



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE
FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Corso di Laurea triennale in Ingegneria Meccanica

**“Caratterizzazione della resistenza a corrosione localizzata di
campioni in acciaio inox ottenuti con tecnologia Direct Energy
Deposition e trattati termicamente”**

**“Characterization of localized corrosion resistance of
stainless steel samples obtained with Direct energy
Deposition technology and heat-treated”**

Relatore:

Prof. Tiziano Bellezze

Tesi di Laurea di:

Jacopo Eugeni

Correlatore:

Dott. Wasiq Ali Khan

A.A. 2025 / 2026

Sommario

1	Introduzione	1
2	Cenni sul processo di Corrosione	2
2.1	Generalità	2
2.2	Categorie di corrosione	2
2.3	Morfologie di corrosione	2
2.4	Corrosione localizzata per pitting	3
2.5	Corrosione localizzata per crevice	4
3.	Caratteristiche degli acciai inossidabili e metodologie di fabbricazione	7
3.1	Additive Manufacturing	7
3.2	Direct Energy Deposition	7
3.3	17-4 PH	8
4	Materiali e Metodi	9
4.1	Materiali	9
4.2	Parametri di processo usati nella DED	9
4.3	Trattamenti termici	10
4.4	Composizione Chimica	10
4.5	Microstruttura	10
4.5.1	Microscopia Ottica	10
4.5.2	Microscopia Elettronica	11
4.5.3	Diffrazione a raggi X	13
4.6	Durezza	13
4.7	Test Elettrochimici	15
4.7.1	Open Circuit Potential	15
4.7.2	Cyclic Potentiodynamic Polarization	16
5	Risultati e Discussioni	20
5.1	Microstruttura	20
5.1.1	Microscopia Ottica	20
5.1.2	Microscopia Elettronica	25
5.1.3	Diffrazione a raggi x	28
5.2	Durezza	28
5.3	Test Elettrochimici	29
5.3.1	Open Circuit Potential	29
5.3.2	Cyclic Potentiodynamic Polarization	30
6	Conclusione	33
	Bibliografia	35

1 Introduzione

L'acciaio inossidabile martensitico indurente per precipitazione 17-4 PH è un materiale ampiamente consolidato a livello industriale, molto impiegato in settori esigenti come quello aerospaziale, navale e chimico. Tale diffuso impiego deriva dall'eccellente compromesso offerto, combinando ottime proprietà meccaniche a una resistenza alla corrosione soddisfacente, poco inferiore a quella degli acciai inossidabili austenitici tradizionali. Negli ultimi anni le tecnologie di additive manufacturing hanno aperto nuove prospettive per la produzione di componenti metallici. Sebbene la stampa 3D del 17-4 PH sia già documentata per le tecnologie a letto di polvere, l'impiego della tecnologia Direct Energy Deposition (DED) su questa specifica lega è un campo ancora in via di sviluppo. La tecnologia DED risulta molto interessante per l'industria (riparazione di componenti danneggiati) ma è caratterizzata da dinamiche termiche di produzione complesse. Le elevate velocità di raffreddamento e i ripetuti cicli di riscaldamento generano nel materiale una microstruttura e uno stato tensionale che differiscono molto dalle altre tecnologie, ma anche dal materiale classico forgiato. Il presente lavoro di tesi nasce proprio dalla necessità di indagare queste differenze. Un ulteriore aspetto trattato riguarda l'applicazione e l'efficacia dei trattamenti post processo (solubilizzazione e invecchiamento), storicamente ottimizzati per incrementare la durezza del 17-4 PH tradizionale, ma l'applicazione di questi stessi trattamenti su un materiale prodotto con DED rappresenta un'incognita. L'obiettivo del presente lavoro di tesi è stato quindi quello di esaminare il comportamento del 17-4 PH DED, al fine di valutare se i trattamenti termici inducano variazioni positive o negative sulle elevate proprietà meccaniche e sulla resistenza alla corrosione del materiale in esame.

2 Cenni sul processo di Corrosione

2.1 Generalità

La corrosione è un fenomeno elettrochimico molto comune in alcuni tipi di materiali, in particolare metalli o leghe metalliche, che consiste in un'interazione irreversibile tra i metalli stessi e specifiche sostanze. Queste interazioni portano al deterioramento o alla degradazione del materiale, causando perdita di prestazioni meccaniche, chimiche e fisiche, arrivando a provocare rotture. Valutando questa interazione da un punto di vista termodinamico la corrosione rappresenta per i metalli la tendenza a ritornare al loro stato energeticamente più stabile. Questo coincide spesso con quello dei minerali da cui sono stati estratti, come ossidi, idrossidi, solfuri o carbonati. Esistono però anche alcuni metalli, come l'oro, che risultano essere molto meno suscettibili alla corrosione, grazie alla loro scarsa affinità con l'ossigeno. Questi metalli vengono definiti nobili.

2.2 Categorie di corrosione

I processi corrosivi di interesse per le applicazioni in esame avvengono in presenza di un elettrolita liquido e prendono il nome di **corrosione ad umido**. La corrosione ad umido è un fenomeno di natura elettrochimica. Esso non si manifesta come una singola reazione, ma come un insieme di reazioni simultanee che avvengono in siti distinti della superficie metallica. Il processo è assimilabile al funzionamento di una cella galvanica in corto circuito, che si forma spontaneamente sulla superficie del materiale.

- **Anodo:** è la zona dove avviene la reazione di ossidazione, qui il metallo passa dallo stato elementare allo stato ionico, con un conseguente rilascio di elettroni;
- **Catodo:** è la zona, sulla superficie metallica, con un potenziale elettrochimico più nobile. Qui avviene la reazione di riduzione, in cui una specie chimica presente nell'elettrolita consuma gli elettroni prodotti dall'anodo. Il catodo non si corrode. La reazione catodica dipende fortemente dal pH e dalla presenza di ossigeno;
- **Elettrolita:** è la soluzione acquosa (acqua, umidità, condensa) che bagna sia l'anodo che il catodo. La sua funzione è quella di chiudere il circuito permettendo la conduzione degli ioni. La velocità della corrosione dipende molto dalla conducibilità dell'elettrolita.

2.3 Morfologie di corrosione

La corrosione, come mostrano le Fig 2.1 e Fig 2.2 [1], [2], può presentarsi attraverso tre diverse tipologie:

- **Corrosione generalizzata:** coinvolge l'intera superficie del materiale a contatto con l'elettrolita, progredendo in modo uniforme e determinando una riduzione omogenea dello spessore;
- **Corrosione localizzata:** Coinvolge uno o più punti isolati della superficie a contatto con l'elettrolita, dando origine a cavità (ulcere, crateri, pit o cricche);
- **Corrosione selettiva:** Coinvolge solamente alcune aree del materiale, spesso nelle leghe, avendo elementi più deboli rispetto ad altri.

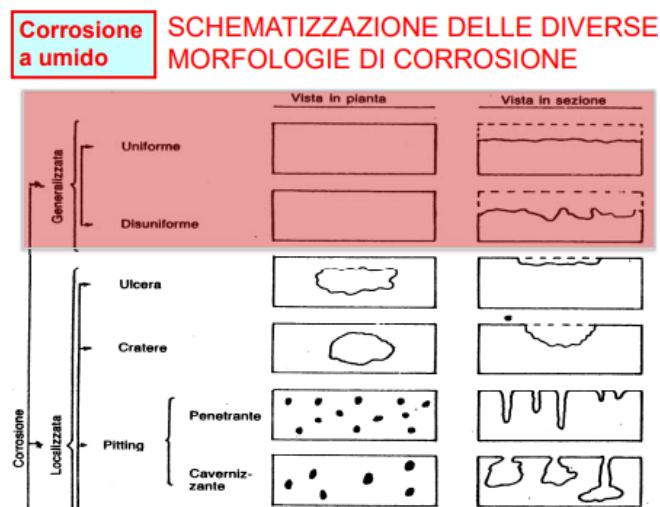


Figura 2.1 - Tipologie di corrosione generalizzata



Figura 2.2 - Tipologie di corrosione per pitting

2.4 Corrosione localizzata per pitting

La corrosione per pitting, Fig 2.2 [2], è una delle forme di corrosione localizzata più insidiosa. A differenza della corrosione uniforme, il pitting si manifesta con un attacco che porta alla formazione di piccole cavità. La pericolosità risiede nel fatto che può portare alla perforazione strutturale con una

perdita di massa del materiale, spesso impercettibile, rendendo difficile da rilevare visivamente prima del cedimento. Generalmente, i pit (alveoli o cavità) presentano un diametro esterno compreso tra 0,1 e 2 mm. Questo fenomeno è tipico dei metalli che generano uno strato passivante per difendersi dalla corrosione, come negli acciai inossidabili, nell'alluminio o nel titanio. Negli acciai inossidabili questo strato di passivazione è costituito principalmente da Cr_2O_3 , ossido di cromo. Quando questo film passivante viene danneggiato inizia la corrosione localizzata. L'agente innescante più comune e aggressivo è la presenza nell'ambiente di ioni cloruro (Acqua di mare, NaCl). Le fasi per la formazione di un pit sono due, l'innescò e la propagazione.

1. **Innesco:** L'innescò ha inizio quando il film di passivazione viene danneggiato da ioni cloruro, specialmente nei punti più deboli del film (bordi di grano, bande di scorrimento, inclusioni). Una volta che lo strato si è danneggiato il materiale prova a ripristinare il film di passivazione dando origine a pitting metastabile. Se invece il materiale non riesce a ripristinare il film di passivazione si avrà un pit;
2. **Propagazione:** La fase di propagazione è la più rilevante nella formazione dei pit. Qui si ha la formazione di una micro-cella galvanica tra la limitata superficie scoperta del metallo (dove lo strato passivante è stato danneggiato) e la vasta superficie di strato passivo rimasta integra. Inoltre, all'interno della cavità, si crea un ambiente completamente diverso da quello esterno. L'elevata presenza di ioni metallici nel fondo della cavità causa la formazione di ioni idrogeno per idrolisi, che portando il pH a valori molto bassi acidificano la soluzione, favorendo maggiormente la non ri-passivazione del film protettivo. Nella Fig 2.3 [2] vengono mostrate le due tipologie di pit esistenti.

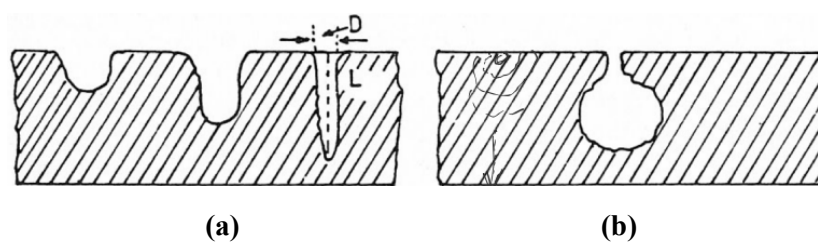


Figura 2.3 - (a) Pitting penetrante, (b) pitting cavernizzante

2.5 Corrosione localizzata per crevice

La corrosione localizzata per crevice, mostrata nella Fig 2.4 [3], o corrosione interstiziale, presenta molte somiglianze con la propagazione del pitting, ma differisce in modo fondamentale nella fase di innescò, che è strettamente legata alla geometria del componente anziché a un difetto microscopico. È una forma di corrosione localizzata che si verifica in zone di stagnazione o interstizi, dove la soluzione (l'elettrolita) ha difficoltà a circolare. Esempi tipici di queste zone sono sotto le guarnizioni

e accoppiamento tra viti e bulloni. Il meccanismo avviene sempre con l'auto-propagazione e la differenza di aerazione tra le due zone interno ed esterno. Le fasi sono sempre due:

1. **Innesco:** Durante la fase di innesco, illustrata in Fig 2.5 [3], la concentrazione di ossigeno all'interno dell'interstizio è molto bassa, in quanto l'ossigeno viene consumato dalla reazione catodica e non riesce a rigenerarsi a causa della geometria degli accoppiamenti. A questo punto si ha una cella ad aerazione differenziale, dove la superficie esterna all'interstizio sarà il catodo (ossigeno abbondante), mentre la superficie interna sarà l'anodo, proprio perché l'ossigeno essendo limitato non completa la reazione, che per avvenire deve consumare quindi ioni metallici da scambiare con l'ossigeno;
2. **Propagazione:** Da qui si ha la propagazione, con il meccanismo identico a quello che si ha nel pitting. Quindi inizialmente la formazione di ioni metallici, che nell'interstizio crea una grande quantità di ioni metallici positivi, che devono essere bilanciati da ioni Cl^- . Successivamente l'idrolisi degli ioni metallici genera ioni H^+ che acidificando la soluzione provocano l'abbassamento del pH, rendendo la soluzione acida. Si ostacola quindi la riformazione dello strato protettivo passivante.

SCHEMATIZZAZIONE DELLE DIVERSE MORFOLOGIE DI CORROSIONE

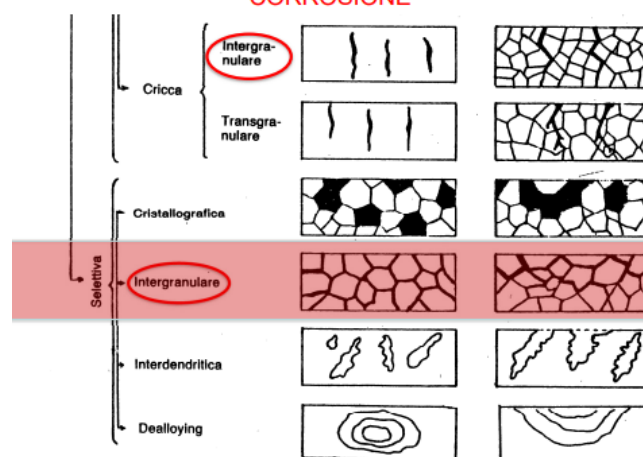
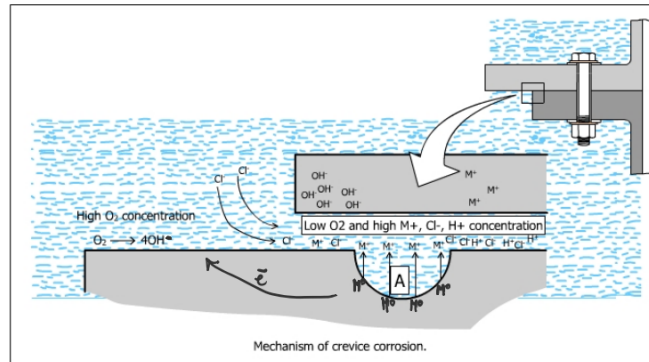


Figura 2.4 - Tipologie di corrosione per crevice

CORROSIONE INTERSTIZIALE O "CREVICE» MECCANISMO



Gli ioni Cl^- sono attirati all'interno dell'interstizio dagli ioni M^{n+} generati dalla corrosione

Figura 2.5 - Meccanismo di inizio del crevice

3. Caratteristiche degli acciai inossidabili e metodologie di fabbricazione

3.1 Additive Manufacturing

L'Additive manufacturing è un insieme di processi che consente la costruzione di oggetti tridimensionali aggiungendo materiale strato dopo strato, partendo da un modello sviluppato tramite un software di disegno CAD. Per gli acciai inossidabili spesso la produzione additiva avviene tramite l'utilizzo di una polvere contenente gli elementi di lega già disposti in percentuale. Esistono diversi tipi di tecnologie di additive manufacturing, le più diffuse sono quelle basate sul laser e quelle basate sul fascio di elettroni ad alta energia. Incluse in questa categoria ci sono la Powder Bed Fusion (PBF) e la Direct Energy Deposition (DED), che compongono circa il 70% del mercato nel 2020. Esistono inoltre tecniche (come il Binder Jetting) dove viene utilizzato un legante polimerico depositato su uno strato di polvere metallica che permette di unire temporaneamente i layer. Questo legante polimerico viene poi eliminato all'interno di un forno, consentendo la sinterizzazione e la saldatura dei vari strati in un unico blocco [4].

3.2 Direct Energy Deposition

La Direct Energy Deposition è una delle diverse tecniche facenti parte dei processi additivi e in specifico quella utilizzata nei campioni in esame. Particolarmente adatta per la produzione di acciai inossidabili, utensili in acciaio, leghe di titanio, leghe di alluminio e ceramiche. Il processo si avvale di una sorgente di calore ad alta densità di energia, la quale genera un bagno fuso nel quale viene introdotto il materiale d'apporto. Quest'ultimo, fondendo in via istantanea, forma un cordone continuo (pista). Una volta completata la forma la sorgente termica e l'ugello vengono sollevati di un valore preimpostato in fase di slicing (software che converte un disegno CAD in codice movimenti per la fonte di calore), procedendo con lo strato successivo. L'ugello è libero di muoversi in tre dimensioni tramite l'utilizzo di bracci robotici, ricreando perfettamente la forma progettata nel software CAD. I vantaggi chiave di questa tecnologia sono numerosi:

1. Vasta tipologia di materiali utilizzabili;
2. Produzione multi materiale non solamente metallico;
3. Migliori proprietà meccaniche statiche e dinamiche rispetto ad altre tecnologie AM;
4. Le caratteristiche meccaniche possono essere diverse in ogni punto del pezzo in base alle esigenze;
5. fabbricare componenti ex novo, nonché l'opportunità di riparare componenti precedentemente usurati;
6. Alti livelli di deposizione;
7. Produzione di pezzi non perfettamente orizzontali;

8. Utilizzabile anche senza gravità, in camere da vuoto.

Gli svantaggi invece sono:

1. Tensioni residue dovute al raffreddamento disomogeneo della superficie;
2. Complessità limitata specialmente nelle macchine con solamente tre gradi di libertà;
3. Spesso richiesti trattamenti post-produzione;
4. Bassa efficienza della polvere.

Gli utilizzi di questa tecnologia sono ormai molto diffusi, con l'esistenza anche già di aziende che la utilizzano per produrre componentistica (General Electric Aerospace) in larga scala. L'utilizzo più diffuso è certamente la riparazione di parti notevolmente costose da costruire da zero [5].

3.3 17-4 PH

L'acciaio 17-4 PH (AISI 630) è un acciaio inossidabile martensitico ad alte prestazioni, apprezzato per la sua eccellente combinazione di elevata resistenza meccanica, durezza e buona resistenza alla corrosione. La sigla "PH" sta per Precipitation Hardening (indurente per precipitazione).

A differenza degli acciai inossidabili austenitici comuni come il 316 che non possono essere induriti tramite trattamento termico, il 17-4 PH è stato progettato specificatamente per questo scopo. La sua composizione chimica gli permette di subire un processo di indurimento in due fasi.

1. **Solubilizzazione:** Consiste in un riscaldamento ad alta temperatura (circa 1040°C) seguito da raffreddamento rapido. Questo scioglie i precipitati e omogenizza la microstruttura, e lo rende ideale per la lavorazione meccanica;
2. **Invecchiamento:** Dopo che il pezzo è stato lavorato nella sua forma finale viene sottoposto a un secondo trattamento termico a temperatura molto più bassa (tra 480°C e 620°C) per 2/4 ore. Durante questo "invecchiamento", particelle microscopiche di rame precipitano all'interno della struttura cristallina dell'acciaio. Questi precipitati fungono da ostacoli fisici che limitano il moto delle dislocazioni all'interno del reticolo cristallino, aumentando drasticamente la durezza, la resistenza alla trazione, la resistenza allo snervamento e la resistenza a fatica.

Grazie a questo eccezionale equilibrio tra forza, resistenza alla corrosione e facilità di indurimento, il 17-4 PH è ampiamente utilizzato in settori esigenti quali aerospaziale, oil e gas, petrolchimico, industria alimentare e stampi [6].

4 Materiali e Metodi

4.1 Materiali

I materiali utilizzati durante gli esperimenti sono campioni di dimensione 20 mm x 20 mm ottenuti tramite tecnologia Direct Energy Deposition. Sono stati inglobati a freddo in resina acrilica per due diverse motivazioni. In primo luogo, l'inclusione in resina agevola le operazioni di lappatura, permettendo di maneggiare i campioni in modo saldo e sicuro; in secondo luogo, risulta essenziale per isolare elettricamente l'intero campione, lasciando esposta unicamente la faccia sulla quale verranno eseguiti i test. Viene poi posizionato sopra la faccia in analisi anche un nastro di poliammide dove viene precedentemente effettuato un foro al centro con un punzone di 16 mm di diametro. Questo permette il contatto con l'elettrolita solamente nel cerchio di 16 mm centrale, con un'area di 2cm². Per mantenere il contatto elettrico dei campioni durante l'immersione nella soluzione elettrolitica di prova si utilizzano delle aste filettate, inserite all'interno del campione, isolate da una guaina di plastica. Le aste vengono quindi avvitate nel foro del campione e le guaine sigillate all'interno della resina tramite colla epossidica bicomponente. Questa rende impermeabile il punto di connessione tra la guaina dell'asta e la resina, non permettendo quindi l'ingresso di acqua nella filettatura, il che altererebbe l'area esposta all'elettrolita, invalidando le misurazioni.

4.2 Parametri di processo usati nella DED

I campioni esaminati sono stati fabbricati in un'atmosfera protetta di argon 5.0 (99.999%) utilizzando il INSSTEK MX-600 (InssTek, Daejeon, Korea) equipaggiato con un laser infrarosso da 2 kW a fibra Yttrium (lunghezza d'onda di 1070nm), con impostati i parametri illustrati nella Tab 4.1. Durante il processo di deposizione è stato applicato il Direct metal tooling (DMT). In questa modalità il processo di deposizione è controllato al fine di mantenere costante l'altezza del layer, regolando in retroazione la potenza del laser. Vengono utilizzati poi sensori ottici per mantenere la distanza di 9mm dall'estrattore alla melting pool. La strategia di deposizione dei layer è del tipo zig-zag, con una rotazione di 90° ogni layer.

Tabella 4.1 - Parametri di processo dei vari moduli DED

Module	SDM800	SDM1600	SDM2400
Laser power (W)	~500	~950	~1300
Laser scanning speed (mm/min)	849	849	849
Beam diameter (μm)	800	1600	2400
Layer thickness (μm)	250	600	900
Hatch distance (μm)	500	1100	1500
Powder feed rate (g/min)	3.5	5.6	10.0
Gas flow (l/min)	15	23	33
Deposition time (min)	101	34	22

4.3 Trattamenti termici

I campioni di tipologia “As-Deposited” dopo i test sono stati sottoposti a due tipi di trattamenti termici:

- **Solution Annealing (S):** Il campione è stato solubilizzato a $1040^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$ per 1 ora e successivamente temprato in acqua (water quenching);
- **Solution Annealing + Aging (SA):** Il campione è stato solubilizzato a $1040^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$ per un’ora, per poi subire un trattamento di invecchiamento (H900) a $480^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$ per 1 ora.

I campioni analizzati verranno quindi successivamente descritti come segue:

- **17-4_PH_DED_As-Deposited:** Campione senza trattamenti;
- **17-4_PH_HT_DED_S:** Campione sottoposto a Solution annealing;
- **17-4_PH_HT_DED_SA:** Campione sottoposto a Solution annealing e successivamente Aging.

4.4 Composizione Chimica

Al fine di verificare l’effettiva composizione chimica del materiale per ciascuno dei campioni in esame, è stata effettuata un’analisi composizionale sfruttando uno spark analyzer, uno strumento utilizzato per rilevare la composizione chimica elementare di una lega metallica ignota. La Tab 4.2 descrive con precisione la composizione chimica trovata.

Tabella 4.2 - Composizione chimica acciai in oggetto

Campione	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Mo	%Ni	%Al	%Co	%Cu
AD	0.027	0.632	0.707	0.02	0.013	16.67	0.109	4.71	0.01	0.060	4.182
S	0.027	0.59	0.4	0.02	0.013	15.52	0.109	3.63	0.01	0.060	3.71
SA	0.027	0.61	0.29	0.02	0.013	15.61	0.109	3.93	0.01	0.060	3.71

4.5 Microstruttura

4.5.1 Microscopia Ottica

La microscopia ottica è una tecnica di analisi che utilizza la luce e un sistema di lenti per generare un’immagine ingrandita di superfici molto piccole. Una fonte luminosa proietta un fascio di luce su una superficie. Questa luce viene focalizzata su una parte del campione in analisi attraverso uno specchio. La luce che riflette dal campione viene ingrandita attraverso la lente, con l’ingrandimento selezionato, e poi mostrata capovolta sull’oculare. In questo caso l’analisi è stata effettuata con un microscopio ottico Olympus BX51, mostrato in Fig 4.1, con 5 tipi diversi di ingrandimenti (5x,10x,20x,50x,100x). Il principale limite di questa tecnica risiede nel fatto che la luce visibile

possiede una lunghezza d'onda che impone un limite fisico invalicabile alla risoluzione, non permettendo di distinguere dettagli al di sotto di determinate dimensioni.



Figura 4.1 - Olympus BX51

4.5.2 Microscopia Elettronica

La microscopia elettronica è una tecnica avanzata di analisi che permette di ottenere immagini di un campione con ingrandimenti e una capacità di dettaglio estremamente elevati, impossibili da raggiungere con altri metodi. Una sorgente (cannone a emettitore di campo) emette un fascio di elettroni che attraverso delle bobine elettromagnetiche viene concentrato in uno specifico punto della superficie. Gli elettroni, a differenza della luce, hanno una lunghezza d'onda molto più piccola e questo permette una messa a fuoco perfetta anche ad ingrandimenti molto elevati (fino a 15000x). Tutto il fascio e il campione sono contenuti all'interno di una camera a vuoto, avente una pressione di circa 10^{-6} bar. Quando il fascio di elettroni colpisce la superficie alcuni di questi rimbalzeranno. Nella camera si hanno infatti diversi rilevatori che permettono l'analisi degli elettroni rimbalzati dalla superficie. Il microscopio utilizzato in questo lavoro è uno Zeiss Supra 40, mostrato in Fig 4.2, equipaggiato con 3 rilevatori differenti:

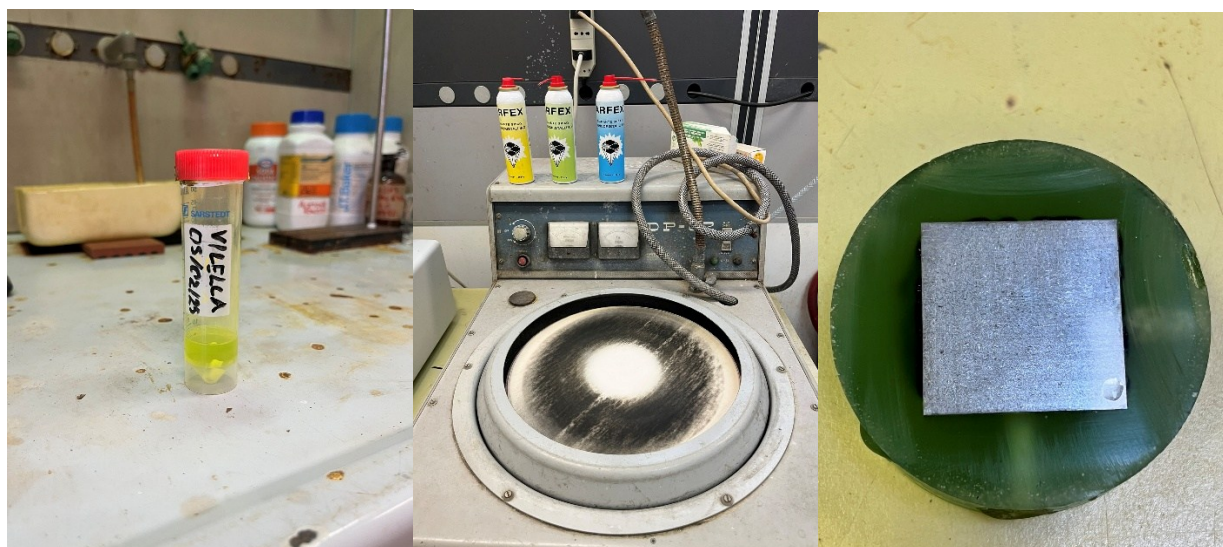
- **Rilevatore per elettroni secondari:** Rilevatore in grado di analizzare gli elettroni strappati dalla superficie del campione, necessario per analizzare la morfologia della superficie del campione;
- **Rilevatore per elettroni retrodiffusi:** Rilevatore in grado di analizzare gli elettroni del fascio primario che rimbalzano elasticamente indietro. La quantità di questi elettroni dipende molto dal numero atomico degli elementi. Le parti più chiare saranno elementi “pesanti”, le parti più scure saranno invece elementi più “leggeri”;

- **Rilevatore EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy):** Rilevatore in grado di analizzare i raggi X emessi durante il riempimento delle lacune elettroniche dei gusci più interni (differente per ogni elemento) e quindi di capire che tipo di elemento si sta osservando. Con questo rilevatore è possibile analizzare un singolo punto dell'immagine ottenuta al SEM oppure ottenere una mappa con evidenziati tutti i diversi elementi in una sola immagine, potendo vedere disposizione e quantità di quest'ultimi.



Figura 4.2 - Zeiss Supra 40

Per questa analisi il campione è stato preparato con una tecnica di lappatura a secco (Fig 4.3 (c)), con un panno abrasivo a 1 μm montato su una lappatrice a secco (Fig 4.3 (b)), nebulizzandoci sopra una polvere diamantata monocristallina. Al termine di questa lappatura il campione è stato attaccato con due tipi di reagenti differenti che mettono in evidenza la microstruttura dei grani, le inclusioni, segregazioni e le porosità. I reagenti sono il Kalling (1.5g di cloruro di rame in 33.3 mL di acqua, 33.3 mL di etanolo e 33.3 mL di acido cloridrico) e il Vilella (1 g di acido picrico in 100 mL di etanolo e 5 mL di acido cloridrico) mostrato nella Fig 4.3 (a).



(a)

(b)

(c)

Figura 4.3 - (a) Reagente Vilella, (b) lappatrice a secco, (c) campione con superficie attaccata

4.5.3 Diffrazione a raggi X

La diffrazione a raggi x è una tecnica cristallografica nella quale un fascio di raggi X (data la loro corta lunghezza d'onda) viene fatto incidere sulla superficie del campione in analisi. Quando i raggi penetrano nel materiale, interagiscono con i piani del reticolo subendo una diffrazione. Analizzando l'intensità e l'angolo di diffrazione è possibile individuare la struttura del reticolo cristallino del campione. Lo strumento utilizzato in questa ricerca è un diffrattometro Bruker D8, mostrato in Fig 4.4.



Figura 4.4 - Bruker D8

4.6 Durezza

La durezza consiste in un valore numerico che rappresenta la caratteristica di deformabilità plastica localizzata di un materiale. Questo numero è ottenuto tramite prove di durezza, le quali determinano la resistenza offerta da un materiale a lasciarsi penetrare da un altro (penetratore). Esistono diversi metodi per quantificare la durezza:

- **Brinell**
- **Vickers**
- **Rockwell**
- **Mohs**

In questo caso è stata usata la scala Vickers, quella che sta diventando sempre più lo standard per trovare la durezza, quindi utilizzando un penetratore piramidale di diamante a base quadrata. Lo strumento utilizzato è un misuratore di durezza prodotto da Officine Galileo, mostrato in Fig 4.5. La prova consiste nell'imprimere una forza di 30 Kgf per un tempo di 10s su un punto della superficie e poi, una volta rimosso il carico, misurare le lunghezze delle diagonali dell'impronta lasciata dal penetratore sulla superficie, mostrato in Fig 4.6. Attraverso il valore di queste diagonali ed attraverso la formula è possibile ottenere il valore in Vickers della durezza del materiale, come illustrato in Fig 4.7 [7].

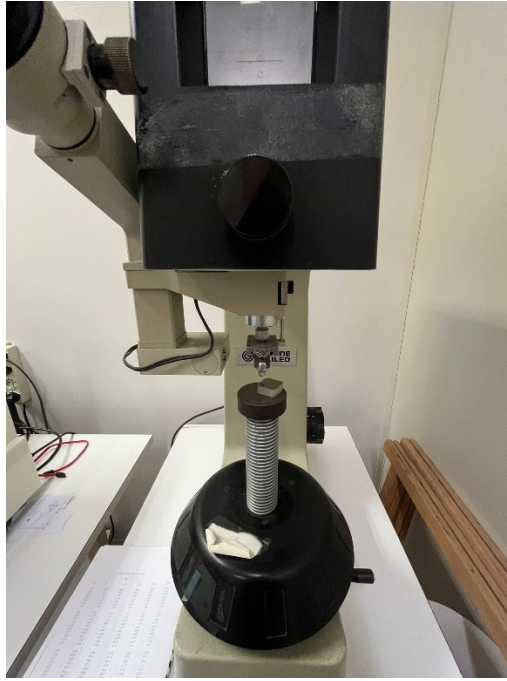


Figura 4.5 - Misuratore di durezza, Officine Galileo

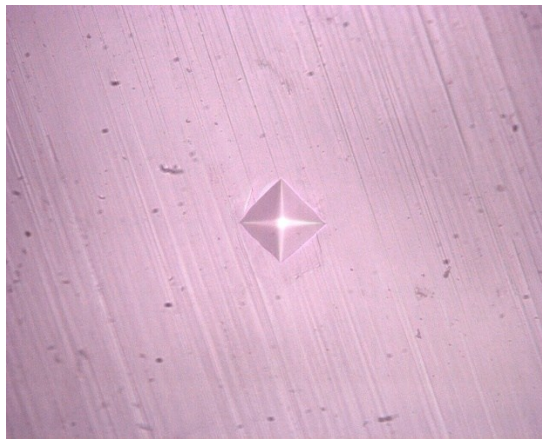


Figura 4.6 - Impronta lasciata dal penetratore, appena rimosso il carico

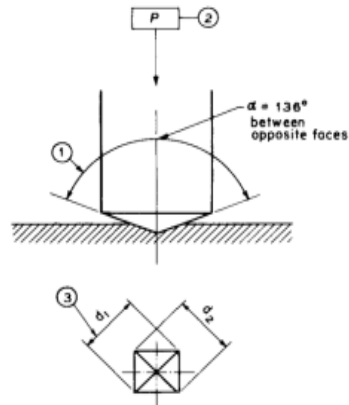


Fig. 02. Vickers Hardness Test[9]

$$VH = 2 P \sin(\alpha/2) / d^2 = 1.8544 P / d^2 [9]$$

Figura 4.7 - Formula per ricavare l'indice Vickers

4.7 Test Elettrochimici

4.7.1 Open Circuit Potential

Il test di potenziale a circuito aperto è un test dalla durata di circa 96 ore che trova la sua finalità nell'identificazione di repentine cadute di potenziale (drop). Il campione una volta preparato viene posizionato all'interno di un becher sigillato (per evitare evaporazione dell'elettrolita) avente solamente 4 fori (cella chiusa), mostrato in Fig 4.8 (a). Due fori per la connessione elettrica al campione, uno per una termocoppia di tipo K per il costante monitoraggio della temperatura e l'ultimo per l'elettrodo di riferimento SCE. Viene inserita nel becher la soluzione elettrolita (3.5 wt% NaCl). Questo becher viene poi inserito all'interno di una vasca termostata che mantiene l'acqua in movimento ad una temperatura di 30°C. Un'unità dati Agilent 34970A (Fig 4.8 (b)), gestita dal computer, con inserita una scheda multicanale Agilent 34901, da cui partono i cavi di collegamento ai due campioni da analizzare, all'elettrodo di riferimento e alla sonda di temperatura, provvederà ad acquisire i valori del potenziale dei due campioni V vs SCE e della temperatura nell'arco delle 96 ore. Per le prime due ore le misurazioni vengono effettuate ogni 15s, dopo le due ore fino alle 96 vengono effettuate invece ogni 90s. Al termine del test si otterrà il potenziale di libera corrosione di entrambi i campioni nell'arco delle 96 ore.

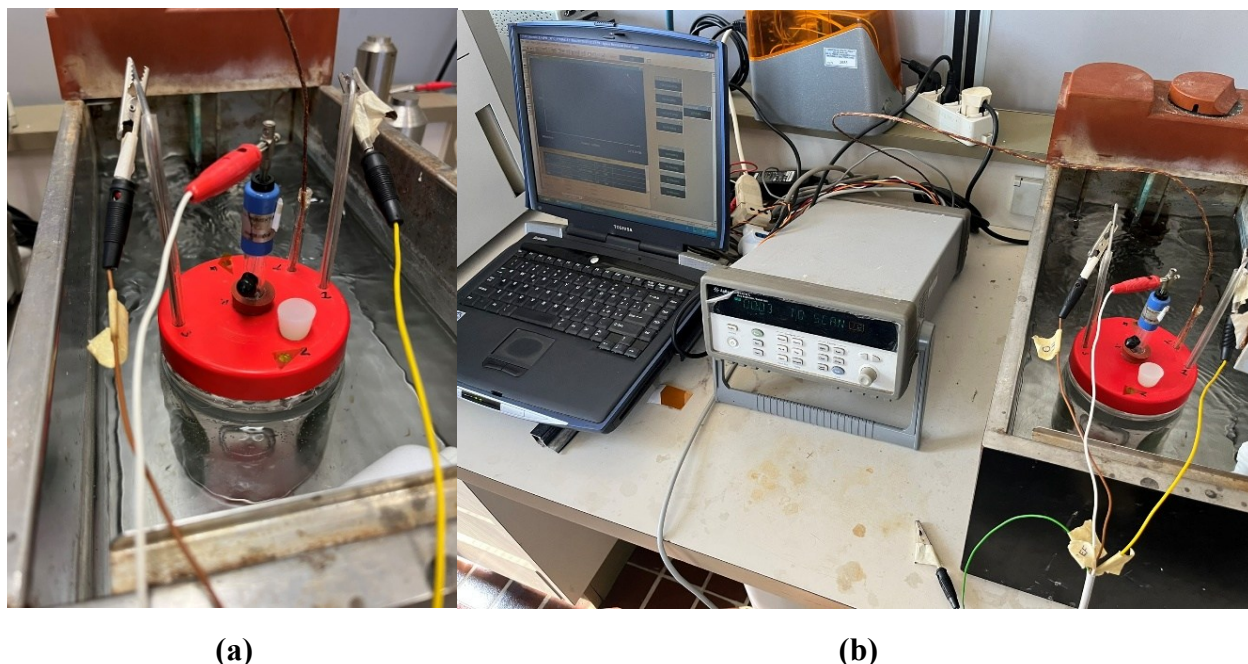


Figura 4.8 - (a) Cella chiusa, (b) Setup con pc, Agilent e cella chiusa nella vasca termostata

In fase di post-processing, mediante un foglio di calcolo, si analizzano le fluttuazioni registrate tra le 24 e le 96 ore. I dati vengono filtrati rimuovendo il rumore di fondo, così da isolare unicamente le repentine diminuzioni del potenziale di libera corrosione superiori a 10 mV. Ogni drop corrisponde alla rottura dello strato di passivazione formatosi sopra all'acciaio e ad una sua rapida riformazione. Per trovare questi drop il software Excel attraverso 3 step di pulizia rimuove eventuali false rilevazioni date dal rumore e restituisce una curva pulita e lineare nel quale poi rileva e conta la presenza di brusche variazioni nel potenziale di libera corrosione ($>10\text{mV}$).

4.7.2 Cyclic Potentiodynamic Polarization

Questo test viene svolto al fine di ottenere la curva anodica caratteristica del materiale in analisi (Fig 4.9). Dopo aver posizionato correttamente il campione nella cella aperta (Fig 4.10 (a)) e aver collegato tutti i cavi agli elettrodi e al campione (Fig 4.10 (b)) inizia il test che si divide in tre fasi principali:

- **Potenziale a circuito aperto:**

Questo test avviene come primo step dell'intero procedimento. Viene effettuato semplicemente monitorando il potenziale (V vs SCE) dell'elettrodo di lavoro all'interno di una soluzione 0.035 wt% NaCl. Il potenziale viene monitorato per circa 30 minuti (una misurazione ogni 3s) fino a quando diventa più o meno stabile;

- **Spettroscopia d'impedenza elettrochimica (EIS):**

Attraverso questa misurazione si è in grado di calcolare la resistenza ohmica dell'elettrolita, necessaria per compensare, al completamento del successivo test di polarizzazione, il potenziale dell'elettrodo di lavoro misurato dalla caduta ohmica determinata dall'elettrolita

tra elettrodo di lavoro ed elettrodo di riferimento. Il range di frequenza del test era da 100 kHz e 1 Hz. Con un'ampiezza della tensione di 10 mV e 10 punti per ogni decade;

- **Polarizzazione ciclica potenziodinamica (CPP):**

è la misurazione fondamentale per ottenere la curva anodica del materiale, illustrata in Fig 4.9. Il test viene eseguito controllando il potenziale elettrochimico come segue: applicando una specifica differenza di potenziale tra l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo di riferimento, lo strumento rileva la densità di corrente che fluisce tra l'elettrodo di lavoro e il contro elettrodo. Tutto ciò viene effettuato da un Gamry Reference 600, mostrato in Fig 4.11, il quale compie i 3 test sopra descritti in modo automatico e sequenziale. La scansione inizia ad un potenziale di 15 mV inferiore al potenziale a circuito aperto misurato precedentemente. La velocità di scansione è di $0.16666 \text{ mV s}^{-1}$, velocità indicata nella norma G61 ASTM. Durante la prova la tensione sale fino a valori più nobili fino a quando raggiunge la i_{max} impostata a 0.1 mA/cm^2 . A quel punto viene invertita la direzione di scansione del potenziale, passando da valori crescenti a valori decrescenti. Qui la densità di corrente non diminuisce immediatamente ma descrive un ciclo di isteresi, rimanendo su valori superiori rispetto a quelli della scansione di andata. Subisce invece un drastico calo quando il potenziale scende al di sotto del potenziale di protezione. Il test termina quando la curva di ritorno interseca quella di andata. La corrente potrebbe anche non terminare in corrispondenza della corrente di passivazione ma andare al di sotto del potenziale a circuito aperto. Si ottiene quindi così la curva anodica, da cui si ricavano i potenziali di protezione e di pitting.

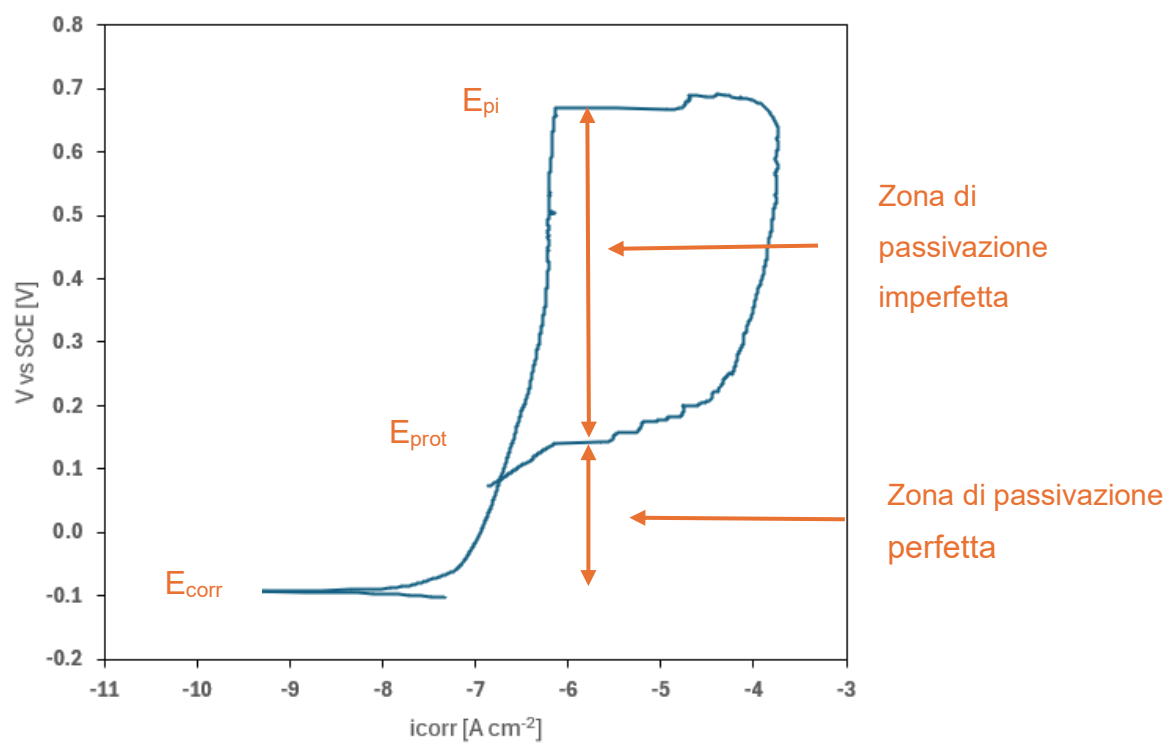
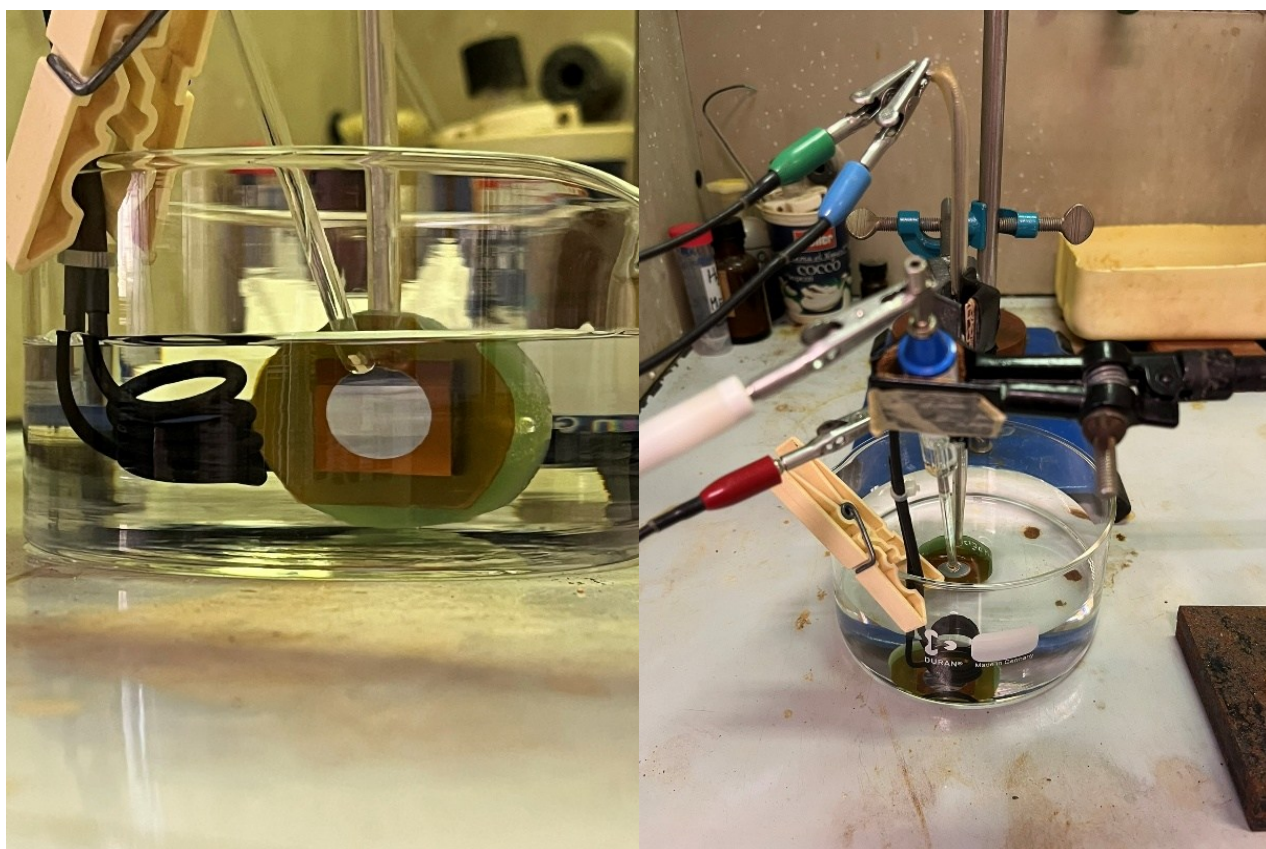


Figura 4.9 - Curva anodica



(a)

(b)

Figura 4.10 - (a) Cella aperta, (b) Cella aperta con cablaggio

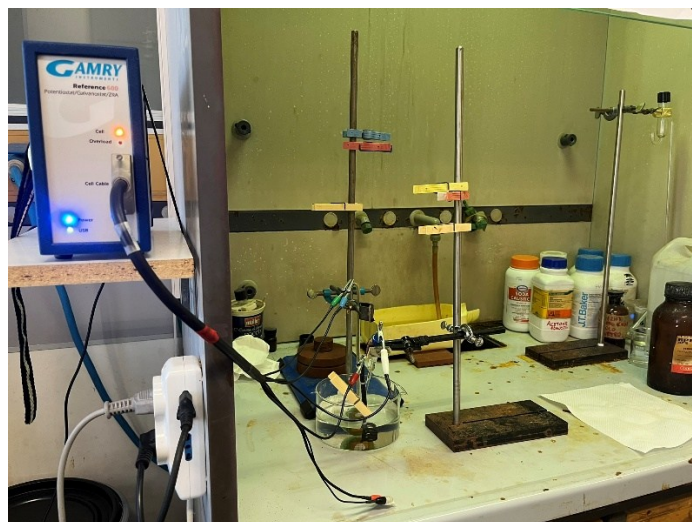


Figura 4.11 - Setup con Gamry Reference 600, cablaggi e cella aperta

5 Risultati e Discussioni

5.1 Microstruttura

5.1.1 Microscopia Ottica

Le analisi al microscopio ottico sono state effettuate subito dopo ogni OCP e CPP, questo per verificare l'eventuale presenza di crevice o pitting. A valle dei test OCP, i campioni allo stato As-Deposited non hanno manifestato segni evidenti di corrosione; pertanto, l'analisi ottica su di essi non verrà ulteriormente approfondita. Segni di corrosione in questi campioni sono invece stati rilevati dopo i CPP, con presenza di crevice nei confini dell'area esposta del campione sotto al nastro di poliammide e di pit nell'intera superficie. Nei campioni trattati termicamente invece è stato rilevato solamente pitting, sia dopo gli OCP (in piccole quantità e dimensioni) ma anche dopo i CPP, con dimensioni particolarmente rilevanti e anche in numeri molto più elevati. Attraverso l'attacco della superficie si è reso possibile analizzare la struttura dei grani dei campioni.

- **17-4_PH_DED_As-Deposited**

Analizzando in specifico il campione 17-4 PH DED As-Deposited non sono risultati fenomeni di pitting o crevice durante i test OCP. Sono invece risultati presenti fenomeni sia di pitting che di crevice dopo i test CPP. Una volta individuati al microscopio ottico, i pit sono stati raschiati in modo accurato con una sonda metallica fine, al fine di asportare e rimuovere l'ossido residuo depositatosi all'interno delle cavità. Successivamente è stata quindi acquisita l'immagine attraverso una camera collegata al microscopio, il cui risultato è mostrato in Fig 5.1. I pit sono di dimensioni nell'ordine di 50-100 μm .

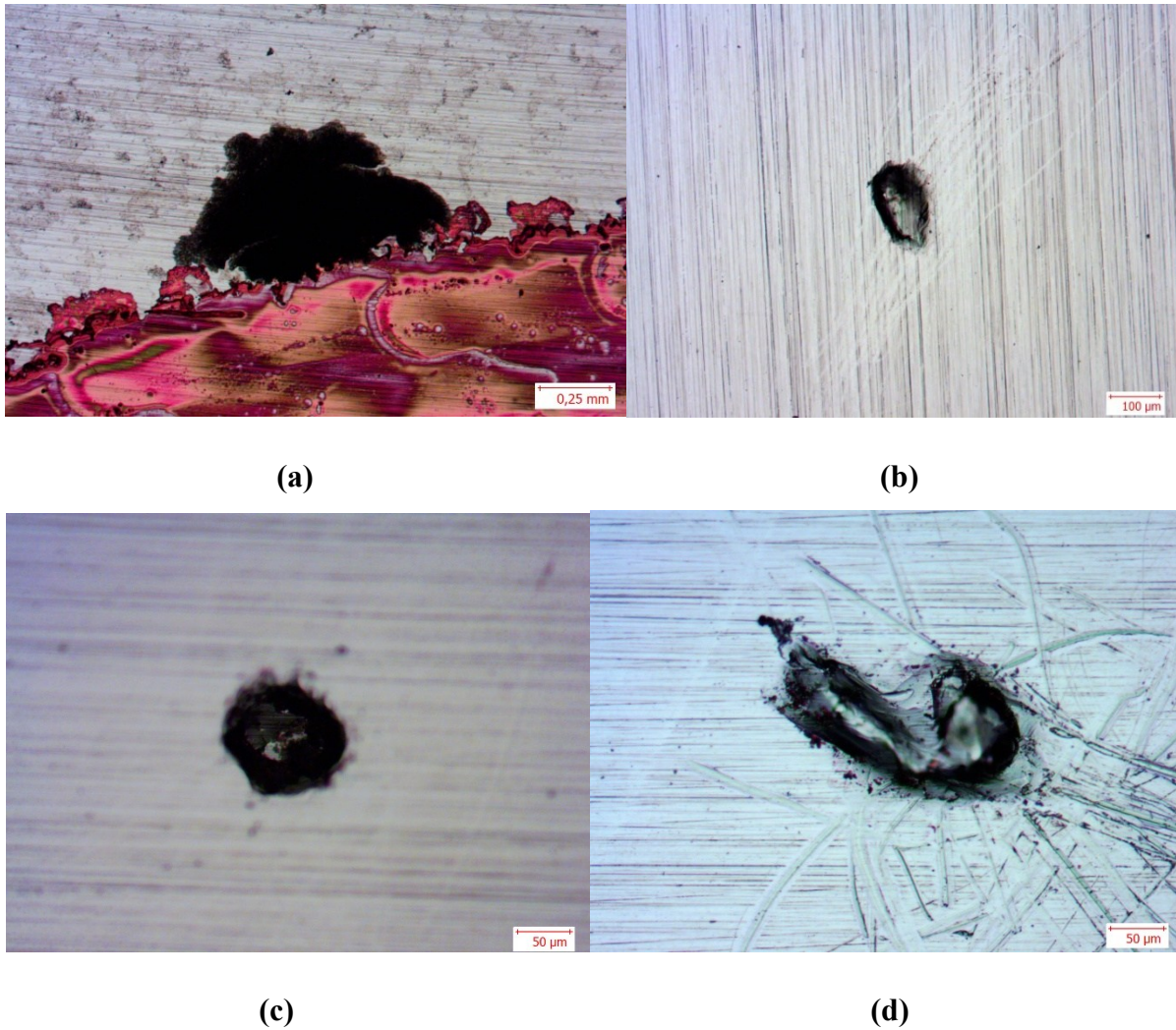


Figura 5.1 - 17-4_PH_DED_As-Deposited, corrosione localizzata per crevice (a), e per pitting (b, c, d)

Dello stesso materiale è stata anche acquisita la microstruttura attaccata come spiegato in precedenza sia con reagente Kalling che con reagente Vilella. Le osservazioni microscopiche mostrate in Fig 5.2 rivelano una morfologia strutturale tipica degli acciai inossidabili martensitici processati tramite additive manufacturing. In accordo con la letteratura sulle deposizioni DED [5], l'elevato gradiente termico e le rapide velocità di raffreddamento promuovono una crescita che conferisce al materiale una morfologia di solidificazione a dendriti e colonnare, orientata lungo la direzione di estrazione del calore. Durante il successivo raffreddamento in fase solida, all'interno di questi grandi grani dendritici avviene la trasformazione martensitica, la quale si organizza nella tipica struttura composta da pacchetti, blocchi e listelli (lath martensite). Questa morfologia colonnare unita alla martensite a listelli, combinata all'alta densità di dislocazioni, contribuisce significativamente alle elevate caratteristiche di resistenza del materiale.

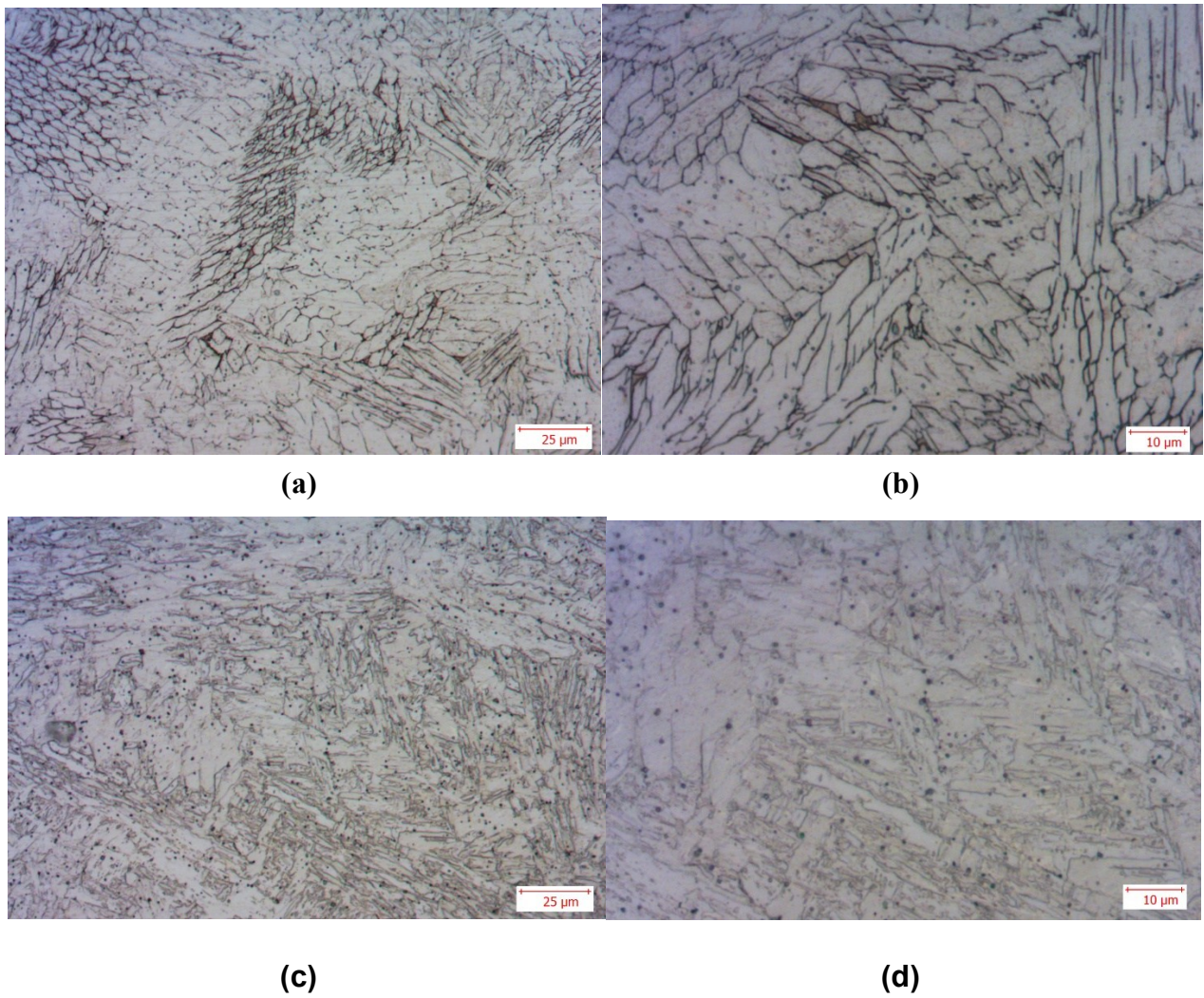
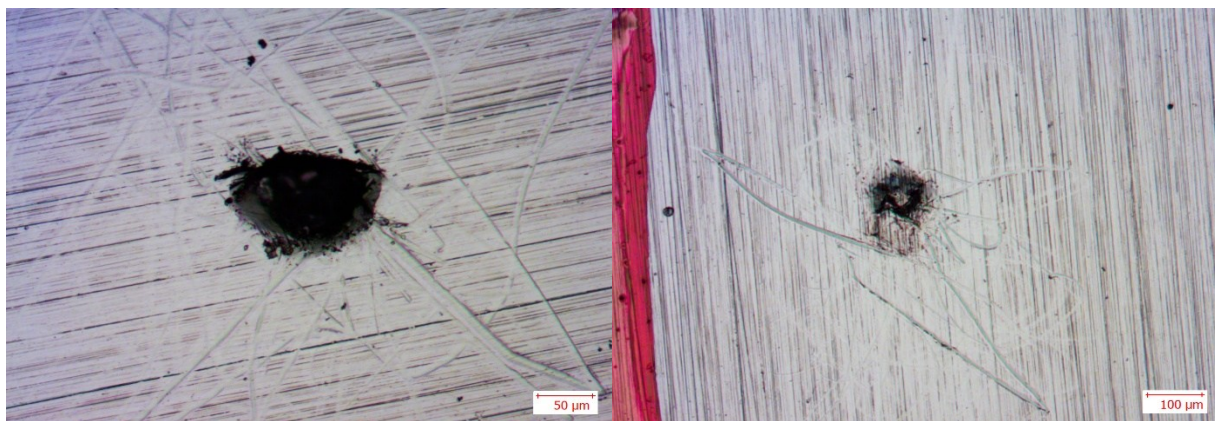


Figura 5.2 - 17-4_PH_DED_As-Deposited, microstruttura reagente Kalling (a, b), microstruttura reagente Vilella (c, d)

- **17-4_PH_HT_DED_S**

Il campione in questo caso non ha presentato fenomeni di corrosione per crevice in nessuna delle due tipologie di test. Sono però stati ritrovati pit sia dopo il test OCP che dopo i CPP, visibili nella Fig 5.3.



(a)

(b)

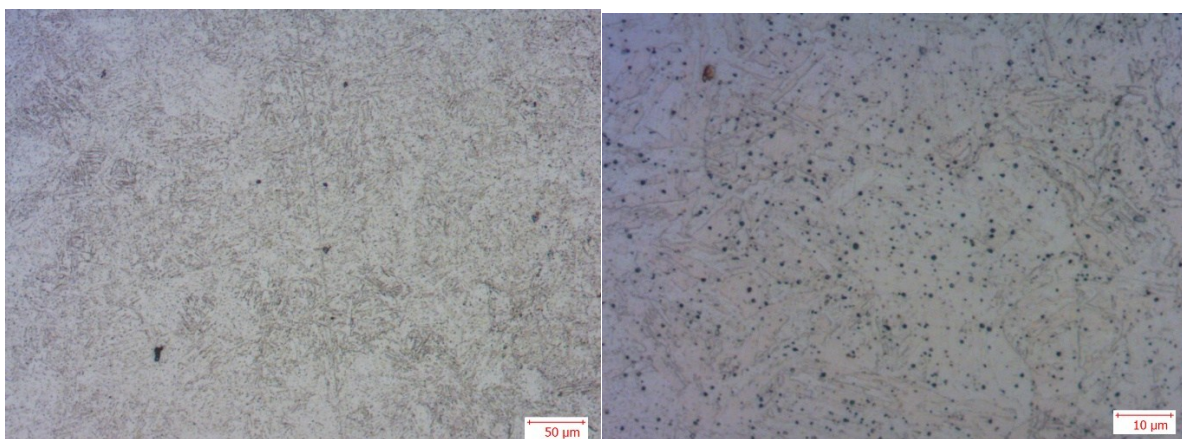


(c)

(d)

Figura 5.3 - 17-4_PH_HT_DED_S, fenomeni di corrosione per pitting nei test CPP (a, b, c) e nel test OCP (d)

Anche per questo campione è stata visionata la microstruttura dopo l'attacco acido, ma solamente con il reagente Kalling. Quest'ultima è la stessa identificata e descritta per il campione As-Deposited, si nota la somiglianza, infatti, tra la Fig 5.2 e Fig 5.4.



(a)

(b)

Figura 5.4 - 17-4_PH_HT_DED_S, Microstruttura reagente Kalling (a, b)

- 17-4_PH_HT_DED_SA

Il campione in questione ha presentato fenomeni di corrosione per pitting sia dopo il test OCP, di piccole dimensioni e poco numerosi, che dopo il test CPP, di più grandi dimensioni e molto più numerosi, come si evince dalla Fig 5.5 (d) dove la dimensione del pit è molto ridotta rispetto alle Fig 5.5 (a, b, c).

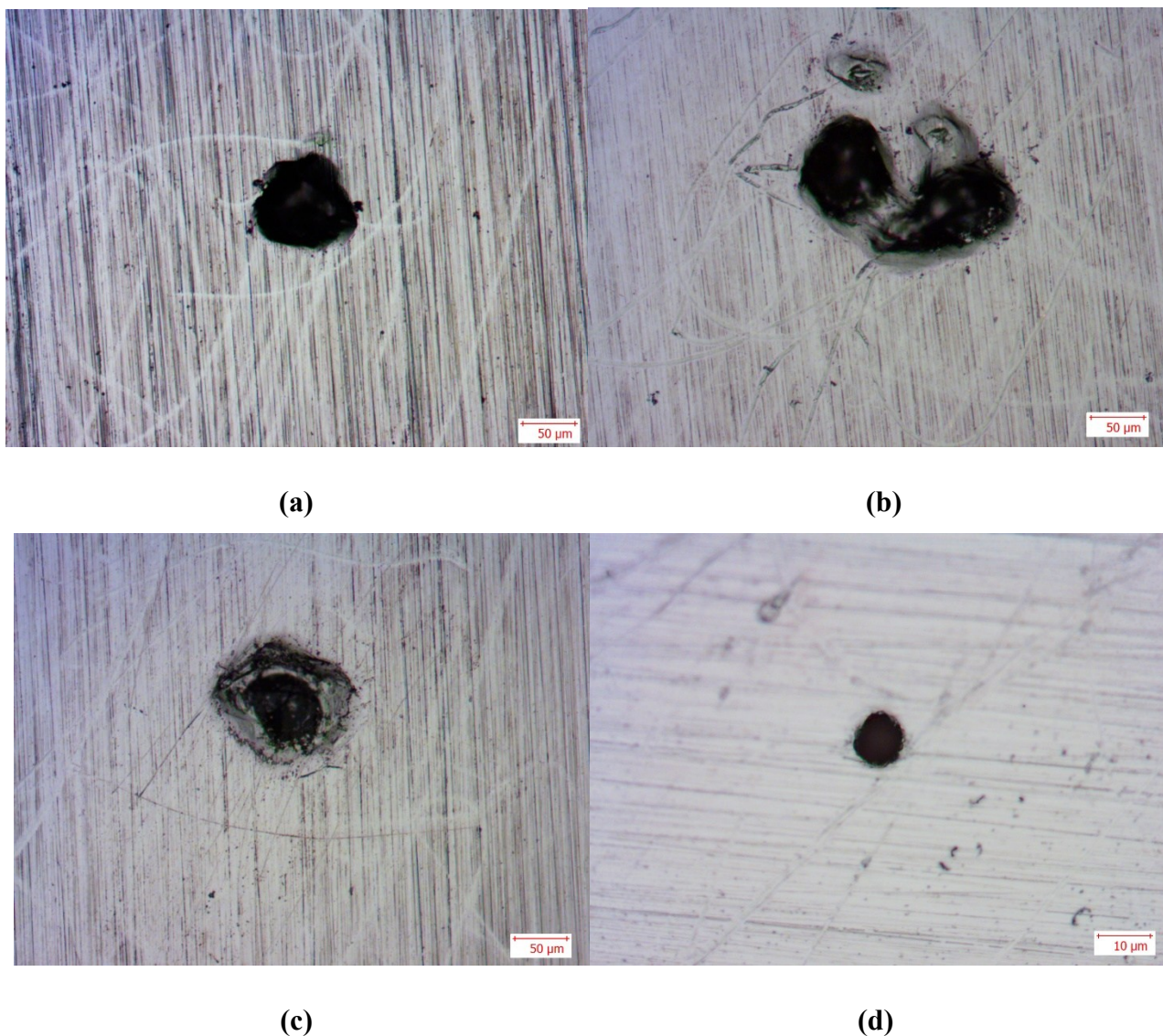
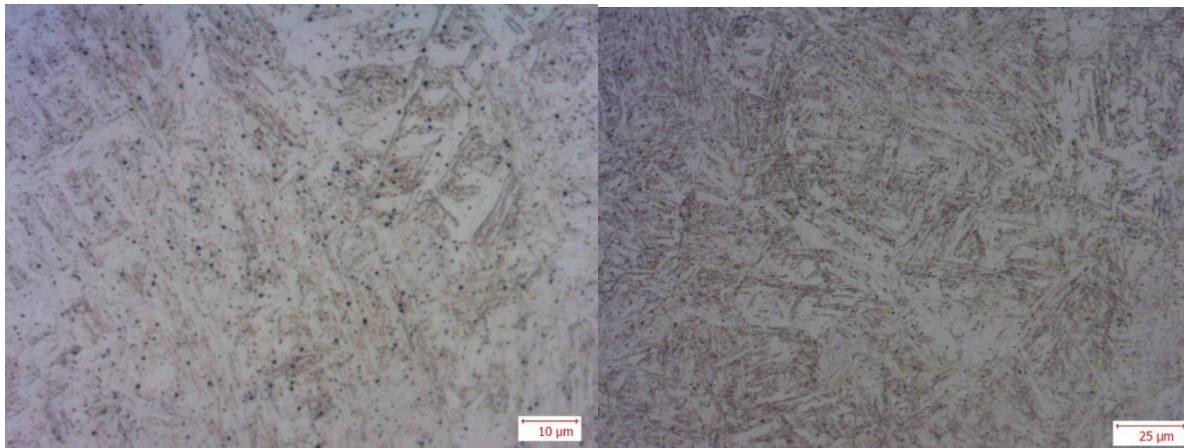


Figura 5.5 - 17-4_PH_HT_DED_SA, Fenomeni di corrosione per pitting nei test CPP (a, b, c), e nei test OCP (d)

È stata poi inoltre analizzata la microstruttura dopo attacco acido con reagente Kalling, che risulta essere molto simile anche in questo caso a quella dei precedenti campioni. Si nota nella Fig 5.6 infatti la stessa morfologia osservata nelle Fig 5.4 e Fig 5.2.



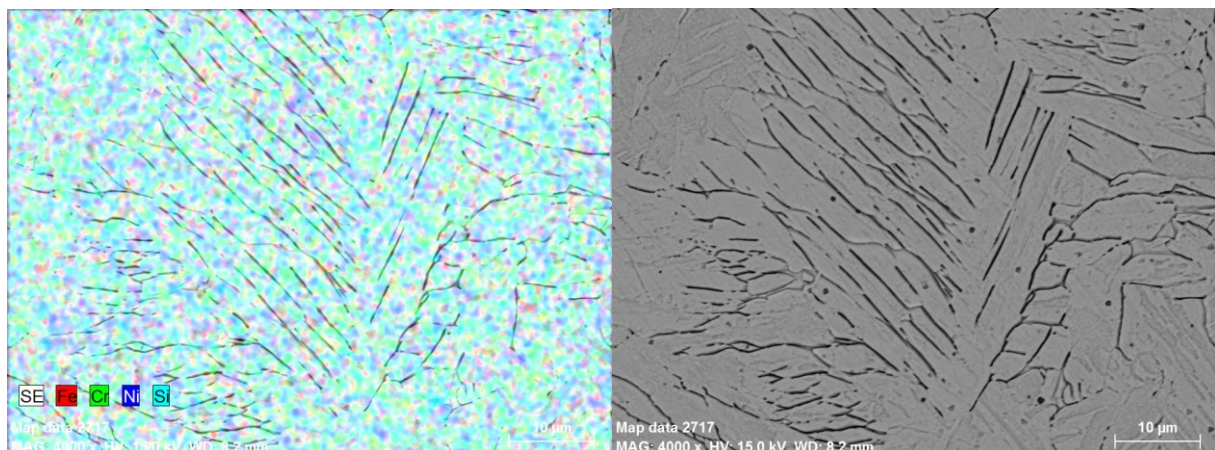
(a)

(b)

Figura 5.6 - 17-4_PH_HT_DED_SA, Microstruttura con reagente Kalling

5.1.2 Microscopia Elettronica

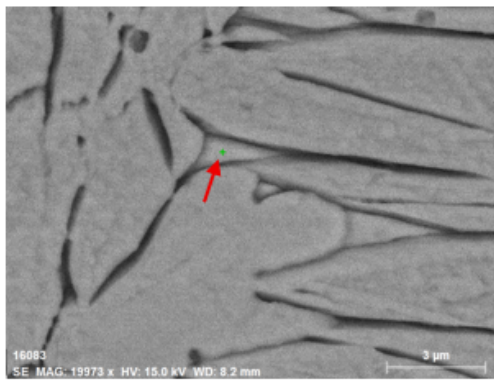
Le analisi al microscopio elettronico sono state effettuate dopo attacchi con i vari reagenti spiegati precedentemente. Nei campioni sono state rilevate, attraverso gli elettroni secondari, due differenti zone morfologiche, facilmente visibili nella Fig 5.7 (b). Tuttavia, la mappa EDS, illustrata in Fig 5.7 (a), ha rivelato che tali zone presentano la medesima composizione chimica; il differente contrasto è imputabile solamente alla diversa risposta locale all'attacco del reagente. È possibile oltretutto notare come la composizione chimica all'interno del materiale sia estremamente uniforme; infatti, le percentuali degli elementi, mostrate in Fig 5.8, sono in ogni zona sempre le stesse (ad eccezione delle inclusioni e dei precipitati).



(a)

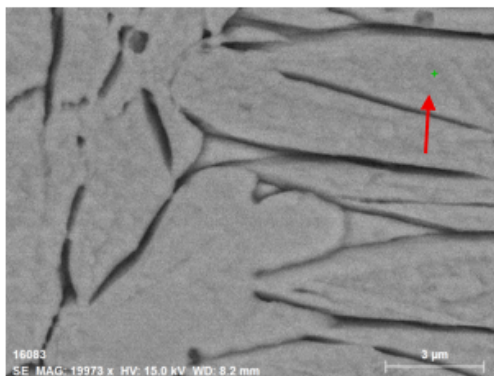
(b)

Figura 5.7 - Mappa EDS 17-4_PH_DED_As-Deposited, che ne dimostra l'uniformità



Spectrum: Acquisition

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Iron	K-series	70.62	72.30	71.70	2.20
Nickel	K-series	3.75	3.84	3.63	0.25
Copper	K-series	5.51	5.64	4.92	0.35
Chromium	K-series	16.94	17.35	18.48	0.57
Silicon	K-series	0.41	0.42	0.82	0.06
Manganese	K-series	0.44	0.45	0.45	0.07
Total:		97.67	100.00	100.00	

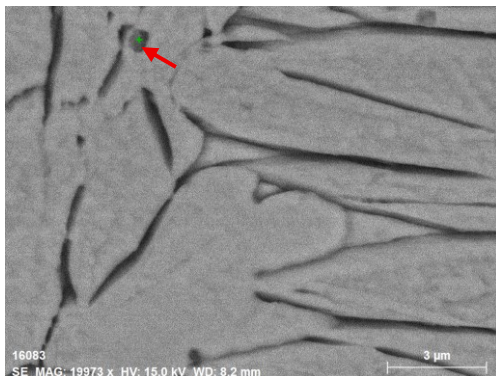


Spectrum: Acquisition

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Iron	K-series	65.13	74.61	73.78	2.04
Nickel	K-series	3.40	3.90	3.67	0.23
Copper	K-series	3.09	3.53	3.07	0.24
Chromium	K-series	14.83	16.98	18.04	0.51
Silicon	K-series	0.41	0.47	0.93	0.06
Manganese	K-series	0.44	0.50	0.50	0.07
Total:		87.30	100.00	100.00	

Figure 5.8 - Differenza minima della composizione nelle due differenti zone nel 17-4_PH_DED_As-Deposited

Risultano ricorrenti inclusioni a base di silicio, distribuite in modo omogeneo sull'intera superficie in tutti i campioni analizzati [8], visibili nelle Fig 5.9 e Fig 5.10, che ricoprono l'intera superficie del campione in modo uniforme.



Spectrum: Acquisition

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Iron	K-series	56.82	60.11	53.10	1.92
Nickel	K-series	3.94	4.17	3.51	0.34
Copper	K-series	3.57	3.78	2.93	0.37
Chromium	K-series	14.81	15.67	14.87	0.58
Silicon	K-series	11.30	11.95	20.99	0.58
Manganese	K-series	3.34	3.53	3.17	0.23
Aluminium	K-series	0.74	0.78	1.43	0.11
Total:		94.53	100.00	100.00	

Figura 5.9 - 17-4_PH_DED_As-Deposited, Composizione chimica delle inclusioni

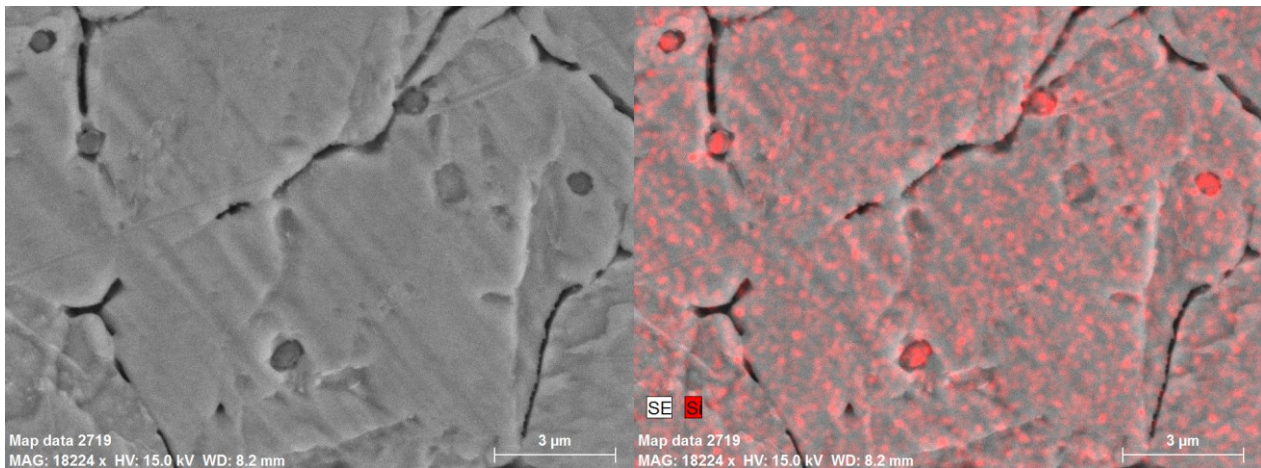


Figura 5.10 - 17-4_PH_DED_As-Deposited, Distribuzione di silicio nelle inclusioni

Nei campioni con trattamento termico, in prossimità o in corrispondenza delle inclusioni di silicio, è stata inoltre rilevata la presenza di precipitati a base di niobio, visibili in Fig 5.11, la cui formazione in queste leghe è documentata anche in letteratura [4], [8] Sebbene il niobio non compaia nell'analisi chimica globale del materiale (probabilmente per limiti di rilevabilità o calibrazione dello strumento utilizzato), esso è un elemento di lega intenzionalmente aggiunto in questa classe di acciai.

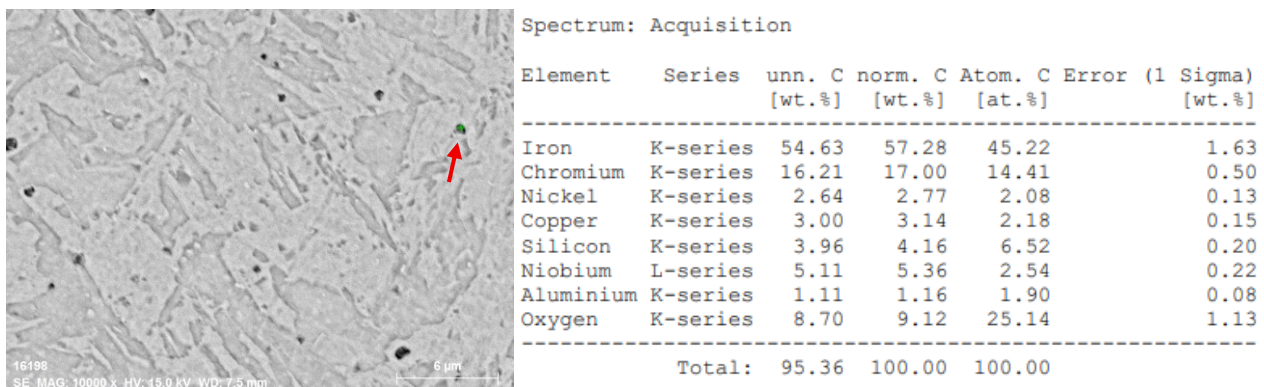


Figura 5.11 - 17-4_PH_HT_DED_SA, Composizione chimica nelle inclusioni

Non sono state trovate invece precipitazione di rame, tipiche di questo tipo di acciaio. Ciò è imputabile alle ridottissime dimensioni dei precipitati di rame (nell'ordine dei nanometri), i quali risultano per questo motivo difficilmente risolvibili e localizzabili con la strumentazione qui impiegata. Tramite la mappa EDS si nota come la composizione chimica all'interno del materiale sia estremamente uniforme; infatti, le percentuali degli elementi sono in ogni zona sempre le stesse (ad eccezione delle inclusioni e dei precipitati).

5.1.3 Diffrazione a raggi x

Le analisi diffrattometriche a raggi X (Fig. 5.12) mostrano la netta prevalenza di picchi di diffrazione caratteristici di un reticolo di tipo cubico a corpo centrato (BCC), nonostante l'acciaio in esame preveda primariamente una fase a struttura tetragonale a corpo centrato (BCT), caratteristica della martensite. I diffrattogrammi rivelano infine la presenza di una modesta quantità di austenite residua, avente struttura cubica a facce centrate (FCC), riscontrabile nei campioni As-Deposited e SA.

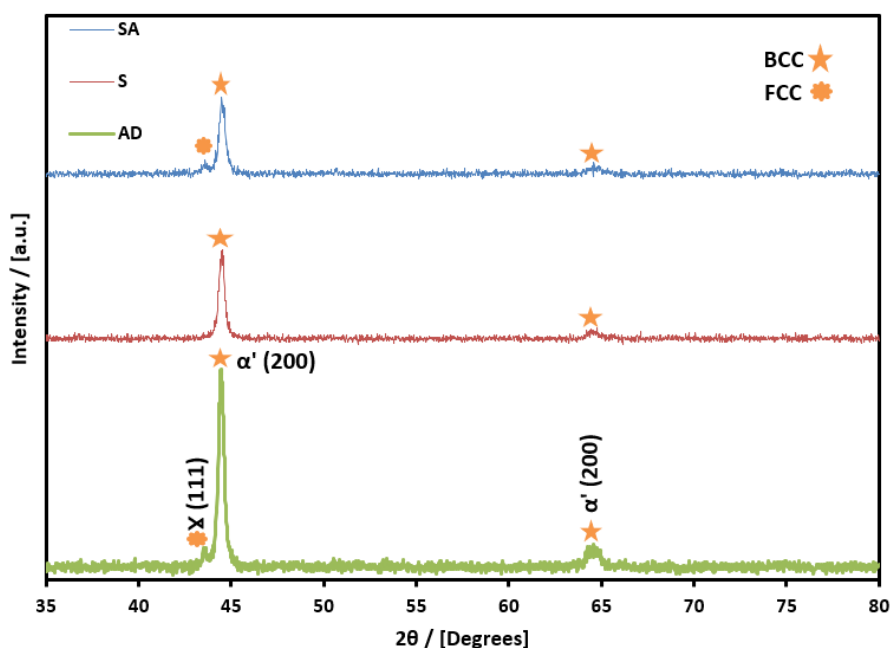


Figura 5.12 - Grafico comparativo microstruttura

5.2 Durezza

I test di durezza mostrati in Fig 5.13 rivelano un incremento significativo dopo i trattamenti termici. I campioni di acciaio 17-4 PH DED risultano avere una maggiore durezza rispetto al 17-4 PH Wr (campione forgiato), circa 310 HV. I campioni di 17-4 PH HT DED SA risultano avere una durezza ancora maggiore, arrivando infatti a 440 HV [8]. Mentre per i campioni di 17-4 PH HT DED S si nota una leggera crescita a circa 350 HV. La maggiore durezza del campione 17-4 PH DED As_Deposited rispetto al 17-4 PH Wr è sicuramente dovuta al processo di auto-tempra che avviene durante la fabbricazione. Il materiale appena depositato viene raffreddato istantaneamente dallo strato inferiore già freddo.

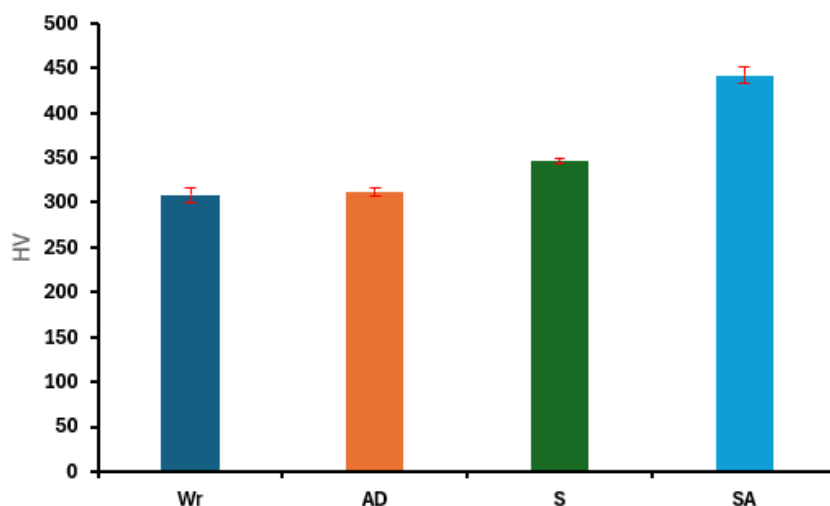


Figura 5.13 - Grafico durezza campioni

5.3 Test Elettrochimici

5.3.1 Open Circuit Potential

Durante le 96 ore di test OCP, come illustrano le Fig 5.14, si nota la ottima resistenza dello strato passivo del 17-4 PH prodotto tramite DED sia prima che dopo i trattamenti termici. Analizzando le prime 24 ore si notano frequenti variazioni di potenziale dovute all'assestamento dell'interazione tra strato di passivazione ed elettrolita. Analizzando invece il periodo di tempo tra le 24 e le 96 ore si può notare il potenziale che si stabilizza, non si registrano, di fatto, palesi cadute brusche del potenziale (drop) in nessuno dei tre campioni in analisi. Il potenziale, nel campione As_Deposited, mostrato in Fig 5.14 (a), si mantiene pressappoco costante, o in lieve ascesa, per l'intera durata della prova. Ciò dimostra che lo strato di passivazione non si danneggia, o se tende a danneggiarsi si forma nuovamente in poco tempo, comportando quindi una leggera variazione di potenziale, non associabile ad un drop. Nello stesso campione si nota un potenziale che si attesta abbastanza stabilmente attorno ai -100 mV vs SCE. Nei campioni S, mostrati in Fig 5.14 (b), il potenziale risulta essere molto costante, attestandosi ad un valore di circa -130 mV vs SCE, con delle tipiche fluttuazioni dovute al rumore. Nel campione SA, illustrato in Fig 5.14 (c), il potenziale, anche qui in leggera salita, ha subito

invece una piccola crescita verso valori più positivi rispetto agli altri, portandosi a circa -60 mV vs SCE.

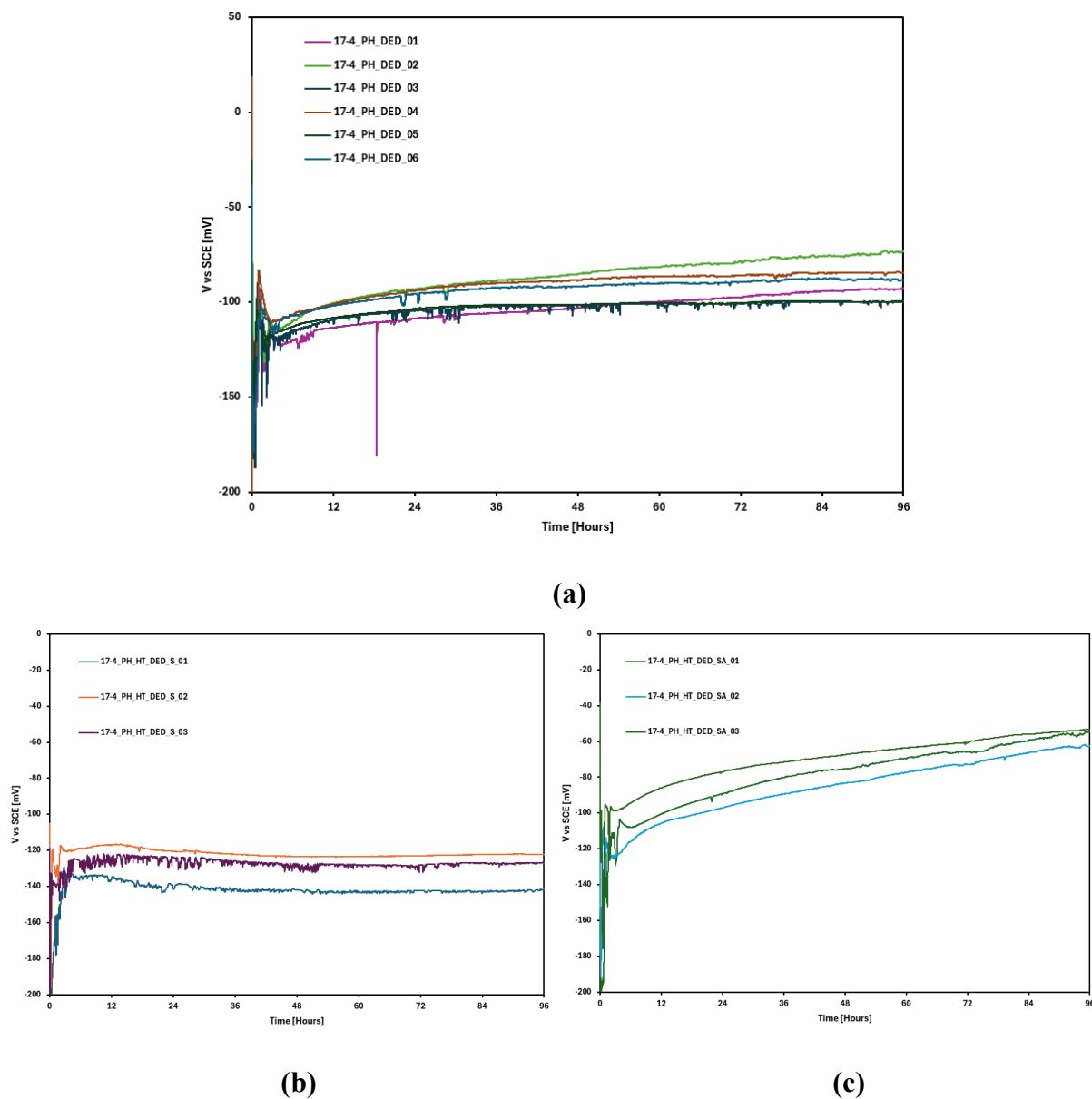


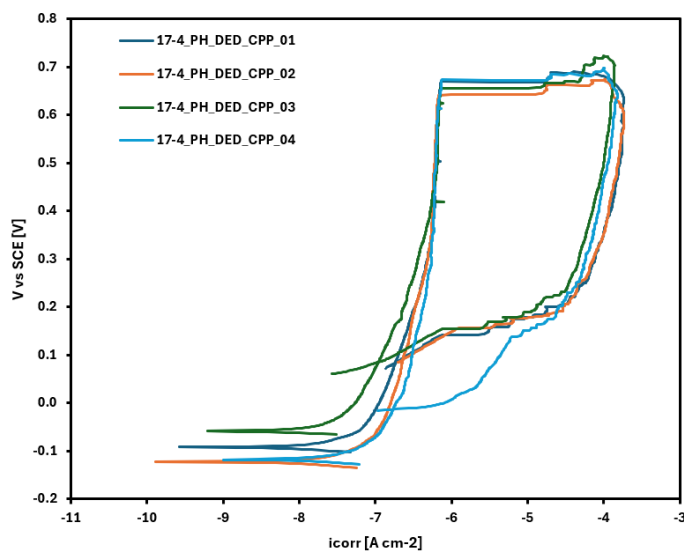
Figura 5.14 - Curve OCP di 17-4_PH_DED_As-Deposited (a), 17-4_PH_HT_DED_S (b) e 17-4_PH_HT_DED_SA (c)

I risultati confermano le buone e promettenti proprietà di resistenza alla corrosione del materiale, il cui strato di passivazione risulta essere molto resistente in soluzione 3.5 wt% NaCl. Il comportamento osservato nel caso dei campioni trattati termicamente sembra non essere in accordo con quanto emerso dalle osservazioni effettuate con il microscopio ottico alla fine del monitoraggio dell'OCP, in quanto il pitting era presente nei soli campioni trattati termicamente. Nonostante le analisi EDS abbiano rilevato in modo chiaro e diffuso la presenza di precipitati a base di niobio (Nb) formati a seguito dei cicli termici, allo stato attuale non è possibile affermare con certezza che siano questi i

diretti responsabili del peggioramento della resistenza a pitting. Sebbene in letteratura [9] alcuni studi suggeriscano che tali precipitati possano fungere da siti catodici e favorire l'innesco locale della corrosione, nel caso specifico sarebbero necessarie indagini elettrochimiche localizzate più mirate per confermarne l'effettivo ruolo. Evidentemente non si tratta di una fenomenologia diffusa sulla superficie del materiale, tale da inficiare le proprietà protettive del film di passivazione, visto che il campione SA ha fatto registrare un potenziale che si è portato a valori più nobili rispetto al campione S.

5.3.2 Cyclic Potentiodynamic Polarization

Le curve anodiche mostrate nella Fig 5.15 (a), ottenute nei test CPP del 17-4 PH DED As-Deposited presentano una buona zona di passivazione perfetta e un pitting metastabile assente. Il potenziale di pitting è inoltre elevato. Il campione con trattamento S, in media, come visibile dalla Fig 5.15 (b), presenta un potenziale di pitting un po' più basso rispetto al materiale As-Deposited con una zona di passivazione perfetta significativamente più elevata. Presenta però anche del pitting metastabile, cosa non presente nel campione As-Deposited. Il campione con trattamento termico SA, come illustrato nella Fig 5.15 (c), ha invece mostrato un'apparente più scarsa capacità di ripassivazione, che comporta una più limitata estensione della zona di passivazione perfetta.



(a)

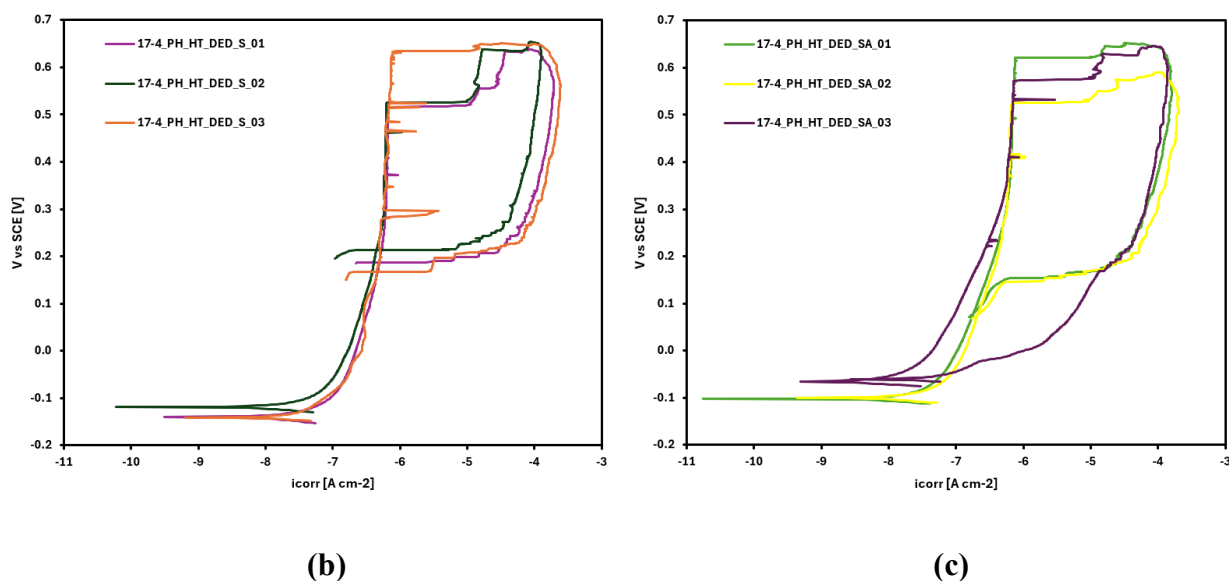


Figura 5.15 - Curve CCP di 17-4_PH_DED_As-Deposited (a), 17-4_PH_HT_DED_S (b) e 17-4_PH_HT_DED_SA (c)

La Fig. 5.16 mostra i valori medi e le relative deviazioni standard dei potenziali caratteristici delle tre tipologie di campioni studiati, che permettono di individuare nello stesso grafico le zone di passività perfetta e imperfetta.

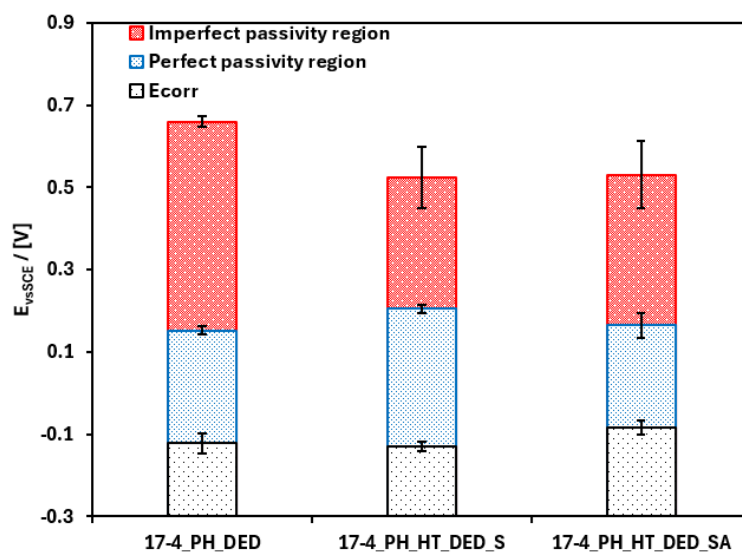


Figura 5.16 - Confronto potenziali CPP

In definitiva, è difficile concludere che il 17-4 PH DED abbia tratto dei vantaggi dai trattamenti termici in termini di resistenza a corrosione, dati i risultati un po' contrastanti ottenuti dalle misure OCP e CPP: le prime portano a concludere che dopo il trattamento SA, la resistenza a corrosione del materiale sia migliorata, mentre le seconde non lo confermano. Dato però che la variazione è di entità non particolarmente significativa, se i trattamenti termici fossero utili a migliorare le proprietà meccaniche del 17-4 PH, si può dire che il materiale presenta delle caratteristiche di resistenza a corrosione accettabili.

6 Conclusione

Il presente lavoro di tesi ha avuto come obiettivo lo studio e la caratterizzazione della resistenza a corrosione localizzata di campioni in acciaio inossidabile martensitico 17-4 PH, fabbricati tramite tecnologia additiva Direct Energy Deposition (DED). La problematica affrontata nasce dalla necessità di comprendere come i trattamenti termici post-processo influenzino le proprietà di questo materiale, il quale fa affidamento sul suo strato di passivazione per resistere a fenomeni di corrosione localizzata (pitting e crevice) in ambienti ricchi di cloruri.

Per indagare tali aspetti, sono stati analizzati campioni in stato "As-Deposited" e campioni sottoposti a due differenti trattamenti termici: Solution Annealing (S) e Solution Annealing con successivo Aging (SA). L'indagine è stata condotta integrando valutazioni microstrutturali e chimico-fisiche (microscopia ottica ed elettronica SEM/EDS, diffrazione a raggi X), meccaniche (prove di durezza Vickers) ed elettrochimiche (Open Circuit Potential e Cyclic Potentiodynamic Polarization in soluzione acquosa di NaCl al 3.5 wt% e 0.035 wt%).

I risultati ottenuti hanno evidenziato dinamiche di grande interesse sulle prestazioni del materiale:

- **Evoluzione microstrutturale e indurimento:** Le indagini hanno rivelato una microstruttura a prevalenza martensitica (caratterizzata da un reticolo BCT, diffrattometricamente affine a un reticolo BCC), accompagnata da una modesta frazione di austenite residua (FCC) nei campioni As-Deposited e SA. Le prove di durezza hanno evidenziato valori sensibilmente superiori per il materiale ottenuto via DED rispetto al 17-4 PH convenzionale (forgiato). Nello specifico, si è passati da un valore di circa 310 HV per lo stato As-Deposited a un picco di circa 440 HV nel campione trattato SA. Tutto ciò dovuto al fenomeno dell'indurimento per precipitazione promosso dall'invecchiamento;
- **Comportamento a corrosione:** Le indagini elettrochimiche hanno restituito risultati pressoché molto simili tra i vari campioni. Da un lato, il campione SA ha esibito un potenziale di libera corrosione (OCP) leggermente più nobile rispetto allo stato As-Deposited, suggerendo un buon miglioramento globale dello strato passivo grazie al trattamento termico. Dall'altro lato, le prove di polarizzazione (CPP) hanno mostrato per i campioni S e SA un lieve abbassamento del potenziale di pitting, accompagnato dalla comparsa di pitting metastabile. Coerentemente con le CPP, le osservazioni al microscopio hanno evidenziato una maggiore densità di pit nei campioni trattati rispetto al materiale As-Deposited.

Sviluppi futuri: Alla luce delle evidenze emerse, si suggerisce di approfondire l'indagine al fine di ottimizzare i parametri dei trattamenti termici (temperature e tempistiche) applicati all'acciaio 17-4

PH prodotto via DED. L'obiettivo primario sarà quello di individuare il compromesso ideale che garantisca le elevate prestazioni meccaniche fornite dall'invecchiamento, limitando o controllando contestualmente le precipitazioni secondarie, così da preservare la necessaria resistenza alla corrosione richiesta dagli ambienti applicativi più severi.

Bibliografia

- [1] T. Bellezze, «Corrosione e Protezione dei Materiali 3 Corrosione generalizzata Corrosione galvanica FORME DI CORROSIONE AD UMIDO».
- [2] T. Bellezze, «Corrosione e Protezione dei Materiali 4 Vaiolatura o pitting TIPOLOGIE DI CORROSIONE LOCALIZZATA».
- [3] T. Bellezze, «Corrosione e Protezione dei Materiali 5 Corrosione interstiziale (crevice) Corrosione intergranulare Corrosione selettiva CORROSIONE INTERSTIZIALE O “CREVICE”».
- [4] P. Forcellese *et al.*, «Corrosion Resistance Properties of As-Sintered 17-4 PH Samples Additive-Manufactured Through Binder Jetting», *Metals (Basel)*, vol. 15, n. 10, pag. 1082, set. 2025, doi: 10.3390/met15101082.
- [5] C. Morales, M. Merlin, A. Fortini, e A. Fortunato, «Direct Energy Depositions of a 17-4 PH Stainless Steel: Geometrical and Microstructural Characterizations», *Coatings*, vol. 13, n. 3, mar. 2023, doi: 10.3390/coatings13030636.
- [6] S. Sabooni *et al.*, «Laser powder bed fusion of 17–4 PH stainless steel: A comparative study on the effect of heat treatment on the microstructure evolution and mechanical properties», *Addit Manuf*, vol. 46, ott. 2021, doi: 10.1016/j.addma.2021.102176.
- [7] Mohammadamin FakhariPasandi, «Hardness Testing by Vickers Method VHT from Theory to Experiment», 2025.
- [8] L. Pan *et al.*, «Enhancement in hardness and corrosion resistance of directed energy deposited 17–4 PH martensitic stainless steel via heat treatment», *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 23, pagg. 1296–1311, mar. 2023, doi: 10.1016/j.jmrt.2023.01.114.
- [9] A. Barroux, N. Ducommun, E. Nivet, L. Laffont, e C. Blanc, «Pitting corrosion of 17-4PH stainless steel manufactured by laser beam melting», *Corros Sci*, vol. 169, giu. 2020, doi: 10.1016/j.corsci.2020.108594.