



UNIVERSITÀ
POLITECNICA
DELLE MARCHE

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

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

Corso di Laurea Triennale in Ingegneria Meccanica

**Analisi della resistenza a corrosione di campioni di 17-4 PH
ottenuti con tecnologia di manifattura additiva Shop
System™**

Corrosion resistance analysis of 17-4 PH samples obtained by
the additive manufacturing technology Shop System™

Relatore:

Prof. Tiziano Bellezze

Tesi di Laurea di:

Luigi Di Bartolomeo

Correlatore:

Dott. Pietro Forcellese

A.A. 2022/2023

INDICE

1. Introduzione	1
1.1 La corrosione	2
1.1.1 Introduzione.....	2
1.1.2 Meccanismi di corrosione.....	2
1.1.3 Forme di corrosione ad umido	3
1.1.3.1 Corrosione localizzata per pitting.....	5
1.1.3.2 Corrosione localizzata per crevice.....	8
1.2 Gli acciai inossidabili	10
1.2.1 Definizione	10
1.2.2 Classificazione acciai inossidabili	11
1.2.3 Acciaio inossidabile 17-4 PH	15
1.3 Additive manufacturing	16
1.3.1 Introduzione.....	16
1.3.2 Tipologie di AM	16
1.3.3 Feedstock	18
1.3.4 Powder Metallurgy.....	18
1.3.5 Aspetti economici.....	21
1.3.6 Qualità dei manufatti ottenuti tramite AM	22
1.4 Tecnologia di manifattura Shop System™	23

1.4.1 Introduzione.....	23
1.4.2 Printer 3D	24
1.4.2.1 Binder Jetting™	25
1.4.3 Drying Oven.....	26
1.4.4 Powder Station.....	27
1.4.5 Furnace	28
2. Materiali e metodi	29
2.1 Introduzione	29
2.2 Campioni di 17-4 PH Shop System™	29
2.3 Preparazione dei campioni.....	32
2.4 Analisi elettrochimiche	34
2.4.1 Introduzione.....	34
2.4.2 Open Circuit Potential	36
2.4.3 Electrochemical Impedance Spectroscopy	37
2.5 Analisi di microscopia ottica.....	38
2.6 Attacchi metallografici	39
2.6 Analisi dei picchi da curve OCP	40
3. Risultati e discussione	42
3.1 Risultati OCP.....	42
3.2 Risultati EIS.....	49

3.3 Risultati di microscopia ottica	52
3.4 Risultati attacchi metallografici	53
4. Conclusioni	55
5. Riferimenti bibliografici	57
6. Ringraziamenti.....	59

1. Introduzione

Il materiale analizzato nella sperimentazione svolta è il 17-4 PH, un acciaio inossidabile martensitico indurente per precipitazione con aggiunte di rame (Cu), niobio (Nb) e tantalio (Ta). L'acciaio in questione si distingue per la sua versatilità, derivante da un'eccezionale combinazione di elevata resistenza meccanica, ottime proprietà meccaniche e una buona resistenza alla corrosione [1]. Grazie a queste caratteristiche, tale acciaio inossidabile trova numerose applicazioni in svariati ambiti, tra i quali si annoverano il settore aerospaziale, l'industria chimica e petrolchimica e il campo della lavorazione dei metalli. I componenti in 17-4 PH vengono generalmente fabbricati tramite tecniche tradizionali, come la forgiatura; i campioni analizzati in questo studio sono stati invece realizzati con la tecnica di manifattura additiva Binder Jetting™, tramite la tecnologia Shop System™ della Desktop Metal™. Il processo di stampa consiste nella nebulizzazione di un legante liquido (binder) su un letto di polvere, in modo tale da solidificare strato per strato la sezione trasversale del pezzo.

La sperimentazione ha avuto come obiettivo l'analisi della resistenza a corrosione di tali campioni, suddivisi in base all'orientazione di crescita rispetto al piano di stampa (0°, 45°, 90°) e rispetto alla direzione di deposizione del legante (0°, 45°, 90°), in soluzione elettrolitica neutra di NaCl al 3,5 wt.%. Lo studio è stato condotto tramite specifiche analisi elettrochimiche: Open Circuit Potential (OCP) ed Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). Al termine di queste ultime i campioni sono stati esaminati tramite microscopia ottica a diversi ingrandimenti, al fine di osservare fenomeni di corrosione localizzata e la microstruttura.

La prima sezione della tesi presenta una trattazione generale della corrosione, degli acciai inossidabili (in particolare il 17-4 PH) e infine dell'AM. La seconda sezione si concentra invece sui materiali studiati e sui metodi utilizzati per condurre le analisi. I risultati sono presentati e discussi nel terzo capitolo e le conclusioni sono illustrate nella parte finale della tesi.

1.1 La corrosione

1.1.1 Introduzione

La corrosione è un processo che causa il degrado graduale dei materiali, con conseguente perdita delle loro proprietà tecnologiche (chimiche, fisiche e meccaniche) a causa dell'interazione chimico-fisica con l'ambiente circostante. Sebbene la corrosione sia spesso associata ai materiali metallici, può verificarsi anche in materiali ceramici e plastici [2]. Tuttavia, esistono materiali come l'oro e il platino che presentano immunità alla corrosione poiché non si ossidano nella maggior parte degli ambienti [3].

1.1.2 Meccanismi di corrosione

Esistono due principali tipologie di corrosione, classificate in base al meccanismo con cui si verificano:

- **Corrosione a caldo:** è un complesso processo chimico-fisico che si verifica in assenza di umidità e a temperature elevate. Durante questo processo avviene una reazione eterogenea che porta alla formazione di uno strato di prodotti di corrosione, chiamati ossidi, sulla superficie del metallo. Se lo strato di ossido è poroso la corrosione può procedere a una velocità elevata. Nel caso in cui lo strato di ossido non sia poroso la corrosione può comunque progredire se esso presenta proprietà di conducibilità ionica ed elettronica.
- **Corrosione ad umido:** Questo processo avviene mediante un meccanismo elettrochimico in presenza di un elettrolita, come l'acqua contenente ioni, a temperatura ambiente. La corrosione ad umido coinvolge una serie di processi complementari che formano un circuito chiuso di cariche, consentendo il passaggio di una corrente "elettro-ionica".

I processi complementari di corrosione ad umido sono i seguenti:

1. **Semireazione anodica:** rappresenta il processo di ossidazione che si verifica all'interfaccia tra il metallo e la soluzione, causando la corrosione del metallo.
2. **Passaggio di elettroni** attraverso il metallo fino alla superficie, dove si verifica una semireazione catodica.
3. **Semireazione catodica:** rappresenta il processo di riduzione che avviene all'interfaccia tra il metallo e la soluzione, tramite l'utilizzo degli elettroni generati durante l'ossidazione del metallo.
4. **Passaggio di ioni** attraverso l'elettrolita, che consente il flusso di corrente e quindi la chiusura del circuito [2].

La maggior parte dei casi di corrosione negli acciai inossidabili (circa il 95%) è attribuibile alla corrosione ad umido, mentre una percentuale più piccola (circa il 5%) è associata alla corrosione a caldo [4].

1.1.3 Forme di corrosione ad umido

La corrosione si manifesta in diverse forme a causa della natura elettrochimica del processo di corrosione e dell'influenza di fattori metallurgici, microstrutturali, meccanici, geometrici e ambientali. La classificazione delle diverse forme di corrosione si basa generalmente sulla loro morfologia; si distinguono fenomeni generalizzati, localizzati e selettivi.

- La **corrosione generalizzata** si verifica su strutture metalliche immerse in ambienti aggressivi e interessa tutta la superficie, o ampia parte di essa, del metallo. Si distingue in uniforme, se la penetrazione è la medesima su tutta la superficie, e disuniforme se il profilo di corrosione è irregolare.

- La **corrosione localizzata** è una tipologia di attacco che interessa solo alcune zone dell'intera superficie del metallo (aree anodiche) mentre la restante parte rimane passiva (area catodica).

Si può presentare in diversi modi: pitting, crevice, tensocorrosione, fatica-corrosione, corrosione intergranulare e corrosione-erosione.

- La **corrosione selettiva** si ha quando il fenomeno interessa solo singole zone specifiche del materiale e si divide in: cristallografica, intergranulare, interdendritica e dealligazione [2].

In fig. 1 è rappresentato uno schema delle varie forme di corrosione citate.

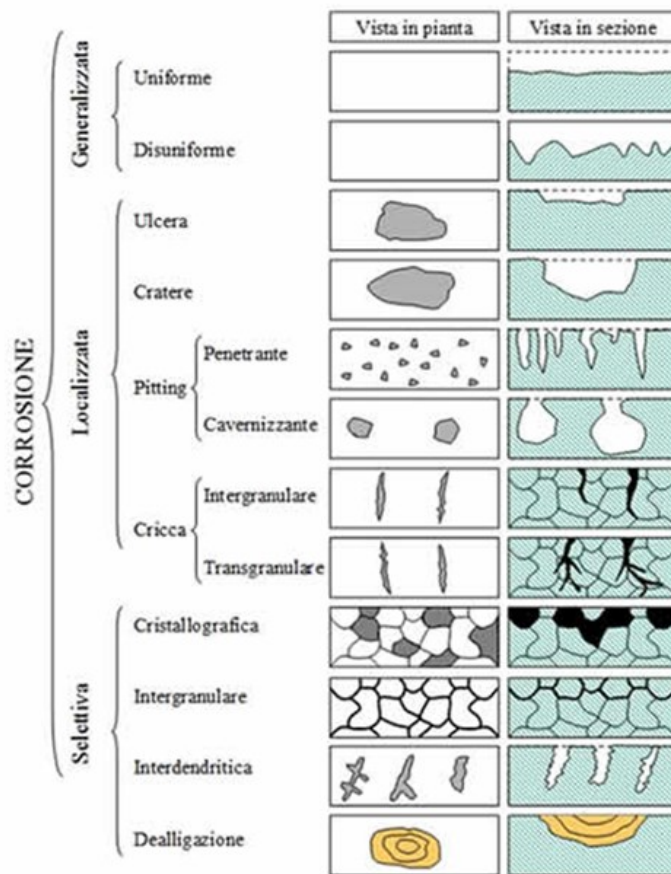


Figura 1: Forme di corrosione ad umido [5].

1.1.3.1 Corrosione localizzata per pitting

La corrosione per pitting, o vaiolatura, è una forma di attacco localizzato che può causare danni significativi e la messa fuori servizio rapida di una struttura metallica, nonostante le perdite di materiale siano limitate.

Si verifica principalmente su materiali che presentano un comportamento attivo-passivo, come nichel, rame, zinco e leghe come ottone e acciai inossidabili. Il pitting si sviluppa in ambienti moderatamente corrosivi, poco ossidanti e che contengono ioni specifici che possono rompere lo strato passivo del metallo, come gli ioni cloruro. Un esempio comune di tali ambienti è l'acqua di mare, che contiene cloruro di sodio (NaCl) e altri sali disciolti. La morfologia dell'attacco può essere penetrante (a) o cavernizzante (b), come illustrato in fig. 2.

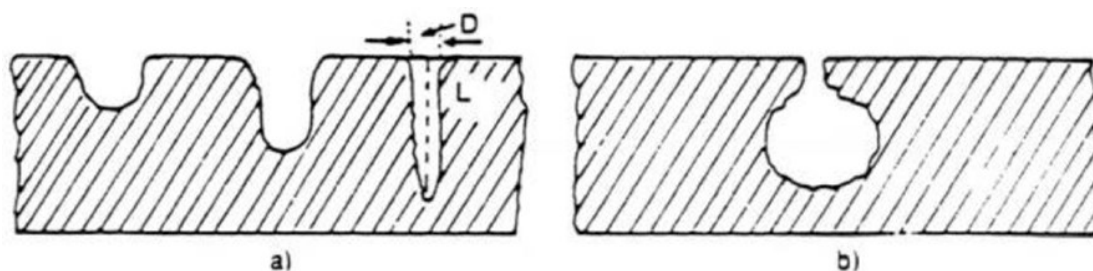


Figura 2: Morfologia attacco per pitting [2]

I punti di attacco di solito hanno dimensioni comprese tra 0,1 mm e 2 mm di diametro. Sebbene la perdita di materiale metallico rappresenti solo una percentuale trascurabile rispetto al peso totale, la cavità può rapidamente penetrare l'intero spessore della parete metallica: questo è l'aspetto più pericoloso del pitting. Il meccanismo di questa forma di corrosione, come mostrato in fig. 3, si basa sull'alto rapporto tra l'area catodica e l'area anodica. Ciò crea un flusso di corrente molto intenso nell'area anodica, che provoca un rapido effetto perforante [2].

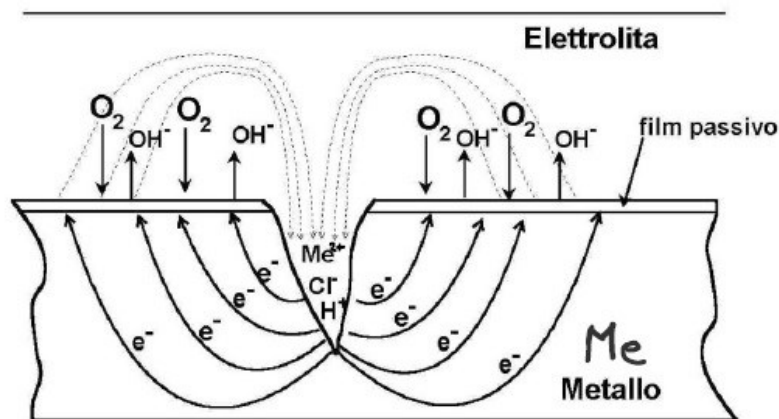


Figura 3: Schema del meccanismo classico della corrosione per pitting [2].

Inoltre, nelle strutture sottoposte a sollecitazioni meccaniche, il danno causato dall'attacco per pitting può innescare la formazione di cricche che portano alla rottura per impatto, fatica o tensocorrosione.

Il fenomeno del pitting si sviluppa in due fasi temporali successive: l'innescamento e la propagazione. L'innescamento è causato dall'azione specifica degli ioni (Cl^-) e si verifica nelle zone più deboli del film di passivazione, che viene successivamente danneggiato e forma composti non protettivi. Durante questa fase, il materiale cerca di ripristinare il film di passivazione, il che porta a una velocità di corrosione variabile; si genera così il fenomeno del "pit metastabile", in cui il film si distrugge e si rigenera continuamente senza subire danni irreparabili.

La fase di propagazione, invece, si caratterizza per una velocità di crescita del pitting molto elevata. Il pit si sviluppa e cresce in modo autostimolante per le condizioni di acidità che si formano all'interno del pit stesso, a seguito dei fenomeni di idrolisi dei prodotti di corrosione [2]. L'andamento della velocità di crescita del pit nel tempo è rappresentato in fig. 4.

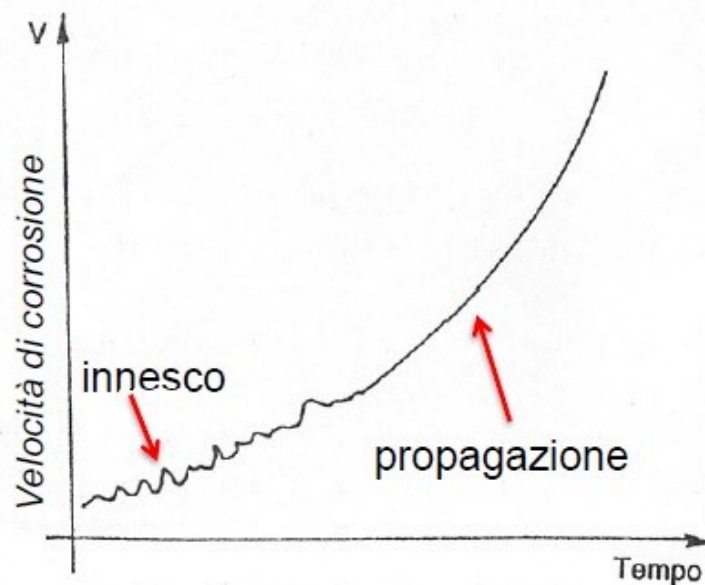


Figura 4: Velocità di accrescimento del pit in funzione del tempo.

L'attacco per pitting si verifica solo quando il materiale raggiunge un potenziale superiore a quello di transpassivazione; tali valori possono essere raggiunti solo se il processo catodico presenta una nobiltà tale da far sì che l'intersezione della sua caratteristica con quella del processo anodico avvenga a valori di potenziale superiori al potenziale di transpassivazione. Questo spiega come la presenza di ioni cloruro favorisca notevolmente la corrosione, indebolendo il film passivo, abbassando il potenziale di transpassivazione e aumentando la corrente necessaria per formare il film di passivazione. Naturalmente, l'aumento della concentrazione di ioni cloruro amplifica tale effetto e fa corrodere il materiale in misura sempre maggiore.

Una volta che il pitting è innescato, può progredire anche se il materiale viene portato a valori di potenziale inferiori a quello di transpassivazione. Di conseguenza, viene definito "potenziale di ripassivazione" il valore di potenziale al di sotto del quale è necessario portare il materiale per interrompere qualsiasi attacco per pitting già innescato. Invece, la "zona di passività perfetta" è l'intervallo di potenziale tra il potenziale di corrosione e il potenziale di ripassivazione in cui, se il film di passivazione viene danneggiato, si ripristina automaticamente [2]. L'influenza della diversa concentrazione di ioni cloruro sul comportamento attivo-passivo di un acciaio inossidabile è rappresentata in fig. 5.

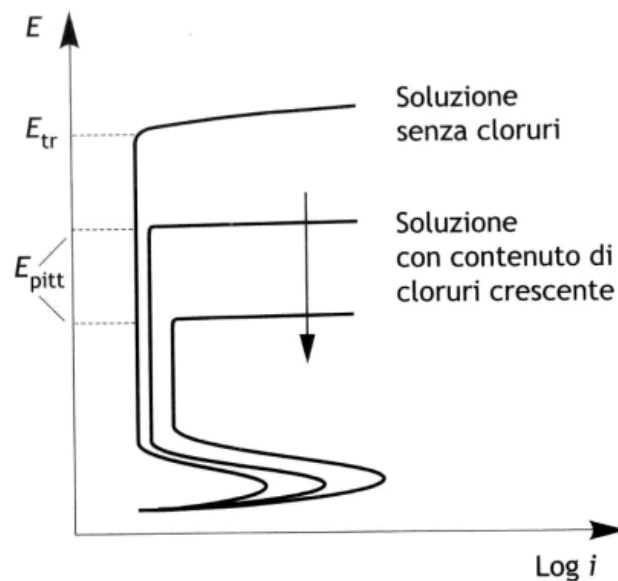


Figura 5: Effetto dei cloruri sul comportamento attivo-passivo di un acciaio inossidabile.

È possibile prevenire la corrosione per pitting facendo lavorare i materiali al di sotto del potenziale di transpassivazione. A tale scopo, ci sono due approcci: aumentare il potenziale di transpassivazione o ridurre il potenziale di lavoro, così da diminuire il potere ossidante dell'ambiente.

1.1.3.2 Corrosione localizzata per crevice

Il crevice, noto anche come corrosione interstiziale, è un tipo di attacco localizzato che si verifica su materiali con caratteristiche attivo-passive, specificamente nelle aree in cui il volume e la mobilità dell'elettrolita sono limitati. Gli interstizi responsabili della corrosione sono molto sottili, generalmente con dimensioni comprese tra 0,025 e 0,1 mm. Questi possono essere causati da caratteristiche strutturali particolari del componente (come intagli o saldature porose), dall'assemblaggio di due parti metalliche, dalla precipitazione di prodotti di corrosione o da corpi estranei trasportati dai fluidi circolanti [2].

In fig. 6 sono mostrati esempi tipici di interstizi che possono causare questo tipo di attacco corrosivo.

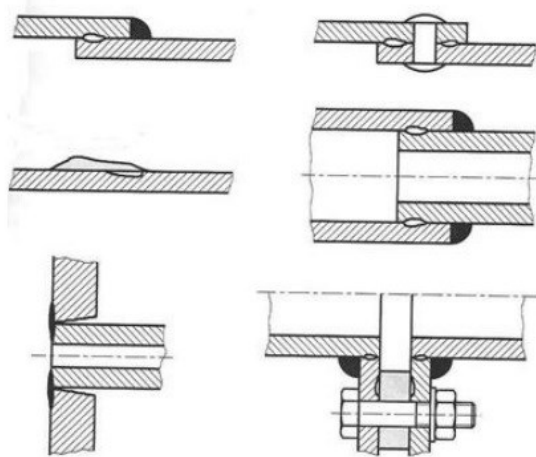


Figura 6: Siti tipici dove può avere luogo la corrosione per crevice [6].

Dall'esperienza è emerso che le stesse condizioni ambientali che causano il pitting in un determinato materiale metallico possono anche provocare la corrosione interstiziale. Infatti, il meccanismo attraverso il quale si verifica la corrosione interstiziale è simile a quello del pitting.

Anche per il crevice si possono distinguere due fasi: la fase di innesco (fig. 7) e la fase di accrescimento o sviluppo (fig. 8).

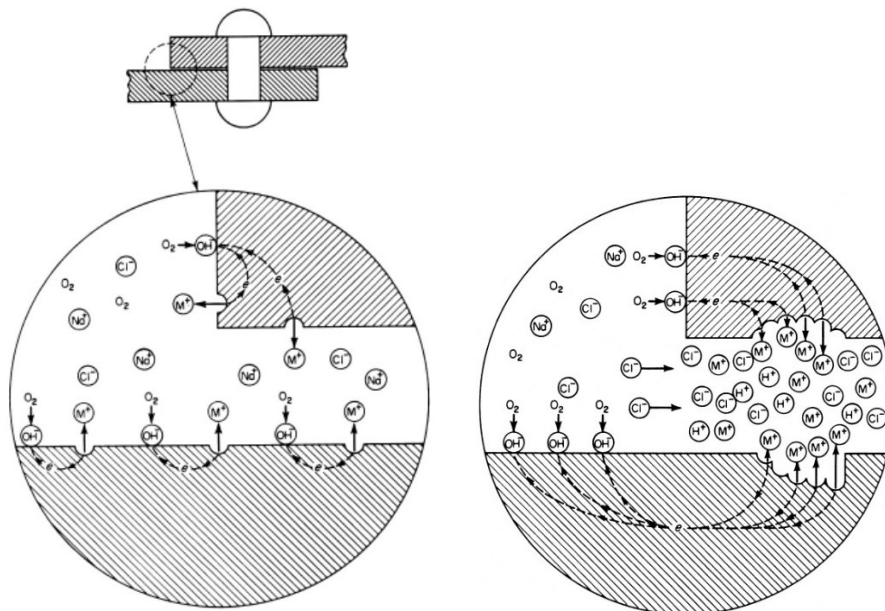


Figura 7: Fase iniziale di innesco [7].

Figura 8: Fase avanzata di accrescimento o sviluppo [7].

L'innesco avviene a causa della differenza di concentrazione di ossigeno tra l'interno dell'interstizio, dove l'ossigeno è quasi assente a causa del processo catodico, e l'esterno, dove il materiale si trova in uno stato passivo con un potenziale più nobile rispetto all'interno. La differenza di potenziale tra queste due regioni, insieme alla formazione di un ambiente acido all'interno dell'interstizio dovuto all'idrolisi degli ioni metallici, contribuisce all'intensificazione dell'attacco corrosivo. Gli ioni cloruro presenti all'interno della fessura danneggiano il film di passivazione, mentre la riduzione degli ioni idrogeno porta alla rapida corrosione del metallo.

Al fine di prevenire questo tipo di attacco, è essenziale eliminare le fessure, gli spazi morti e le condizioni che potrebbero favorire la formazione di depositi durante la progettazione e la costruzione delle apparecchiature.

1.2 Gli acciai inossidabili

1.2.1 Definizione

Gli acciai inossidabili, noti anche come acciai inox, sono leghe composte principalmente da ferro, cromo e carbonio, con la possibile presenza di altri elementi (come nichel, molibdeno, silicio, titanio, alluminio, ecc.). Questi acciai prendono il nome di "inossidabili" perché in presenza di un ambiente ossidante, come l'aria, si forma uno strato protettivo sulla loro superficie costituito da ossigeno adsorbito. Questo sottile strato invisibile agisce come una barriera che impedisce l'ossidazione e quindi la corrosione del materiale, ed è inoltre in grado di rigenerarsi naturalmente se viene danneggiato [6]. Una condizione fondamentale affinché si formi questo strato protettivo è la presenza di una quantità adeguata di cromo; secondo la norma europea EN 88-71, gli acciai inossidabili sono definiti come leghe ferrose che contengono almeno l'11% di cromo [8].

La curva di Tamman mette in evidenza questo fenomeno, mostrando la relazione tra la perdita di peso e la percentuale di cromo (fig. 9).

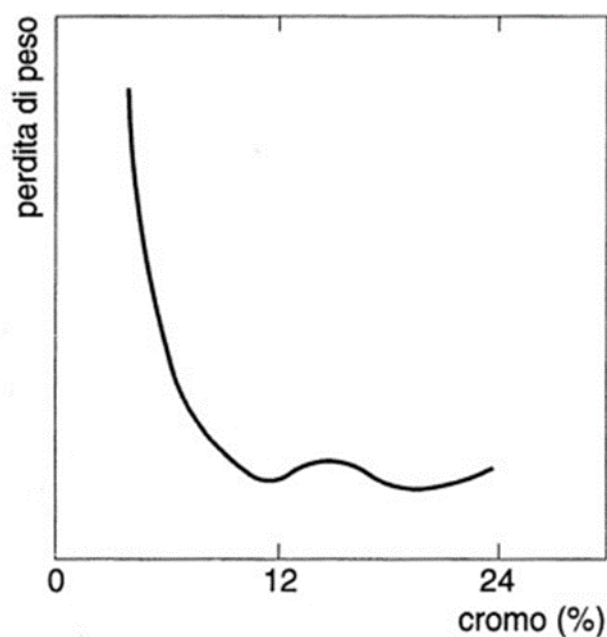


Figura 9: Curva di Tamman [9]

L'aggiunta di nichel migliora la resistenza alla corrosione in ambienti neutri o leggermente ossidanti, mentre l'aggiunta di molibdeno migliora la resistenza alla corrosione da cloruri. Infine, l'aggiunta di alluminio migliora la resistenza alla scagliatura ad alte temperature [10]

1.2.2 Classificazione acciai inossidabili

In base alla loro microstruttura, gli acciai inossidabili possono essere suddivisi in quattro categorie principali:

- **Acciai ferritici:** Questi acciai hanno una struttura cubica a corpo centrato (CCC), simile a quella del ferro a temperatura ambiente. Contengono tipicamente una percentuale di cromo compresa tra il 10,5% e il 30% e una bassa quantità di carbonio, solitamente inferiore allo 0,1%. Le loro proprietà meccaniche non possono essere migliorate tramite trattamenti termici poiché la loro struttura ferritica non cambia con l'aumentare della temperatura. Tuttavia, è possibile migliorarne le proprietà tramite processi di lavorazione a freddo come la laminazione e la trafilatura.

Gli acciai ferritici sono ampiamente utilizzati grazie al loro basso costo, dato che non contengono nichel, e offrono diverse possibilità di impiego [4,6].

- **Acciai austenitici:** presentano una struttura cubica a facce centrate (CFC). Oltre alla percentuale di cromo necessaria, che va dal 16% al 28%, contengono elevate quantità di nichel (6%-32%) e una bassa quantità di carbonio (inferiore allo 0,15%) per limitare la formazione di carburi di cromo. Possono inoltre contenere altri elementi nobili come il molibdeno e il titanio.

Gli acciai austenitici non possono migliorare le loro proprietà meccaniche mediante trattamenti termici a causa della presenza di elementi che stabilizzano la fase austenitica. Gli acciai austenitici, nonostante un costo di produzione più elevato dovuto alla presenza di elementi come nichel, titanio e molibdeno, sono ampiamente utilizzati grazie alle loro eccellenti proprietà meccaniche, inclusa la duttilità e una maggiore resistenza alla corrosione [4,6].

- **Acciai martensitici:** si caratterizzano per una struttura tetragonale a corpo centrato (TCC). Oltre alla quantità necessaria di cromo (11,5% - 18%) e a basse quantità di nichel e molibdeno, contengono una maggiore quantità di carbonio, che conferisce loro elevata durezza e proprietà meccaniche elevate. Gli acciai martensitici possono essere sottoposti a un trattamento termico di tempra per migliorare ulteriormente le loro caratteristiche meccaniche. La presenza di carbonio determina la formazione di carburi di cromo nella struttura martensitica. Tuttavia, gli acciai martensitici sono meno resistenti alla corrosione rispetto ad altre tipologie di acciai inossidabili e sono adatti ad ambienti poco aggressivi. Questa famiglia di acciai inossidabili rappresenta la categoria più piccola in termini di varietà di leghe e applicazioni commercializzate [4,6].

- **Acciai austeno-ferritici (Duplex):** devono il loro nome alla presenza di una struttura mista di austenite (CFC) e ferrite (CCC) a temperatura ambiente. Questo risultato è ottenuto bilanciando adeguatamente la composizione chimica della lega, in particolare la percentuale di cromo (22% - 25%) e nichel (4% - 7%), con l'aggiunta di molibdeno (3% - 4%) e azoto (0,1% - 0,25%) in molti casi. Gli acciai duplex combinano le buone proprietà meccaniche dei ferritici con la buona resistenza alla

corrosione degli austenitici. Tuttavia, presentano alcune problematiche specifiche tipiche delle due fasi costituenti, come la precipitazione dei carburi di cromo [4,6].

Le fig. 10 e 11 presentano i diagrammi che illustrano le diverse famiglie di acciai inossidabili in base alle concentrazioni di nichel-cromo e carbonio-cromo.

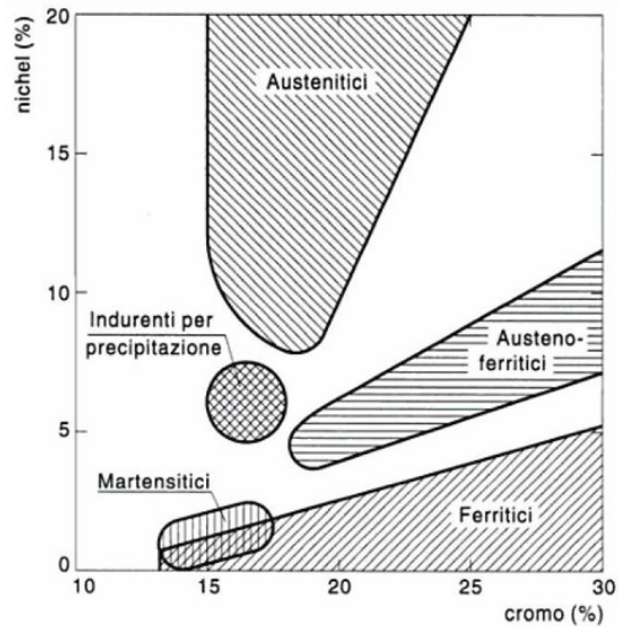


Figura 10: Diagramma acciai inossidabili nichel-cromo.

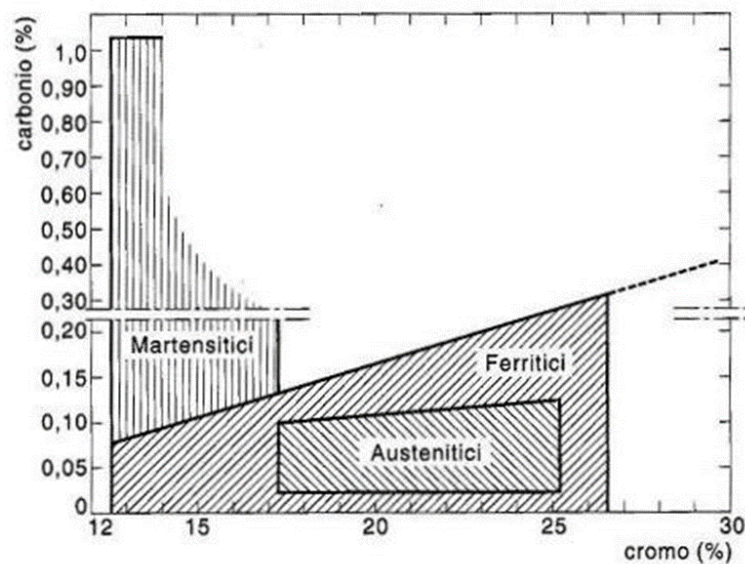


Figura 11: Diagramma acciai inossidabili carbonio-cromo.

Come è osservabile dalla fig. 10, esiste una famiglia di acciai inossidabili conosciuti come Precipitation Hardening (PH), cioè acciai inossidabili indurenti per precipitazione. Questi sono stati sviluppati con l'obiettivo di migliorare le proprietà meccaniche degli acciai inossidabili martensitici, in modo tale da aumentare la resistenza alla corrosione. Essi vengono classificati in base alla microstruttura che presentano dopo il trattamento termico iniziale di solubilizzazione e si suddividono in martensitici, semi-austenitici e austenitici, come è mostrato in fig. 12.

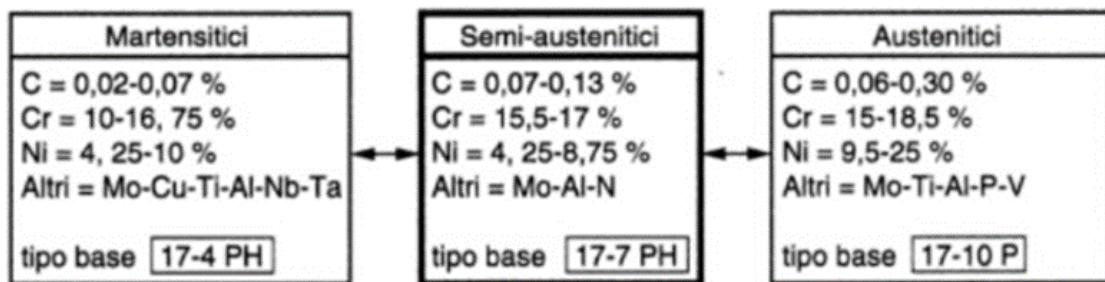


Figura 12: Acciai inossidabili indurenti per precipitazione.

Inizialmente, l'acciaio inossidabile viene sottoposto al trattamento termico di solubilizzazione, durante il quale gli elementi di indurimento o i loro composti vengono disciolti nella struttura. Questo processo prevede il riscaldamento dell'acciaio a temperature comprese tra 1000 °C e 1100 °C per un tempo sufficiente, seguito da un rapido raffreddamento in aria, acqua o olio per mantenere gli elementi o i composti disciolti anche a temperatura ambiente. Successivamente, gli acciai vengono sottoposti a un secondo trattamento termico chiamato invecchiamento, che implica un ulteriore riscaldamento a temperature inferiori; il processo rafforza il materiale mediante la precipitazione di composti intermetallici e interstiziali finemente dispersi nella struttura cristallina dell'acciaio. Le temperature di questo trattamento termico variano tra 455 °C e 790 °C, a seconda delle proprietà desiderate [4,6].

1.2.3 Acciaio inossidabile 17-4 PH

L'acciaio 17-4 PH è un tipo di acciaio inossidabile martensitico indurente per precipitazione. Contiene circa dal 3% al 5% di rame in peso ed è rinforzato attraverso la precipitazione di particelle di rame nella struttura martensitica. Questo acciaio è caratterizzato da una resistenza meccanica elevata, un'ottima resistenza all'usura e una buona resistenza alla corrosione. Ha una vasta gamma di applicazioni, tra cui parti di valvole per giacimenti petroliferi, componenti di reattori nucleari, parti di motori a reazione e ingranaggi [11,12]. Nel processo di produzione del 17-4 PH, l'acciaio viene sottoposto inizialmente a una fase di solubilizzazione a una temperatura di circa 1030-1060 °C. Questo permette una distribuzione uniforme degli elementi di lega all'interno della matrice ferrosa. Successivamente, il raffreddamento all'aria porta alla formazione di una struttura martensitica con basso tenore di carbonio, garantendo una bassa durezza e una buona deformabilità. Allo stesso tempo, si evita la formazione di carburi di cromo che possono compromettere la resistenza alla corrosione del materiale. Seguono le operazioni di formatura e asportazione di truciolo. Infine, si passa alla fase di invecchiamento, che avviene tra i 480 °C e i 630 °C per un periodo di tempo variabile da 1 a 4 ore [4,6]. La temperatura raggiunta durante questa fase di trattamento termico influisce significativamente sulle caratteristiche finali dell'acciaio inossidabile (fig. 13).

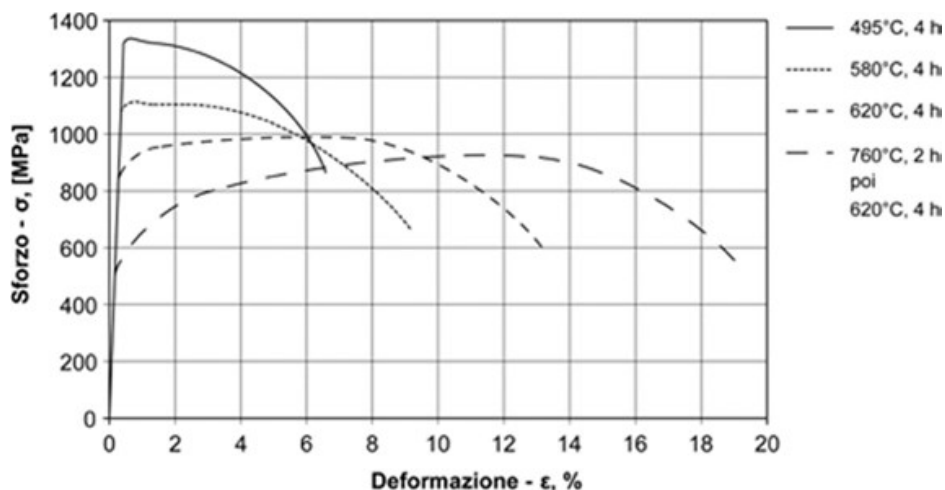


Figura 13: Grafico sforzo – deformazione a seconda della temperatura dell'invecchiamento.

1.3 Additive manufacturing

1.3.1 Introduzione

Un'innovativa tecnologia produttiva di materiali metallici, polimerici e ceramici è l'AM, che consente di realizzare oggetti finiti senza la necessità di fondere o sottrarre materiale da una forma grezza iniziale. Il metodo si basa sull'aggiunta selettiva di materiale, strato dopo strato, in accordo con il modello matematico del pezzo precedentemente progettato su un sistema CAD 3D [13]. Rispetto alle tecniche tradizionali come fresatura e tornitura, la stampa 3D permette di ridurre la quantità di materiale utilizzato e offre una maggiore libertà di progettazione, consentendo una varietà più ampia di forme realizzabili. Grazie a tali caratteristiche, l'AM trova ampio impiego in diversi settori, come quello automobilistico, aeronautico e della medicina, sia per la prototipazione rapida sia per la produzione in piccole serie di parti complesse [13].

1.3.2 Tipologie di AM

L'AM si suddivide in sette categorie principali, sia in base allo stato del materiale di partenza, chiamato feedstock, che alla tecnica di deposizione utilizzata. Le categorie, riassunte in fig. 14, includono: VAT Photopolymerization, Material Jetting, Material Extrusion, Powder Bed Fusion, Binder Jetting, Direct Energy Deposition e Sheet Lamination [13,14].

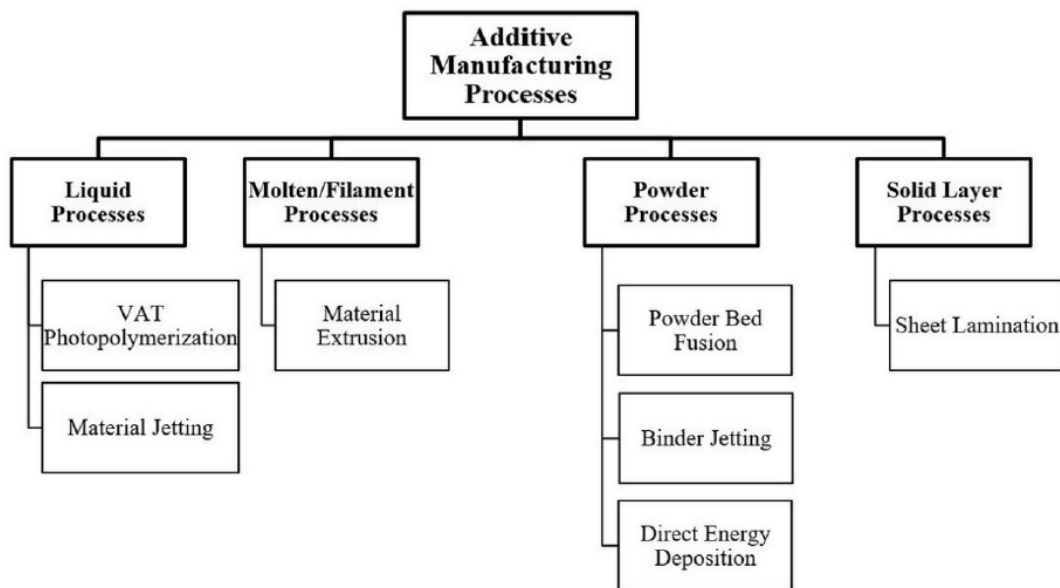


Figura 14: Categorie di AM in relazione allo stato della materia prima in ingresso e al metodo di deposizione.

I diversi processi di AM possono essere classificati anche in relazione allo stato della materia prima in ingresso, come mostrato in fig. 15.

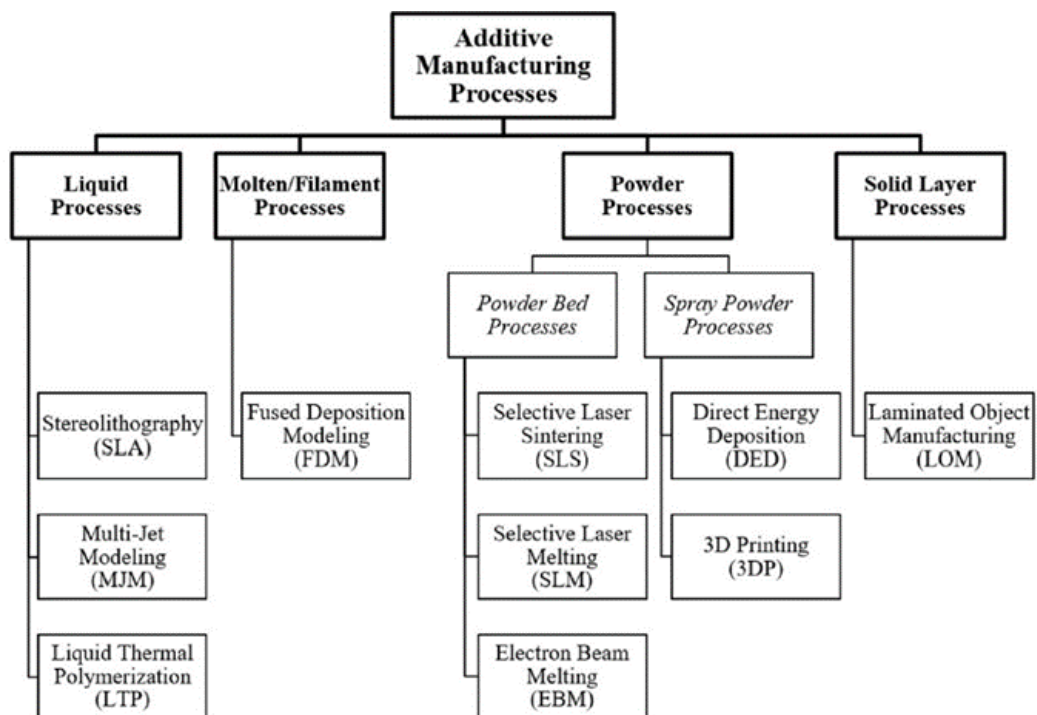


Figura 15: Vari processi di AM.

Tra i processi più rilevanti di AM utilizzati per la fabbricazione di leghe metalliche e acciai, emergono il Powder Bed Processes (PBP) e lo Spray Powder Processes (SPP) [15].

1.3.3 Feedstock

I materiali utilizzati nell'AM possono essere suddivisi in due famiglie principali:

- **Polimeri:** offrono costi inferiori sia per l'acquisto che per le tecnologie di stampa.
- **Metalli:** offrono prestazioni di alto livello.

Nei processi di AM, i metalli vengono utilizzati come feedstock sotto forma di polvere [14]. Nei processi di PBP e SPP, le polveri metalliche vengono impiegate per realizzare il componente strato dopo strato [15]. Le caratteristiche delle polveri metalliche influenzano le proprietà del materiale con cui viene fabbricato il componente, come la densità e la porosità delle parti.

1.3.4 Powder Metallurgy

La Powder Metallurgy (PM), o metallurgia delle polveri, comprende una sequenza di processi di fabbricazione che coinvolgono il compattamento, la sagomatura e la sinterizzazione di polveri di metallo per ottenere un componente con una densità e una forma vicine a quelle finali [15]. I processi di PM e AM per i metalli condividono diversi aspetti, tra cui l'uso delle polveri di metallo come materia prima e il processo di debinding e sinterizzazione.

Nel caso degli acciai inossidabili è fondamentale controllare le proprietà chimiche e fisiche delle polveri, come la composizione, la dimensione delle particelle, la loro distribuzione e forma, in modo tale da produrre polveri adatte all'uso previsto in modo economicamente vantaggioso [7]. Le tecniche per la produzione di polveri metalliche possono essere suddivise in due categorie principali: atomizzazione a gas e atomizzazione ad acqua.

Il processo di atomizzazione ad acqua è il più semplice e meno costoso, ma produce particelle di metallo con forma irregolare, asimmetrica e con alto contenuto di ossigeno, che sono caratteristiche indesiderate nell'AM. Tuttavia, con precauzioni adeguate come l'impiego di gas inerti, l'acciaio è tipicamente atomizzato tramite l'atomizzazione ad acqua [14]. Durante i processi di atomizzazione ad acqua o di sinterizzazione potrebbero formarsi delle inclusioni di silicio. Sono stati infatti condotti degli studi che hanno permesso di osservare inclusioni di SiO_2 sulla superficie delle polveri metalliche così come sugli acciai inossidabili sinterizzati [16–18]. La loro presenza può essere attribuita a diversi fattori: bassa temperatura di condensazione, bassa temperatura di sinterizzazione o atomizzazione, processi di riossidazione che possono verificarsi a causa di basse velocità di raffreddamento di sinterizzazione o atomizzazione [16,19,20]. In ogni caso, non è possibile evitare totalmente la formazione di inclusioni di SiO_2 a causa dell'alta affinità del silicio con l'ossigeno e la sua difficoltà a ridursi nella fornace di sinterizzazione.

La sinterizzazione degli acciai inossidabili ottenuti da polveri metalliche ha come obiettivi principali la rimozione del binder e la corretta coalescenza tra le particelle di polvere. Il grado di sinterizzazione, rappresentato dalla temperatura di sinterizzazione, influenza le proprietà dell'acciaio inossidabile come illustrato in fig. 16.

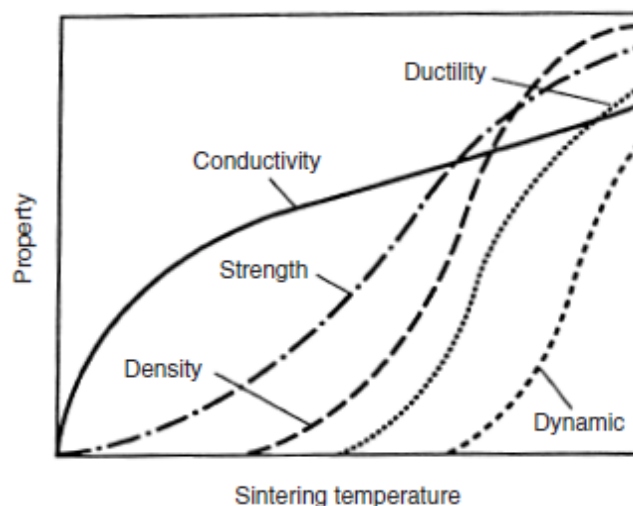


Figura 16: Variazione delle proprietà di un acciaio inossidabile in funzione del grado di sinterizzazione, rappresentato dalla temperatura di sinterizzazione [7].

È stato inoltre osservato che la resistenza alla corrosione di un acciaio inossidabile sinterizzato in ambiente neutro salino diminuisce all'aumentare della densità, a causa della riduzione delle dimensioni dei pori che favorisce il fenomeno della corrosione interstiziale. Tuttavia, per densità prossime al 100% la dimensione dei pori è talmente bassa da ostacolare la diffusione dell'elettrolita, pertanto la resistenza a corrosione aumenta. La diminuzione della resistenza alla corrosione dipende da diversi fattori, tra cui le dimensioni e la morfologia dei pori e il contenuto di ossigeno. Nella valutazione di tali aspetti, la dimensione dei pori risulta essere la variabile più significativa, anche più importante delle porosità stesse [7]. La fig. 17 illustra l'andamento della differenza di potenziale ΔE in funzione alle dimensioni dei pori per un acciaio inossidabile sinterizzato 316L immerso in una soluzione di NaCl al 3 wt.% a 27 °C. Il ΔE è la differenza tra il potenziale di breakdown (E_B) e quello di protezione (E_{pp}) registrati in curve di polarizzazione cicliche e fornisce una stima della grandezza dell'isteresi, che a sua volta è un indicatore della suscettibilità alla corrosione per crevice. Maggiore è l'isteresi, maggiore sarà la suscettibilità a corrosione. La fig. 17 evidenzia che al diminuire della dimensione dei pori aumenta ΔE e pertanto la suscettibilità a corrosione.

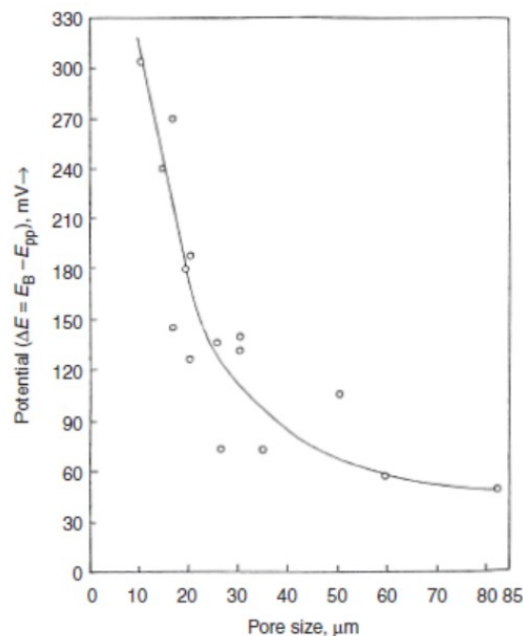


Figura 17: Andamento della suscettibilità alla corrosione per crevice in funzione della dimensione dei pori per un acciaio inossidabile sinterizzato 316L in una soluzione al 3% di NaCl a 27 °C [7].

1.3.5 Aspetti economici

Per effettuare un confronto economico tra i processi di AM e i processi tradizionali è necessario prendere in considerazione diversi fattori: costi fissi, costi variabili, costo del processo di qualificazione e certificazione dei componenti, costi logistici e costi legati al tempo di produzione. Il mercato delle tecnologie di AM è in continua crescita, e le principali sfide per lo sviluppo del settore riguardano i costi, la qualità, la gamma dei materiali lavorabili e le limitazioni dimensionali [21,22]. I fattori ritenuti fondamentali per rendere i processi di AM competitivi sono i seguenti: un aumento della velocità di deposizione, una riduzione dei costi dei materiali, lo sviluppo di sistemi di controllo in grado di ridurre la variabilità del processo, una formazione specifica per i progettisti di AM, lo sviluppo di standard di qualità industriali per l'AM e l'ottimizzazione dei materiali per l'AM.

Le tecnologie di AM si sono dimostrate utili in diversi studi per migliorare l'efficienza nell'utilizzo dei materiali e ridurre i costi di produzione di diverse tipologie di parti. I costi di produzione possono essere suddivisi in costi fissi e costi variabili. I costi fissi includono gli investimenti necessari per avviare la produzione, come macchinari, attrezzature e infrastrutture, che devono essere ammortizzati e distribuiti sul numero di parti prodotte. I costi variabili sono direttamente attribuibili alla singola parte da produrre e comprendono il costo dei materiali e della manodopera. Le tecnologie di AM consentono di ridurre i costi fissi a circa un decimo rispetto alle tecnologie tradizionali, ma presentano costi variabili generalmente maggiori, pari a 1,5 o 2 volte quelli dei processi convenzionali. Entrambi i tipi di costi devono essere presi in considerazione per ottenere il costo totale, che dipenderà dal numero di parti da produrre.

È evidente che attualmente la manifattura additiva è preferibile per la produzione di piccoli lotti, mentre le tecnologie tradizionali sono vantaggiose per produzioni su larga scala. Tuttavia, bisogna considerare che i processi di AM offrono altri vantaggi, come velocità, versatilità e adattabilità alle esigenze produttive, compresa la possibilità di realizzare in tempi brevi parti critiche in caso di emergenza.

1.3.6 Qualità dei manufatti ottenuti tramite AM

La microstruttura dei manufatti prodotti tramite AM è influenzata da vari parametri di processo, come lo spessore degli strati, la potenza del laser e la velocità di scansione. Di conseguenza differisce notevolmente dalla microstruttura ottenuta con i metodi convenzionali. Inoltre, i pezzi stampati con AM, a differenza di quelli realizzati con metodi convenzionali, sono near-net shape (simili alla forma finale); si riduce quindi il numero di operazioni aggiuntive e di conseguenza i tempi necessari per completare e consegnare i pezzi.

Tuttavia, i manufatti realizzati tramite AM presentano solitamente una rugosità elevata. Si tratta di uno svantaggio significativo, poiché rende necessari trattamenti di finitura superficiale per ridurre la rugosità e migliorare la precisione geometrica. Un altro svantaggio delle tecnologie di AM è la presenza di una porosità residua più alta rispetto ai prodotti ottenuti tramite forgiatura, che è strettamente legata alla velocità di scansione. La porosità deriva dalla presenza di macropori, che si formano durante l'accumulo di diversi strati, e di micropori, che si verificano durante le fasi di rimozione del legante e/o di sinterizzazione.

Il rapido riscaldamento e raffreddamento del materiale durante il processo di AM porta ad alte tensioni residue, in particolare sforzi di compressione nella parte alla base del pezzo e sforzi di trazione nella parte superiore, nonché alla formazione di dislocazioni. La velocità con cui avviene il riscaldamento e il raffreddamento porta anche alla formazione di microstrutture non equilibrate. Ad esempio, alla fine della solidificazione, a causa del rapido raffreddamento, è possibile trovare fasi che normalmente si presenterebbero solo ad alte temperature.

1.4 Tecnologia di manifattura Shop System™

1.4.1 Introduzione

La Shop System™, sviluppata dalla società americana Desktop Metal™, è un'innovativa soluzione di stampa 3D che consente di stampare parti ad alta velocità e con un notevole risparmio economico a partire da un modello CAD. Il sistema comprende una stampante 3D, che sfrutta la tecnica di manifattura additiva Binder Jetting™, un forno di essiccazione (Drying Oven), una stazione per la gestione delle polveri (Powder Station) e una fornace per la sinterizzazione [23].

Il processo di stampa impiega polveri metalliche e un legante (binder) come materiali base. Una volta completata la stampa, la build box contenente l'oggetto viene trasferita in un forno di essiccazione per consentire la cura del legante. Successivamente, le polveri metalliche non legate vengono eliminate mediante l'utilizzo della Powder Station in un'operazione che prende il nome di "depowdering". Infine, la build box viene inserita in una fornace, dove avviene il processo di sinterizzazione che permette la rimozione del legante, in un processo che prende il nome di debinding, e la consolidazione delle polveri metalliche.

1.4.2 Printer 3D

La stampante Shop System™ presenta una tecnologia di testina di stampa all'avanguardia, con oltre 70.000 ugelli che emettono goccioline di legante da 1,2 pL ad una frequenza di quasi 10 kHz. Questo permette di ottenere parti stampate in 3D ad alta risoluzione, garantendo un notevole risparmio economico rispetto ai sistemi basati su laser [23].

Nella fig. 18 è mostrata la stampante Shop System™.



Figura 18: Stampante Shop System™ [23].

1.4.2.1 Binder Jetting™

La tecnica di stampa 3D chiamata Binder Jetting™ è basata sulla deposizione di un legante adesivo su strati sottili di materiale in polvere. Durante il processo di stampa, la testina si sposta lungo la piattaforma di costruzione (build platform) e rilascia gocce di legante (binder droplets) per formare ciascuno strato. Una volta completato uno strato, il letto di polvere si abbassa e un nuovo strato di polvere viene distribuito sull'area di costruzione tramite un nebulizzatore di polveri (powder spreader). Questo processo si ripete strato dopo strato fino al completamento dell'oggetto [24].

In fig. 19 è riportata una schematizzazione del processo di Binder Jetting™.

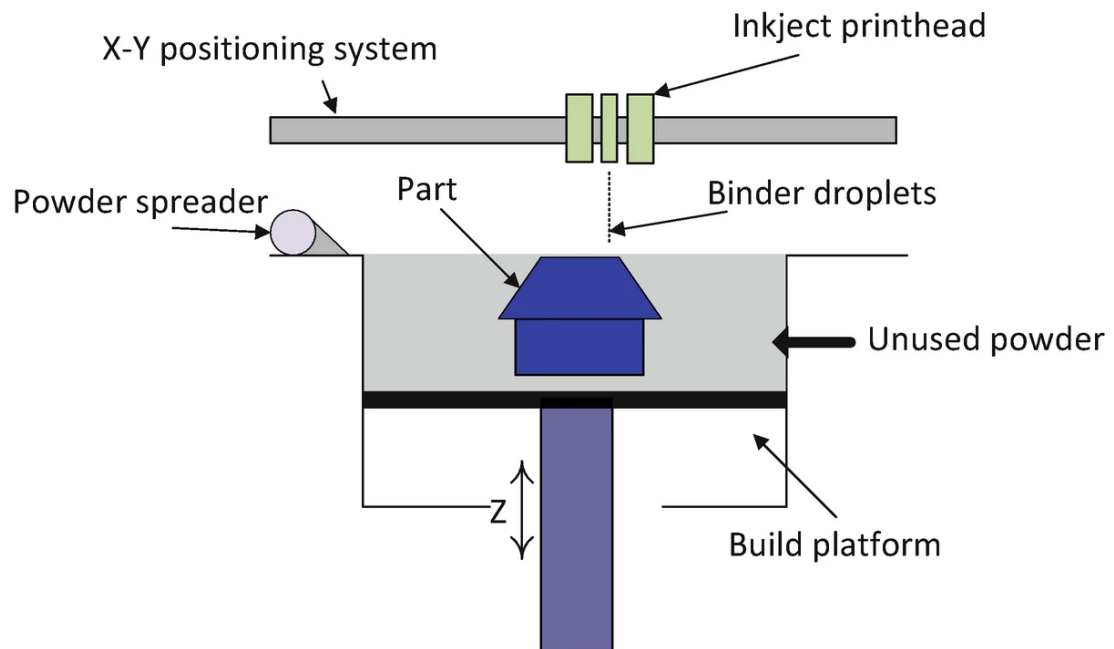


Figura 19: Schematizzazione Binder Jetting™ [24].

1.4.3 Drying Oven

In uscita dalla stampa, il binder che lega le polveri metalliche è in parte ancora liquido; il forno di essiccazione (drying oven) riscalda la build box dopo il processo di stampa a una temperatura ideale di 165 °C, in modo tale da asciugare il legante liquido e rinforzare il legante solido che tiene insieme le parti stampate. Questo processo è fondamentale poiché fornisce alle parti un'elevata resistenza e le prepara al successivo processo di depowdering [23].

Nella fig. 20 viene mostrato il forno di essiccazione.



Figura 20: Forno di essiccazione [23].

1.4.4 Powder Station

La Powder Station del sistema Shop System™ viene utilizzata per separare le parti stampate che sono state consolidate dal binder dalla polvere circostante residua presente nella build box. La polvere viene rimossa con l'ausilio di un operatore tramite spazzole e pistole ad aria; viene applicata una pressione negativa all'interno della Powder Station per favorire il processo di distaccamento e recupero delle polveri non consolidate. Un sistema di recupero integrato cattura, dosa e setaccia la polvere residua con un tasso di setacciamento (sieving rate) pari a circa 5 kg all'ora. Le polveri metalliche vengono depositate in un contenitore per la miscelazione della polvere, utilizzato per mescolarla con polvere fresca per le successive stampe [23].

Nella fig. 21 è mostrata la Powder Station.



Figura 21: Powder Station [23].

1.4.5 Furnace

La fornace riscalda le parti con un'elevata uniformità termica e un basso consumo di gas in una camera abilitata al vuoto, fino a raggiungere temperature di 1400 °C, che consentono la fusione delle particelle metalliche. Tale processo prende il nome di sinterizzazione ed è fondamentale poiché rimuove il binder, permette la giusta coalescenza tra le particelle di polvere e consente di ottenere parti con bassa rugosità superficiale ed elevata densità (98%).

La fornace è dotata di un collegamento esterno per il gas e ripiani regolabili per una superficie totale di 3000 cm² per la sinterizzazione delle parti. Questa configurazione consente alla fornace di supportare la produzione di medio volume di parti metalliche dense e di alta qualità, che sono pronte per essere impiegate in applicazioni finali [23].

La fig. 22 mostra la fornace.



Figura 22: Fornace [23].

2. Materiali e metodi

2.1 Introduzione

Nella sperimentazione è stata analizzata la resistenza a corrosione di campioni di acciaio inossidabile 17-4 PH realizzati tramite la tecnica di manifattura additiva Binder Jetting™. I campioni, suddivisi in base all'orientazione di crescita rispetto al piano di stampa (0°, 45°, 90°) e rispetto alla direzione di deposizione del legante (0°, 45°, 90°), sono stati posti in soluzione elettrolitica neutra di NaCl al 3,5 wt.%. Per valutare la resistenza a corrosione sono state effettuate le seguenti analisi elettrochimiche:

- Open Circuit Potential (OCP)
- Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

Al termine di queste ultime i campioni sono stati osservati al microscopio ottico a diversi ingrandimenti per valutare i fenomeni di corrosione localizzata.

Per valutare la microstruttura dei campioni ottenuti con Binder Jetting™ e quelli realizzati con tecniche di forgiatura convenzionali, è stato effettuato un attacco metallografico con il reagente di Fry ed è stata osservata la superficie al microscopio ottico.

2.2 Campioni di 17-4 PH Shop System™

I provini in esame, realizzati con l'utilizzo di una stampante Shop System™, sono stati stampati con dimensioni di 25 mm x 25 mm ed uno spessore di 10 mm, come mostrato in fig. 23.

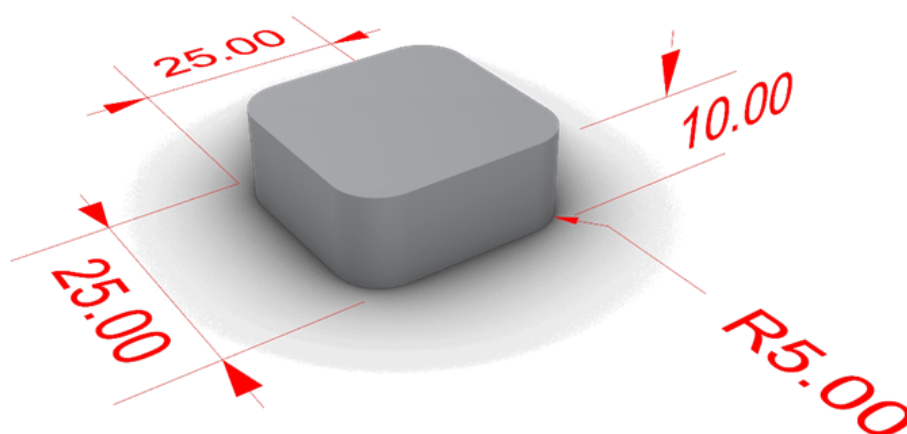


Figura 23: Dimensioni del provino di corrosione.

La stampa dei campioni è stata eseguita con i parametri riassunti in tab. 1

Tabella 1: Parametri di stampa adottati.

<i>PARAMETRI DI STAMPA</i>	
<i>Altezza layer</i>	0,1 mm
<i>Orientazione di crescita rispetto al piano di stampa</i>	0°, 45°, 90°
<i>Orientazione rispetto alla direzione di deposizione del legante</i>	0°, 45°, 90°

La fig. 24 mostra gli angoli descritti dal parametro di orientazione di crescita rispetto al piano di stampa (0° , 45° , 90°), indicati nella nomenclatura dei provini con la lettera C (C0, C45, C90).

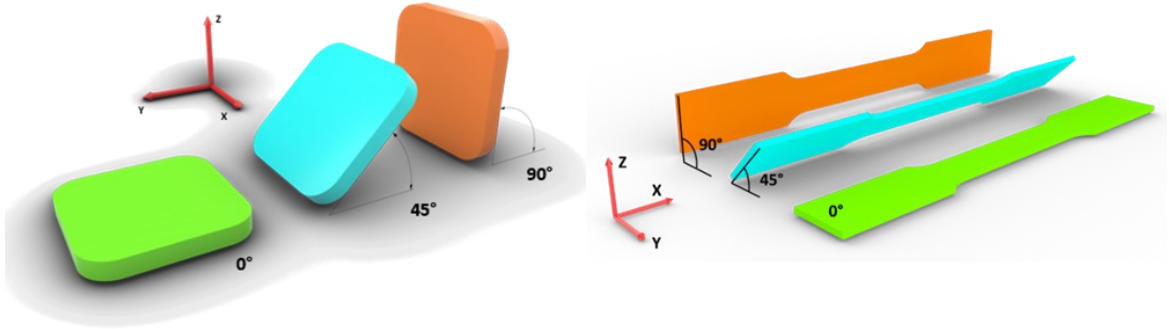


Figura 24: Angoli che definiscono l'orientazione di crescita rispetto al piano.

La fig. 25 mostra gli angoli di orientazione rispetto alla direzione di deposizione del legante (0° , 45° , 90°), indicati nella nomenclatura dei provini con la lettera D (D0, D45, D90).

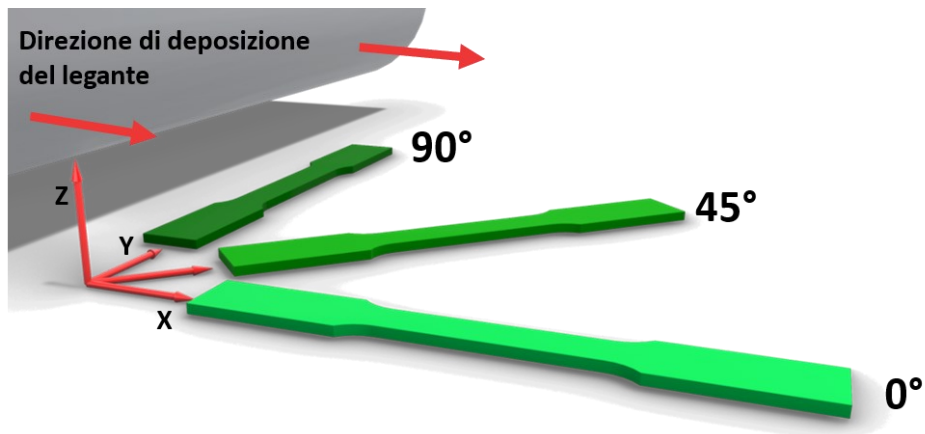


Figura 25: Orientazione dei provini rispetto alla direzione di deposizione del legante.

I provini per la prova di trazione mostrati nelle fig. 24 o 25 sono utilizzati per effettuare delle prove meccaniche, ma non sono stati utilizzati nell'ambito di questo lavoro di tesi e sono stati presentati soltanto al fine di mostrare la differenza tra le varie orientazioni di crescita e direzioni di stampa.

2.3 Preparazione dei campioni

Prima di condurre le analisi necessarie per lo scopo della sperimentazione, i campioni di 17-4 PH Shop System™ sono stati preparati adeguatamente attraverso la seguente procedura:

1. i campioni sono stati inglobati in una resina polimerica acrilica, esponendo una sola delle due superficie piane all'ambiente esterno, come mostrato in fig. 26;

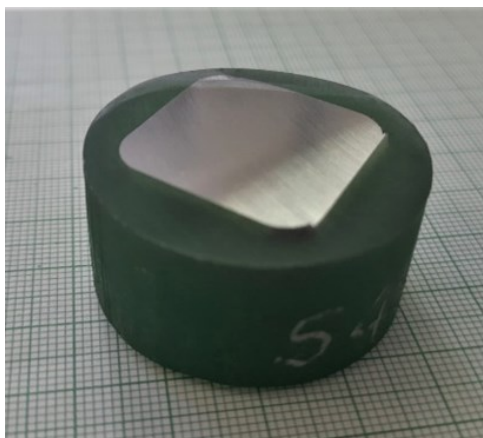


Figura 26: Campione inglobato in resina polimerica.

2. i campioni sono stati sottoposti al processo di lappatura (grinding), al fine di ridurre la loro rugosità superficiale attraverso carte abrasive in carburo di silicio con grana via via crescente, in ordine 180, 320, 600, 800, 1200 grit;
3. dopo la lappatura, la superficie dei campioni è stata sottoposta a un processo di pulizia, diviso in due fasi: sonicazione in acqua per 5 minuti e successivamente sonicazione in n-esano per 15 minuti per la rimozione di inquinanti presenti sulla superficie del campione;
4. la superficie del campione è stata rivestita con un nastro isolante protettivo e non conduttivo in poliimmide con un foro circolare di diametro di 12 mm, in modo tale da esporre alla soluzione elettrolitica una superficie di area circolare pari a 1.13 cm^2 . Il nastro protettivo permette di schermare i bordi tra il campione e la resina poliacrilica (fig. 27);



Figura 27: Campione rivestito con nastro in poliimmide.

5. infine, è stato installato un contatto elettrico che è stato sigillato dall'ambiente elettrolitico mediante l'utilizzo una resina indurente bicomponente.

Il provino di 17-4 PH sottoposto alle fasi di preparazione è mostrato in fig. 28.



Figura 28: Provino 17-4 PH al termine delle fasi di preparazione.

2.4 Analisi elettrochimiche

2.4.1 Introduzione

Per analizzare la resistenza alla corrosione dei campioni di 17-4 PH Shop System™ sono state svolte le indagini elettrochimiche di OCP ed EIS. Entrambe le misure sono state eseguite in una cella elettrochimica con configurazione a tre elettrodi: come elettrodi di lavoro (working) sono stati utilizzati i provini di acciaio inossidabile 17-4 PH Shop System™ e di 17-4 PH Wrought; come elettrodo di riferimento (reference) è stato impiegato l'elettrodo al calomelano saturo (SCE = +0.241 vs SHE) e infine, come contro elettrodo (counter), è stata usata una spirale in titanio attivato.

L'ambiente in cui sono stati inseriti gli elettrodi consisteva in una soluzione elettrolitica neutra di NaCl al 3,5% in peso disciolto in acqua deionizzata. Per analizzare i campioni immersi nella cella sono stati utilizzati due differenti potenziostati: un potenziostato Gamry Reference 600 e un potenziostato Gamry Interface 1010E.

In tab. 2 è sintetizzata la configurazione della cella elettrochimica.

Tabella 2: Configurazione cella elettrochimica.

CELLA ELETTROCHIMICA	
WORKING	• 17-4 PH Shop System™ • 17-4 PH Wrought
COUNTER	Titanio attivato
REFERENCE	SCE (E=0.241 vs SHE)
AMBIENTE	
SOLUZIONE ELETTROLITICA	NaCl 3,5% in peso disciolto in acqua deionizzata

La fig. 29 mostra lo schema della configurazione a 3 elettrodi della cella elettrochimica.

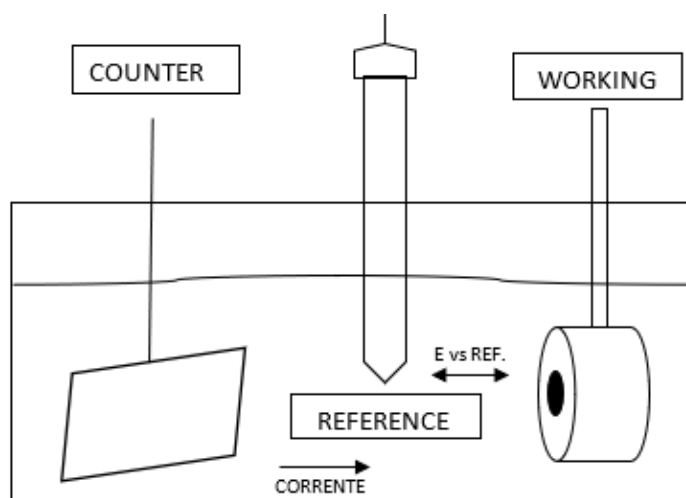


Figura 29: Schema della configurazione a 3 elettrodi della cella elettrochimica.

La fig. 30 presenta la cella elettrochimica utilizzata per svolgere entrambe le indagini elettrochimiche. Le analisi sono state svolte su otto elettrodi di lavoro, un controelettrodo per l'analisi dell'impedenza, un reference (SCE) per l'OCP e altri due reference (SCE) per l'analisi dell'impedenza.

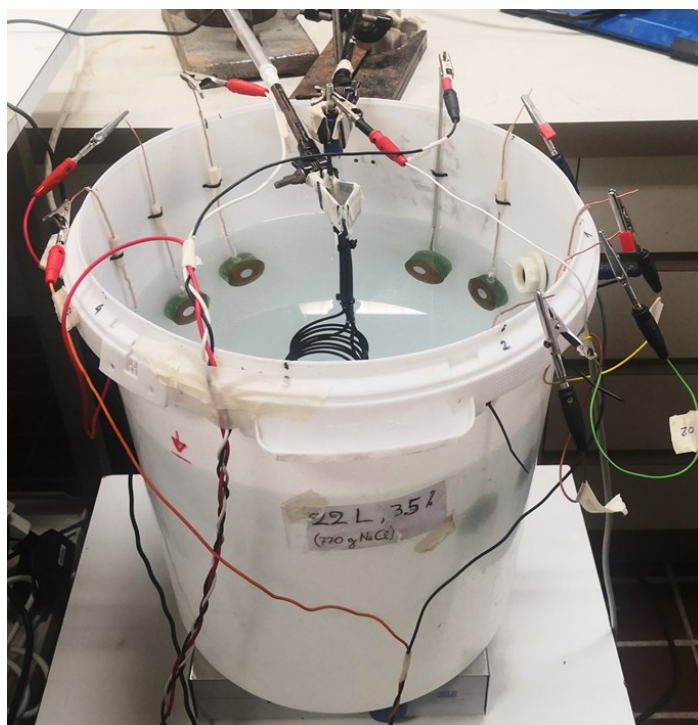


Figura 30: Cella elettrochimica

2.4.2 Open Circuit Potential

Il monitoraggio del potenziale di circuito aperto è una metodologia utilizzata per analizzare l'andamento di questa grandezza nel tempo. L'OCP è il potenziale tra l'elettrodo di lavoro e l'ambiente rispetto all'elettrodo di riferimento; quest'ultimo, durante la misura, viene posizionato nell'elettrolita vicino all'elettrodo di lavoro [25].

Come suggerisce il nome, il monitoraggio dell'OCP è un metodo di misura passivo, poiché non prevede l'applicazione di corrente dall'esterno tramite il potenziostato; pertanto, il contro elettrodo non è necessario per questa misura.

Nell'analisi svolta i campioni di 17-4 PH sono stati immersi in soluzione elettrolitica neutra di NaCl al 3,5% in peso disciolto in acqua deionizzata per una durata complessiva di 96 ore. Il loro potenziale di libera corrosione rispetto all'elettrodo di riferimento SCE è stato monitorato nel tempo tramite l'utilizzo di un'unità Agilent Mod. 34970A con un modulo multiplexer 34901A. L'intervallo di tempo tra due acquisizioni del potenziale (scan time) è stato impostato pari a 5 minuti.

I parametri dell'OCP sono riassunti nella tab. 3.

Tabella 3: Parametri OCP.

<i>ANALISI ELETTROCHIMICHE</i>	
<i>OCP</i>	• Scan time: 5 minuti • Durata: 96 ore

Dal monitoraggio dell'OCP si ottengono delle curve che mostrano l'andamento del potenziale di corrosione nel tempo, che dipende dalle condizioni del film di passivazione sulla superficie dell'acciaio.

Si può quindi affermare che il monitoraggio dell'OCP è una misura della stabilità del film di passivazione nel tempo; i picchi negativi delle curve OCP corrispondono a una destabilizzazione del film di passivazione. Verrà analizzata dettagliatamente nel seguito la metodologia usata per elaborare i dati.

2.4.3 Electrochemical Impedance Spectroscopy

L'EIS è un'analisi elettrochimica volta a misurare il modulo dell'impedenza e la sua fase in un range di frequenza, in modo tale da valutare le proprietà di resistenza a corrosione del film di passivazione dei campioni analizzati. A differenza dell'OCP, l'EIS è una metodologia di misura attiva, che richiede l'applicazione di una tensione sinusoidale o di una corrente alternata ai campioni in esame; per questa tecnica è dunque necessaria la presenza del contro elettrodo nella cella.

Dall'EIS si ottengono degli spettri d'impedenza, che eventualmente possono essere simulati tramite modelli circuitali elettrici equivalenti, che forniscono informazioni sul comportamento e sulle proprietà della superficie del materiale.

Le misure di EIS sono state eseguite all'inizio e alla fine del monitoraggio dell'OCP: la prima è stata effettuata al momento dell'immersione dei campioni nell'elettrolita, a 0 ore, e la seconda una volta trascorse le 96 ore dall'immersione dei campioni.

Per l'esecuzione dell'EIS sono stati utilizzati i due potenziostati descritti in precedenza, con un segnale AC dell'intensità di 10 mV, un'acquisizione di 10 punti per decade e in un intervallo di frequenza di 100 kHz – 10 mHz.

I parametri dell'EIS sono riassunti in tab. 4.

Tabella 4: Parametri EIS.

<i>ANALISI ELETTROCHIMICHE</i>	
<i>EIS</i>	• Perturbazione: 10 mV • Acquisizione: 10 punti dec⁻¹ • Range di frequenza: 100 kHz – 0.01 Hz • Acquisizioni: 0 – 96 ore

2.5 Analisi di microscopia ottica

Concluse le indagini elettrochimiche, il campione è stato lavato con acqua deionizzata e asciugato con aria calda. In seguito, è stata delimitata con un pennarello la porzione di superficie entrata in contatto con la soluzione elettrolitica, per poi rimuovere il nastro isolante protettivo in polimide.

La superficie circoscritta è stata quindi osservata al microscopio ottico a diversi ingrandimenti (1,25x e 5x) al fine di valutare gli eventuali fenomeni di corrosione localizzata. L'analisi è stata eseguita con l'ausilio di una punta in metallo, utile a verificare la presenza e l'effettiva estensione delle tracce di corrosione sulla superficie dei campioni.

In fig. 31 è mostrato il microscopio ottico Olympus BX51, utilizzato per l'analisi.



Figura 31: Microscopio ottico Olympus BX51.

2.6 Attacchi metallografici

L'esame metallografico mediante microscopia ottica consiste nell'osservazione della microstruttura dei provini d'acciaio, dopo averli sottoposti a un processo di lucidatura a specchio e ad attacco metallografico. La sostanza chimica usata per gli attacchi è il reagente di Fry, la cui composizione è riportata in tab. 5. La microstruttura è stata osservata al microscopio ottico con i seguenti ingrandimenti: 20x, 50x, 100x.

Tabella 5: Composizione del reagente di Fry.

<i>REAGENTE DI FRY</i>
5 g Cloruro di Rame (CuCl_2)
40 ml HCl
30 ml H_2O (deionizzata)
25 ml Etanolo

L'esposizione del reagente alla superficie dei provini di 17-4 PH Shop System™ è durata 1 minuto, mentre per i provini di 17-4 PH Wrought è durata 10 secondi. Un provino sottoposto ad attacco metallografico appare come mostrato in fig. 32.



Figura 32: Provino sottoposto ad attacco metallografico.

La parte della superficie dei provini esposta al reagente è stata analizzata al microscopio ottico a differenti ingrandimenti per osservare la microstruttura ed evidenziare le differenze tra i campioni 17-4 PH Shop System™ e il 17-4 PH Wrought.

2.6 Analisi dei picchi da curve OCP

Sulla base dei dati di potenziale ottenuti dalle curve di monitoraggio dell'OCP, tra le 24 e 96 ore di immersione dei campioni nell'elettrolita per lavorare su un film di passivazione moderatamente stabile, sono stati identificati i picchi negativi di potenziale registrati nel tempo. L'indagine è stata condotta in diverse fasi utilizzando una routine di lavoro implementata in Excel.

Inizialmente la routine prevedeva di ricavare una funzione polinomiale che descrivesse una baseline dell'andamento del potenziale di corrosione. La baseline è stata calcolata tenendo conto della derivata prima della funzione, in modo da eliminare i punti che sono stati considerati cadute di potenziale, cioè che si discostavano significativamente dall'andamento del potenziale di corrosione nel tempo. Dalla baseline è stato possibile

identificare le cadute di potenziale attraverso l'impostazione di una soglia di -10 mV al di sotto dell'andamento del potenziale di corrosione. Una macro implementata su Excel ha permesso di calcolare i valori caratteristici di ciascun evento di caduta di potenziale: durata, area calcolata con il metodo dei trapezi, potenziale minimo raggiunto. L'identificazione e il calcolo dei parametri caratteristici di ciascuna caduta di potenziale avevano inizio quando il potenziale scendeva al di sotto della soglia di -10 mV e terminavano quando il potenziale aumentava al di sopra della soglia di -10 mV. La routine descritta è schematizzata in fig. 33.

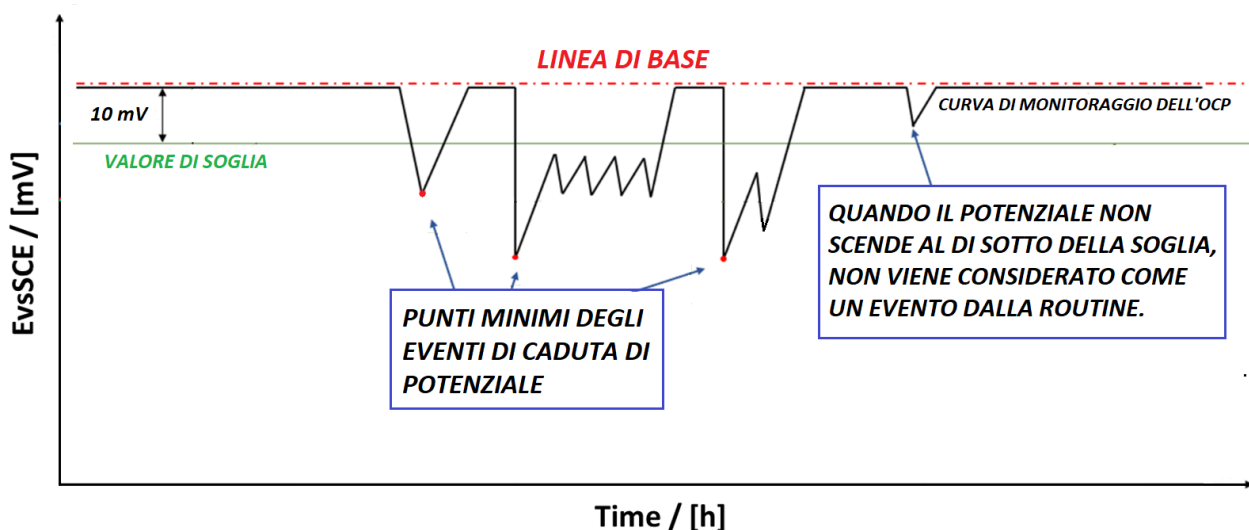


Figura 33: Schematizzazione del funzionamento della routine di lavoro implementata su Excel.

Il parametro considerato più rappresentativo è l'area di ciascun evento di caduta di potenziale. I picchi delle curve OCP corrispondono a una destabilizzazione del film di passivazione, cioè a momenti di attività anodica della superficie dell'acciaio. Di conseguenza, la misura dell'area complessiva dei picchi costituisce un indice di stabilità del film di passivazione della superficie in acciaio; maggiore il valore dell'area, maggiore la suscettibilità alla corrosione nel tempo. L'area dei picchi è stata calcolata dalla routine tramite il metodo dei trapezi. Il conteggio dei punti per il calcolo dei trapezi relativi a ciascun evento di caduta di potenziale aveva inizio quando il potenziale scendeva al di sotto della soglia di -10 mV e terminava non appena il potenziale aumentava al di sopra della soglia di -10 mV. Ogni trapezio è stato costruito tra un punto e il suo successivo.

3. Risultati e discussione

3.1 Risultati OCP

In questa sezione sono riportati i risultati ottenuti dal monitoraggio dell'OCP per ciascun campione analizzato, tra le 24 e le 96 di ore di esposizione alla soluzione elettrolitica. Le prime 24 ore di misurazione sono state necessarie per la stabilizzazione del potenziale di libera corrosione dei campioni. Dopo la stabilizzazione, i campioni hanno mostrato un complessivo incremento del potenziale di corrosione con picchi negativi. Questo comportamento può essere attribuito a condizioni di attivazione della superficie del materiale, quando il film di passivazione si destabilizza e/o subisce attacco da parte della soluzione di prova. Per ottenere una buona statistica dei dati sono state eseguite tre ripetizioni dell'OCP per ciascun campione, come mostrato nelle fig. 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40 e 41. Il 17-4 PH C45D0 Shop System™ presenta solo due curve OCP a causa di problemi di misura incontrati nella fase di sperimentazione.

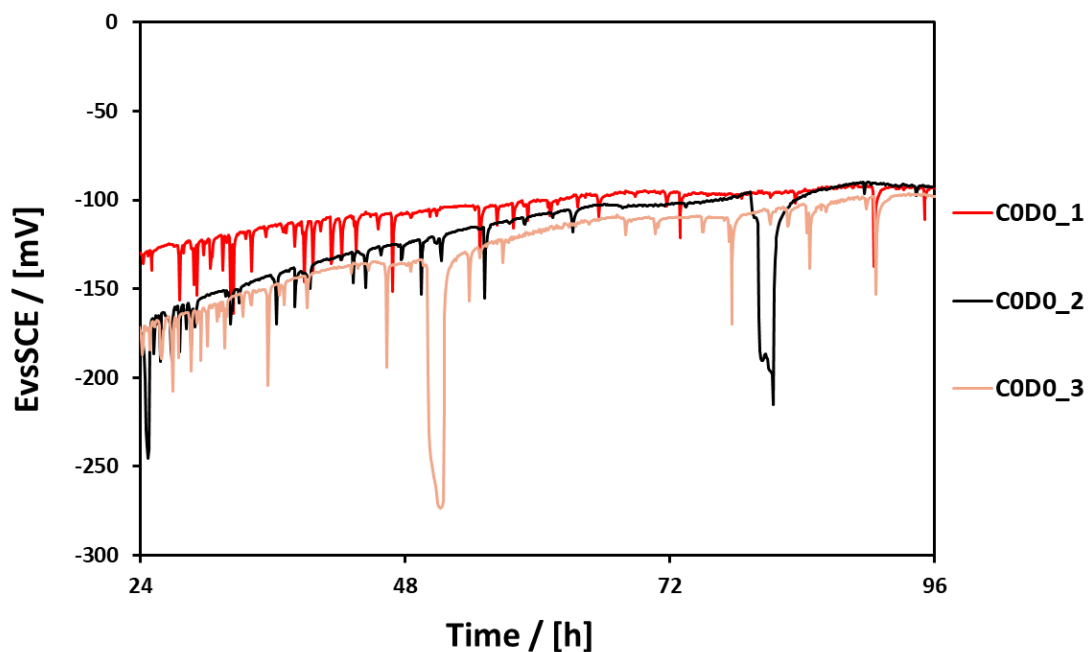


Figura 34: Curve OCP per il 17-4 PH C0D0 Shop System™

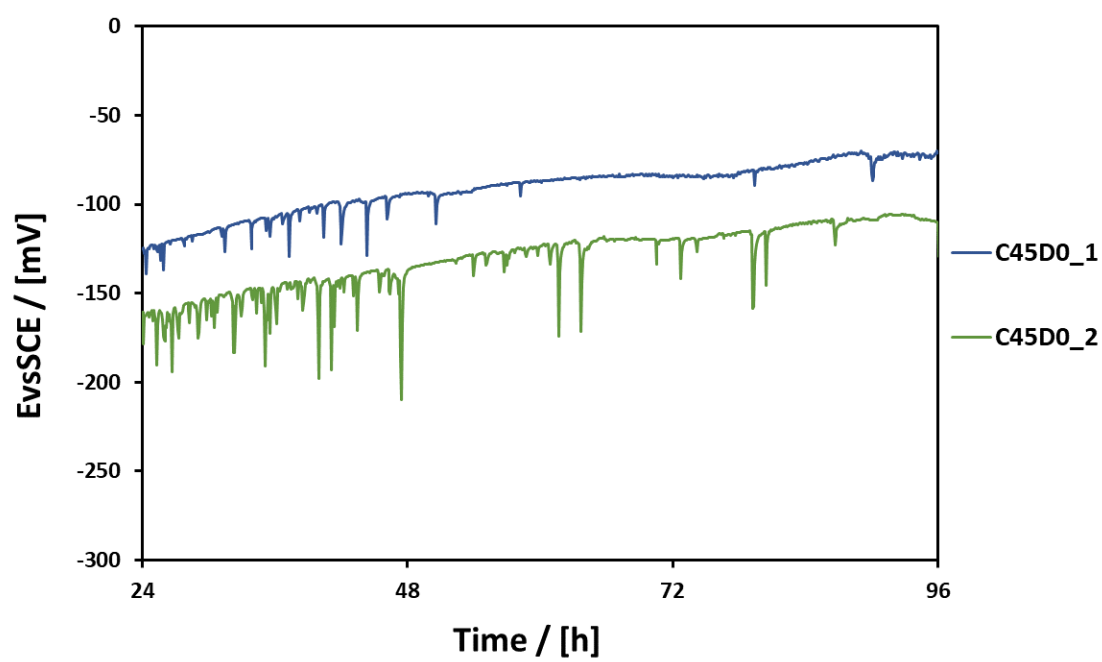


Figura 35: Curve OCP per il 17-4 PH C45D0 Shop System™.

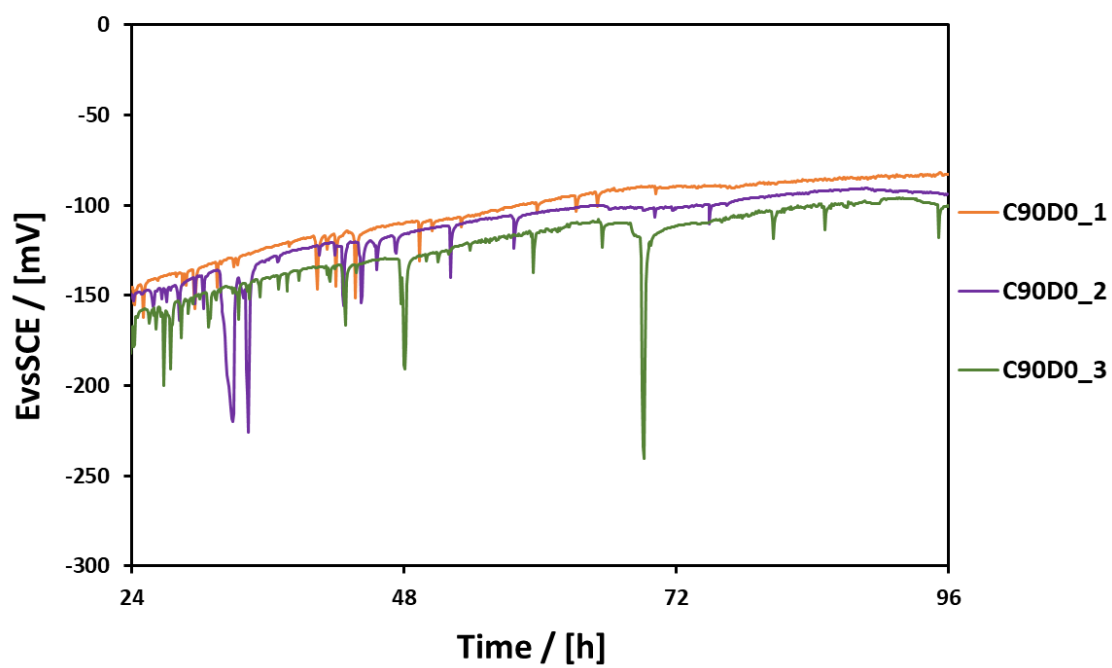


Figura 36: Curve OCP per il 17-4 PH C90D0 Shop System™.

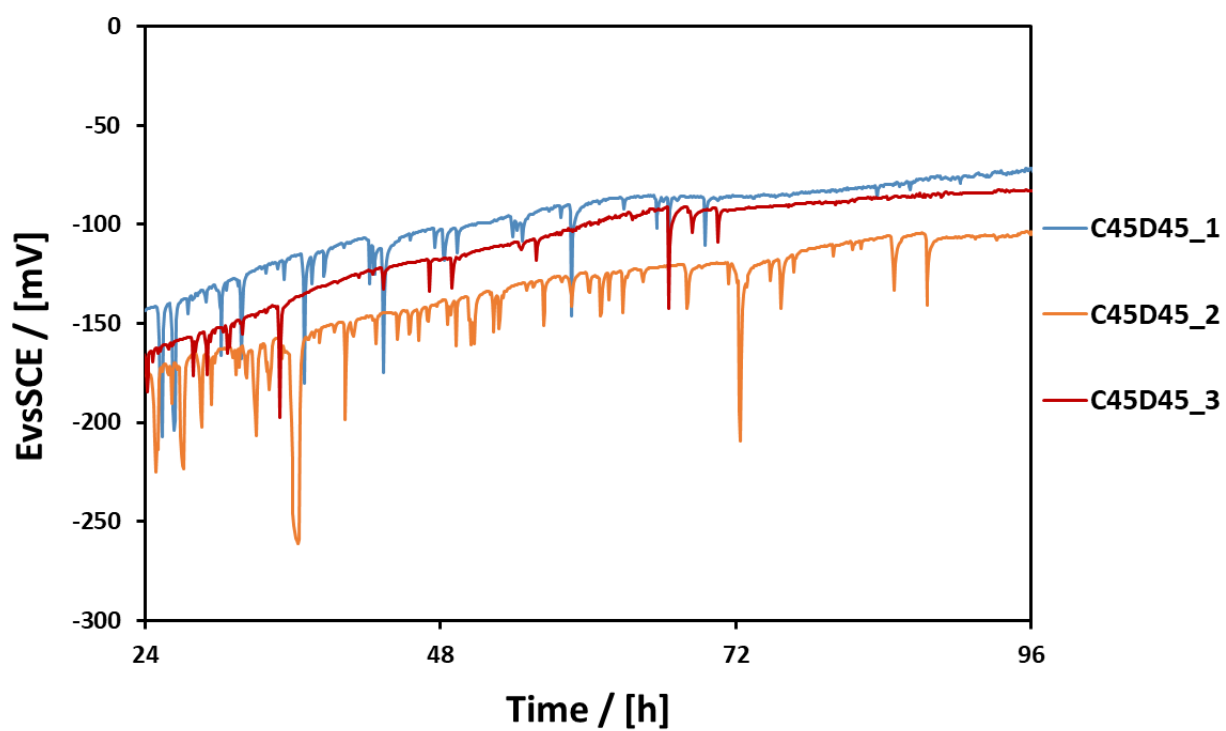


Figura 37: Curve OCP per il 17-4 PH C45D45 Shop System™.

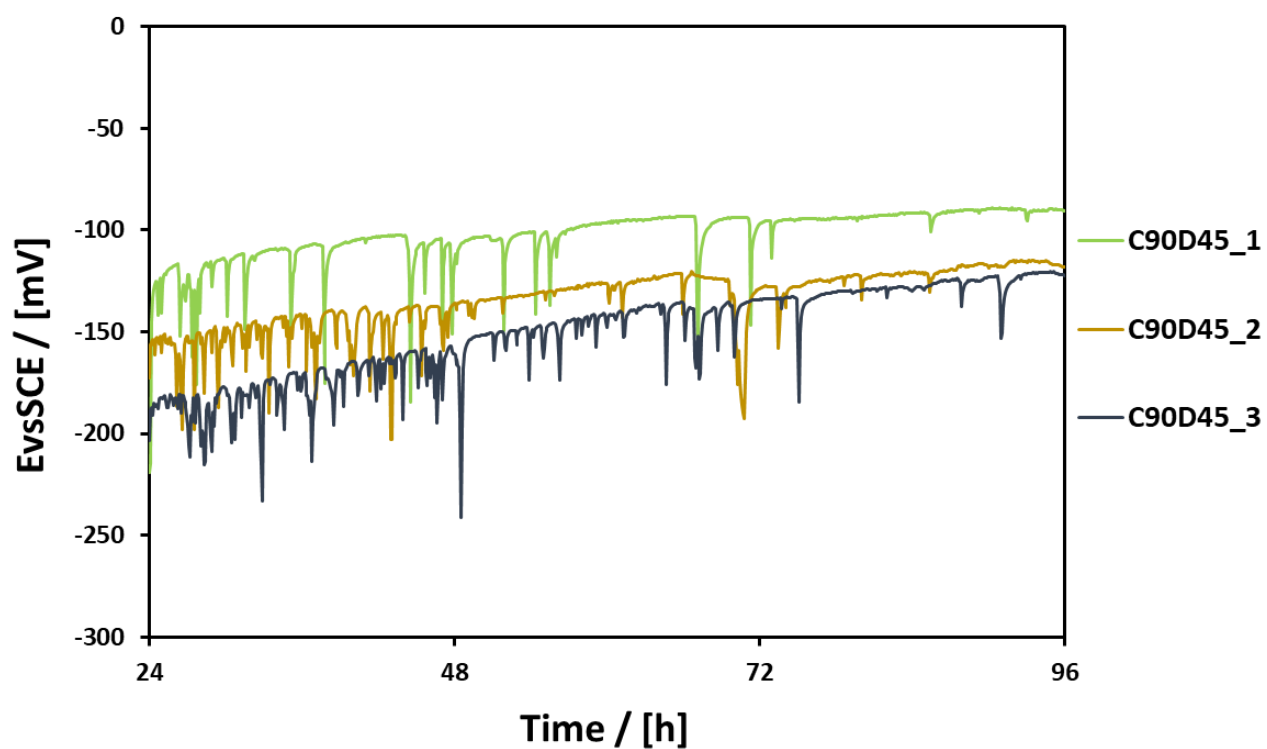


Figura 38: Curve OCP per il 17-4 PH C90D45 Shop System™.

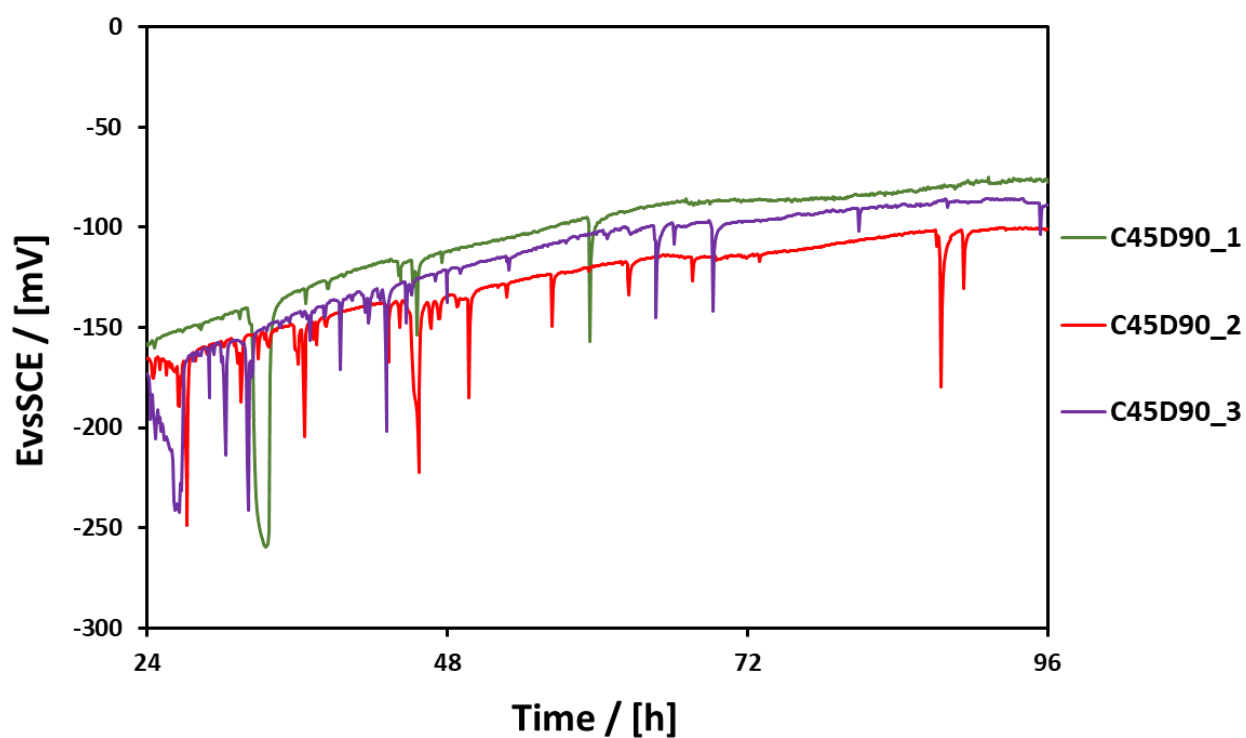


Figura 39: Curve OCP per il 17-4 PH C45D90 Shop System™.

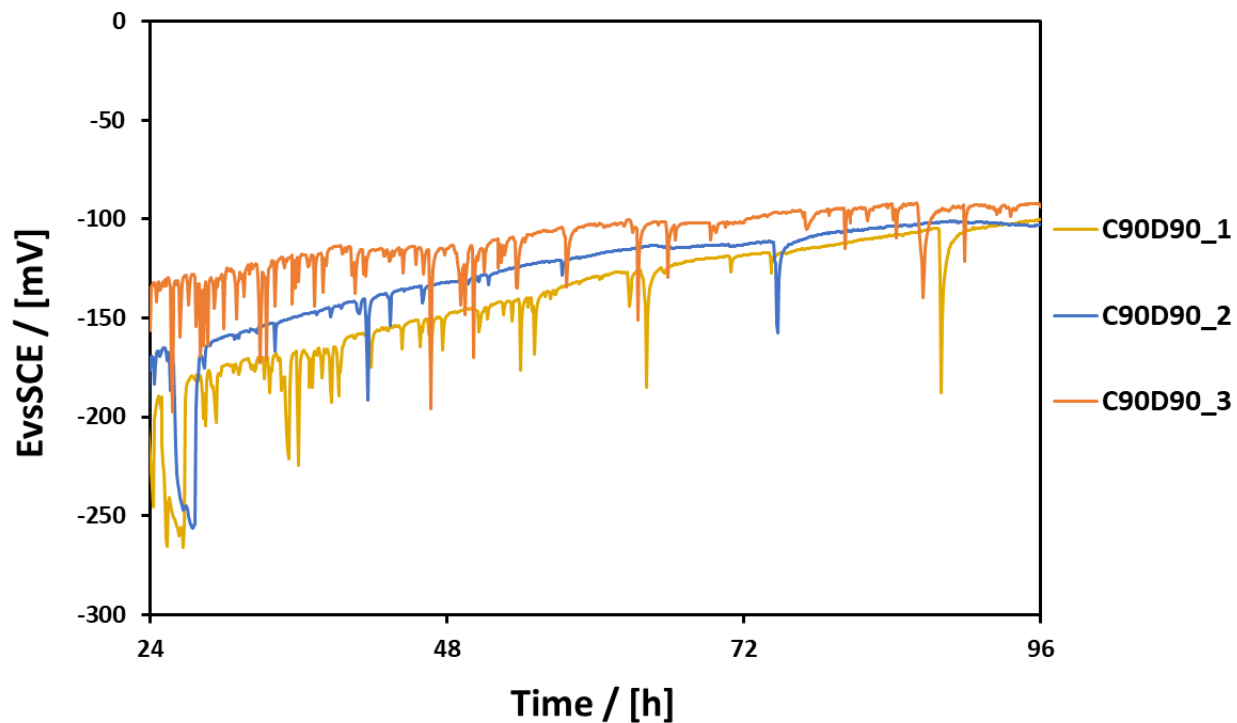


Figura 40: Curve OCP per il 17-4 PH C90D90 Shop System™.

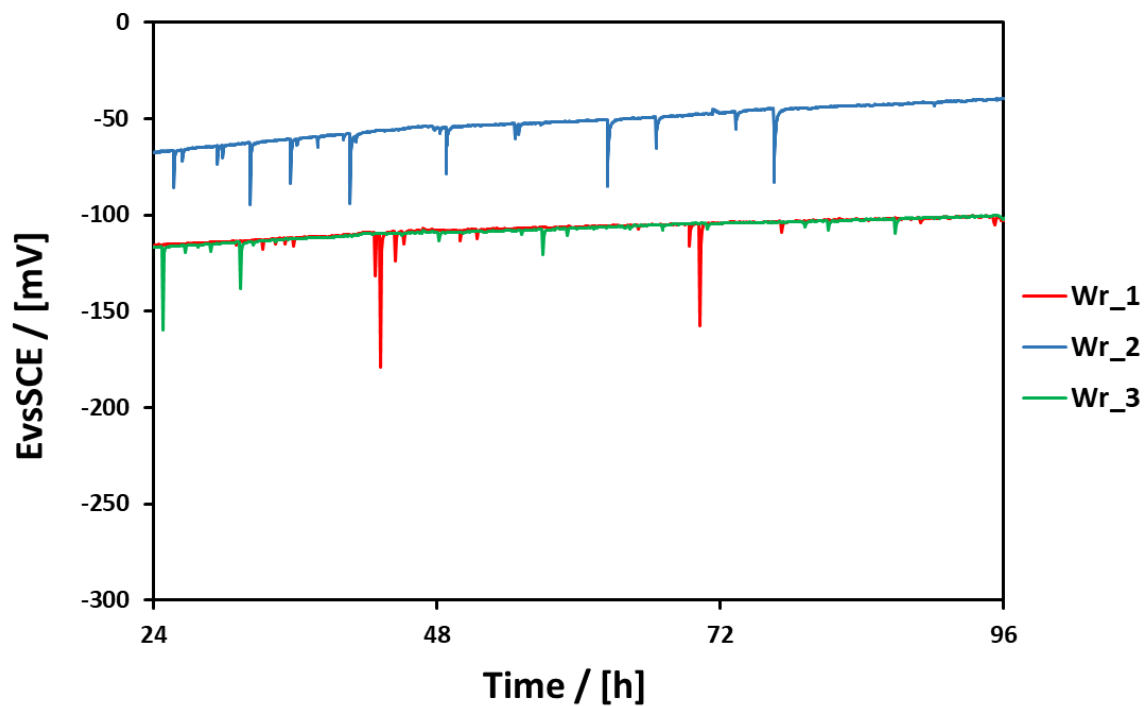


Figura 41: Curve OCP per il 17-4 PH Wrought.

Come si può osservare dalle curve OCP precedentemente riportate, il 17-4 PH Wrought ha mostrato valori maggiori di potenziale e un numero minore di cadute di potenziale (“picchi negativi”) rispetto ai campioni ottenuti dalla Shop SystemTM. Questo comportamento era stato previsto a causa dell’assenza di porosità e altri difetti nel 17-4 PH Wrought, che invece erano presenti nei campioni ottenuti tramite AM.

Il parametro più importante ricavabile dalle curve OCP è la somma delle aree dei picchi, indice di instabilità del film di passivazione della superficie in acciaio. Per ogni tipologia di campione di ciascuna ripetizione dell’OCP è stata dunque calcolata un’area totale, espressa in [mVh], dopo aver individuato i picchi tramite l’algoritmo descritto precedentemente.

In fig. 42 sono riportati i valori delle aree associate a ogni campione.

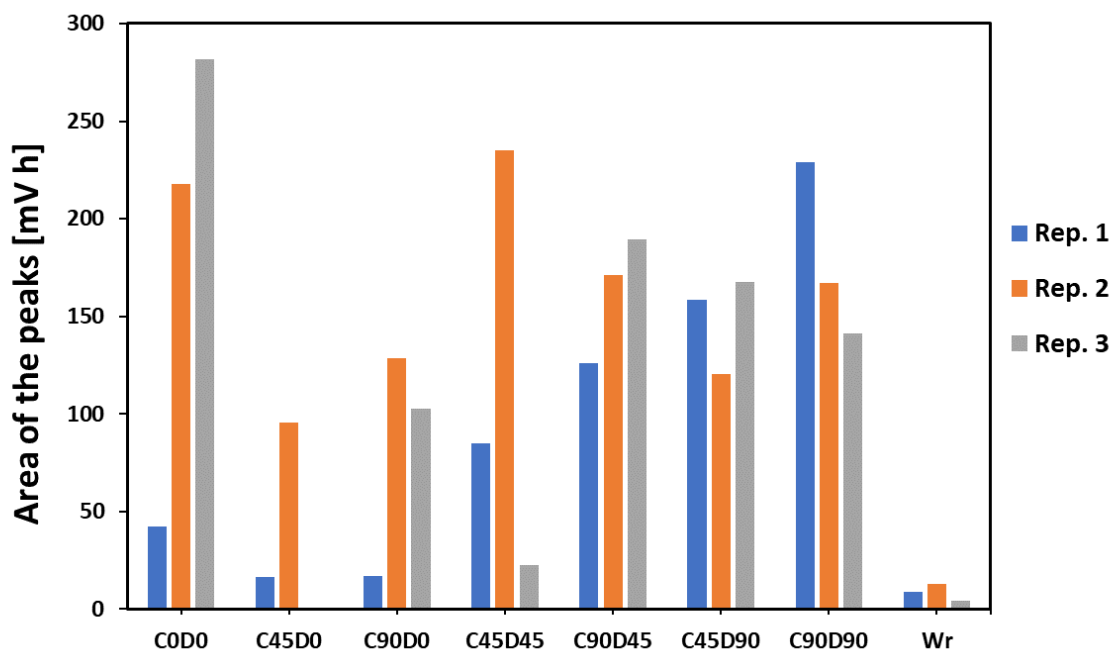


Figura 42: Aree dei picchi associate a ogni campione per ciascuna ripetizione.

È stata successivamente effettuata per ogni campione una media dei valori d'area ottenuti dalle diverse ripetizioni dell'analisi OCP, in modo tale da ottenere per ciascuno di essi un unico valor medio e una dispersione dei dati (come mostrato in fig. 43).

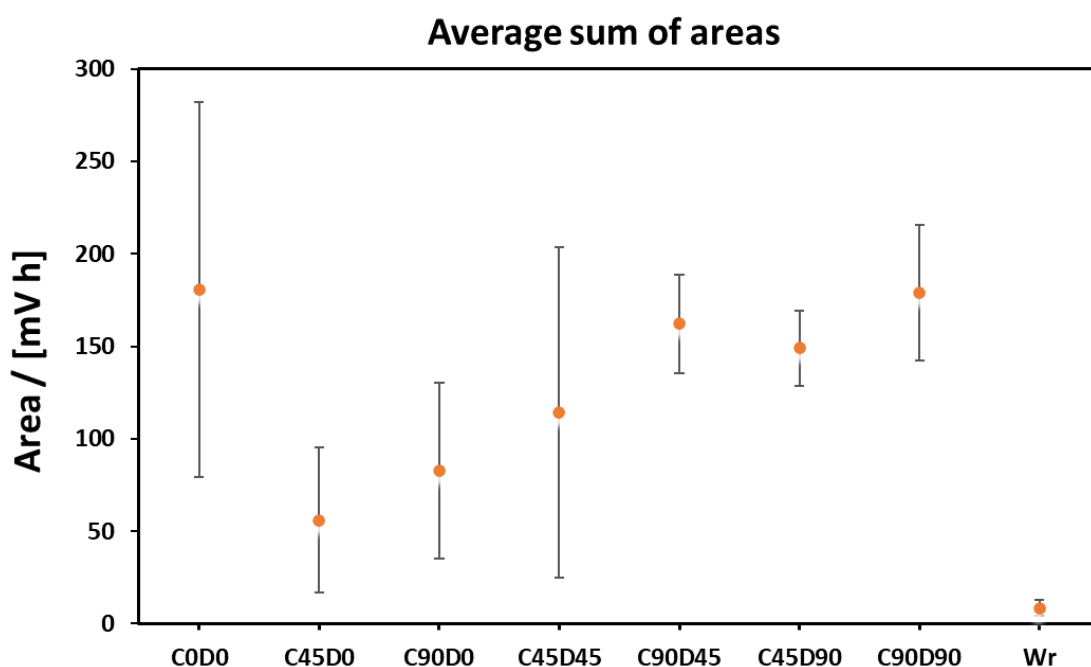


Figura 43: Valori medi delle aree associate a ciascun campione.

Da tali risultati è possibile affermare che la resistenza a corrosione nel tempo sia migliore per il 17-4 PH Wrought rispetto ai campioni ottenuti con la Shop System™.

Tuttavia, l'elevata variabilità dei dati ottenuti dall'analisi delle cadute di potenziale per i campioni ottenuti con Shop System™ non permette di stabilire con precisione la differenza tra tutti i campioni. Tuttavia, un migliore comportamento a corrosione è stato osservato per i campioni C45D0 e C90D0, come mostrato in fig. 43.

L'elevata dispersione dei risultati può essere attribuita alla disomogeneità dei difetti, come porosità e inclusioni, che caratterizzano ciascun campione e ne determinano un comportamento leggermente diverso ogni volta che la superficie viene rigenerata con la lappatura. L'analisi al microscopio ottico ha effettivamente dimostrato che per ogni ripetizione dell'OCP i campioni presentavano superfici differenti, con diverse quantità di porosità e inclusioni.

3.2 Risultati EIS

Sono state effettuate due misure di EIS per ciascun campione e per ciascuna ripetizione: una al momento dell'immersione dei campioni nell'elettrolita (0 ore) e una dopo 96 ore dall'immersione dei campioni. L'analisi ha permesso di graficare il modulo dell'impedenza per ogni campione nel diagramma di Nyquist. Nel diagramma, ciascun punto rappresenta l'impedenza per ognuna delle frequenze esplorate. Nelle fig. 44, 45 e 46 sono riportati i diagrammi di Nyquist per ciascuna ripetizione effettuata.

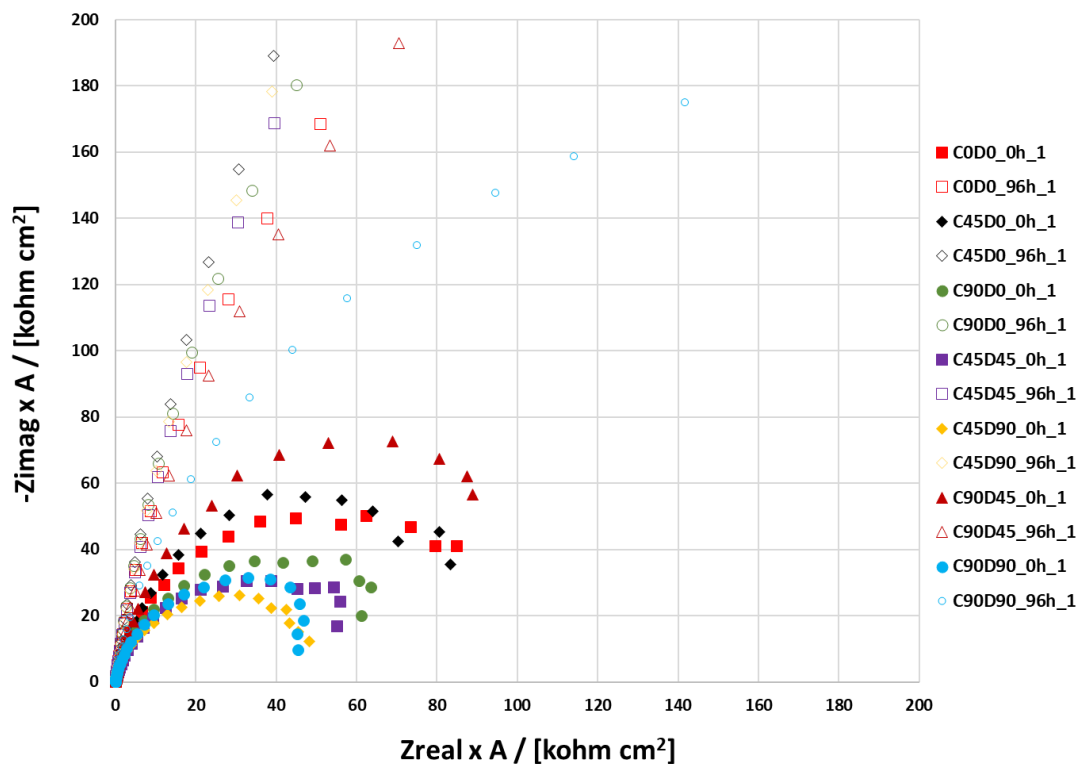


Figura 44: Prima ripetizione di misure EIS a 0h e 96h per ogni campione.

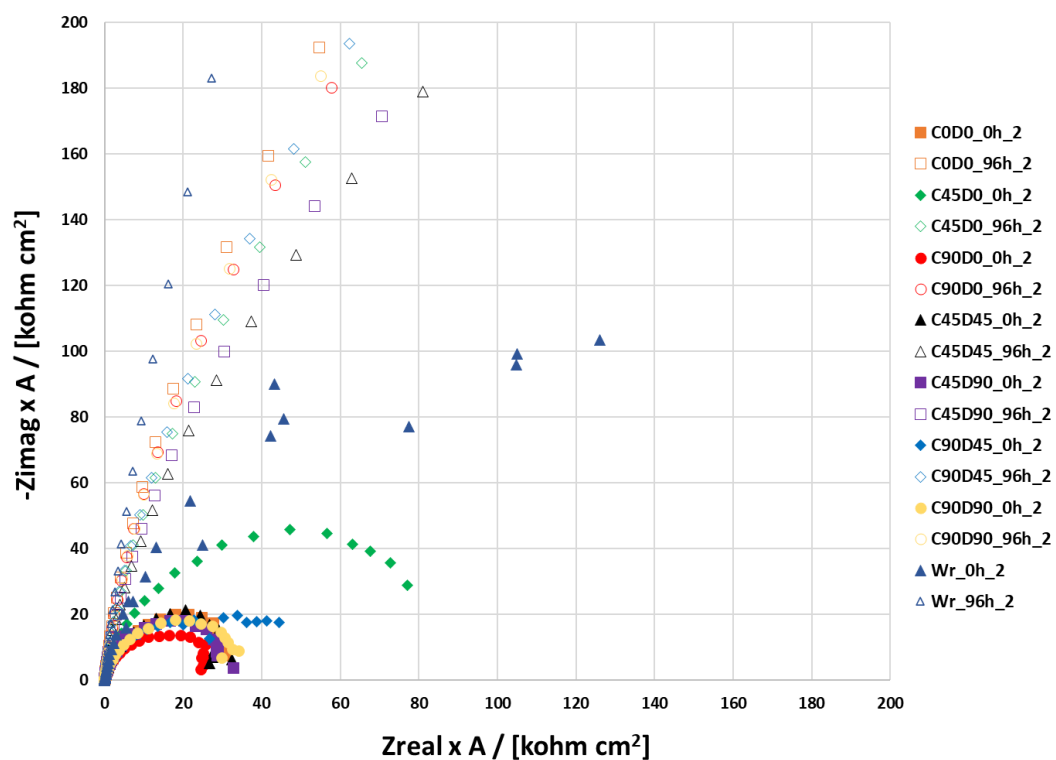


Figura 45: Seconda ripetizione di misure EIS a 0h e 96h per ogni campione.

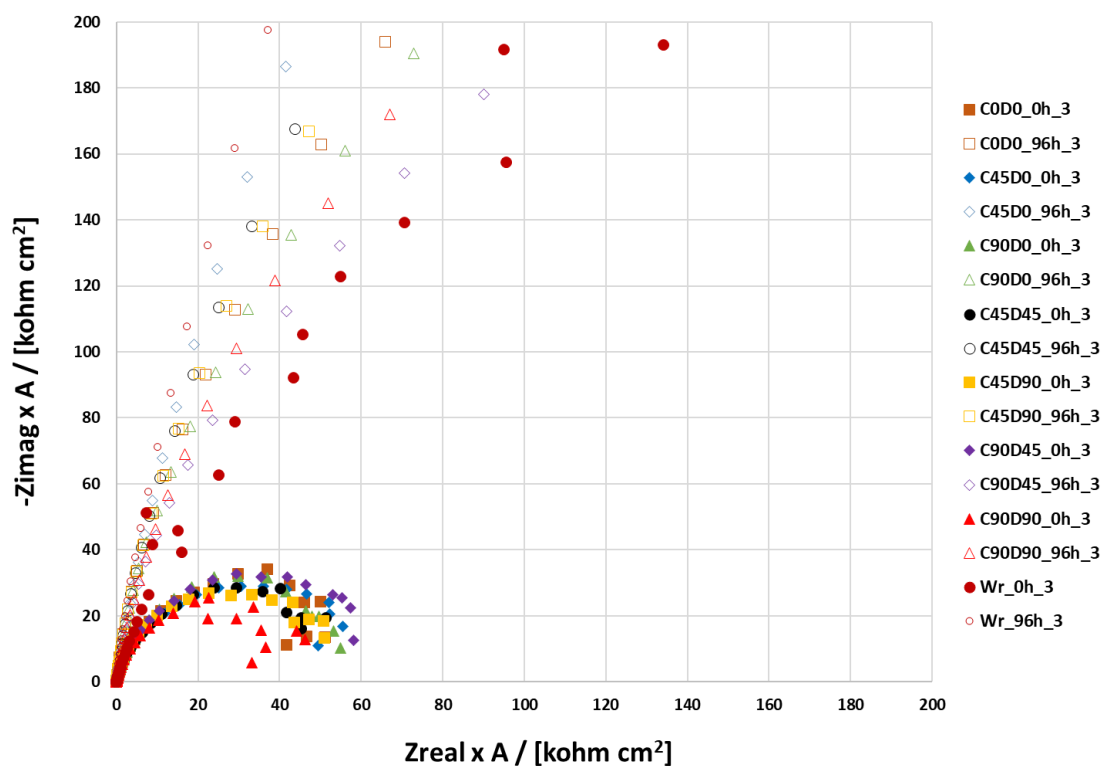


Figura 46: Terza ripetizione di misure EIS a 0h e 96h per ogni campione.

Successivamente, è stato preso un valore del modulo dell'impedenza per ogni campione a 0 e 96 ore, in modo tale da effettuare un confronto tra l'impedenza del film di passivazione all'inizio e alla fine della prova. Il modulo dell'impedenza è stato preso per ogni campione alla frequenza di 0.08 Hz, che è il valore per il quale la misura non risulta ancora dispersa per tutti i campioni testato.

In seguito, è stata effettuata per ciascun campione una media dei valori dei moduli ottenuti dalle diverse ripetizioni, così da ottenere per ciascuno di essi un unico valor medio a 0 e 96 ore, come illustrato in fig. 47.

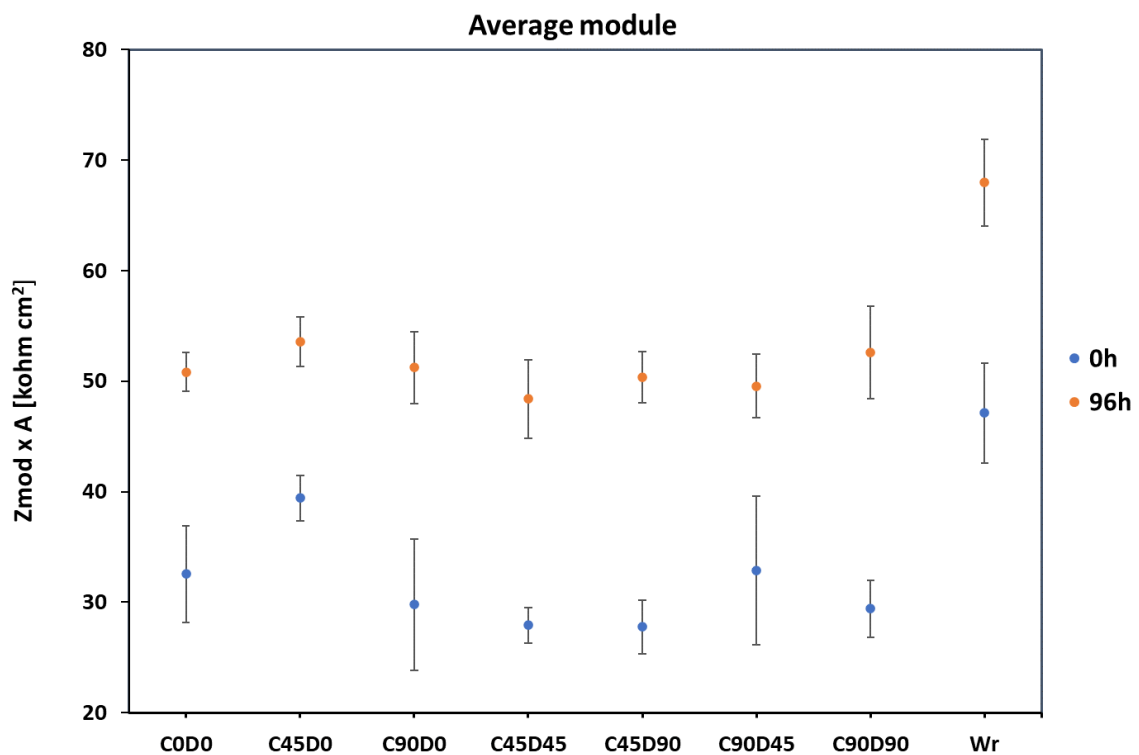


Figura 47: Valori medi dei moduli dell'impedenza a 0 e 96 ore.

Anche in questo caso i valori del modulo dell'impedenza erano caratterizzati da elevata variabilità; tuttavia, tra i campioni realizzati con Binder Jetting™, l'EIS ha evidenziato un film di passivazione migliore per il C45D0. Inoltre, l'EIS ha confermato che il film di passivazione del Wrought è migliore dei campioni stampati con Shop System™.

3.3 Risultati di microscopia ottica

Al termine delle analisi elettrochimiche, la superficie dei campioni è stata analizzata al microscopio ottico. La fig. 48 mostra alcune immagini rappresentative catturate dopo la prova OCP per diversi campioni.

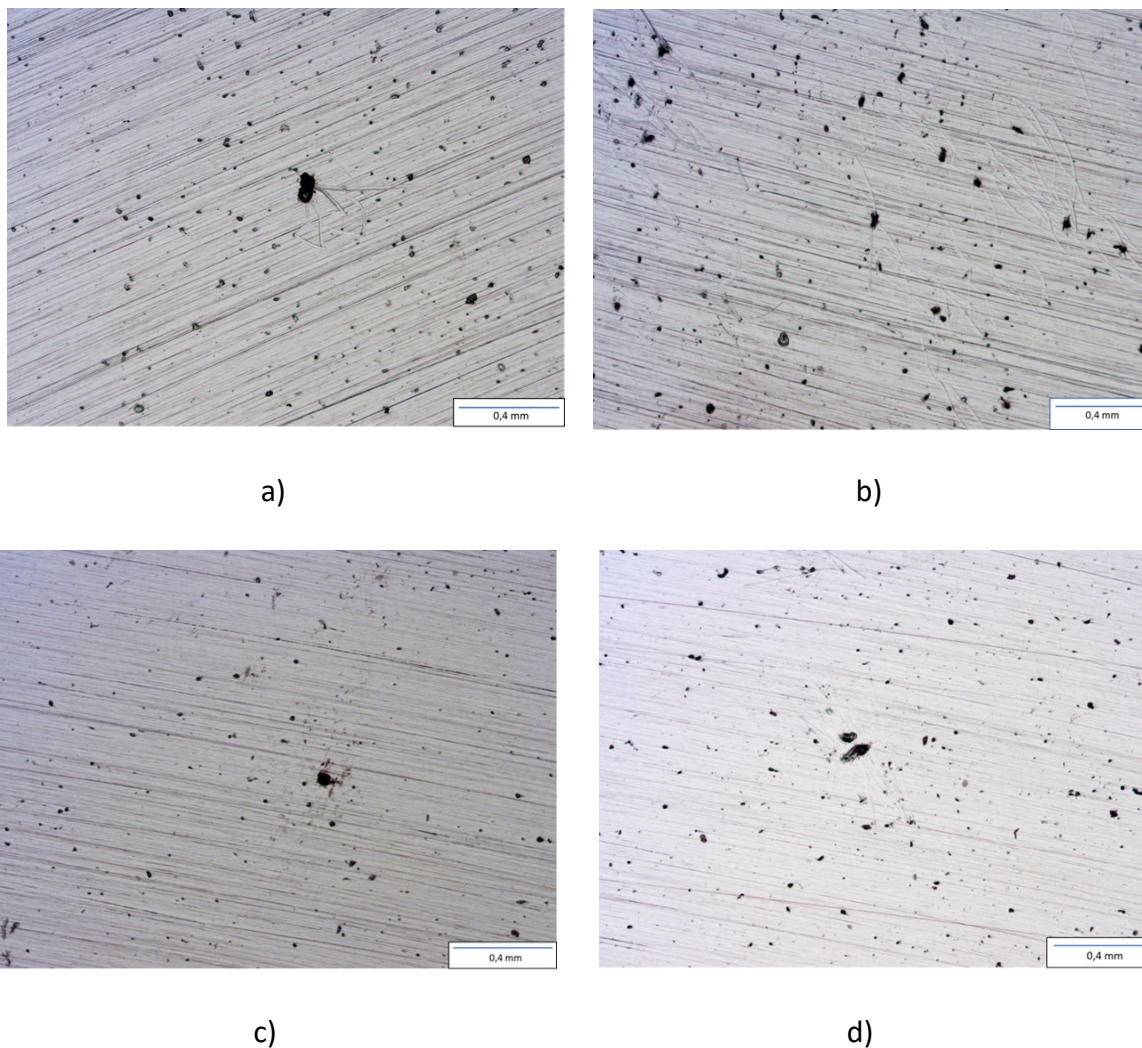


Figura 48: Immagini della superficie dopo la prova OCP per: a) C0D0 1° ripetizione, b) C90D90 1° ripetizione, c) C90D45 2° ripetizione, d) C45D90 2° ripetizione.

Non sono stati osservati danni significativi sulla superficie dei campioni. Dal momento che le analisi di OCP ed EIS non erano di tipo distruttivo, è difficile stabilire se i difetti riscontrati erano già presenti sul campione prima di effettuare il monitoraggio.

3.4 Risultati attacchi metallografici

Per osservare le microstrutture dei campioni realizzati con AM e con tecniche di forgiatura convenzionali ed effettuare dei confronti, la superficie dei campioni 17-4 PH Wrought e 17-4 PH C0D0 Shop System™ è stata esposta al reagente di Fry. La microstruttura con diversi ingrandimenti del 17-4 PH Wrought e del 17-4 PH C0D0 Shop System™ è mostrata in fig. 49.

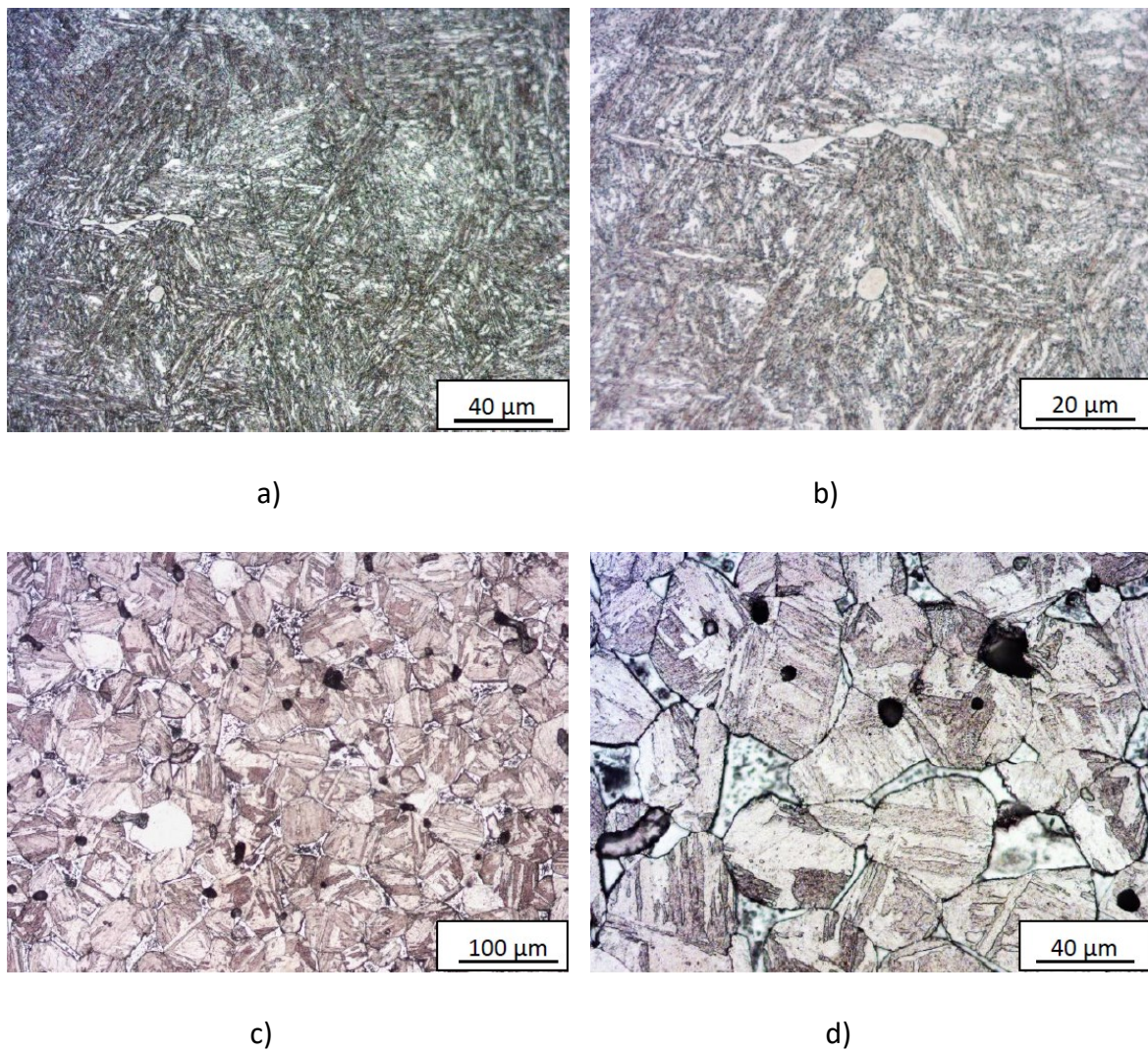


Figura 49: Microstruttura per: a), b) 17-4 PH Wrought; c), d) 17-4 PH C0D0 Shop System™

La microstruttura del 17-4 PH Wrought è risultata essere tipicamente martensitica con presenza di filamenti di δ -ferrite, come si può osservare dalla fig. 49 a) e b).

Al contrario, la microstruttura del campione 17-4 PH C0D0 Shop System™ non è risultata essere tipicamente martensitica, nonostante la composizione chimica del materiale sia la stessa di un campione wrought. Questa differenza è molto probabilmente dovuta alla tecnologia di realizzazione del campione tramite Binder Jetting™, unita al fatto che non è stato effettuato alcun trattamento termico su di esso. Probabilmente la microstruttura osservata per i campioni 17-4 PH C0D0 Shop System™ è risultata essere un mix di δ -ferrite, α -ferrite, martensite e austenite. I grani simmetrici bianchi riportati in fig. 49 c) erano molto probabilmente ferrite, mentre le macchie nere corrispondevano probabilmente a porosità o altri difetti dovuti alla sinterizzazione. Secondo la letteratura, i grani colorati molto probabilmente corrispondevano a martensite [26]. Inoltre, a causa del basso contenuto di carbonio nel campione ottenuto tramite AM, la martensite molto probabilmente non presentava una struttura BCC distorta, e di conseguenza i grani di martensite erano quasi indistinguibili dai grani di ferrite. Infine, sembra che in questo caso non fosse presente austenite.

4. Conclusioni

L'obiettivo della sperimentazione svolta è stato quello di analizzare la resistenza a corrosione di campioni dell'acciaio inossidabile martensitico indurente per precipitazione 17-4 PH, realizzati con l'innovativa tecnica di AM Binder Jetting™ tramite la tecnologia Shop System™ della Desktop Metal™. I campioni analizzati sono stati suddivisi in base all'orientazione di crescita rispetto al piano di stampa (0°, 45°, 90°) e rispetto alla direzione di deposizione del legante (0°, 45°, 90°).

Per condurre lo studio sono state eseguite delle analisi elettrochimiche, Open Circuit Potential ed Electrochemical Impedance Spectroscopy, in una soluzione elettrolitica neutra di NaCl al 3,5 wt.%. I risultati dell'OCP hanno indicato che la resistenza a corrosione è migliore per il Wrought rispetto ai campioni ottenuti con Shop System™. Inoltre, i campioni ottenuti con Shop System™ hanno mostrato un'elevata variabilità dei risultati dell'analisi delle cadute di potenziale, attribuibile alla disomogeneità delle porosità presenti nel bulk e sulla superficie, e di conseguenza è risultato difficile individuare quelli con la migliore resistenza a corrosione. Ciononostante, un migliore comportamento a corrosione è stato osservato per i campioni C45D0 e C90D0. L'EIS ha confermato che il film di passivazione del Wrought è migliore dei campioni stampati con Shop System™; tra i campioni realizzati con AM, per il C45D0 è stato misurato un modulo dell'impedenza maggiore rispetto agli altri campioni Binder Jetting™.

Terminate le analisi, la superficie dei campioni è stata analizzata al microscopio ottico in modo tale da osservare eventuali fenomeni di corrosione localizzata. Non sono stati osservati danni significativi sulla superficie dei campioni.

Per analizzare la microstruttura dei campioni realizzati con AM e con tecniche di forgiatura tradizionali, la superficie dei campioni 17-4 PH C0D0 Shop System™ e 17-4 PH Wrought è stata sottoposta ad attacco metallografico con il Reagente di Fry. Dopo l'attacco, la parte della superficie dei campioni esposta al reagente è stata analizzata al microscopio ottico. La microstruttura dei campioni ottenuti con Shop System™ è risultata diversa da una tipica microstruttura martensitica a causa della tecnica di AM Binder Jetting™.

Le analisi condotte hanno dunque mostrato una resistenza alla corrosione migliore per il 17-4 PH Wrought rispetto ai campioni realizzati tramite AM. Il campione con la miglior resistenza a corrosione realizzato tramite la Shop System™ è risultato essere il C45D0. Tuttavia, vista l'elevata variabilità dei dati ottenuti, questo risultato non è considerabile del tutto affidabile. Sarebbe pertanto consigliabile effettuare ulteriori ripetizioni delle analisi elettrochimiche per ottenere una migliore base statistica.

5. Riferimenti bibliografici

1. Dong, H.; Esfandiari, M.; Li, X.Y. On the Microstructure and Phase Identification of Plasma Nitrided 17-4PH Precipitation Hardening Stainless Steel. *Surf Coat Technol* **2008**, *202*, 2969–2975, doi:10.1016/j.surfcoat.2007.10.036.
2. Bellezze, T. Dispense Del Corso “Corrosione e Protezione Dei Materiali.” In.
3. Bianchi G.; Mazza F. *Corrosione e Protezione Dei Metalli*;
4. Casaroli A.; Boniardi M. Gli Acciai Inossidabili. **2014**.
5. *AQM Danneggiamento Da Corrosione Di Strutture e Componenti Metallici*; 2017;
6. Caprio G. *Gli Acciai Inossidabili*; 2003;
7. Klar, E.; Samal, P.K. *Powder Metallurgy Stainless Steels: Processing, Microstructures, and Properties*; ASM international, 2007; ISBN 1615030522.
8. Zamet - What Are Stainless Steels Available online: <https://www.zamet.it/en/Stainless-steels/p/50> (accessed on 2 July 2023).
9. Gabriele Di Caprio *Gli Acciai Inossidabili*; 4th ed.; Hoepli: Milan;
10. Cabibbo M. Dispense Del Corso “Metallurgia.” In.
11. Hsiao, C.N.; Chiou, C.S.; Yang, J.R. Aging Reactions in a 17-4 PH Stainless Steel. *Mater Chem Phys* **2002**, *74*, 134–142.
12. Acciaio Inossidabile Martensitico - Acciaio 17.4 PH - Acciai Sidex Available online: https://www.sidex.it/schede_tecniche/acciaio-17-4ph/ (accessed on 2 July 2023).
13. Yakout, M.; Elbestawi, M.A.; Veldhuis, S.C. A Review of Metal Additive Manufacturing Technologies. *Solid State Phenomena* **2018**, *278*, 1–14.
14. Herzog, D.; Seyda, V.; Wycisk, E.; Emmelmann, C. Additive Manufacturing of Metals. *Acta Mater* **2016**, *117*, 371–392.
15. Forcellese, P.; Mancia, T.; Simoncini, M.; Bellezze, T. Investigation on Corrosion Resistance Properties of 17-4 PH Bound Metal Deposition As-Sintered Specimens with Different Build-Up Orientations. *Metals (Basel)* **2022**, *12*, 588.

16. Klar, E.; Samal, P.K. Effect of Density and Sintering Variables on the Corrosion Resistance of Austenitic Stainless Steels. *Adv. Powder Metall. Part. Mater* **1995**, *11*, 3–17.
17. Nyborg, I.; Tunberg, T.; Wang, P.X. Surface Product Formation during Water Atomization and Sintering of Austenitic Stainless Steel Powder. *Metal Powder Report* **1990**, *45*, 750–753.
18. Lei, G.H.; German, R.M. Corrosion of Sintered Stainless Steels in a Sodium Chloride Solution. *Modern Developments in Powder Metallurgy*, **1984**, *16*, 261–275.
19. Ro, D.H.; Klar, E. Corrosion Behavior of P/M Austenitic Stainless Steels. *Modern Developments in Powder Metallurgy*, **1980**, *13*, 247–287.
20. Maahn, E.; Jensen, S.K.; Larsen, R.M.; Mathiesen, T. Factors Affecting the Corrosion Resistance of Sintered Stainless Steel. *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials-1994*. **1994**, *7*, 253–271.
21. *SHAPING OUR NATIONAL COMPETENCY IN ADDITIVE MANUFACTURING Special Interest Group Additive Manufacturing A TECHNOLOGY INNOVATION NEEDS ANALYSIS CONDUCTED BY THE ADDITIVE MANUFACTURING SPECIAL INTEREST GROUP FOR THE TECHNOLOGY STRATEGY BOARD*; 2012;
22. *Additive Manufacturing UK Leading Additive Manufacturing in the UK*;
23. Shop System™ | Desktop Metal Available online:
<https://www.desktopmetal.com/products/shop> (accessed on 24 June 2023).
24. Gibson, I.; Rosen, D.; Stucker, B.; Khorasani, M.; Gibson, I.; Rosen, D.; Stucker, B.; Khorasani, M. Binder Jetting. *Additive manufacturing technologies* **2021**, 237–252.
25. Mischler, S.; Munoz, A.I. Tribocorrosion. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry* **2018**, 504–514, doi:10.1016/B978-0-12-409547-2.13424-9.
26. *ASM Handbook; Metallography and Microstructures*; George F. Vander Voort, Ed.; ASM International, 2004; Vol. 9;.

6. Ringraziamenti

Voglio innanzitutto ringraziare sentitamente il Professor Tiziano Bellezze, relatore di questa tesi, per avermi concesso l'opportunità di svolgere questo tirocinio, che mi ha permesso di maturare sia professionalmente che personalmente.

Dedico un ringraziamento speciale al dottorando Pietro Forcellese, correlatore di questa tesi, la cui guida è stata fondamentale nell'affrontare questo importante percorso e la cui amicizia mi ha permesso di vivere quest'esperienza con sincero piacere. Ringrazio inoltre i miei compagni di tirocinio e in particolar modo Victor, che è sempre stato disponibile nel fornirmi aiuto per qualsiasi problema.

Ringrazio profondamente i miei familiari, in specie i miei genitori, mia sorella e i miei nonni, che mi hanno reso l'uomo che sono oggi e senza i quali non avrei raggiunto questo traguardo.

Dedico infine un sincero ringraziamento a tutte le persone che mi sono state amiche in questi anni. Avete donato colore anche alle giornate più dure di questo percorso. Porterò ogni singolo momento passato insieme a voi sempre con me.