



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Dipartimento di Scienze e Ingegneria della Materia, dell'Ambiente ed Urbanistica

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica

**Studio della resistenza a corrosione in soluzioni di NaCl di
campioni di acciaio 17-4 PH BMD ottenuti con differenti
trame di stampa**

*Study of corrosion resistance in NaCl solutions of BMD 17-4 PH steel
samples obtained by different infill patterns*

Relatore:

Prof. Tiziano Bellezze

Candidato:

Simone Agostini

Correlatore:

Prof.ssa Michela Simoncini

Anno Accademico 2021/2022

Indice

1	Introduzione.....	5
2	La corrosione	6
2.1	Introduzione.....	6
2.2	Principali meccanismi di corrosione	6
2.3	Aspetti termodinamici della corrosione ad umido	6
2.4	Aspetti cinetici della corrosione ad umido	8
2.5	Principali morfologie di corrosione.....	11
2.5.1	Corrosione per pitting	12
2.5.2	Corrosione per crevice	14
3	Generalità sugli acciai inossidabili e tecnologie di fabbricazione.....	17
3.1	Definizione	17
3.2	Classificazione.....	18
3.3	Acciaio 17-4 PH	20
3.4	Metallurgia delle polveri	21
3.5	Additive manufacturing (AM).....	24
3.5.1	Introduzione	24
3.5.2	Classificazione	24
3.5.2.1	Processi a liquido	25
3.5.2.2	Processi a filamento fuso	25
3.5.2.3	Processi a letto di polvere	25
3.5.2.4	Processi a spray di polvere	26
3.5.2.5	Processi a strato solido.....	26
3.5.3	Proprietà dei componenti realizzati con AM	27
3.5.4	Metal Injection Moulding (MIM)	28
3.5.4.1	Introduzione	28
3.5.4.2	Fasi del processo.....	28
3.5.5	Bound Metal Deposition™ (BMD)	30
3.5.5.1	Introduzione	30
3.5.5.2	Stampa	30
3.5.5.3	Debinding	31
3.5.5.4	Sinterizzazione.....	32
4	Materiali e metodi.....	34
4.1	Introduzione.....	34
4.2	Campioni di 17-4 PH BMD™	34

4.3	Preparazione dei campioni	35
4.4	Analisi elettrochimiche.....	36
4.4.1	Spettroscopia d'impedenza elettrochimica (EIS).....	36
4.4.2	Monitoraggio dell'OCP.....	37
4.4.2.1	Identificazione delle cadute di potenziale.....	37
4.4.2.2	Calcolo aree delle cadute di potenziale	37
5	Analisi dei risultati sperimentali.....	39
5.1	Monitoraggio dell'OCP.....	39
5.1.1	Analisi dei risultati.....	41
5.2	Spettroscopia d'impedenza elettrochimica (EIS).....	42
5.2.1	Analisi dei risultati.....	45
5.3	Relazione tra aree dei picchi e moduli dell'impedenza.....	46
5.4	Microscopia ottica	47
6	Conclusioni.....	50
	Bibliografia	51

1 Introduzione

Il materiale scelto per effettuare le analisi del presente lavoro di tesi è l'acciaio 17-4 PH, un acciaio inossidabile martensitico indurito per precipitazione. PH è infatti l'acronimo Precipitation Hardening. L'indurimento per precipitazione assicura all'acciaio un'elevata resistenza meccanica, mantenendo comunque una buona tenacità e una buona resistenza alla corrosione [1]. Il 17-4 PH viene solitamente lavorato per forgiatura, ma ormai anche le più moderne tecnologie di Additive Manufacturing (AM) permettono di ottenere buoni componenti realizzati con questo acciaio. Nelle successive analisi i campioni utilizzati sono stati ottenuti attraverso una tecnologia emergente di stampa additiva sviluppata dalla Desktop Metal: il Bound Metal Deposition (BMD™).

Il BMD™ viene definito dalla stessa azienda come un processo in cui i componenti di metallo vengono realizzati mediante estrusione di un polimero termoplastico caricato di polvere di metallo [2]. In seguito a questa prima fase, simile ai processi che utilizzano plastiche, viene eseguito il debinding, per eliminare il legante, e la sinterizzazione, per ottenere il consolidamento delle polveri metalliche.

L'obiettivo dello studio è analizzare e confrontare il comportamento a corrosione di campioni di 17-4 PH ottenuti tramite BMD™ in soluzioni elettrolitiche neutre con diverse concentrazioni in massa di sale (NaCl): 3,5% e 7%.

I campioni utilizzati differiscono per orientazione di stampa, a 0°, 45° o 90°, per trattamento termico subito, potendo essi andare incontro a nessun trattamento dopo la sinterizzazione o a solubilizzazione e invecchiamento, e per pattern di riempimento dei vari strati che li costituiscono, concentrico o rettilineo. Si possono dividere le fasi della sperimentazione in analisi elettrochimiche per lo studio della resistenza a corrosione, con elaborazione dei relativi dati raccolti, e osservazioni mediante microscopia ottica.

La prima parte del lavoro di tesi è costituita da un'introduzione agli argomenti cardine dello studio, come la corrosione, gli acciai inossidabili e le principali tecnologie di Additive Manufacturing. La seconda parte verte sull'illustrazione dei materiali e dei metodi alla base dello studio, mentre l'ultima sezione è rappresentata dai risultati ottenuti, dalla loro discussione e dalle conclusioni.

2 La corrosione

2.1 Introduzione

La corrosione è un processo naturale che scaturisce dall'affinità di certi materiali, tipicamente metalli o leghe metalliche, ma può interessare anche materiali ceramici o polimerici, per alcune sostanze presenti nell'ambiente. Per effetto del processo corrosivo, in assenza di opportune contromisure, il materiale subisce una progressiva e irreversibile perdita delle sue proprietà tecnologiche (chimiche, fisiche, meccaniche). Esistono tuttavia dei metalli, come il platino e l'oro, meno suscettibili alla corrosione poiché hanno una scarsa affinità per l'ossigeno presente nell'ambiente, si parla in questo caso di metalli nobili [3].

2.2 Principali meccanismi di corrosione

Si possono distinguere due diverse tipologie di corrosione per ossidazione a seconda del meccanismo con cui il processo si verifica:

- **Corrosione a caldo.** Segue un meccanismo complesso e di tipo chimico - fisico che avviene in assenza di acqua allo stato liquido e con velocità maggiori ad alte temperature. È una reazione eterogenea che porta alla formazione di uno strato di prodotti dovuti alla corrosione, cioè ossidi, sulla superficie del metallo. La porosità dell'ossido fa aumentare la velocità con cui avviene il processo, ma anche nel caso in cui lo strato non sia poroso, o comunque non a sufficienza, la corrosione può procedere se l'ossido stesso possiede caratteristiche di conducibilità sia ionica che elettronica;
- **Corrosione ad umido.** È un fenomeno che avviene in presenza di acqua allo stato liquido con un meccanismo di natura elettrochimica tramite un elettrolita. Si compone di una serie di processi complementari: una reazione anodica all'interfaccia metallo-soluzione porta alla formazione di ioni positivi e al contemporaneo rilascio di elettroni da parte dell'elemento che si ossida. Tali elettroni attraversano il metallo fino a giungere alla superficie catodica, nella quale danno origine a una reazione catodica, e infine il circuito viene chiuso dal passaggio di corrente per conduzione ionica attraverso l'elettrolita. Si tratta della forma di corrosione più diffusa e quella che trattata nel presente studio [4].

2.3 Aspetti termodinamici della corrosione ad umido

I materiali presenti in natura, fatta eccezione per i metalli nobili come accennato in precedenza, tendono a presentarsi allo stato di composti in forma ossidata in quanto specie energeticamente più stabili. Alla base di questo fenomeno ci sono gli aspetti termodinamici legati alla corrosione. Si può parlare della corrosione come di un processo spontaneo elettrochimico che porta alla dissipazione di energia, $\Delta G < 0$, dove ΔG è la variazione di energia libera, sotto forma di calore [3]. Tale differenza ΔG non dipende dai vari stadi seguiti dalla reazione, ma esclusivamente dagli stati iniziale e finale del sistema.

Si considerino le seguenti reazioni:

- $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2$ $\Delta G = -246 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, la variazione di energia libera è negativa, pertanto il processo è spontaneo: il ferro è interessato dalla corrosione.
- $\text{Au} + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{3}{4}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Au}(\text{OH})_3$ $\Delta G = +66 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, la variazione di energia libera è positiva, quindi il processo non è spontaneo: l'oro non è interessato dal fenomeno della corrosione in natura.

Vengono fornite le seguenti definizioni dei vari stati in cui può trovarsi un metallo, in ambito corrosivo:

- **Immunità** se la corrosione è termodinamicamente impossibile;
- **Passività** se il processo di corrosione è termodinamicamente possibile, ma la velocità è talmente bassa da renderne trascurabili gli effetti;
- **Attività** se il processo di corrosione è termodinamicamente possibile ed avviene ad una velocità che può essere apprezzata [3]

Dal momento che la corrosione ad umido si basa su meccanismi elettrochimici, bisogna tenere in considerazione anche i potenziali degli elementi reagenti. Si indica con il termine “elettrodo” l'interfaccia tra il metallo e la soluzione elettrolitica che permette il flusso di cariche elettriche. Tale passaggio di cariche è dovuto al verificarsi di reazioni elettrochimiche in due differenti zone, una anodica e l'altra catodica [4].

Nella zona anodica avviene la reazione di ossidazione, attraverso la quale il metallo passa in soluzione sotto forma di ione positivo e contestualmente libera degli elettroni. Gli elettroni vengono poi impiegati nella zona catodica, nella quale si ha la reazione di riduzione. All'interfaccia metallo-soluzione si ha così una separazione di cariche che porta alla formazione di due strati elettrici: i cationi formano uno strato carico positivamente nella parte soluzione dell'interfaccia, mentre gli elettroni ne formano uno carico negativamente nella parte metallica dell'interfaccia [4]. Viene così a formarsi un potenziale d'elettrodo, il cui valore dipende dal tipo e dalla concentrazione delle specie che prendono parte alla reazione di ossidoriduzione, che può essere calcolato sfruttando l'equazione di Nernst:

$$E = E_c - E_a = E^\circ + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Dove:

E° = Potenziale standard della coppia Red-Ox di interesse;

E_c = Potenziale della semireazione catodica;

E_a = Potenziale della semireazione anodica;

R = Costante universale dei gas;

T = Temperatura assoluta;

n = Numero di elettroni scambiati;

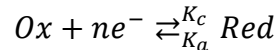
F = Costante di Faraday;

$[Ox]$, $[Red]$ = Concentrazioni delle specie ossidata e ridotta.

Il valore di E calcolato tramite l'equazione di Nernst permette valutare la variazione di energia libera, e di conseguenza la spontaneità del processo di corrosione, tramite la relazione (le varie grandezze presenti sono state definite in precedenza): $\Delta G = -nFE$. La reazione risulta spontanea, come già detto, se $\Delta G < 0$, ovvero se $E > 0$.

2.4 Aspetti cinetici della corrosione ad umido

Con la sola termodinamica non è possibile ottenere informazioni sulla velocità dei processi in atto, che però è un parametro ingegneristicamente fondamentale, in quanto permette di poter stimare la vita utile di un componente sottoposto a determinate condizioni ambientali. In un processo di ossidoriduzione la reazione catodica e anodica avvengono in contemporanea alla stessa velocità ed è possibile correlare tale velocità alle concentrazioni delle specie ossidata e ridotta mediante due costanti di proporzionalità K_c (catodica) e K_a (anodica). In particolare, in riferimento ad una generica reazione redox:



Le due costanti permettono di mettere in relazione le velocità delle semireazioni v_c e v_a alla concentrazione della specie che si sta riducendo o ossidando:

$$v_c = K_c \cdot [Ox]$$

$$v_a = K_a \cdot [Red]$$

Esistono anche delle relazioni che legano la corrente catodica e anodica alla velocità di reazione:

$$v_c = \frac{|I_c|}{nFA}$$

$$v_a = \frac{I_a}{nFA}$$

dove n e F sono state definite in precedenza, I_c corrente catodica, I_a corrente anodica, A area dell'elettrodo.

Prendendo in considerazione una cella elettrochimica costituita da una soluzione elettrolitica senza specie ossidanti e da un elettrodo di riferimento e un elettrodo di un metallo generico collegati ad un voltmetro è possibile misurare il potenziale di equilibrio E_{eq} , ma non la corrente di libero scambio. Per ricavare il valore di tale corrente occorre polarizzare il sistema sia in senso anodico che in senso catodico tramite un potenziostato, con cui si immette una corrente esterna $I_{ext} = I_a - |I_c|$. A tal fine occorre utilizzare un contro elettrodo inerte per chiudere il circuito. Possono presentarsi le seguenti casistiche:

- se $I_{ext} > 0$ ($I_a > |I_c|$) la polarizzazione favorisce la semireazione anodica per cui $E > E_{eq}$;
- se $I_{ext} < 0$ ($I_a < |I_c|$) la polarizzazione favorisce la semireazione catodica per cui $E < E_{eq}$;
- se $I_{ext} = 0$ ($I_a = |I_c|$) il sistema è in equilibrio tra le due semireazioni e si ha $E = E_{eq}$ e $I_a = |I_c| = I_0$, con I_0 = corrente di libero scambio [4].

Si preferisce utilizzare come parametro la densità di corrente i , ottenuta dividendo la corrente I per l'area A dell'elettrodo. Sono di frequente impiego le curve potenziale E - densità di corrente i , come quella riportata nella Fig. 2.1.

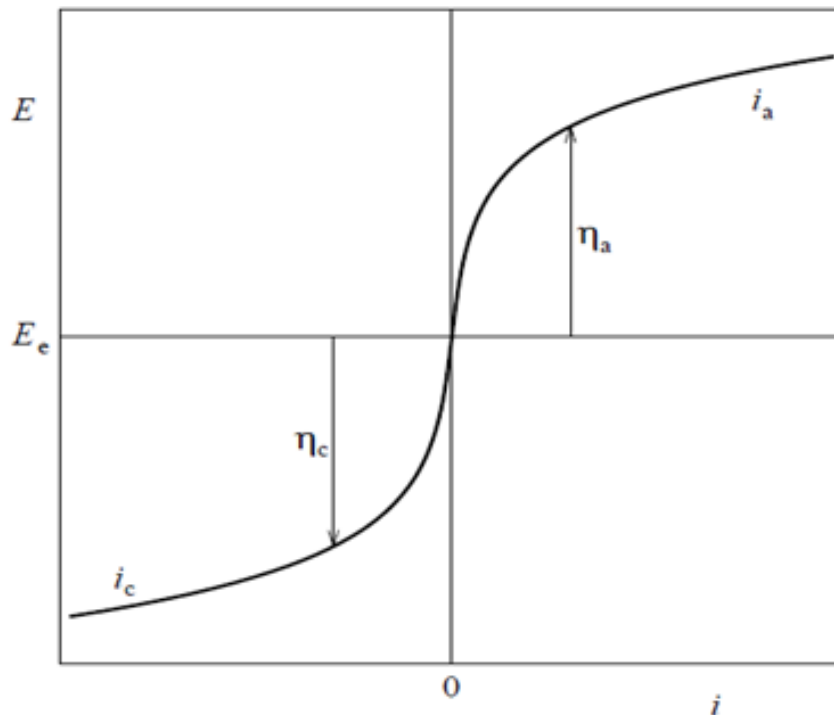


Fig. 2.1 Curva potenziale E - densità di corrente i

Tale curva nel piano $E - i$ è caratteristica di una determinata semireazione M^{n+}/M e si ottiene mettendo in relazione i potenziali misurati con i corrispondenti valori della densità di corrente esterna $i_{ext} = i$. Si possono inoltre identificare le sovratensioni η anodiche e catodiche come la differenza tra il potenziale misurato per i diversi valori di densità di corrente e quello di equilibrio.

La curva precedentemente riportata può essere costruita con un'apposita funzione F_{eq} , relativa ad una semireazione generica di una generica specie chimica, del tipo:

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

dove b_a e b_c sono rispettivamente i coefficienti angolari del ramo anodico e del ramo catodico della precedente curva rappresentata mediante diagramma di Evans, ovvero in un piano $E - \log|i|$.

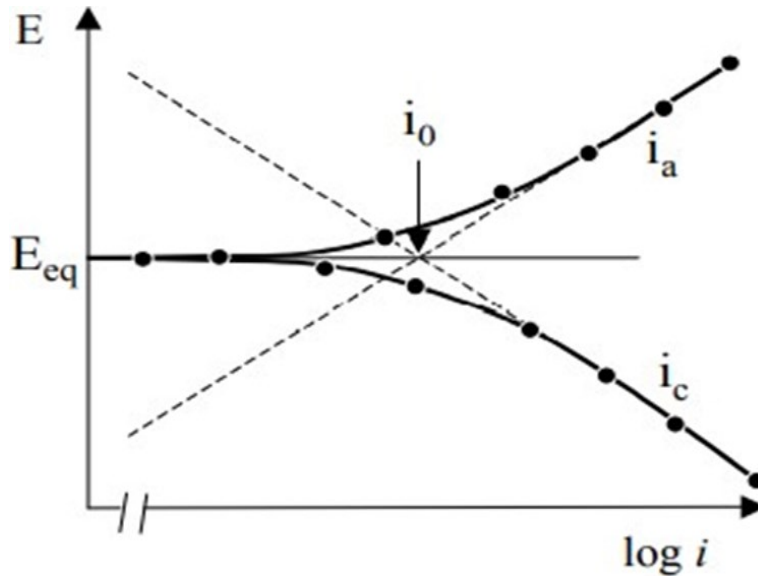


Fig. 2.2 Diagramma di Evans

Come riportato nella Fig. 2.2, la rappresentazione mediante diagramma di Evans permette anche di ricavare in maniera grafica il valore della densità di corrente di libero scambio i_0 e del potenziale di equilibrio E_{eq} .

Il fenomeno della corrosione deriva, come precedentemente riportato, dall'accoppiamento di una semireazione che coinvolge l'ossidazione di un metallo, come quella illustrata sopra, e una semireazione di una specie ossidante, come sono ad esempio O_2 disciolto in acqua e/o H^+ (anche in forma di H_2O in ambienti neutri). Quando ciò avviene il materiale metallico viene chiamato elettrodo misto, poiché la sua superficie è sede contemporaneamente sia della reazione anodica che di quella catodica. Di conseguenza, devono essere considerate anche le curve $E - i$ e $E - \log|i|$ della specie che si riduce. Considerando il ramo anodico delle curve della specie che si ossida e il ramo catodico delle curve della specie ossidante è possibile ricavare in maniera grafica, in modo analogo a quanto visto per E_{eq} e i_0 della singola specie, i valori del potenziale di corrosione E_{corr} e della densità di corrente di corrosione i_{corr} . Risulta sempre valida la relazione $E_{eq,M} < E_{corr} < E_{eq,Ox}$, con $M =$ metallo (specie riducente) e $Ox =$ specie ossidante [4].

2.5 Principali morfologie di corrosione

La corrosione ad umido si può manifestare in varie forme, in funzione della tendenza alla localizzazione delle aree anodiche e catodiche e delle densità di corrente. Questi fattori sono a loro volta dipendenti da altri, come le caratteristiche ambientali, metallografiche, meccaniche e geometriche. In particolare si distinguono tre tipologie di corrosione in base al grado di localizzazione della stessa: generalizzata, localizzata e selettiva. La corrosione generalizzata coinvolge tutta la superficie del metallo a contatto con la soluzione elettrolitica e può progredire in maniera uniforme o no, con conseguente riduzione generale dello spessore del materiale. La corrosione localizzata interessa invece porzioni limitate della superficie e porta alla formazione di cavità che a seconda del rapporto tra diametro e profondità vengono classificate come ulcere, crateri, pit o cricche. I pit sono divisi in penetranti o cavernizzanti a seconda della loro tendenza a svilupparsi prevalentemente in profondità o anche in larghezza, creando appunto delle “caverne” sotto la superficie, dove resta visibile solo un piccolo foro. Le cricche possono essere intergranulari, se si sviluppano seguendo i bordi dei grani, o transgranulari, se attraversano anche l’interno dei grani. Infine, la corrosione selettiva porta alla corrosione preferenziale di certe parti del metallo, specialmente nelle leghe, che risultano più vulnerabili per ragioni chimiche o metallografiche. In tal caso si fa una distinzione tra corrosione cristallografica, intergranulare o interdendritica a seconda che la zona più vulnerabile sia una certa specie cristallina, il bordo dei grani o il materiale interdendritico. La Fig. 2.3 riporta la classificazione delle morfologie di corrosione con la relativa rappresentazione grafica [3].

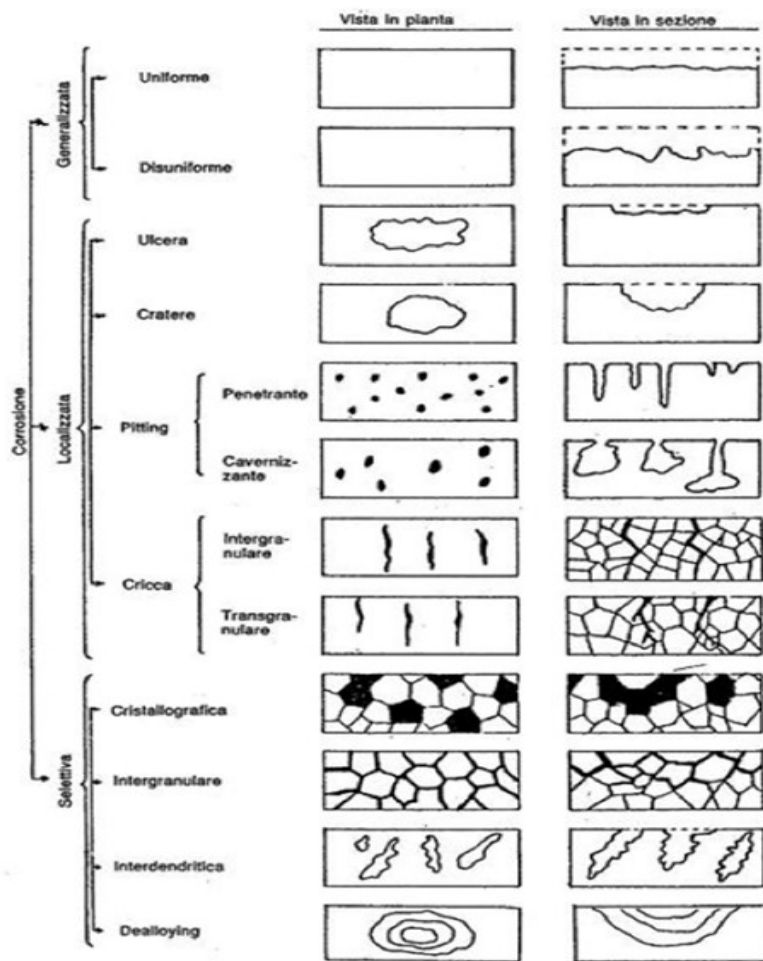


Fig. 2.3 Classificazione delle diverse morfologie di corrosione

2.5.1 Corrosione per pitting

Il pitting, noto anche come vaiolatura, è una forma di corrosione localizzata molto penetrante che può portare rapidamente alla messa fuori uso del componente metallico nonostante le limitate perdite di materiale. Come riportato in Fig. 2.4, può essere penetrante, se si sviluppa prevalentemente in direzione longitudinale, o cavernizzante, se presenta anche un significativo sviluppo in larghezza.

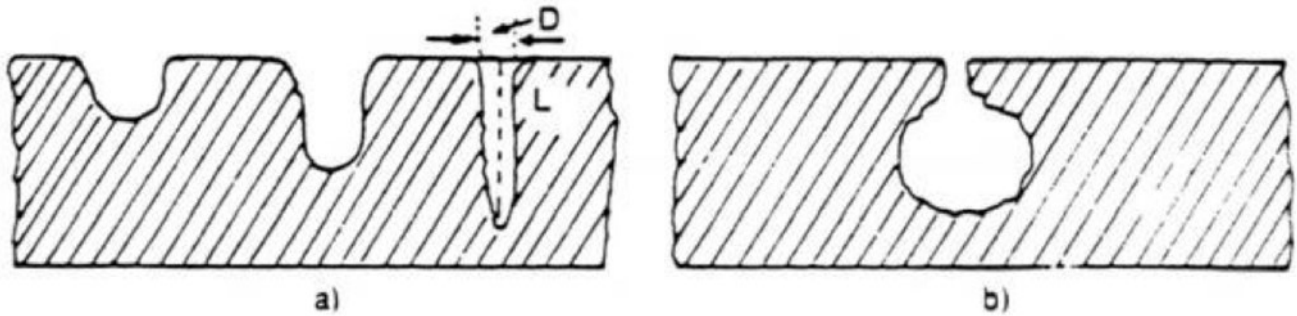


Fig. 2.4 Rappresentazione schematica di attacco per pitting: a) penetrante; b) cavernizzante

La notevole penetrazione è dovuta all'elevato rapporto tra la superficie catodica, quella del metallo intatto, e la superficie anodica, all'interno del pit. S_c/S_a può raggiungere valori fino a 10^5 e ciò fa sì che, a parità di corrente anodica e catodica (pari alla corrente di libera corrosione considerando un sistema non perturbato esternamente), la densità di corrente anodica sia significativamente più elevata e che pertanto si abbia un elevato effetto perforante [4].

Generalmente i pit hanno un diametro esterno tra 0,1 e 2 mm, anche se a volte può raggiungere valori dell'ordine del micrometro, e sono caratterizzati da un rapporto tra diametro esterno e profondità, D e L in Fig. 2.4, molto ridotto, cioè da una profondità molto maggiore del diametro.

La corrosione per pitting interessa i materiali con comportamento attivo-passivo come gli acciai inossidabili, i quali possono presentare zone anodiche e catodiche ben delimitate e distinte tra loro, pur trattandosi di un unico materiale, quando sono esposti ad una soluzione elettrolitica debolmente ossidante contenente ioni specifici, come gli ioni cloruro, capaci di intaccare il film di passività. In particolare, l'acqua di mare o le soluzioni saline industriali risultano un ambiente particolarmente favorevole alla corrosione per pitting. La Fig. 2.5 illustra schematicamente un attacco corrosivo per pitting.

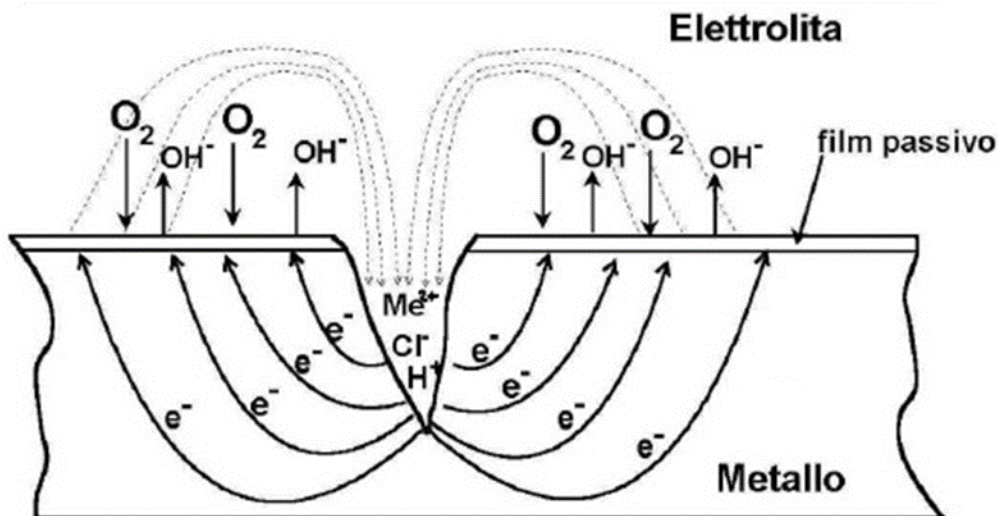


Fig. 2.5 Rappresentazione dell'attacco localizzato per pitting

Il pitting presenta un meccanismo in due stadi consecutivi: innesco e propagazione. L'innesco interessa, dopo un periodo di permanenza del materiale in soluzioni come quelle descritte in precedenza, i punti più deboli del film di passivazione (bordi dei grani, bande di scorrimento, inclusioni, ecc.), ovvero quei punti in cui la presenza degli ioni ad azione specifica (Cl^-) ha maggiori probabilità di attaccare il film e comprometterne le capacità protettive. Durante questa fase, chiamata di incubazione, il materiale cerca di ripassivarsi andando a ripristinare il film appena distrutto e pertanto la velocità di corrosione assume valori oscillanti. Se il materiale riesce a ricostituire lo strato di passivazione il pitting viene detto metastabile. Non tutti i pit riescono infatti a penetrare in profondità nel materiale dopo la fase di innesco in quanto possono venire a mancare le condizioni di accrescimento.

Lo stadio che determina l'effettivo sviluppo e accrescimento del pit è il secondo, la propagazione. Questa fase presenta un effetto auto-stimolante dovuto al forte squilibrio tra zone catodiche e anodiche e alle condizioni di acidità che si sviluppano all'interno del pit per via dei fenomeni di idrolisi dei prodotti della corrosione. La Fig. 2.6 riporta l'andamento della velocità di corrosione in funzione del tempo, considerando sia la fase di innesco che quella di propagazione [4].

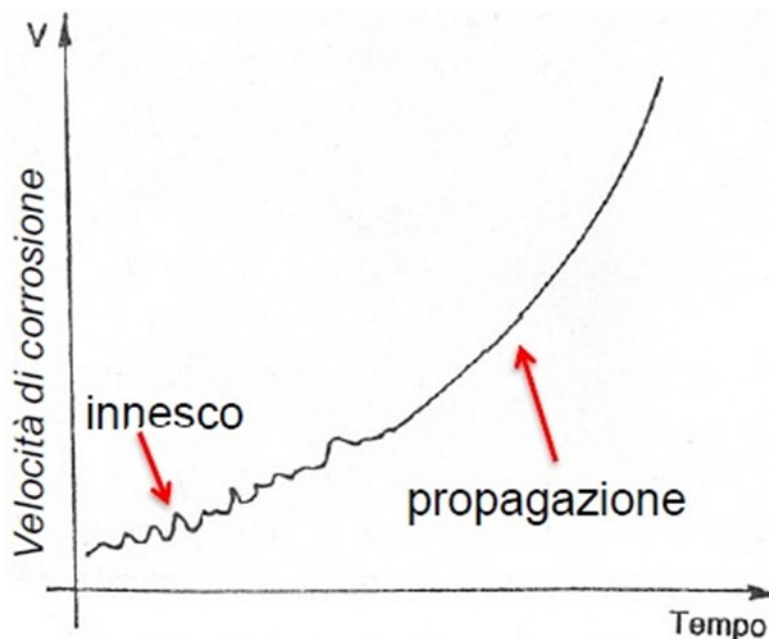


Fig. 2.6 Velocità di corrosione in funzione del tempo

Un'ulteriore condizione necessaria per la manifestazione del pitting è che il materiale si trovi ad un potenziale superiore a quello di transpassivazione. Tali valori di potenziale possono essere raggiunti solo in presenza di processi catodici abbastanza nobili da intersecare la curva anodica del metallo nel diagramma di Evans (Fig. 2.7) al di sopra del potenziale di transpassivazione, oppure in laboratorio perturbando il potenziale con un potenziostato. La Fig. 2.7 riporta diverse casistiche possibili per la corrosione di un materiale con comportamento attivo-passivo in presenza di cloruri: solo quelle che rispettano le condizioni elencate possono dar luogo ad attacchi per pitting.

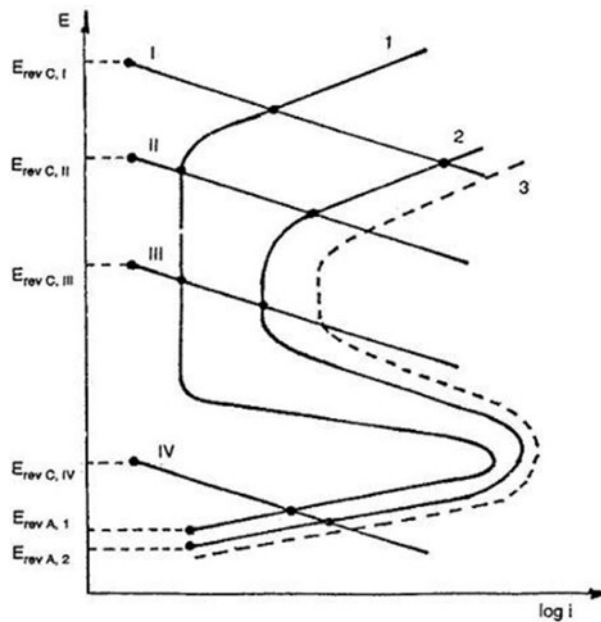


Fig. 2.7 Influenza dei cloruri sul comportamento attivo-passivo di un acciaio inossidabile

Le curve identificate con i numeri romani sono relative a differenti processi catodici, mentre le curve 1, 2 e 3 rappresentano nell'ordine la curva anodica di un medesimo materiale attivo-passivo all'aumentare della concentrazione dei cloruri in soluzione, i quali determinano uno spostamento della curva verso il basso e verso destra. Se si considera il processo catodico II, esso interseca la curva 1 nel tratto di passività, cioè nel tratto verticale, mentre interseca le curve 2 e 3 oltre il potenziale di transpassivazione, nel tratto obliquo: risulta evidente la determinante influenza degli ioni ad azione specifica per l'insorgere della corrosione per pitting. Si può prevenire l'attacco per pitting facendo operare il metallo al di sotto del potenziale di transpassivazione: a tal fine è possibile aumentare il valore di tale potenziale, ricorrendo a materiali adeguati, oppure diminuire il potenziale di lavoro, diminuendo il potere ossidante dell'ambiente [4].

La pericolosità dell'attacco per pitting è dovuta soprattutto al fatto che nonostante la perdita di materiale metallico rappresenti una percentuale trascurabile del peso totale del materiale stesso, la profondità delle cavità può giungere in breve tempo a interessare l'intero spessore della parete metallica. Nel caso in cui i componenti vengano sottoposti a sollecitazioni meccaniche, i pit possono costituire il punto di innesco di cricche che portano alla rottura di schianto, per fatica o per tenso-corrosione.

2.5.2 Corrosione per crevice

La corrosione per crevice, o corrosione interstiziale, presenta delle analogie con la corrosione per pitting: sono entrambi fenomeni di corrosione localizzata che interessano materiali con comportamento attivo-passivo e che presentano un meccanismo auto-stimolante. La corrosione interstiziale si manifesta in corrispondenza delle zone in cui la soluzione elettrolitica riesce a penetrare solo in quantità ridotta, presentando dunque uno scarso ricircolo. Casi tipici sono quelli in cui un manufatto presenta degli interstizi dovuti a superfici accoppiate, particolare geometria del pezzo, depositi dei prodotti di corrosione o di corpi estranei. La Fig. 2.8 mostra illustrati esempi tipici di interstizi che possono provocare questo attacco corrosivo.

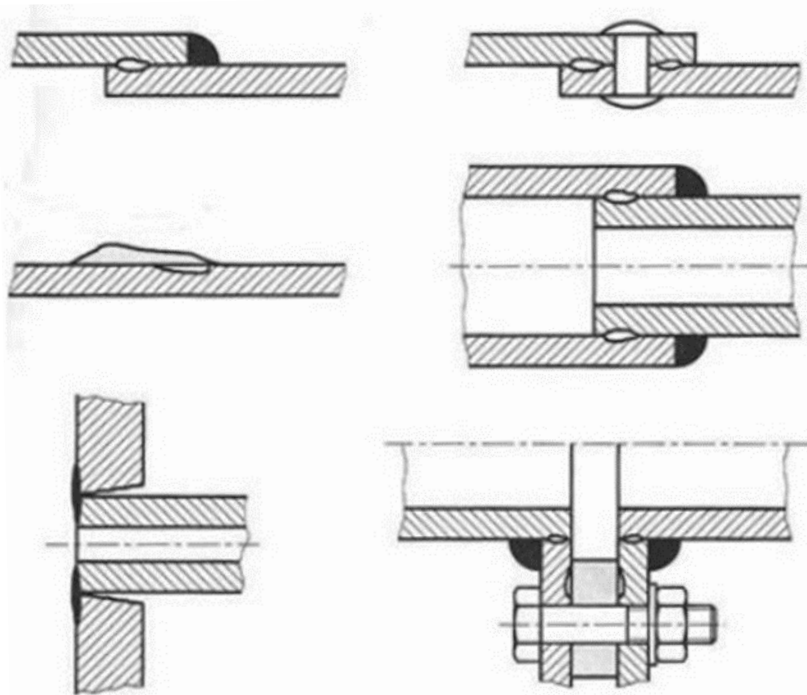


Fig. 2.8 Esempi caratteristici di fessure che possono generare attacchi corrosivi per crevice

Il meccanismo è a doppio stadio, come per il pitting, ed è spiegato dalla teoria dell'aerazione differenziale, la quale si basa su condizioni differenziali di ossidazione tra l'interno e l'esterno della caverna, termine che indica la cavità generata dalla corrosione per crevice. Il primo stadio è di innesco (Fig. 2.9-a), il secondo di accrescimento o sviluppo (Fig. 2.9-b) [5].

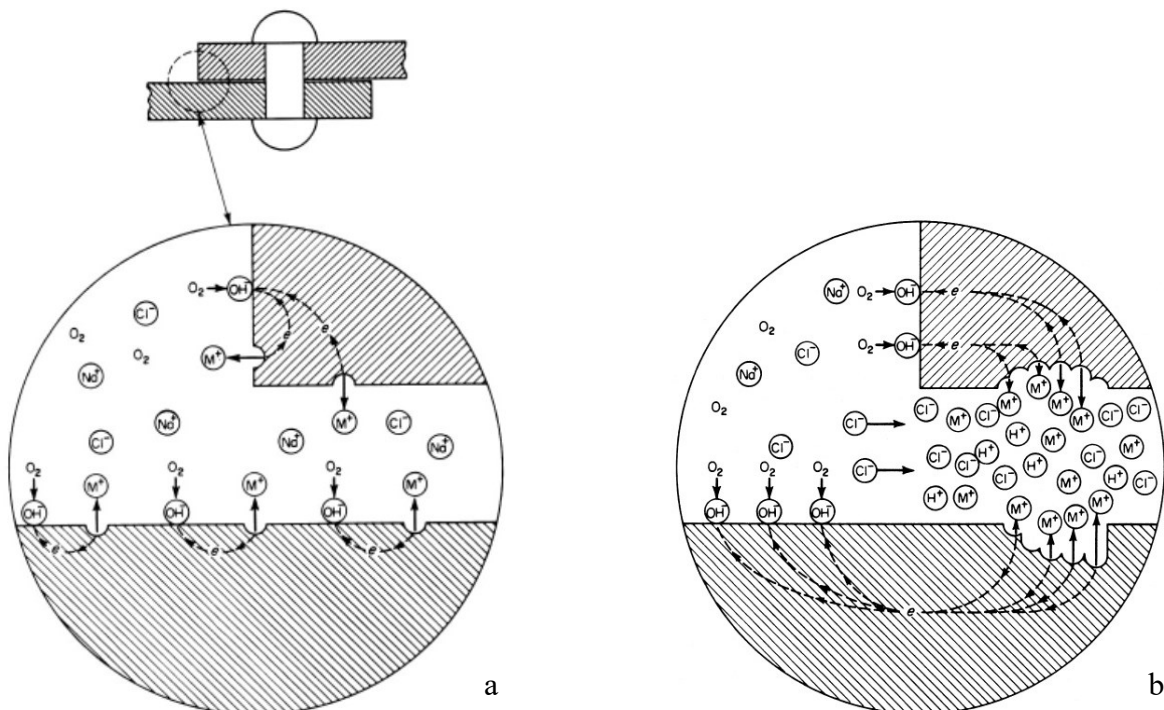


Fig. 2.9 Fase iniziale di innesco (a) e fase avanzata di accrescimento o sviluppo (b)

La fase di innesco è riconducibile alla diminuzione all'interno dell'interstizio dell'ossigeno: quest'ultimo viene consumato dal processo catodico, ma la difficoltà nel reintegrarlo per via della scarsa circolazione dell'elettrolita fa sì che si venga a creare una zona asfittica con bassa concentrazione di ossigeno. Tale zona risulta essere poco ossidante e fa sì che il metallo lavori in

condizioni di attivazione nella caverna poiché il materiale non riesce a ripassivarsi. Fuori della caverna, invece, il materiale continua a lavorare in condizioni di passività, assumendo pertanto un potenziale più nobile. Si genera quindi una cella galvanica tra l'interno e l'esterno dell'interstizio con una rapida propagazione dell'attacco per crevice. All'interno della fessura si ha inoltre un'azione di idrolisi da parte degli ioni metallici che porta ad un aumento della concentrazione degli ioni H^+ , i quali vanno a costituire un ambiente corrosivo acido, esattamente come accade nella corrosione per pitting.

La prevenzione della corrosione interstiziale si basa su un'adeguata progettazione e un'adeguata costruzione dei vari componenti: bisogna cercare di evitare per quanto possibile la presenza di fessure e interstizi e al contempo è consigliabile adoperare materiali che presentano un comportamento passivo anche quando la presenza di ossigeno è significativamente ridotta [4].

3 Generalità sugli acciai inossidabili e tecnologie di fabbricazione

3.1 Definizione

La composizione chimica e le caratteristiche fisiche di questi acciai sono riportate nella normativa europea EN 10088, dove si definiscono acciai inossidabili le leghe ferrose con almeno il 10,5% in peso di cromo e massimo l'1,2% di carbonio. Altri elementi di rilievo sono il nichel, elemento austenitizzante la cui presenza o meno in lega permette di distinguere acciai inossidabili ferritici da quelli austenitici o martensitici, il molibdeno, migliora la resistenza a corrosione sotto l'azione di cloruri, e l'alluminio, migliora la resistenza alla scagliatura ad alte temperature. Si possono inoltre trovare in percentuali minori anche titanio, silicio e manganese [6].

La resistenza alla corrosione, da cui deriva il nome di "inossidabili", è la caratteristica chiave di questa classe di acciai ed è riconducibile alla presenza del cromo, elemento che tende a formare un sottile strato di ossido compatto e aderente sulla superficie del metallo, proteggendo così il materiale sottostante dall'avanzamento della corrosione. È questo strato di ossido che permette agli acciai di avere un comportamento passivo. In caso di danneggiamento, il film di passivazione può riformarsi in presenza di un ambiente sufficientemente ossidante in cui l'ossigeno può interagire con la superficie del metallo. Affinché questo meccanismo si attivi è fondamentale che il tenore di cromo sia maggiore del 10,5%, così da permettere la formazione dello strato protettivo in maniera continuativa, e al contempo è necessario avere un ridotto tenore di carbonio in lega, poiché il cromo tenderebbe eccessivamente a formare dei carburi in sostituzione dell'ossido protettivo [7]. La curva di Tamman (Fig. 3.1) evidenzia come la percentuale di cromo in lega determini l'andamento della corrosione, espressa come perdita di peso per unità di superficie. Oltre il 10,5% si riduce significativamente.

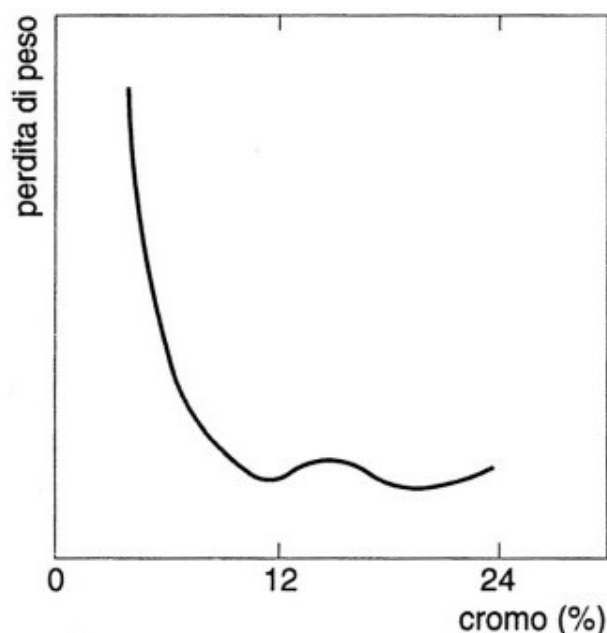


Fig. 3.1 Curva di Tamman

3.2 Classificazione

Gli acciai inossidabili vengono tipicamente distinti in quattro gruppi principali, a seconda della loro microstruttura [7], [8]:

- **Ferritici:** sono contraddistinti da struttura cubica a corpo centrato (CCC), analoga a quella della ferrite. Possiedono un tenore di cromo solitamente compreso tra il 10,5% e il 30% e di carbonio al di sotto dello 0,1%. La struttura ferritica, che non varia all'aumentare della temperatura, rende le loro proprietà meccaniche insensibili ai trattamenti termici; tuttavia, è possibile ottenerne un miglioramento tramite lavorazioni di deformazione a freddo, come laminazione e trafilatura, che provocano l'incrudimento del metallo. A causa dell'assenza del nichel nella lega risultano acciai con un basso costo di produzione caratterizzati da una vasta gamma di impieghi e ampia diffusione;
- **Austenitici:** hanno un tenore di carbonio simile ai precedenti, inferiore allo 0,15%, di cromo compreso tra il 16% e il 28% e di nichel tra il 6% e il 32%. Quest'ultimo rende la loro struttura cubica a facce centrate (CFC), come quella dell'austenite, con conseguenti pregi e difetti. Presentano infatti proprietà meccaniche molto buone (in particolare risultano duttili per via della struttura CFC) e una resistenza alla corrosione tendenzialmente superiore a quella degli altri acciai, a scapito però di un aumento dei costi di produzione e dell'impossibilità di effettuare trattamenti termici a causa dell'abbassamento della temperatura di trasformazione dell'austenite in martensite dovuto alla presenza di elementi austenizzanti, come nichel e manganese. Sono gli acciai inossidabili più diffusi ed esistono in numerose varietà che si prestano a svariati campi di applicazione;
- **Martensitici:** presentano la struttura tetragonale a corpo centrato (TCC), caratteristica della martensite, possibile grazie ad un tenore di carbonio maggiore rispetto agli altri acciai inossidabili, generalmente tra lo 0,08% e l'1,2%. Il cromo, elemento ferritizzante, e il carbonio, elemento austenitizzante, sono bilanciati tra loro in modo che l'acciaio abbia una struttura austenitica ad alta temperatura e struttura martensitica a temperatura ambiente dopo il trattamento termico di tempra. Un contenuto di carbonio maggiore o minore consente di ottenere una struttura finale contenente o meno carburi di cromo dispersi nella fase martensitica, i quali aumentano ulteriormente la durezza e la resistenza all'usura degli acciai inossidabili martensitici, ma ne riducono la resistenza a corrosione andando a diminuire il cromo disponibile per formare lo strato di ossido protettivo;
- **Austeno-ferritici:** come suggerisce il nome, sono noti anche come *duplex*, presentano una struttura mista tra austenite (CFC) e ferrite (CCC), in proporzione variabile a seconda del trattamento termico e della composizione. Contengono tenori di cromo compresi tra il 22% e il 25%, nichel tra il 4% e il 7% più altri elementi in concentrazione minore, come molibdeno (3-4%) e azoto (0,1-0,25%). Gli acciai duplex rappresentano una soluzione di compromesso tra i ferritici, rispetto ai quali hanno proprietà meccaniche migliori, e gli austenitici, rispetto ai quali resistono meglio alla corrosione, dato il minor tenore di nichel. Ne condividono però anche alcuni difetti, come la precipitazione dei carburi di cromo.

I diagrammi di Fig. 3.2 riportano i campi di esistenza delle differenti classi di acciai inossidabili in funzione del tenore di cromo-nichel e cromo-carbonio.

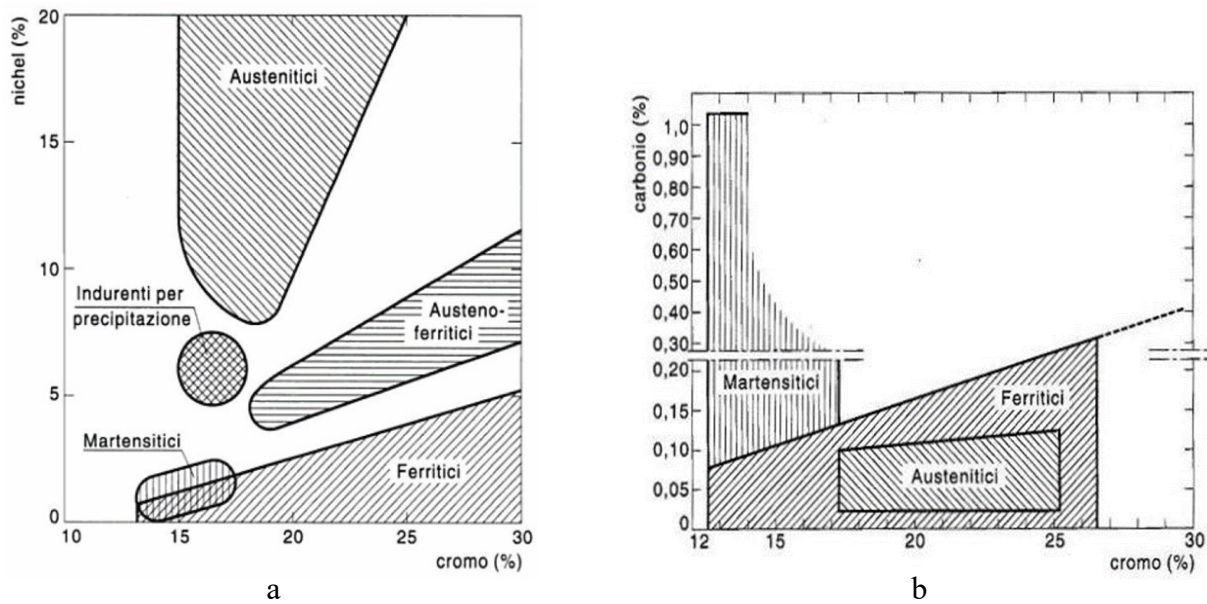


Fig. 3.2 Diagramma cromo-nichel (a) e cromo-carbonio (b) degli acciai inossidabili

In Fig. 3.2-a è possibile notare l'esistenza di un'ulteriore famiglia, quella degli acciai inossidabili Precipitation Hardening (PH), ovvero indurenti per precipitazione. Essi derivano dagli acciai inossidabili martensitici e sono stati concepiti per migliorarne le proprietà meccaniche (in particolare la tenacità a frattura) e la resistenza a corrosione. Il punto di partenza per ottenere un acciaio PH è il trattamento termico di solubilizzazione, che consiste nel riscaldare l'acciaio fino ad una temperatura compresa tra 1000 °C e 1100 °C, per portare in soluzione gli elementi indurenti o i loro composti, e nel mantenerlo in tali condizioni finché la temperatura non sia omogenea in tutto il pezzo. Segue poi un rapido raffreddamento in aria o acqua per evitare la formazione di precipitati stabili responsabili del peggioramento delle proprietà meccaniche del materiale, come i carburi di cromo che precipitano tra 450 °C e 850 °C. Successivamente il materiale viene sottoposto al trattamento di invecchiamento, processo che consiste in un riscaldamento a temperature inferiori rispetto alla solubilizzazione per ottenere la precipitazione di composti coerenti o semicoerenti di rinforzo. Al termine del trattamento di solubilizzazione possono presentarsi diversi tipi di microstruttura, sulla base della quale gli acciai inossidabili PH vengono suddivisi in classi: martensitici, semi-austenitici e austenitici (Fig. 3.3) [7], [8].

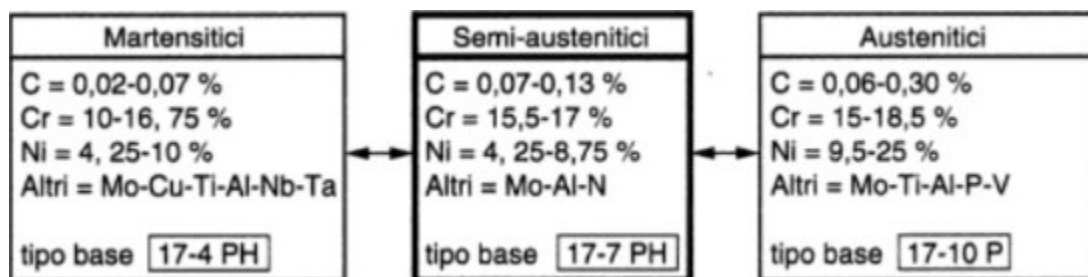


Fig. 3.3 Acciai inox indurenti per precipitazione

Esistono altre due categorie particolari di acciai inossidabili: gli acciai inossidabili austenitici al Mn o all'N, nati per contenere i costi e contestualmente migliorare determinate proprietà meccaniche rispetto agli austenitici convenzionali, e gli acciai inossidabili ELI (Extra Low Interstitials), ovvero a basso tenore di elementi interstiziali in lega, fattore che migliora notevolmente la resistenza a corrosione [6].

3.3 Acciaio 17-4 PH

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

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

La composizione chimica percentuale di riferimento è riportata in Tab. 3.1 [9].

Tab. 3.1 Composizione chimica percentuale in peso dell'acciaio 17-4 PH

Peso	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	Nb
Wt-%	0.03	0.34	0.77	0.01	0.02	15.55	5.15	3.10	0.04	0.34

Si tratta dell'acciaio più comune tra quelli indurenti per precipitazione; infatti, trova impiego in una vasta gamma di settori, in particolare nei settori chimico, petrolchimico, alimentare, della carta e della lavorazione dei metalli [10]. I trattamenti termici di solubilizzazione e invecchiamento costituiscono una parte fondamentale della produzione del 17-4 PH. Un'iniziale solubilizzazione a circa 1030-1060 °C permette di avere una distribuzione uniforme degli elementi di lega all'interno della matrice ferrosa, mentre il successivo raffreddamento in aria permette di ottenere una struttura martensitica con basso tenore di carbonio, una bassa durezza e una buona deformabilità, evitando al contempo la formazione di carburi di cromo, deleteri per la resistenza a corrosione del materiale. Si procede poi con le operazioni di formatura e asportazione di truciolo per poi passare all'invecchiamento, detto anche *ageing*. Quest'ultimo processo può avvenire a temperature comprese tra i 480 °C e i 630 °C con una durata variabile tra 1 e 4 ore. La temperatura d'invecchiamento influisce significativamente sulle proprietà finali, come riportato nella Fig. 3.4 [8].

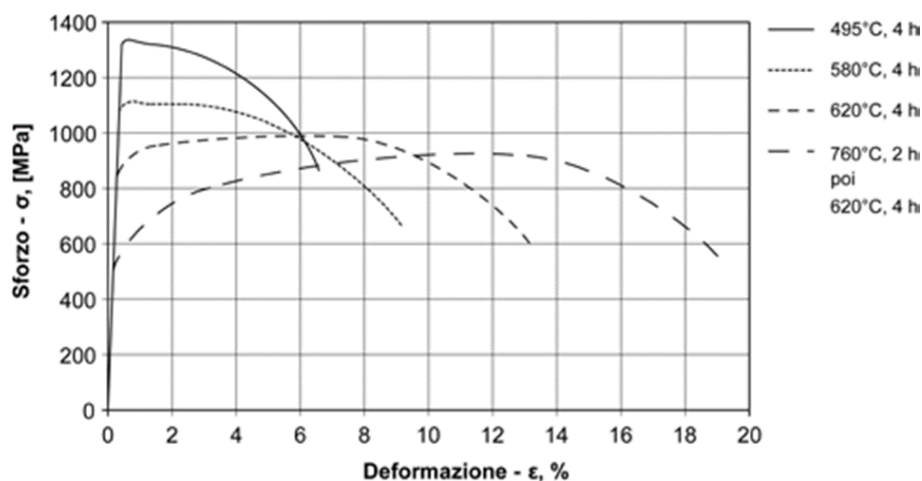


Fig. 3.4 Curve sforzo-deformazione di un 17-4 PH solubilizzato a 1050 °C e invecchiato secondo diverse modalità

La versione ottenuta tramite BMD analizzata nello studio eseguito si presta a diverse applicazioni, tra cui: macchinari di produzione, industria chimica, industria di processo nel settore alimentare, componenti per pompe, valvole, elementi di fissaggio, maschere e staffaggi [11].

3.4 Metallurgia delle polveri

L'espressione "metallurgia delle polveri", in inglese Powder Metallurgy, fa riferimento ad un insieme di processi di fabbricazione di componenti partendo da polveri metalliche, con eventuale presenza di altri elementi di lega o di elementi non metallici con funzione di legante (binder). I processi di metallurgia delle polveri prevedono la compattazione del materiale di partenza (feedstock) all'interno di uno stampo, seguita dalla sinterizzazione del pezzo così ottenuto, cioè il riscaldamento dello stesso in una fornace con atmosfera controllata finalizzato ad ottenere la coalescenza delle particelle metalliche [12].

Nell'utilizzo della PM per la produzione di componenti in acciaio inossidabile è fondamentale il controllo delle proprietà, sia chimiche che fisiche, delle polveri, come la composizione, la dimensione delle particelle, la loro distribuzione e forma, in modo da produrre polveri che siano adatte allo specifico caso e in modo economicamente vantaggioso [5].

Le tecniche per la produzione di polveri metalliche si suddividono in due principali categorie: atomizzazione a gas ed atomizzazione ad acqua. Il processo di atomizzazione ad acqua è più semplice e meno costoso, però comporta la produzione di particelle di metallo eterogenee, con forma irregolare e asimmetrica, e con un elevato contenuto di ossigeno; tutte caratteristiche indesiderate nell'ambito dell'Additive Manufacturing, ma con le dovute accortezze, come l'utilizzo di gas inerti, l'acciaio è il materiale tipicamente atomizzato con questa tecnica [13]. Un elemento chiave da considerare è il silicio che, tra tutti i costituenti delle polveri, è il materiale più critico: durante il processo si ha la formazione della silice (SiO_2) che successivamente viene ridotta nel processo di sinterizzazione, ma a seconda delle condizioni con cui viene eseguita, si ha comunque la presenza di quantità variabili di SiO_2 in un pezzo di acciaio inossidabile sinterizzato. Inoltre, la SiO_2 può formarsi anche durante il raffreddamento successivo alla sinterizzazione. La presenza della silice, insieme alla presenza di vari tenori di carbonio e azoto, influenza le proprietà meccaniche e di resistenza a corrosione del pezzo realizzato.

I vantaggi legati all'impiego di tecnologie della metallurgia delle polveri sono principalmente la velocità di realizzazione dei pezzi, la minimizzazione degli scarti e la possibilità di realizzare in maniera rapida ed economica parti dalla geometria complessa. Queste qualità hanno comportato un rapido sviluppo dei processi e una notevole diversificazione degli stessi; occorre tuttavia anche evidenziare i limiti legati alla metallurgia delle polveri. Il maggior problema è legato all'elevata porosità del pezzo finito rispetto allo stesso pezzo ottenuto attraverso processi tradizionali. Un'elevata porosità comporta una densità minore ed è dovuta prevalentemente alla fase di sinterizzazione, durante la quale non avviene soltanto il consolidamento della struttura, ma anche la contemporanea formazione dei pori, come riportato nella Fig. 3.5.

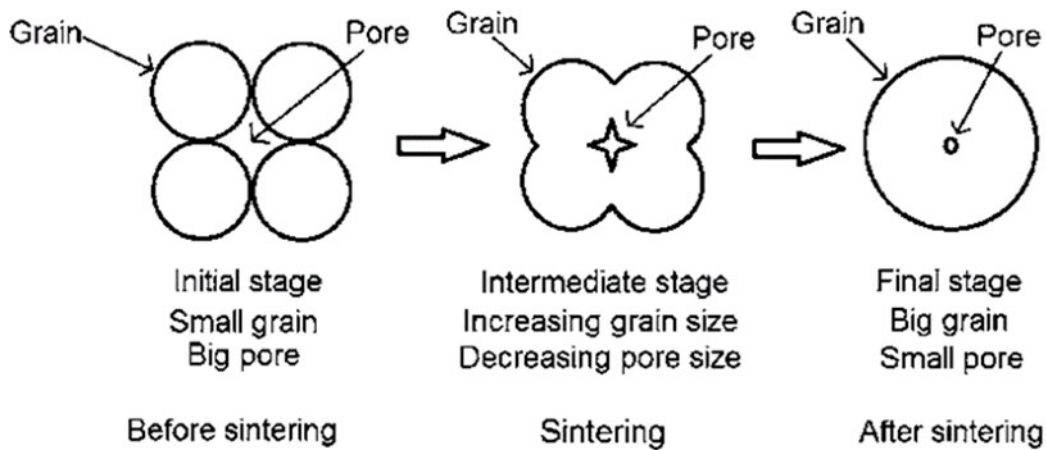


Fig. 3.5 Raffigurazione del processo di sinterizzazione dei grani con rappresentazione della porosità residua

La densità è un aspetto fondamentale per la sua influenza sulle caratteristiche del materiale ed è interessante notare come la temperatura di sinterizzazione ne condiziona l'entità, insieme a quella di altre proprietà di interesse tecnologico (Fig. 3.6) [5].

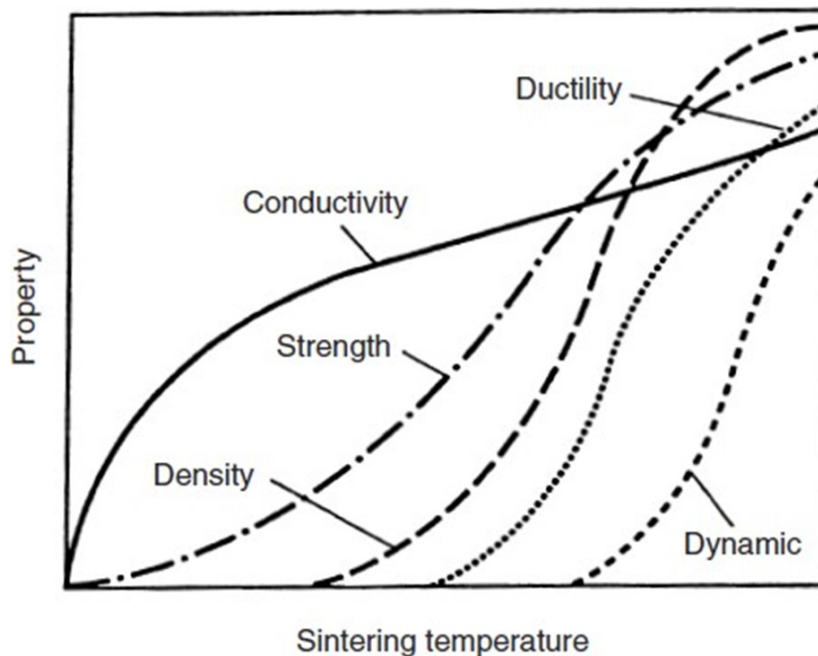


Fig. 3.6 Variazione delle proprietà di un acciaio inossidabile all'aumentare della temperatura di sinterizzazione

La porosità del materiale influenza anche la resistenza a corrosione, in particolare è conosciuto in letteratura l'effetto della porosità negli acciai inossidabili in ambienti corrosivi costituiti da soluzioni saline neutre, come quelle impiegate nello studio svolto [5]. La Fig. 3.7 mette in relazione la densità del campione con il numero di ore in cui ogni campione immerso in una soluzione di NaCl al 5% in peso, secondo l'ASTM Test Method B 895-05, rimane nelle condizioni di A-rating, ovvero senza mostrare i prodotti della corrosione [14]. Le proprietà di resistenza a corrosione del campione realizzato con un acciaio inossidabile 316L sono maggiori per basse densità e diminuiscono notevolmente quando la densità del materiale ha un valore compreso tra l'80% e l'84% del valore massimo che sarebbe teoricamente possibile raggiungere con lo stesso processo di fabbricazione. Il fenomeno è dovuto alla dimensione e alla morfologia dei pori, oltre che al contenuto residuo di ossigeno nel materiale. In particolare, quando i pori hanno delle dimensioni tali per cui il valore della densità del materiale è compreso tra 6,7 e 7,0 g/cm³, viene favorito il fenomeno della corrosione interstiziale [5].

Il simbolo \triangle rappresenta i campioni realizzati tramite processi di pressatura e sinterizzazione, il simbolo \odot quelli ottenuti tramite processi di pressatura, sinterizzazione, seconda pressatura e rinvenimento.

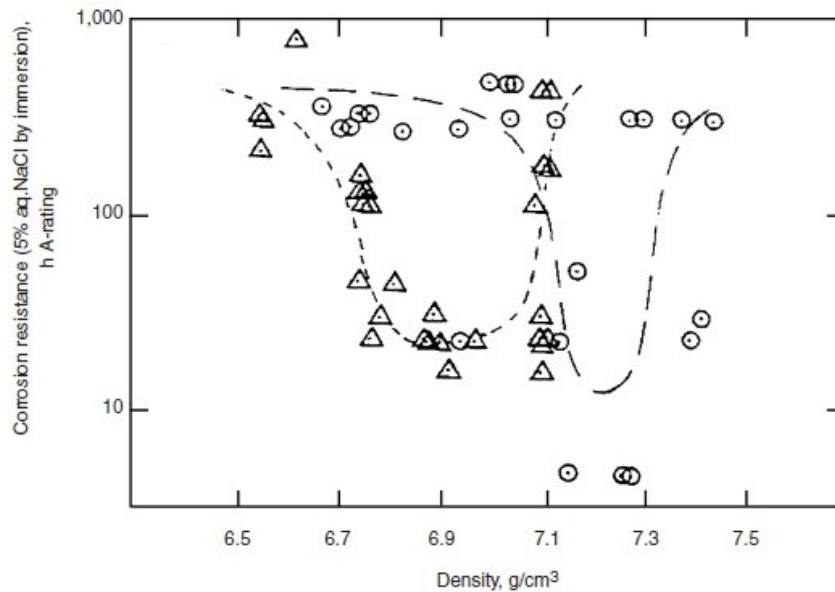


Fig. 3.7 Effetto della densità sulla resistenza a corrosione di campioni di 316L

In un altro lavoro, sono state effettuate delle polarizzazioni potenziodinamiche cicliche su campioni di 316L al variare della densità [5]. Queste prove hanno evidenziato come l'effetto dannoso dovuto alla presenza dei pori è molto evidente nei pori più piccoli, con una dimensione massima di 20 μm , e diminuisce all'aumentare della loro grandezza (Fig. 3.8).

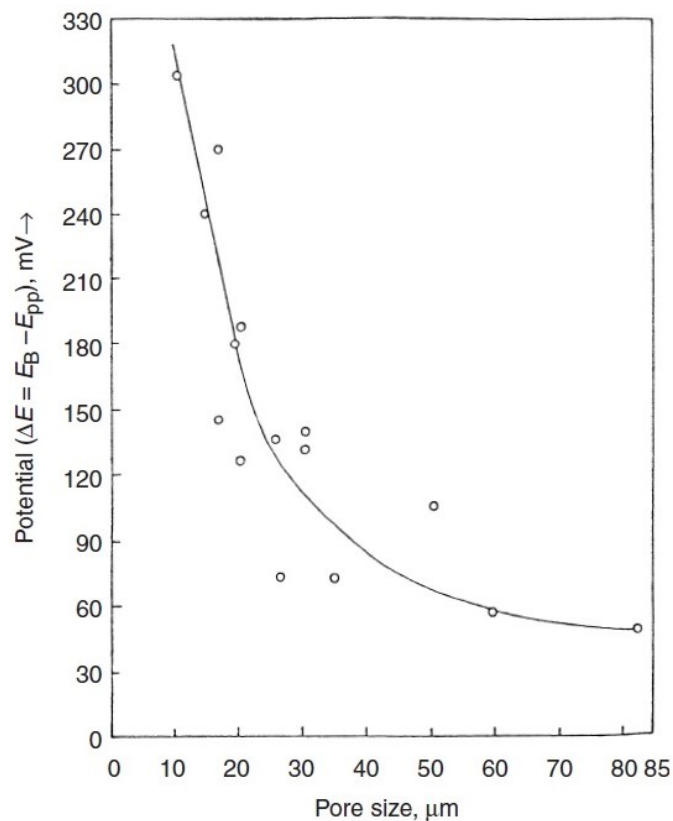


Fig. 3.8 Effetto della dimensione dei pori su $\Delta E = E_B - E_{pp}$

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

3.5 Additive manufacturing (AM)

3.5.1 Introduzione

Una delle tecnologie della metallurgia delle polveri è l'AM. L'American Society for Testing and Materials (ASTM) definisce l'Additive Manufacturing: “*a process of joining materials to make objects from 3D model data, usually layer upon layer, as opposed to subtractive manufacturing methodologies*”, ovvero un processo di unione dei materiali per realizzare oggetti partendo dai dati del modello 3D, solitamente strato dopo strato, in modo opposto alle metodologie di manifattura sottrattiva [15].

Il processo di “Stampa 3D”, sinonimo di Additive Manufacturing, è costituito da tre elementi fondamentali:

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

3.5.2 Classificazione

Le tecnologie di AM si possono classificare in base alla natura e stato di aggregazione del feedstock, o materia prima, oltre che in base alla metodologia di unione tra i vari strati di materiale (Fig. 3.9) [13].

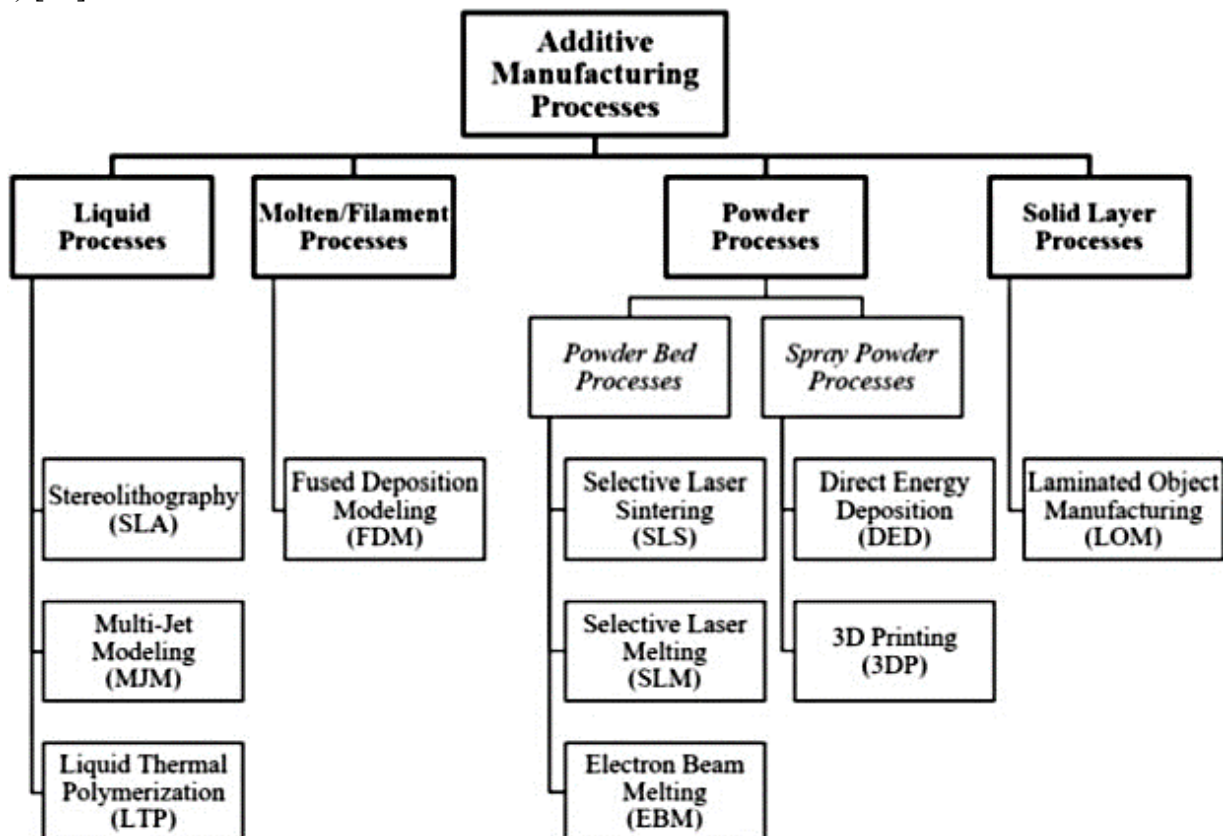


Fig. 3.9 Classificazione dei processi di Additive Manufacturing

3.5.2.1 Processi a liquido

- **Vat Photopolymerization:** utilizza una resina fotopolimerica liquida dalla quale il modello è realizzato strato dopo strato. Una luce ultravioletta è usata per il curing, o reticolazione, ovvero il processo mediante il quale un materiale polimerico inizialmente liquido diventa solido attraverso l'instaurazione di legami chimici tra le catene polimeriche [16] o per l'indurimento della resina dove è richiesto. Contemporaneamente, una piattaforma muove l'oggetto che stiamo realizzando verso il basso dopo che ogni strato è stato realizzato. Tra le tecnologie più usate abbiamo la Stereolithography (SL);
- **Multi-Jet Modeling (MJM):** questo processo impiega ugelli multipli che dispensano un polimero polimerizzabile tramite raggi UV o una cera. Appena il polimero stampato fuoriesce dall'ugello, delle lampade UV lo fanno polimerizzare, similmente a quanto accade nella Stereolithography. Le parti vengono stampate su una piattaforma che si abbassa dopo che uno strato viene polimerizzato affinché la stampa proceda. Il processo è economico e rapido, ma presenta dei problemi relativi alla qualità delle parti stampate;
- **Liquid Thermal Polymerization (LTP):** si basa sull'impiego di un sistema a due getti che formano strati alimentando i singoli ugelli con dei liquidi per depositare piccole gocce su una piattaforma. Il materiale depositato solidifica mentre si raffredda. Ciascun getto può impiegare materiali diversi col fine di produrre parti composte da più materiali o parti con supporti in cera. Dopo la deposizione di ogni strato il materiale in eccesso viene rimosso ed eliminato e dopo la stampa viene rimossa anche la cera di supporto per fusione o per dissoluzione della stessa [17].

3.5.2.2 Processi a filamento fuso

- **Material Extrusion:** è un processo che utilizza un filamento continuo di materiale. Il materiale inizialmente si trova sotto forma di bobina e durante il processo viene fatto passare attraverso un estrusore che lo riscalderà fino a portarlo a fusione. Infine, il materiale fuso sarà depositato attraverso un ugello sul piano di stampa, che a sua volta può essere riscaldato per garantire un'adesione migliore. L'ugello può muoversi sia solo orizzontalmente che anche in verticale e in questo caso assolve anche al compito di spostarsi verso l'alto dopo ogni strato, lasciando il piano di stampa fisso. Questa tecnologia è conosciuta anche con il nome di Fused Filament Fabrication (FFF) o Fused Deposition Modeling (FDM).

3.5.2.3 Processi a letto di polvere

- **Selective Laser Sintering (SLS):** è un processo in cui, strato dopo strato, della polvere fine viene sinterizzata per realizzare un pezzo. La polvere viene distribuita in modo omogeneo da un braccio meccanico per creare una superficie uniforme e livellata che copre completamente l'area di stampa. Un raggio laser viene poi diretto con precisione sullo strato di polvere andando a tracciare la sezione trasversale del pezzo. Successivamente la base di costruzione si abbassa e un nuovo strato di polvere viene depositato, ripetendo il processo fino alla completa realizzazione di tutti gli strati [17];

- **Selective Laser Melting (SLM):** processo del tutto simile al precedente (SLS), con la differenza che il laser non viene utilizzato per sinterizzare le polveri, ma per portarle alla fusione completa. L'obiettivo è produrre parti con densità e proprietà meccaniche paragonabili a quelle dello stesso materiale massiccio ottenuto con metodi tradizionali. Un vantaggio del processo è la possibilità di trattare metalli non ferrosi come il titanio, l'alluminio e il rame, ma dal momento che il processo richiede molta energia sorgono problemi di instabilità nel materiale fuso, insieme ai problemi connessi con il ritiro dimensionale del pezzo;
- **Electron Beam Melting (EBM):** principio di funzionamento analogo a quello della SLM, ma al posto di un raggio laser viene utilizzato un fascio di elettroni per fondere la polvere preriscaldata. L'EBM presenta una maggiore velocità di realizzazione delle parti grazie alla maggiore area coperta dal fascio di elettroni rispetto al laser dell'SLM. I processi a letto di polvere vengono comunemente adottati per realizzare parti metalliche, in particolare quelle di forma più complessa, ma l'impiego dell'EBM è limitato dalla conduttività elettrica del materiale e dalla necessità di far avvenire il processo in condizioni di vuoto per evitare l'ossidazione del pezzo. Per questa ragione il processo di SLM è considerato più versatile dell'EBM [17].

3.5.2.4 Processi a spray di polvere

- **Direct Energy Deposition (DED):** sono due le tecniche che possono essere ricondotte al processo di DED. Nel 3D Cladding una polvere metallica viene fatta passare attraverso un ugello, fusa tramite un raggio laser o plasma e infine depositata su uno strato di materiale sottostante. Il processo risulta dunque essere molto versatile, potendo essere impiegato, a differenza di altre tecniche, per riparare parti metalliche che risultano complicate da sanare con processi tradizionali. Il 3D Welding, indicato comunemente come Shaped Metal Deposition (SMD), ricorre invece ad un filo di diametro ridotto del materiale di interesse che viene fuso affinché possa legarsi agli strati precedenti tramite saldatura. Dal momento che la superficie del filamento è inferiore rispetto a quella della polvere, a parità di quantità di materiale, il rischio di ossidazione con il secondo metodo è minore;
- **Inkjet 3D Printing (3DP):** anche in questa categoria rientrano due processi differenti. Nel 3DP a getto di legante, un legante liquido viene spruzzato selettivamente, tramite un ugello, su un letto di polvere con lo scopo di legare le particelle di polvere strato dopo strato. Con questa tecnica si rendono però necessarie operazioni successive, al fine di ottenere proprietà meccaniche soddisfacenti nelle parti prodotte. L'aspetto più critico è la scelta del legante stesso, in quanto esso ha un effetto significativo sulle proprietà della parte prodotta. Il processo 3DP a getto di materiale, invece, sfrutta direttamente gocce del materiale scelto per il pezzo finale per generarlo con strati successivi, solidificati da una luce UV dopo ogni layer [17].

3.5.2.5 Processi a strato solido

- **Laminated Object Manufacturing (LOM):** è un processo di AM allo stato solido costituito da un sistema laser che ritaglia gli strati del pezzo secondo le forme prestabilite e da un utensile che realizza i legami fondendo e laminando gli strati solidi del materiale tramite calore e pressione. Si tratta di un processo ad elevata velocità, ma presenta problematiche relative alla precisione geometrica, alla finitura superficiale e alle proprietà desiderate del materiale [17].

3.5.3 Proprietà dei componenti realizzati con AM

La microstruttura ottenuta attraverso l'AM è molto differente da quella ottenuta utilizzando i metodi convenzionali a causa dell'influenza di diverse variabili di processo come lo spessore degli strati, la potenza del laser e la velocità di scansione.

I pezzi stampati, a differenza di quelli ottenuti utilizzando le tecnologie tradizionali, sono near-net shaped, ovvero necessitano di poche ulteriori lavorazioni per raggiungere la forma finale. Questa differenza produce un miglioramento del processo di realizzazione e distribuzione dei prodotti, riducendo il numero di operazioni e i tempi necessari per la loro realizzazione e consegna [18].

La rugosità superficiale (R_a) dei prodotti realizzati per AM è tipicamente molto elevata: ad esempio nei componenti realizzati per Selective Laser Melting (SLM) la rugosità si attesta su valori di 10-30 μm , significativamente maggiore rispetto a quella che si ottiene su componenti ottenuti tramite le tecnologie tradizionali, come la fresatura (1-2 μm) [19]. Questo risulta essere uno dei principali svantaggi delle parti realizzate con tecnologie AM, che necessitano sistematicamente di processi di finitura superficiale per ridurre la rugosità e migliorare la precisione geometrica delle superfici.

Nei pezzi ottenuti per AM anche la porosità è superiore rispetto a una controparte forgiata e questo parametro dipende direttamente dalla velocità di scansione. La porosità è il risultato della presenza di macropori, che si formano per l'accostamento dei diversi strati di deposizione, e di micropori, che si formano nelle fasi di lavorazione di debinding e sinterizzazione analizzate in seguito.

Con le tecniche di AM le tensioni residue nei componenti sono elevate; in particolare si forma uno sforzo di compressione nella parte inferiore e di trazione in quella superiore del pezzo, unito alla presenza di dislocazioni causate dalla rapidità con cui avviene il riscaldamento e raffreddamento del materiale durante la lavorazione. Questa rapidità inoltre porta alla formazione di microstrutture di non-equilibrio; in particolare, le fasi che tipicamente si trovano solo ad alte temperature sono presenti anche alla fine della solidificazione a causa dell'elevata velocità raffreddamento [19].

La Fig. 3.10 riassume alcuni degli effetti sulla microstruttura di manufatti realizzati con tecnologie di AM.

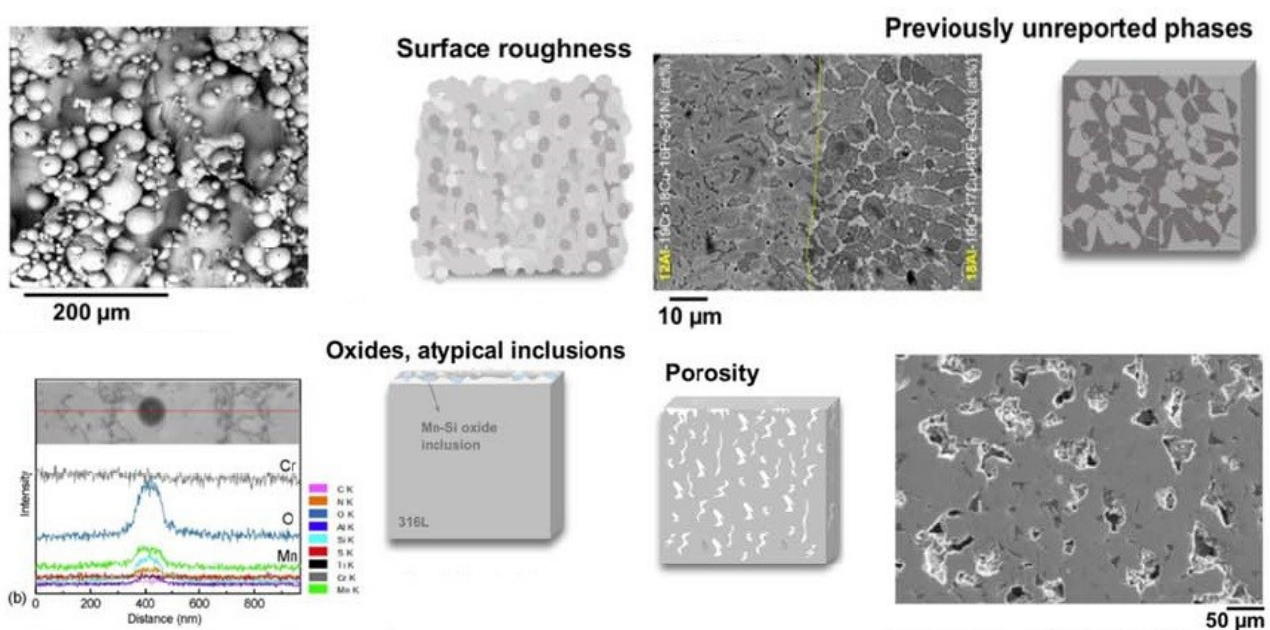


Fig. 3.10 Rappresentazione di alcuni effetti sulla microstruttura di manufatti realizzati con tecnologie di AM. Da in alto a sinistra e poi in senso orario: rugosità superficiale, fasi normalmente non individuate, porosità, ossidi e inclusioni atipiche.

3.5.4 Metal Injection Moulding (MIM)

3.5.4.1 Introduzione

Il MIM è un processo tecnologico sviluppato per far fronte ad alcune limitazioni nei prodotti realizzati attraverso la metallurgia delle polveri, come l'impossibilità di realizzare direttamente parti in sottosquadro o con superfici piane perpendicolari alla direzione di espulsione del pezzo [20]. Viene utilizzato quando si ha un grande volume di produzione di forme piccole (tipicamente di dimensioni inferiori a 100 mm) e complesse. È usato nella realizzazione di parti in cui, dalla combinazione di forma, tolleranze dimensionali e costi, risulta essere vantaggioso rispetto alle altre metodologie di fabbricazione. Molti utilizzi del MIM comprendono la realizzazione di componenti complessi costruiti con materiali ad alte prestazioni, per i quali i metodi tradizionali avrebbero richiesto ulteriori lavorazioni alle macchine utensili, con relativi sfridi [5].

Un'ulteriore differenza tra le parti realizzate con il tradizionale processo di compattazione e sinterizzazione della metallurgia delle polveri e il MIM è la dimensione del pezzo alla fine del processo. Nel primo caso il pezzo ha delle dimensioni molto simili a quelle ottenute dopo la compattazione delle polveri, a seguito della quale è definito *green*, ed è pronto per la sinterizzazione; di conseguenza è relativamente più semplice ottenere delle tolleranze dimensionali strette. Nel secondo caso il pezzo ottenuto dopo l'*injection moulding*, o stampaggio a iniezione, contiene fino al 50% in volume di legante che, una volta rimosso con i passaggi successivi del processo, comporta un significativo restringimento.

Nel MIM, il *green* è il pezzo ottenuto a seguito dello stampaggio ad iniezione che deve subire il processo di *debinding* per permettere l'eliminazione del legante, dopo il quale viene definito *brown* ed è pronto alla fase di sinterizzazione. È di vitale importanza il processo di sinterizzazione sia gestito accuratamente per garantire un restringimento controllato ed uniforme.

La forma delle particelle della polvere metallica è un altro aspetto importante, in quanto, per averne un'elevata concentrazione, sono preferibili particelle sferiche, ma questa forma aumenta il rischio di distorsione del pezzo durante la realizzazione. Inoltre, c'è da considerare anche la dimensione delle polveri, poiché polveri più fini sinterizzano più facilmente di quelle grossolane e possono raggiungere livelli di densità più elevati. I materiali ottenuti attraverso la tecnica MIM presentano una densità molto elevata; infatti, i materiali ferrosi contengono generalmente meno del 3% di porosità residua, con pori dalla forma sferica e dispersi solo all'interno del materiale, risultando così impermeabile a liquidi e gas [20].

3.5.4.2 Fasi del processo

Tutti i metalli che possono essere prodotti sotto forma di polvere sono adatti alla lavorazione MIM, ad eccezione dell'alluminio in cui, la presenza di un film di ossido aderente sulla superficie inibisce la sinterizzazione [20].

Il MIM viene realizzato in tre fasi:

- **Stampaggio a iniezione:** è simile allo stampaggio delle materie plastiche; infatti, sono utilizzate anche le stesse macchine e utensili simili. La differenza sta nel fatto che i componenti che entrano in contatto con la materia prima sono realizzati con dei materiali che hanno una maggiore resistenza, dal momento che nel MIM è maggiormente abrasiva ed è stampata a pressioni maggiori. Questa fase è fortemente influenzata dalla forma dello stampo e del pezzo;

- **Debinding:** è la fase di preparazione per la sinterizzazione ed è necessaria per la rimozione del materiale legante. Il tempo necessario per questa fase dipende dalle dimensioni del pezzo e dal tipo di metodo utilizzato, come ad esempio l'utilizzo di un solvente o attraverso un trattamento termico;
- **Sinterizzazione:** è l'ultima fase del processo e consiste nella diffusione atomica a elevate temperature che permette di ottenere il componente solido ad alta densità. Il processo avviene all'interno di forni di sinterizzazione dove viene creato il vuoto. Per gli acciai si raggiungono temperature di 1200-1400 °C. Il ridimensionamento del pezzo si attesta tra il 12 ed il 20%, a seconda del volume iniziale di legante presente [20].

Nonostante sia possibile creare pezzi con forme molto diverse e complesse, sussistono delle limitazioni connesse principalmente a ragioni economiche e alle dimensioni del pezzo stesso. La Fig. 3.11 mostra alcune forme consigliate per i componenti realizzati con il MIM.

Unfavorable		Acceptable	Favorable
		Soft transition of cross sections	Recess
Not recommended		Recommended	

Fig. 3.11 Alcune geometrie consigliate per componenti da realizzare tramite MIM

3.5.5 Bound Metal Deposition™ (BMD)

3.5.5.1 Introduzione

È una tecnologia sviluppata da Desktop Metal definita come “*an extrusion-based metal additive manufacturing process where metal components are constructed by extrusion of a powder-filled thermoplastic media*” ovvero un processo di AM per metalli basato sull’estrusione in cui i componenti metallici sono realizzati attraverso l’estrusione di un supporto termoplastico caricato di polveri [2]. Il processo presenta forti analogie con la MIM perché il processo si divide nella stampa, attraverso l’estrusione, di un mix in forma cilindrica di polveri metalliche e legante organico, il debinding e la successiva sinterizzazione. Queste fasi vengono illustrate nella Fig. 3.12 e approfondire nei seguenti paragrafi [2].

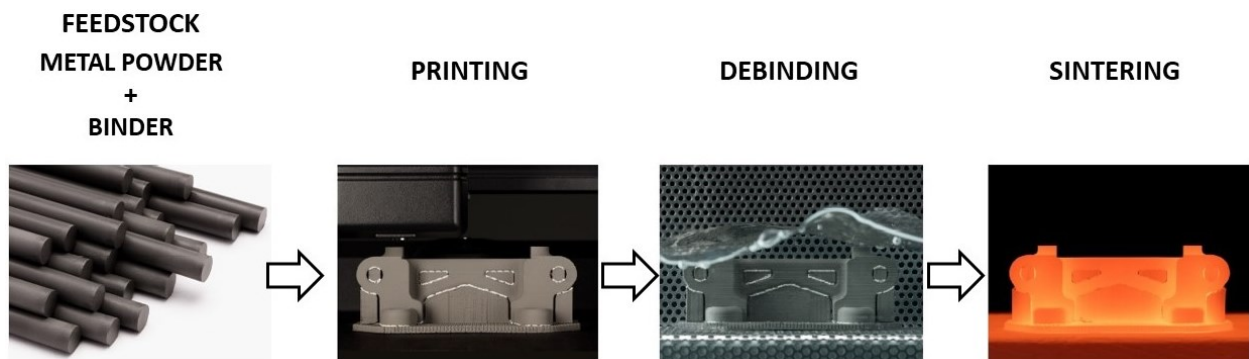


Fig. 3.12 Fasi del processo di BMD™

3.5.5.2 Stampa

È la prima fase del processo di BMD e, come per qualunque altro processo legato all’additive manufacturing, si parte da un modello CAD. Il file viene poi trasformato in un modello mesh del tipo “.STL” in cui è descritto come un insieme di superfici triangolari chiuse a formare il modello tridimensionale. Una volta stabiliti i parametri, come l’altezza degli strati, il diametro dell’ugello e l’orientazione di crescita rispetto al piano di stampa, il modello viene inserito nella coda di stampa e ha inizio il processo vero e proprio.

La stampa consiste nell’estrusione e successiva sovrapposizione del filamento di materiale da parte di un ugello. La materia prima è fornita sotto forma di cilindri di materiale composito, formato da una miscela di polvere metallica e da un legante multicomponente [21]. Un secondo ugello estrude materiale ceramico che serve a facilitare il distacco del pezzo dai supporti di stampa e che viene completamente disciolto durante la successiva fase di debinding. Il prodotto alla fine del processo di stampa viene definito *green* e possiede una larghezza maggiore del 19% circa rispetto alle dimensioni di progetto [22]. La Fig. 3.13 mostra la stampante Studio System™.

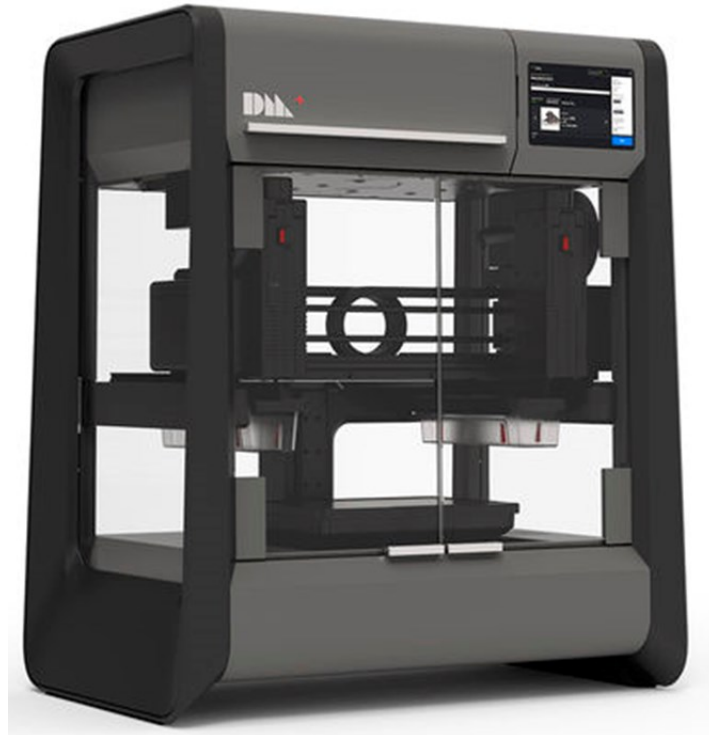


Fig. 3.13 Stampante Studio System™

3.5.5.3 Debinding

Dopo la stampa, l'obiettivo è rimuovere il legante dal green tramite il processo di debinding. Il pezzo è posizionato su dei ripiani di un apposito cestello, che viene successivamente inserito all'interno del debinder (Fig. 3.14). La disposizione dei pezzi sui ripiani viene automaticamente fornita da un software dedicato (DM Fabricate™) per garantire la massima efficienza. La camera principale del debinder viene riempita con una soluzione apolare contenente trans-1,2dicloroetilene al 98% riscaldata a 44 °C, che ha lo scopo di sciogliere il legante che tiene aggregate le polveri, così da eliminare il più possibile la componente polimerica. Successivamente i pezzi vengono fatti asciugare ad una temperatura di 70 C° [21]. La durata del processo può variare tra 20 e le 60 ore, a seconda delle dimensioni dei componenti. Terminata questa fase, il pezzo viene definito *brown* e risulta molto fragile [22].



Fig. 3.14 Debinder Studio System™

3.5.5.4 Sinterizzazione

Questa fase prevede il consolidamento delle polveri metalliche, lo scioglimento della componente ceramica che tiene legato il pezzo ai supporti e dei residui di legante. Il brown viene sinterizzato per realizzare un prodotto con una densità compresa tra il 96 e il 99%. La sinterizzazione avviene all'interno del forno di sinterizzazione (Fig. 3.15) in cui viene prima generato il vuoto e poi viene fatta circolare una miscela di gas (per il 17-4 PH, 97% Ar e 2,9% H₂) alla pressione di circa 13,3 kPa.



Fig. 3.15 Forno di sinterizzazione Studio System™

Il pezzo rimane nel forno di sinterizzazione per circa 40 ore, mentre i parametri del processo sono controllati da un algoritmo che li stabilisce in base alla forma e alle dimensioni del pezzo. La temperatura del forno è innalzata inizialmente di 400 °C al di sopra della temperatura ambiente per eliminare il binder rimanente. Successivamente la temperatura viene portata a circa 50-100 °C al di sotto di quella di fusione delle polveri metalliche, che per il 17-4 PH è compresa tra 1040-1440 °C. Al termine del processo i pezzi sono rimossi dal forno e successivamente separati dal loro supporto. Il pezzo, raffreddato fino alla temperatura ambiente, è definito as-sintered [21], [22]. Le Fig. 3.16 e Fig. 3.17 mostrano due momenti differenti del processo di distacco della parte sinterizzata dal supporto.



Fig. 3.16 Parte sinterizzata con supporto



Fig. 3.17 Parte sinterizzata al distacco dal supporto

4 Materiali e metodi

4.1 Introduzione

Lo scopo di questo studio è stato la caratterizzazione della resistenza a corrosione di diversi campioni di 17-4 PH realizzati tramite Bound Metal Deposition™ (BMD), che si differenziavano per trattamento termico, orientazione di stampa e trama di riempimento. Sui provini sono state effettuate analisi elettrochimiche, con relativa elaborazione dei dati, e di microscopia ottica.

4.2 Campioni di 17-4 PH BMD™

Il 17-4 PH BMD™ con il quale sono stati realizzati i campioni è stato stampato dal Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Matematiche (DIISM) dell'Università Politecnica delle Marche (UnivPM). I provini ottenuti hanno una forma rettangolare, con dimensioni di 25x25 mm ed uno spessore di circa 4 mm. Inoltre, il supporto che avrebbe dovuto staccarsi durante la fase di debinding, è stato volutamente lasciato per aumentare lo spessore complessivo del campione in modo tale da rendere più semplice la realizzazione del contatto elettrico utile per le prove di corrosione.

La stampa è stata eseguita seguendo parametri ben definiti: l'altezza degli strati è di 0,1 mm, il diametro dell'ugello utilizzato di 0,4 mm, le orientazioni di crescita rispetto al piano di stampa sono state di 0° - 45° - 90° e infine per il riempimento dei vari layer si sono scelte una trama concentrica e una rettilinea (Tab. 4.1). La trama concentrica parte dal centro del campione e prosegue allargandosi fino al bordo esterno (Fig. 4.1-a), mentre la trama rettilinea inizia con il perimetro per poi proseguire alternando strati, costituiti da righe rettilinee, ruotati di 90° tra loro (Fig. 4.1-b).

Tab. 4.1 Parametri di stampa adottati

Parametri di stampa	
Altezza strati	0,1 mm
Diametro ugello	0,4 mm
Orientazione di crescita	0° - 45° - 90°
Trama di riempimento	Concentrica - Rettilinea



Fig. 4.1 Trama di riempimento concentrica (a) e rettilinea (b)

I campioni analizzati possono essere divisi in tre categorie:

- **Rettilinei “as-sintered”**, caratterizzati da una trama di riempimento rettilinea e dal non aver subito alcun trattamento termico dopo la sinterizzazione;
- **Concentrici Solubilization+Ageing**, caratterizzati da una trama di riempimento concentrica e sottoposti a solubilizzazione e invecchiamento;
- **Wrought**, provini di confronto ottenuti tramite forgiatura tradizionale.

Nel proseguo della trattazione verranno indicati rispettivamente con “**R x** ”, “**SA x** ” e **W**, dove x indicherà l’orientazione di stampa (0° - 45° - 90°). I campioni studiati sono R0, R45, R90, SA0, SA45, SA90 e W.

Il processo di solubilizzazione, che consiste nel riscaldamento fino a 1040°C per due ore e successivo raffreddamento in acqua, ha lo scopo di riportare in soluzione i precipitati di carburi di cromo, tipicamente responsabili della corrosione intergranulare [7]. Il processo di invecchiamento, ovvero un ulteriore riscaldamento alla temperatura di 480°C per un’ora con successivo raffreddamento in aria, viene utilizzato per migliorare le proprietà di resistenza meccanica delle leghe metalliche. Comporta una precipitazione sub-microscopica e uniforme di composti tra i grani, limitando così lo scorrimento dei piani nella struttura cristallina della lega [7].

4.3 Preparazione dei campioni

Prima di eseguire le analisi, i provini di 17-4 PH (Fig. 4.2-a) sono stati opportunamente preparati seguendo una procedura messa a punto in studi precedenti. Innanzitutto, i campioni vengono inglobati in una resina polimerica in modo da esporre all’ambiente esterno solo una delle due superfici. In una seconda fase avviene la lappatura della superficie, per ridurre la rugosità, con carte abrasive via via più fini, nell’ordine 320, 600, 800 e 1200 grit. Dopo essere stati lucidati, i campioni vengono prima puliti e asciugati con l’aria compressa e poi si effettua una pulizia più profonda mediante sonicazione in due fasi. La prima fase prevede una sonicazione di 5 minuti in acqua deionizzata e successiva asciugatura con aria compressa; la seconda consiste in una sonicazione di 15 minuti in n-esano. L’utilizzo di questi due solventi, il primo polare e il secondo apolare, permette di eliminare eventuali residui, polari e non, sulla superficie che potrebbero interferire con le successive analisi. A questo punto del processo i campioni sono pronti per l’applicazione della pellicola in poliimmide sulla quale viene realizzato preventivamente un foro di 12 mm di diametro, così da ottenere una superficie esposta, delimitata dalla pellicola stessa, di $1,13\text{ cm}^2$, uguale per tutti i campioni. L’ultima fase della preparazione è l’applicazione del contatto elettrico, sigillato con una resina epossidica bicomponente nel contatto con i campioni per isolarlo dalla soluzione elettrolitica in cui verranno effettuate le analisi. L’aspetto finale dei campioni è riportato nella Fig. 4.2-b.

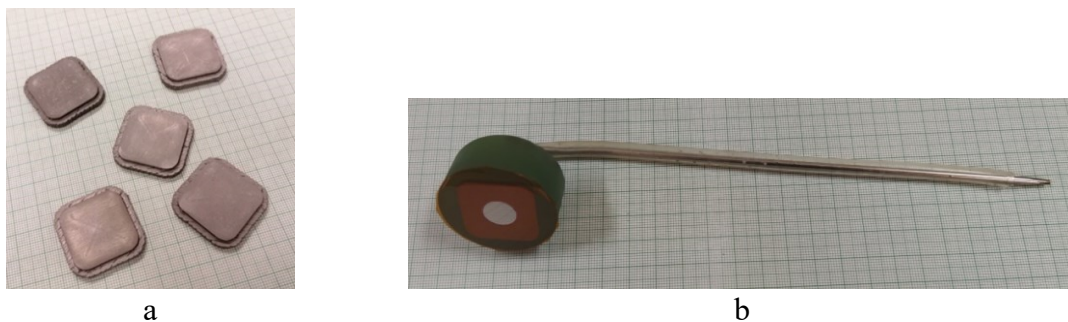


Fig. 4.2 Campioni allo stato iniziale (a) e al termine della preparazione (b)

4.4 Analisi elettrochimiche

I campioni sono stati sottoposti a due differenti tipologie di analisi elettrochimiche: la spettroscopia d'impedenza elettrochimica (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) e il monitoraggio del potenziale di circuito aperto (Open Circuit Potential, OCP). Sono state utilizzate due soluzioni elettrolitiche con una diversa concentrazione di sale disciolto: la prima conteneva il 3,5% di NaCl in peso in acqua deionizzata, la stessa concentrazione dell'acqua marina, mentre la seconda ne conteneva il 7%. Nel proseguo della trattazione verranno spesso indicate solo come 3,5% e 7%.

Al termine di queste analisi i provini sono stati puliti con acqua deionizzata, per rimuovere eventuali residui di NaCl, e asciugati. Per poter individuare la porzione di superficie entrata in contatto con la soluzione elettrolitica ne è stato tracciato il suo perimetro con un pennarello e successivamente si è proceduto a togliere la pellicola isolante protettiva. A questo punto il provino è stato osservato al microscopio ottico a diversi ingrandimenti, con l'obiettivo di verificare l'eventuale presenza di punti e zone di attacco corrosivo localizzato.

4.4.1 Spettroscopia d'impedenza elettrochimica (EIS)

L'EIS ha lo scopo di valutare le caratteristiche protettive dello strato di ossidi [23], tramite la comparazione dei moduli dell'impedenza presi tutti alla stessa frequenza: a modulo maggiore corrisponde un film di passivazione migliore. È stata effettuata nell'intervallo di frequenze da 100 kHz a 10 mHz, con ampiezza del potenziale applicato di 10 mV e acquisizioni di 10 punti per decade. Si è utilizzata una cella elettrochimica con la configurazione a tre elettrodi, dove il primo è l'elettrodo di lavoro (working), ovvero il campione, il secondo è un contro elettrodo (counter) in titanio attivato e il terzo è l'elettrodo di riferimento (reference), che in questo studio era un elettrodo al calomelano saturo (SCE) con $E = +0,241 \text{ V vs SHE}$ (elettrodo standard a idrogeno). La Fig. 4.3 schematizza la disposizione della configurazione appena descritta.

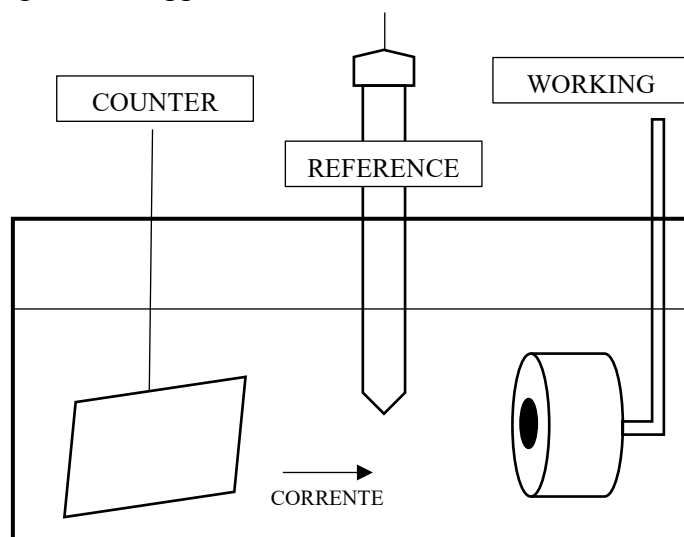


Fig. 4.3 Schema della configurazione a tre elettrodi nella cella elettrochimica

4.4.2 Monitoraggio dell'OCP

Per il monitoraggio dell'OCP si è utilizzata la stessa cella, ma sono stati impiegati solo due elettrodi, working e reference, dal momento che non è richiesta l'applicazione di corrente dall'esterno tramite un potenziostato.

Durante il monitoraggio i campioni sono stati mantenuti per 102 ore nelle soluzioni elettrolitiche considerate sopra e il loro potenziale di libera corrosione, rispetto all'elettrodo di riferimento, è stato monitorato nel tempo al fine di valutare la stabilità del film di passivazione attraverso delle cadute di potenziale. Lo scan time, ovvero l'intervallo di tempo tra due acquisizioni successive del potenziale, era di 5 minuti. Prima di avviare l'OCP e al termine dello stesso è stata eseguita l'analisi EIS.

4.4.2.1 Identificazione delle cadute di potenziale

Una volta ottenute le curve del monitoraggio dell'OCP sono state elaborate per individuare le cadute di potenziale, o picchi negativi, e misurarne l'area compresa tra la linea di base e il grafico dell'OCP. Dato, questo, utile per valutare la stabilità del film di passivazione, in quanto ad un'area maggiore corrisponde una maggiore quantità e/o intensità delle cadute di potenziale. Per intensità delle cadute si intende la differenza tra il valore del potenziale nel picco e della baseline nello stesso punto.

Tale analisi è avvenuta seguendo una procedura ben delineata e testata in precedenti lavori. Il primo passaggio consiste nell'individuare una prima linea di base mediante applicazione di soglie sulla derivata della curva. Infatti, i punti in cui iniziano le cadute e quelli in cui terminano sono caratterizzati da una elevata derivata in valore assoluto; negativa all'origine e positiva alla fine. Le soglie imposte sulla derivata eliminano questi punti, permettendo di ottenere una prima linea di base che contiene però ancora i punti in prossimità dei picchi, nei quali la derivata ha un valore tale da non superare la soglia fissata. Il passaggio successivo è dunque l'applicazione di un filtro che permetta di escludere tali punti, fissando un valore di potenziale al di sotto della prima linea di tendenza individuata, oltre il quale i punti della curva vengono esclusi poiché appartenenti molto probabilmente ad un picco piuttosto che alla baseline finale. Si ottiene quindi una seconda linea di tendenza per i punti rimasti che corrisponde alla linea di base definitiva. A questo punto un algoritmo consente di individuare le cadute di potenziale e di riportarne le loro caratteristiche: istante di inizio, di fine e area del picco. L'algoritmo considera come picchi le cadute di potenziale superiori ad una soglia fissata di 10 mV rispetto alla linea di base. Con questo criterio, alcune cadute di lieve entità potrebbero non essere considerate (Fig. 4.4), di conseguenza è consigliabile eseguire più prove variando i parametri di questa procedura al fine di ottenere un'identificazione più fedele possibile.

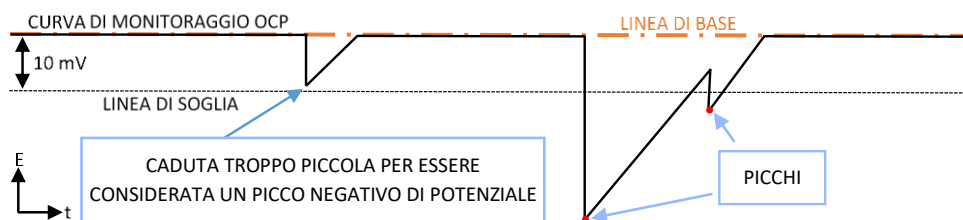


Fig. 4.4 Illustrazione schematica dell'individuazione dei picchi

4.4.2.2 Calcolo aree delle cadute di potenziale

L'area di ciascuna caduta di potenziale è stata calcolata approssimando con dei trapezi la regione compresa tra la linea di base e la curva dell'OCP, che fungono anche da lati obliqui dei trapezi stessi, mentre le basi sono costituite dalle congiungenti dei punti dell'OCP con i punti corrispondenti sulla

baseline. In Fig. 4.5 si osserva lo schema di uno di questi trapezi, in un tratto di risalita del potenziale, dove la linea tratteggiata in arancione è la linea di base, quella in nero è la curva dell'OCP e quelle in rosso sono le basi del trapezio, che valgono $E_{b1} - E_1$ e $E_{b2} - E_2$. $E_{1,2}$ indicano il valore del potenziale acquisito durante il monitoraggio, mentre $E_{b1,2}$ sono i corrispettivi valori di potenziale nella linea di base. L'altezza è data invece dalla distanza tra i punti E_{b1} e E_{b2} , che corrisponde all'intervallo di scansione del monitoraggio del potenziale di circuito aperto e quindi le aree saranno misurate in $mV \cdot h$.

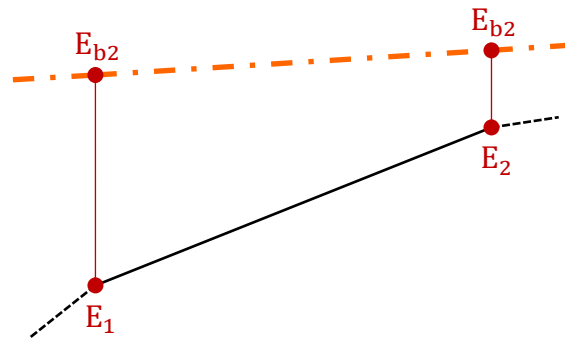


Fig. 4.5 Schematizzazione di un tratto di curva dell'OCP in risalita da un picco. In arancione è evidenziata la linea di base e in nero la curva dell'OCP. Il trapezio è definito dai quattro punti rossi, due collocati sulla curva dell'OCP ($E_{1,2}$) e due nei corrispondenti punti della linea di base ($E_{b1,2}$)

In questo modo l'area associata ad un picco sarà data dalla somma delle aree di tutti i trapezi compresi tra il punto di inizio e di fine della caduta del potenziale.

5 Analisi dei risultati sperimentali

5.1 Monitoraggio dell'OCP

Nei grafici da Fig. 5.1 a Fig. 5.6 sono mostrate le curve ottenute dalle varie prove eseguite e si nota come abbiano tutte un andamento simile, eccezion fatta per i campioni che si sono corrosi. Questi mostrano evidenti segni di corrosione sulla superficie, distinguibili già ad occhio nudo, e sono riconoscibili nei grafici in quanto caratterizzati da una curva non conforme alle altre e posizionata in modo netto verso valori di potenziale più basso. Nelle analisi non è stato considerato l'intero periodo di monitoraggio di 102 ore, ma sono state scartate le prime 24 ore e le ultime 6, in quanto caratterizzate da un andamento irregolare che influiva negativamente sulla valutazione dell'entità delle cadute di potenziale. Nei vari grafici, i W sono in colore nero e arancione, i campioni stampati con orientazione di crescita a 0° in rosso, quelli a 45° in blu e, infine, quelli a 90° in verde.

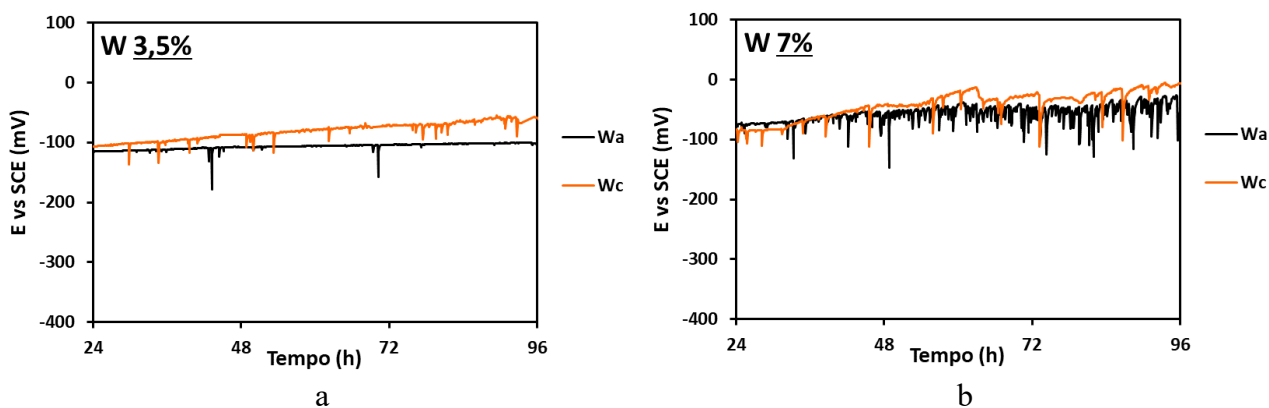


Fig. 5.1 Grafico dell'OCP nella 1ª ripetizione dei W nelle soluzioni al 3,5% (a) e 7% (b) di NaCl

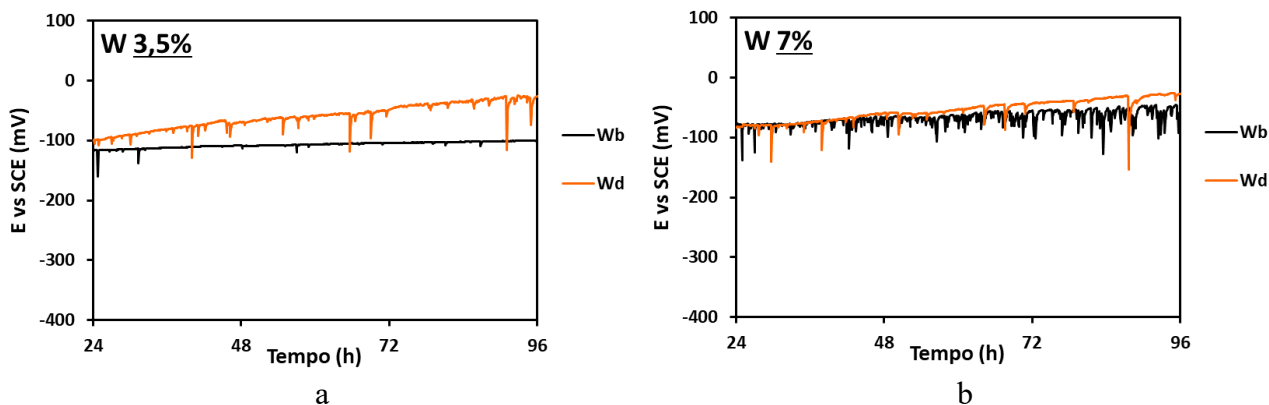


Fig. 5.2 Grafico dell'OCP nella 2ª ripetizione dei W nelle soluzioni al 3,5% (a) e 7% (b) di NaCl

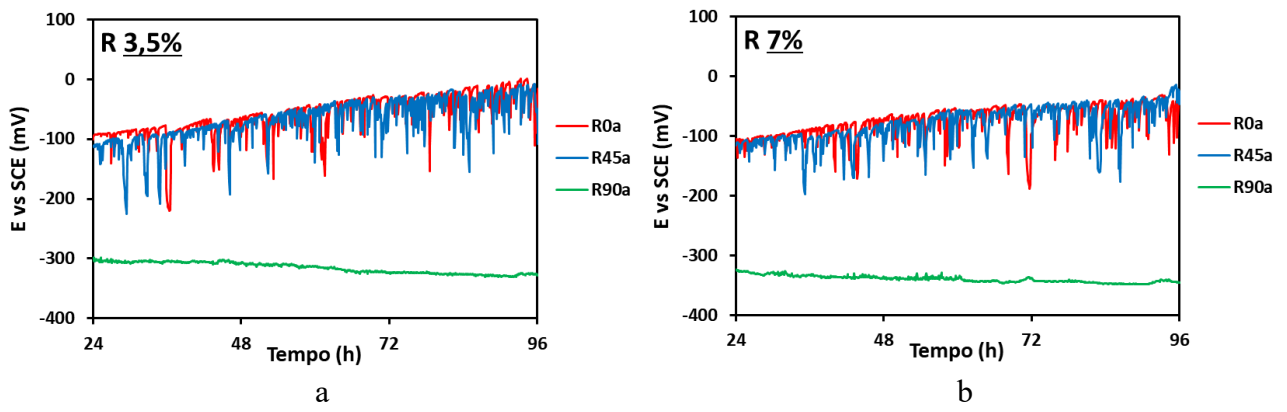


Fig. 5.3 Grafico dell'OCP nella 1^a ripetizione degli R nelle soluzioni al 3,5% (a) e 7% (b) di NaCl

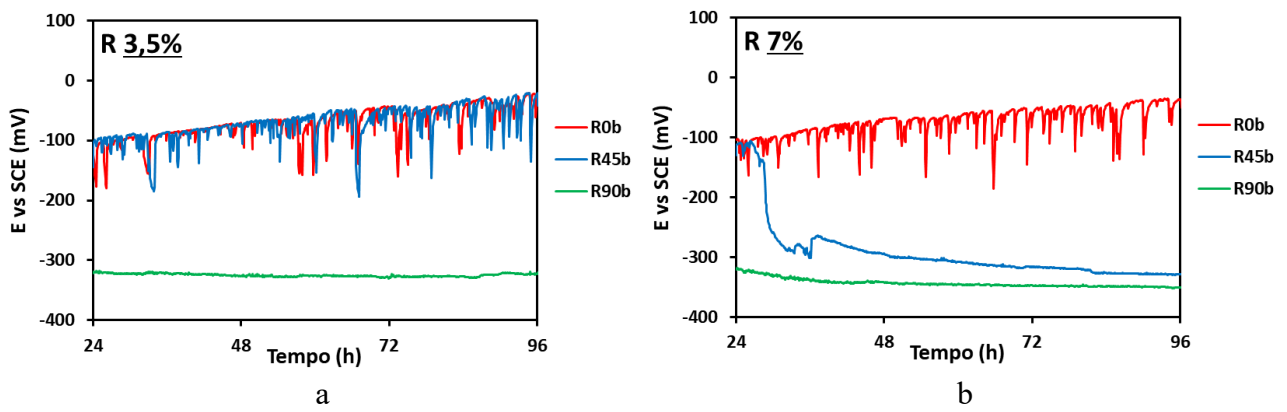


Fig. 5.4 Grafico dell'OCP nella 2^a ripetizione degli R nelle soluzioni al 3,5% (a) e 7% (b) di NaCl

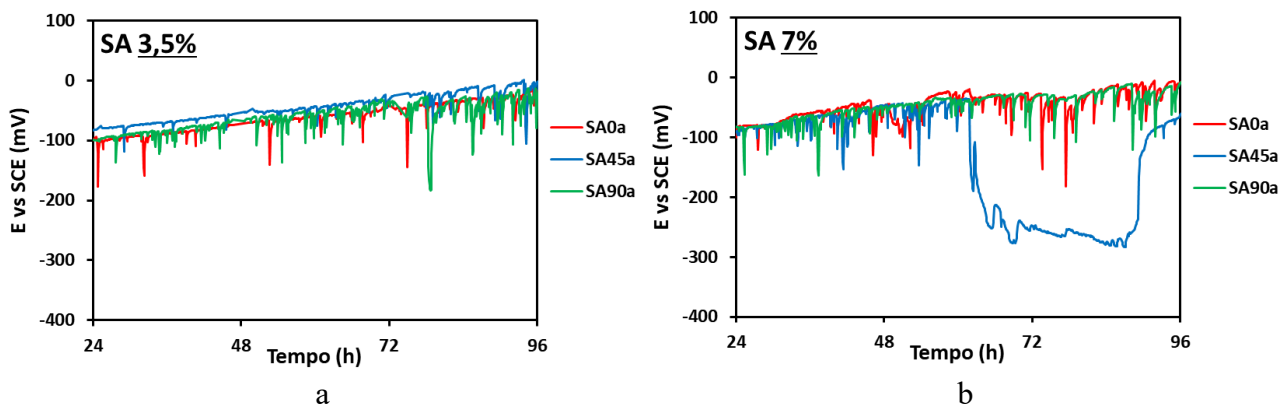


Fig. 5.5 Grafico dell'OCP nella 1^a ripetizione degli SA nelle soluzioni al 3,5% (a) e 7% (b) di NaCl

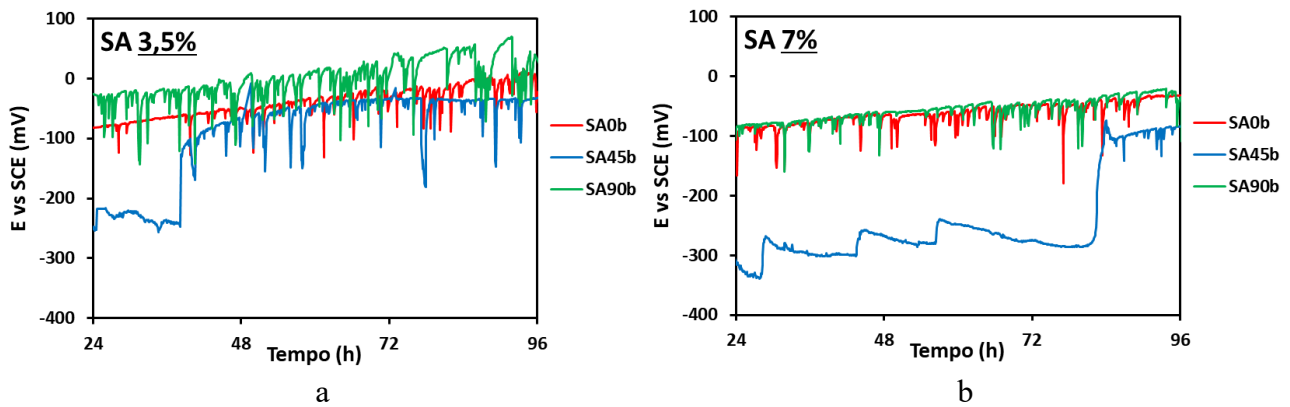


Fig. 5.6 Grafico dell'OCP nella 2^a ripetizione degli SA nelle soluzioni al 3,5% (a) e 7% (b) di NaCl

Dai grafici in Fig. 5.1 e Fig. 5.2 si può già notare la natura più aggressiva della soluzione al 7%, osservando, in particolare, nelle curve del W riportate in nero un andamento molto meno lineare che al 3,5%. Si sottolinea inoltre come alcuni campioni, caratterizzati dall'orientazione di stampa a 45°, abbiano avuto importanti cadute di potenziale (Fig. 5.5-b e Fig. 5.6) che non li rendono analizzabili tramite il calcolo delle aree, ma mostrando comunque una ripassivazione al termine del monitoraggio possono essere valutati tramite l'EIS.

5.1.1 Analisi dei risultati

Nei grafici di Fig. 5.7 viene riportata l'area totale cumulata nei 3 giorni di monitoraggio (24-96h). Sono presenti solo i campioni che hanno superato almeno due prove senza corrodarsi in entrambe le soluzioni, così da poterli confrontare e avere un valore statistico. Infatti, per i provini corrosi non è stato possibile definire una linea di base e di conseguenza nemmeno le cadute di potenziale e le rispettive aree.

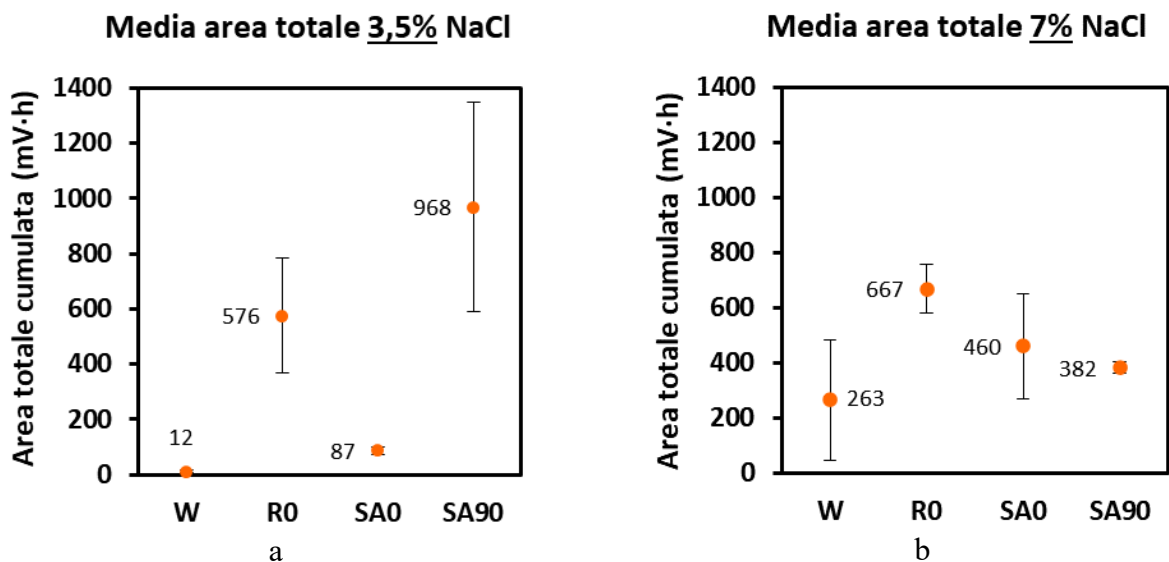


Fig. 5.7 Media delle aree totali dopo 96h nelle soluzioni al 3,5% (a) e 7% (b) di NaCl

Con i valori delle aree calcolati si può confermare il valore aggiunto offerto dai trattamenti termici in termini di resistenza a corrosione. L'SA0 mostra una minore area in entrambe le soluzioni rispetto all'R0, campione dalle caratteristiche di stampa analoghe, ma senza trattamenti.

Il W, campione di riferimento, è il provino con il più basso valore dell'area in entrambe le soluzioni, prova di un film di passivazione più stabile, anche se caratterizzato da una maggiore dispersione dei

dati in quella al 7%, probabile sintomo di una soluzione più aggressiva e dai risultati meno ripetibili. L'SA0 ha un comportamento simile al W, cosa che lo qualifica come il migliore dei campioni analizzati, mostrando una bassa area nei test eseguiti nella soluzione al 3,5% e un incremento sia di area che di dispersione in quella al 7%. L'SA90 invece, confrontando i dati tra il 3,5% e il 7%, presenta un risultato inatteso, comportandosi in maniera del tutto opposta rispetto al W: al 7% diminuiscono l'area totale e la dispersione al punto da essere paragonabile all'SA0 e quindi al W. Infine, l'R0 si pone a metà: l'area aumenta, come il W, ma la dispersione diminuisce, come l'SA90. Il particolare esito avuto con l'SA90 potrebbe essere dovuto sia al basso numero di ripetizioni delle prove che ad una migliore superficie esposta analizzata al 7% e peggiore superficie esposta al 3,5%. Si presume infatti che se si aumentassero le analisi effettuate i valori tornerebbero in linea con quelli degli altri campioni.

Oltre ad analizzare i valori totali di area nei tre giorni, è stata fatta la somma delle aree dei picchi con frequenza giornaliera e poi ne è stata fatta la media tra le varie ripetizioni degli stessi provini (Fig. 5.8).

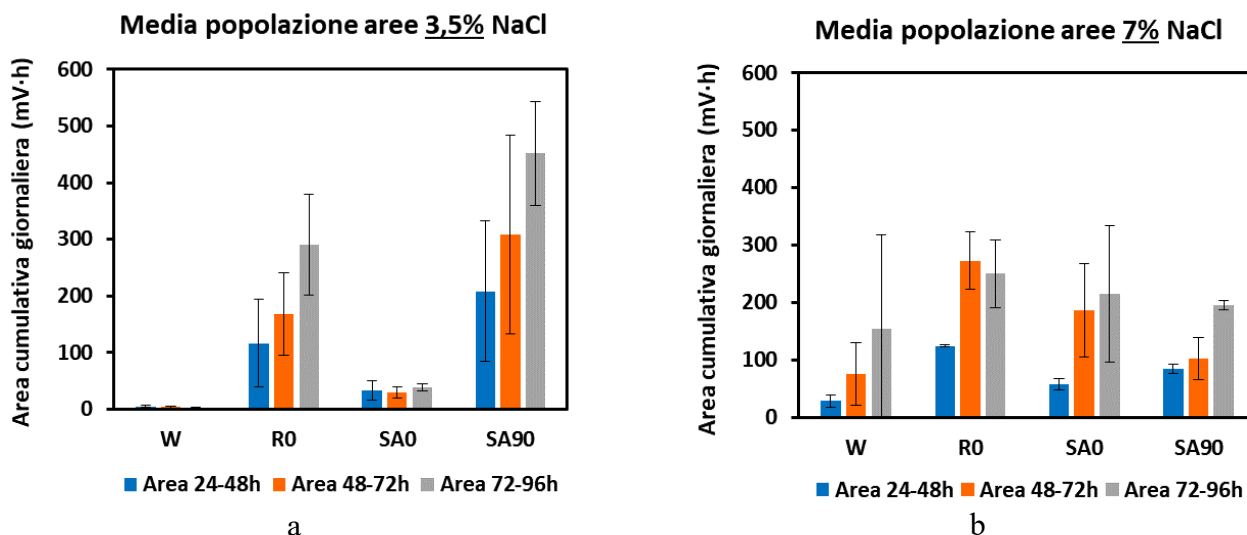


Fig. 5.8 Distribuzione media giornaliera delle aree nelle soluzioni al 3,5% (a) e 7% (b) di NaCl

Nel grafico di sinistra (Fig. 5.8-a) si evidenzia come il W e SA0 abbiamo una distribuzione uniforme delle aree tra i vari giorni, mentre R0 e SA90 mostrano un andamento crescente. Tale andamento viene replicato da tutti i provini nella soluzione al 7% (Fig. 5.8-b), compreso il W che assume quindi un comportamento simile ai provini realizzati in BMD™.

5.2 Spettroscopia d'impedenza elettrochimica (EIS)

Le misure di spettroscopia d'impedenza elettrochimica sono state fatte per valutare le proprietà di resistenza a corrosione del film di passivazione che si sviluppa sulla superficie dei campioni una volta immersi nell'elettrolita. Sono state effettuate in due momenti distinti; la prima non appena il provino entra a contatto con la soluzione elettrolitica (0h) in modo da valutare lo stato iniziale, mentre la seconda alla fine del monitoraggio dell'OCP (102h), così da poter verificare l'evoluzione dello strato di ossidi dopo quattro giorni di esposizione. Da Fig. 5.9 a Fig. 5.14 vengono riportati i diagrammi di Nyquist ottenuti, dove, per semplificarne la lettura, i colori attribuiti ai vari campioni rispecchiano quelli utilizzati per il monitoraggio dell'OCP, riportati nel paragrafo 5.1.

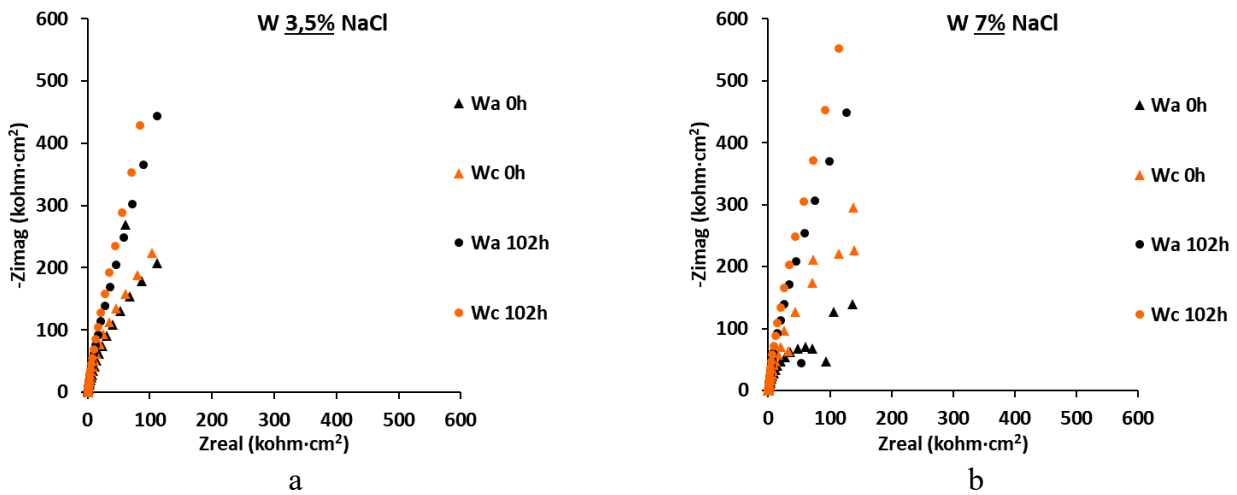


Fig. 5.9 Diagramma di Nyquist della 1^a ripetizione dei W nelle soluzioni al 3,5% (a) e 7% (b) di NaCl

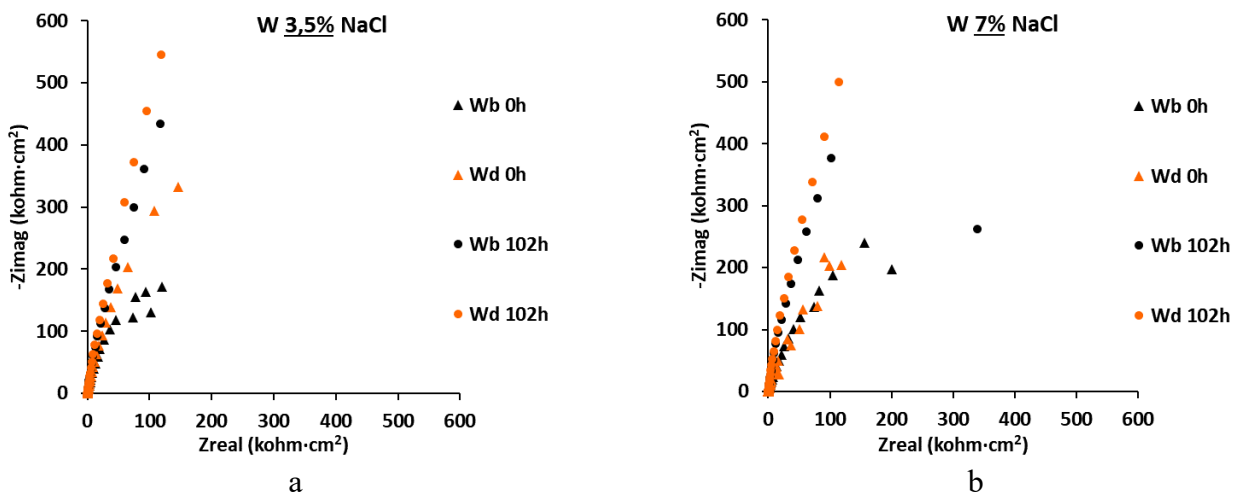


Fig. 5.10 Diagramma di Nyquist della 2^a ripetizione dei W nelle soluzioni al 3,5% (a) e 7% (b) di NaCl

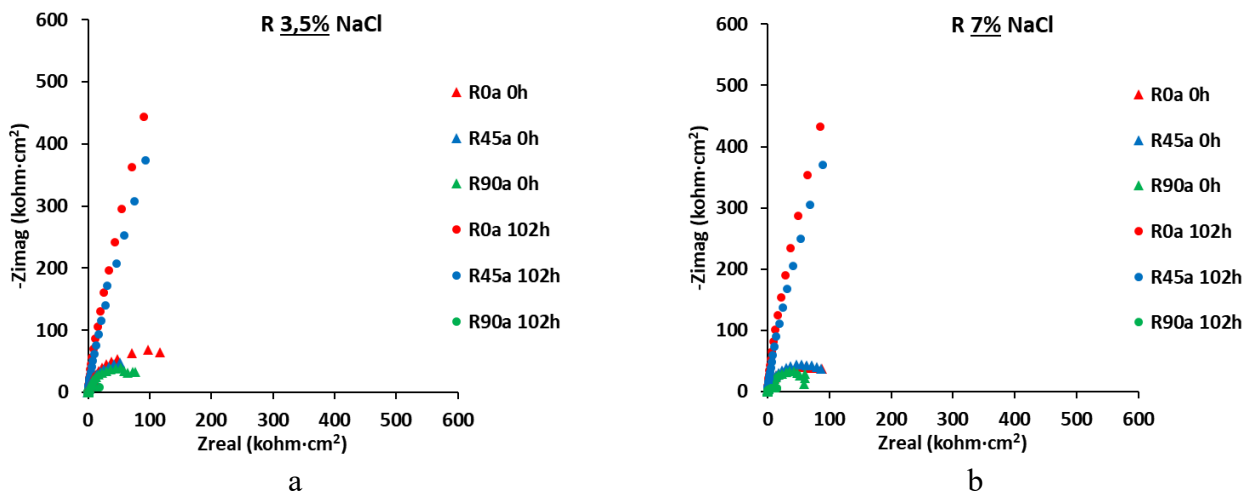


Fig. 5.11 Diagramma di Nyquist della 1^a ripetizione degli R nelle soluzioni al 3,5% (a) e 7% (b) di NaCl

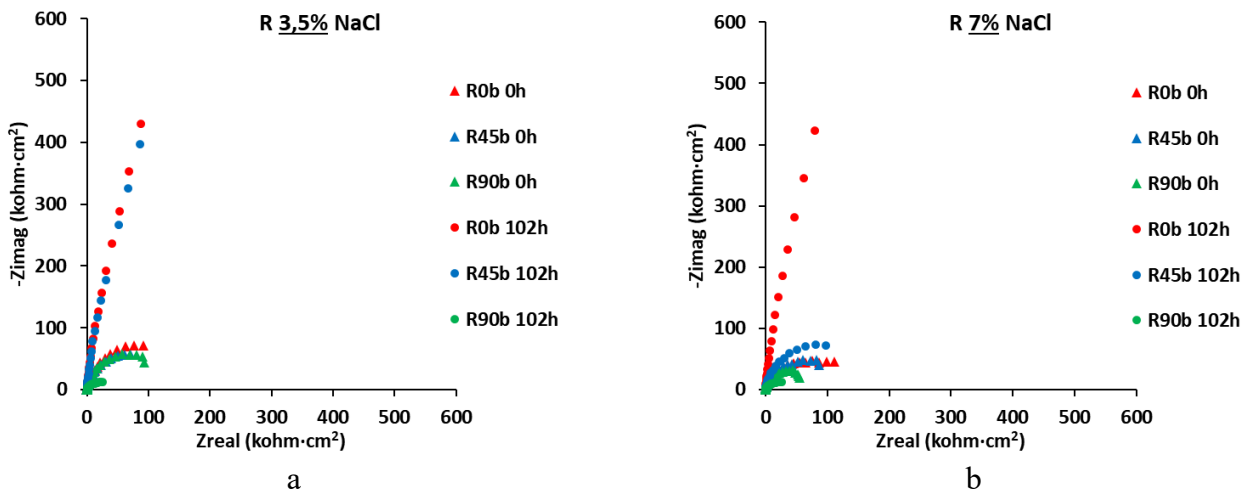


Fig. 5.12 Diagramma di Nyquist della 2^a ripetizione degli R nelle soluzioni al 3,5% (a) e 7% (b) di NaCl

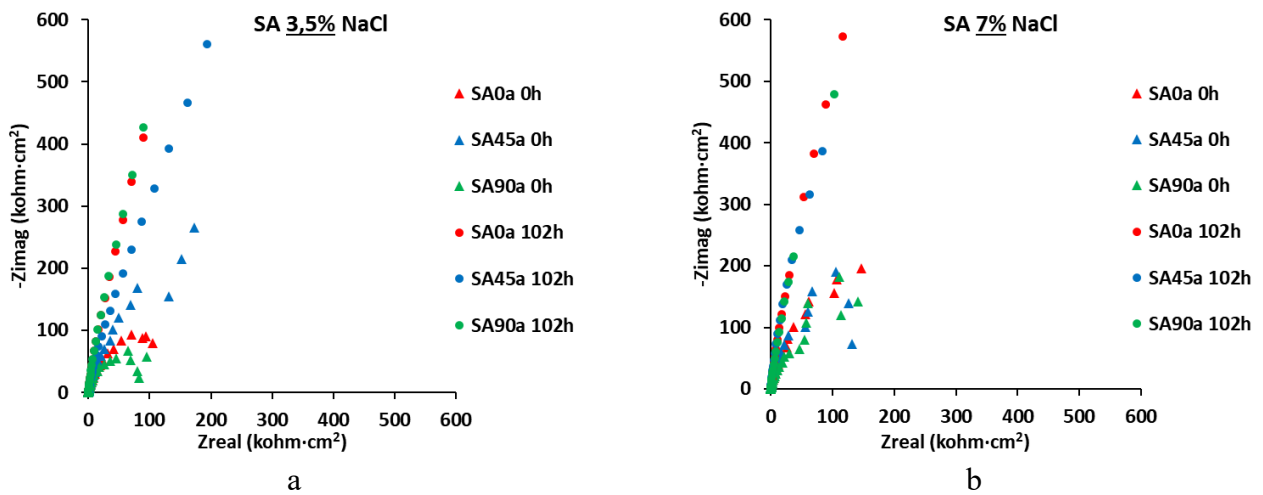


Fig. 5.13 Diagramma di Nyquist della 1^a ripetizione degli SA nelle soluzioni al 3,5% (a) e 7% (b) di NaCl

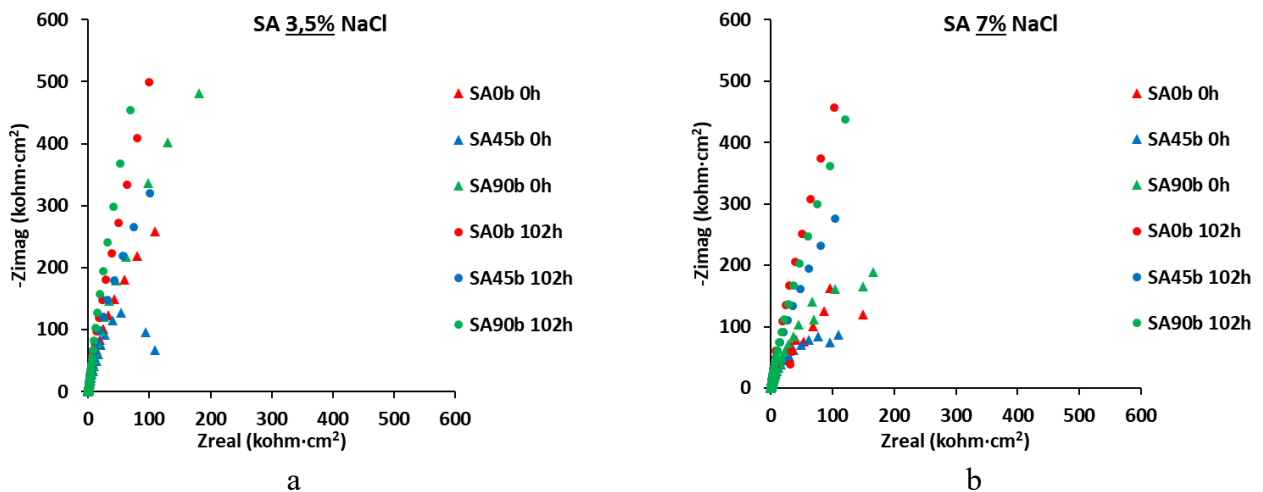


Fig. 5.14 Diagramma di Nyquist della 2^a ripetizione degli SA nelle soluzioni al 3,5% (a) e 7% (b) di NaCl

Dalla lettura dei grafici è possibile individuare i campioni che non vengono corrosi, in quanto caratterizzati dall'innalzamento delle curve individuate dai rispettivi punti. Questo innalzamento testimonia l'incremento del modulo dell'impedenza tra 0h e 102h, cioè il miglioramento del film di passivazione. Con lo stesso principio si possono anche individuare i provini corrosi che mostrano invece un abbassamento della curva, come l'R90 nelle Fig. 5.11 e Fig. 5.12. Si è potuto assistere

anche ad una casistica particolare: alcuni campioni stampati con orientazione a 45° erano stati definiti corrosi e impossibili da valutare tramite il calcolo delle aree sulla base dell'OCP (Fig. 5.5-b e Fig. 5.6), ma siccome mostrano comunque una ripassivazione al termine del monitoraggio è possibile valutare le loro caratteristiche di resistenza a corrosione unicamente tramite i valori del modulo dell'impedenza.

5.2.1 Analisi dei risultati

Partendo dai grafici del paragrafo precedente è possibile confrontare la reazione dei campioni nelle due diverse soluzioni. Per farlo è stata selezionata una frequenza uguale per tutti i campioni al fine di ricavare i moduli dell'impedenza paragonabili tra loro. La scelta è ricaduta su 40 mHz, la più bassa prima dell'insorgere di una certa "instabilità" dell'impedenza osservata in fase di esecuzione delle misure. Nei grafici di Fig. 5.15 vengono riportati i valori medi dei moduli, in entrambe le soluzioni, a 0 ore (a) e a 102 ore (b).

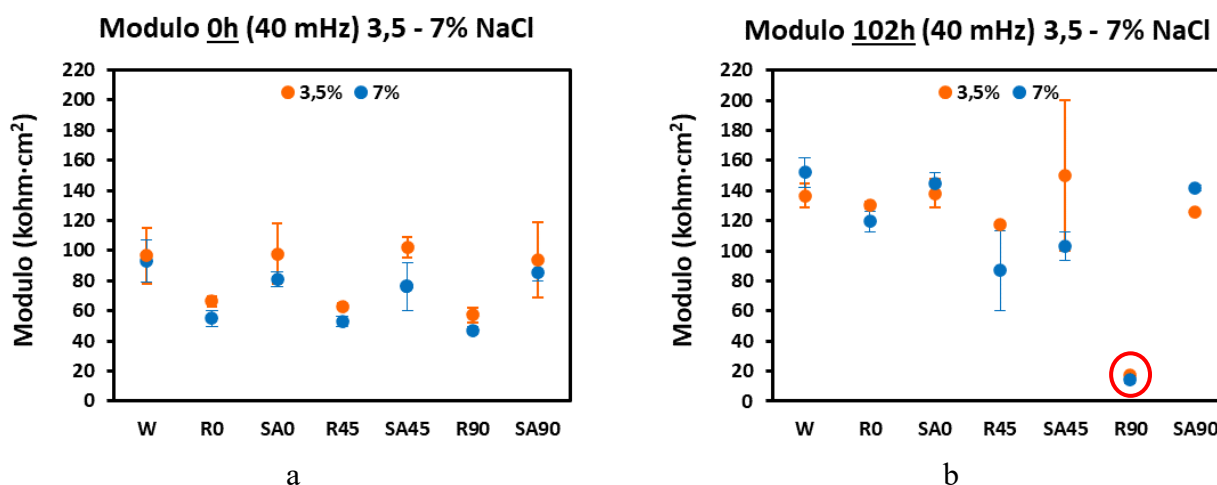


Fig. 5.15 Media del valore dei moduli, a 40 mHz, misurati a 0h (a) e 102h (b) nelle soluzioni al 3,5% e 7% di NaCl

Il comportamento dei campioni a 0 ore (Fig. 5.15-a) è sostanzialmente lo stesso nei due elettroliti anche se presentano un modulo medio sistematicamente di poco inferiore nella soluzione al 7% di NaCl rispetto a quello determinato nella soluzione al 3,5%. Si può inoltre notare, già a 0h, come i campioni SA, cioè quelli trattati termicamente, abbiano valori più vicini al W rispetto agli R, a conferma della necessità dei trattamenti termici per avere un acciaio realizzato in AM con proprietà quanto più simili possibile a quelle di un acciaio ottenuto con tecniche tradizionali.

Nel secondo grafico (Fig. 5.15-b) l'SA0 si dimostra il più simile al W, e quindi il migliore, ed è visibile un aumento generale dei moduli delle impedenze con entrambe le soluzioni (confronta Fig. 5.15 a e b), effetto della permanenza in immersione per 102 ore e conseguente miglioramento dei film di passivazione, che conferma le superiori proprietà degli SA rispetto gli R. L'unico provino che non rispecchia questa analisi dei dati è l'R90 (cerchiato in rosso in Fig. 5.15-b), che invece si è corroso e mostra infatti un considerevole diminuzione del modulo. Inoltre, non risultano particolari differenze nei risultati tra le due diverse soluzioni, ad eccezione dei provini R45 e SA45 che invece manifestano una evidente diminuzione del modulo al 7% (nella Fig. 5.15-b i punti blu sono visibilmente più bassi degli arancioni per questi campioni). In particolare, l'R45 si è corroso in una delle due ripetizioni ed è visibile dall'elevata dispersione della media del modulo (in blu nel grafico a destra), mentre l'SA45, pur corrodendosi in entrambe le ripetizioni, si è nobilitato sul finire del monitoraggio dell'OCP, esattamente prima della misura dell'EIS, motivo per cui il suo modulo è comunque più elevato sia dell'R45 che, ad esempio, dell'R90 che è sempre in condizioni tendenti alla corrosione.

Il comportamento simile di R45 e SA45 suggerisce che l'orientazione di stampa a 45° sia la più suscettibile a fenomeni di corrosione, se si considera che il trattamento termico non ha avuto gli stessi benefici riscontrati sui campioni stampati con l'orientazione a 90°, i quali passano dalla corrosione sistematica (vedi R90) a valori di poco inferiori a quelli di SA0.

5.3 Relazione tra aree dei picchi e moduli dell'impedenza

Dopo aver studiato aree e impedenze separatamente si è cercata una relazione tra queste per approfondire i comportamenti dei provini nelle due diverse soluzioni. Le caratteristiche di un campione che si possono valutare con questi dati sono due:

- La stabilizzazione del film di passivazione nel tempo, ricavata dall'area delle cadute di potenziale;
- La qualità del film di passivazione, ricavata dal modulo dell'impedenza.

Nella Fig. 5.16 vengono riportati i grafici di confronto tra aree totali e moduli delle impedenze dopo 102h nelle soluzioni al 3,5% (a) e 7% (b) in peso di NaCl. Le aree sono in arancione e si leggono sull'asse verticale sinistro, mentre i moduli sono in blu e si leggono sull'asse verticale destro. Sono presenti solo i provini per cui è stato possibile valutare l'area delle cadute di potenziale, ossia quelli non corrosi in entrambi gli elettroliti nel corso delle misure OCP.

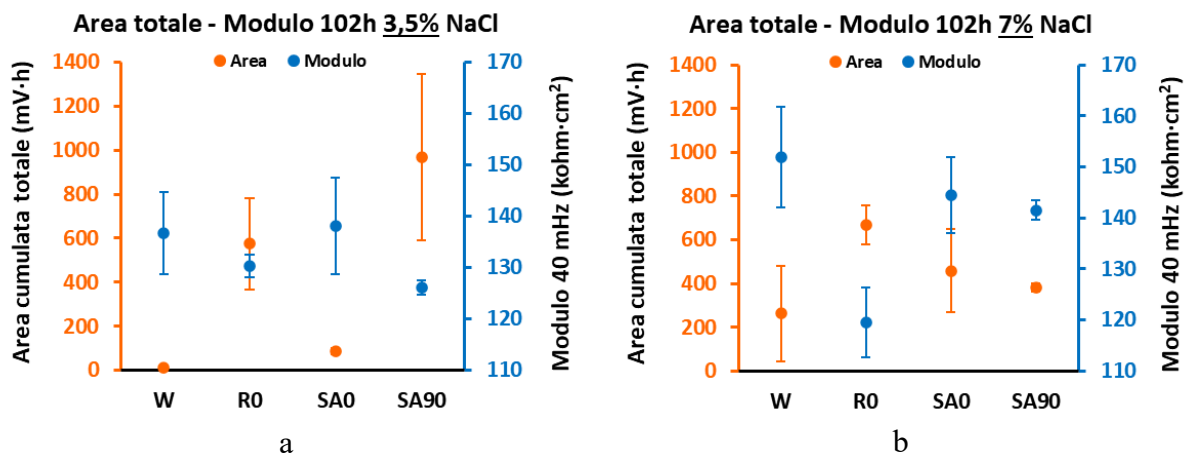


Fig. 5.16 Confronto tra aree e moduli dopo 102h (a 40 mHz) nelle soluzioni al 3,5% (a) e al 7% (b) di NaCl

Nel passaggio dal 3,5% al 7% si notano valori maggiormente paragonabili delle aree cumulate totali (punti arancioni) tra i campioni, mentre i moduli delle impedenze (punti blu), al contrario, sono meno paragonabili. Il campione migliore si conferma il W che ha l'area minima e il modulo massimo in entrambi i casi, ma al 7% presenta una maggior dispersione dei dati, visibile nelle barre di errore più grandi. L'SA0, che al 3,5% ha un'area cumulata totale di picco di poco superiore al W e lo stesso modulo, al 7% accentua queste differenze (in Fig. 5.16-b i valori di area e modulo dell'SA0 si discostano maggiormente da quelli del W), ma si attesta comunque come il provino migliore di quelli stampati in BMD™. W e SA0 mostrano entrambi un miglioramento della qualità del film di passivazione, cioè del modulo, a scapito però di una maggiore instabilità dello stesso (aumenta l'area). Nell'R0 peggiorano le proprietà del film, ma la stabilità rimane circa la stessa, e diminuisce la differenza, in termini di area con l'SA0, mentre aumenta in termini di modulo. L'SA90 conferma un andamento atipico in cui diminuisce sia l'area che la sua dispersione e il modulo aumenta più di quanto non abbiamo fatto gli altri campioni. Ci si aspetta che con un maggior numero di ripetizioni i valori medi tendano a quelli dell'SA0, ma con una maggior dispersione, dovuta alla maggior porosità nell'orientazione di stampa a 90°.

In un primo momento si ipotizzava che i valori di aree e moduli fossero tra loro indipendenti e per verificare questa ipotesi si sono raccolti i dati sperimentali nel grafico di Fig. 5.17, in cui sull'asse delle ordinate sono riportate le aree cumulate totali delle cadute di potenziale e sulle ordinate i moduli delle impedenze, a 40 mHz, dopo 102h. La zona delle caratteristiche migliori è rappresentata dalla porzione in alto a sinistra, mentre quella delle peggiori è in basso a destra.

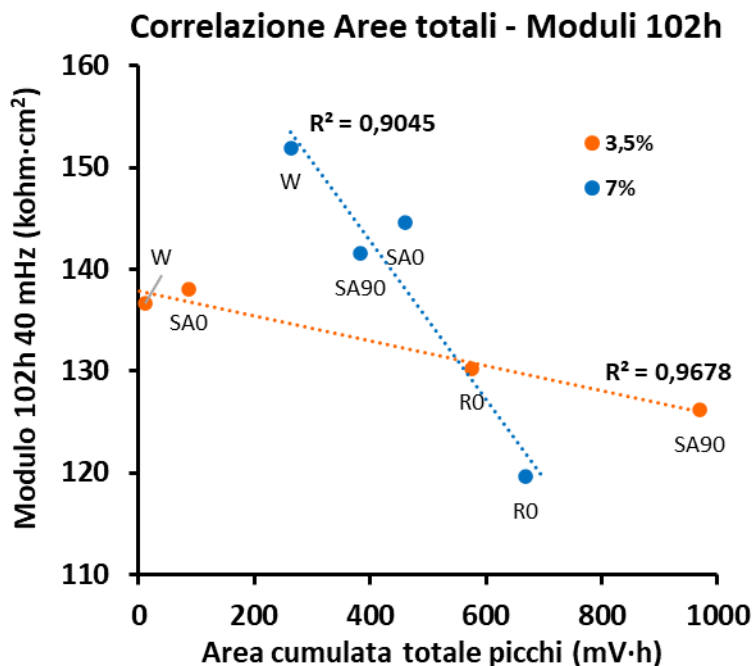
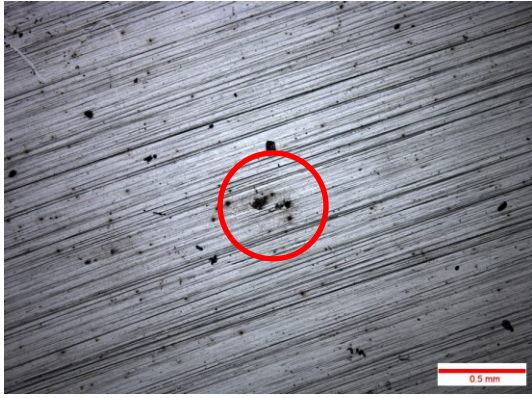


Fig. 5.17 Relazione tra aree e moduli dopo 102h

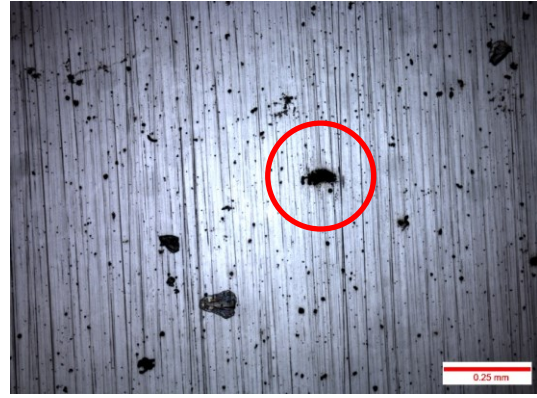
Da questo grafico si può notare che in realtà esiste una correlazione tra l'area e il modulo, dove un aumento dell'area si traduce in una diminuzione del modulo, e questo andamento è più marcato quanto più elevata è la concentrazione di NaCl nella soluzione. Infatti, si vede come la pendenza della linea di tendenza blu, che corrisponde ad una concentrazione del 7% di NaCl, sia maggiore di quella in arancione (3,5% NaCl). Ulteriori esperimenti in questa direzione, analizzando più campioni e per più ripetizioni, con soluzioni elettrolitiche a diversa concentrazione di NaCl, potrebbero portare ad una conoscenza più approfondita di questo fenomeno.

5.4 Microscopia ottica

A seguito delle analisi elettrochimiche, i campioni sono stati esaminati al microscopio per valutare lo sviluppo di corrosione generalizzata o localizzata. Con uno strumento appuntito, è stata verificata la presenza e l'estensione dei segni di corrosione. Le foto riportate da Fig. 5.18 a Fig. 5.21 mostrano le immagini più significative raccolte tra i vari campioni.

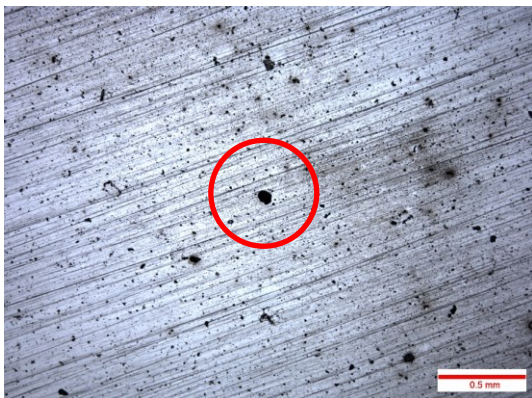


a

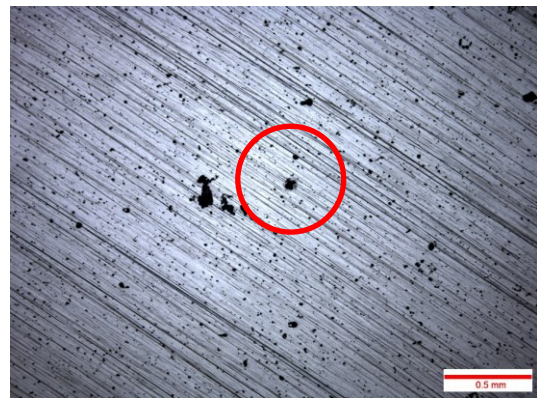


b

Fig. 5.18 Campioni W (a) e SA0 (b) dopo 102h nella soluzione al 7%. Nel cerchio è evidenziato un pit

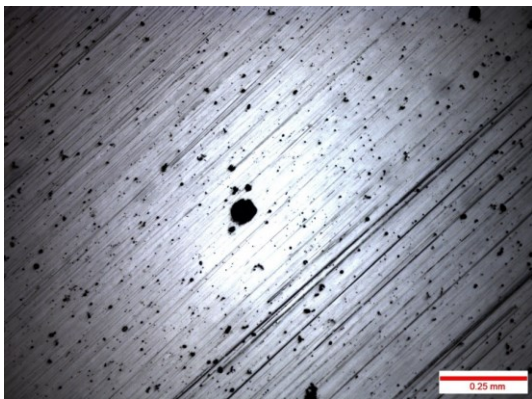


a

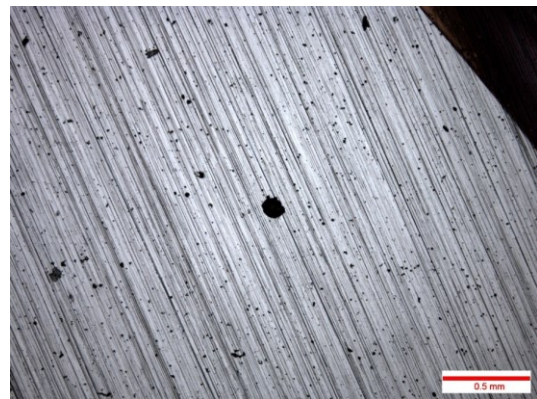


b

Fig. 5.19 Campioni SA45 (a) e SA90 (b) che mostrano pit, nei cerchi rossi, dopo 102h nella soluzione al 7%



a



b

Fig. 5.20 Pit rinvenuti nei campioni R0 (a) e R45 (b) dopo 102h nella soluzione al 3,5%

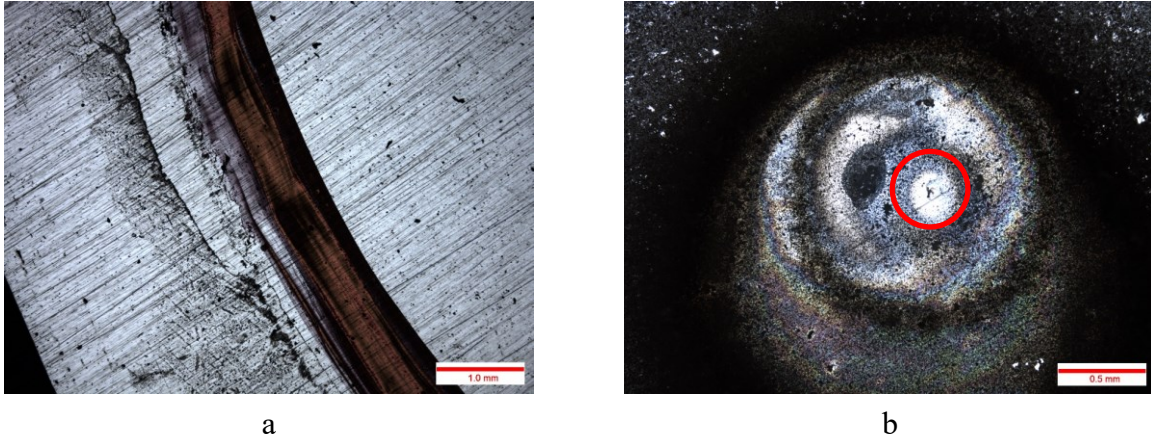


Fig. 5.21 Campione R45 (a) che mostra un alone oltre il bordo della pellicola protettiva e prodotti della corrosione nell'R90 (b) con un pit (cerchio rosso) al di sotto. Entrambi dopo 102h al 7%

Dall'analisi è emerso che nessun campione presenta crevice lungo i bordi, ovvero in corrispondenza della zona in cui la pellicola in poliimmide delimita la porzione di superficie esposta. Sono stati invece riscontrati fenomeni di pitting in tutti i campioni dopo le 102h in soluzione al 7% di NaCl, anche nel W e SA0 (Fig. 5.18) che invece ne sono esenti al 3,5%. Nell'R90 (Fig. 5.21-b) sono visibili evidenti prodotti di corrosione, in entrambe le soluzioni, con al di sotto fenomeni di corrosione localizzata riconducibili al pitting. Questo suggerisce che sia avvenuta una corrosione di compromesso tra corrosione generalizzata e localizzata. Inoltre, nei campioni che si sono corrosi durante il monitoraggio dell'OCP, ad esempio l'R90 e l'R45 al 7% (Fig. 5.21), è presente un alone appena oltre il bordo della pellicola che delimita la superficie analizzata.

6 Conclusioni

Lo scopo del lavoro svolto è stato quello di studiare e confrontare la resistenza a corrosione dell'acciaio inossidabile 17-4 PH, ottenuto tramite il processo di manifattura additiva chiamato Bound Metal Deposition™, in due soluzioni elettrolitiche che differivano per la concentrazione di NaCl disciolto in acqua deionizzata: 3,5% e 7% in peso. Le prove sono state svolte su campioni differenti per orientazione di stampa, trama di riempimento e trattamento termico. Di conseguenza, sono state individuate due categorie di provini: R per i campioni realizzati con trama rettilinea e "as-sintered" e SA per quelli con trama concentrica e sottoposti a trattamenti termici di solubilizzazione e invecchiamento. A questi sono stati aggiunti campioni di 17-4 PH ottenuti tramite tecniche tradizionali di forgiatura come termine di paragone, che verranno indicati con W.

Sono state svolte le analisi elettrochimiche di monitoraggio dell'OCP e di misura dell'EIS e un'analisi di microscopia ottica al termine delle precedenti.

Dall'OCP emerge che con entrambe le soluzioni l'area totale giornaliera dei picchi tende ad incrementare giorno per giorno e che l'SA0 è il campione con il film di passivazione più stabile e confrontabile con il W. I campioni che non si sono corrosi sono tutti caratterizzati da un aumento dell'area dei picchi dalla soluzione al 3,5% di NaCl a quella al 7%, così come si allarga anche la dispersione dei dati, ad eccezione dell'SA90 che ha un andamento opposto e contro le aspettative, probabilmente dovuto alle poche ripetizioni effettuate.

Dalle misure dell'EIS si nota come i campioni SA abbiano delle prestazioni migliori rispetto ai rispettivi R, in particolare l'SA0, che offre prestazioni molto simili al W in entrambe le soluzioni. I provini stampati con direzione di crescita a 45°, R45 e SA45, manifestano una diminuzione del modulo dell'impedenza al 7%, candidando questa orientazione di stampa ad essere la più critica per la resistenza a corrosione, alla luce anche del fatto che il trattamento termico non ha avuto gli stessi benefici visti con l'orientazione a 0°.

Confrontando le aree dei picchi e moduli si ha un'ulteriore conferma sulla miglior resistenza a corrosione dei campioni trattati termicamente e inoltre si può supporre che esista una correlazione tra queste due grandezze. Ad un aumento dell'area cumulativa totale di picco corrisponde una diminuzione del modulo e questa è tanto più repentina quanto maggiore è la concentrazione di NaCl in soluzione. Questa relazione necessita comunque di ulteriori test per essere verificata e approfondita.

Bibliografia

- [1] H. Dong, M. Esfandiari, e X. Y. Li, «On the microstructure and phase identification of plasma nitrided 17-4PH precipitation hardening stainless steel», *Surf Coat Technol*, vol. 202, n. 13, pagg. 2969–2975, mar. 2008, doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.10.036.
- [2] Desktop Metal, «Deep Dive: Bound Metal Deposition (BMD)». <https://www.desktopmetal.com/resources/deep-dive-bmd> (consultato gen. 23, 2023).
- [3] G. Bianchi e F. Mazza, *Corrosione e protezione dei metalli*.
- [4] T. Bellezze, «Dispense del corso “Corrosione e Protezione dei Materiali”».
- [5] Erhard Klar e Prasan K. Samal, «Powder Metallurgy Stainless Steels: Processing, Microstructures, and Properties», 2007, doi: 10.1361/pmss2007p001.
- [6] M. Cabibbo, «Dispense del corso “Metallurgia”».
- [7] G. di Caprio, *Gli acciai inossidabili*. 2003.
- [8] A. Casaroli e M. Boniardi, *Gli Acciai Inossidabili*. 2014.
- [9] T. Bellezze, G. Roventi, e R. Fratesi, «Localised corrosion and cathodic protection of 17 4PH propeller shafts», *Corrosion Engineering, Science and Technology*, vol. 48, n. 5, pagg. 340–345, ago. 2013, doi: 10.1179/1743278213Y.0000000082.
- [10] Sverdrup Steel, «Material Description for Alloy 1.4542 / 17-4 PH». www.sverdrupsteel.com/products/martensitic-alloys/alloy-1-4542-17-4-ph (consultato gen. 23, 2023).
- [11] Desktop Metal, «17-4 PH stainless steel». www.desktopmetal.com/resources/174-stainless-steel (consultato gen. 23, 2023).
- [12] P. C. Angelo e R. Subramanian, «Powder Metallurgy: Science, Technology and Applications», 2015.
- [13] D. Herzog, V. Seyda, E. Wycisk, e C. Emmelmann, «Additive manufacturing of metals», *Acta Mater*, vol. 117, pagg. 371–392, set. 2016, doi: 10.1016/j.actamat.2016.07.019.
- [14] P. K. Samal, B. Hu, I. Hauer, e O. Mars, «Optimization of corrosion resistance and machinability of PM 316L stainless steel», in *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials - 2007, Proceedings of the 2007 International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials, PowderMet 2007*, 2007, pagg. 740 – 750. [Online]. Available: <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84883353984&partnerID=40&md5=2e796b31276d628fcdc00fca0419a1ff>
- [15] W. E. Frazier, «Metal additive manufacturing: A review», *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 23, n. 6. Springer New York LLC, pagg. 1917–1928, 2014. doi: 10.1007/s11665-014-0958-z.
- [16] F. Chambon e H. H. Winter, «Linear Viscoelasticity at the Gel Point of a Crosslinking PDMS with Imbalanced Stoichiometry», *J Rheol (N Y N Y)*, vol. 31, n. 8, pagg. 683–697, nov. 1987, doi: 10.1122/1.549955.
- [17] M. Yakout, M. A. Elbestawi, e S. C. Veldhuis, «A review of metal additive manufacturing technologies», in *Solid State Phenomena*, 2018, vol. 278 SSP, pagg. 1–14. doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.278.1.
- [18] P. Forcellese, T. Mancia, M. Simoncini, e 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, n. 4, pag. 588, mar. 2022, doi: 10.3390/met12040588.
- [19] G. Sander *et al.*, «Corrosion of Additively Manufactured Alloys: A Review», vol. 74, n. 12. 2018.
- [20] European Powder Metallurgy Association (EPMA), «Metal Injection Moulding (MIM)». www.epma.com/metal-injection-moulding (consultato gen. 31, 2023).

- [21] Desktop Metal, «Introduction to the Studio System». <https://www.desktopmetal.com/resources/intro-studio-system-metal-3d-printing> (consultato gen. 23, 2023).
- [22] A. Watson, J. Belding, e D. B. Ellis, «Characterization of 17-4 PH Processed via Bound Metal Deposition (BMD)». pagg. 205–216, 2020.
- [23] B. Tribollet, V. Vivier, e M. E. Orazem, «EIS technique in passivity studies: Determination of the dielectric properties of passive films», in *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*, Elsevier, 2018, pagg. 93–107. doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.13817-X.