



UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE

FACOLTA' DI INGEGNERIA

Corso di Laurea triennale in Ingegneria Meccanica

**Caratterizzazione della resistenza a corrosione di campioni di
17-4 PH stampati mediante Bound Metal Deposition™ con
diverse orientazioni del piano di stampa**

**Analysis of corrosion resistance properties of 17-4 PH samples
fabricated by means of Bound Metal Deposition™ with
different build-up orientations**

Relatore:
Prof. Tiziano Bellezze

Tesi di laurea di:
Pietro De Angelis

Correlatori:
Prof.ssa Michela Simoncini

A.A. 2021/2022

Sommario

1. INTRODUZIONE	3
1.1 GLI ACCIAI INOSSIDABILI	3
1.1.1 <i>Classificazione degli acciai inossidabili</i>	4
1.1.2 <i>17-4 PH</i>	6
1.2 LA CORROSIONE	7
1.2.1 <i>Aspetti termodinamici</i>	7
1.2.2 <i>Aspetti cinetici</i>	8
1.2.3 <i>Meccanismi di corrosione</i>	10
1.2.4 <i>Tipologie di corrosione</i>	10
1.2.5 <i>Pitting</i>	12
1.2.6 <i>Crevice</i>	14
1.4 ADDITIVE MANUFACTURING	17
1.4.1 <i>Classificazione dei processi di AM</i>	18
1.4.2 <i>Proprietà dei componenti realizzati mediante AM</i>	19
1.5 METAL INJECTION MOULDING (MIM)	20
1.6 BOUND METAL DEPOSITIONTM (BMD)	21
1.6.1 <i>Stampa</i>	22
1.6.2 <i>Debinding</i>	22
1.6.3 <i>Sinterizzazione</i>	23
2. MATERIALI E METODI	25
2.1 MATERIALI	25
2.2 PREPARAZIONE DEI CAMPIONI	26
2.3 ANALISI ELETTROCHIMICHE	27
3. RISULTATI SPERIMENTALI	28
3.1 CURVE DI POLARIZZAZIONE POTENZIODINAMICA CICLICA	29
3.2 OSSERVAZIONI AL MICROSCOPIO OTTICO A SEGUITO DELLE CPP	34
3.3 TAFEL FIT	36
4. CONCLUSIONI	38

1. Introduzione

Gli ultimi anni, grazie agli innumerevoli studi nel campo delle tecnologie dei materiali, hanno visto lo sviluppo di alcune tecniche innovative per la realizzazione di acciai inossidabili, come l'indurimento per precipitazione, che riescono a coniugare proprietà meccaniche elevate, contenimento dei costi e buona resistenza ai fenomeni di corrosione.[1]

L'oggetto di questo studio è il 17-4 PH, un acciaio inossidabile a struttura martensitica indurente per precipitazione, caratterizzato sia da buone proprietà meccaniche, sia da buona resistenza a corrosione. Invece di essere realizzato mediante tecnologie tradizionali, come la forgiatura, in questo caso il 17-4 PH è stato ottenuto attraverso la Bound Metal Deposition™ (BMD), ovvero "un processo di additive manufacturing sviluppato dalla Desktop Metal™ in cui i componenti metallici sono ottenuti mediante estrusione di un supporto termoplastico caricato di polveri". [2]

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è lo studio della resistenza a corrosione di un acciaio inox 17-4 PH stampato mediante BMD. I campioni analizzati sono stati realizzati con inclinazioni del piano di stampa di 0°, 45° e 90° e utilizzando due tipologie di ugello, uno da 0.25 mm e uno da 0.40 mm.

Per poterne caratterizzare il comportamento a corrosione sono state effettuate polarizzazioni potenziodinamiche cicliche (CPP) in soluzione di NaCl e indagini al microscopio ottico; inoltre, per poter interpretare analiticamente i dati delle curve CPP è stato utilizzato il Tafel fit, uno strumento del software Gamry Echem Analyst.

La prima parte dell'elaborato vuole essere un approfondimento sugli acciai inossidabili, sulla corrosione localizzata, come pitting e crevice, e sulla metallurgia delle polveri, con particolare riferimento alle tecnologie dell'Additive Manufacturing, come la Metal Injection Molding e la BMD. La seconda parte illustra la preparazione dei provini di 17-4 PH BMD e la metodologia con cui sono state effettuate le analisi sperimentali.

La terza parte di questa tesi è stata dedicata alla presentazione dei risultati, mentre l'ultima sezione, composta dalle conclusioni, oltre al commento dei risultati ottenuti, vuole offrire spunti per possibili sviluppi futuri.

1.1 Gli acciai inossidabili

Gli acciai inossidabili e le loro peculiarità sono definiti dalla normativa europea EN 10088, che li caratterizza in base agli elementi che li compongono; infatti sono definibili come leghe ferrose contenenti almeno il 10.5% in peso di cromo e al massimo l'1.2% di carbonio. Inoltre, la presenza di nichel o meno, consente di distinguere un acciaio inox ferritico, da uno martensitico o austenitico e altri elementi, come titanio, silicio, molibdeno e manganese, possono conferire all'acciaio particolari proprietà in base al loro tenore.

La caratteristica principale di un acciaio inossidabile, che in primis ha contribuito all'uso su larga scala di questo materiale, è l'ottima capacità di resistenza a corrosione, dovuta alla presenza del cromo, che in un ambiente sufficientemente ossidante, forma uno strato superficiale di ossido che protegge il materiale sottostante e blocca la corrosione, portando l'acciaio inox allo stato "passivo". Se l'ambiente è sufficientemente ossidante e l'ossigeno può entrare in contatto con la superficie dell'acciaio, il film superficiale di ossido è in grado di rigenerarsi se viene danneggiato.

Lo strato protettivo superficiale si forma ed è in grado di rigenerarsi solo se il tenore di cromo è superiore al 10.5%; inoltre la "curva di Tamman" riportata in fig. 1 mostra che se il tenore di cromo

è maggiore del 10.5%, la perdita di peso per un'unità di superficie, ovvero sia l'acciaio che si distacca per via della corrosione, si riduce sensibilmente. [3]

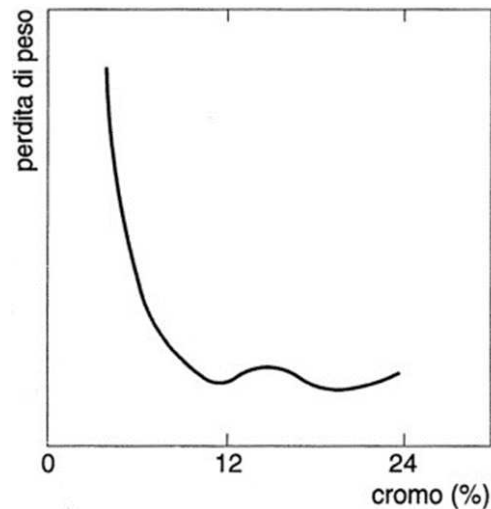


Figura 1. Curva di Tamman.

1.1.1 Classificazione degli acciai inossidabili

A seconda della microstruttura che li contraddistingue, gli acciai inossidabili possono essere divisi in quattro grandi macrogruppi:

- **Austenitici:** hanno una struttura cubica a faccia centrata (CFC) come quella del ferro alle alte temperature (900-1400 °C); non possono subire trattamenti termici per migliorare le loro proprietà meccaniche perché il nichel, presente in questo macrogruppo come elemento di lega, espande il campo gamma fino a stabilizzarlo a temperatura ambiente. Hanno caratteristiche meccaniche molto buone e resistono mediamente meglio alla corrosione rispetto agli altri tipi di acciai, per cui sono quelli che hanno un campo di applicazione maggiore.
- **Ferritici:** hanno una struttura cubica a corpo centrato (CCC) come quella del ferro a temperatura ambiente; non possono subire trattamenti termici perché la loro struttura rimane invariata all'aumentare della temperatura, però possono subire lavorazioni per deformazione a freddo, come la laminazione o la trafilatura, che comportano l'incrudimento del metallo, e quindi consentono di aumentare le loro proprietà meccaniche. Hanno bassi costi di produzione perché il nichel non è presente nella lega.
- **Martensitici:** hanno una struttura tetragonale a corpo centrato (TCC). Così come gli acciai inox ferritici, sono leghe ferro-carbonio-cromo ma hanno un tenore di carbonio molto più alto dei ferritici, infatti esso è variabile tra lo 0.08% e l'1.2%. La conseguenza principale dell'alto tenore di carbonio degli acciai martensitici è l'apertura del campo gamma e possibilità di indurimento della lega tramite trattamenti termici, come ad esempio la tempra. La tempra consiste nel riscaldare la lega per solubilizzare il carbonio presente e raffreddarla

velocemente per ottenere una struttura martensitica soprasatura di carbonio, che comporta un aumento di durezza; più carbonio è presente nella lega temprata e più sono presenti carburi dispersi in fase martensitica, con ulteriore aumento di durezza e resistenza all'usura.

- **Duplex:** sono degli acciai austeno-ferritici, in quanto hanno una struttura mista di ferrite (CCC) e di austenite (CFC). Questi acciai hanno una resistenza alla “stress-corrosion cracking”, ovverosia alla corrosione sotto sforzo, superiore a quella degli acciai austenitici e proprietà meccaniche migliori degli acciai ferritici. [3,4]

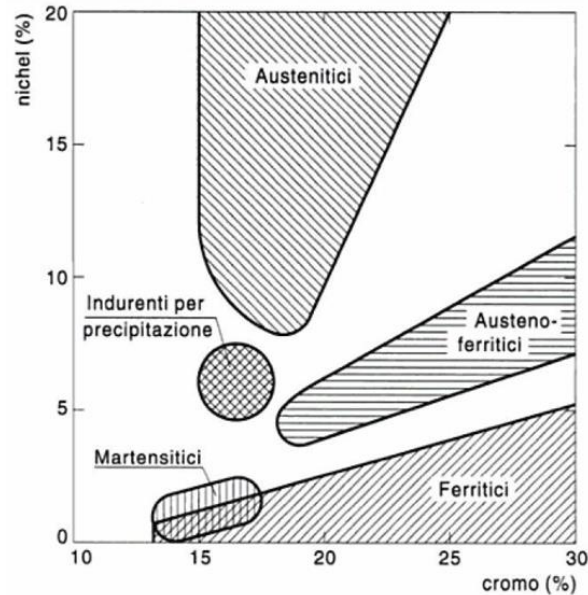


Figura 2. Famiglie di acciai inox in funzione del tenore di cromo e nichel.

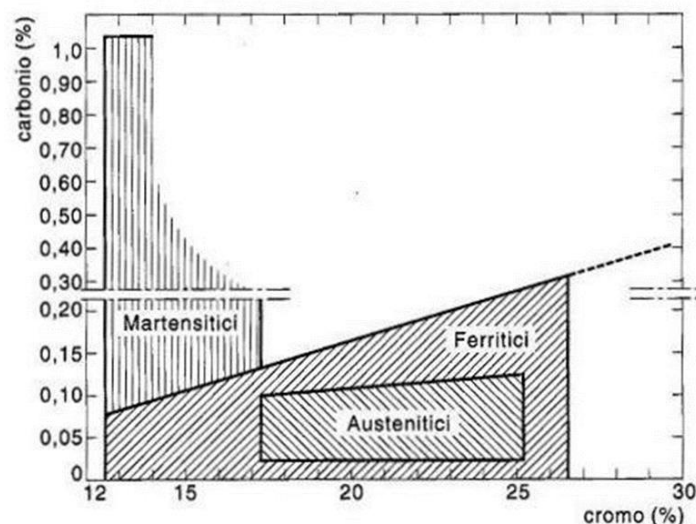


Figura 3. Famiglie di acciai inox in funzione del tenore di cromo e carbonio.

Oltre a queste quattro grandi tipologie di acciai inossidabili, negli ultimi anni hanno trovato sempre maggiore diffusione gli acciai inox Precipitation Hardening (PH), ossia indurenti per precipitazione, nati con lo scopo di migliorare la tenacità a frattura degli acciai inox martensitici e al tempo stesso aumentare la resistenza a corrosione.

Per poter ottenere un acciaio PH, è necessario sottoporre l'acciaio inox al trattamento di

solubilizzazione e all'invecchiamento.

Inizialmente si scalda l'acciaio tra 1000 °C e 1100 °C, per un tempo sufficiente affinché la temperatura sia omogenea anche nel cuore del pezzo; il raffreddamento successivo, o in aria o in acqua, deve essere rapido in maniera tale da non permettere la formazione di precipitati stabili, come i carburi di cromo, che precipitano tra 450 °C e 850 °C.

Una volta terminata la solubilizzazione, si sottopone l'acciaio ad un ulteriore riscaldamento omogeneo, chiamato invecchiamento, stavolta a temperature più basse, in modo da permettere la formazione di precipitati coerenti o semicoerenti di rinforzo.

In base alla microstruttura che l'acciaio ha al termine della solubilizzazione, come si vede in fig. 4, si indentificano tre tipologie di acciai PH: martensitici, semi-austenitici e austenitici. [3,5]

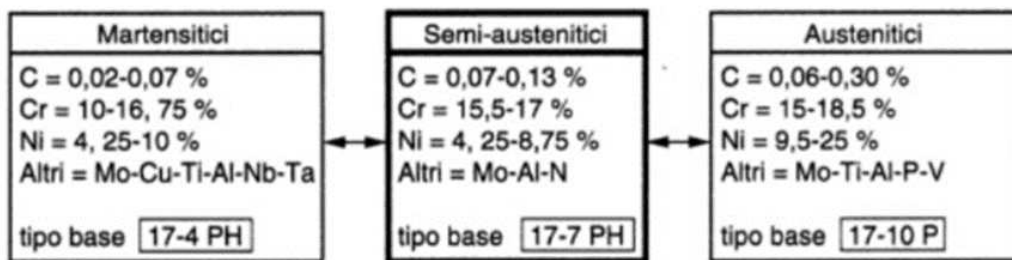


Figura 4. Acciai inossidabili PH.

1.1.2 17-4 PH

Il 17-4 PH è un acciaio inox martensitico indurente per precipitazione, con un tenore di rame pari a circa il 3% in peso, la cui matrice martensitica viene rinforzata attraverso la precipitazione di particelle di rame.

Il 17-4 PH subisce inizialmente il trattamento di solubilizzazione tra 1030 °C e 1060 °C, per poi essere raffreddato in aria, in modo da ottenere una struttura martensitica con un basso tenore di carbonio, che comporta bassa durezza e buona deformabilità. A questo punto vengono effettuate le eventuali operazioni di formatura e asportazione di truciolo, per poi procedere con l'invecchiamento, che avviene tra 480 °C e 630°C per un tempo compreso tra 1 e 4 ore; la temperatura raggiunta durante l'invecchiamento condiziona sensibilmente le caratteristiche dell'acciaio, come si può vedere in fig. 5. [5]

Risulta uno degli acciai indurenti per precipitazione più utilizzati ed ha una grande diffusione nell'industria pesante. [6]

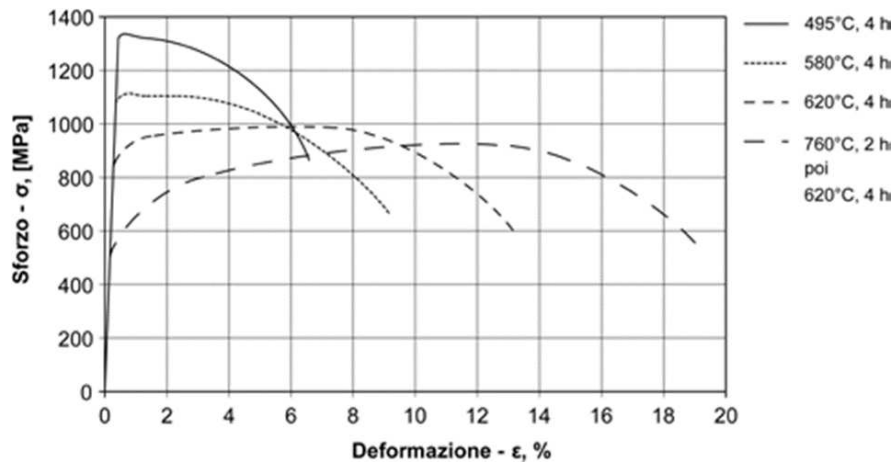


Figura 5. Curve sforzo-deformazione di un acciaio inossidabile 17-4 PH solubilizzato a 1050 °C, raffreddato in aria e invecchiato a diverse temperature.

1.2 La corrosione

Il concetto di corrosione è applicabile non soltanto ai metalli o agli acciai inossidabili, in quanto è estendibile a tutti quei materiali che hanno tendenza a degradarsi, come i materiali ceramici o le materie plastiche.

In maniera generale, la corrosione di un metallo è definibile come l'insieme di tutte quante le interazioni che esso ha con l'ambiente esterno, indipendentemente che esse siano volontarie o no, portino benefici o siano dannose.

Nell'ambito di questa trattazione, la corrosione è stata considerata come “il deterioramento indesiderato di un metallo o di una lega, cioè un'interazione del metallo con l'ambiente che influisce negativamente sulle proprietà del materiale che devono essere preservate”. [2]

1.2.1 Aspetti termodinamici

Tranne l'oro, i materiali presenti in natura hanno la tendenza a tornare in maniera spontanea allo stato di composti in quanto specie energeticamente più stabili, secondo le leggi della termodinamica.

In altre parole, la corrosione può essere considerata una reazione chimica spontanea che comporta la diminuzione dell'energia libera del sistema, generalmente ceduta come calore.

Considerando le seguenti reazioni:

- $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 \quad \Delta G^\circ = -246 \text{ KJ/mole}$
- $\text{Pt} + \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2 \quad \Delta G^\circ = -48 \text{ KJ/mole}$
- $\text{Au} + 3/2 \text{H}_2\text{O} + 3/4 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Au}(\text{OH})_3 \quad \Delta G^\circ = +66 \text{ KJ/mole}$

Si nota come l'ultima, riguardante l'oro, è l'unica con variazione di energia libera positiva, per cui è l'unica che non avviene in maniera spontanea.

Essendo i fenomeni di corrosione principalmente elettrochimici, la termodinamica non è sufficiente a descriverli completamente per cui è necessario prendere in considerazione i potenziali dei metalli coinvolti.

Considerando l'interfaccia metallo/soluzione elettrolitica come un elettrodo, attraverso cui avviene il passaggio di carica tramite alcune reazioni elettrochimiche, è possibile caratterizzare queste reazioni attraverso un'area anodica e un'area catodica.

L'area anodica è sede della reazione di ossidazione, caratterizzata dal metallo che passa in soluzione come ione M^+ , cedendo elettroni e depositandoli in eccesso sul metallo stesso.

L'area catodica, invece, è sede della reazione di riduzione, che consuma gli elettroni depositati nell'area anodica.

Per via di queste due semireazioni, si ha una separazione di cariche all'interfaccia metallo/soluzione, con i cationi che formano uno strato elettrico caricato positivamente nel lato soluzione e con gli elettroni che formano uno strato elettrico caricato negativamente nella parte metallica dell'interfaccia.

[7]

Il potenziale di questo elettrodo, detto reversibile, dipende dal tipo e dalla concentrazione delle specie che partecipano a questa ossido-riduzione e può essere calcolato utilizzando l'equazione di Nerst:

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

E° = potenziale standard della coppia red-ox considerata

R = costante universale dei gas

T = temperatura in [K]

[ox] = concentrazione delle specie ossidate

[red] = concentrazione delle specie ridotte

La variazione di energia libera ΔG può essere calcolata a partire dalla conoscenza dei potenziali delle due semi reazioni:

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

F = carica trasportata per mole di elettroni

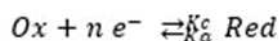
n = numero di elettroni trasferiti nella reazione

ΔE = differenza tra il valore del potenziale della semireazione catodica e il valore del potenziale della semi reazione anodica

La condizione necessaria affinché una reazione avvenga in maniera spontanea è che $\Delta G < 0$, ovvero, $\Delta E > 0$.

1.2.2 Aspetti cinetici

Oltre a non fornire indicazioni sull'aspetto elettrochimico della corrosione, la termodinamica non consente di identificare la velocità di un processo di corrosione. In primo luogo, la reazione anodica e la reazione catodica, in una red-ox, avvengono alla stessa velocità [7], per cui è possibile introdurre due costanti di proporzionalità $k_{anodica}$ e $k_{catodica}$ che mi permettono di riscrivere una red-ox generica:



L'introduzione di queste due costanti di proporzionalità mi consente di mettere in relazione la velocità delle due semi reazioni con la concentrazione della specie coinvolta o nella ossidazione o nella riduzione, secondo le seguenti equazioni che mettono in gioco anche la corrente I:

$$v_c = k_c [\text{Ox}] = \frac{|I_c|}{zFA}$$

$$v_a = k_a [\text{Red}] = \frac{|I_a|}{zFA}$$

con A area dell'elettrodo.

La determinazione della corrente non è possibile realizzando una cella elettrochimica contenente una soluzione elettrolitica, un elettrodo di riferimento e un elettrodo di lavoro realizzato con un generico metallo e collegando gli elettrodi ad un voltmetro, perché quest'ultimo misurerà solamente il potenziale di equilibrio.

Per poter misurare la corrente, si polarizza il sistema sia in senso anodico che in senso catodico con un potenziostato che immette una corrente esterna $I_{\text{ext}} = I_a - |I_c|$ e si chiude il circuito utilizzando un contro elettrodo inerte.

Essendo associato un passaggio di cariche ad entrambe le semi reazioni:

- se $I_{\text{ext}} > 0$ ($I_a > I_c$), la polarizzazione favorisce la semireazione anodica, quindi $E > E_{\text{eq}}$
- se $I_{\text{ext}} < 0$ ($I_c > I_a$), la polarizzazione favorisce la semireazione catodica, quindi $E < E_{\text{eq}}$
- se $I_{\text{ext}} = 0$ il sistema è in equilibrio, quindi $E = E_{\text{eq}}$ e si ha $I_a = |I_c| = I_0$, cioè la corrente di libero scambio. [7]

Generalmente si utilizza la densità di corrente i al posto della corrente I, dividendo I per A, l'area dell'elettrodo.

Mettendo in relazione le densità di corrente esterne $i_{\text{ex}} = i$ in funzione dei potenziali misurati, si ricava una curva caratteristica della semi-reazione M^+/M nel piano E vs i , come riportato nella fig. 5.

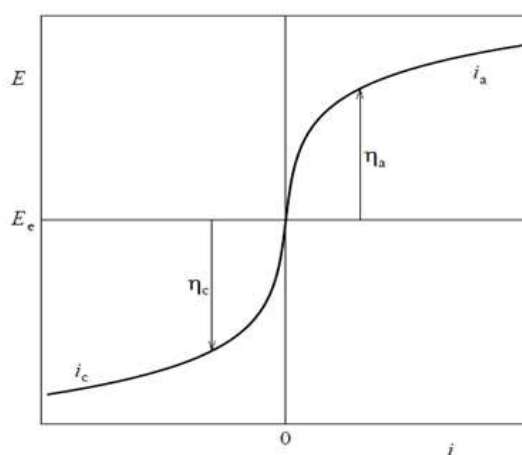


Figura 5. Curva E-i.

Definendo, inoltre, le sovratensioni η anodiche e catodiche come differenza tra il potenziale misurato alle varie densità di corrente e quello di equilibrio, la curva di fig. 5 può essere ottenuta da un'equazione matematica riferita ad una generica semi reazione relativa ad una generica specie chimica:

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

con b_a coefficiente angolare del ramo anodico e b_c coefficiente del ramo catodico del diagramma di Evans, riportato in fig. 6.

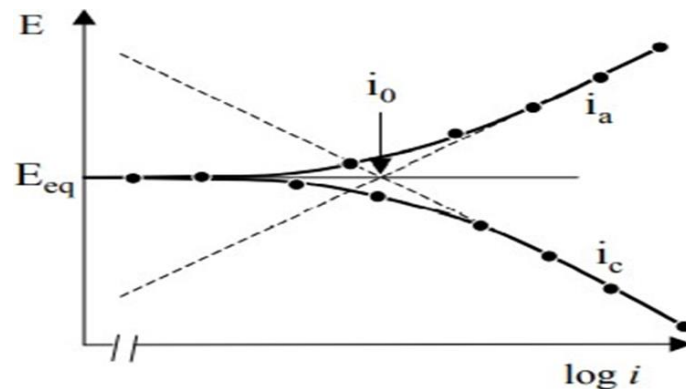


Figura 6. Diagramma di Evans.

1.2.3 Meccanismi di corrosione

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

- **Ossidazione a caldo:** si verifica in assenza di umidità ed è significativo solo ad alte temperature. Si verifica quando una reazione eterogenea porta alla formazione di ossidi sulla superficie del metallo interessato ed è tanto più veloce la corrosione tanto più poroso risulta l'ossido che si forma.
- **Corrosione ad umido:** si verifica in presenza di un elettrolita e avviene secondo meccanismo elettrochimico. Prevede reazione anodica all'interfaccia metallo/elettrolita, passaggio degli elettroni nella zona catodica attraverso il metallo, reazione catodica che utilizza gli elettroni generati dalla corrosione del metallo e chiusura del circuito mediante passaggio di corrente per conduzione ionica attraverso l'elettrolita. [7]

1.2.4 Tipologie di corrosione

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.

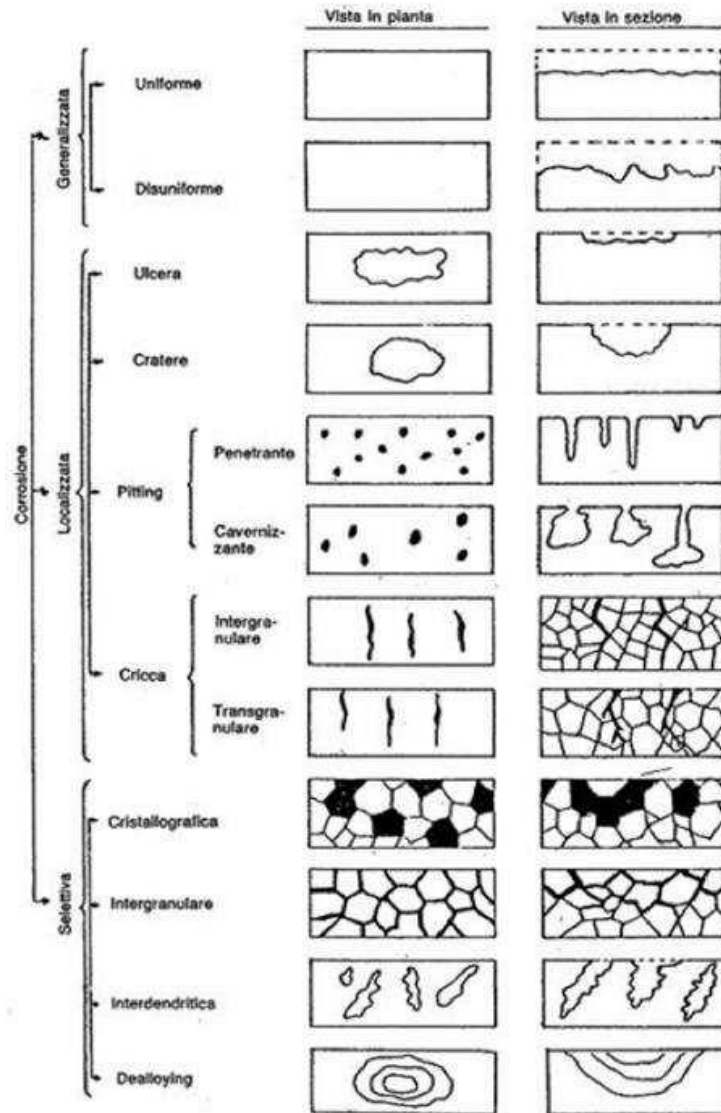


Figura 7. Classificazione della corrosione su base morfologica.

1.2.5 Pitting

Una tipologia di corrosione localizzata molto comune negli acciai inossidabili è il pitting, o vaiolatura, che è un attacco penetrante o cavernizzante che porta alla formazione di cavità (pit), come si vede in fig. 8.

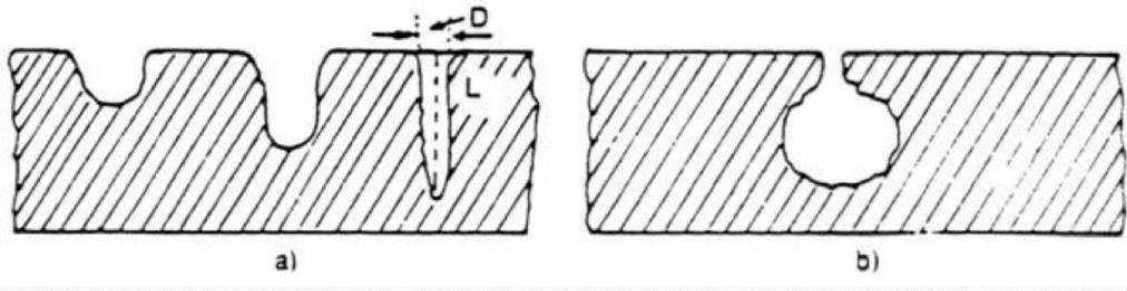


Figura 8. Schematizzazione di pitting penetrante (a) e pitting cavernizzante (b).

L'utilizzo di materiali a comportamento attivo-passivo, come gli acciai inossidabili, e la presenza di ambienti corrosivi, come soluzioni saline e acque naturali contenenti ioni cloruro in grado di rompere lo strato di passivazione, sono condizioni che favoriscono attacchi localizzati come il pitting.

Questo tipo di attacco localizzato risulta particolarmente pericoloso perché, a fronte di una scarsa riconoscibilità ad occhio nudo per via di una perdita di materiale non significativa, le cavità che si producono possono raggiungere profondità elevate in poco tempo e interessare tutto lo spessore del pezzo colpito, fino a metterlo fuori uso.

Come si vede in fig. 9, il rapido effetto perforante di questi attacchi è dovuto al rapporto molto elevato tra l'area catodica e l'area anodica, che comporta la nascita di una densità di corrente anodica di diversi ordini di grandezza maggiore di quella catodica.

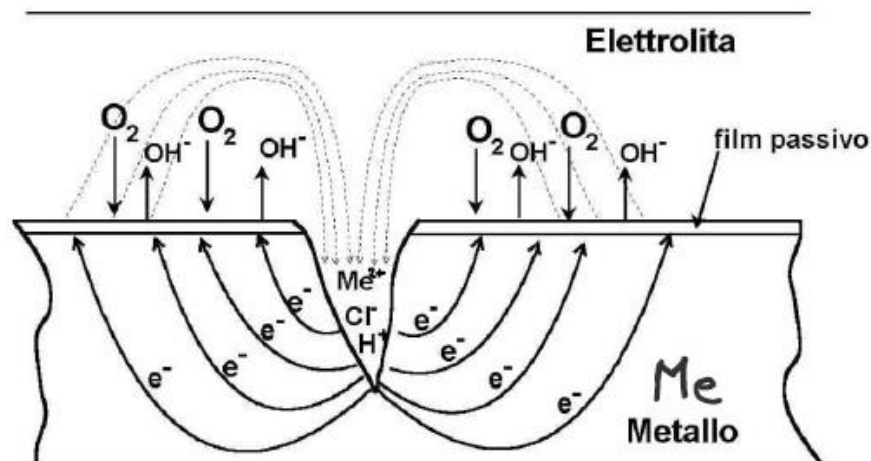


Figura 9. Schematizzazione di attacco per pitting.

Nel caso di componenti sottoposti a sforzi meccanici, oltre a rappresentare una criticità per via della profondità delle cavità, i pit possono rappresentare un punto di innesco per altre problematiche come la rottura per fatica o la tenso-corrosione.

Lo sviluppo del pitting avviene attraverso un primo stadio, quello dell'innesco, per poi proseguire in

un secondo stadio, quello della propagazione.

L'innescò è possibile dopo un determinato periodo di permanenza del materiale in un ambiente ricco di ioni aggressivi, come Cl^- , che tendono a rompere il film di passivazione nei suoi punti più labili. In questa prima fase dell'innescò, detta incubazione, lo strato protettivo si rigenera perché il materiale attivo-passivo reagisce all'attacco, quindi la velocità di corrosione non è stabile. Si può presentare il fenomeno del pit metastabile, perché il film di passivazione tende a distruggersi e rigenerarsi continuamente.

Nello stadio successivo, quello della propagazione del pit, avviene lo sviluppo e l'accrescimento della cavità, che ha un andamento autostimolante per via delle condizioni di acidità che si formano all'interno del pit. Come si vede in fig. 10, nella fase di propagazione, la velocità di accrescimento della cavità è molto alta.

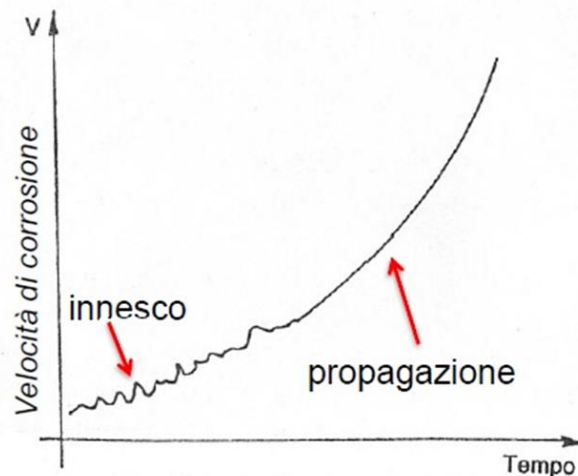


Figura 10. Velocità di accrescimento del pit in funzione del tempo.

Per poter prevenire un attacco di corrosione per pitting, è opportuno che i materiali non si trovino mai al di sopra del potenziale di rottura in condizioni di esercizio.

In altre parole, se il materiale si trova in questa condizione pericolosa, è necessario o andare ad aumentare il potenziale di transpassivazione, attraverso l'utilizzo di materiali più opportuni, oppure diminuire il potenziale di lavoro, andando a diminuire il potere ossidante dell'ambiente. [7]

Infatti, un attacco di corrosione per pitting avviene solo quando il materiale è portato ad un potenziale superiore a quello di transpassivazione, che è raggiungibile solamente quando il processo catodico è così nobile da intersecare la caratteristica del processo catodico al di sopra del potenziale di transpassivazione (fig. 11).

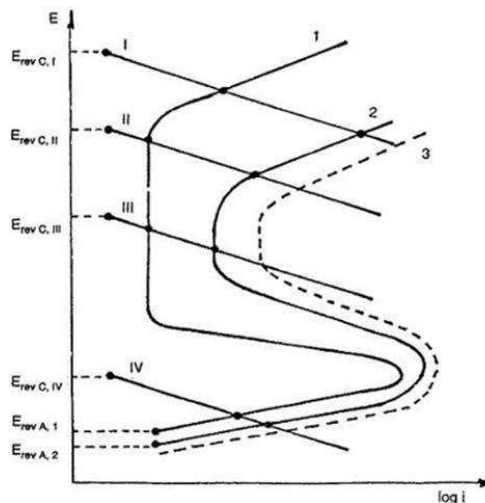


Figura 11. Meccanismo di innescò di corrosione localizzata per pitting.

La fig. 11 mostra anche l'effetto negativo dei cloruri sulla resistenza al pitting dei materiali a comportamento attivo-passivo; infatti, il processo catodico II, che in assenza di cloruri interseca la curva 1 nel tratto di passività, e quindi in una zona dove il film di passività impedisce l'innesco e la propagazione del pitting, in presenza di cloruri interseca la curva 2 nel tratto transpassivo, per via dello spostamento della curva verso il basso e verso destra dovuto all'azione di Cl^- .

1.2.6 Crevice

Così come il pitting, un'altra tipologia di corrosione localizzata molto comune nei componenti metallici è il crevice, o corrosione interstiziale.

Può insorgere nel caso in cui due parti metalliche siano accoppiate in maniera tale da limitare la mobilità e il volume dell'elettrolita in cui si trovano, ad esempio: se ci sono interstizi tra due superfici accoppiate, dello stesso tipo o diverse, se sono accoppiate parte metalliche con parti non metalliche o anche se si ha contatto tra parti metalliche e depositi di corpi estranei, anche organici.

In fig. 12 vengono presentate alcune situazioni tipiche in cui delle fessure posso provocare attacchi di corrosione interstiziale.

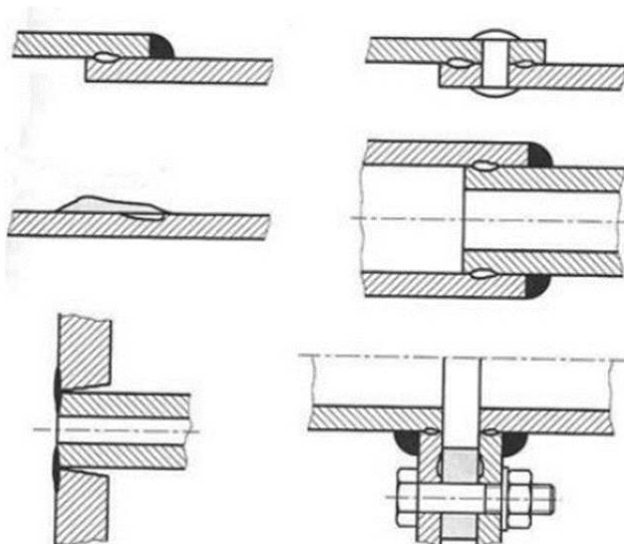


Figura 12. Esempi di superfici a contatto che possono provocare attacchi di corrosione interstiziale.

Il meccanismo di sviluppo del crevice è paragonabile a quello del pitting: l'innesco avviene a causa della poca mobilità dell'elettrolita, che comporta un rapido consumo dell'ossigeno a disposizione da parte del processo catodico; questa diminuzione di ossigeno crea una zona poco ossidante, che non consente più la ripassivazione del metallo, che quindi lavora in zona di attivazione. All'esterno dell'interstizio, il materiale continua a lavorare in maniera passiva, con potenziale più nobile, andando quindi a creare una sensibile differenza di potenziale tra esterno e interno dell'interstizio, che porta ad un aumento dell'intensità dell'attacco corrosivo.

Inoltre, nella fase di propagazione, all'interno dell'interstizio viene a crearsi un ambiente molto acido a causa della diminuzione del pH, causata dall'idrolisi degli ioni metallici, che come nel caso del pitting, porta ad una corrosione di tipo acido con riduzione degli ioni H^+ .

Nella prevenzione della corrosione interstiziale è fondamentale la parte di progettazione, costruzione e assemblaggio dei componenti, in modo da evitare la presenza di fessure e spazi morti.

Se in fase di progettazione non è possibile evitare completamente condizioni favorevoli all'innesco di fenomeni di crevice, è consigliato utilizzare componenti realizzati con materiali in grado di mantenere le caratteristiche di passività anche in spazi con ridotta presenza di ossigeno. [7]

1.3 Powder metallurgy

Con il termine metallurgia delle polveri si indica un grande numero di processi produttivi che portano alla realizzazione di componenti, partendo da polveri metalliche, eventualmente mescolate insieme ad altri alliganti o legate insieme da costituenti non metallici.

La grande velocità di produzione, la minimizzazione dei costi e degli scarti e anche la facilità di ottenimento di pezzi di forma complessa hanno permesso a questa tecnologia di sostituire almeno in parte le tecnologie tradizionali che permettono la realizzazione di componenti metallici.

In generale, questi processi prevedono la pressatura del materiale metallico all'interno di uno stampo e la sinterizzazione del pezzo, che consiste nel riscaldamento del pezzo in una fornace con atmosfera controllata. [8]

La fig. 13 evidenzia come variano le proprietà di un acciaio inossidabile al variare della temperatura di sinterizzazione, che risulta un parametro fondamentale che influenza significativamente le caratteristiche del prodotto finito.

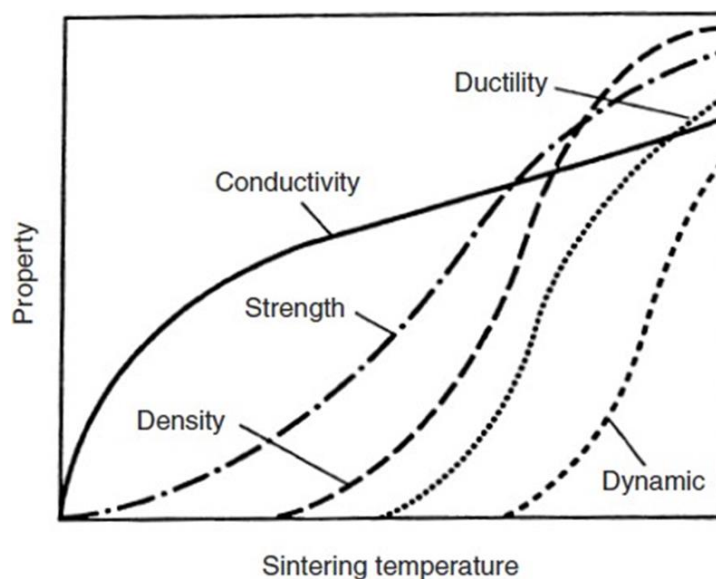


Figura 13. Variazione delle principali proprietà di un acciaio inox al variare della temperatura di sinterizzazione.

La principale criticità dei componenti metallici ottenuti attraverso la powder metallurgy riguarda l'elevata porosità che presentano i prodotti finiti dopo aver effettuato questo tipo di processo.

Questa problematica è dovuta principalmente alla fase di sinterizzazione che porta alla formazione di pori, oltre ad essere responsabile del consolidamento del componente. [4]

Dalla letteratura si riportano due casistiche che illustrano l'effetto che la porosità di un acciaio inossidabile ha in un ambiente composto da soluzione saline neutre. [4]

Nel caso specifico di fig. 14 la densità di vari campioni, immersi in una soluzione di NaCl 5% in peso, viene messa in relazione con il numero di ore in cui rimane nelle condizioni di A-rating, ovvero non mostra prodotti di corrosione, secondo l'ASTM Test Method B 895-05". [9]

In fig. 14 si nota come la resistenza a corrosione dei campioni realizzati con acciaio inossidabile 316L è maggiore per basse densità e diminuisce sensibilmente quando la densità del materiale raggiunge valori compresi tra l'80% e l'84% del valore massimo teoricamente possibile con la medesima tecnologia produttiva.

La diminuzione della resistenza a corrosione è imputabile alla porosità del materiale, oltre che al contenuto residuo di ossigeno; infatti, quando i pori hanno dimensione tali per cui la densità del materiale è compresa tra 6.7 g/cm^3 e 7.0 g/cm^3 , viene favorita la corrosione interstiziale. [10]

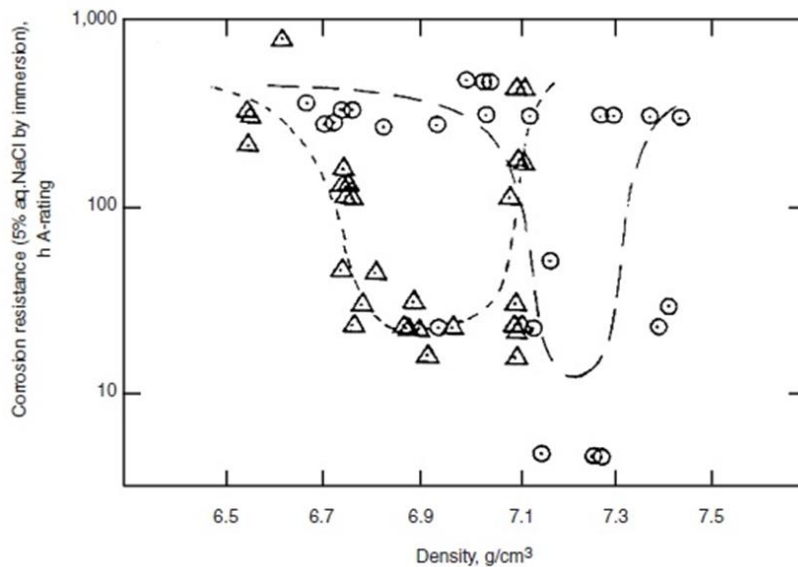


Figura 14. Effetto della densità sulla resistenza a corrosione di campioni di 316L. Il simbolo ▲ indica i campioni realizzati attraverso i processi di pressatura e sinterizzazione; il simbolo ⊙ indica i campioni realizzati attraverso i processi di pressatura, sinterizzazione, seconda pressatura e rinvenimento.

Per poter verificare l'influenza che la porosità ha sulla resistenza a corrosione, in un altro caso, sono state effettuate polarizzazioni potenziodinamiche cicliche su campioni di 316L al variare della densità. [4]

Le prove effettuate hanno evidenziato, anche in questa prova, l'effetto dannoso dovuto alla presenza dei pori; in particolare, più i pori sono piccoli e più l'effetto dannoso risulta evidente: è molto significativo finché i pori hanno una dimensione massima di 20 μm e diminuisce all'aumentare della grandezza dei pori, come si vede in fig. 15.

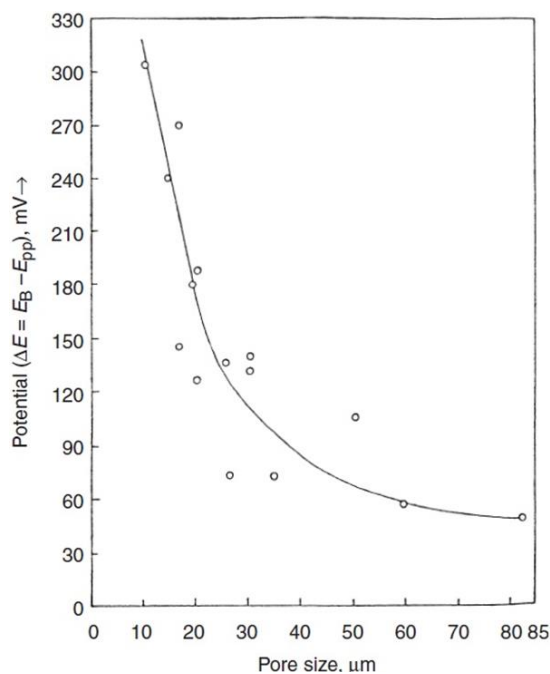


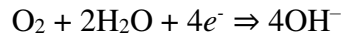
Figura 15. Effetto della dimensione di pori sul $\Delta E = E_B - E_{pp}$.

Il ΔE è la differenza tra il potenziale di transpassivazione (E_B) e quello di ripassivazione (E_{pp}), ed è una misura della suscettibilità del materiale alla corrosione interstiziale.

Questa situazione può essere spiegata in analogia al fenomeno dell'aerazione differenziale.

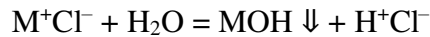
In accordo con la fig. 16 (a), in un ambiente composto da soluzioni saline neutre la reazione di

corrosione prevede l'ossidazione del metallo e la riduzione dell'ossigeno, come si evince dalle seguenti equazioni:



Vista la diffusione limitata, l'ossigeno nei pori tende ad esaurirsi e quindi, come mostrato in fig. 16 (b), la sua riduzione termina.

Nonostante questo, il metallo continua a formare ioni positivi nei pori, successivamente neutralizzati dalla migrazione degli ioni cloruro; così si formano un idrossido insolubile e un acido libero, in accordo con la reazione:



Il processo descritto è autocatalitico, ovverosia si autoalimenta, in quanto la presenza dell'acido libero fa aumentare gli ioni M^+ , che a loro volta favoriscono la migrazione di ioni Cl^- all'interno dei pori. L'aumento della corrosione all'interno dei pori porta ad un incremento del tasso di riduzione dell'ossigeno sulle superfici interne ai pori. Mentre le superfici esterne si trovano in condizione di passività, le superfici interne del poro che, a causa della bassa concentrazione di ossigeno, non riescono a ripassivarsi e lavorano in condizioni di attività, subendo quindi attacchi localizzati. [4] In questo modo si forma una differenza di potenziale tra l'interno e l'esterno del poro.

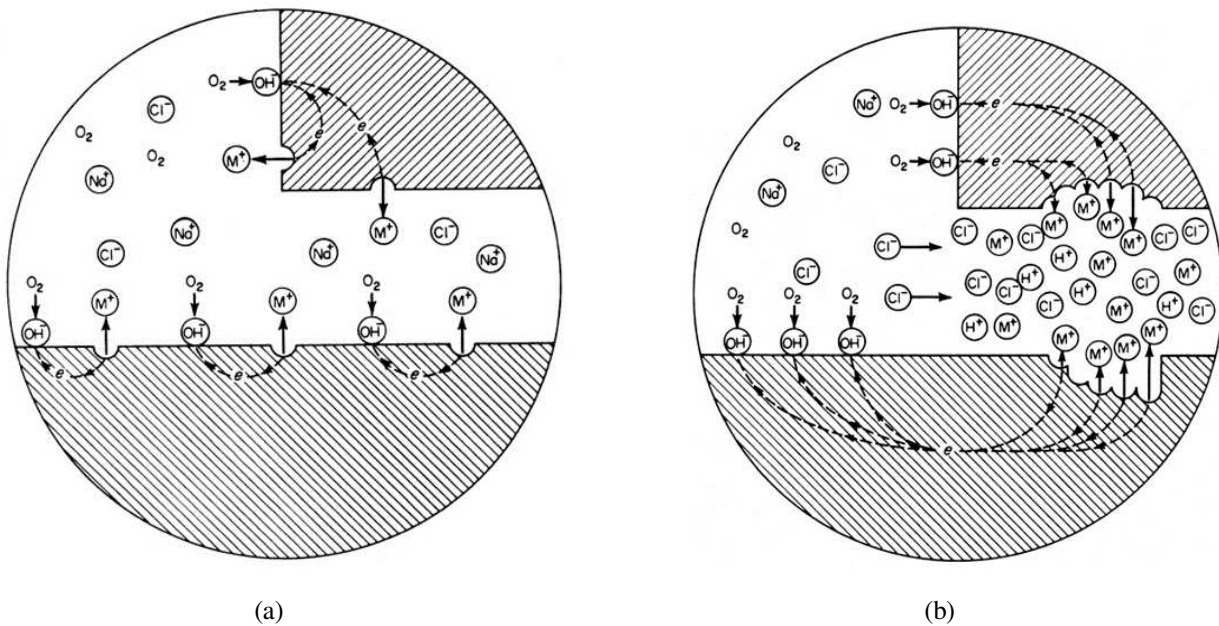


Figura 16. Fase iniziale (a) e avanzata (b) del meccanismo di corrosione interstiziale.

1.4 Additive manufacturing

Una delle principali tecnologie basate sui principi della powder metallurgy è l'Additive Manufacturing (AM).

Riprendendo la definizione dell'American Society for Testing and Materials (ASTM), l'AM può essere descritta come "a process of joining materials to make objects from 3D model data, usually

layer upon layer, as opposed to subtractive manufacturing methodologies”, ovvero sia un processo di unione di materiali che parte da dati di un modello 3D per creare oggetti, in genere sovrapposto su strato, contrariamente alle tecnologie di manifatture sottrattiva. [11]

In linea generale, una tecnologia che si basa sui principi dell'AM deve avere alcuni elementi fondamentali:

- **3D model data:** in genere si ottiene utilizzando software CAD ed è la rappresentazione digitale dell'oggetto da realizzare.
- **Feedstock:** in genere polimeri (resine fotosensibili, elastomeri, nylon), metalli o ceramiche.
- **Stampante 3D:** viene classificata in base al processo di stampa che realizza.

Una classificazione delle tecnologie di AM può essere fatta sia in base alla modalità con la quale si uniscono i vari strati di materiale, sia in base alla natura e allo stato di aggregazione del feedstock, cioè la materia prima di partenza. [12]

1.4.1 Classificazione dei processi di AM

Il comitato F42 dell'ASTM ha classificato i processi di AM in sette tipologie, sulla base di materiali usati e tecniche di deposizione:

- **Vat Photopolymerization:** è un processo in cui il feedstock è una resina fotopolimerica liquida che, attraverso una luce ultravioletta, subisce il processo di reticolazione e diventa solida per via dell'instaurazione di legami chimici tra le catene polimeriche. [13]
La deposizione avviene strato su strato attraverso una piattaforma che muove l'oggetto dopo la solidificazione di ogni layer. Tra le tecnologie più usate si ha la Stereolithography (SL).
- **Material Jetting:** è un processo in cui il feedstock può essere un fotopolimero, un metallo o una cera che, esposti alla luce o al calore, solidificano strato su strato. Il materiale è depositato da piccoli ugelli che si muovono orizzontalmente sul piano di stampa. Tra le tecnologie più usate ci sono il Drop on Demand (DOD) e il PolyJet.
- **Binder Jetting:** è un processo in cui oltre ad un feedstock metallico o ceramico tipicamente sotto forma di polveri, viene utilizzato un binder, o legante, che tipicamente è un liquido. Il binder liquido agisce come legante tra i vari strati di feedstock. Le testine della stampante 3D si muovono sul piano di stampa depositando alternativamente polveri e binder.
- **Material Extrusion:** è un processo in cui un filamento di materiale sotto forma di bobina viene fatto passare attraverso un estrusore che scalda il materiale, fino a fusione. Il filamento fuso viene quindi depositato attraverso un ugello sul piano di stampa, eventualmente riscaldato per favorirne l'adesione. L'ugello si muove solo orizzontalmente mentre il piano di stampa si muove in verticale dopo la deposizione di ogni strato. Le tecnologie più usate sono la Fused Filament Fabrication (FFF) e la Fused Deposition Modeling (FDM).
- **Powder Bed Fusion:** è un processo che consiste nell'utilizzo di un laser o di un fascio di elettroni per fondere le polveri del feedstock strato su strato, in modo da ottenere geometrie molto complesse con un alto grado di precisione. Le tecnologie più usate sono il Selective Laser Sintering (SLS), il Selective Laser Melting (SLM) e l'Electron Beam Melting (EBM).

- **Sheet Lamination:** è un processo che consiste nella sovrapposizione di diversi strati di materiale composto da fogli di carta o tessuti in composito per ottenere l'oggetto finale. Viene indicato anche come Laminated Object Manufacturing (LOM).
- **Directed Energy Deposition:** è un processo che permette direttamente di fondere e depositare il materiale, strato su strato, utilizzando un ugello su un braccio multiasse. Il processo è simile al Material Extrusion ma in questo caso l'ugello non è vincolato a muoversi lungo un asse specifico. Questa tecnologia può essere usata sia per feedstock polimerici che per feedstock ceramici, ma in genere è principalmente utilizzata per metalli sotto forma di fili o polveri. [14,15]

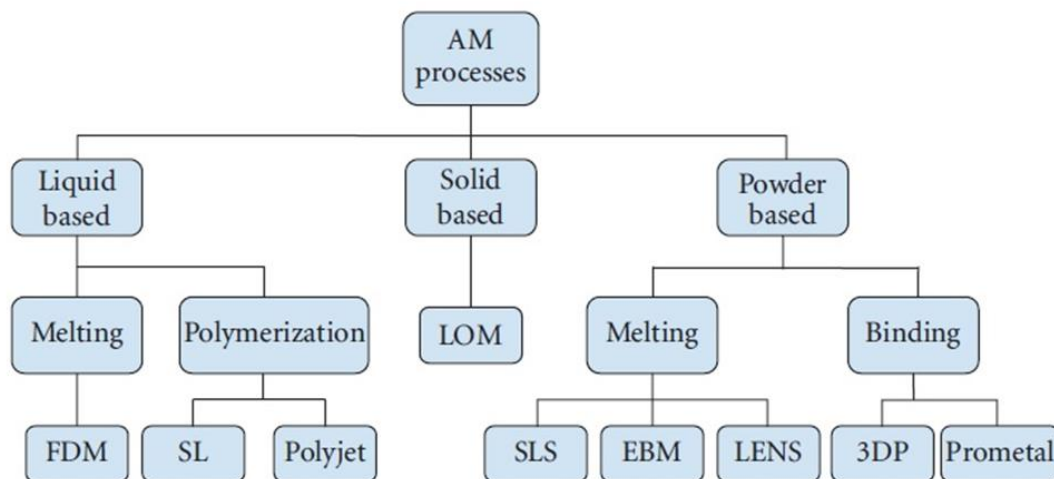


Figura 17. Schematizzazione delle principali tecnologie di AM.

1.4.2 Proprietà dei componenti realizzati mediante 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.

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 . [16]

La rugosità elevata che i componenti esibiscono dopo le lavorazioni di AM comporta trattamenti successivi di finitura superficiale per migliorarne la geometria.

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.

La porosità è principalmente 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.

Infine, un'altra differenza rispetto alle lavorazioni tradizionali, è rappresentata dalle maggiori tensioni residue presenti nei componenti dopo l'AM; più nello specifico si hanno tensioni di trazione, di

compressione e dislocazioni causate dalla rapidità con cui avviene il riscaldamento e raffreddamento del materiale, dato che le fasi che in genere si trovano solo ad alte temperature sono presenti anche alla fine della solidificazione a causa dell'elevata velocità di raffreddamento. [16]

La fig. 18 riassume le criticità che riguardano componenti realizzati mediante AM.

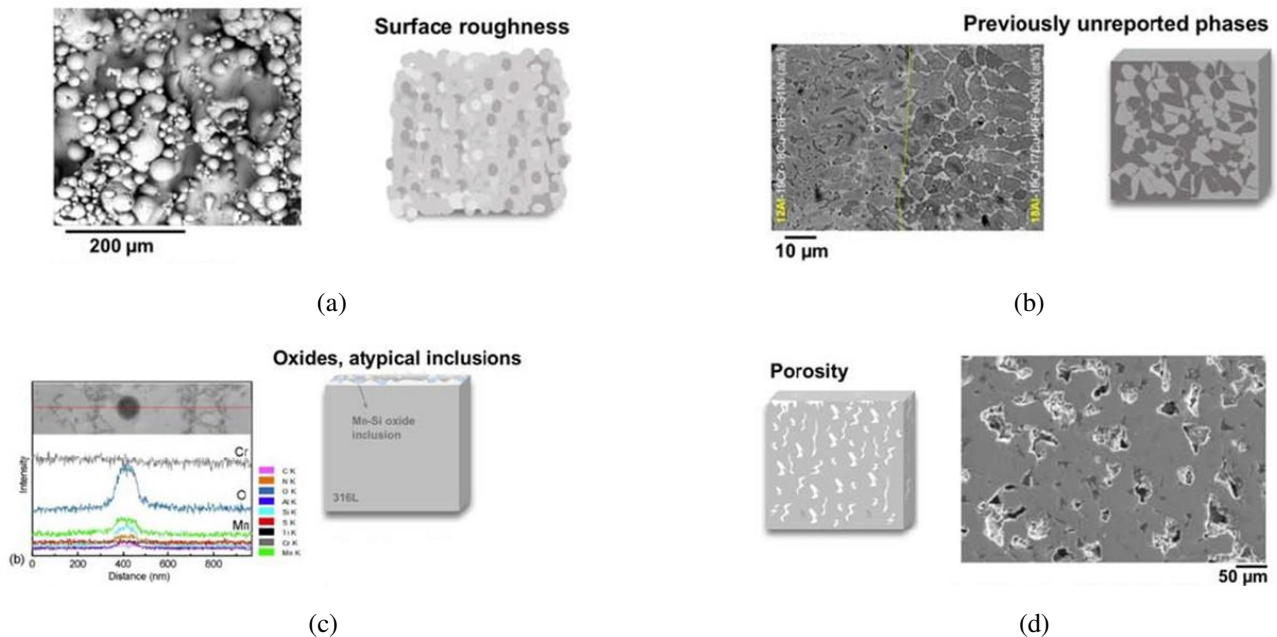


Figura 18. Rappresentazione di alcuni degli effetti sulla microstruttura di manufatti realizzati con tecnologie di AM dovuti ai vari parametri del processo: rugosità superficiale (a), fasi non individuate precedentemente (b), ossidi e inclusioni atipiche (c), porosità (d).

1.5 Metal Injection Moulding (MIM)

La tecnologia MIM è stata sviluppata per far fronte ad alcuni limiti dei processi di metallurgia delle polveri, come ad esempio la difficoltà nella realizzazione di parti in sottosquadro e di parti con superfici piane perpendicolari alla direzione di espulsione del pezzo. [17]

Inoltre, con i processi MIM è possibile realizzare grandi volumi di produzione, anche di forme complesse e di piccole dimensioni, andando anche a diminuire le lavorazioni alle macchine utensili per ottenere il prodotto finito. [4]

Un'altra importante differenza tra la powder metallurgy e il MIM è rappresentata dalle dimensioni del componente alla fine dei processi: ovverosia, attraverso la powder metallurgy è più semplice ottenere tolleranze dimensionali strette perché, dopo la compattazione delle polveri, si ottiene un pezzo definito green, molto simile al prodotto finito; nel caso del MIM, invece, si ottiene un pezzo che contiene fino al 50% in volume di legante, che una volta rimosso attraverso la sinterizzazione, porta ad un inevitabile riduzione in volume del prodotto finito.

Nei processi MIM dunque, è fondamentale il controllo accurato del processo di sinterizzazione, al fine di avere una riduzione in volume del prodotto finito che sia prevedibile, uniforme e non dannosa. Altro aspetto significativo nelle tecnologie MIM è la forma delle particelle delle polveri metalliche; infatti, per poter massimizzare la concentrazione, è preferibile avere particelle sferiche, tenendo però presente che questa forma delle particelle aumenta il rischio di distorsione del pezzo durante il processo produttivo.

I materiali ottenuti attraverso tecnologie MIM hanno una densità elevata, infatti in genere contengono meno del 3% di porosità residua.

Tutti i metalli, ad eccezione del magnesio e dell'alluminio, inutilizzabili per via di un ossido

superficiale che non rende possibile la sinterizzazione, possono essere impiegati sotto forma di polvere per realizzare manufatti con il MIM.

Le fasi di realizzazione delle lavorazioni MIM sono:

- **Stampaggio a iniezione:** le macchine sono abbastanza simili a quelli dei processi di stampaggio delle materie plastiche, con la differenza che, essendo i materiali del MIM più abrasivi e stampati a pressioni maggiori, i loro componenti hanno una maggiore resistenza.
- **Debinding:** è la fase in cui il materiale viene preparato per la sinterizzazione ed è indispensabile per poter eliminare il legante; in genere viene utilizzato un solvente oppure un trattamento termici specifico.
- **Sinterizzazione:** è a tutti gli effetti una diffusione termica, che permette di ottenere il prodotto finito allo stato solido e ad alta densità; per gli acciai si raggiungono temperature di 1200-1400 °C. Il restringimento in volume del pezzo finito si aggira intorno al 12-20%.

La fig. 19 riporta alcune situazioni favorevoli e sfavorevoli che riguardano le tecnologie MIM.

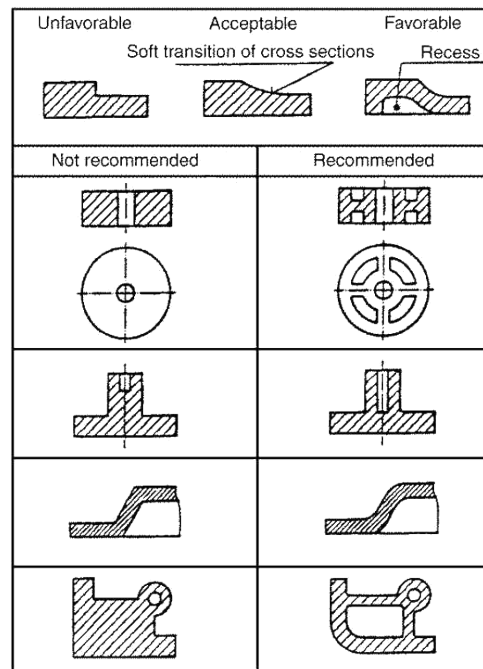


Figura 19. Esempi di situazioni favorevoli e sfavorevoli nella realizzazione di componenti con tecnologia MIM.

1.6 Bound Metal DepositionTM (BMD)

La BMD è una tecnologia produttiva sviluppata da Desktop MetalTM, che la definisce come “an extrusion-based metal additive manufacturing process where metal components are constructed by extrusion of a powder-filled thermoplastic media” [18], cioè un processo di AM basato sull’estrusione in cui i componenti sono realizzati attraverso l’estrusione di un supporto termoplastico caricato di polveri metalliche.

In altre parole, questo processo produttivo può essere considerato come un mix tra la Fused Filament Fabrication (FFF) e le tecnologie MIM, per via del fatto che la BMD si compone di una fase di stampa, realizzata attraverso l’estrusione di un mix di polveri metalliche e binder organico, e una fase di

debinding e sinterizzazione. [19]

La stampa, il debinding e la sinterizzazione, nella tecnologia sviluppata da Desktop Metal, vengono effettuate da tre macchinari diversi, rispettivamente la stampante, il debinder e la fornace di sinterizzazione.

1.6.1 Stampa

Come in ogni altro processo di AM, la fase di stampa del BMD parte da un modello CAD, che viene trasformato in un modello “.STL”.

Il file “.STL” viene inviato attraverso un cloud al software di gestione del processo di stampa, chiamato DM Fabricate™, per poterlo convertire in un file “.gcode”.

Una volta stabiliti i parametri come l’altezza degli strati, il diametro dell’ugello e l’orientazione di crescita rispetto al piano di stampa, comincia la stampa vera e propria, attraverso la stampante mostrata in fig. 20.

La stampa procede come estrusioni e successive sovrapposizioni di filamento di materiale da parte di un ugello.

Il feedstock si presenta come miscela di polvere metallica e legante multicomponente, sotto forma di cilindro. [20]

Un secondo ugello estrude materiale ceramico, che verrà poi disciolto nella fase di debinding, che serve per ottenere il distacco dai supporti, utilizzati nella stampa per facilitare il processo e riempire i vuoti del pezzo.

In questa fase, il pezzo è denominato green.

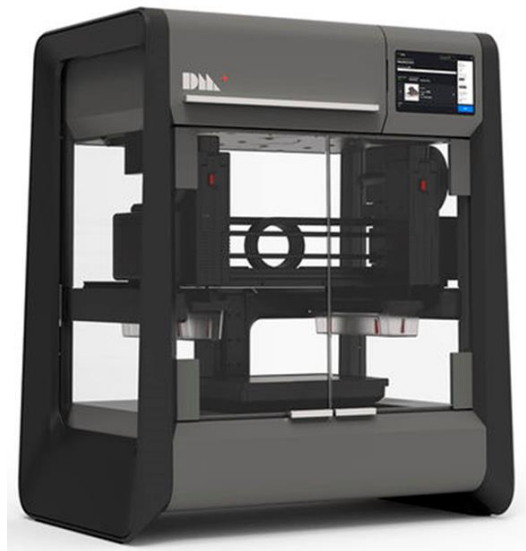


Figura 20. Stampante Studio System.

1.6.2 Debinding

Una volta stampato, il componente green subisce il debinding.

Il pezzo è posizionato su dei ripiani di un apposito cestello, che viene poi inserito all’interno del debinder (fig. 21).

La disposizione dei pezzi sui ripiani viene automaticamente fornita da DM Fabricate™, al fine di garantire la massima efficienza. Al suo interno, la camera principale viene riempita di una soluzione

contenente trans-1,2dicloroetilene al 98%, che ha lo scopo di sciogliere sia il legante che tiene aggregate le polveri sia il polimero del Ceramic Release Layer™ (CRL). [21,22]
La durata del processo può variare tra 20 e 60 ore, a seconda delle dimensioni e della forma del pezzo.
Terminato il processo, il pezzo viene definito brown.
In questa fase, il componente è molto fragile e non ha le caratteristiche strutturali adeguate.



Figura 21. Debinder Studio System.

1.6.3 Sinterizzazione

Questa fase prevede il consolidamento delle polveri metalliche e la carbonizzazione delle componenti polimeriche residue.

Il brown viene sinterizzato per realizzare un prodotto con una densità pari fino al 98%. La sinterizzazione avviene all'interno della fornace, mostrata in fig. 22, in cui viene creato il vuoto e viene fatto circolare un gas inerte in pressione.

Per il 17-4 PH il gas utilizzato è composto al 97% da argon e al 2.9% da idrogeno molecolare.

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.



Figura 22. Fornace di sinterizzazione Desktop Metal.

La temperatura del forno è portata inizialmente ad una temperatura di 400 °C al di sopra della temperatura ambiente, al fine di poter eliminare il binder rimanente. Successivamente la temperatura viene portata a circa 50-100 °C al di sotto della temperatura di fusione delle polveri metalliche, che per il 17-4 PH è compresa tra 1400-1440 °C. Al termine del processo i pezzi vengono separati dal loro supporto, come si vede in fig. 23. Il pezzo, che a questo punto viene raffreddato fino alla temperatura ambiente, è definito as-sintered. [20,21]

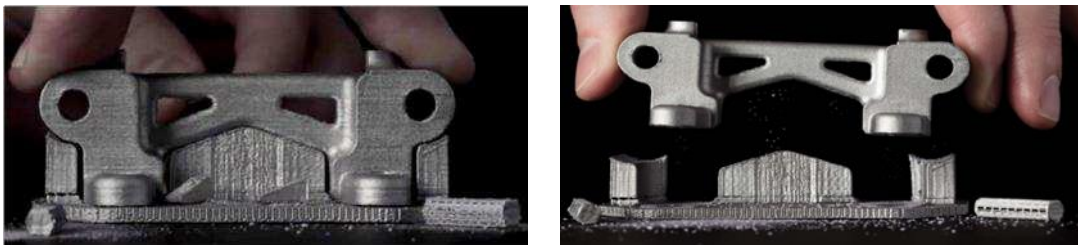


Figura 23. Parte sinterizzata, distacco dal supporto.

La fig. 24 riassume schematicamente il processo di sinterizzazione dei grani delle polveri metalliche.

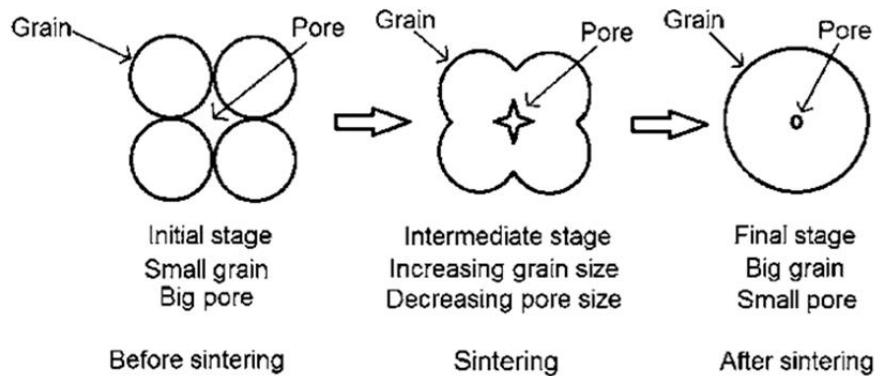


Figura 24. Effetto del processo di sinterizzazione sui grani.

2. Materiali e Metodi

L'obiettivo di questo lavoro è la determinazione della resistenza a corrosione di acciaio inox 17-4 PH stampato mediante BMD, una tecnologia innovativa di AM sviluppata da Desktop Metal. L'analisi delle proprietà di resistenza a corrosione è stata effettuata mediante polarizzazione potenziodinamica ciclica (CPP), preceduta da spettroscopia d'impedenza elettrochimica (EIS), e successiva osservazione al microscopio ottico a diversi ingrandimenti. Per avere un confronto sulla resistenza a corrosione di un campione BMD, è stato analizzato anche un campione wrought ottenuto con tecniche di forgiatura convenzionali.

2.1 Materiali

Il 17-4 PH BMD utilizzato nelle analisi è stato stampato dal DIISM dell'Università Politecnica delle Marche. I campioni analizzati hanno la forma di lamine con dimensioni 25 mm x 25 mm ed uno spessore di 3 mm. I campioni sono stati stampati con i seguenti parametri di processo di stampa: l'altezza del layer è di 0.1 mm, i diametri degli ugelli utilizzati sono di 0.25 mm e di 0.40 mm e le orientazioni di crescita rispetto al piano di stampa sono di 0°, 45° e 90°, come si può osservare in fig. 25. In tab.1 sono riassunti i parametri elencati. I campioni analizzati vengono definiti "as-sintered", poiché non hanno subito alcun trattamento termico successivo alla sinterizzazione.

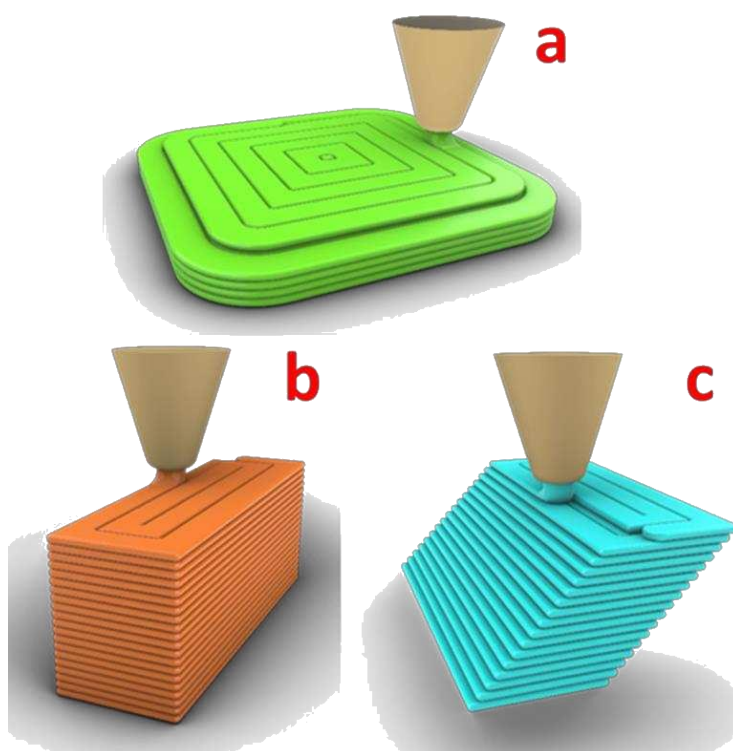


Figura 25. Rappresentazione schematica dell'orientazione di crescita dei vari provini rispetto al piano di stampa: 0° (a), 90° (b) e 45° (c).

Tabella 1. Parametri di stampa dei campioni analizzati.

Altezza layer	0.1 mm
Diametro ugello	0.25 mm – 0.40 mm
Orientazione di crescita rispetto al piano di stampa	0° - 45° - 90°

2.2 Preparazione dei campioni

Partendo da campioni as-sintered di 17-4 PH ottenuti mediante BMD, mostrati in fig. 26, per poter eseguire le indagini elettrochimiche, è necessaria una adeguata preparazione dei provini attraverso un procedimento che prevede la lucidatura, la pulizia e la delimitazione di una superficie nota.

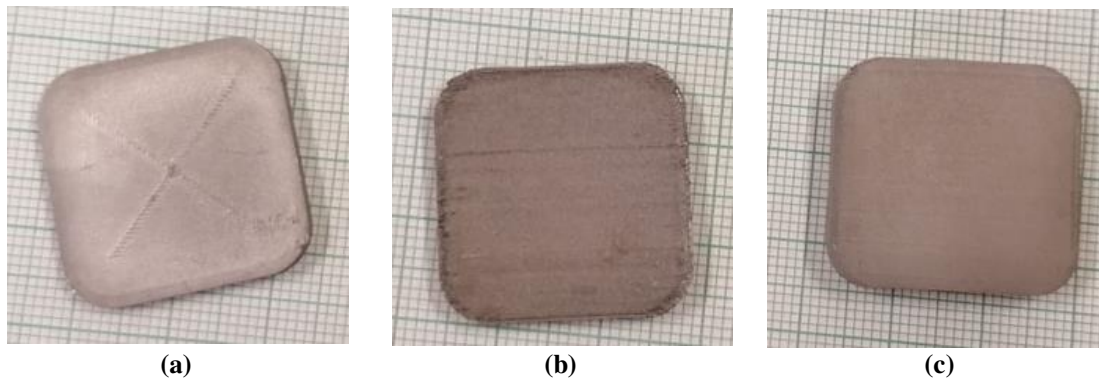
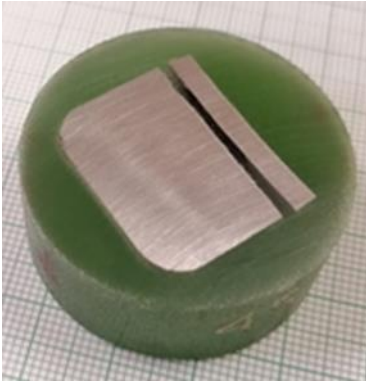
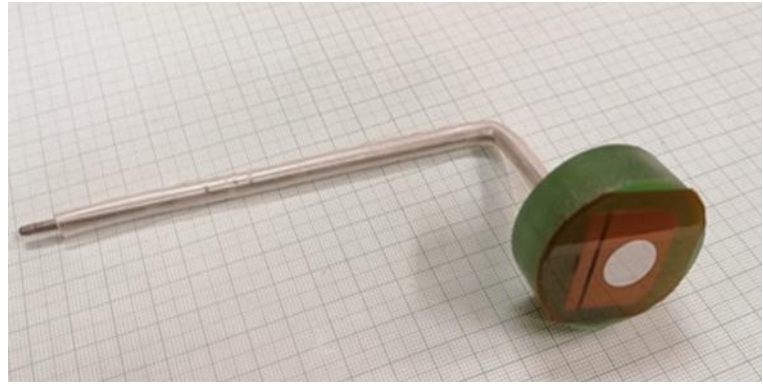


Figura 26. Piastre as-sintered di 17-4 PH BMD a 0° (a), 45° (b), 90° (c).

La fase di preparazione ha come punto di partenza l'isolamento dei campioni con una resina polimerica che lascia esposta all'ambiente esterno solamente una delle due superfici. Successivamente, i provini vengono lucidati con carta abrasiva a diversa grana, in ordine 180, 320, 600, 800 e 1200 grit, allo scopo di ridurre al minimo la rugosità. In seguito, si procede con la sonicazione in acqua deionizzata per 5 minuti e poi in n-esano per 15 minuti, al fine di dissolvere sia le eventuali molecole polari che quelle apolari rimaste sulla superficie e nelle porosità dei campioni; viene poi eseguita un'asciugatura con aria calda per favorire l'evaporazione del n-esano. Per lasciare esposta alla soluzione elettrolitica una superficie di area nota, viene effettuato un foro con diametro di 12.5 mm su un nastro protettivo in poli-immide, in seguito applicato sulla superficie del campione. Infine, viene realizzato sui campioni un contatto elettrico sigillato con resina bicomponente. La fig. 27 mostra un campione isolato con resina polimerica, fig. 27 (a), e un campione sul quale è stato applicato il nastro il poli-immide e il contatto elettrico, fig. 27 (b).



(a)



(b)

Figura 27. Campioni di 17-4 PH BMD durante le fasi di preparazione.

2.3 Analisi elettrochimiche

La caratterizzazione della resistenza a corrosione del 17-4 PH BMD è stata effettuata in una cella elettrochimica a tre elettrodi contenente una soluzione elettrolitica di NaCl 0.35% in peso, a temperatura ambiente.

La configurazione di cella è stata ottenuta utilizzando come elettrodo di lavoro i campioni di acciaio 17-4 PH BMD che, durante la polarizzazione ciclica anodica, si comportano come anodi e perciò sono soggetti alla corrosione localizzata.

Come elettrodo di riferimento viene usato l'elettrodo al calomelano saturo (SCE = +0.241 vs SHE). Infine, come contro-elettrodo è stata usata una spirale in titanio attivato. La fig. 28 mostra la configurazione di cella con i tre elettrodi immersi nella soluzione elettrolitica.

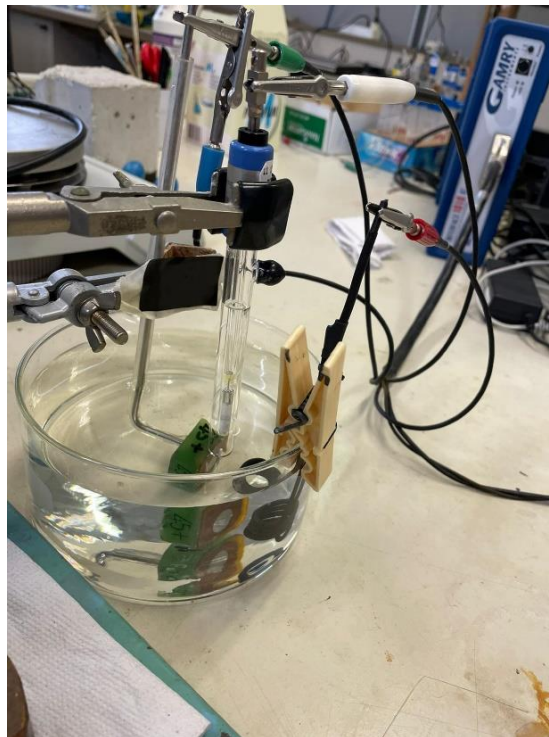


Figura 28. Cella elettrochimica.

Le analisi elettrochimiche sono state eseguite con un potenziostato Gamry reference 600 e con un potenziostato Gamry Interface 1010E. Sono state effettuate le seguenti indagini elettrochimiche:

- **Spettroscopia d'impedenza elettrochimica (EIS):** è una tecnica in corrente alternata (AC) che permette di studiare la risposta ad un potenziale o ad una corrente sinusoidale, in funzione della frequenza. [23]
Nelle prove in esame, è stata effettuata nell'intervallo di frequenza compreso tra 100 kHz – 1 Hz per misurare la caduta ohmica dovuta alla resistenza dell'elettrolita e correggere la curva di polarizzazione.
- **Polarizzazione potenziodinamica ciclica (CPP):** è una tecnica in corrente continua (DC), effettuata in controllo di potenziale, che consiste nell'applicare un potenziale in funzione del tempo tra l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo di riferimento così da osservare come cambia la densità di corrente che attraversa l'elettrodo di lavoro.
La curva di polarizzazione potenziodinamica ciclica è stata ottenuta partendo da un potenziale di -175 mV rispetto al potenziale di circuito aperto (OCP) e proseguendo la scansione, con velocità di 0.083 mV s⁻¹, verso potenziali positivi finché la densità di corrente non ha raggiunto 0.1 mA cm⁻²; dopodiché la scansione è stata invertita finché la densità di corrente non ha raggiunto il valore di passivazione, registrato durante la scansione verso potenziali positivi.

Una volta terminate le analisi elettrochimiche, il campione preso in esame è stato lavato con acqua deionizzata. Al fine di poter individuare la porzione di superficie metallica entrata in contatto con la soluzione elettrolitica ne è stato tracciato il suo perimetro con un pennarello, in modo da poter eliminare il nastro protettivo in poli-immide e poter confrontare al microscopio ottico la zona interessata dall'analisi e quella esterna ad essa.

L'osservazione al microscopio è stata effettuata a diversi ingrandimenti, in ordine 5x, 10x e 20x, con l'obiettivo di studiare la morfologia della superficie e l'eventuale presenza di attacchi di corrosione localizzata, come il crevice e/o il pitting.

Alle curve CPP dei vari campioni di 17-4 PH è stata inoltre applicato il Tafel fit attraverso il software Gamry Echem Analyst che ha permesso di avere i valori numerici dei coefficienti angolari del ramo anodico (b_a) e del ramo catodico (b_c), delle densità di corrente di corrosione (i_{corr}) e del potenziale di corrosione (E_{corr}). Infine, le i_{corr} sono state ricavate anche a partire dall'estrapolazione della parte lineare del ramo catodico con il valore di E_{corr} delle curve in esame. [24]

3. Risultati sperimentali

Per poter determinare il comportamento e la resistenza a corrosione di un acciaio 17-4 PH BMD sono state analizzate le curve CPP sia di un 17-4 PH wrought, ottenuto attraverso manifattura convenzionale, sia di diversi provini di 17-4 PH ottenuto con BMD. In seguito all'analisi delle curve CPP, sono stati osservati al microscopio ottico i campioni di 17-4 PH BMD, al fine di caratterizzarne eventuali attacchi di corrosione localizzata; per poter interpretare analiticamente i dati sperimentali derivanti dalle curve è stato utilizzato il Tafel fit, attraverso il software Gamry Echem Analyst e per confermare l'ordine di grandezza delle i_{corr} ottenute attraverso il Tafel fit, è stata effettuata

l'estrapolazione catodica andando ad intersecare la parte lineare del ramo catodico con il valore del potenziale di corrosione di quella curva. [24]

3.1 Curve di polarizzazione potenziodinamica ciclica

In fig. 29 viene mostrata la curva di polarizzazione potenziodinamica ciclica di un acciaio 17-4 PH wrought ottenuta in una soluzione elettrolitica di NaCl 0.35% in peso disciolto in acqua deionizzata.

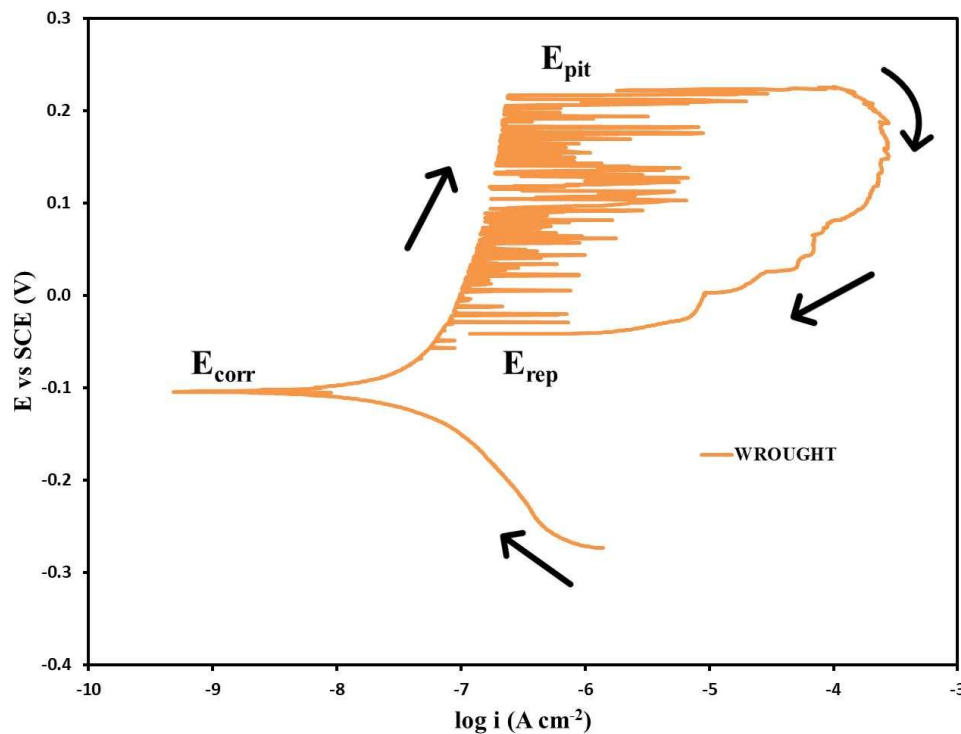


Figura 29. Curva CPP di acciaio inossidabile 17-4 PH wrought ottenuta in una soluzione elettrolitica di NaCl 0.35% in peso disciolto in acqua deionizzata.

La curva mostra il tipico comportamento passivo di un acciaio inossidabile; è identificabile un tratto di passività sulla curva, caratteristico della presenza di un film di passivazione, sul quale sono presenti numerosi eventi di pit metastabile. Questi, infatti, negli acciai inossidabili immersi in soluzioni contenenti cloruri, hanno una forma ben riconoscibile: la densità di corrente cresce oltre il valore di quella del tratto di passività; tuttavia, il film di passivazione risulta ancora protettivo e il pit non arriva a condizioni di nucleazione e crescita, per cui la corrente torna ai valori tipici del tratto di passività. [25]

Dalla curva in fig. 29 è possibile individuare alcuni valori: E_{corr} , -105 mV, potenziale di ripassivazione (E_{rep}), -45 mV e potenziale di pitting (E_{pit}), 220 mV.

In prossimità del potenziale di pitting, l'isteresi negativa a seguito dell'aumento di densità di corrente risulta particolarmente elevata.

Al fine di poter visualizzare meglio il comportamento a corrosione dei campioni di 17-4 PH BMD, vengono mostrate in un primo momento le curve rappresentative dei provini realizzati con la stessa orientazione di crescita rispetto al piano di stampa ma ottenute attraverso due ugelli, rispettivamente

di diametro di 0.40 mm e di 0.25 mm.

La fig. 30 mostra le curve CPP di campioni di 17-4 PH BMD realizzati con un'orientazione di crescita di 0° rispetto al piano di stampa e con gli ugelli da 0.25 mm e da 0.40 mm.

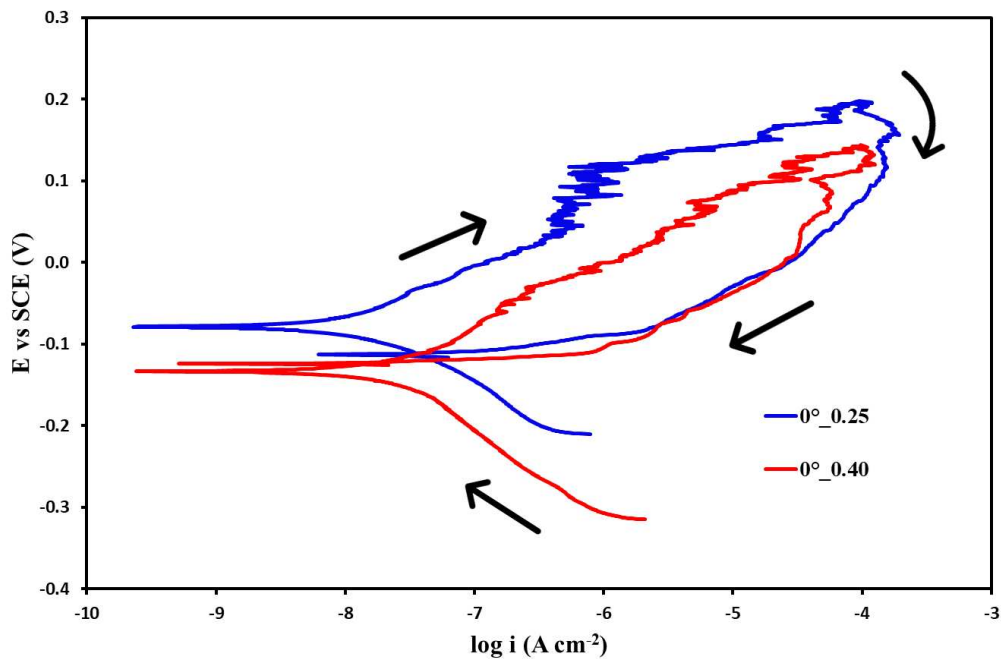


Figura 30. Curve CPP di 17-4 PH BMD stampato con un'orientazione di crescita di 0° rispetto al piano di stampa, con ugelli da 0.25 mm e da 0.40 mm.

Dall'osservazione delle curve di fig. 30 che fanno riferimento ai campioni realizzati con orientazione di crescita di 0° rispetto al piano di stampa, si nota come le due curve siano significativamente diverse tra loro.

Nello specifico, i campioni stampati con ugello da 0.25 mm hanno bisogno di circa il doppio delle tracce necessarie per realizzare un campione della stessa grandezza ma con un ugello da 0.40 mm. Questa modalità di deposizione degli strati di materiale durante il processo di stampa, porta alla formazione di più difetti, i quali causano porosità che impatta negativamente sulla resistenza a corrosione.

A conferma delle differenze che si ottengono utilizzando ugelli diversi, da un'analisi delle curve CPP di fig. 30, emerge come nel caso del campione stampato con l'ugello da 0.25 mm, la curva corrispondente tende a ripassivarsi al di sotto del potenziale di corrosione, lasciando il materiale in condizioni di passività imperfetta, mentre nel caso del campione stampato con l'ugello da 0.40 mm, la curva tende a ripassivarsi in prossimità del potenziale di corrosione, facendo supporre una ripassivazione della superficie del materiale analizzato.

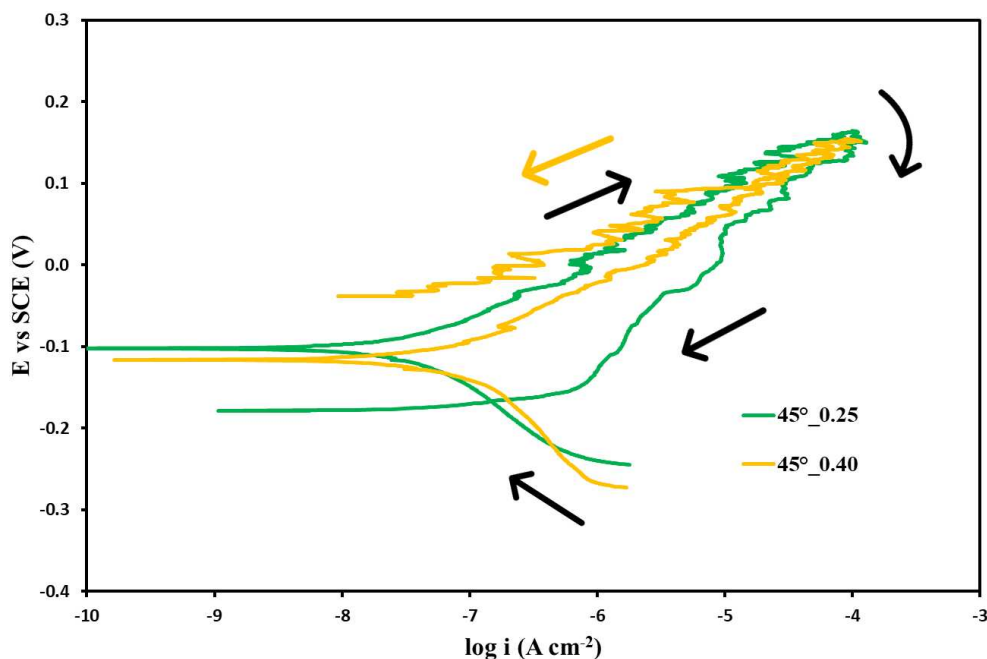


Figura 31. Curve CPP di 17-4 PH BMD stampato con un'orientazione di crescita di 45° rispetto al piano di stampa, con ugelli da 0.25 mm o da 0.40 mm.

Dall'osservazione delle curve di fig.31, corrispondenti ai campioni realizzati con orientazione di crescita di 45° rispetto al piano di stampa, si nota come le due curve siano diverse: il potenziale di corrosione è circa lo stesso, mentre nel tratto anodico si hanno differenze sostanziali, con un comportamento migliore del provino realizzato con l'ugello da 0.40 mm: la curva del campione realizzato con l'ugello da 0.25 mm tende a ripassivarsi ad un potenziale più basso di quello di corrosione, a seguito di isteresi negativa, mentre la curva del provino ottenuto con l'ugello da 0.40 mm tende a ripassivarsi al di sopra del potenziale di corrosione a seguito di isteresi positiva, facendo così pensare ad una ripassivazione efficace della superficie del materiale.

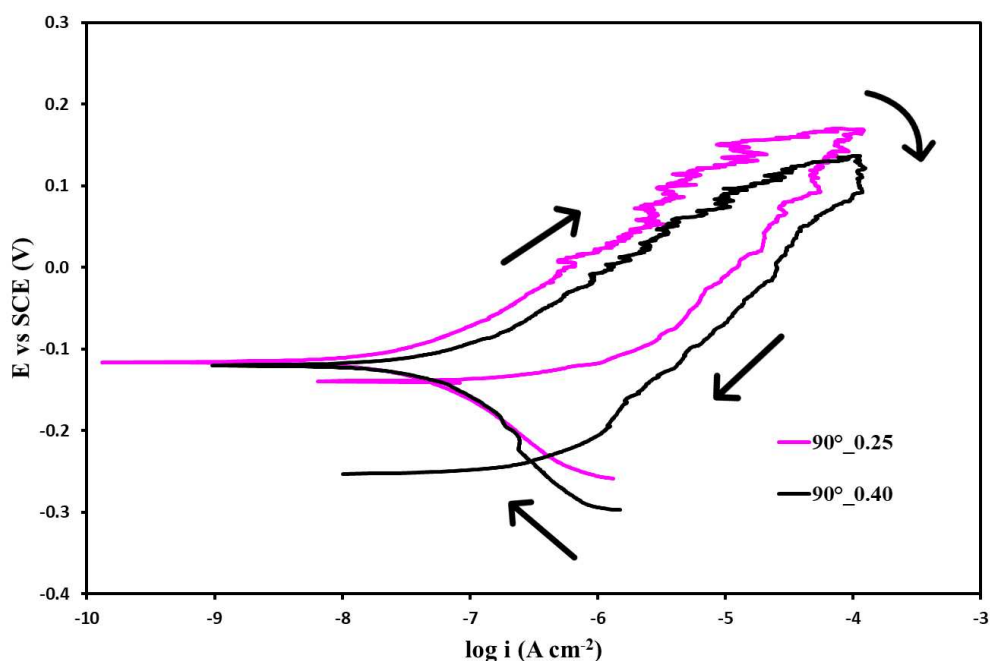


Figura 32. Curve CPP di 17-4 PH BMD stampato con un'orientazione di crescita di 90° rispetto al piano di stampa, con ugelli da 0.25 mm o da 0.40 mm.

Dall'andamento delle curve in fig. 32, corrispondenti ai provini realizzati con orientazione di crescita di 90° rispetto al piano di stampa, si nota come siano abbastanza simili nel tratto catodico e che il potenziale di corrosione è simile.

Entrambi i provini tendono a ripassivarsi al di sotto di E_{corr} , andando ad evidenziare un comportamento a corrosione non particolarmente buono; ad ogni modo, il campione stampato con ugello da 0.40 mm tende a ripassivarsi ad un potenziale molto più basso di quello di corrosione, risultando così peggiore per quanto riguarda la resistenza a corrosione.

In generale, il comportamento dei provini ottenuti mediante BMD è simile a un materiale attivo, in quanto non è presente il tipico tratto di passivazione anodica, come invece avviene nel wrought (fig. 29). Pertanto, si può supporre che il film di passivazione non sia sufficientemente omogeneo in termini di protezione dalla corrosione, presumibilmente per via della porosità del materiale.

Per poter valutare come le direzioni di crescita rispetto al piano di stampa impattano sul comportamento a corrosione dei provini realizzati, si riportano le seguenti curve di fig. 33 e fig. 34.

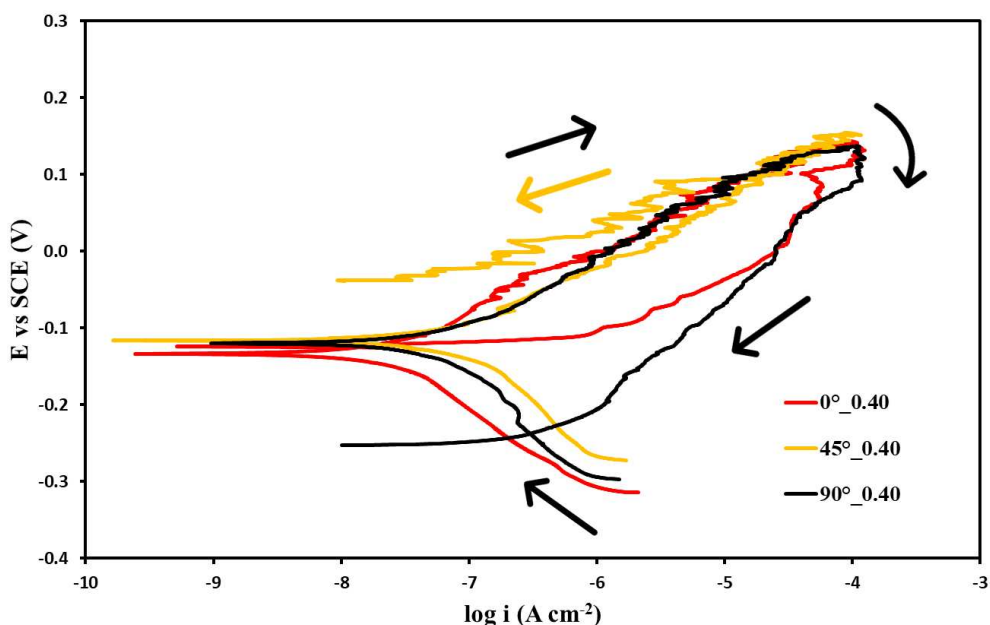


Figura 33. Curve CPP di 17-4 PH BMD stampato con un'orientazione di crescita di 0° , 45° e 90° rispetto al piano di stampa, con ugello da 0.40 mm.

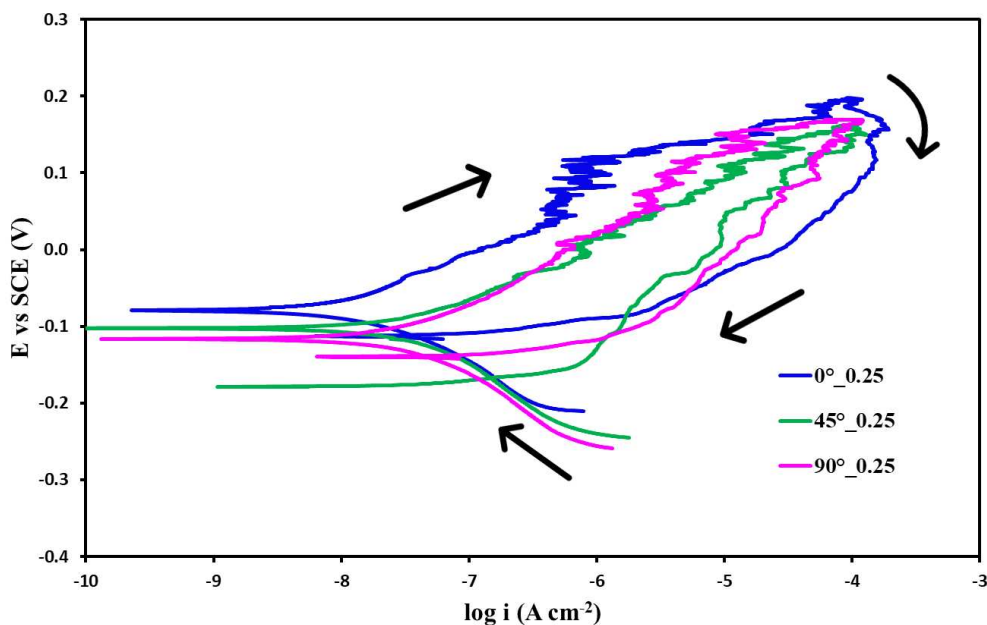


Figura 34. Curve CPP di 17-4 PH BMD stampato con un'orientazione di crescita di 0°, 45° e 90° rispetto al piano di stampa, con ugello da 0.25 mm.

Nella fig. 33 sono riportate le curve corrispondenti ai provini stampati con l'ugello da 0.40 mm e con orientazione di crescita diversa rispetto al piano di stampa. La comparazione delle curve evidenzia una differenza apprezzabile nel tratto anodico, con i campioni stampati a 0° e a 45° che sembrano avere una migliore resistenza a corrosione rispetto al campione stampato a 90°. Il diverso comportamento dei campioni è dato dalla tendenza delle curve corrispondenti a ripassarsi al di sopra o al di sotto del potenziale di corrosione; più nello specifico, il provino stampato a 90° ha una peggiore resistenza a corrosione in quanto la sua curva mostra che tende a ripassarsi molto al di sotto del potenziale di corrosione, contrariamente agli altri due provini, stampati a 0° e a 45°, le quali curve tendono invece a chiudere leggermente al di sopra del potenziale di corrosione, manifestando, nel caso del provino stampato a 45°, anche isteresi positiva.

Nella fig. 34 sono invece riportate le curve corrispondenti ai provini stampati con ugello da 0.25 mm e con orientazione di crescita diversa rispetto al piano di stampa.

Le curve non mostrano differenze significative: i campioni hanno la tendenza a ripassarsi sempre al di sotto del potenziale di corrosione, facendo pensare ad un comportamento non buono a corrosione.

I campioni stampati a 45° e a 90° danno origine a curve molto simili, come si vede in fig. 34; le differenze, comunque minime, sono imputabili a fenomeni stocastici piuttosto che a una tendenza con una certa ripetibilità.

Dal punto di vista dello studio della resistenza a corrosione, i materiali realizzati con la tecnologia BMD presentano una problematica legata alle porosità determinata sia dal diametro dell'ugello utilizzato, sia alla modalità di deposizione del materiale strato su strato.

Questa criticità può aver influito sulle curve dei vari provini, andando a diminuire il grado di ripetibilità o anche a modificarne l'andamento.

3.2 Osservazioni al microscopio ottico a seguito delle CPP

Una volta eseguite le curve CPP, i campioni di 17-4 PH BMD sono stati osservati al microscopio ottico, al fine di rilevare i casi più rappresentativi di corrosione localizzata.

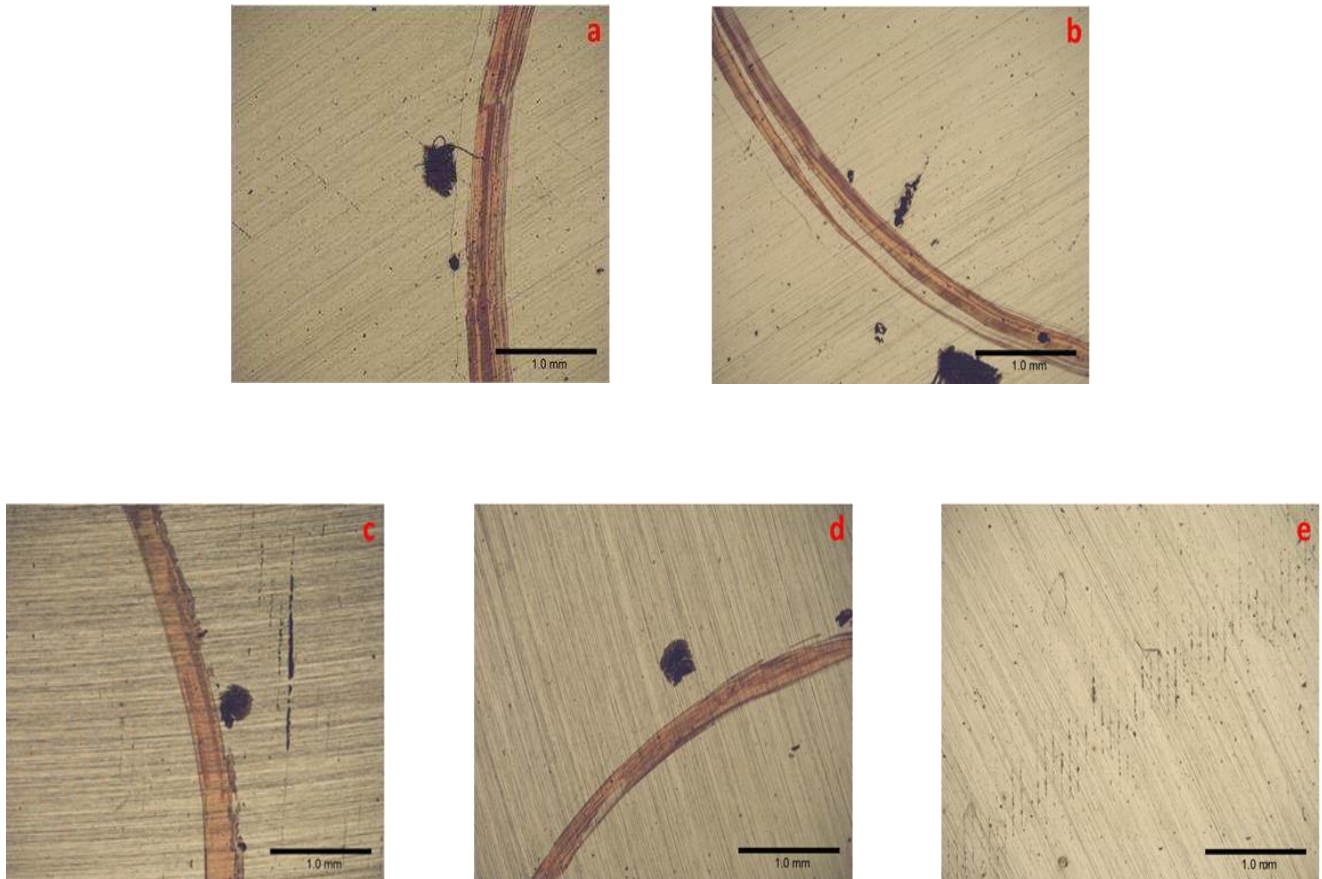


Figura 35. Immagini al microscopio ottico con ingrandimento 5x dei fenomeni di corrosione localizzata sulla superficie esposta di campioni di 17-4 PH BMD stampati con ugello da 0.40 mm: 0°(a,b), 45°(c) e 90°(d,e).

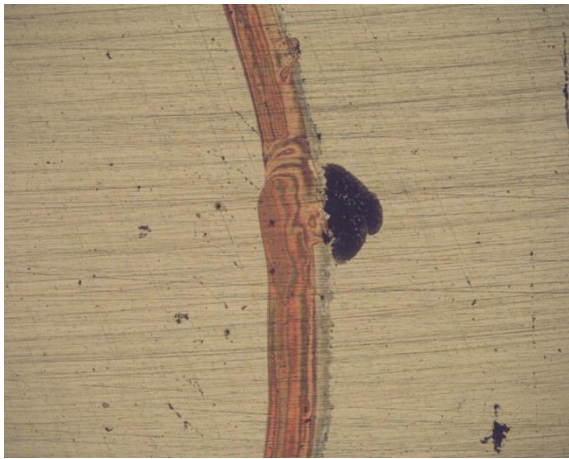
L'analisi al microscopio ottico della superficie dei campioni analizzati conferma che la resistenza a corrosione del 17-4 PH BMD è peggiore se confrontata con quella di un campione wrought e, in aggiunta, consente di constatare come il crevice sia il principale processo di corrosione localizzata che attacca la superficie dei campioni, indipendentemente dall'ugello che viene utilizzato per il processo di stampa.

Per quanto riguarda l'ugello da 0.40 mm, per tutte le orientazioni del piano di stampa, è significativo lo sviluppo di crevice in prossimità del bordo del nastro in poli-immide utilizzato per delimitare l'area in contatto con la soluzione elettrolitica.

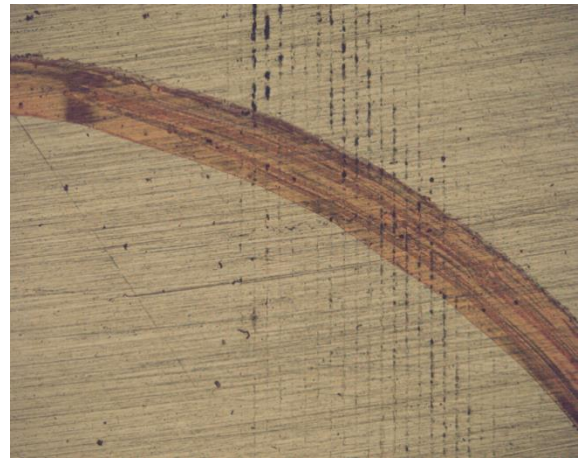
I campioni stampati a 0° possono, in alcuni casi, presentare attacchi corrosivi simili al crevice nelle vicinanze delle porosità superficiali, come si vede in fig. 35 (a,b), dove, in prossimità delle tracce di stampa, si ha sviluppo di corrosione localizzata, paragonabile a micro-crevice.

I campioni stampati a 45° non presentano problematiche di corrosione all'interno della superficie esposta alle analisi, tuttavia tendono a sviluppare crevice e difetti lungo le tracce di stampa talvolta all'esterno della superficie stessa, come si nota in fig. 35 (c).

Riguardo ai campioni stampati a 90° , invece, si nota come le tracce di stampa presenti all'interno della superficie esposta alle analisi vengano accentuate dalle CPP, come si può notare dalla fig. 35 (e). [22]



(a)



(b)

Figura 36. Immagini al microscopio ottico con ingrandimento 5x dei fenomeni di corrosione localizzata sulla superficie esposta di campioni di 17-4 PH BMD stampati con ugello da 0.25 mm: 0° (a) e 90° (b).

I campioni stampati con ugello da 0.25 mm tendono, come i campioni stampati con ugello da 0.40 mm, a sviluppare corrosione localizzata in prossimità del nastro in poli-immide, nello specifico crevice, come si vede in fig. 36 (a).

Differentemente dai campioni stampati con l'ugello da 0.40 mm, invece, le differenze tra i provini stampati a diverse orientazioni con l'ugello da 0.25 mm sono poco significative, come confermato anche dalla maggiore riproducibilità delle curve di fig. 34.

La presenza di tracce accentuate come in fig. 36 (b), oltre a far riferimento ad un campione stampato a 90° come nell'esempio, è riscontrabile anche in altri campioni ottenuti a diversa orientazione del piano di stampa, con una distribuzione abbastanza omogenea dei difetti superficiali.

3.3 Tafel fit

Una volta analizzate qualitativamente le curve CPP e osservati al microscopio ottico i provini di 17-4 PH BMD, per poter valutare quantitativamente i dati sperimentali, è stato utilizzato il Tafel fit, attraverso il software Gamry Echem Analyst.

In Tab. 2 e in Tab. 3 vengono riportati i valori dei coefficienti angolari del ramo anodico (b_a) e del ramo catodico (b_c), del potenziale di corrosione (E_{corr}) e della densità di corrente (i_{corr}) ottenuta sia tramite il Tafel fit sia attraverso l'estrapolazione catodica.

Sono state riportate anche le deviazioni standard σ di ogni grandezza indicata.

Tabella 2. Valori di E_{corr} , b_a , b_c e i_{corr} ottenuti con il Tafel fit e di i_{corr} ottenuti con l'estrapolazione catodica per campioni di 17-4 PH BMD stampati con ugello da 0.40 mm.

	E_{corr} [mV]	σ	b_a [V/dec]	σ	b_c [V/dec]	σ	i_{corr} (Tafel fit) [nA cm ⁻²]	σ	i_{corr} (Cat) [nA cm ⁻²]	σ
0°_{0.40}	-124	10	0.101	0.010	0.142	0.009	44	4	30	6
45°_{0.40}	-126	9	0.123	0.010	0.162	0.022	119	4	105	8
90°_{0.40}	-137	17	0.132	0.020	0.218	0.054	146	36	90	48

Tabella 3. Valori di E_{corr} , b_a , b_c e i_{corr} ottenuti con il Tafel fit e di i_{corr} ottenuti con l'estrapolazione catodica per campioni di 17-4 PH BMD stampati con ugello da 0.25 mm.

	E_{corr} [mV]	σ	b_a [V/dec]	σ	b_c [V/dec]	σ	i_{corr} (Tafel fit) [nA cm ⁻²]	σ	i_{corr} (Cat) [nA cm ⁻²]	σ
0°_{0.25}	-122.5	2.5	0.158	0.028	0.174	0.012	27	14	41	22
45°_{0.25}	-104.5	2.5	0.087	0.009	0.121	0.004	60	18	66	27
90°_{0.25}	-120	4	0.105	0.001	0.138	0.018	62	16	31	11

Indipendentemente dal tipo di ugello utilizzato nel processo di stampa, è bene osservare che la densità di corrente di corrosione dei provini stampati mediante BMD si colloca nell'ordine di grandezza intorno a 10^{-7} - 10^{-8} A cm⁻², pertanto i valori sono paragonabili alla corrente di passivazione degli acciai inossidabili.

Riguardo ai campioni stampati con l'ugello da 0.40 mm, dalla Tab. 2 si nota come i valori di E_{corr} siano decrescenti passando dal campione stampato a 0° a quello stampato a 90°. Questo andamento è indicativo di un peggioramento della resistenza a corrosione, in accordo con le analisi al microscopio ottico e con l'andamento delle curve CPP di fig. 33: infatti, il provino stampato a 90°, tende a ripassivarsi ad un potenziale molto più basso di quello di corrosione, con un'isteresi negativa molto

più pronunciata rispetto a quella degli altri provini.

I dati della i_{corr} ricavati attraverso il Tafel fit confermano l'andamento evidenziato anche per la E_{corr} , confermando quindi un peggior comportamento a corrosione del campione stampato a 90°.

I dati della i_{corr} ricavata dalla estrapolazione catodica confermano l'ordine di grandezza delle i_{corr} ricavate dalla Tafel fit.

Riguardo ai campioni stampati con l'ugello da 0.25 mm, dalla Tab. 3 si nota come i valori sono abbastanza simili, così come emerso anche dall'analisi delle curve CPP.

I dati che emergono dal Tafel Fit fanno pensare ad una situazione in cui l'orientazione del piano di stampa non influisca in maniera così significativa sulle caratteristiche a corrosione nel caso di utilizzo dell'ugello da 0.25 mm, se paragonato al caso in cui si utilizza l'ugello da 0.40 mm.

Anche in questo caso, le i_{corr} ricavate dalla estrapolazione catodica confermano l'ordine di grandezza delle i_{corr} ricavate attraverso il Tafel fit.

4. Conclusioni

Il presente lavoro di tesi è uno studio sulle caratteristiche a corrosione del 17-4 PH, un acciaio inossidabile martensitico ottenuto mediante la tecnologia Bound Metal Deposition™ (BMD) sviluppata da Desktop Metal™.

Per poter testare la resistenza a corrosione del 17-4 PH BMD, sono stati analizzati sia campioni stampati con un ugello da 0.40 mm e con un'orientazione di crescita di 0°, 45° e 90° rispetto al piano di stampa, sia campioni stampati con un ugello da 0.25 mm e con un'orientazione di crescita di 0°, 45° e 90° rispetto al piano di stampa. Per avere un confronto sulla resistenza a corrosione di un campione BMD, è stato analizzato anche un campione wrought ottenuto con tecniche di forgiatura convenzionali.

La comparazione delle curve CPP ottenute per i campioni di 17-4 PH BMD con la curva ottenuta dall'analisi del provino di 17-4 PH wrought, mette in evidenza come il tipico tratto di passività presente nella curva del provino wrought non sia presente in nessuna delle curve corrispondenti ai campioni stampati con la BMD™, che quindi possono considerarsi a comportamento simil-attivo, a prescindere dall'orientazione rispetto al piano di stampa.

Per quanto riguarda i campioni stampati con l'ugello da 0.40 mm, la curva CPP corrispondente al provino stampato a 90° tende a ripassivarsi al di sotto di E_{corr} , indicando così un comportamento peggiore a corrosione; la curva CPP del campione stampato a 45°, invece, tende all'isteresi positiva oppure alla ripassivazione ad un potenziale maggiore di E_{corr} , evidenziando così un miglior comportamento a corrosione rispetto all'orientazione a 90°. La curva corrispondente al provino stampato a 0° mostra un andamento intermedio, in quanto la ripassivazione avviene a potenziali simili al valore di E_{corr} .

Nei campioni di 17-4 PH BMD stampati con ugello da 0.25 mm si nota come non ci siano differenze significative tra le curve che si ottengono per le diverse angolazione del piano di stampa. Ne consegue che il comportamento a corrosione dei campioni stampati con l'ugello da 0.25 mm è paragonabile, indipendentemente dall'orientazione del piano di stampa.

Inoltre, le curve CPP ottenute analizzando i provini stampati con l'ugello da 0.25 mm presentano analogie significative con la curve ottenute analizzando i campioni stampati a 0° con l'ugello da 0.40 mm.

L'osservazione al microscopio ottico dei campioni di 17-4 PH BMD ha permesso l'individuazione di crevice in prossimità del bordo del nastro in poli-immide, indipendentemente dall'ugello utilizzato nel processo di stampa.

Sia nel caso di campioni stampati con l'ugello da 0.40 mm, che nel caso di provini stampati con l'ugello da 0.25 mm non è stato riscontrato il fenomeno del pitting, ma è stata osservata l'accentuazione delle tracce di stampa presenti all'interno della superficie esposta alle analisi. Ad ogni modo, le differenze osservate al microscopio tra i campioni realizzati a diversa orientazione sono poco significative e i difetti risultanti della stampa sono più omogenei, quindi il comportamento a corrosione è paragonabile.

L'utilizzo del Tafel Fit del software Gamry Echem Analyst ha permesso, innanzitutto, di notare come, indipendentemente dal processo di stampa, la densità di corrente di corrosione dei provini stampati mediante BMD si colloca nell'ordine di grandezza di 10^{-7} - 10^{-8} A cm⁻², pertanto i valori sono paragonabili alla corrente di passivazione degli acciai inossidabili. L'ordine di grandezza delle i_{corr} trovate è stato verificato e confermato anche attraverso la tecnica dell'estrapolazione catodica della corrente di corrosione, andando a intersecare la parte lineare del ramo catodico con il valore del potenziale di corrosione della curva specifica.

Inoltre, nel caso dei campioni stampati con ugello da 0.40 mm, si nota come la i_{corr} sia decrescente

passando dallo 0° al 90°: questo andamento è in accordo con le precedenti analisi effettuate e conferma quindi il peggiore comportamento a corrosione del campione stampato a 90°.

Per i campioni stampati con ugello da 0.25 mm, si nota come l'orientazione del piano di stampa non influisca in maniera così significativa sulle caratteristiche a corrosione, in accordo con quanto evidenziato dalle altre analisi effettuate.

Mentre nei campioni stampati con l'ugello da 0.40 mm le analisi effettuate hanno permesso di mettere in luce una diversificazione della resistenza a corrosione in funzione dell'orientazione del piano di stampa, nei campioni stampati con l'ugello da 0.25 mm non è stata riscontrata una differenza significativa delle caratteristiche a corrosione tra le varie orientazioni. Al fine di poter caratterizzare meglio la resistenza a corrosione dei campioni di 17-4 PH BMD stampati con l'ugello da 0.25 mm, sono necessarie altre analisi, come ad esempio il monitoraggio del potenziale di circuito aperto e l'analisi dei picchi di attivazione.

Bibliografia

1. M. Esfandiari and H. Dong The Corrosion and Corrosion-Wear Behaviour of Plasma Nitrided 17-4PH Precipitation Hardening Stainless Steel. *Surface and Coatings Technology* **2007**, *202*, 466–478, doi:10.1016/j.surfcoat.2007.06.069.
2. L. L. Shreir Basic Concepts of Corrosion. *Corrosion: Third Edition* **2013**, *1*, 1:3-1:15, doi:10.1016/B978-0-08-052351-4.50008-X.
3. G. di Caprio *Gli Acciai Inossidabili*; HOEPLI, Ed.; 4° Edizione.; 2003;
4. E. Klar and P. K. Samal Powder Metallurgy Stainless Steels: Processing, Microstructures, and Properties. *Materials Park* **2007**.
5. M. Boniardi and A. Casaroli *Gli Acciai Inossidabili*; Gruppo Lucefin Research & Development, Ed.; 2014;
6. C. N. Hsiao, C.S.C. and J.R.Y. Aging Reactions in a 17-4 PH Stainless Steel. **2002**.
7. Bellezze Tiziano Dispense Del Corso 'Corrosione e Protezione Dei Materiali Metallici. *Università Politecnica delle Marche*.
8. P. C. Angelo and R. Subramanian Powder Metallurgy: Science, Technology and Applications. *PHI Learning, New Dehli* **2008**.
9. P. K. Samal, B.H.N.A.H.I.H.O.M. and H.A.B. Optimization of Corrosion Resistance and Machinability of PM 316L Stainless Steel. **2007**.
10. E. Klar and P. K. Samal *Effect of Density and Sintering Variables on the Corrosion Resistance of Austenitic Stainless Steels*; M. Philips and J. Porter, Ed.; Eds. 105 College Road East, Princeton, NJ, 1995; Vol. 11;.
11. W. E. Frazier Metal Additive Manufacturing: A Review. *Journal of Materials Engineering and Performance* **2014**, *23*, 1917–1928, doi:10.1007/s11665-014-0958-z.
12. D. Herzog, V.S.E.W. and C.E. Additive Manufacturing of Metals. *Acta Materialia* **2016**, *117*, 371–392, doi:10.1016/j.actamat.2016.07.019.
13. F. Chambon and H. H. Winter Linear Viscoelasticity at the Gel Point of a Crosslinking PDMS with Imbalanced Stoichiometry. *Journal of Rheology* **1987**, *31*, 683–697, doi:10.1122/1.549955.
14. About Additive Manufacturing Available online: <https://www.lboro.ac.uk/research/amrg/about/the7categoriesofadditivemanufacturing/> (accessed on 12 April 2022).
15. Introduction to 3D Printing - Additive Processes Available online: <https://make.3dexperience.3ds.com/processes/introduction-to-additive-processes> (accessed on 12 April 2022).
16. G. Sander et al. *Corrosion of Additively Manufactured Alloys: A Review*; 2018; Vol. 74;.
17. Promoting Powder Metallurgy Technology Available online: www.epma.com/mim (accessed on 10 February 2022).

18. Desktop Metal Inc. Deep Dive: Bound Metal Deposition (BMD) Available online: <https://www.desktopmetal.com/resources/deep-dive-bmd> (accessed on 10 December 2021).
19. A. Bose et al. Traditional and Additive Manufacturing of a New Tungsten Heavy Alloy Alternative. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **2018**, *73*, 22–28, doi:10.1016/j.ijrmhm.2018.01.019.
20. Desktop Metal Inc. Introduction to the Studio System Available online: <https://www.desktopmetal.com/resources/intro-studio-system-metal-3d-printing> (accessed on 13 December 2021).
21. A. Watson, J.B. and B.D.E. Characterization of 17-4 PH Processed via Bound Metal Deposition (BMD). *TMS 2020 149th Annual Meeting & Exhibition Supplemental Proceedings* **2020**, *143*, 205–216, doi:10.1007/978-3-030-36296-6.
22. Forcellese, P.; M.T.; S.M.; B.T. Investigation on Corrosion Resistance Properties of 17-4 PH Bound Metal Deposition As-Sintered Specimens with Different Build-Up Orientations. *Metals (Basel)* **2022**, doi:<https://doi.org/10.3390/met12040588>.
23. What Is Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)? Available online: <https://www.biologic.net/topics/what-is-eis/> (accessed on 27 April 2022).
24. I. Costa, C. v F.C.T.K. and J.L.R. *Corrosion Resistance of Injection-Molded 17-4PH Steel in Sodium Chloride Solution*; 2006;
25. L. Stockert and H. Böhni Susceptibility to Crevice Corrosion and Metastable Pitting of Stainless Steels. *Materials Science Forum* **1991**, *44–45*, 313–328, doi:10.4028/www.scientific.net/msf.44-45.313.