



# UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE

*Facoltà di ingegneria*

*Corso di laurea triennale in Ingegneria Meccanica*

“Studio della resistenza a corrosione di campioni di acciaio inossidabile  
316 prodotti con tecnologia Binder Jetting”

“Study of the corrosion resistance of 316 stainless steel samples produced  
by Binder Jetting technology”

Relatore:

Prof. Tiziano Bellezze

Tesi di laurea di:

Federico Cimarelli

Correlatori:

Dott. Pietro Forcellese

Prof.ssa Francesca Luzi

A.A. 2023/2024



# Indice

<b>1. Introduzione</b> .....	5
<b>1.2 Cenni sulla corrosione dei metalli</b> .....	6
1.2.1 Pitting.....	6
1.2.2 Crevice.....	10
<b>1.3 Acciaio AISI316L</b> .....	12
<b>1.4 Introduzione all'Additive Manufacturing</b> .....	13
<b>1.5 Cenni sulla tecnologia Binder Jetting</b> .....	14
<b>1.6 Cenni sulla tecnologia Laser Powder Bed Fusion</b> .....	17
<b>2. Stato dell'arte</b> .....	20
<b>3. Materiali e Metodi</b> .....	22
3.1 Introduzione.....	22
3.2 Campioni AISI 316L Binder Jetting™.....	22
3.3 Campioni AISI 316L Laser Powder Bed Fusion.....	27
3.4 Preparazione dei campioni.....	28
3.5 Indagine elettrochimica.....	29
3.6 Microscopia ottica.....	31
<b>4. Risultati e discussioni</b> .....	32
4.1 Risultati delle CPP di AISI 316L Wrought.....	32
4.2 Risultati delle CPP di AISI 316L Binder Jetting 0°.....	34
4.3 Risultati delle CPP di AISI 316L Binder Jetting 45°.....	36
4.4 Risultati delle CPP di AISI 316L Binder Jetting 90°.....	39
4.5 Risultati delle CPP di AISI 316L LPBF 0°, 45°, 90°.....	42
4.6 Potenziali caratteristici e relative deviazioni standard.....	45
4.7 Microscopia ottica.....	46
<b>5. Conclusioni</b> .....	57
<b>Bibliografia</b> .....	59



# 1. Introduzione

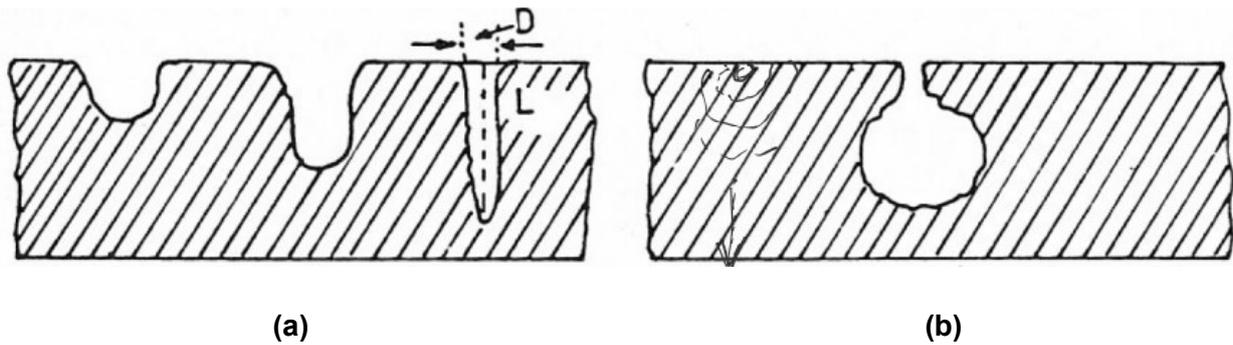
Negli ultimi decenni gli sviluppi nel campo delle tecniche di Additive Manufacturing (AM) sono stati considerevoli e i loro vantaggi spingono la ricerca allo studio delle loro proprietà e versatilità. Tra i loro vantaggi si possono annoverare ad esempio la possibilità di ottenere design di notevole complessità e dal peso inferiore rispetto ai prodotti di fonderia convenzionale. Un altro vantaggio consiste nella semplificazione dei fattori logistici: non è infatti necessario che il componente sia prodotto e spedito dalla fonderia, bensì è possibile produrlo dove viene utilizzato, andando dunque ad impattare meno in termini ambientali ed energetici. È necessario dunque seguire la strada dello sviluppo di queste tecnologie, con l'ottica di perseguire miglioramenti per la crescita di un'industria sempre più sostenibile. Questa tesi si prefigge l'obiettivo di indagare le caratteristiche di resistenza a corrosione di campioni metallici ottenuti tramite AM e nello specifico quello di indagare la resistenza di campioni in acciaio AISI 316L stampati tramite tecnologia Binder Jetting™, sinterizzati con tre diverse fornaci. Per avere un termine di paragone con altre tecnologie di AM e di fonderia, le misure sono state effettuate anche su campioni stampati tramite Laser Powder Bed Fusion (LPBF) e campioni ottenuti tramite tecniche di fonderia convenzionale. L'indagine è avvenuta tramite prove di polarizzazione anodica ciclica (CPP). Ogni campione è stato successivamente sottoposto ad osservazioni di microscopia ottica con l'obiettivo di osservare i fenomeni di corrosione localizzata di pitting e crevice.

## **1.2 Cenni sulla corrosione dei metalli**

La corrosione è l'interazione fisico-chimica tra un materiale metallico ed il proprio ambiente, che conduce ad alterazioni delle proprietà dello stesso e che può compromettere la funzionalità sia dell'oggetto in questione che dell'ambiente o dell'impianto di cui fanno parte. La resistenza a corrosione è dunque una proprietà del materiale in relazione all'ambiente in cui si trova. Per effetto del processo corrosivo il materiale subisce una progressiva e irreversibile perdita delle sue proprietà chimiche, fisiche e meccaniche [1].

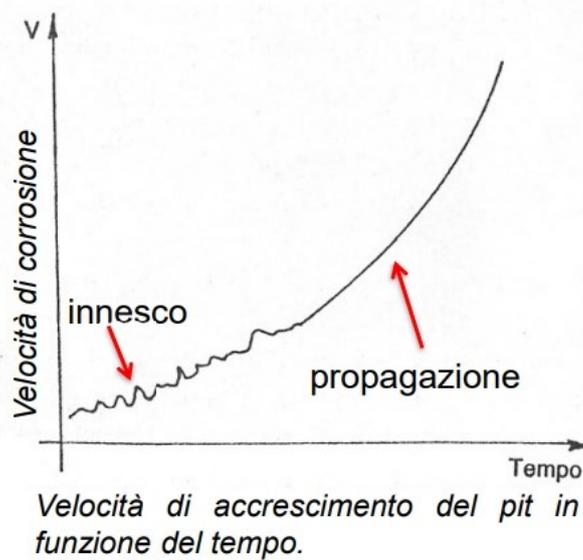
### **1.2.1 Pitting**

Il fenomeno corrosivo del pitting è un tipo di corrosione localizzata che colpisce materiali con comportamento attivo/passivo. Il fenomeno è costituito da una forma di attacco localizzato di tipo perforante o cavernizzante e la sua pericolosità è legata alla rapida ed improvvisa perdita delle caratteristiche meccaniche del materiale che intacca. L'attacco è pericoloso per la velocità con cui il fenomeno si instaura e per la sua penetrazione che può interessare l'intero spessore del metallo. Il pitting non è facilmente individuabile a causa delle dimensioni microscopiche dei fori, e se accompagnati da una corrosione generale moderata, i prodotti della corrosione stessa possono contribuire a mascherarli [2]. Questi punti di attacco possono avere diametri generalmente compresi tra 0.1 e 2 mm, la loro morfologia tipica è mostrata in figura 1.1[1].



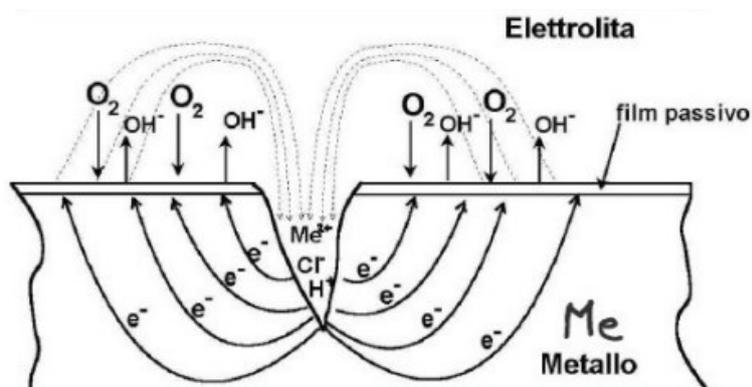
**Figura 1.1:** rappresentazione di attacco per pitting penetrante (a), e cavernizzante (b)

Gli effetti cavernizzanti possono diventare zone di accumulo di fatica, tensocorrosione o innesco per cricche [1]. Il pitting può verificarsi su superfici metalliche immerse in soluzioni elettrolitiche a moderata corrosività o anche in ambienti umidi, come il terreno. Anche modesti quantitativi di soluzioni elettrolitiche possono portare all'innesco del pitting: ad esempio anche la condensa su superfici esposte all'aria può costituire da punto di innesco per questo fenomeno corrosivo [3]. Dal punto di vista del meccanismo si possono distinguere due stadi differenti: quello di innesco e quello di accrescimento. I fattori elettrochimici che vanno ad influenzare questo meccanismo di innesco sono le caratteristiche metallurgiche e la composizione della lega metallica oppure fattori esterni come la composizione dell'elettrolita o il pH. Il pitting ha origine da una rottura del film di passivazione in punti di debolezza o di disomogeneità; in questa fase definita di innesco, si ha la rottura locale del film di passivazione in genere per la presenza di specie chimiche formate da ioni ad azione specifica come  $\text{Cl}^-$ . In questo stadio, detto di incubazione, il materiale cerca di rigenerare il film protettivo, ed ha quindi una velocità di corrosione fluttuante caratterizzata da una fase metastabile; questo comportamento è rappresentato in figura 1.2. Lo stadio successivo di accrescimento assume un andamento autostimolante dovuto alle condizioni di acidità, localizzabile all'interno della cavità, che si accresce a causa dei fenomeni di idrolisi dei prodotti di corrosione.



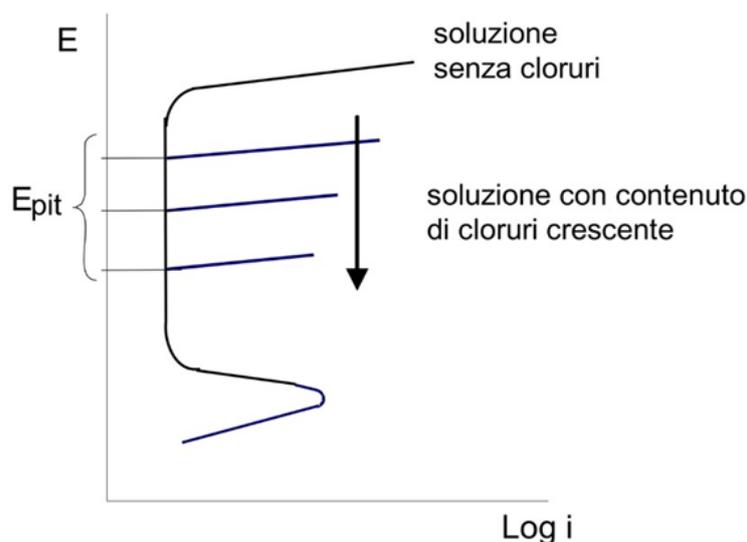
**Figura 1.2:** Velocità di crescita del pit nel tempo

Essendo il rapporto tra area catodica e anodica molto elevato, si genera su quest'ultima una corrente di alta intensità che porta ad un rapido effetto perforante. Questa corrente elettrica dà origine a una serie di reazioni e alterazioni chimiche che contribuiscono a stimolare ulteriormente l'attacco delle zone che già si corrodono, cioè quelle all'interno dei pit, e a proteggere quelle catodiche circostanti. Questo fa sì che la corrosione non tenda ad espandersi alla superficie del materiale, ma a penetrare al suo interno. Il meccanismo classico di sviluppo di corrosione per pitting è mostrato in figura 1.3.

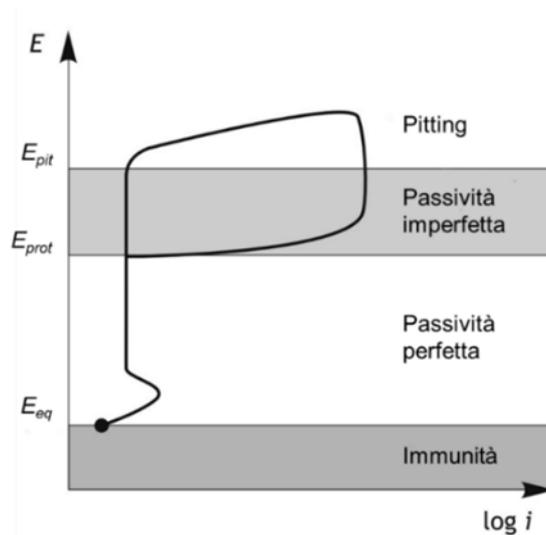


**Figura 1.3:** Meccanismo di sviluppo di corrosione per pitting

Considerando il caso in cui l'attacco sia provocato da un ambiente aggressivo, caratterizzato dalla presenza di cloruri, questi ioni riducono l'ampiezza dell'intervallo di potenziale in cui l'acciaio inossidabile è passivo, come mostrato in figura 1.4. Avverrà una diminuzione del potenziale di pitting ( $E_{PIT}$ ), coincidente con il limite superiore del tratto di passivazione. Al di sopra di questo potenziale si ha la rottura del film di passivazione, e la comparsa del fenomeno corrosivo in questione. Sulla curva si individua il potenziale, detto potenziale di pitting o di rottura,  $E_{PIT}$ , al di sopra del quale si ha innesco.  $E_{PIT}$  è misurabile attraverso la curva di polarizzazione anodica ed è utilizzato per determinare la resistenza a corrosione per pitting dei materiali metallici. L'attacco per pitting si può quindi produrre solo se il potenziale a cui si porta l'acciaio quando interagisce con la soluzione aggressiva ( $E_{CORR}$ ), risulta superiore a  $E_{PIT}$ . L'attacco, una volta innescato, può giungere alla sua fase di propagazione anche al di sotto di  $E_{PIT}$ . È necessario dunque definire anche un ulteriore potenziale, individuabile dall'intersezione tra il tratto di passivazione e la curva di isteresi negativa, detto di protezione ( $E_{PROT}$ ), inferiore a  $E_{PIT}$ , al di sotto del quale lo strato protettivo di passivazione risulta stabile, evitando in questo modo l'insorgenza del pitting [1]. Una rappresentazione schematica è mostrata in figura 1.5.



**Figura 1.4:** Caratteristiche anodiche in presenza o assenza di cloruri

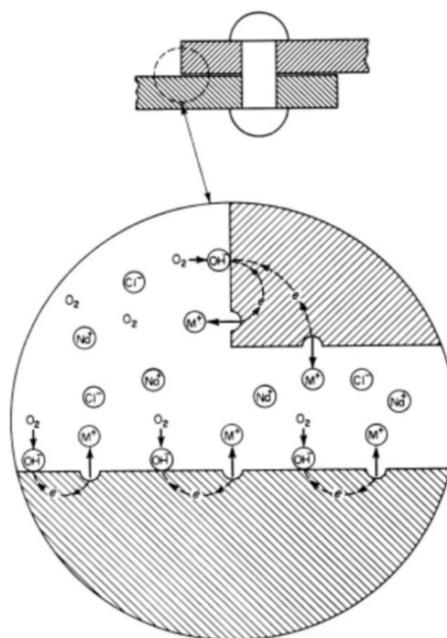


**Figura 1.5:** Curva anodica di un materiale attivo-passivo

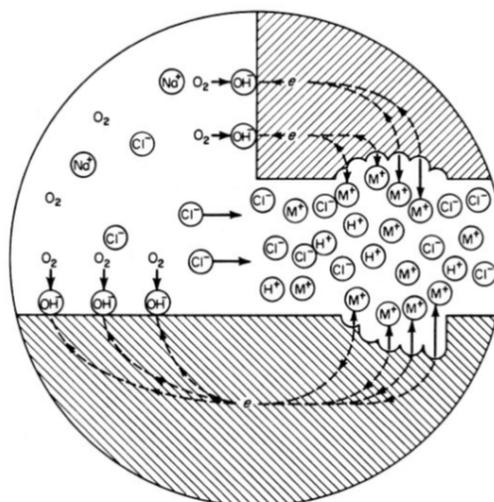
## 1.2.2 Crevice

La corrosione per crevice è un fenomeno di corrosione localizzata e può insorgere in materiali ferrosi e non ferrosi con caratteristiche attivo-passive. Questo fenomeno corrosivo può verificarsi in spazi ristretti come ad esempio lo spazio intercorrente tra viti o giunti. Il fenomeno ha perciò luogo in presenza di interstizi che vengono a crearsi fra due superfici di parti metalliche accoppiate, oppure fra parti metalliche e precipitazione di prodotti di corrosione, o ancora fra parti metalliche e depositi di corpi estranei non metallici come sabbia polveri, fango, molluschi o alghe in acqua di mare. Il presupposto del fenomeno corrosivo in questione è la presenza di zone con volume limitato e poca mobilità dell'elettrolita. La fase di attacco è simile a quella del pitting, poiché si possono individuare anche in questo caso una prima fase di innesco e una seconda di propagazione. L'innesco è dovuto alla formazione di una cella di aerazione differenziale causata dalla differente concentrazione di ossigeno all'interno dell'interstizio, poiché la diffusione dell'ossigeno risulta difficoltosa all'interno di una micro-cavità. La conseguenza è il formarsi di una zona asfittica a bassa concentrazione di ossigeno che lavora in condizioni di attivazione; nel mentre

all'esterno dell'interstizio, il materiale risulta termodinamicamente più nobile. Si genera quindi una cella galvanica tra l'interno e l'esterno dell'interstizio con una rapida propagazione dell'attacco per crevice; la zona anodica a bassa concentrazione di ossigeno si corrode. Nella fessura gli ioni metallici svolgono un'azione di idrolisi che provoca un incremento nella concentrazione di ioni  $H^+$ , responsabili dell'aumento dell'acidità dell'ambiente [1]. In fig. 1.6 è mostrata la fase di innesco del crevice, mentre quella di propagazione è mostrata nella figura 1.7.



**Figura 1.6:** fase di innesco del fenomeno corrosivo del crevice



**Figura 1.7:** fase di propagazione del fenomeno corrosivo del crevice

### 1.3 Acciaio AISI316L

L'AISI 316L è un acciaio inossidabile austenitico caratterizzato da buona saldabilità e buona resistenza alla corrosione e grazie alle sue proprietà è uno degli acciai più usati per le AM [4]. L'AISI 316L ha un minor tenore di carbonio rispetto al normale acciaio 316, un accorgimento per attenuare il pericolo di precipitazione dei carburi, e quindi per limitare la sensibilità a fenomeni di corrosione intergranulare. Tra gli acciai inossidabili, quelli austenitici rappresentano la categoria maggiormente utilizzata e prodotta, grazie alla loro eccellente capacità di resistere a condizioni ambientali aggressive, in particolare alla corrosione, senza andare ad inficiare troppo le loro proprietà meccaniche. Le loro caratteristiche li rendono particolarmente adatti per l'utilizzo nell'industria petrolifera, chimica, alimentare, tessile, in parti per forni e attrezzature navali [4]. Per acciai inossidabili austenitici normalmente ci si riferisce a quelle leghe ferro-cromo-nichel con contenuti di cromo dal 12% al 30% e di nichel dal 7% al 35%. Il carbonio è l'elemento che più di tutti ha influito sullo sviluppo di questa categoria di acciai. I primi acciai inossidabili austenitici contenevano in media una percentuale di carbonio pari a 0,25% e proprio a causa di questo elevato tenore, risultavano estremamente sensibili alla corrosione intergranulare. Per ridurre o eliminare il manifestarsi di fenomeni corrosivi si cercò di diminuire il contenuto di carbonio in modo da poter attenuare il pericolo di precipitazione di carburi. Successivamente si pensò inoltre di aggiungere alla composizione chimica anche tenori dell'ordine di 2-3% di molibdeno in modo da incrementare ulteriormente la resistenza alla corrosione [4]. Al termine di questo itinerario di ricerca si giunse all'acciaio 316L; questo si differenzia dagli altri 316 per l'ancora inferiore tenore di carbonio (intorno allo 0,03%) che limita la possibilità di combinazione con il cromo, il quale potrà andare a formare lo strato passivante di ossido senza essere intercettato dal carbonio. L'acciaio 316L oltre a mostrare, come già affermato in precedenza, un'ottima capacità di resistenza ad ambienti aggressivi, è dotato anche di un'elevata durezza e tenacità ed inoltre è facilmente lavorabile, forgiabile e saldabile [4]. Con il crescente sviluppo delle AM è possibile ottenere microstrutture e proprietà diverse

rispetto a quelle delle leghe ottenute da processi di fonderia convenzionale. Ciò ha portato ad una considerazione sempre maggiore nei confronti dell'acciaio inossidabile austenitico, e il suo largo uso nelle AM ha portato l'interesse della ricerca a valutare le sue proprietà, la sua resistenza a corrosione in relazione ai vari processi e parametri delle varie tecnologie di stampa [5]. I componenti in acciaio inossidabile 316L fabbricati tramite AM, sono costituiti da fasi austenitiche e ferritiche, mentre invece presentano una fase totalmente austenitica nelle produzioni di fonderia convenzionali. Generalmente un acciaio ottenuto tramite AM presenta un carico di snervamento, una resistenza alla trazione e una durezza più elevati rispetto a componenti ottenuti diversamente, mentre invece sono dotati di una minore duttilità. Inoltre, l'acciaio inossidabile sinterizzato dopo un processo di stampa per Binder Jetting™ tende ad avere una resistenza alla corrosione inferiore rispetto all'acciaio inossidabile fuso o lavorato; questo è dovuto alla presenza di porosità, nelle quali possono aver luogo fenomeni di corrosione interstiziale [6]. La ricerca incentrata sul miglioramento per quanto riguarda la comparsa di porosità è giunta alla valutazione di determinati processi come L'Hot Isostatic Pressing (HIP), il quale ha avuto effetti migliorativi sulla comparsa di porosità, e miglioramento delle caratteristiche meccaniche dell'acciaio. Il trattamento consiste nell'applicazione di un'elevata pressione in un ambiente chiuso, attraverso un gas inerte ad elevata temperatura [7].

## **1.4 Introduzione all'Additive Manufacturing**

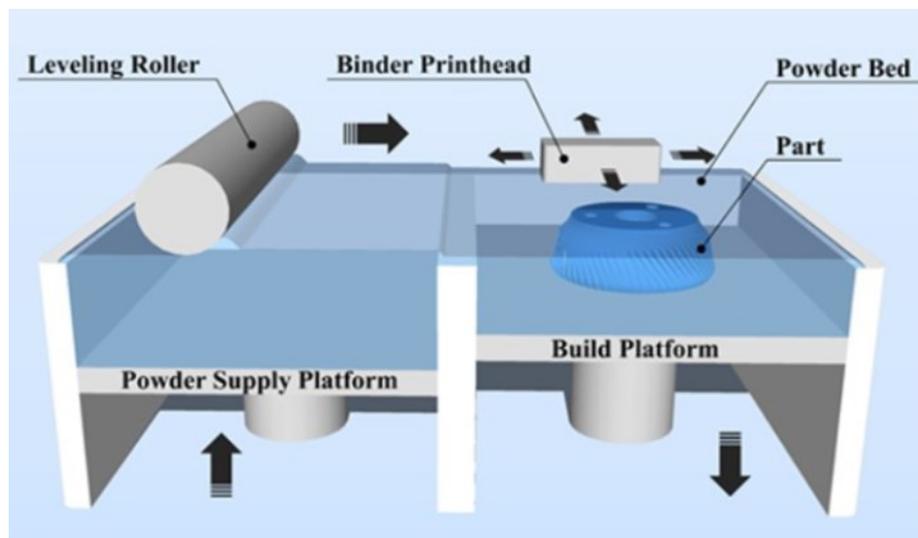
Con Additive Manufacturing si definiscono un'ampia gamma di tecnologie capaci di creare un oggetto fisico partendo da modelli solidi virtuali attraverso la deposizione di materiale strato per strato [8]. I file CAD di partenza vengono decomposti virtualmente in sezioni trasversali in 2D dallo spessore finito, in modo da poter essere riprodotti attraverso movimenti nelle direzioni XY, da parte delle varie tecnologie di

stampa. Queste sezioni trasversali vengono immesse nei software delle macchine dell'AM in modo che possano essere combinate e dunque creare una sequenza strato per strato con l'obiettivo di formare l'oggetto solido, senza doversi adeguare ai processi di produzione della fonderia tradizionale, come il problema della risoluzione dei sottosquadri, della solidificazione orientata, o l'inserimento di anime [9]. L'AM consente un minore utilizzo di materiale rispetto alle tecniche di produzione sottrattive, inoltre è possibile la progettazione di geometrie complesse e la personalizzazione dei prodotti, andando ad offrire l'opportunità di realizzare oggetti altamente specifici senza l'onere dei costi della produzione in massa. L'AM è dunque molto utile quando sono richiesti bassi volumi di produzione ed elevata complessità progettuale [8]. La tecnologia in questione presenta dei vantaggi tra i quali la possibilità di ottenere design di notevole complessità e dal peso inferiore rispetto ai prodotti di fonderia convenzionale, di contro questa leggerezza è strettamente correlata ad una densità relativamente bassa del prodotto finale [6]. Un altro vantaggio è la semplificazione della questione logistica: non è necessario che il componente sia prodotto e spedito dalla fonderia, bensì è possibile produrlo in loco, andando dunque ad impattare meno in termini ambientali ed energetici. Le AM trovano largo impiego nel settore aeronautico, nel settore medico, e anche per la prototipazione rapida e per la produzione in piccole serie di parti complesse [9].

## **1.5 Cenni sulla tecnologia Binder Jetting**

Il Binder Jetting è una tecnologia di AM che consiste nell'applicazione di un liquido legante (binder) su un letto di polvere e ha l'obiettivo di creare un solido sovrapponendo sequenzialmente strato su strato. La procedura inizia con l'applicazione di uno strato di polvere sulla piattaforma di stampa (build platform) mediante un rullo (levelling rolling), una testina di stampa (inject print head) andrà poi selettivamente a depositare il legante in modalità drop-on-demand come mostrato in figura 1.8 [10]. Questa operazione è effettuata con l'utilizzo di piccoli

ugelli, situati nelle testine di stampa, attraverso i quali il materiale viene depositato strato su strato, solo dove è richiesto. Il processo continua con l'abbassamento della superficie di stampa, in modo da garantire un'ulteriore aggiunta di polveri tramite il levelling roller e reiterare dunque il processo strato su strato, con la finalità di ottenere il componente CAD desiderato. L'abbassamento in questione è quantificato secondo il parametro del layer thickness [6]. Un layer thickness di dimensioni ridotte andrà ad aumentare il dettaglio geometrico del componente, ma di contro gli strati potrebbero essere soggetti ad un'eccessiva saturazione. Un layer thickness più grande comporterebbe invece una diminuzione della risoluzione finale, coincidente con la cosiddetta risoluzione a gradino.



**Figura 1.8:** processo di stampa per Binder Jetting.

Con saturazione si intende la frazione di spazio vuoto riempita dal legante ed un suo tasso elevato comporta una maggiore resistenza meccanica del componente stampato, e solitamente raggiunge il 60% [11] [6]. Tra i parametri di stampa identifichiamo anche la quantità volumetrica del binder. Questo parametro dipende dalla durata e frequenza dell'erogazione delle gocce e dalle dimensioni delle stesse; ciò è correlato alla spaziatura tra le linee di stampa e dunque al layer thickness. La combinazione di questi parametri influisce sulla migrazione del legante da strato a strato che possono portare alla formazione di un difetto che può verificarsi in concomitanza con l'allargamento degli strati, e che prende il nome di bleeding, ed è

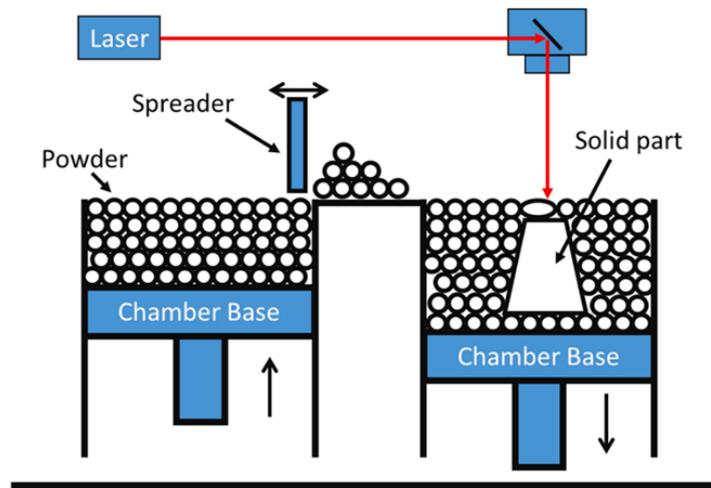
appunto dovuto ad un eccessivo uso di binder in relazione allo spessore dello strato. Viceversa, un quantitativo insufficiente, o uno strato troppo spesso, comporterà una scarsa unione delle polveri [12]. La deposizione delle polveri è un processo chiave del Binder Jetting, infatti le tensioni e le forze che intercorrono tra le particelle, possono variare in base alla forma, alle dimensioni, alla composizione e all'umidità con la possibilità perciò che si possa rendere necessaria una differente strategia per formare strati densi e privi di difetti [11]. Una caratteristica delle polveri altrettanto importante è la fluidità, la quale va ad impattare sulle caratteristiche di distribuzione delle stesse sulla piattaforma di stampa. Delle polveri senza buona fluidità possono comportare difetti nella struttura del componente. Le dimensioni delle polveri nel Binder Jetting rientrano in un range di 0.2-200  $\mu\text{m}$ . Le dimensioni delle polveri vanno ad incidere sulla scorrevolezza e sulla finitura superficiale del componente. Le particelle più fini possono invece sinterizzare potenzialmente in modo migliore, con strati più sottili, e un'area maggiore per unità di volume [6]. Di contro le particelle fini comportano difficoltà nella distribuzione sulla build platform [11]. La scelta del legante è un aspetto molto importante del Binder Jetting, le sue caratteristiche infatti devono ottemperare a determinate specifiche in termini di viscosità per garantire un rapido flusso in uscita dagli ugelli, e resistenza per far fronte alle tensioni indotte dal processo di stampa [11]. Nel Binder Jetting può essere richiesto anche un two-phases binder, affinché una fase possa dissolversi facilmente mentre l'altra sia in grado di mantenere forte il componente fino al sopraggiungere della diffusione superficiale tra particelle nella fase di sinterizzazione. All'evaporazione della prima fase è correlato la creazione di porosità interstiziali, esse permettono alla seconda fase di evacuare senza generare tensioni interne [11]. Una volta ultimata la fase di stampa è necessario un processo di "curing" per garantire adeguata resistenza meccanica [13]. Il componente da realizzare è portato in un forno a 180-200 °C, e il processo è determinato dalla struttura chimica del binder: la polimerizzazione potrebbe richiedere reazioni come la reticolazione del legante [11]. Dopo il processo di curing il pezzo viene denominato "green body". Successivamente viene eseguita la fase di depowdering, tramite spazzolatura o con utilizzo di getti d'aria. Per rimuovere il legante si esegue il processo di debinding insieme alla sinterizzazione,

la quale avviene tramite apposite fornaci, in atmosfera protettiva con uso di gas come argon o a vuoto per evitare l'ossidazione. Per quanto riguarda l'acciaio AISI 316L l'eliminazione del legante avviene intorno ai 450°C [6]. In questo processo termico come già detto avviene anche la rimozione del binder; questa fase ha notevoli ripercussioni sulle proprietà finali, poiché interferisce con il processo di densificazione e va a modificare la composizione del componente qualora permangano dei residui [11]. La parte priva del binder è detta "brown". L'ultima fase di questo processo come già accennato è la sinterizzazione ed ha lo scopo di aumentare la densità del pezzo e di migliorarne le proprietà meccaniche. Durante la sinterizzazione il pezzo viene portato vicino alla temperatura di fusione (solitamente all'80% della temperatura di fusione). In questa fase di sinterizzazione possiamo distinguere tre fasi. Una prima fase determinata dalla formazione dei primi fenomeni di diffusione superficiale e reticolare che permettono una prima densificazione del componente. Nella seconda fase si hanno meccanismi che aumentano il riempimento della parte, con le particelle di materiale che vanno a sovrapporsi tra loro, aumentando in questo modo la densità del componente. Lo stadio finale consiste nella densificazione dei pori rimasti, fino al raggiungimento delle caratteristiche finali [6]. L'oggetto ottenuto può raggiungere densità intorno al 90%, in alcuni casi è possibile raggiungere fino al 95% di densità [14]

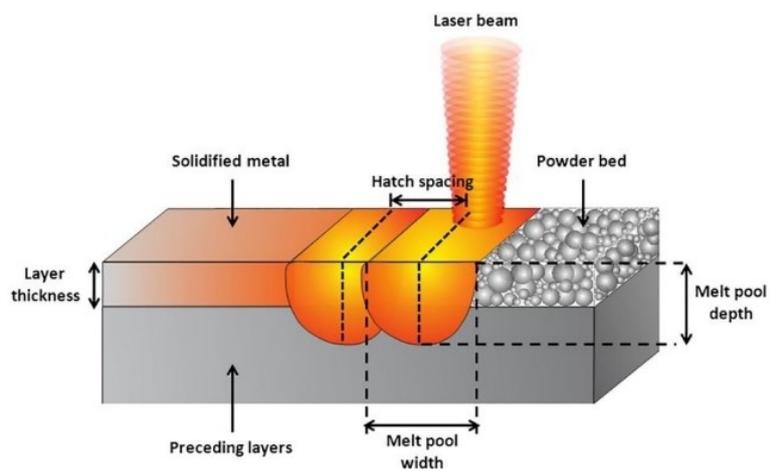
## **1.6 Cenni sulla tecnologia Laser Powder Bed Fusion**

Nella tecnologia LPBF l'oggetto finale viene realizzato grazie alla fusione di polveri metalliche, per mezzo di un laser, le quali vengono fuse strato dopo strato fino all'ottenimento dell'oggetto desiderato [9]. Il processo ha luogo in una camera di

costruzione con atmosfera controllata, riempita di un gas inerte, come azoto o argon, con lo scopo di ostacolare la formazione di ossidi metallici indesiderati ed evitare la degradazione delle parti metalliche. Le polveri metalliche sono contenute in un recipiente e tramite uno “spreader” vengono distribuite sul piano di lavoro. Il processo è mostrato in figura 1.9. Un certo quantitativo di polvere sarà quindi depositato, andando a determinare le dimensioni del layer thickness. Altri parametri sono l’hatch distance ovvero lo spazio che mantiene il percorso del laser fra le diverse passate, che ha la funzione di garantire la completa fusione di ogni passata e che dunque non permanga della polvere non fusa [15]; e scan speed, la velocità di scansione del fascio laser, misurabile con l’ausilio di una high-speed camera [16]. Lo scan speed influisce direttamente sulla profondità della pozza di fusione che viene a crearsi, andando ad impattare sulla sua profondità [15]. Grande importanza ha anche il parametro della potenza del laser che può raggiungere valori intorno ai 400W e fino a 450W [17]. Questi valori possono aumentare significativamente qualora si debba lavorare con profili di travi a forma di anello, per i quali la potenza può arrivare fino a 1050W, oppure nel caso si debba fondere materiali come l’alluminio, per il quale si richiede una potenza dai 500W ai 1000W [17] [18]. Questi parametri vengono inglobati nel parametro di densità di energia volumetrica o Volumetric Energy Density (VED). La realizzazione di un componente richiede ore o giorni, e ciò è dovuto alle modalità di ottenimento di tale parte: la fusione tramite laser, che impatta in un intervallo compreso tra i 50 e 200  $\mu\text{m}$ , crea microsaldature in un tempo tra i nanosecondi e microsecondi, la cui reiterazione porta al compimento della parte desiderata [19]. La sorgente laser ad alta energia, impattando sullo strato di polvere, porta alla formazione di una pozza di fusione. Le particelle di polvere circostante e lo strato già precedentemente solidificato saranno soggetti a stress termico, ed in particolare il restringimento volumetrico dovuto alla solidificazione, risulterà essere determinante per quanto riguarda la deformazione lungo la direzione perpendicolare a quella di scansione; mentre il carico termico influirà lungo la direzione di scansione [15] [19]. La figura 1.10 fornisce un’ulteriore schematizzazione del processo di stampa, evidenziandone i suoi parametri caratteristici.



**Figura 1.9:** funzionamento della tecnologia di stampa LPBF



**Figura 1.10:** Rappresentazione del processo LPBF

## 2. Stato dell'arte

Le indagini riguardanti tecnologie AM, volte alla misurazione della resistenza a corrosione, hanno preso in esame molteplici aspetti. Ad esempio sono stati effettuati degli studi riguardo la resistenza a corrosione di un acciaio 316L ottenuto per Binder Jetting, con lo scopo di osservare una correlazione tra la finitura superficiale e la resistenza a corrosione. Il processo di superfinitura ha indotto un arricchimento di cromo nell'ossido superficiale e di conseguenza è stata migliorata la resistenza a corrosione per pitting. Anche la diminuzione del numero di porosità e inclusioni hanno sortito effetti benevoli sulla resistenza a corrosione [20]. L'indagine riguardo l'influenza della porosità, è stata proposta anche per differenti tipologie di materiali e tecniche. Ad esempio uno studio [21] ha posto l'attenzione sull'effetto dei residui di carbonio nel ritiro volumetrico durante la sinterizzazione di provini in 17-4 PH ottenuti da Powder Injection Molding (PIM) e di come esso abbia influito sulla comparsa di porosità. Un debinding intorno ai 600° ha ottenuto risultati migliori in termini di densità e dunque in termini di limitazione di porosità [21]. Altri studi si sono concentrati sull'influenza della variazione dei parametri nelle tecnologie LPBF, e come queste abbiano potuto incidere sulla resistenza a corrosione, ad esempio come la diminuzione di porosità abbia inciso sul miglioramento della resistenza a corrosione, e come la dimensione dei grani, direttamente correlata allo scan speed del laser, abbia potuto migliorare la resistenza a corrosione [22]. Altre indagini [23] si sono incentrate sull'influenza dell'orientazione di crescita rispetto al piano di stampa, sempre nelle AM, ed in particolare per quanto riguarda il Bound Metal Deposition (BMD). Da queste indagini si è evinto come l'orientazione di stampa e la presenza di difetti e porosità superficiali abbiano influito sulle proprietà di ripassivazione [24]. Un ulteriore studio [5] ha messo in comparazione provini stampati tramite Binder Jetting™ e provini ottenuti tramite tecniche di fonderia convenzionali sempre in AISI 316L. Oltre a ciò l'attenzione è ricaduta sull'abrasione della superficie, effettuata con carte apposite. È emerso come un provino as-sintered abbia mostrato un comportamento decisamente migliore rispetto al provino ottenuto tramite tecnica di

fonderia convenzionale, mentre si è riscontrato un calo nelle sue prestazioni di resistenza a corrosione quando è stato sottoposto a carta abrasiva di 600 grit, risultando peggiore del provino di fonderia tradizionale [5]. Sono stati effettuati anche studi [25] volti alla comparazione di diverse tecnologie di AM, in particolare per evidenziare differenze di resistenza a corrosione tra Laser Metal Deposition (LMD) e Selective Laser Melting (SLM), per quanto riguarda provini di acciaio AISI 316L. Dalle indagini si evince che le differenze nella passività dei campioni LMD e SLM sembrano essere associate alle rilevanti differenze riscontrate nelle dimensioni microstrutturali. La microstruttura risulta essere molto più fine nei campioni SLM rispetto ai campioni LMD, questo fatto porta alla formazione di uno strato di ossidi più compatto, stabile e meno difettoso [25]. Le tecnologie AM possiedono certamente numerosi vantaggi (ottenimento di design difficoltosi da ottenere altrimenti, polivalenza applicativa, capacità di stampare componenti complessi, facilità di utilizzo e personalizzazione), tuttavia non hanno ancora raggiunto un grado di maturità tale da poter essere applicate nella totalità e realtà delle applicazioni. Le sfide del futuro necessitano ulteriori indagini e perciò del progressivo avanzamento dello sviluppo tecnologico delle AM. Sono infatti necessari approfondimenti sui limiti dimensionali dei pezzi prodotti, sulla presenza di porosità, sulle proprietà meccaniche anisotrope, sulle problematiche relative al disallineamento degli strati, e si ha necessità infine di un approfondimento riguardo la possibilità di utilizzo dei materiali, ed anche perciò sulle loro proprietà di resistenza a corrosione [8].

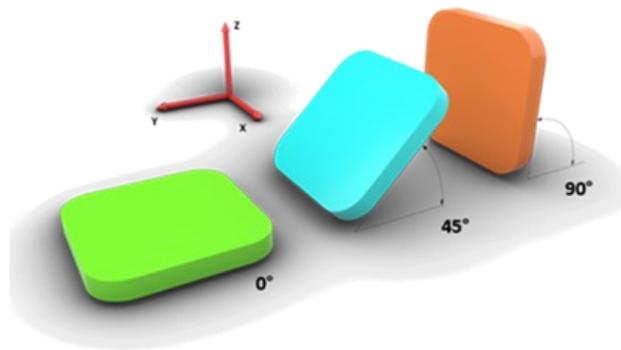
## **3. Materiali e Metodi**

### **3.1 Introduzione**

Lo scopo della sperimentazione è stato quello di indagare la resistenza a corrosione di campioni in acciaio AISI 316L stampati tramite tecnologia Binder Jetting™ e sinterizzati con tre diverse fornaci. Per avere un termine di paragone con altre tecnologie di AM e di fonderia, le misure sono state effettuate anche su campioni stampati tramite LPBF e campioni ottenuti tramite tecniche di fonderia convenzionale. I provini ottenuti con tecnologie di AM sono stati stampati secondo tre diverse orientazioni di crescita rispetto al piano di stampa: 0°, 45° e 90°. L'indagine è avvenuta tramite prove di polarizzazione anodica ciclica (CPP) coadiuvata da due misurazioni accessorie: potenziale di libera corrosione (OCP) per verificare le condizioni di stazionarietà e di riproducibilità del potenziale garantendo uniformità nella reiterazione delle prove, e spettroscopia d'impedenza elettrochimica (EIS) per la correzione della caduta ohmica nelle curve di polarizzazione. Per ogni tipologia di campione sono state registrate almeno tre curve di polarizzazione dalle quali sono state ricavate le medie e le deviazioni standard dei potenziali caratteristici. Ogni campione è stato successivamente sottoposto a microscopia ottica con l'obiettivo di osservare i fenomeni di corrosione localizzata di pitting e crevice.

### **3.2 Campioni AISI 316L Binder Jetting™**

I campioni di acciaio AISI 316L sono stati ottenuti per Binder Jetting™ e sinterizzati mediante l'utilizzo di diverse fornaci: Shop System™, Pure Sinter™, entrambe della Desktop Metal™, e una fornace Ipsen™. Tutti i provini sono stati analizzati nelle loro orientazioni di 0°, 45°, 90° rispetto al piano di stampa, come mostrato in figura 3.1, con dimensioni di 25 mm x 25 mm e spessore pari a 10 mm.



**Figura 3.1:** Orientazioni di crescita rispetto al piano di stampa dei campioni ottenuti per Binder Jetting.

I provini sono stati realizzati tramite il processo Shop System™, per poi essere sinterizzati in tre fornaci differenti. Il processo di stampa è avvenuto tramite stampante Shop System™ dotata di una testa di stampa con 70000 ugelli, per la deposizione di goccioline da circa 1 pL di legante, ad una frequenza di quasi 10 kHz. La stampante è mostrata in figura 3.2 [26].



**Figura 3.2:** Stampante Shop System™

Il componente è stato poi immesso all'interno del forno essiccatore, Drying Oven Shop System™, ad una temperatura di 165°C, necessario per la fase di curing, e quindi con l'obiettivo di far indurire il legante e far consolidare le polveri. In figura 3.3 è mostrato il forno essiccatore [26].



**Figura 3.3:** Drying Oven Shop System™

Successivamente all'interno della Powder Station, con dei getti d'aria, è stata rimossa la polvere in eccesso. La Powder Station, mostrata in figura 3.4, è in grado di recuperare le polveri residue, catturate con velocità circa di 5 kg all'ora. Le polveri sono state successivamente depositate in un fusto di miscelazione per poter essere riutilizzate, una volta mescolate, con le polveri nuove per stampe future [26].



**Figura 3.4:** Powder Station Shop System™

I provini ottenuti con Shop System™ sono stati sinterizzati in una fornace a 1400°C, in un'atmosfera inerte di gas Argon (98%) e idrogeno (2%) per evitare l'ossidazione del materiale. La fornace, mostrata in figura 3.3, è composta di ripiani regolabili che mettono a disposizione una superficie di 3000 cm<sup>2</sup>. Attraverso la sinterizzazione nella fornace Shop System è possibile ottenere una consolidazione delle polveri fino ad una densità del 98% del materiale [26].



**Figura 3.3:** Furnace Shop System™

La fornace PureSinter™, mostrata in figura 3.4 è utilizzata per la sinterizzazione di elementi ottenuti tramite AM, Metal Injection Molding e Press and Sinter tradizionale. La sua peculiarità è di aver ottimizzato, per mezzo del calore, la prevenzione dalla contaminazione da ossigeno ed è quindi in grado di ottenere ottimi livelli di purificazione dell'atmosfera al suo interno. La fornace è in grado di prevenire le contaminazioni dovute alla condensazione di vapore acqueo e legante, ha un forno rotativo a camera ermetica, denominato storta, in carburo di silicio che non permette ai contaminanti dovuti alla presenza del binder di condensare. Una storta permette di confinare l'atmosfera e generare il movimento di transito dei vari pezzi oggetto del trattamento; questa configurazione consente di trattare metalli e altre sostanze senza esporli all'ossigeno atmosferico o ad altri contaminanti. La fornace può raggiungere i 1420°C ed è dotata anch'essa di un collegamento esterno per il gas (Argon, azoto, aria pulita e secca, forming gas) [27].



**Figura 3.4:** Furnace Pure Sinter™

Le fornaci Ipsen™ infine sono realizzate per il mercato dell'AM, e adottano un sistema di filtraggio in linea per la raccolta dei residui del legante. Le fornaci in questione riducono i passaggi necessari per rimuovere il legante e non richiedono l'uso di agenti chimici aggressivi, ottimizzando dunque i processi di debinding e sinterizzazione [28].

### **3.3 Campioni AISI 316L Laser Powder Bed Fusion**

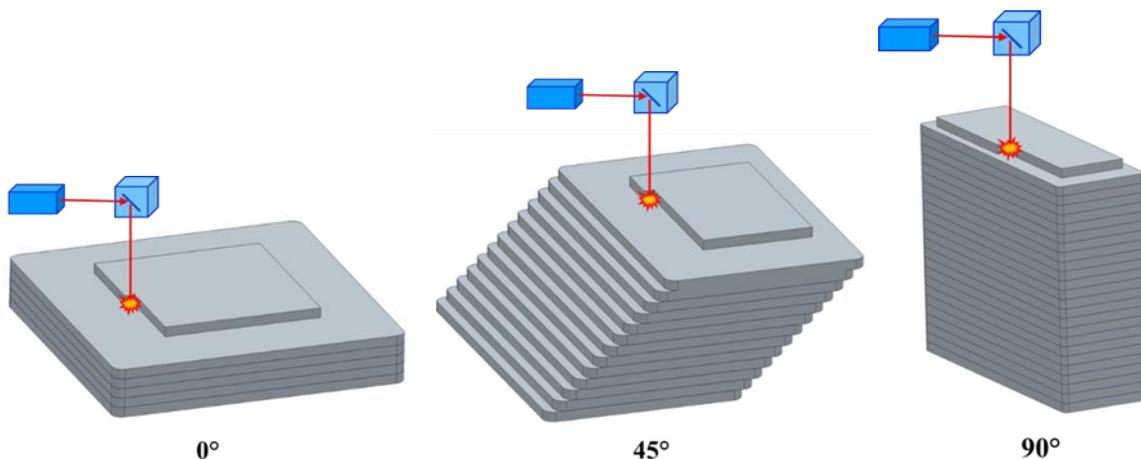
I provini realizzati tramite LPBF sono stati stampati con dimensioni di 25 mm x 25 mm e spessore pari a 10 mm, i parametri di stampa sono il layer thickness, ossia lo spessore dello strato di polvere metallica depositata, l'hatch distance ovvero lo spazio che mantiene il percorso del laser fra le diverse passate e scan speed, la velocità di scansione del fascio laser. Questi parametri vengono inglobati nel parametro di densità di energia volumetrica o Volumetric Energy Density (VED), definita dall'equazione, dove al numeratore abbiamo la potenza della sorgente laser. I campioni sono stati stampati secondo tre diverse direzioni di crescita rispetto al piano di stampa: 0°, 45° e 90° ed inoltre sono stati trattati termicamente tramite stress relieve, eseguito a 1050°C per la durata di 1h, con lo scopo di ridurre l'accumulo di

tensioni meccaniche. I parametri principali sono mostrati nella tabella 3.5, le orientazioni in figura 3.6.

$$VED = \frac{Power [W]}{Hatch\ distance [mm] \times Layer\ thickness [mm] \times Scan\ speed [mm/s]}$$

**Tabella 3.5:** Principali parametri di stampa dei campioni stampati con LPBF.

Volumetric Energy Density (VED)	75 J mm <sup>-3</sup>
Layer thickness	30 μm
Orientazione di crescita rispetto al piano di stampa	0° - 45° - 90°



**Figura 3.6:** Rappresentazione schematica del processo di stampa dei campioni con orientazione di stampa di 0°, 45° e 90°.

### 3.4 Preparazione dei campioni

I campioni sono stati inglobati in una resina acrilica in modo da esporre un'unica superficie all'ambiente esterno. Sono stati lappati con carte abrasive da 180, 320, 600, 800 e 1200 grit fino ad ottenere una buona finitura superficiale. In seguito è stato

effettuato un processo di pulizia attraverso una sonicazione in acqua deionizzata per 5 minuti e poi in una sonicazione in n-esano per 15 minuti. Immediatamente dopo la sonicazione in n-esano la superficie è stata asciugata con aria calda con lo scopo di prevenire l'insorgenza di macchie di asciugatura. I campioni sono stati poi mantenuti in un essiccatore per almeno 24 ore. Sulla superficie pulita del campione è stato successivamente applicato un nastro adesivo in poliimmide con foro circolare di area pari a  $2.01 \text{ cm}^2$ , in modo che tutte le misurazioni abbiano potuto aver luogo su una superficie con le medesime dimensioni. Infine veniva applicato un contatto elettrico filettato. Un esempio di un campione pronto per le misure è mostrato in Fig. 3.5.



**Figura 3.5:** Campione con nastro in poliimmide e contatto elettrico.

### **3.5 Indagine elettrochimica**

L'indagine è avvenuta tramite una prova di polarizzazione anodica ciclica (CPP), con l'ausilio di due misurazioni accessorie: il potenziale di libera corrosione (OCP), e la spettroscopia d'impedenza elettrochimica (EIS). L'indagine è stata effettuata mediante una cella elettrochimica (Figura 3.6) nella sua configurazione a tre elettrodi: il primo elettrodo è l'elettrodo di lavoro (WE) consistente nel campione di acciaio da analizzare, il secondo è un controelettrodo (CE) costituito da una spirale in titanio

attivato, il terzo è l'elettrodo di riferimento (RE), un elettrodo al calomelano saturo SCE con  $E = 0.241 \text{ V vs. SHE}$ .



**Figura 3.6:** Foto della cella elettrochimica utilizzata per l'indagine

La soluzione elettrolitica neutra impiegata nelle indagini è di NaCl al 0.035% in peso in acqua deionizzata. Per prima cosa si è misurato il potenziale di libera corrosione (OCP) per garantire un valore ragionevolmente stazionario, e per garantire le stesse condizioni nella reiterazione delle prove; per ottenere ciò, il monitoraggio dell'OCP è stato eseguito per un tempo di 30 min con acquisizione di dati ogni 3 s. È inoltre opportuno ridurre al minimo la caduta ohmica di potenziale dovuta alla resistività della soluzione elettrolitica, ponendo l'elettrodo di riferimento il più vicino possibile all'elettrodo di lavoro. La determinazione dell'impedenza dell'elettrolita è stata eseguita tramite la spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS), ottenuta tramite un segnale sinusoidale di potenziale di ampiezza pari a 10 mV, con acquisizione di 10 punti per decade e nell'intervallo di frequenze 100 kHz – 1 Hz. La polarizzazione anodica ciclica (CPP) è stata effettuata in maniera potenziodinamica per mezzo di un potenziostato che controlla il potenziale del WE rispetto al RE e che variandolo è in grado di misurare la corrente che circola tra il WE e il CE. La misura è stata eseguita con un potenziale di partenza inferiore di 15 mV al valore di potenziale di corrosione rilevato con l'OCP. La configurazione potenziodinamica consiste

nell'applicare un valore sempre maggiore del potenziale al WE partendo dal potenziale di partenza, con una prestabilita velocità di scansione, in questo caso pari a  $0.166\text{mVs}^{-1}$ , e misurare l'intensità di corrente generata dal campione. Successivamente vengono imposti valori di potenziale decrescenti. Questa inversione avviene quando si raggiunge un valore di densità di corrente specifico, fissato in questo caso a  $0.1\text{mAcm}^{-2}$ . La misura termina dopo l'intersezione della curva caratteristica con il proprio tratto di passività.

### **3.6 Microscopia ottica**

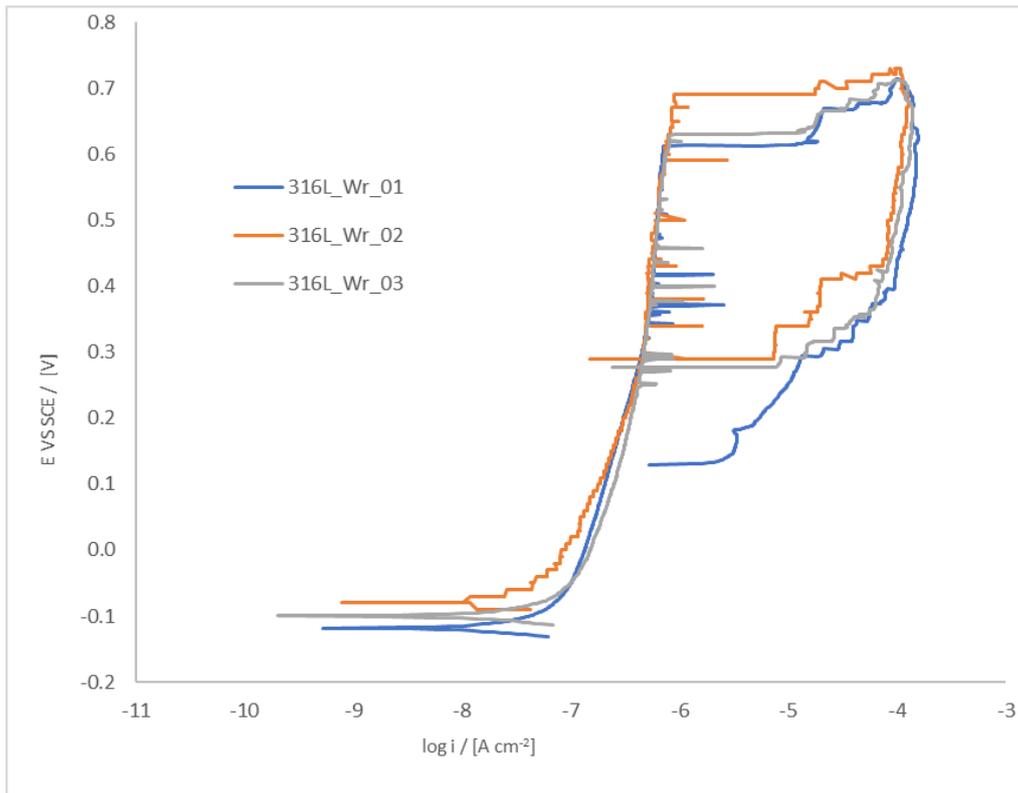
Successivamente all'indagine elettrochimica i campioni sono stati osservati mediante microscopia ottica. La superficie è stata osservata con ingrandimenti 5x, 10x e 20x per osservare i fenomeni di corrosione localizzata causati dalla polarizzazione anodica ciclica, come il pitting e il crevice.

## 4. Risultati e discussioni

I provini ottenuti tramite Binder Jetting™ sono stati ottenuti con diverse fornaci di sinterizzazione, e saranno indicati nel prosieguo con le seguenti sigle: “PS” per i provini sinterizzati con Pure Sinter™, “S” quelli sinterizzati con Shop System™, ed “I” quelli sinterizzati con Ipsen™. In questo lavoro di tesi i campioni ottenuti con tecniche di fonderie convenzionali sono denominati Wrought mentre quelli ottenuti con Laser Powder Bed Fusion sono indicati con la sigla LPBF. La valutazione delle proprietà di resistenza a corrosione dei campioni si è basata sul confronto dei potenziali di corrosione  $E_{CORR}$ , di protezione  $E_{PROT}$  e di pitting  $E_{PIT}$ , ottenuti dalle curve CPP, e sulle caratteristiche delle rispettive CPP. Infine è stata valutata anche l’insorgenza della comparsa di crevice attraverso le osservazioni al microscopio ottico e anch’essa è stata posta come parametro di confronto tra le diverse tipologie di campioni.

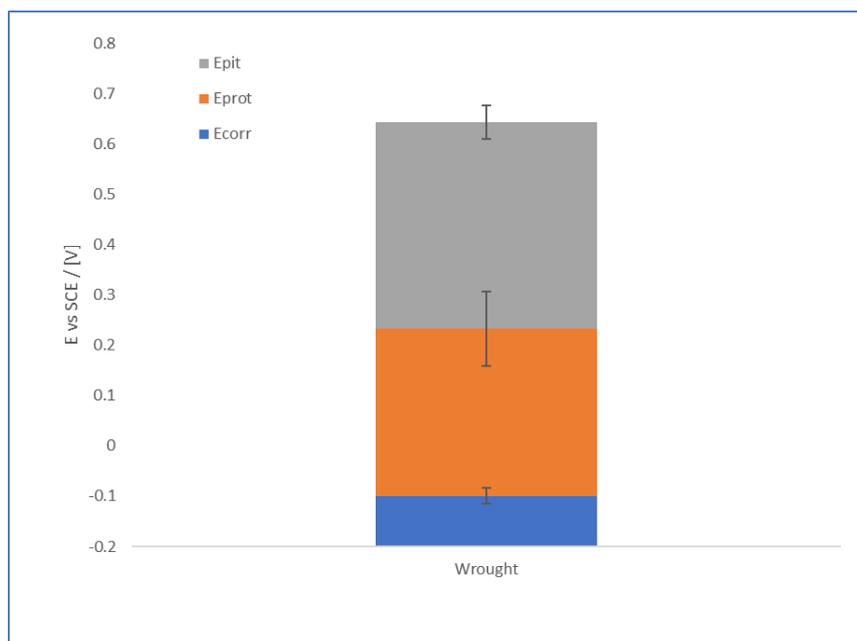
### 4.1 Risultati delle CPP di AISI 316L Wrought

In figura 4.1 sono riportate le curve di polarizzazione anodica ciclica del Wrought. Si può notare un tratto anodico di passività perfetta esente da particolari eventi metastabili, mentre è possibile notare una loro insorgenza nel tratto di passività imperfetta.



**Figura 4.1:** Curve CPP del provino Wrought

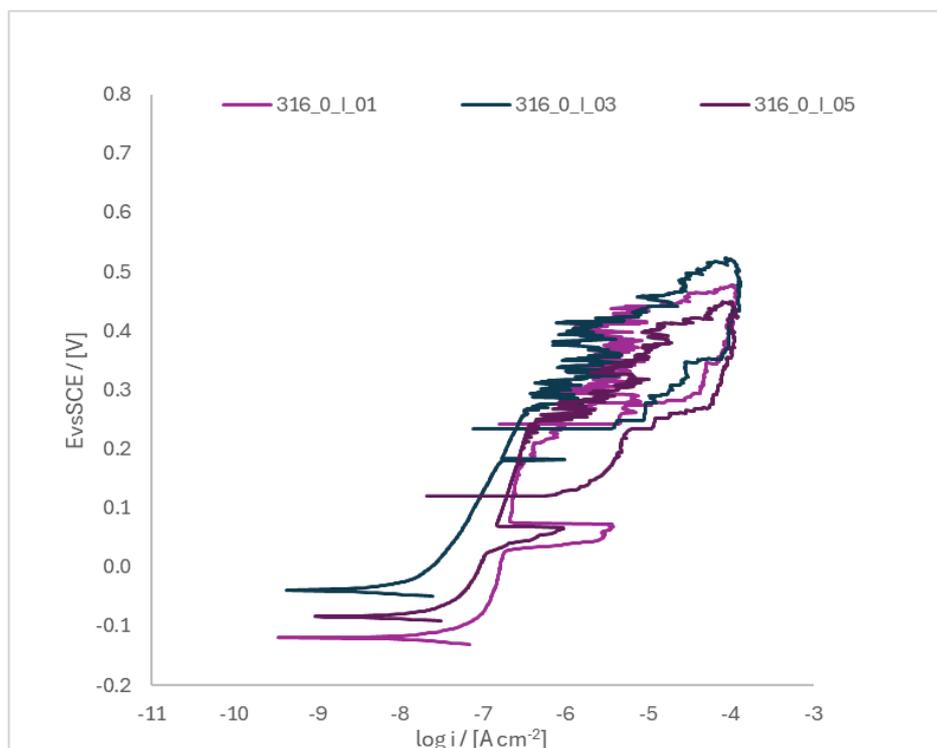
Di seguito la media dei potenziali caratteristici e relative deviazioni standard in figura 4.2.



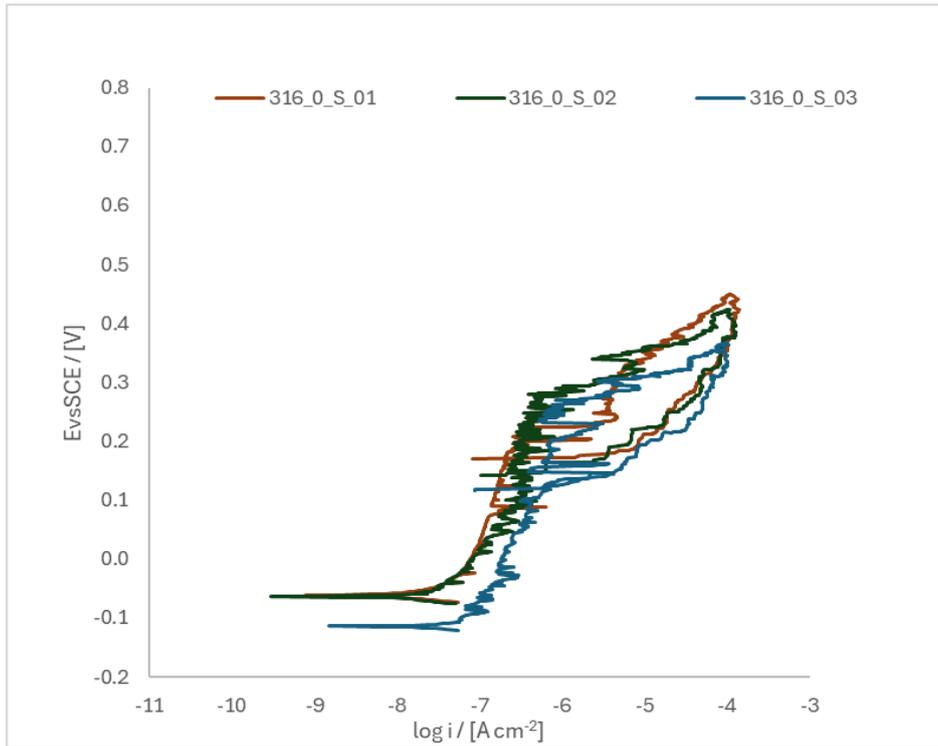
**Figura 4.2:** potenziali medi caratteristici e relative deviazioni standard Wrought

## 4.2 Risultati delle CPP di AISI 316L Binder Jetting 0°

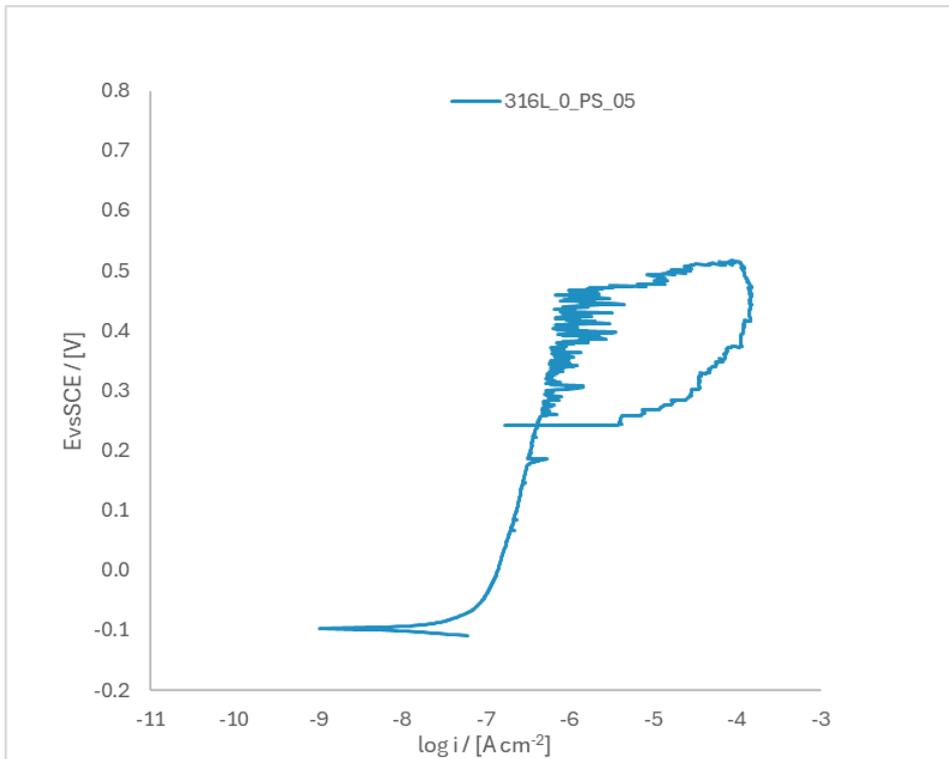
In figura 4.3 possiamo osservare le CPP del provino I. È riscontrabile un importante evento di innesco di corrosione localizzata metastabile nell'intervallo da 0.03V a 0.07V osservato in due misurazioni, che si manifesta in un tratto di passività tendenzialmente privo di altri eventi. Con l'aumento del potenziale invece si assistono a eventi metastabili di notevole entità che rendono difficoltosa la lettura dei potenziali di pitting. In figura 4.4 sono riportate le CPP del provino S, dalle quali si evince un'elevata presenza di eventi metastabili, presenti lungo tutto il tratto di passivazione. La loro presenza, anche in questo caso, rende di difficile lettura i valori dei potenziali di pitting. Le anodiche dei due provini mostrano una comparsa di eventi metastabili maggiore rispetto alle CPP del Wrought. La figura 4.5 mostra infine la curva di polarizzazione anodica ciclica del provino PS. In questo caso il tratto di passività perfetta è privo di eventi metastabili, che avvengono perlopiù in prossimità di  $E_{PIT}$ .



**Figura 4.3:** Curve CPP del provino I 0°

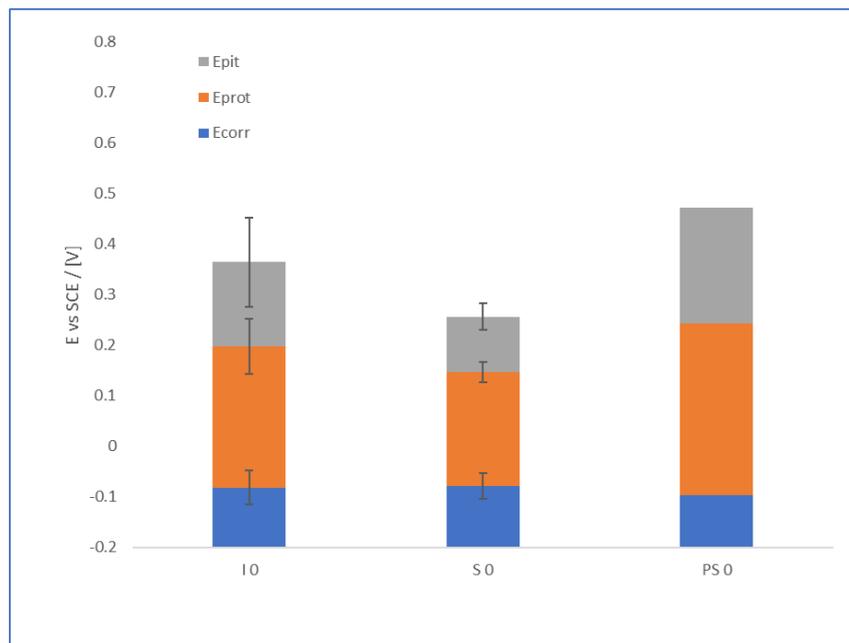


**Figura 4.4:** Curves CPP del provino S 0°



**Figura 4.5:** Curva CPP del provino PS 0°

I potenziali caratteristici con le relative deviazioni standard sono stati messi a confronto in figura 4.6. Si evince una maggior resistenza di corrosione a pitting per quanto riguarda il provino PS, mentre, considerando l'elevata deviazione standard del potenziale di pitting del provino I, non è identificabile una particolare differenza tra lo stesso e quello del campione S. In tutti e tre i campioni la resistenza a corrosione è minore se paragonata al provino Wrought.

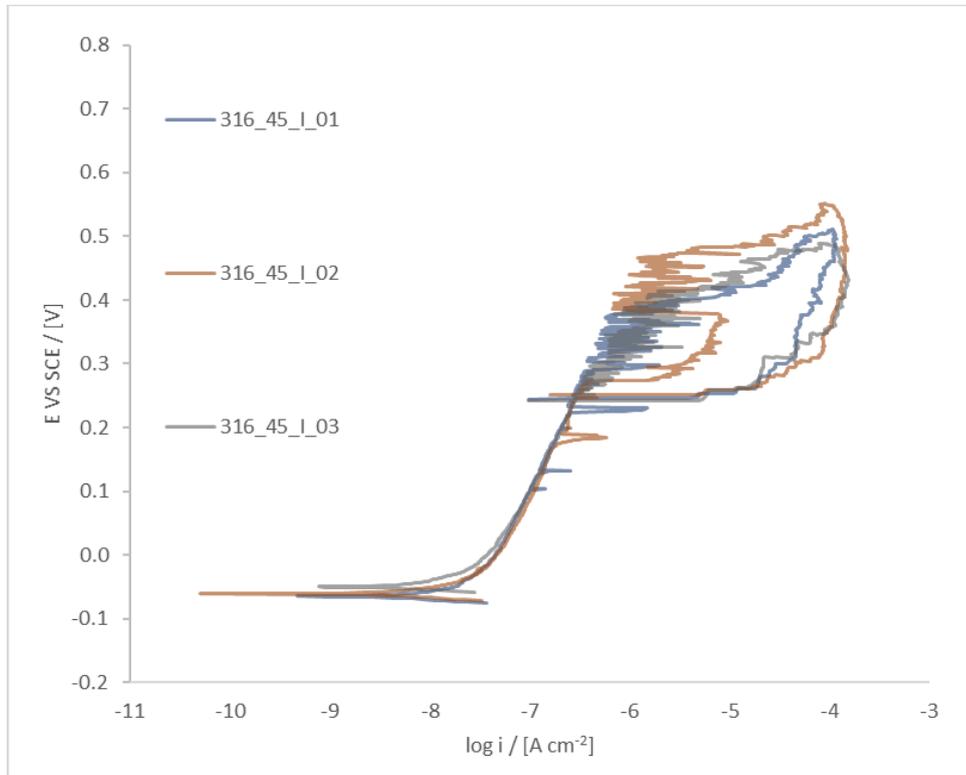


**Figura 4.6:** Potenziali caratteristici e deviazioni standard dei provini Binder Jetting con orientazione 0°

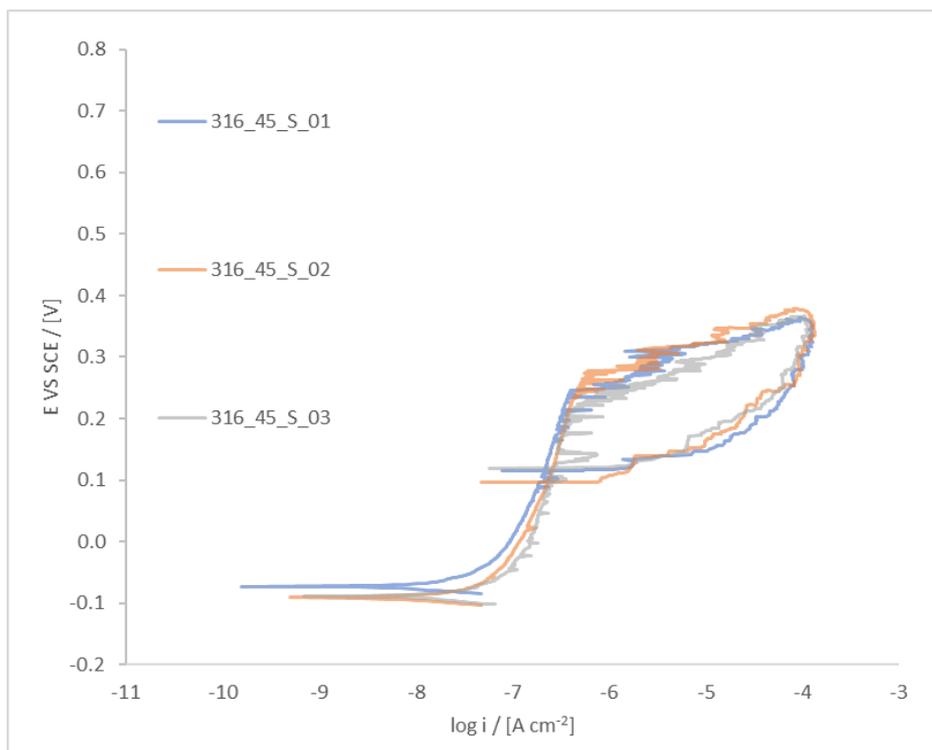
### 4.3 Risultati delle CPP di AISI 316L Binder Jetting 45°

In figura 4.7 sono rappresentate le curve CPP del provino I. È individuabile un ampio tratto di passività perfetta senza particolari eventi metastabili; il tratto di passività imperfetta ne risulta invece particolarmente colpito, soprattutto in prossimità di  $E_{PIT}$ . Sono osservabili differenze con il provino I 0°, nel quale c'è stata una maggiore presenza di eventi metastabili, malgrado non si riscontrino particolari differenze nei potenziali caratteristici. In figura 4.8 è mostrata invece la CPP del provino S. Anche qui si può osservare una minore incidenza di eventi metastabili e dei potenziali simili rispetto al provino S 0°. Infine nella figura 4.9 sono mostrate le curve CPP di PS.

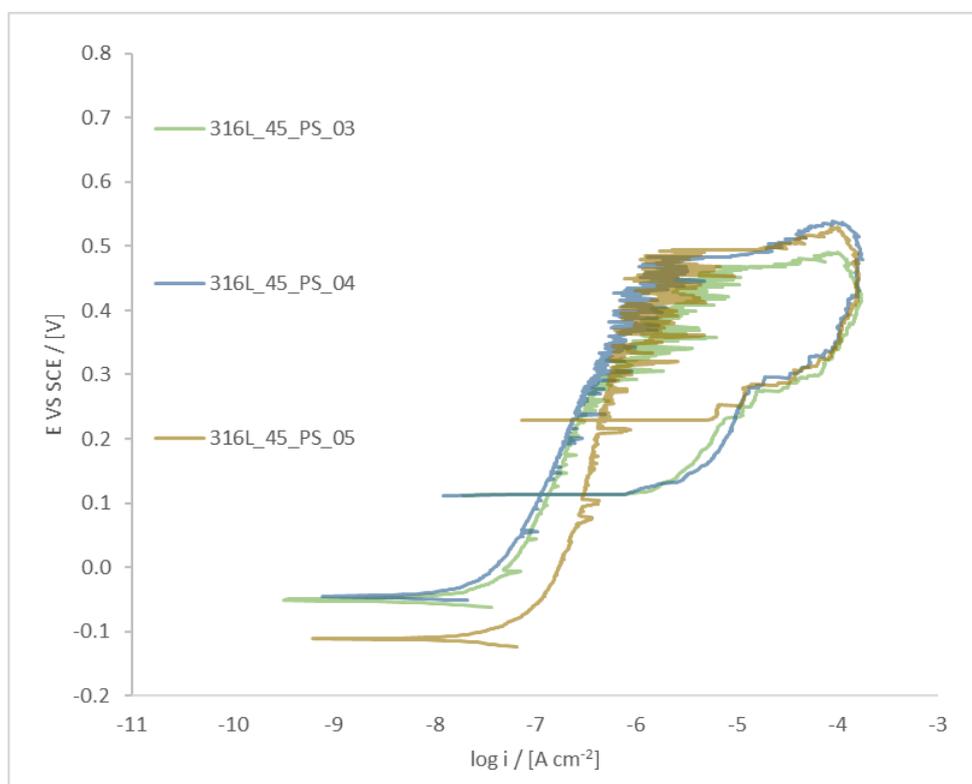
Come nel provino PS con orientazione  $0^\circ$  si riscontra una presenza di eventi metastabili solo a ridosso di  $E_{PIT}$ . Tra i due provini, quello con orientazione  $45^\circ$  ha un tratto di passività imperfetta più ampio, invece  $E_{PIT}$  è simile.



**Figura 4.7:** Curve anodiche del provino I  $45^\circ$

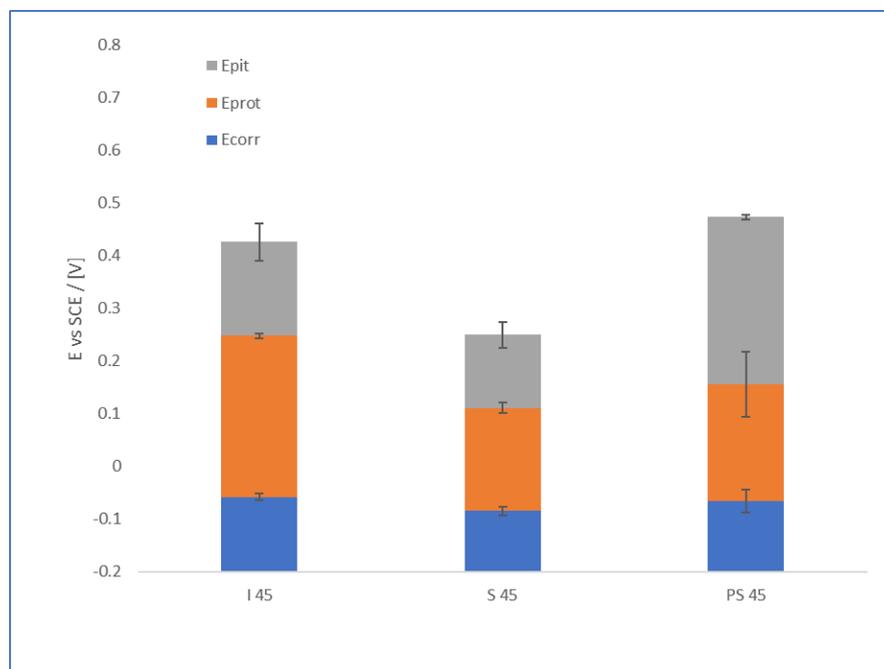


**Figura 4.8:** Curve anodiche del provino S 45°



**Figura 4.9:** Curve anodiche del provino PS 45°

Andando a confrontare anche in questo caso i potenziali caratteristici dei provini, si evince nuovamente una miglior resistenza a corrosione da parte del provino PS. È osservabile inoltre una differenza di potenziali tra il provino I e quello S, anche se quest'ultimo ha una minore resistenza a corrosione. Per quanto riguarda l'orientazione a 45° gli eventi metastabili hanno avuto generalmente un'incidenza minore rispetto ai provini con orientazione a 0°. I provini ottenuti con Binder Jetting continuano a mostrare una peggior resistenza a corrosione rispetto al Wrought. I potenziali caratteristici sono mostrati in figura 4.10.

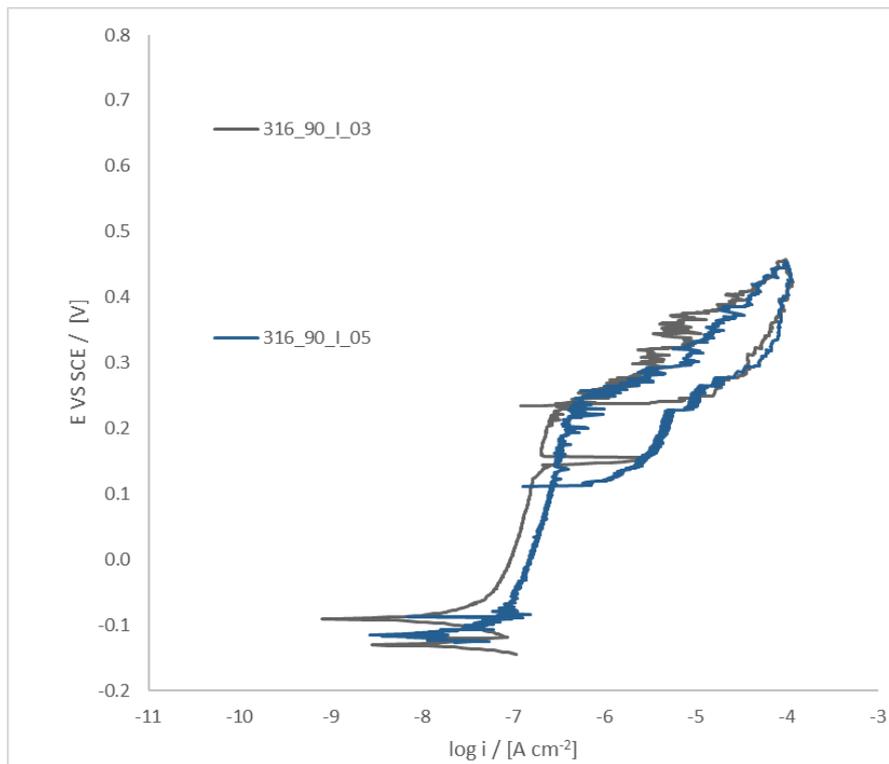


**Figura 4.10:** Potenziali caratteristici e relative deviazioni standard dei provini Binder Jetting con orientazione 45°

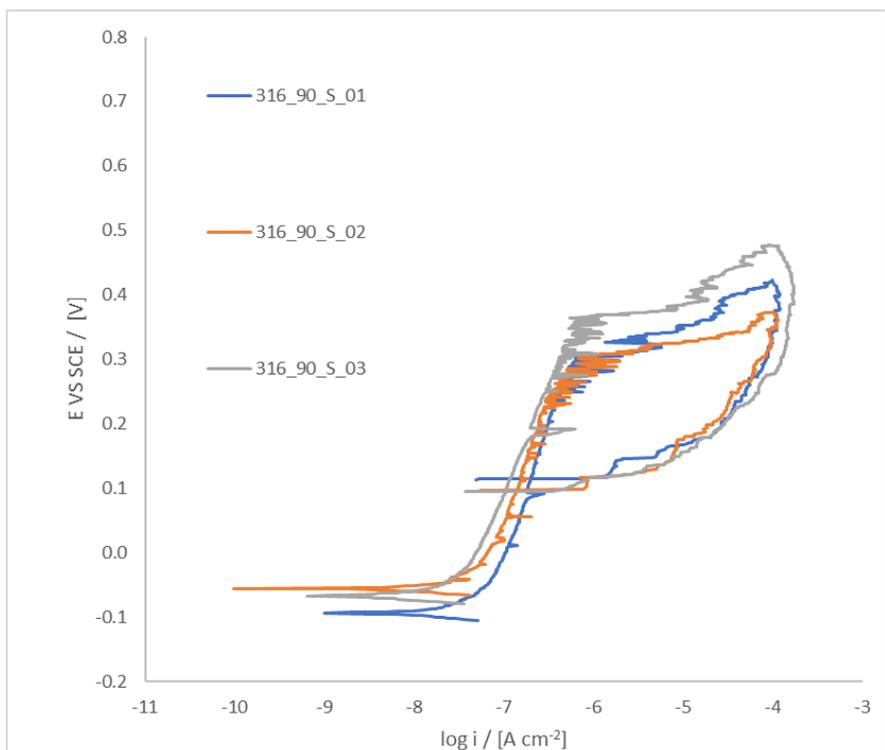
#### 4.4 Risultati delle CPP di AISI 316L Binder Jetting 90°

In figura 4.11 sono mostrate le CPP del provino I; si possono notare degli eventi metastabili in prossimità di  $E_{PIT}$ , e un evento di innesco di corrosione localizzata metastabile di grande entità durante la misurazione numero 3. Sempre per la stessa curva è possibile notare che  $E_{PIT}$  e  $E_{PROT}$  hanno valori simili. I potenziali di corrosione e protezione in questione risultano essere minori dei provini sinterizzati dalla stessa

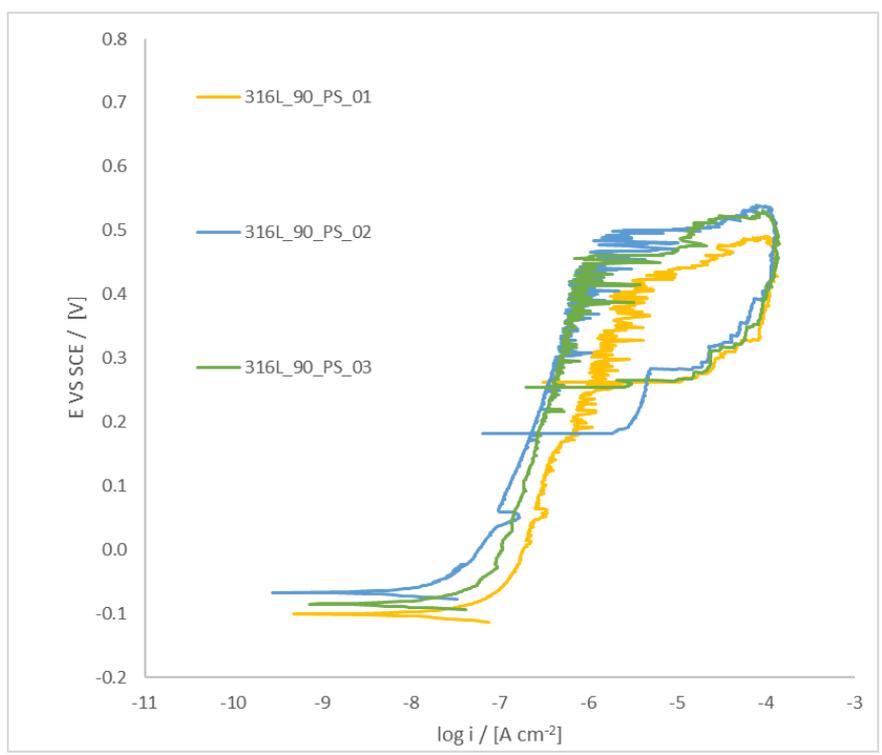
fornace ma con l'orientazione di  $0^\circ$  e  $45^\circ$ . In figura 4.12 sono mostrate le curve del provino S e si può osservare che sono caratterizzate da eventi metastabili in prossimità di  $E_{PIT}$  e da occasionali eventi di attivazione di lieve entità nel tratto di passività.  $E_{PIT}$  è di facile individuazione e si può notare una forma molto diversa rispetto l'orientazione a  $0^\circ$ . In figura 4.13 sono mostrate le CPP del provino PS, anche loro caratterizzate da eventi metastabili nel tratto di passività ed in particolar modo nei pressi di  $E_{PIT}$ . Gli eventi metastabili nei provini PS, hanno avuto un'incidenza simile per tutte le orientazioni di crescita rispetto al piano di stampa.



**Figura 4.11:** Curve anodiche del provino I  $90^\circ$

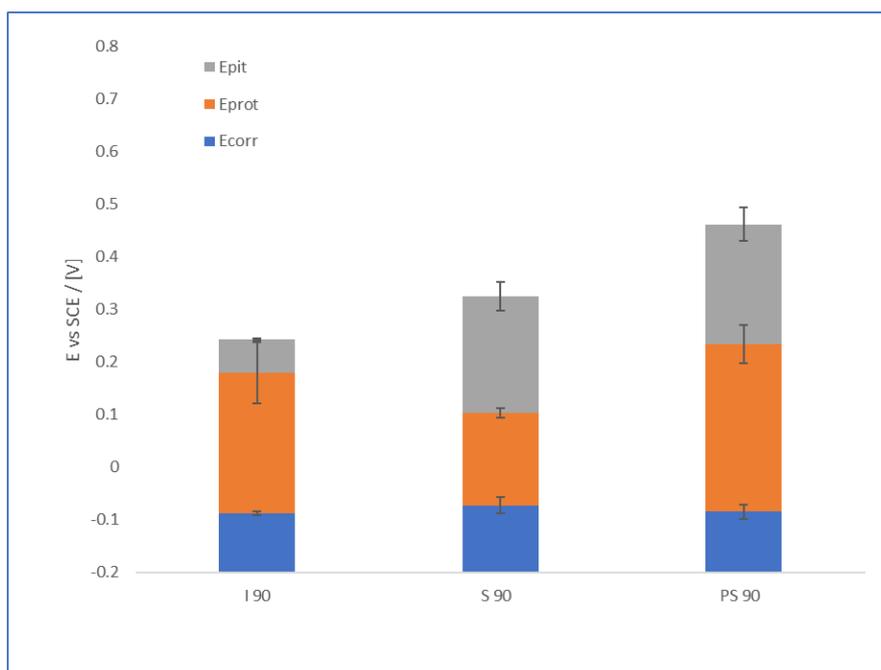


**Figura 4.12:** Curve anodiche del provino S 90°



**Figura 4.13:** Curve anodiche del provino PS 90°

In figura 4.14 sono mostrati i potenziali caratteristici e relative deviazioni standard dei provini stampati con orientazione di 90° gradi rispetto al piano di stampa. Anche in questo caso è possibile notare una migliore resistenza a corrosione da parte dei provini sinterizzati con Pure Sinter™, mentre si evince una leggera differenza tra i potenziali di pitting del provino Ipsen™ con quello Shop System™.

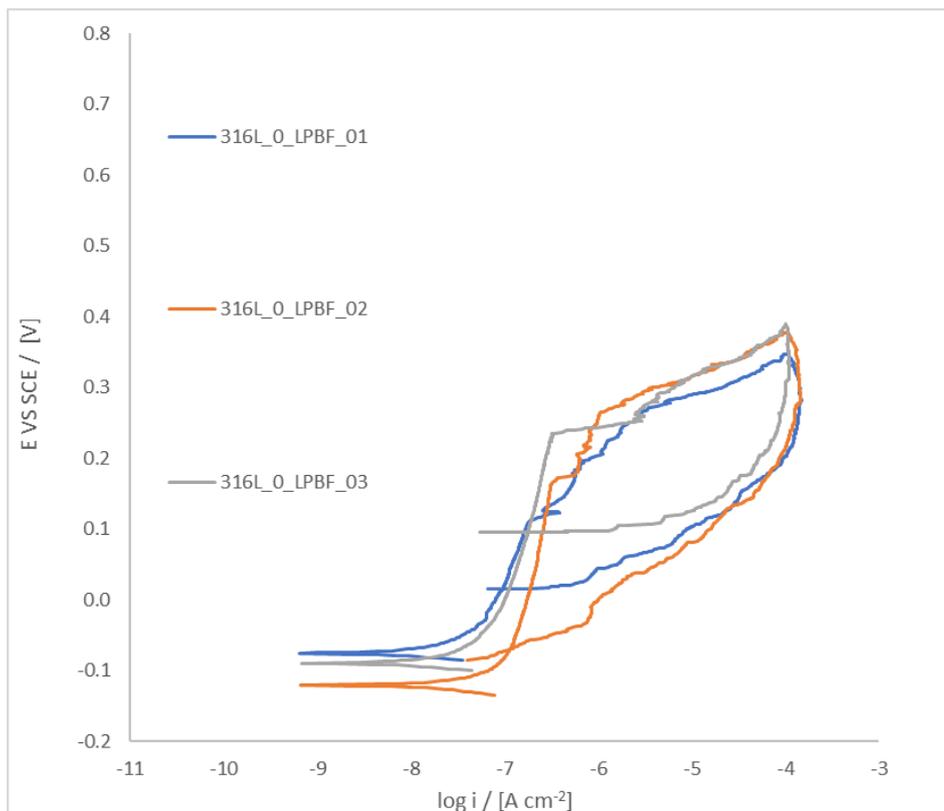


**Figura 4.14:** Potenziali caratteristici e relative deviazioni standard dei provini Binder Jetting con orientazione 90°

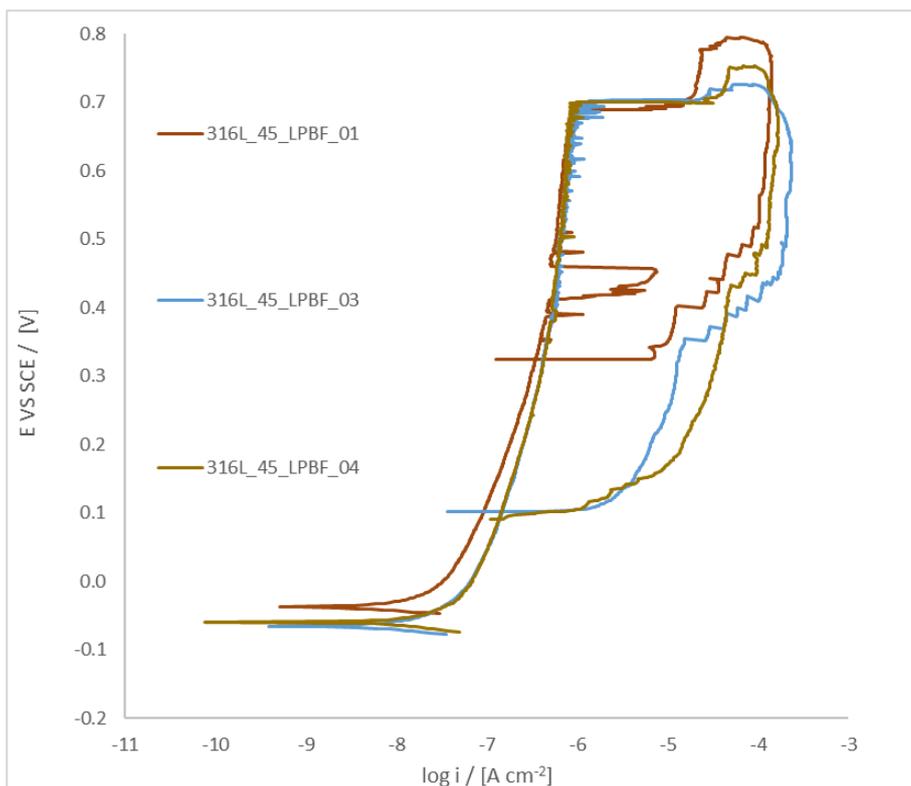
#### 4.5 Risultati delle CPP di AISI 316L LPBF 0°, 45°, 90°

Le CPP del provino ottenuto da LPBF con orientazione di stampa di 0° sono mostrate in figura 4.15. È immediato osservare la minore presenza di eventi metastabili rispetto ai provini ottenuti tramite Binder Jetting, ed in aggiunta il fatto che sia il provino con E<sub>PIT</sub> più basso misurato finora. Un comportamento diverso è stato misurato per quanto riguarda il campione LPBF a 45°, mostrato in figura 4.16, con potenziali molto più alti e qualche evento metastabile in prossimità di E<sub>PIT</sub>. Un comportamento simile ha avuto l'LPBF con orientazione di 90° (figura 4.17), per il

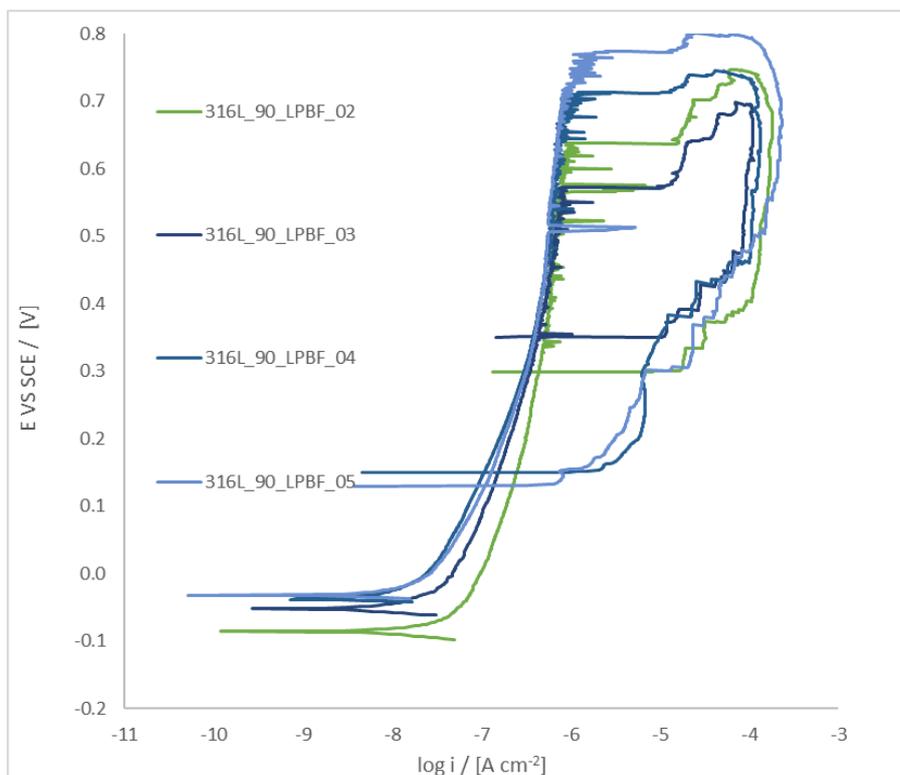
quale si possono osservare più eventi metastabili nel tratto di passività rispetto al LPBF 45°. Questi due ultimi campioni hanno mostrato un comportamento molto diverso rispetto l'LPBF a 0° suggerendo che l'orientazione di stampa abbia inciso significativamente sulle proprietà di resistenza a corrosione. I provini LPBF 45° e LPBF 90° hanno avuto un comportamento molto simile al Wrought. I relativi potenziali caratteristici e relative deviazioni standard sono mostrati in figura 4.18.



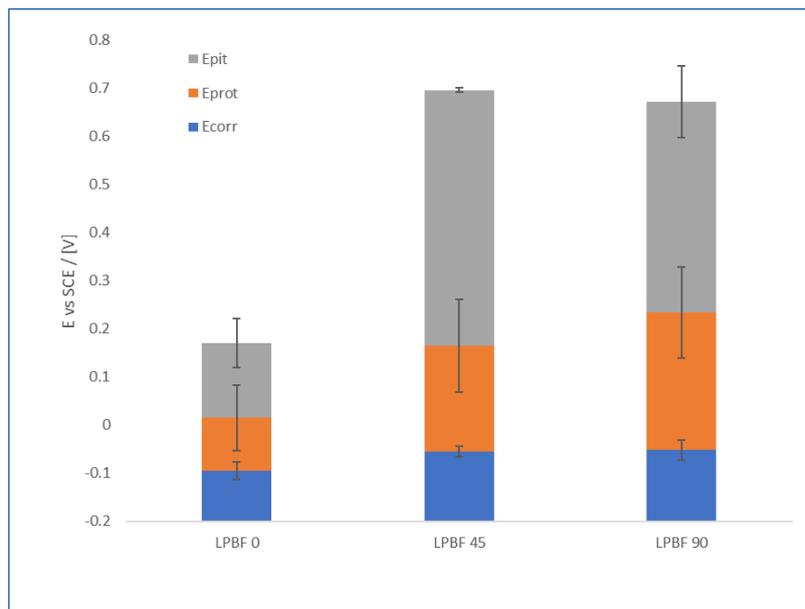
**Figura 4.15:** Curve anodiche del provino LPBF 0°



**Figura 4.16:** Curve anodiche del provino LPBF 45°



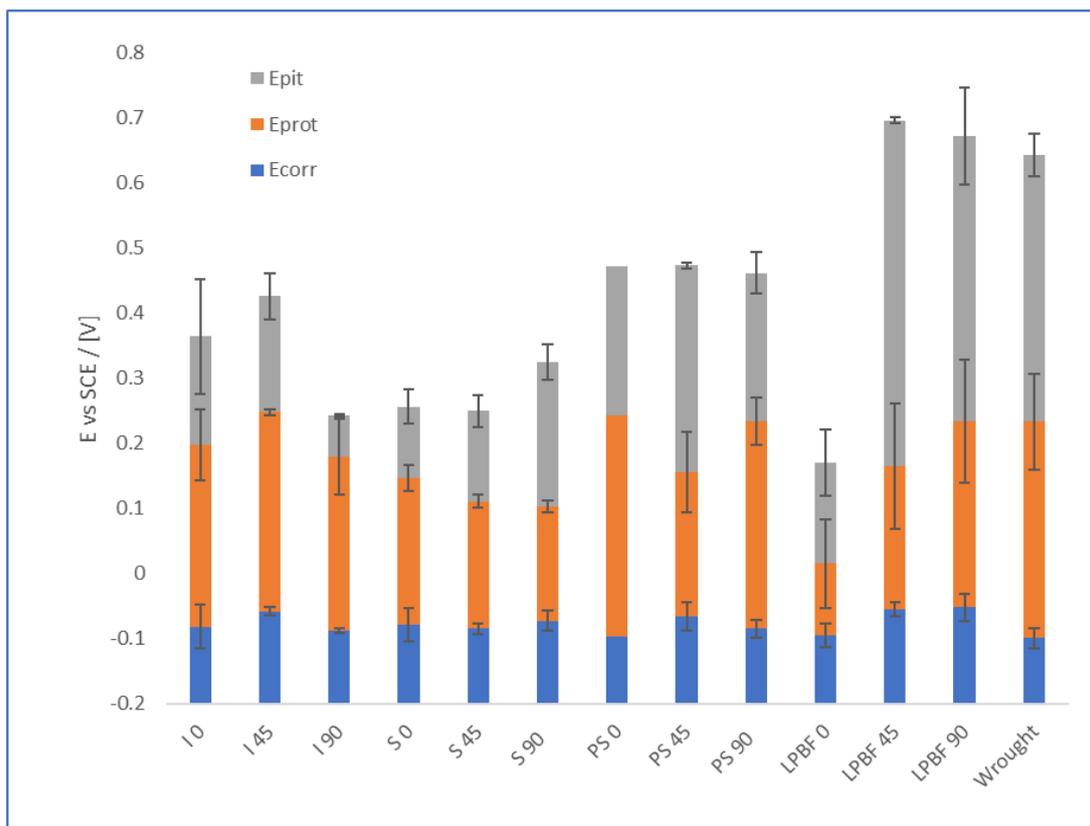
**Figura 4.17:** Curve anodiche del provino LPBF 90°



**Figura 4.18:** Potenziali caratteristici e relative deviazioni standard dei provini LPBF con orientazione 45°

## 4.6 Potenziali caratteristici e relative deviazioni standard

In figura 4.19 sono mostrati i potenziali caratteristici con le relative deviazioni standard di tutti i campioni. Come già detto i provini LPBF 45° e LPBF 90° hanno avuto un comportamento molto simile al Wrought, mentre nei provini ottenuti per Binder Jetting è stata riscontrata una resistenza a corrosione per pitting inferiore rispetto ai provini Wrought e LPBF con orientazione 45° e 90°. L'orientazione di stampa ha inciso sulla resistenza a corrosione per quanto riguarda i provini ottenuti con LPBF poiché l'orientazione a 0° è risultata essere quella con i potenziali più bassi, con notevoli differenze rispetto alle altre due orientazioni. I provini sinterizzati con Pure Sinter™ hanno mostrato resistenza a corrosione più alta rispetto a quelli sinterizzati con altre fornaci. Pertanto, la fornace di sinterizzazione ha influito sul comportamento dei campioni. Diverso è il discorso dell'orientazione di stampa, la quale non ha influito sulla resistenza a corrosione nei campioni PS e S, mentre l'90° ha avuto potenziali significativamente più bassi rispetto alle altre orientazioni. Tutti i provini hanno mostrato l'insorgenza del pitting, come sarà discusso nel capitolo dedicato alla microscopia ottica.

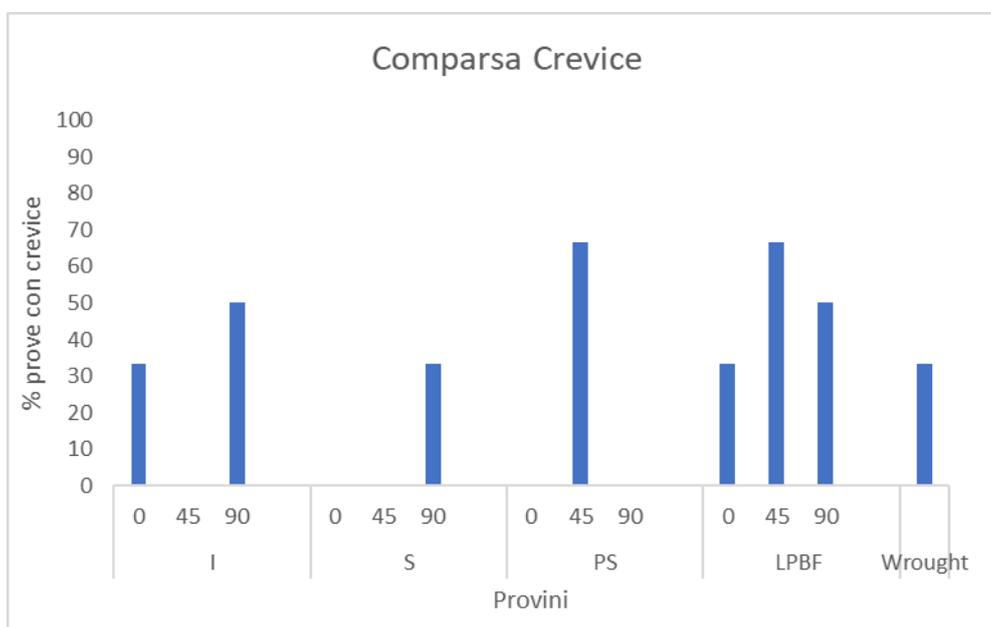


**Figura 4.19:** Potenziali caratteristici e relative deviazioni standard

## 4.7 Microscopia ottica

Una volta ultimata l'indagine elettrochimica CPP, i campioni sono stati sottoposti ad un'indagine di microscopia ottica. Le osservazioni a microscopio hanno avuto luogo osservando il provino a diversi ingrandimenti: 5x, 10x e infine 20x. Il bordo della superficie esposta alla misurazione nella cella elettrochimica è stato evidenziato con un marcatore indelebile, per facilitarne l'osservazione. Il primo fenomeno corrosivo da individuare è stato quello del crevice, la cui osservazione è avvenuta esaminando il perimetro della superficie evidenziata. La presenza di crevice è stata spesso osservabile anche ad occhio nudo. Il fenomeno corrosivo del crevice è stato

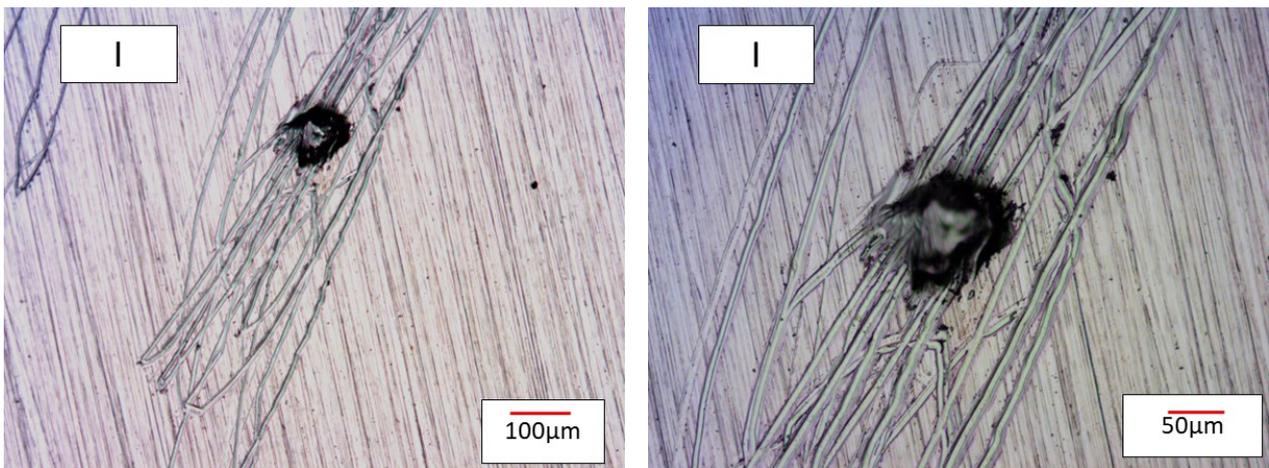
osservato in diversi campioni, in modo particolare nei provini ottenuti da LPBF, che ne hanno mostrato presenza in tutte le direzioni di stampa, seppur in maniera molto più significativa nelle direzioni a 45° e 90°. Nei provini ottenuti tramite Binder Jetting ci sono state invece direzioni di stampa totalmente prive di crevice, la cui comparsa si è osservato essere ben più rara rispetto ai provini ottenuti con differenti tecnologie. I campioni S 90°, LPBF 0° e I 0° hanno avuto la stessa incidenza, per quanto riguarda il crevice, di un provino Wrought. L'incidenza della comparsa del crevice è schematizzata nella figura 4.19., dalla quale si può notare come i provini LPBF siano risultati i più soggetti a tale fenomeno.



**Figura 4.19:** rapporto delle prove che hanno mostrato crevice rispetto alle prove totali effettuate

L'indagine di microscopia è continuata con la ricerca di fenomeni corrosivi riconducibili al pitting. È stato utilizzato un utensile appuntito che ha permesso di scalfire la superficie e dunque osservare l'aspetto e le dimensioni degli eventi cavernizzanti. Tutte le indagini eseguite hanno mostrato presenza di pitting. In figura 4.20, 4.21 e 4.22 sono mostrate immagini del fenomeno corrosivo del pitting ottenute al microscopio ottico, osservato sui provini ottenuti da tecnologia Binder Jetting™ ed orientazione rispetto al piano di stampa di 0° ad ingrandimenti di 10x e 20x. Nelle

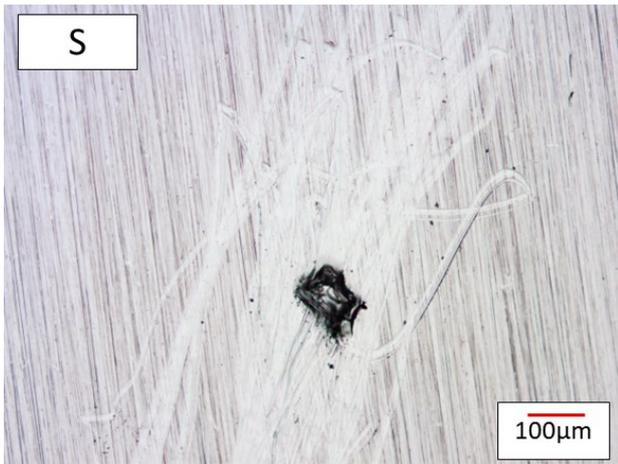
figure 4.23, 4.24 e 4.25 sono presenti le immagini di provini ottenuti sempre da tecnologia Binder Jetting™ ma con orientazione di 45°. Nelle figure 4.26, 4.27 e 4.28 sono mostrate le immagini di provini Binder Jetting™ aventi un'orientazione di 90°. Si può osservare come né la fornace di sinterizzazione né l'orientazione rispetto al piano di stampa abbiano influenzato in maniera rilevante la morfologia e la dimensione del pit. Nelle figure 4.29, 4.30 e 4.31 sono mostrati i fenomeni di pitting per quanto riguarda i provini LPBF stampati con orientazione rispetto al piano di stampa rispettivamente di 0°, 45° e 90°, anche in questo caso attraverso immagini con ingrandimenti 10x e 20x. Non si evincono particolari differenze di dimensione e morfologia del pit. In figura 4.32 è invece mostrato un fenomeno corrosivo di pitting nel provino Wrought. Infine nelle figure 4.33, 4.34, 4.35 sono mostrate le immagini dei vari provini osservati, in cui c'è stata comparsa di crevice.



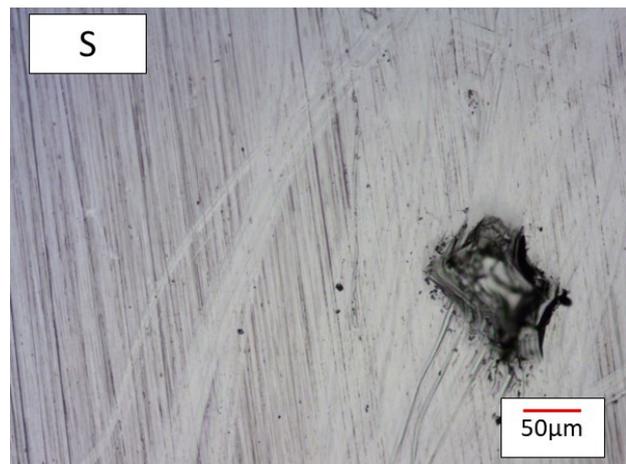
(a)

(b)

**Figura 4.20:** Fenomeni di corrosione per pitting sulla superficie esposta dei campioni AISI 316L I 0°, con ingrandimento 10x (a), e 20x (b)

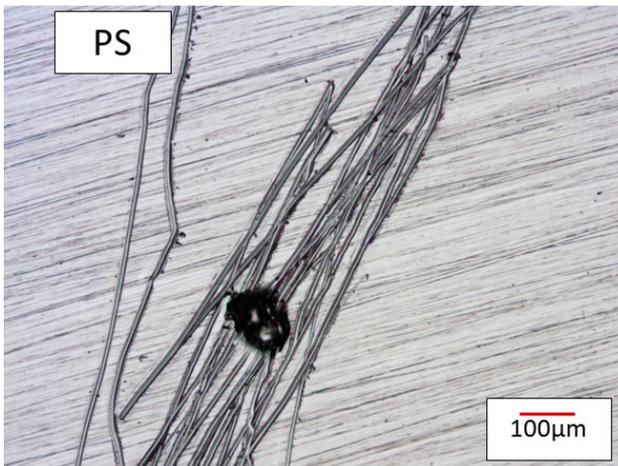


(a)

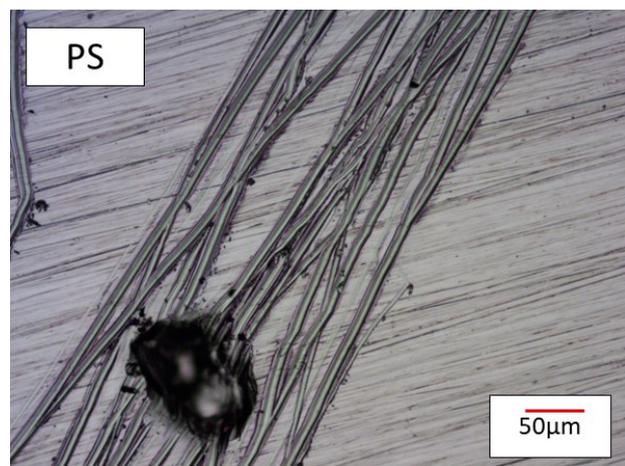


(b)

**Figura 4.21:** Fenomeni di corrosione per pitting sulla superficie esposta dei campioni AISI 316L S 0°, con ingrandimento 10x (a), e 20x (b)

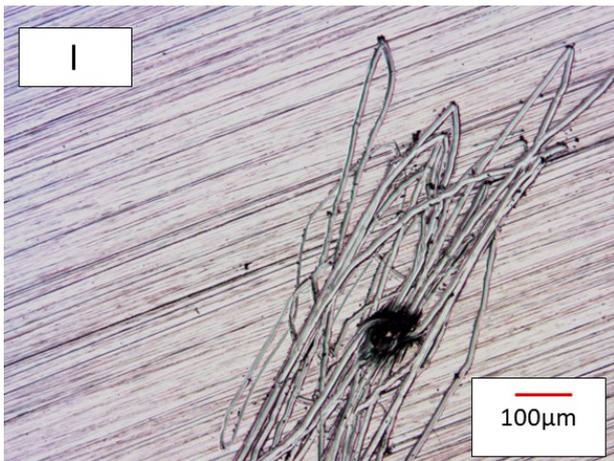


(a)

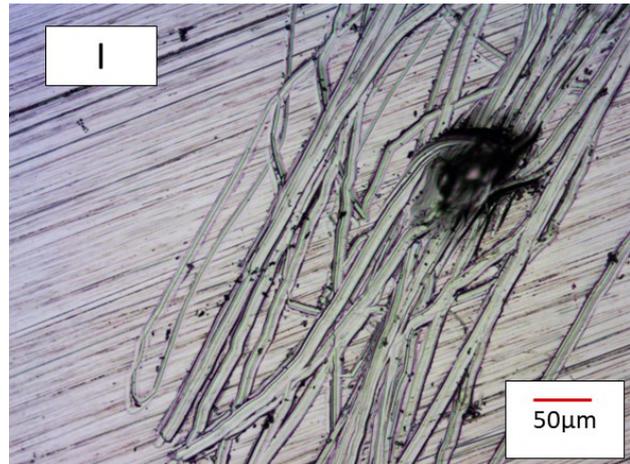


(b)

**Figura 4.22:** Fenomeni di corrosione per pitting sulla superficie esposta dei campioni AISI 316L PS 0°, con ingrandimento 10x (a), e 20x (b)

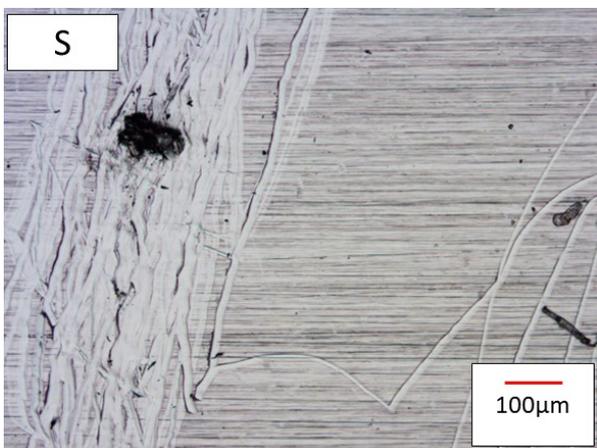


(a)

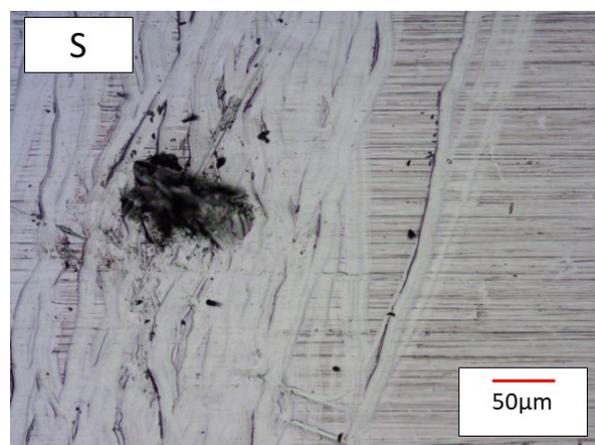


(b)

**Figura 4.23:** Fenomeni di corrosione per pitting sulla superficie esposta dei campioni AISI 316L I 45°, con ingrandimento 10x (a), e 20x (b)

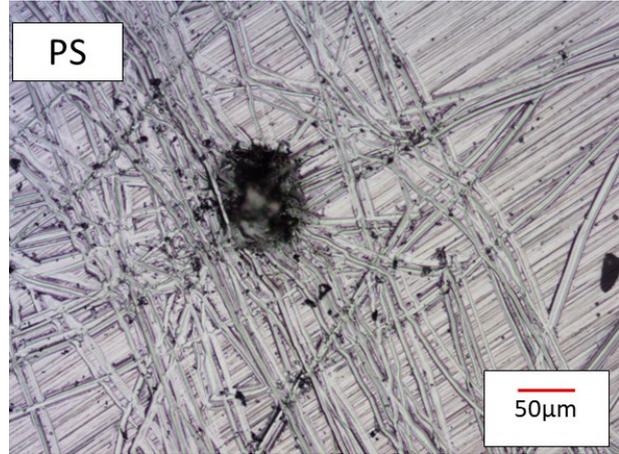
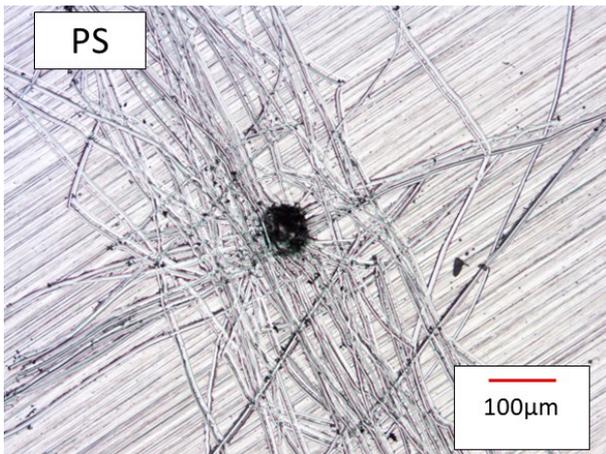


(a)

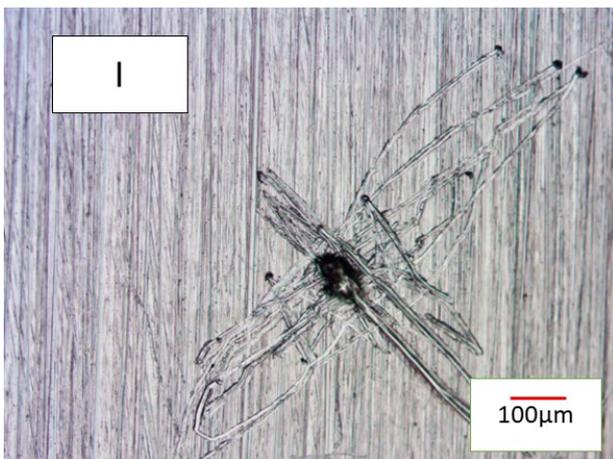


(b)

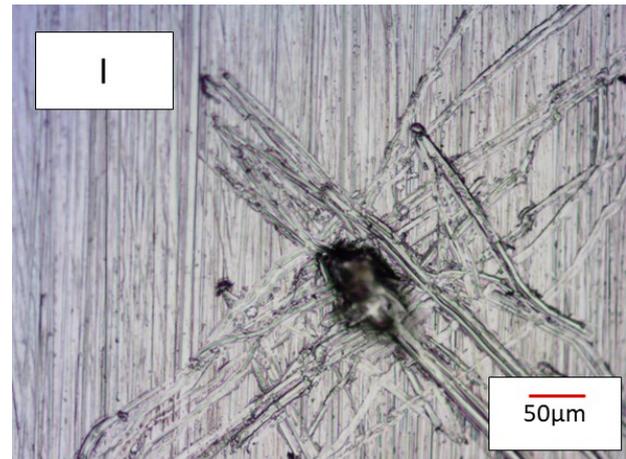
**Figura 4.24:** Fenomeni di corrosione per pitting sulla superficie esposta dei campioni AISI 316L S 45°, con ingrandimento 10x (a), e 20x (b)



**Figura 4.25:** Fenomeni di corrosione per pitting sulla superficie esposta dei campioni AISI 316L PS 45°, con ingrandimento 10x (a), e 20x (b)

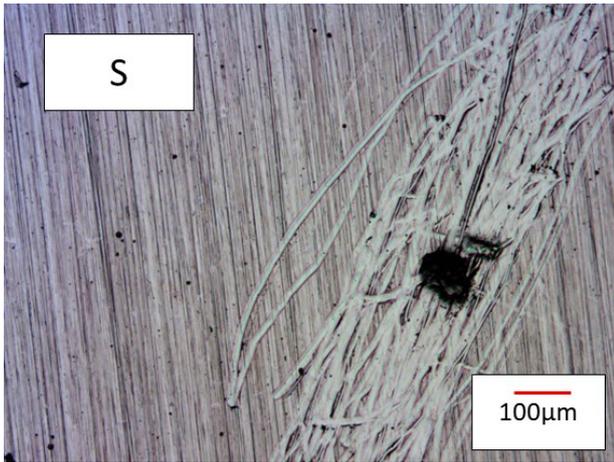


(a)

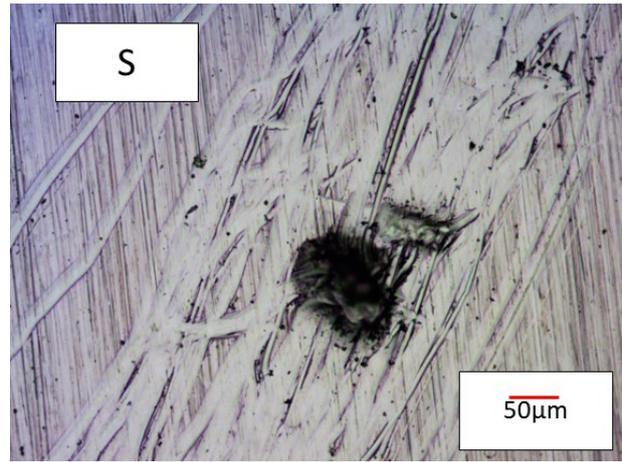


(b)

**Figura 4.26:** Fenomeni di corrosione per pitting sulla superficie esposta dei campioni AISI 316L I 90°, con ingrandimento 10x (a), e 20x (b)

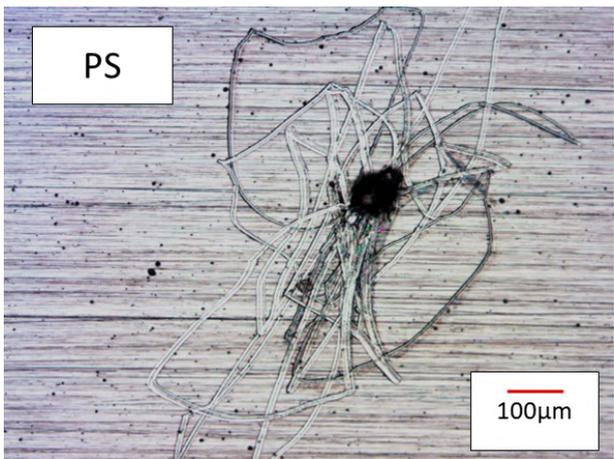


(a)

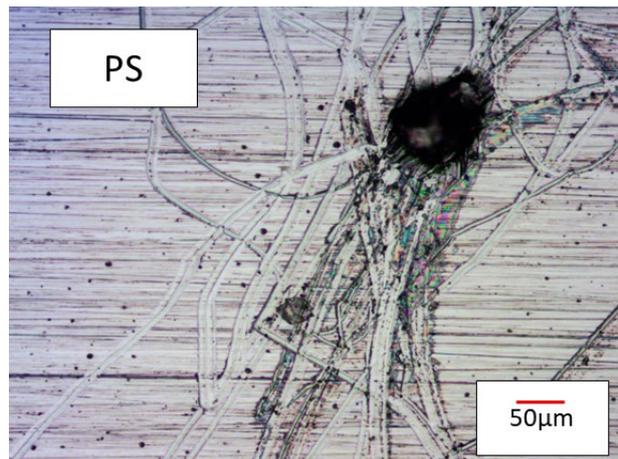


(b)

**Figura 4.27:** Fenomeni di corrosione per pitting sulla superficie esposta dei campioni AISI 316L S 90°, con ingrandimento 10x (a), e 20x (b)

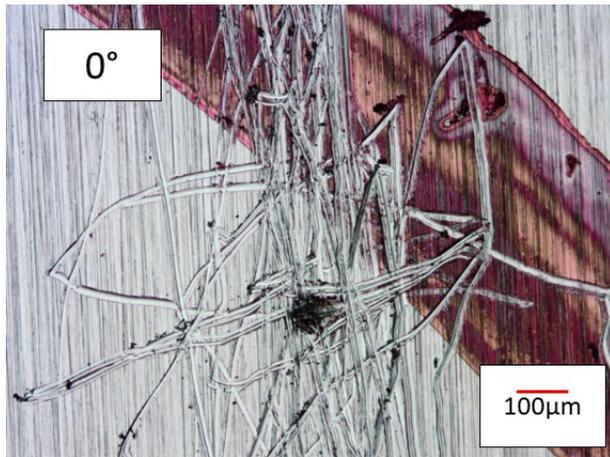


(a)

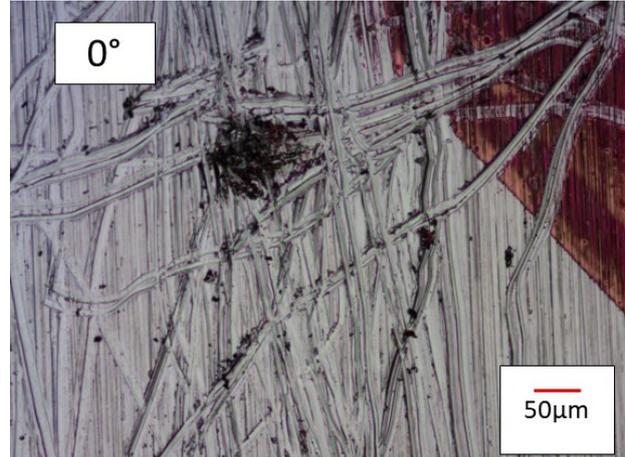


(b)

**Figura 4.28:** Fenomeni di corrosione per pitting sulla superficie esposta dei campioni AISI 316L PS 90°, con ingrandimento 10x (a), e 20x (b)

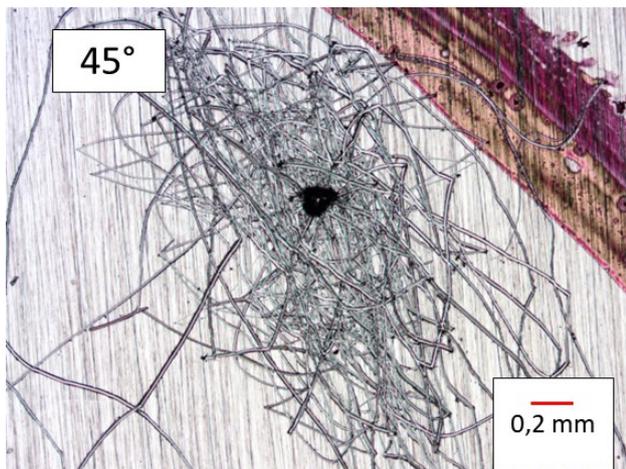


(a)

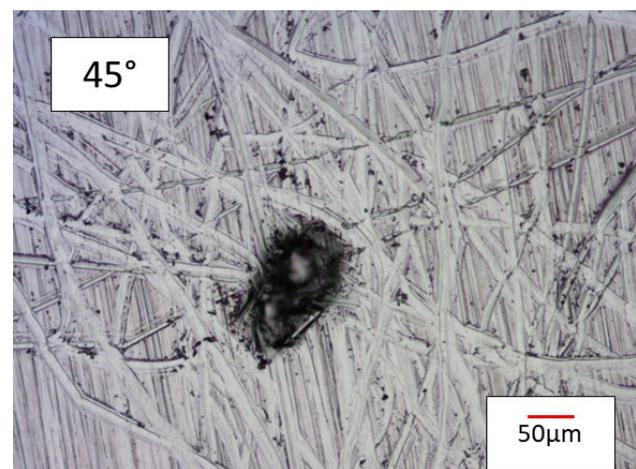


(b)

**Figura 4.29:** Fenomeni di corrosione per pitting sulla superficie esposta dei campioni AISI 316L LPBF 0°, con ingrandimento 10x (a), e 20x (b)

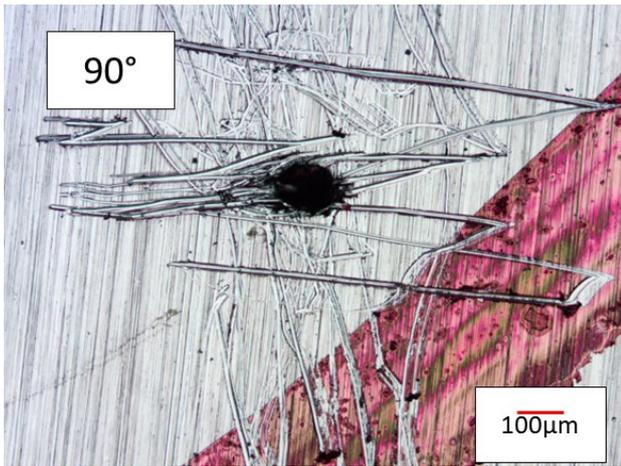


(a)

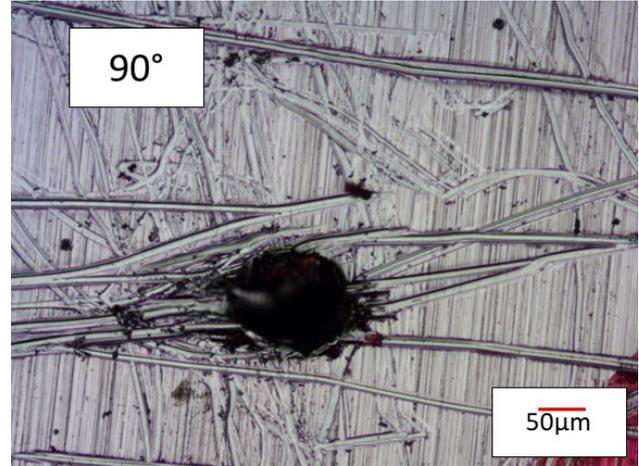


(b)

**Figura 4.30:** Fenomeni di corrosione per pitting sulla superficie esposta dei campioni AISI 316L LPBF 45°, con ingrandimento 10x (a), e 20x (b)

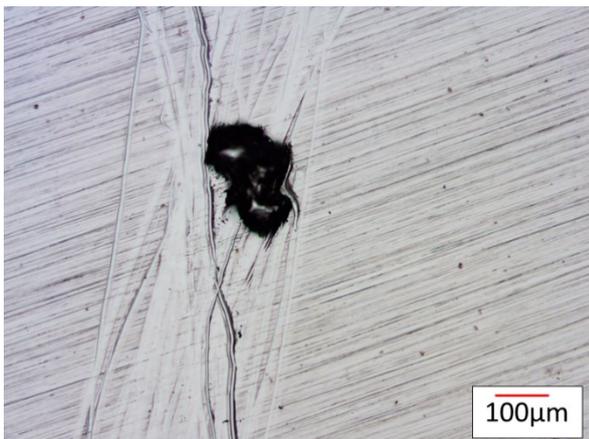


(a)

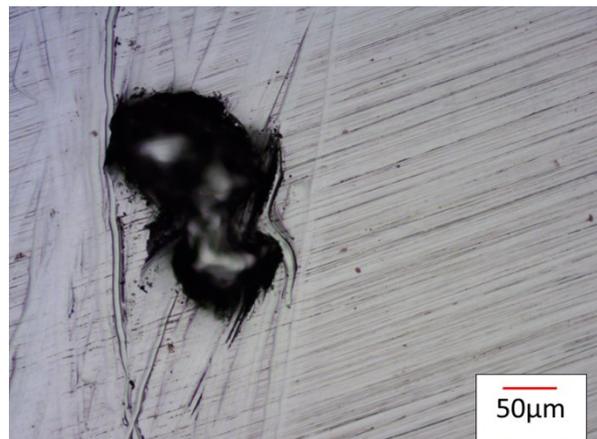


(b)

**Figura 4.31:** Fenomeni di corrosione per pitting sulla superficie esposta dei campioni AISI 316L LPBF 90°, con ingrandimento 10x (a), e 20x (b)

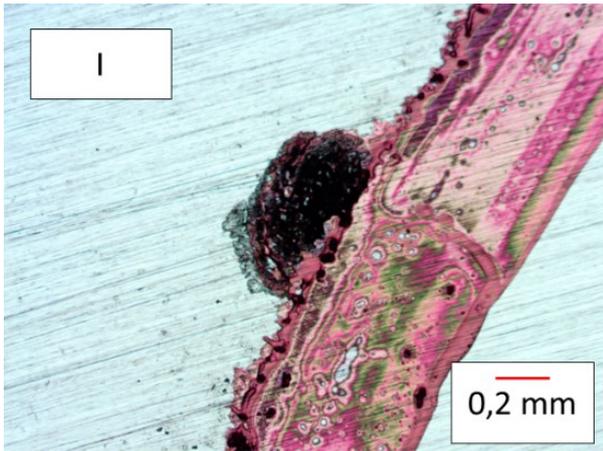


(a)

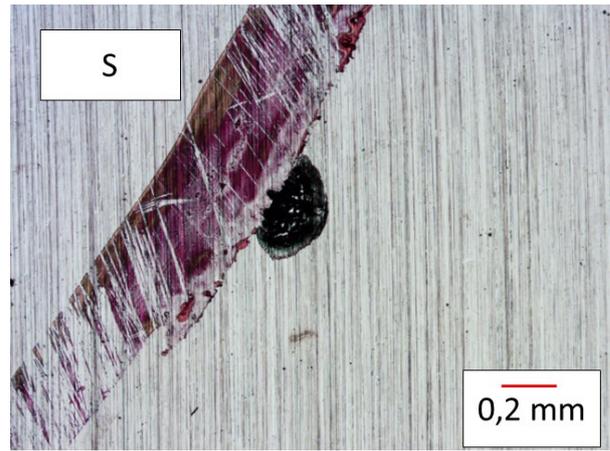


(b)

**Figura 4.32:** Fenomeni di corrosione per pitting sulla superficie esposta dei campioni AISI 316L Wrought, con ingrandimento 10x (a), e 20x (b).

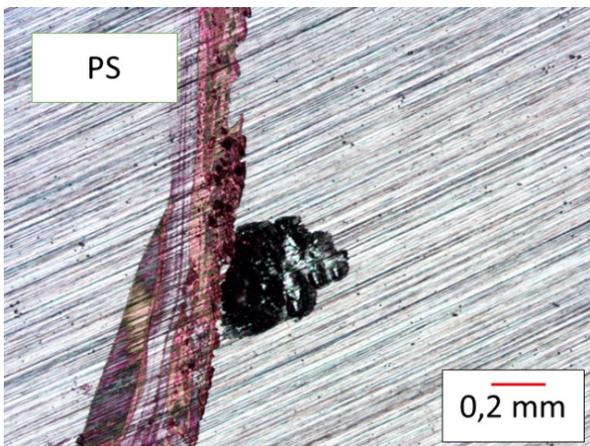


(a)



(b)

**Figura 4.33:** Fenomeni di corrosione per crevice sulla superficie esposta dei campioni AISI 316L I 90° (a), e S 45° (b)

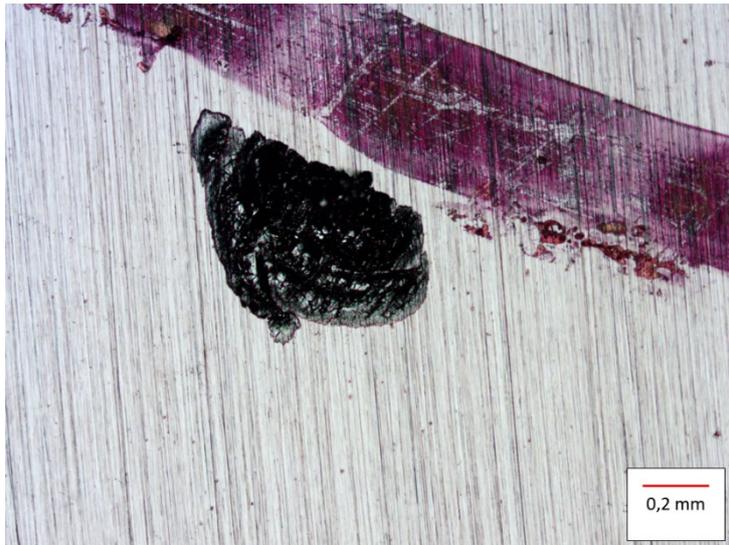


(a)



(b)

**Figura 4.34:** Fenomeni di corrosione per crevice sulla superficie esposta dei campioni AISI 316L PS 0° (a), e LPBF 45° (b)



**Figura 4.35:** Fenomeni di corrosione per crevice sulla superficie esposta dei campioni AISI 316L Wrought

## 5. Conclusioni

Lo scopo della sperimentazione è stato quello di indagare la resistenza a corrosione di campioni in acciaio AISI 316L stampati tramite tecnologia Binder Jetting™ e sinterizzati con tre diverse fornaci. Per avere un termine di paragone con altre tecnologie di AM e di fonderia, le misure sono state effettuate anche su campioni stampati tramite LPBF e campioni ottenuti tramite tecniche di fonderia convenzionale. I risultati delle misurazioni CPP hanno mostrato come i provini ottenuti per Binder Jetting abbiano avuto meno resistenza a corrosione per pitting rispetto ai provini Wrought ottenuti con tecnologie convenzionali e LPBF con orientazione rispetto al piano di stampa di 45° e 90°. Nei provini ottenuti con LPBF l'orientazione di stampa ha influito sulla resistenza a corrosione e nello specifico l'orientazione a 0° è risultata essere quella con meno resistenza a corrosione. In aggiunta si è evinto come i campioni LPBF con orientazione 45° e 90° abbiano avuto un comportamento simile al provino Wrought in termini di resistenza a corrosione. Per quanto riguarda i provini ottenuti tramite Binder Jetting™, i provini sinterizzati con Pure Sinter™ hanno mostrato resistenza a corrosione più alta rispetto a quelli sinterizzati con altre fornaci, mostrando dunque che la fornace di sinterizzazione ha effettivamente influito sul comportamento dei campioni. L'orientazione di stampa nei provini Binder Jetting™, non ha influito sulla resistenza a corrosione nei campioni PS e S, mentre I con orientazione di stampa a 90° ha avuto potenziali significativamente più bassi rispetto alle due altre orientazioni. Nei provini ottenuti per Binder Jetting™ si è osservata una maggiore presenza di eventi metastabili rispetto al provino Wrought e a quelli ottenuti tramite LPBF, in particolare le orientazioni a 0° dei provini S e I sono risultate essere quelle più soggette a tali fenomeni. Dalla microscopia ottica è emerso che tutti i provini hanno subito il fenomeno corrosivo del pitting. Sempre dalla microscopia ottica si è evinto come il fenomeno corrosivo del crevice sia comparso in modo particolare nei provini ottenuti da LPBF, che ne hanno mostrato presenza in tutte le direzioni di stampa, seppur in maniera molto più significativa nelle direzioni a 45° e 90°. L'orientazione di crescita rispetto al piano di stampa ha dunque inciso sulla comparsa di crevice, così come la tecnologia usata:

la presenza di crevice nei provini ottenuti per Binder Jetting™ è stata più rara, considerando il fatto che alcune direzioni di stampa non hanno mostrato presenza di tale fenomeno. I campioni S 90°, LPBF 0° e I 0° hanno avuto la stessa incidenza, per quanto riguarda il crevice, di un provino Wrought. Né l'orientazione di stampa, né la tecnologia utilizzata per l'ottenimento dei provini hanno inciso sulle dimensioni e morfologia dei pit osservati. In conclusione le tecnologie Additive Manufacturing rappresentano una grande innovazione per l'industria del futuro: foriere di innumerevoli vantaggi e foriere di una sostenibilità che dovrebbe tracciare la rotta del progresso tecnologico, vanno scandagliate ed indagate con l'obiettivo di essere rese attuabili per le più ampie applicazioni. I risultati conseguiti in questa tesi sono volti a costituire un ulteriore passo in avanti che possa permettere a questo tipo di tecnologia di accrescere la propria competitività.

# Bibliografia

- [1] T. Bellezze, "Dispense del corso di corrosione e protezione dei materiali."
- [2] K. V. Akpanyung and R. T. Loto, "Pitting corrosion evaluation: A review," in *Journal of Physics: Conference Series*, Institute of Physics Publishing, Dec. 2019. doi: 10.1088/1742-6596/1378/2/022088.
- [3] Paolo Spinelli, "Corrosione dei materiali metallici."
- [4] Walter Nicodemi, *Acciai e leghe non ferrose*, Seconda. Zanichelli, 2000.
- [5] P. H. Kaae and E. Z. Eikeland, "Corrosion Performance of Additively Manufactured Stainless Steel by Binder Jetting," *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, vol. 1249, no. 1, p. 012051, Jul. 2022, doi: 10.1088/1757-899x/1249/1/012051.
- [6] S. Mirzababaei and S. Pasebani, "A review on binder jet additive manufacturing of 316L stainless steel," Sep. 01, 2019, *MDPI Multidisciplinary Digital Publishing Institute*. doi: 10.3390/jmmp3030082.
- [7] Y. Mao, J. Yuan, Y. Heng, K. Feng, D. Cai, and Q. Wei, "Effect of hot isostatic pressing treatment on porosity reduction and mechanical properties enhancement of 316L stainless steel fabricated by binder jetting," *Virtual Phys Prototyp*, vol. 18, no. 1, 2023, doi: 10.1080/17452759.2023.2174703.
- [8] O. Abdulhameed, A. Al-Ahmari, W. Ameen, and S. H. Mian, "Additive manufacturing: Challenges, trends, and applications," *Advances in Mechanical Engineering*, vol. 11, no. 2, Feb. 2019, doi: 10.1177/1687814018822880.
- [9] D. R. B. S. Ian Gibson, *Additive Manufacturing technologies*, Second. 210AD.
- [10] N. Gilani, N. T. Aboulkhair, M. Simonelli, M. East, I. Ashcroft, and R. J. M. Hague, "Insights into drop-on-demand metal additive manufacturing through an integrated experimental and computational study," *Addit Manuf*, vol. 48, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.addma.2021.102402.
- [11] M. Ziaee and N. B. Crane, "Binder Jetting: A Review of Process, Materials, and Methods," 2019. [Online]. Available: <https://scholarsarchive.byu.edu/facpub>
- [12] N. B. Crane, "Impact of part thickness and drying conditions on saturation limits in binder jet additive manufacturing," *Addit Manuf*, vol. 33, May 2020, doi: 10.1016/j.addma.2020.101127.
- [13] H. Miyanaji, M. Orth, J. M. Akbar, and L. Yang, "Process development for green part printing using binder jetting additive manufacturing," Dec. 01, 2018, *Higher Education Press*. doi: 10.1007/s11465-018-0508-8.
- [14] T. Do, P. Kwon, and C. S. Shin, "Process development toward full-density stainless steel parts with binder jetting printing," *Int J Mach Tools Manuf*, vol. 121, pp. 50–60, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.ijmachtools.2017.04.006.
- [15] Z. Luo and Y. Zhao, "A survey of finite element analysis of temperature and thermal stress fields in powder bed fusion Additive Manufacturing," May 01, 2018, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.addma.2018.03.022.

- [16] W. E. King, H. G. Barth, V. M. Castillo, J. W. Gibbs, D. Hahn, and C. Kamath, "Observation of keyhole-mode laser melting in laser powder-bed fusion additive manufacturing," 2013.
- [17] J. Grünewald, F. Gehringer, M. Schmöller, and K. Wudy, "Influence of ring-shaped beam profiles on process stability and productivity in laser-based powder bed fusion of AISI 316L," *Metals (Basel)*, vol. 11, no. 12, Dec. 2021, doi: 10.3390/met11121989.
- [18] M. Zavala-Arredondo *et al.*, "Use of power factor and specific point energy as design parameters in laser powder-bed-fusion (L-PBF) of AlSi10Mg alloy," *Mater Des*, vol. 182, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.matdes.2019.108018.
- [19] E. Santecchia, S. Spigarelli, C. Paoletti, and M. Cabibbo, "Interazione laser-polveri metalliche ed effetti sul riciclo di materiale in processi di Laser Powder Bed Fusion (LPBF)," 2021.
- [20] M. Atapour, X. Wang, M. Persson, I. Odnevall Wallinder, and Y. S. Hedberg, "Corrosion of Binder Jetting Additively Manufactured 316L Stainless Steel of Different Surface Finish," *J Electrochem Soc*, vol. 167, no. 13, p. 131503, Jan. 2020, doi: 10.1149/1945-7111/abb6cd.
- [21] Y. Wu, R. M. German, D. Blaine, B. Marx, and C. Schlaefter, "Effects of residual carbon content on sintering shrinkage, microstructure and mechanical properties of injection molded 17-4 PH stainless steel."
- [22] V. B. Vukkum and R. K. Gupta, "Review on corrosion performance of laser powder-bed fusion printed 316L stainless steel: Effect of processing parameters, manufacturing defects, post-processing, feedstock, and microstructure," Sep. 01, 2022, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.matdes.2022.110874.
- [23] P. Forcellese, S. Belegni, A. Silvi, T. Mancina, M. Simoncini, and T. Bellezze, "Study of corrosion resistance of 17-4 PH stainless steel as-sintered and heat-treated samples manufactured by Bound Metal Deposition TM."
- [24] P. Forcellese, T. Mancina, M. Simoncini, and T. Bellezze, "Investigation on Corrosion Resistance Properties of 17-4 PH Bound Metal Deposition As-Sintered Specimens with Different Build-Up Orientations," *Metals (Basel)*, vol. 12, no. 4, Apr. 2022, doi: 10.3390/met12040588.
- [25] J. I. Ahuir-Torres *et al.*, "A Study of the Corrosion Resistance of 316L Stainless Steel Manufactured by Powder Bed Laser Additive Manufacturing," *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 14, no. 17, Sep. 2024, doi: 10.3390/app14177471.
- [26] "Desktop Metal-ShopSystem."
- [27] "Desktop Metal-PureSinter."
- [28] "Ipsen Global."

## Ringraziamenti

Vorrei ringraziare tutte le persone che mi sono state accanto durante questo percorso, un percorso temprante, denso di gioie e dolori. Vorrei ringraziare il professore Tiziano Bellezze per l'opportunità di crescita formativa che mi ha concesso e il grande interesse per l'argomento che con grande spirito riesce a trasmettere. Vorrei ringraziare anche Pietro e Wasiq che mi hanno aiutato tanto durante il percorso di tirocinio.

I ringraziamenti mi si sciolgono al sole talmente tanta è la luce che mi sta abbagliando. I pensieri e le emozioni si propongono nella mia testa al ritmo incessante del battito del cuore, decisamente sovraeccitato, matto da legare. Come districare queste emozioni e dissipare il velo di questa chimerica sensazione? Le parole possono aiutare ma non sono abbastanza; vorrei abbracciarvi tutti in un disperato moto di catarsi, fors'anche con la possibilità di essere in grado di riflettere su quanto siano colorati i colori ora. Ringrazio i miei genitori che mi hanno sempre supportato. Ringrazio Alessandro e Marco, amici di una vita, compagni di mille avventure. Ringrazio Mattia, che si è presentato nella mia vita in un momento molto difficile. Ringrazio Antonio e Daniele per il loro aiuto durante il percorso di studi e per la grande amicizia nata. Voglio brindare a tutti loro, alle amicizie primeve e a quelle più recenti. Brindo alla vita.