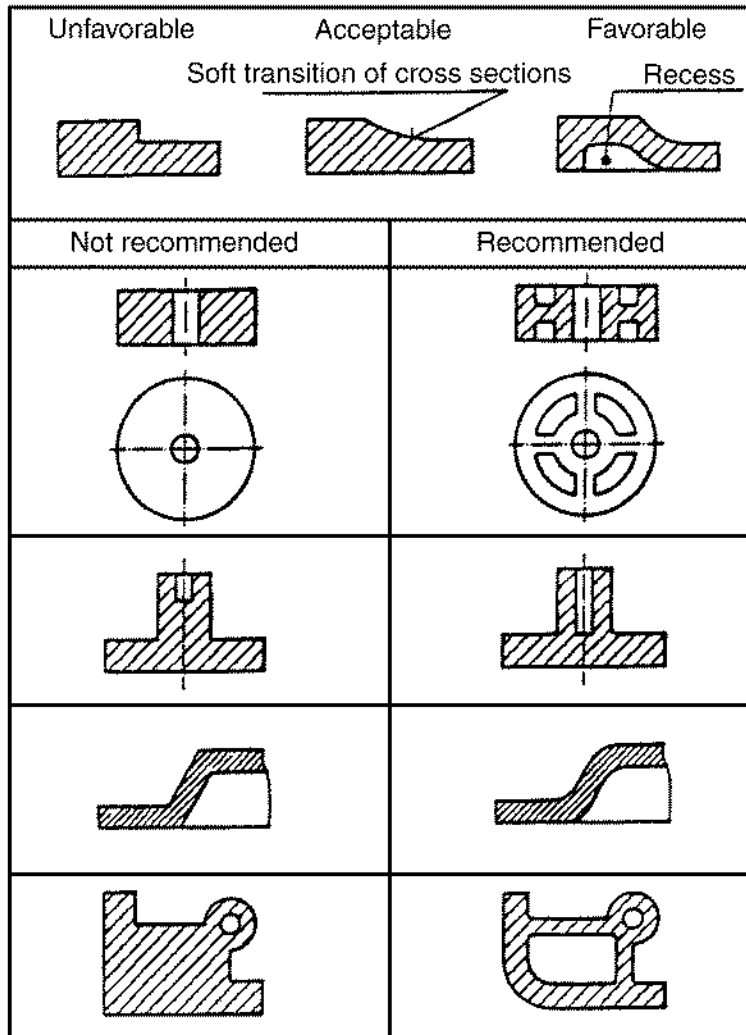


Figura 3.4: forme consigliate per componenti MIM.

Tutti i metalli che possono essere prodotti sotto forma di polvere sono adatti alla lavorazione MIM, ad eccezione di magnesio e alluminio in cui, la presenza di un film di ossido aderente sulla superficie inibisce la sinterizzazione. Un aspetto rilevante è la forma delle particelle delle polveri metalliche, in quanto, per averne un'elevata concentrazione, sono preferibili particelle sferiche, ma questa forma aumenta il rischio di distorsione del pezzo durante la sua fase di realizzazione. Inoltre, c'è da considerare anche le dimensioni delle polveri, quelle fine sinterizzano più facilmente di quelle grossolane e possono raggiungere livelli di densità più elevati [13].

Le fasi di realizzazione della tecnica MIM sono:

- **Stampaggio a iniezione:** può essere considerato simile allo stampaggio delle materie plastiche, la complessità di questa fase dipende principalmente dalla forma del pezzo e dello stampo;
- **Debinding:** fase necessaria per la rimozione del materiale polimerico legante con conseguente ridimensionamento del pezzo, anche fino al 20% in meno rispetto alla forma iniziale. Il processo avviene a basse temperature con l'utilizzo di un particolare solvente, il tempo necessario dipende dalle dimensioni del pezzo;

- **Sinterizzazione:** fase di diffusione termica che permette di ottenere 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 [13].

Il vantaggio della tecnica MIM rispetto alle altre appartenenti alla famiglia della metallurgia delle polveri è che la densità, così come il ridimensionamento, risultano essere uniformi.

Per migliorare le proprietà meccaniche i pezzi MIM possono essere soggetti a bonifica che consiste in un processo di tempra e di rinvenimento. A seconda delle temperature a cui vengono bonificati, generano componenti con proprietà meccaniche differenti.

### **3.5 “Bound metal deposition”**

La “Bound metal deposition” è una tecnica di additive manufacturing adottata dall'azienda statunitense “Desktop Metal”. Questo processo è molto simile alla tecnica MIM, ciò che differisce l'uno dall'altro è la fase di stampa, in quanto nella BMD non si ha uno stampo, ma avviene l'estrusione e successiva sovrapposizione dei filamenti di materiale.

La tecnica BMD può essere suddivisa in tre fasi:

- Stampa;
- Debinding;
- Sinterizzazione.

Per la realizzazione del processo BMD l'azienda “Desktop Metal” si avvale dello “Studio System”, un prodotto comprendente tre diversi macchinari: la stampante, il debinder e la fornace di sinterizzazione.

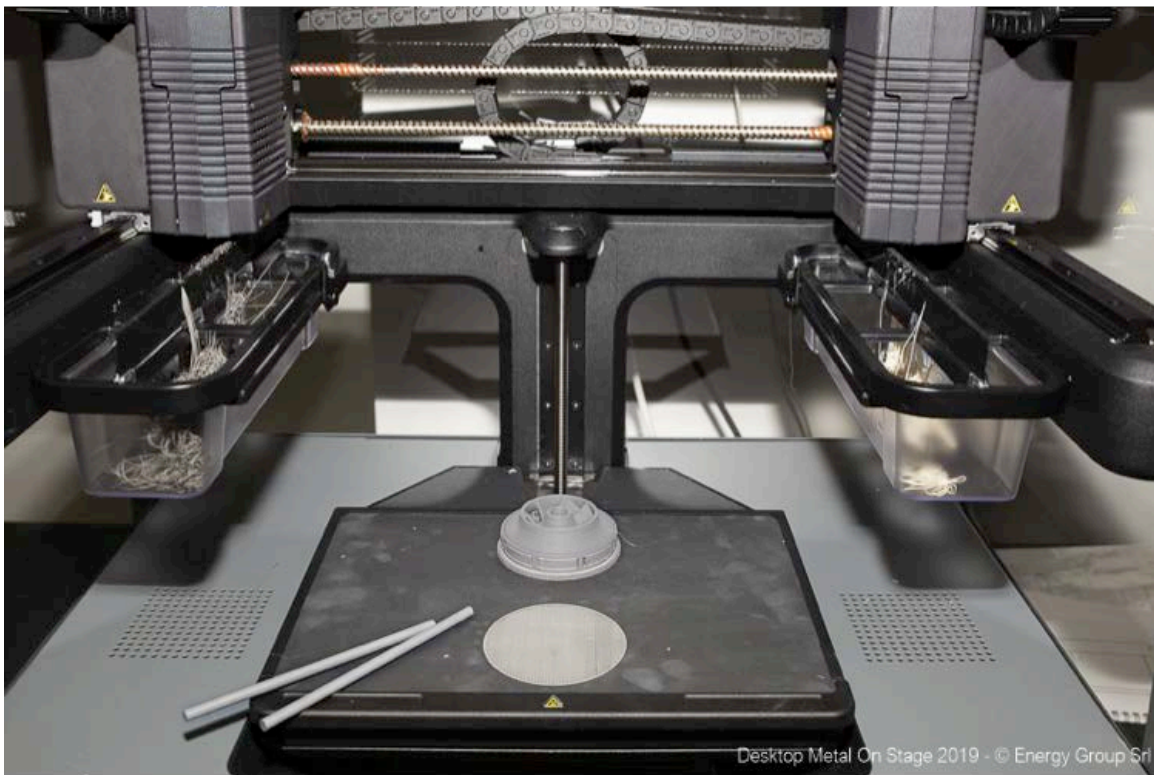
#### **3.5.1 Stampa**

È la prima fase del processo di BMD. Come per qualsiasi processo legato all'additive manufacturing, si parte da un modello CAD. Il file viene poi trasformato in un modello mesh del tipo .STL descritto come un insieme di superfici chiuse a formare il modello tridimensionale. A questo punto il file può essere utilizzato come input da inviare attraverso un cloud al software di gestione del processo di stampa fornito dalla Desktop Metal. Questa fase serve per convertire il file .STL in un file .gcode. Una volta stabiliti i parametri, definiti come altezza layer, diametro ugello e angolazione di stampa, il file .gcode viene inserito nella coda di stampa, si seleziona la specifico job e ha inizio il processo vero e proprio.

La stampa consiste nell'estrusione e successiva sovrapposizione del filamento di materiale.

Il materiale viene fornito dal produttore sotto forma di piccoli cilindri di materiale composito formato da una miscela di polvere metallica e un binder organico che funge da legante; i cilindri sono inseriti nell'apposito alloggiamento della stampante [14]. È necessaria anche la presenza di cilindri di materiale ceramico, indispensabile per la realizzazione del distacco dai supporti che

servono a realizzare le parti vuote nel pezzo. Si utilizza il materiale ceramico per la sua facilità di distacco dal materiale metallico. Il prodotto della fase di stampa è chiamato “green”. In fig. 3.5 è mostrata la stampante con i cilindri di materiale composito, in fig. 3.6A un green al termine della fase di stampa, mentre nella fig. 3.6B è raffigurato il pezzo in seguito al distacco dal suo supporto al termine della stampa.



**Figura 3.5:** stampante “Studio System”.





**Figura 3.6A:** parte green con supporto ceramico.



**Figura 3.6B:** parte green in seguito al distacco dal suo supporto.



### **3.5.2 Debinding**

Una volta terminata la fase di stampa ha inizio il processo di debinding. Il pezzo viene posizionato su ripiani di un apposito cestello, che viene successivamente inserito all'interno del debinder (rappresentato in fig. 3.7). Al suo interno, la camera principale viene riempita di una soluzione contenente trans-1,2dicloroetilene al 98%, che ha lo scopo di sciogliere il legante che tiene aggregate le polveri, così da eliminare il più possibile la componente polimerica [14]. Il processo di debinding ha una durata variabile dalle 20 alle 60 ore, a seconda delle dimensioni del pezzo. Il prodotto in uscita dal debinder prende il nome di "brown" e dei tre stadi di lavorazione risulta essere il più fragile.



**Figura 3.7:** debinder.

### 3.5.3 Sinterizzazione

Finito il processo di debinding i pezzi risultano essere particolarmente delicati a causa dell'eliminazione della resina legante, per questo devono essere maneggiati con estrema cura. I brown vengono accuratamente rimossi dal cestello e posizionati su ripiani in carbonio sovrapposti ed inseriti nel forno di sinterizzazione (rappresentato in fig. 3.8).



**Figura 3.8:** forno di sinterizzazione.

Questa fase prevede il consolidamento delle polveri metalliche. Il pezzo rimane nel forno di sinterizzazione per circa 40 ore, mentre i parametri del processo sono controllati da un algoritmo che li stabilisce in base alla forma e alle dimensioni del pezzo. La temperatura massima che può essere raggiunta è di 1400° C. Una volta che il forno viene chiuso, facendo attenzione che i diversi ripiani non entrino in contatto con le resistenze, viene generato il vuoto all'interno della camera in quanto la sinterizzazione deve avvenire in un ambiente controllato. Viene fatto circolare un gas composto al 97% da Argon, utilizzato per qualsiasi materiale, e la restante parte variabile a seconda del materiale da sinterizzare; nel caso del 17-4 PH si ha un 2,9% di idrogeno (H<sub>2</sub>) [14]. Al termine del processo i pezzi sono rimossi dal forno e successivamente separati dal loro supporto; questa fase è semplificata dall'utilizzo del materiale ceramico che favorisce il distaccamento. Il prodotto ottenuto è definito "as-sintered". In seguito, se necessario, sul pezzo possono essere eseguiti ulteriori trattamenti. Il punto debole di quest'ultima fase è l'elevato grado di porosità che fornisce alle superfici. A differenza del wrought ottenuto per forgiatura che ha una densità molto vicina al 100%, con la

Bound metal deposition la densità garantita dal produttore scende al 97-98%. La fig. 3.9 di seguito riassume il processo di sinterizzazione e i difetti ad essa legati.

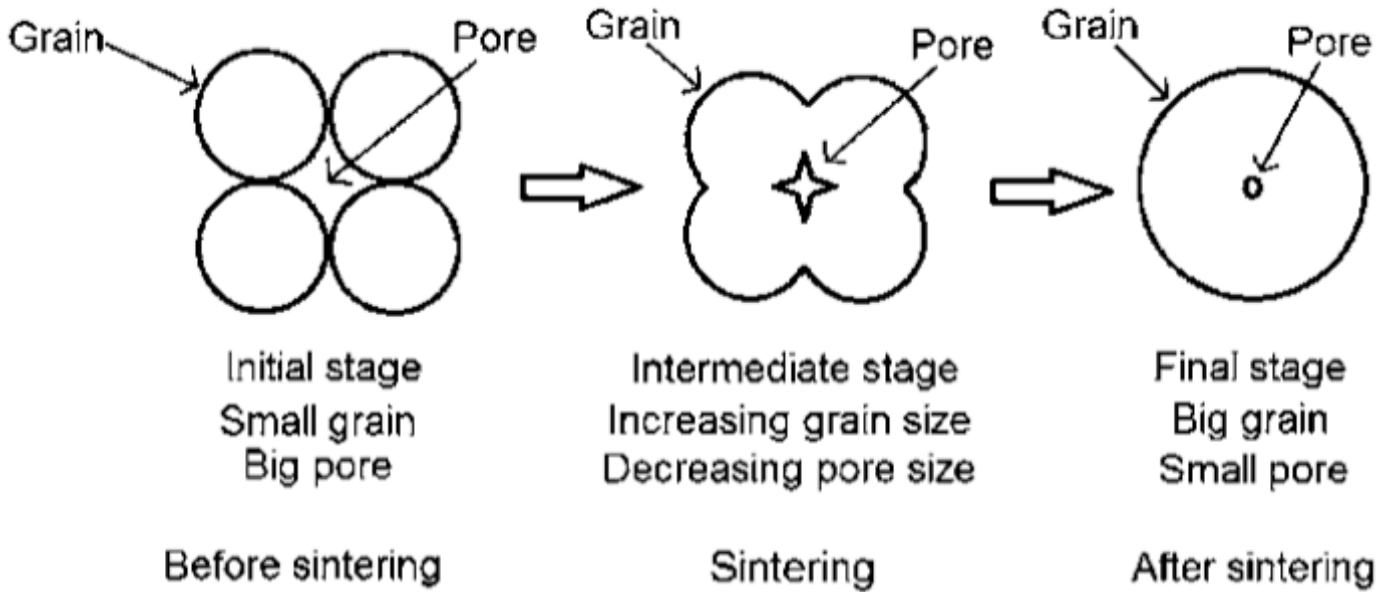


Figura 3.9: processo di sinterizzazione.

## Capitolo 4: Materiali e parte sperimentale

### 4.1 Introduzione

L'obiettivo di questo lavoro è stato l'analisi e lo studio della resistenza a corrosione di diversi campioni di 17-4 PH realizzati con la Studio System Desktop Metal, che utilizza la tecnica di manifattura additiva chiamata "Bound metal deposition". Il 17-4 PH è un acciaio inossidabile martensitico indurente per precipitazione che è stato oggetto di studio per la sua buona resistenza a corrosione. I tre differenti tipi di provino, realizzati con diversi parametri di stampa, sono stati prima analizzati mediante spettroscopia d'impedenza elettrochimica e polarizzazione anodica ciclica, poi sono stati osservati al microscopio ottico a diversi ingrandimenti.

Insieme a questi provini, è stato analizzato e osservato anche un campione wrought, ottenuto con una lavorazione per forgiatura, così da poter ottenere un confronto tra le due diverse tecnologie.

### 4.2 Materiali

Il materiale analizzato, il 17-4 PH realizzato con la tecnica BMD, è stato stampato dal dipartimento DIISM dell'università politecnica delle Marche. I campioni ottenuti hanno la forma rettangolare dalle dimensioni di 25mm x 25 mm, con uno spessore di 2-3mm. È presente anche il supporto che, teoricamente avrebbe dovuto staccarsi, ma, in realtà, è stato lasciato volutamente attaccato per aumentare lo spessore complessivo del campione da testare così da favorire la realizzazione dei contatti in fase di preparazione del campione.

Da analisi effettuate sul materiale è stato possibile ottenere la precisa composizione chimica del 17-4 PH analizzato. Tale composizione è indicata nella tabella 4.1 di seguito.

**Tabella 4.1** Composizione chimica dell'acciaio studiato (% in peso).

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Co	Cu	Ti	V
<b>Campione analizzato</b>	0,028	2,1	0,45	0,007	0,008	16,9	0,11	4,62	0,015	0,032	1,71	0,004	0,042

Per la realizzazione dei campioni sono stati stabiliti alcuni parametri: è stata scelta un'altezza del layer di 0,1 mm, un diametro dell'ugello di 0,4 mm e un'angolazione di stampa rispetto al piano XY variabile, in particolare le inclinazioni utilizzate sono state di 0°-45°-90°.

La tabella 4.2 riporta i parametri di stampa selezionati.

**Tabella 4.2:** parametri di stampa.

<b>Parametri di stampa</b>	
Altezza layer	0,1 mm
Diametro ugello	0,4 mm
Angolazione della stampa dei provini rispetto al piano XY	0°-45°-90°

I campioni analizzati sono definiti "as-sintered", ovvero dopo la sinterizzazione non hanno subito nessun tipo di trattamento.

Il quarto provino analizzato è stato un wrought ottenuto per forgiatura.

### 4.3 Preparazione dei campioni

Partendo dai campioni "as-sintered" di 17-4 PH ottenuti con BMD raffigurati in fig. 4.1, prima di eseguire le analisi è stato necessario seguire un adeguato processo di preparazione dei provini.



Figura 4.1: provini "as-sintered".

La fase di preparazione del campione è consistita in:

- **Rivestimento del provino con resina polimerica**, lasciando esposta all'ambiente esterno un'unica superficie;
- **Lucidatura superficiale**, con lo scopo di perfezionare le superfici rettificate, riducendo al minimo la rugosità, grazie all'utilizzo di carta abrasiva a diversa grana, in ordine 180, 320, 600,800 e 1200 grit;
- **Pulizia con n-esano**, per rimuovere eventuali residui e polveri che potrebbero alterare le analisi elettrochimiche;
- **Riscaldamento del provino** per favorire l'evaporazione del n-esano (fase applicata solo ad alcuni provini);
- **Stesura del nastro isolante protettivo (poli-immide)**, su cui precedentemente è stato realizzato un foro circolare dal diametro di 12,5 mm;
- **Applicazione di un contatto** sigillato con resina bicomponente;
- **Inserimento del campione in una cella elettrochimica** per permettere le misurazioni.

La fig.4.2 mostra il provino pronto per essere inserito nella cella elettrochimica.

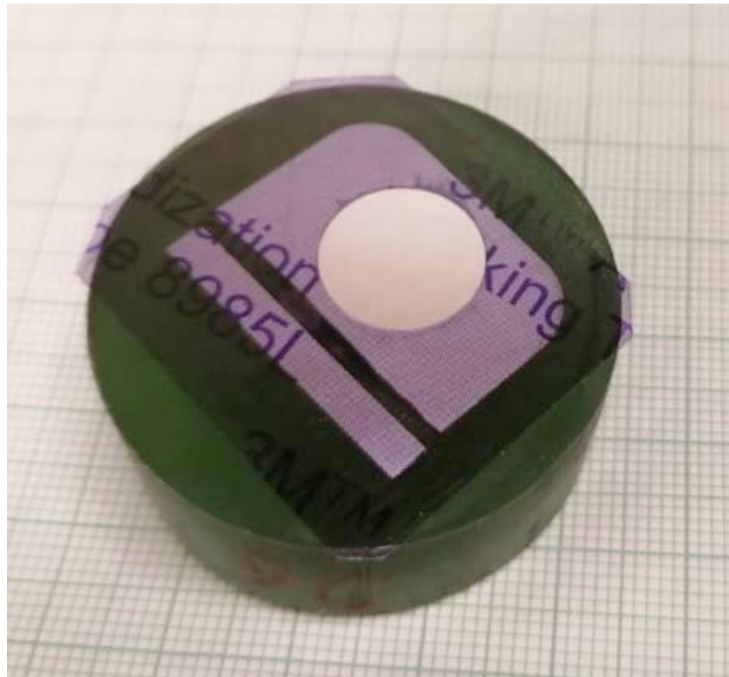


Figura 4.2: provino al termine del processo di preparazione.

#### **4.4 Analisi eseguite**

Per lo studio della resistenza a corrosione dell'acciaio 17-4 PH si è scelto di lavorare a temperatura ambiente, utilizzando una cella elettrolitica a tre elettrodi immersi in una soluzione elettrolitica. La cella è stata ottenuta utilizzando come elettrodo di lavoro i provini di acciaio 17-4 PH da analizzare, come elettrodo di riferimento l'elettrodo al calomelano saturo (SCE) e come contro-elettrodo una spirale in titanio attivato. Il termine inglese corrispondente per l'elettrodo di lavoro è "working" e viene indicato con la lettera W. Si tratta dell'elettrodo dove si svolge la reazione di corrosione. Durante la polarizzazione anodica si comporta come anodo, e perciò è soggetto alla corrosione localizzata. Il termine inglese corrispondente per l'elettrodo di riferimento è "reference" e viene indicato con la lettera R. L'elettrodo utilizzato è quello a calomelano saturo (SCE), caratterizzato da un potenziale ben noto e stabile, indipendentemente dall'intensità di corrente che attraversa la cella e dalla composizione della soluzione in cui viene immerso. Il potenziale è pari a + 0,241 V rispetto all'elettrodo standard a idrogeno, così da permettere il riconoscimento e controllo del potenziale dell'elettrodo di lavoro. L'elettrodo è formato da un tubo contenente mercurio liquido, calomelano ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) e cloruro di potassio (KCl), inserito in un altro tubo contenente una soluzione satura di KCl. Vi è un piccolo foro che collega entrambi i tubi e un setto poroso che funge da ponte salino. Indicato con il termine "counter" in inglese, il contro-elettrodo è l'elettrodo dove avviene la reazione di riduzione dell'ossigeno. In una polarizzazione anodica si comporta come catodo. Nelle prove effettuate è stato utilizzato come contro-elettrodo un elettrodo di titanio attivato.

Come mostra la fig. 4.3, i tre elettrodi descritti sono successivamente stati immersi in due soluzioni elettrolitiche di acqua deionizzata contenente una diversa concentrazione in peso di NaCl, rispettivamente pari al 3,5% e 0,35%.



Figura 4.3: cella elettrochimica.

Una volta pronta la cella elettrochimica, i tre elettrodi sono stati collegati ad un potenziostato Gamry Interface 1010E per l'esecuzione delle analisi su ciascun provino con entrambe le diverse concentrazioni di NaCl. Sono state eseguite le seguenti analisi elettrochimiche:

- **Spettroscopia d'impedenza elettrochimica:** è una tipologia di prova non distruttiva utilizzata per monitorare il comportamento dello strato protettivo dei materiali nel tempo. L'impedenza  $Z(\omega)$  è infatti una grandezza fisica che indica la capacità del materiale di opporsi al passaggio di una corrente alternata. Viene misurata applicando in potenziale sinusoidale  $E(t)$  alla cella elettrochimica e rilevando la corrente  $I(t)$  dovuta all'applicazione di questo potenziale. In particolare, la corrente  $I(t)$  alternata, ha una stessa frequenza  $\omega$  ma una fase differente rispetto al potenziale  $E(t)$ , per cui si ha uno sfasamento  $\varphi$ . Per la rappresentazione dei dati della spettroscopia d'impedenza elettrochimica vengono utilizzati il dominio del tempo e della frequenza; tramite le trasformate di Fourier è possibile il passaggio dal dominio del tempo a quello della frequenza. Il range di frequenza selezionato per questa analisi è stato di 100kHz-1Hz.
- **Polarizzazione anodica ciclica:** Consiste nell'applicare 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 elettrodo di lavoro e contro-elettrodo. Le curve anodiche cicliche sono state ottenute partendo da un potenziale di 15 mV più negativo rispetto al potenziale di libera corrosione e proseguendo in direzione positiva con una velocità di scansione di 0,166 mV/s fino al raggiungimento di una soglia di densità di corrente di 0,1 mA/cm<sup>2</sup>. Superata questa soglia, la scansione è stata invertita fino al raggiungimento di una nuova condizione di passività del campione analizzato.

Al termine delle analisi elettrochimiche il campione, privato del suo contatto, è stato lavato con acqua deionizzata. Per poter individuare la porzione di superficie entrata in contatto con la soluzione elettrolitica ne è stato tracciato il suo perimetro con un pennarello e successivamente si è proceduto a staccare il nastro isolante protettivo (poli-immide). A questo punto il provino è stato osservato al microscopio ottico a diversi ingrandimenti, in ordine 5x, 10x, 20x, 50x e 100x, con l'obiettivo di verificare l'eventuale presenza di punti/zone di attacco corrosivo localizzato per pitting ed escludere la presenza di crevice ai bordi della porzione di superficie analizzata.

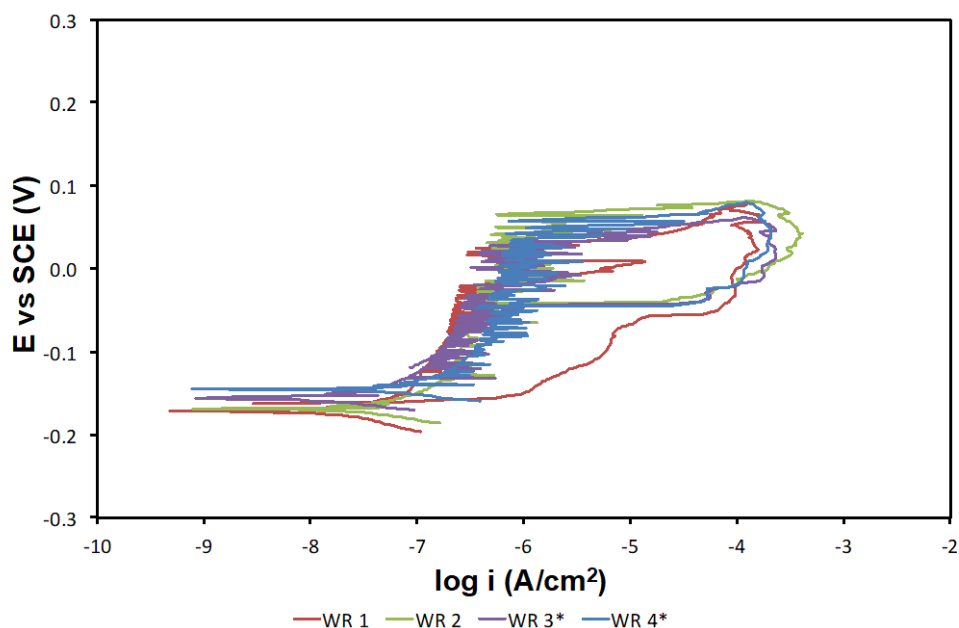
Per ciascuna delle quattro tipologie di campione sono state eseguite quattro prove per ogni soluzione elettrolitica presente. Inoltre, dalle curve di polarizzazione anodica è stato possibile ricavare il potenziale di libera corrosione per ciascuno dei quattro diversi provini.



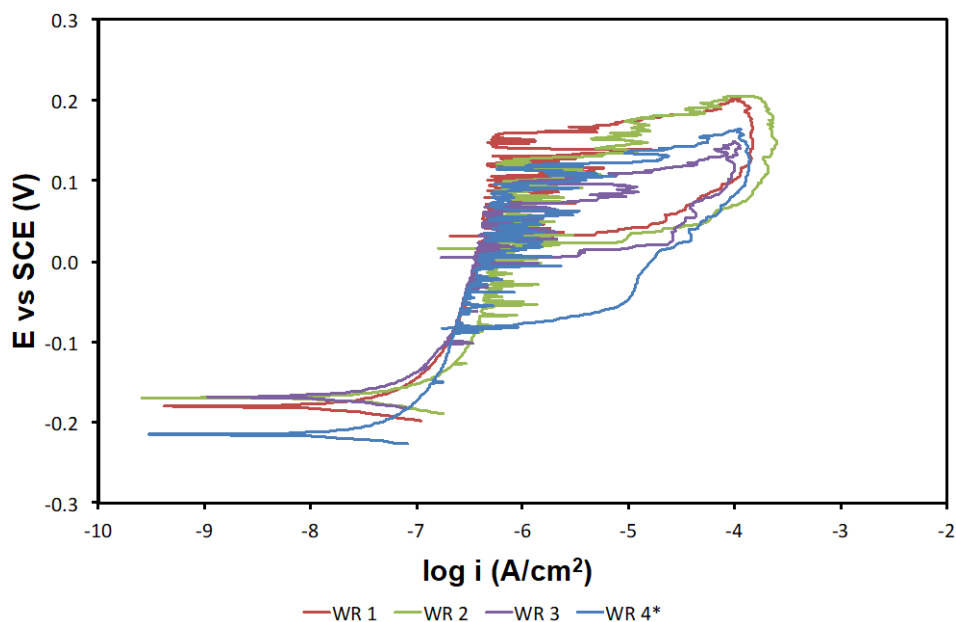
## Capitolo 5: Risultati sperimentali

### 5.1 Curve anodiche cicliche

Le fig. 5.1 e 5.2 rappresentano le curve cicliche di polarizzazione anodica del campione wrought nelle due soluzioni elettrolitiche a diverse concentrazioni di NaCl.



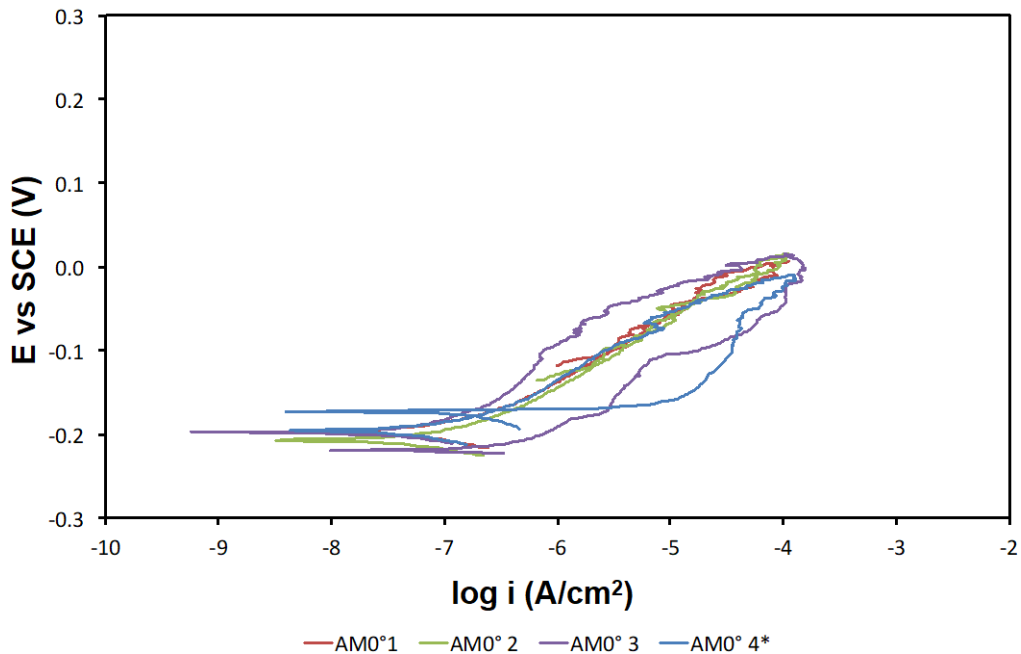
**Figura 5.1:** curve cicliche di polarizzazione anodica del provino wrought in soluzione elettrolitica a concentrazione 3,5% NaCl.



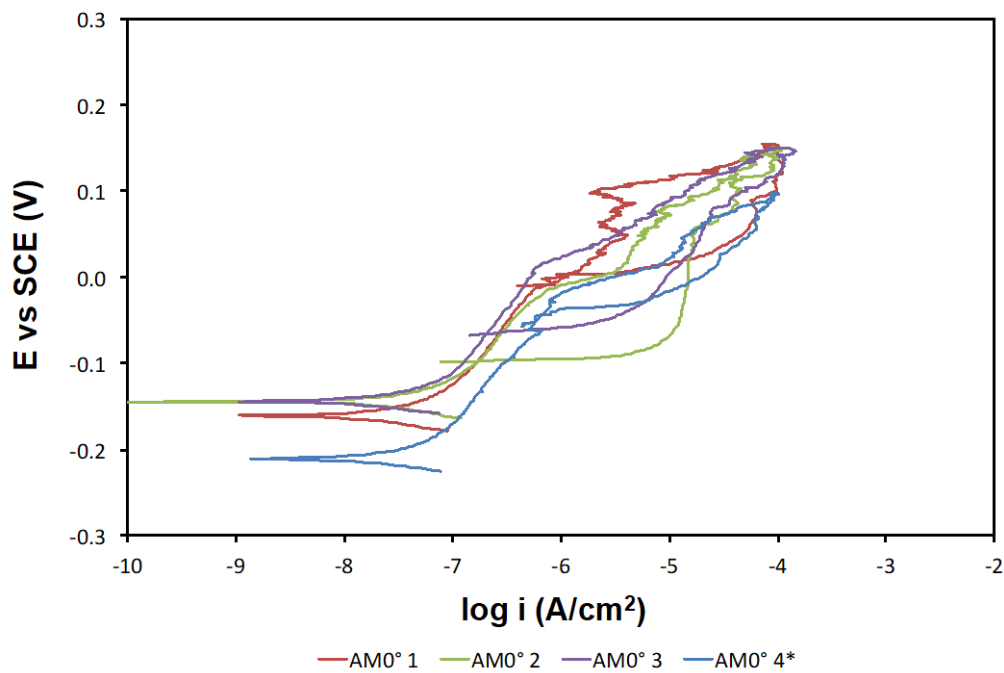
**Figura 5.2:** curve cicliche di polarizzazione anodica del provino wrought in soluzione elettrolitica a concentrazione 0,35% NaCl.

\* = Provini riscaldati dopo pulizia con n-esano.

Le fig. 5.3 e 5.4 rappresentano le curve cicliche di polarizzazione anodica del campione realizzato con la tecnica di additive manufacturing ad un'angolazione di stampa di 0°, nelle due soluzioni elettrolitiche a diverse concentrazioni di NaCl.



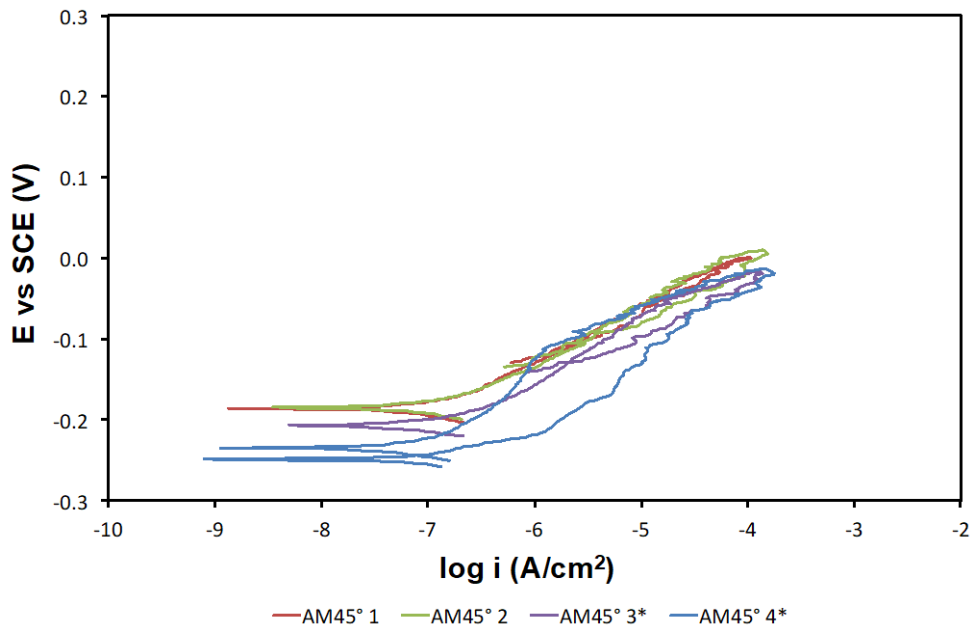
**Figura 5.3:** curve cicliche di polarizzazione anodica del provino realizzato in additive manufacturing ad un'angolazione di stampa di 0°, in soluzione elettrolitica a concentrazione 3,5% NaCl.



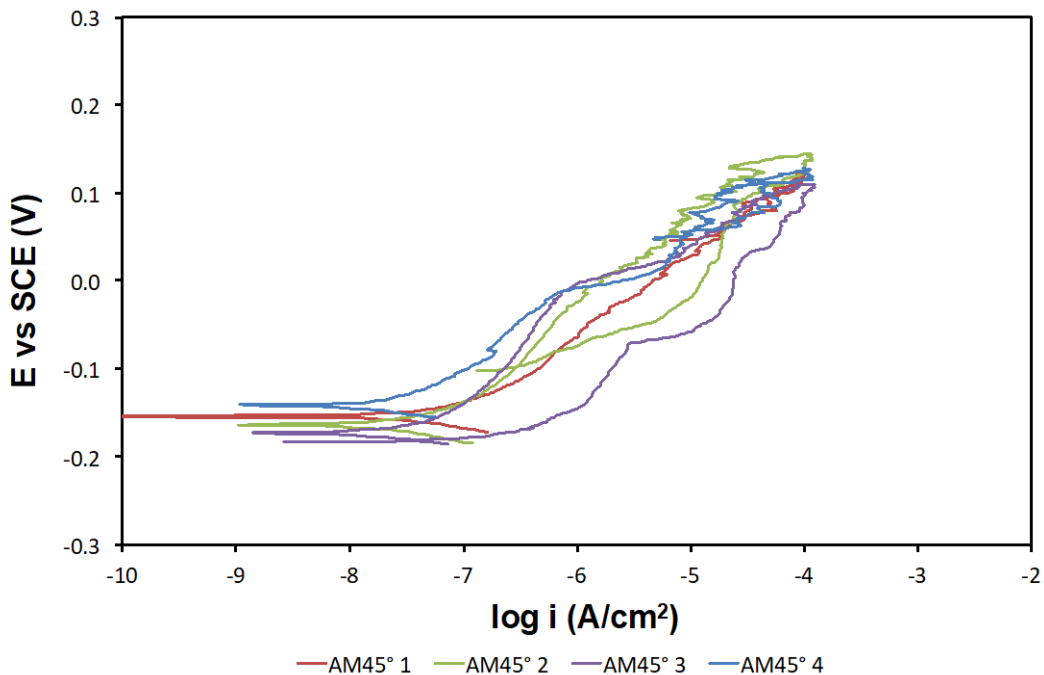
**Figura 5.4:** curve cicliche di polarizzazione anodica del provino realizzato in additive manufacturing ad un'angolazione di stampa di 0°, in soluzione elettrolitica a concentrazione 0,35% NaCl.

\* = Provini riscaldati dopo pulizia con n-esano.

Le fig. 5.5 e 5.6 rappresentano le curve cicliche di polarizzazione anodica del campione realizzato con la tecnica di additive manufacturing ad un'angolazione di stampa di 45°, nelle due soluzioni elettrolitiche a diverse concentrazioni di NaCl.



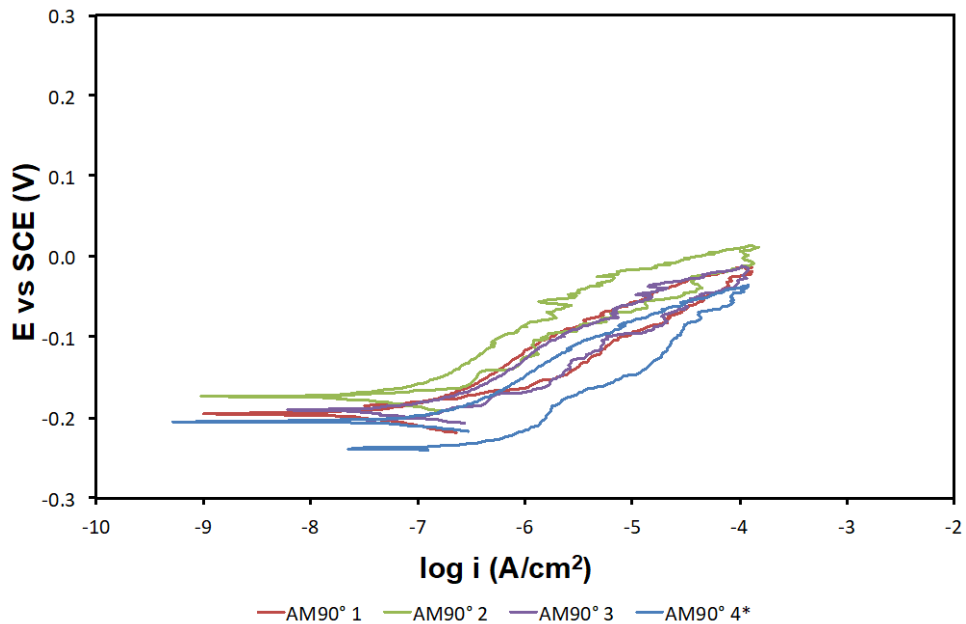
**Figura 5.5:** curve cicliche di polarizzazione anodica del provino realizzato in additive manufacturing ad un'angolazione di stampa di 45°, in soluzione elettrolitica a concentrazione 3,5% NaCl.



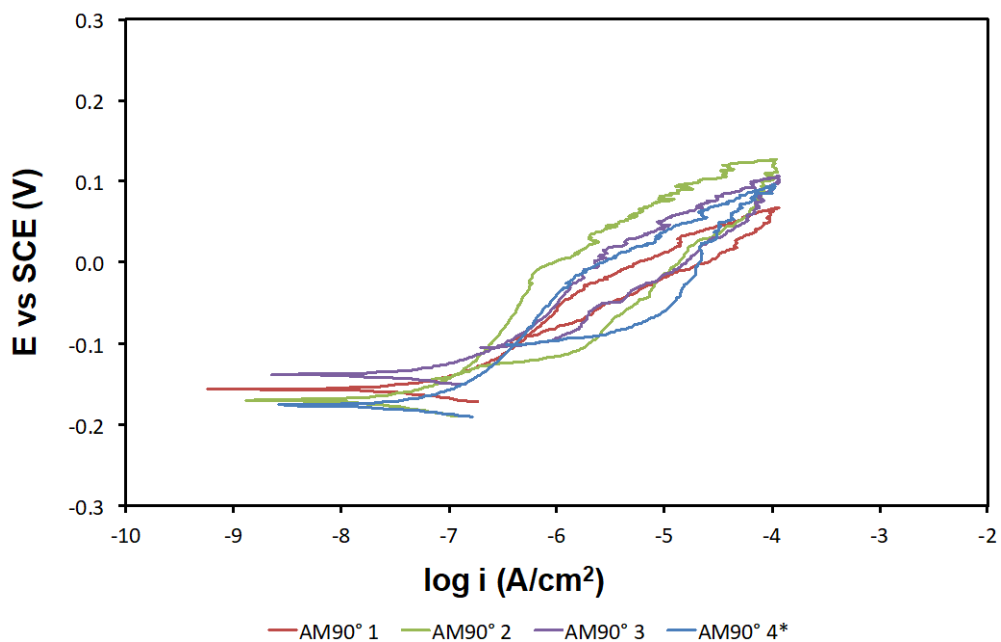
**Figura 5.6:** curve cicliche di polarizzazione anodica del provino realizzato in additive manufacturing ad un'angolazione di stampa di 45°, in soluzione elettrolitica a concentrazione 0,35% NaCl.

\* = Provini riscaldati dopo pulizia con n-esano.

Le fig. 5.7 e 5.8 rappresentano le curve cicliche di polarizzazione anodica del campione realizzato con la tecnica di additive manufacturing ad un'angolazione di stampa di 90°, nelle due soluzioni elettrolitiche a diverse concentrazioni di NaCl.



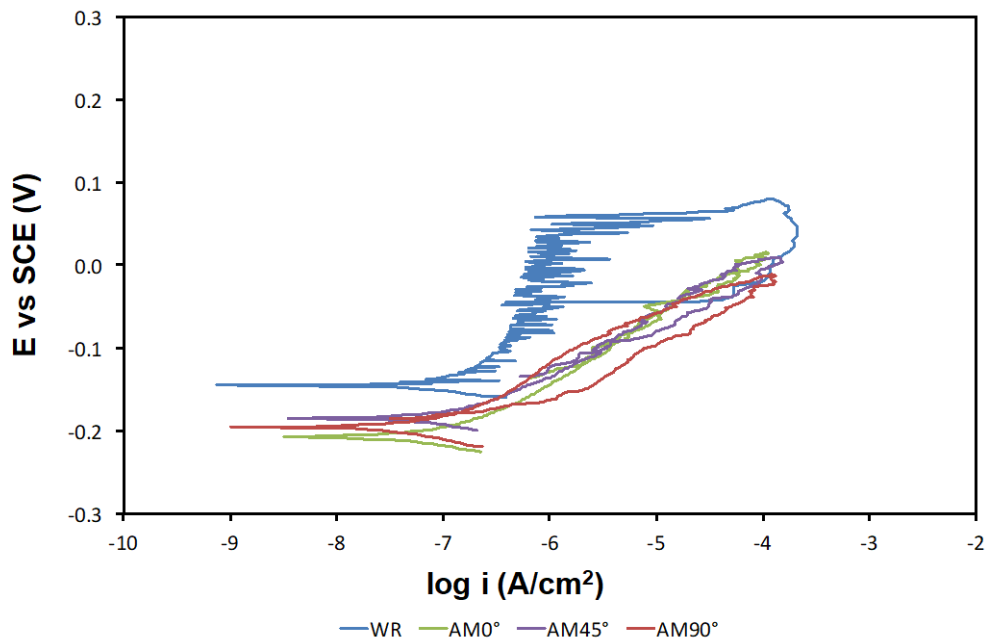
**Figura 5.7:** curve cicliche di polarizzazione anodica del provino realizzato in additive manufacturing ad un'angolazione di stampa di 90°, in soluzione elettrolitica a concentrazione 3,5% NaCl.



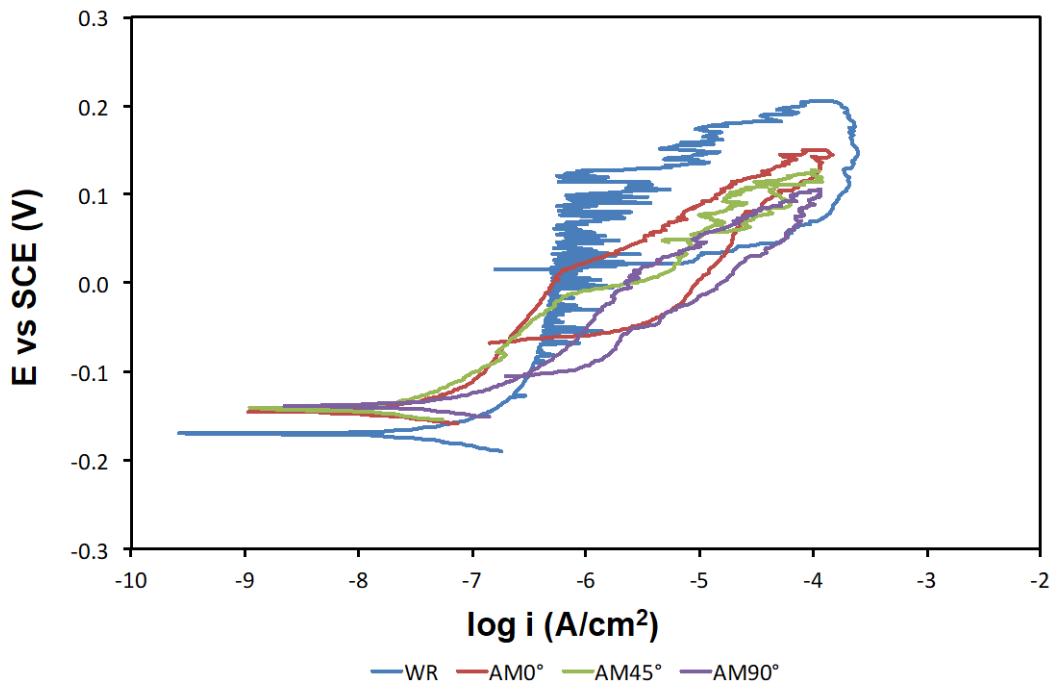
**Figura 5.8:** curve cicliche di polarizzazione anodica del provino realizzato in additive manufacturing ad un'angolazione di stampa di 45°, in soluzione elettrolitica a concentrazione 0,35% NaCl.

\* = Provini riscaldati dopo pulizia con n-esano.

Per ciascuna delle due soluzioni sono state selezionate le curve rappresentative per ogni tipologia di provino e, tra loro, sovrapposte come rappresentato nelle fig. 5.9 e 5.10.



**Figura 5.9:** confronto delle curve cicliche di polarizzazione anodica delle rappresentanti delle diverse tipologie di provini in soluzione elettrolitica a concentrazione 3,5% NaCl.



**Figura 5.10:** Confronto delle curve cicliche di polarizzazione anodica delle rappresentanti delle diverse tipologie di provini in soluzione elettrolitica a concentrazione 0,35% NaCl.

Dalle fig. 5.9 e 5.10 emerge che i provini realizzati con la tecnica di additive manufacturing hanno un comportamento simile tra loro, nonostante venga cambiata l'angolazione di stampa, in quanto risultano pressoché sovrapponibili. Al contrario il campione wrought non rispecchia l'andamento delle altre curve, in quanto mostra un comportamento attivo-passivo (fig. 5.1 e 5.2). Tutti e tre i provini realizzati per BMD sembrano non avere un tratto di passivazione, il fenomeno è accentuato nella soluzione da NaCl 3,5% (fig. 5.9). Il comportamento dei provini realizzati per BMD può definirsi simil-attivo in quanto la pendenza della curva è simile a quella del wrought nel tratto iniziale vicino al potenziale di corrosione, senza riuscire apparentemente a formare un film di passivazione efficace in termini di protezione dalla corrosione presumibilmente a causa della porosità del materiale. In ogni caso, è bene osservare che la densità di corrente di corrosione si colloca nell'ordine di grandezza intorno a  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>, pertanto i valori sono paragonabili alla corrente di passivazione degli acciai inossidabili (v. curve relative al campione wrought nelle fig. 5.9-5.10). In definitiva, il fenomeno di corrosione non è propriamente attribuibile a un materiale attivo, nonostante la forma del ramo anodico lo faccia pensare. Tale forma potrebbe essere attribuita alla presenza dei diversi pori sulla superficie e nella massa dei campioni BMD. Le superfici interne dei pori potrebbero essere comunque caratterizzate da un comportamento attivo-passivo, in cui lo strato di passivazione è presente ma non è completamente omogeneo e quindi non sufficientemente protettivo.

Nel caso dei campioni BMD testati nella soluzione a 0,35% NaCl, specialmente nel provino AM a 0°, si può osservare un breve tratto di passività, data la minore corrosività di questa soluzione di prova rispetto a quella di NaCl a 3,5%.

Dal punto di vista dello studio della resistenza a corrosione, i materiali realizzati con la tecnologia BMD presentano una criticità legata alla porosità, che si manifesta in modo maggiore quando il materiale viene a contatto con ambienti più corrosivi. Tale criticità può essere ridotta o eliminata attraverso uno o più trattamenti fisici e chimico-fisici del materiale, come ad esempio l'Hot Isostatic Pressing (HIP), la pallinatura, la sabbiatura, la burattatura, l'electro-polishing e i trattamenti termici.

Inoltre, dalla fig.5.3 fino alla fig. 5.8 si può notare come i campioni che hanno subito il riscaldamento mostrino un'isteresi maggiore rispetto agli altri. Questo è dovuto al fatto che il riscaldamento del provino favorisce la completa evaporazione del n-esano, che altrimenti potrebbe otturare i pori, limitando gli effetti dovuti all'elevata porosità delle superfici a causa dei processi di debinding e sinterizzazione.

Dalle curve ottenute è stato possibile calcolare il potenziale medio di libera corrosione rappresentato dalla tabella 5.1.

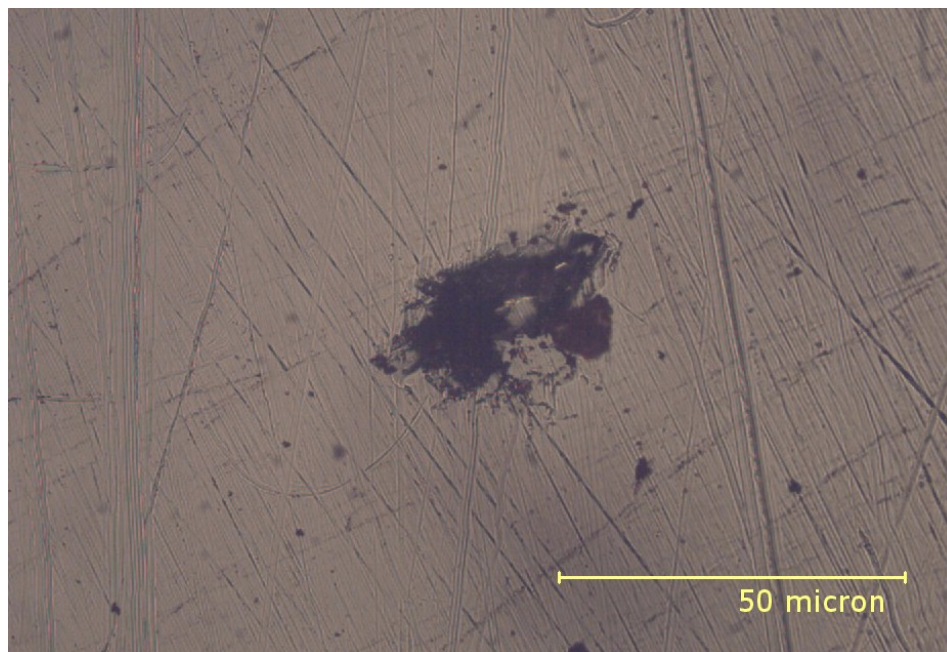
**Tabella 5.1:** potenziale medio di libera corrosione.

Campione	3,5% NaCl		0,35% NaCl	
	Potenziale medio libera corrosione	Deviazione standard	Potenziale medio libera corrosione	Deviazione standard
<b>WROUGHT</b>	-160mV	12mV	-183mV	22mV
<b>AM 0°</b>	-199mV	5mV	-165mV	32mV
<b>AM 45°</b>	-203mV	24mV	-158mV	14mV
<b>AM 90°</b>	-191mV	12mV	-161mV	16mV

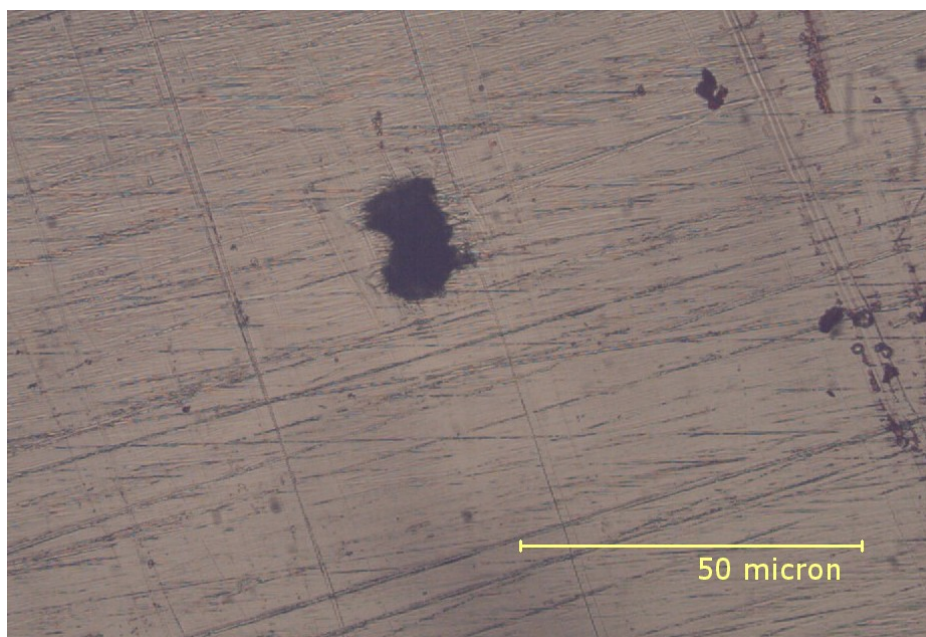
## 5.2 Osservazioni al microscopio

Dopo aver eseguito le analisi i provini sono stati osservati al microscopio per verificare l'eventuale presenza di corrosione localizzata (pitting).

Le figure 5.11 e 5.12 mostrano un ingrandimento del campione wrought immerso in soluzione di acqua deionizzata rispettivamente a concentrazione di 3,5% di NaCl e 0,35% di NaCl.



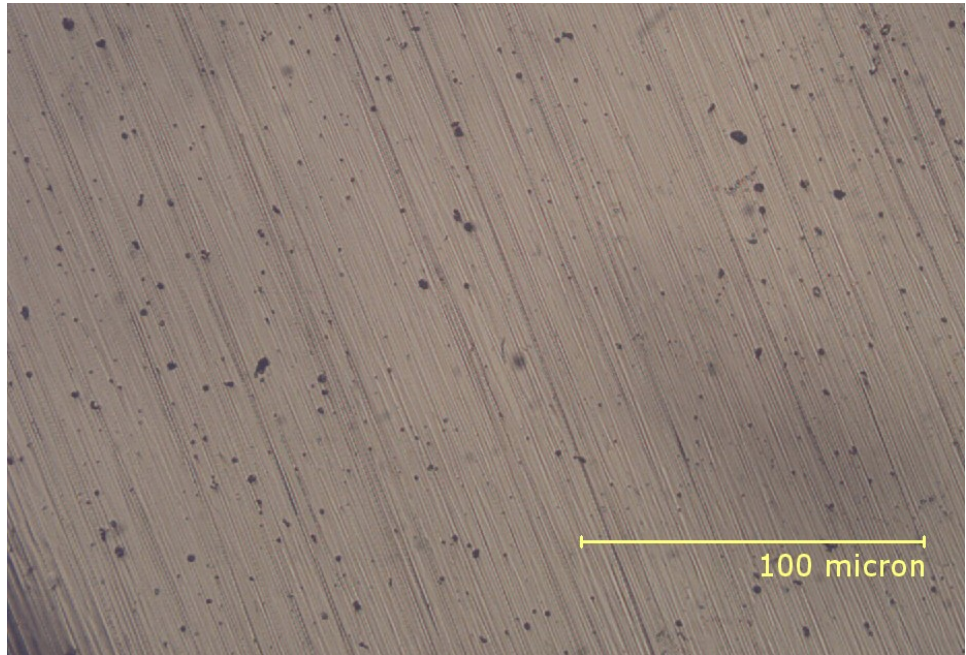
**Figura 5.11:** provino wrought in soluzione a concentrazione 3,5% NaCl.



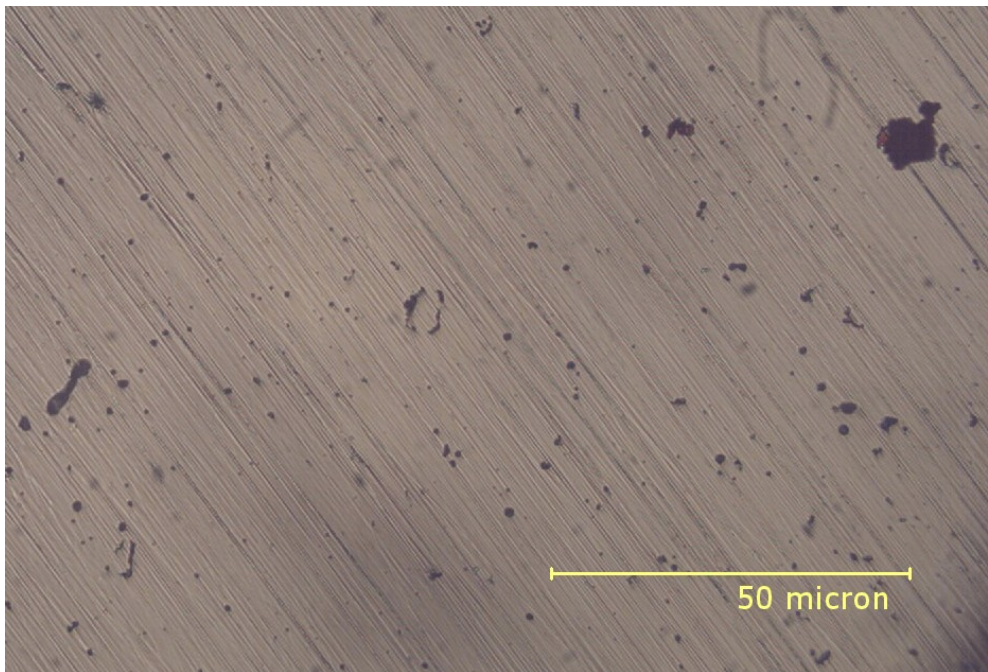
**Figura 5.12:** provino wrought in soluzione a concentrazione 0,35% NaCl.



Le figure 5.13 e 5.14 mostrano un ingrandimento del campione realizzato per BMD con un'angolazione di 0°, immerso in soluzione di acqua deionizzata rispettivamente a concentrazione di 3,5% di NaCl e 0,35% di NaCl.



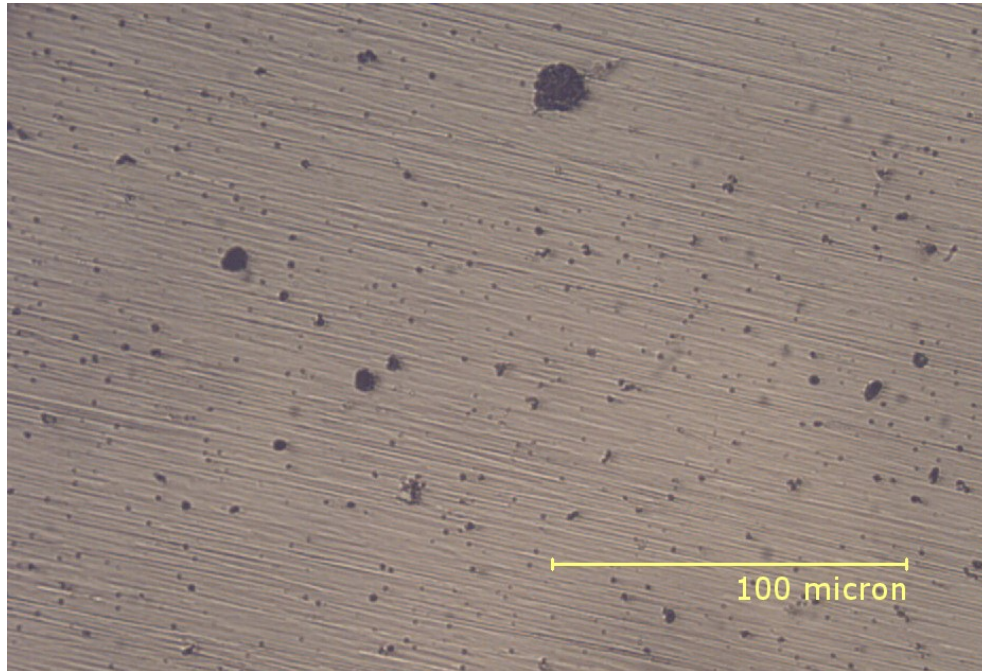
**Figura 5.13:** provino AM 0° in soluzione a concentrazione 3,5% NaCl.



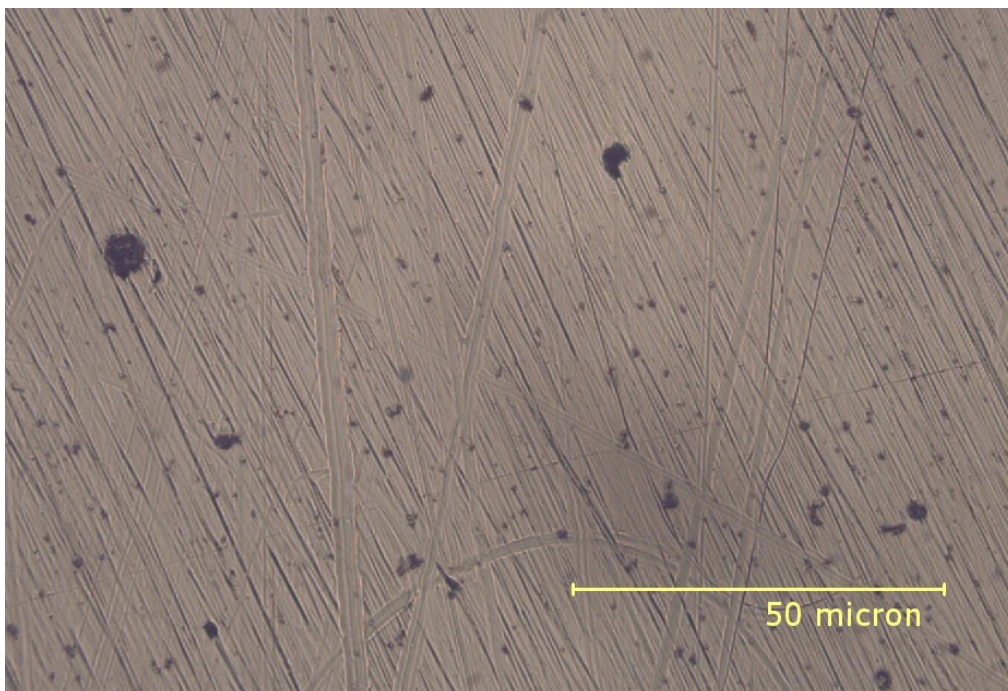
**Figura 5.14:** provino AM 0° in soluzione a concentrazione 0,35% NaCl.



Le figure 5.15 e 5.16 mostrano un ingrandimento del campione realizzato per BMD con un'angolazione di 45°, immerso in soluzione di acqua deionizzata rispettivamente a concentrazione di 3,5% di NaCl e 0,35% di NaCl.

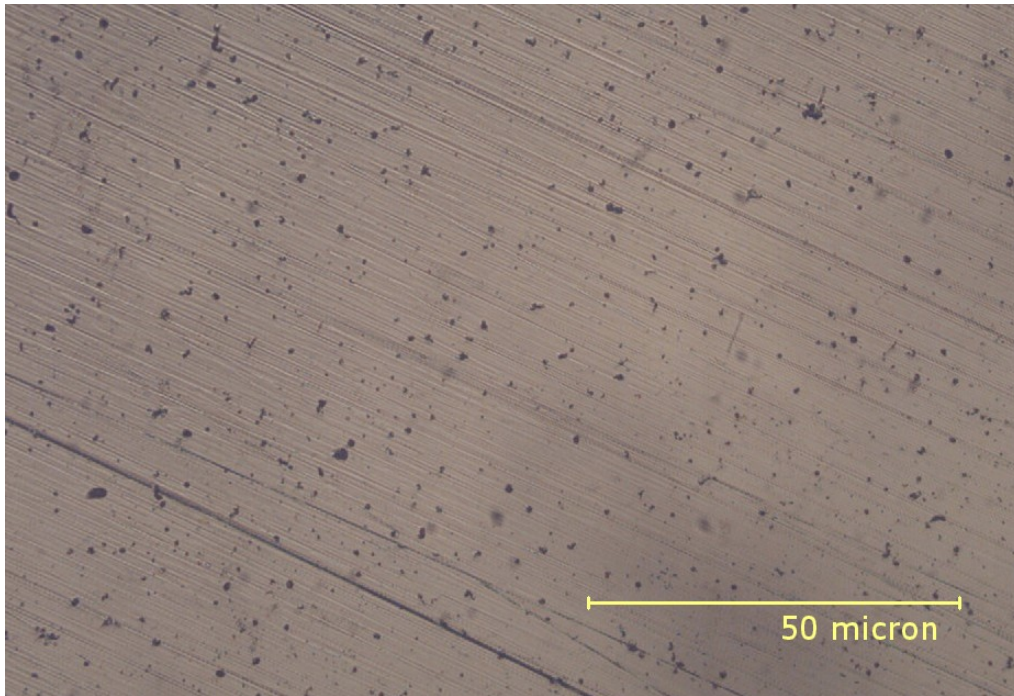


**Figura 3.15:** provino AM 45° in soluzione a concentrazione 3,5% NaCl.

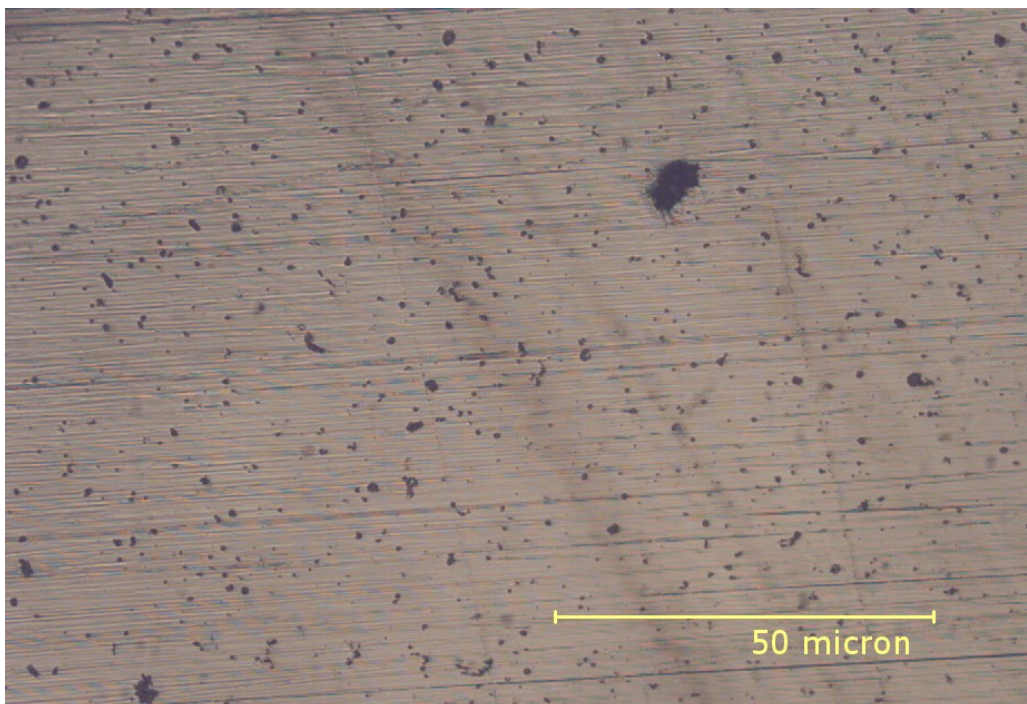


**Figura 5.14:** provino AM 45° in soluzione a concentrazione 0,35% NaCl.

Le figure 5.17 e 5.18 mostrano un ingrandimento del campione realizzato per BMD con un'angolazione di 90°, immerso in soluzione di acqua deionizzata rispettivamente a concentrazione di 3,5% di NaCl e 0,35% di NaCl.



**Figura 5.15:** provino AM 90° in soluzione a concentrazione 3,5% NaCl.



**Figura 5.16:** provino AM 90° in soluzione a concentrazione 0,35% NaCl.



Le immagini acquisite al microscopio confermano quanto dedotto dalle curve cicliche di polarizzazione anodica, infatti nelle fig. 5.11 e 5.12 il wrought presenta delle zone di corrosione localizzata (pitting) in entrambe le soluzioni elettrolitiche utilizzate; questo tipo di attacco corrosivo si manifesta nei materiali che hanno un comportamento attivo-passivo.

Le fig. 5.13, 5.14, 5.15, 5.16, 5.17 e 5.18 mostrano delle superfici tra di loro simili, tutte caratterizzate dalla presenza di numerose cavità. Queste cavità, però, non sono frutto di una corrosione localizzata, bensì sono dovute al processo di manifattura del materiale. Quindi nessuna delle tre diverse tipologie di campioni realizzati per additive manufacturing presentano, almeno dalle osservazioni fatte con il microscopio ottico, fenomeni di corrosione localizzata per pitting particolarmente evidenti, in nessuna delle due diverse soluzioni elettrolitiche applicate.

## **Capitolo 6: Conclusioni**

In questo lavoro di tesi è stato eseguito uno studio della resistenza a corrosione dell'acciaio inossidabile martensitico indurente per precipitazione 17-4 PH.

È stato preso in esame un provino wrought, ottenuto per forgiatura, e tre differenti campioni ottenuti mediante una tecnica di stampa additiva chiamata "Bound metal deposition", in cui si è fatto variare il parametro di angolazione di stampa ( $0^\circ$ - $45^\circ$ - $90^\circ$ ).

La caratterizzazione di questi provini è stata effettuata mediante la ripetizione di quattro polarizzazioni anodiche cicliche in soluzione di acqua deionizzata a due diverse concentrazioni in peso di NaCl, rispettivamente pari a 3,5% e 0,35%, e da una seguente osservazione al microscopio ottico.

Dalle curve ottenute è stato possibile calcolare i potenziali medi di libera corrosione per tutti e quattro i diversi campioni disponibili.

Dalla comparazione delle curve è emerso il diverso comportamento tra i provini realizzati con la tecnica BMD e quello ottenuto per forgiatura. Analizzando la soluzione a 3,5% di NaCl è emerso come, a differenza del wrought che mostra un comportamento attivo-passivo, le differenti curve dei campioni BMD sono tra loro sovrapponibili e non sembrano passivarsi. Nonostante ciò, la densità di corrente di corrosione è dell'ordine di grandezza di quella della corrente di passivazione degli acciai inossidabili, per questo il comportamento dei provini AM è definibile simil-attivo. È possibile presupporre che i campioni BMD siano stati dotati di un film di passivazione che però, a causa dell'elevata porosità, non riesce ad essere efficace nella protezione del materiale come avviene nella sua controparte forgiata.

Considerando un ambiente meno corrosivo, come la soluzione di acqua deionizzata con concentrazione di 0,35% di NaCl, le curve dei provini AM mostrano un tratto, seppur modesto, di passività. Tale tratto risulta essere particolarmente evidente nella curva del campione BMD a  $0^\circ$ .

Inoltre dalla loro osservazione al microscopio sono state rilevate numerose porosità con diametro dell'ordine di grandezza di qualche  $\mu\text{m}$ , ma non sono stati osservati fenomeni di corrosione localizzata, a differenza di quanto avvenuto nei campioni wrought.

## **Bibliografia**

- [1] C.-O.A. OLSSON, D. LANDOLT, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 1093.
- [2] T. BELLEZZE, A.M. QUARANTA, G. ROVENTI, R. FRATESI, *Metallurgia italiana* 101 (2009) 59.
- [3] A. I. ASPHAHANI, *Metal Handbook*, 9th ed., ASM International, vol. 13 (1987) 550.
- [4] DI CAPRIO G., *Gli acciai inossidabili*, HOEPLI (2003).
- [5] M. BONIARDI, A. CASAROLI, *Gli acciai inossidabili*, Gruppo Lucefin Research & Development (2014).
- [6] Dispense del corso “Corrosione e protezione dei materiali metallici”, tenuto dal Prof. R. FRATESI dell’Università Politecnica delle Marche.
- [7] P. PEDEFERRI, M. ORMELLESE E M. PEDEFERRI “Corrosione e protezione dei materiali” 2005.
- [8] P. C. PISTORIUS AND G. T. BURSTEIN, “Aspects of the effects of electrolyte composition on the occurrence of metastable pitting on stainless steel, 1994.
- [9] Corrosione per vaiolatura,  
([www.essica.it/en/approfondimenti/acciai-inossidabili/corrosione/corrosione-per- vaiolatura](http://www.essica.it/en/approfondimenti/acciai-inossidabili/corrosione/corrosione-per- vaiolatura)).
- [10] C. F. STUCCHI, L. TOGNONI, Sustainability evaluation via life cycle assessment of a metal component for nautical applications produced by additive manufacturing, 2019.
- [11] G. SANDER, J. TAN, P. BALAN, O. GHARBI, D.R. FEENSTRA, L. SINGER, S. THOMAS, R.G. KELLY, J.R. SCULLY AND N. BIRBILLIS, Corrosion of additively manufactured alloys: a review, 2018.
- [12] E. KLAR, P. K. SAMAL, *Powder Metallurgy Stainless Steels: Processing, Microstructures, and Properties*, ASM International 2007.
- [13] EUROPEAN POWDER METALLURGY ASSOCIATION, *Introduction to Metal Injection Moulding technology*.
- [14] <https://www.desktopmetal.com/products/studio>.