



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

Monitoraggio del potenziale a circuito aperto e misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica su campioni di 17-4 PH BMDTM as-sintered in soluzione neutra di NaCl

Open-circuit potential monitoring and electrochemical impedance spectroscopy measurements on as-sintered samples of 17-4 PH BMDTM in neutral NaCl solution

Relatore:
Prof. Tiziano Bellezze

Tesi di Laurea di:
Simone Belegni

Correlatore:
Pietro Forcellese

A.A. 2023/2024

Sommario

1. Introduzione	1
1.1 Corrosione	2
1.1.1 Principali meccanismi di corrosione.....	2
1.1.2 Tipologie principali di corrosione ad umido	3
1.2 Acciai inossidabili e tecniche di fabbricazione	11
1.2.1 Classificazione degli acciai inossidabili.....	12
1.2.2 L'acciaio inossidabile 17-4 PH	15
1.2.3 Metallurgia delle polveri	16
1.2.4 Additive manufacturing	18
1.2.5 Metal Injection Moulding.....	22
1.2.6 Bound Metal Deposition.....	23
2. Materiali e metodi	28
2.1 Materiali	28
2.2 Preparazione dei campioni	29
2.3 Indagini elettrochimiche per lo studio della resistenza a corrosione	30
2.4 Analisi dei picchi da curve OCP.....	32
2.4.1 Calcolo delle aree dei picchi	33
3. Risultati sperimentali e discussione	35
3.1 Monitoraggio dell'OCP.....	35
3.2 Monitoraggio dell'impedenza	43
3.4 Confronto EIS-OCP	44
3.5 Curve di polarizzazione catodica	45
3.6 Curve di polarizzazione anodica ciclica	46
3.7 Microscopia ottica.....	47
4. Conclusioni	51
5. Riferimenti Bibliografici	52

1.Introduzione

In questo lavoro è stata svolta un'indagine sulle proprietà di resistenza a corrosione dell'acciaio inossidabile martensitico 17-4 PH utilizzato in un vasto campo di applicazioni quali il settore aerospaziale, petrolchimico e della produzione di energia, per via delle buone proprietà meccaniche e di resistenza a corrosione in ambienti moderatamente aggressivi [1]. I campioni oggetto di studio sono stati realizzati tramite la tecnologia di manifattura additiva Bound Metal Deposition™ (BMD™) e sono stati messi a confronto con uno forgiato in maniera convenzionale (wrought, WR).

Lo scopo della sperimentazione è l'analisi in una soluzione elettrolitica neutra di NaCl al 3,5 wt.% del comportamento a corrosione di campioni in 17-4 PH WR e BMD™ stampati secondo tre differenti orientazioni di crescita rispetto al piano di stampa: 0°, 45° e 90°. Lo studio è stato condotto mediante le seguenti indagini elettrochimiche: Open Circuit Potential (OCP) per 318h, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) eseguita durante il monitoraggio dell'OCP, Cathodic Potentiodynamic Polarization (CaPP) e Cyclic Potentiodynamic Polarization (CPP) al termine dell'OCP. Successivamente i campioni sono stati esaminati tramite microscopia ottica al fine di osservare i fenomeni di corrosione localizzata.

La prima sezione della tesi presenta una trattazione generale della corrosione, degli acciai inossidabili con particolare attenzione al 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 Corrosione

La corrosione si può definire come un processo spontaneo che causa il degrado progressivo ed irreversibile delle proprietà tecnologiche (chimiche, fisiche e meccaniche) di un materiale a causa dell'interazione chimico-fisica con l'ambiente circostante. Tale definizione si applica tipicamente ai metalli ed alle rispettive leghe, tuttavia può essere estesa anche a materiali polimerici e ceramici [2].

1.1.1 Principali meccanismi di corrosione

Il fenomeno della corrosione può essere catalogato in due principali tipologie in base al meccanismo con cui si verificano:

- **Corrosione a caldo:** si tratta di un meccanismo di tipo chimico-fisico ed avviene in assenza di umidità e con velocità sensibile solo ad alte temperature e nel caso più generale il metallo si combina con l'ossigeno (ossidazione). Si tratta di una reazione eterogenea che porta alla formazione di uno strato di prodotti di corrosione (ossidi) sulla superficie del metallo. La velocità del processo dipende dalla porosità dello strato di ossido e dalle sue caratteristiche di conducibilità sia ionica che elettronica. Il processo di ossidazione è pertanto attribuibile al funzionamento di una particolare cella galvanica nella quale le due diverse funzioni di conduttore elettronico e di conduttore ionico sono svolte contemporaneamente dall'ossido.
- **Corrosione a umido:** si tratta di un meccanismo di tipo elettrochimico che necessita di un elettrolita (tipicamente acqua contenente ioni). Tale processo avviene attraverso una serie di semireazioni complementari che formano un circuito chiuso di cariche.

Tali processi complementari sono:

- **Una semireazione anodica (processo di ossidazione)** all'interfaccia metallo/soluzione che rappresenta la corrosione del metallo;
- **Passaggio di elettroni** all'interno del materiale metallico;
- **Una semireazione catodica** all'interfaccia metallo/soluzione la quale utilizza gli elettroni generati dall'ossidazione del metallo
- **Chiusura del circuito** mediante il passaggio di corrente per conduzione ionica attraverso l'elettrolita [2].

A differenza della corrosione a caldo, nella corrosione a umido le funzioni di conduttore elettronico e di conduttore ionico sono separate[2]. La maggior parte delle forme di degrado degli acciai inossidabili (~95%) sono riconducibili all'azione della corrosione elettrochimica o per via umida, mentre solo una percentuale più contenuta (~5%) è legata a problemi di ossidazione a caldo [3].

1.1.2 Tipologie principali di corrosione ad umido

I fenomeni corrosivi possono essere classificati anche in base alla morfologia con cui il degrado si manifesta nei componenti, ossia in relazione all'aspetto dell'aggressione elettrochimica. Una prima distinzione può essere fatta tra:

- **Corrosione generalizzata**, nella quale tutta la superficie del materiale risulta soggetta all'attacco corrosivo, con penetrazione del degrado di entità più o meno costante lungo tutta la sezione del componente. Tale categoria può essere ulteriormente suddivisa in corrosione uniforme se la penetrazione è la medesima su tutta la superficie, disuniforme se ciò non avviene.
- **Corrosione localizzata**, la quale avviene soltanto nei materiali con comportamento attivo-passivo. L'azione aggressiva si esplica solo in alcune zone della superficie (aree anodiche) con attacchi penetranti, craterizzazioni o cricche mentre l'altra parte rimane passiva (aree catodiche). A questa seconda categoria morfologica appartengono pitting, crevice, tensocorrosione, fatica-corrosione, corrosione intergranulare e corrosione-erosione.
- **Corrosione selettiva**, che riguarda zone specifiche del materiale, ad esempio i bordi di grano. Tipologie di corrosione selettiva sono: cristallografica, intergranulare, interdendritica e dealligazione

In figura 1 è rappresentato uno schema della forme di corrosione citate:

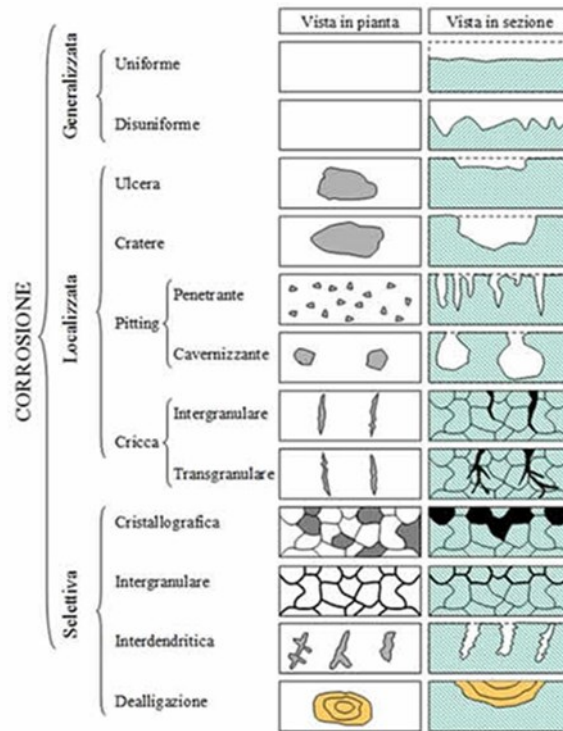


Figura 1: Forme di corrosione ad umido [4].

1.1.2.1 Corrosione localizzata per pitting

La corrosione localizzata per pitting (o vaiolatura) è una tipologia di attacco penetrante che può portare alla messa fuori servizio di una struttura metallica in breve tempo nonostante la bassa perdita di materiale. Essa si manifesta come cavità multiple di piccola dimensione, compresa tra 0,1 e 2 mm di diametro, le quali danno origine a craterizzazioni estese in profondità [3].

Questa forma di corrosione si riscontra su materiali dotati di comportamento attivo-passivo quali nichel, rame, stagno, zinco, alluminio e sugli acciai inossidabili. Gli ambienti che favoriscono il pitting sono in genere moderatamente corrosivi, debolmente ossidanti e soprattutto contengono ioni ad azione specifica nei confronti della rottura dello strato passivo (solitamente ioni cloruro, come nel caso dell'acqua di mare)[2]. La morfologia dell'attacco può essere penetrante (a) o cavernizzante (b), come mostrato in figura 2.

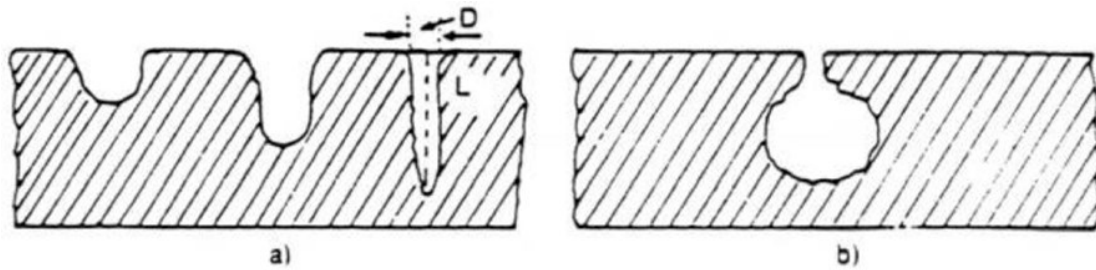


Figura 2: Morfologia attacco per pitting [2].

La pericolosità dell'attacco per pitting è dovuta soprattutto al fatto che nonostante la perdita di materiale 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. Inoltre, in strutture meccanicamente sollecitate ciò può dare origine a cricche che provocano la rottura di schianto della struttura [2]. Inoltre, la corrosione per vaiolatura è un fenomeno che, una volta innescatosi, tende ad autoalimentarsi: la cavità del pit richiama progressivamente ioni cloruro per effetto elettroforetico e si verifica un aumento di acidità a causa dell'idrolisi dei cationi provenienti dal processo anodico di corrosione [3]. A causa dell'elevato rapporto tra superficie catodica ed anodica si crea su quest'ultima un flusso di corrente di elevata densità che crea un rapido effetto perforante, come rappresentato graficamente in figura 3 [2].

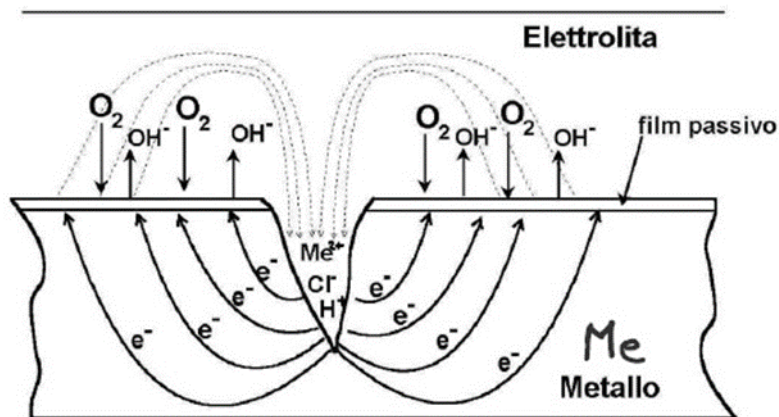


Figura 3: Schema del meccanismo classico della corrosione per pitting [2].

Una delle caratteristiche del pitting è lo sviluppo in due stadi temporali successivi: il primo di innesco e il secondo di propagazione. L' innesco è provocato dall'intervento degli ioni ad azione specifica (Cl^-) in corrispondenza dei punti più deboli del film di passivazione in cui si formano composti non protettivi. Tuttavia il materiale cerca di ripassivarsi, motivo per cui la velocità di corrosione è

fluttuante. In questo stadio si sviluppa il fenomeno del “pit metastabile” in cui il film si distrugge e si rigenera continuamente senza subire danni irreparabili. Lo stadio di propagazione presenta invece un’elevata velocità di corrosione a causa delle condizioni di acidità che si formano all’interno del pit stesso assumendo un andamento autostimolante [2]. Il rapporto tra velocità di accrescimento del pit e tempo è illustrato in figura 4.

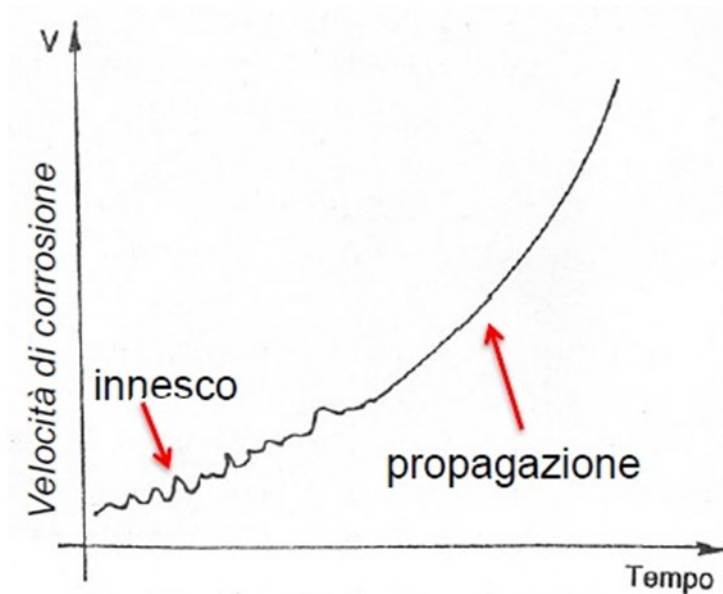


Figura 4: Velocità di accrescimento del pit in funzione del tempo[2].

In presenza di ioni depassivanti l’intervallo di passività diminuisce poiché il “potenziale di transpassivazione” o “potenziale di pitting” risulta più basso rispetto ad un ambiente in cui gli ioni Cl^- siano assenti. 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 [2]. L’effetto dei cloruri in un materiale attivo-passivo è rappresentato graficamente in figura 5.

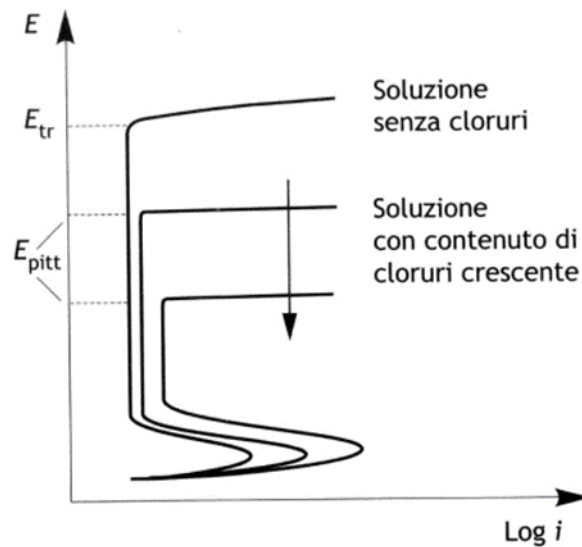


Figura 5: Effetto dei cloruri sul comportamento attivo-passivo di un acciaio inossidabile [2].

Dunque l'attacco per pitting avviene solo quando il materiale è portato ad un potenziale superiore a quello di transpassivazione. Questa condizione si avvera solo per elevati valori di potere ossidante dell'ambiente, cioè solo se il processo catodico è tanto nobile che l'intersezione delle curve caratteristiche avviene per valori di potenziale superiori a quello di transpassivazione [2].

Quando il pitting viene innescato, esso può procedere anche se il materiale viene portato a potenziale inferiore a quello di transpassivazione. Nel caso in cui il materiale fosse riportato al di sotto del potenziale di pitting ma al di sopra del potenziale di corrosione, esso si troverà in condizione di passività imperfetta: intervallo di potenziale in cui, se il film di passivazione viene rotto, non si ripristina da solo. Al contrario, nel caso in cui il materiale fosse riportato al di sotto del potenziale di corrosione, si troverà in condizione di passività perfetta: in questo caso se il film di passivazione viene rotto, si ripristina da solo; in tal modo si può far cessare qualsiasi attacco per pitting già innescato [2]. In figura 6 è illustrata una curva di polarizzazione anodica in cui sono visibili i suddetti intervalli caratteristici.

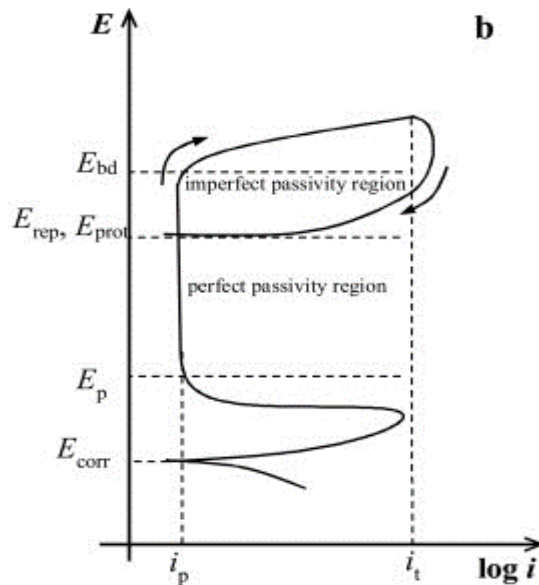


Figura 6: Curva di polarizzazione anodica con indicati i parametri caratteristici [5].

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 [2].

1.1.2.2 Corrosione localizzata per crevice

Il crevice o corrosione interstiziale si manifesta su materiali ferrosi e non ferrosi con comportamento attivo-passivo, in corrispondenza delle zone in cui il volume e la mobilità dell'elettrolita siano limitate. Per innescare il crevice, tali interstizi devono essere molto sottili, normalmente di dimensioni tra 0,025 e 0,1 mm e possono essere causate dalla conformazione del pezzo, dall'assemblaggio di due componenti metallici, dalla precipitazione dei prodotti di corrosione o di corpi estranei. In figura 7 sono mostrati esempi tipici di interstizi che possono causare questo tipo di attacco corrosivo [2].

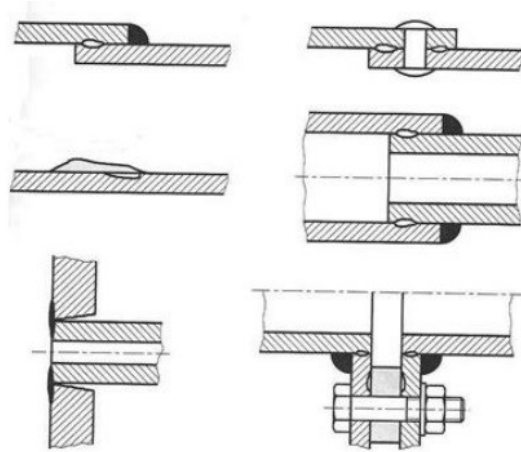


Figura 7: Siti tipici dove può avere luogo la corrosione per crevice [6].

Anche la corrosione interstiziale si sviluppa in stadi temporali successivi:

- Nel primo stadio la corrosione avanza lentamente sia all'interno che all'esterno dell'interstizio per la passività del materiale. Ciò produce sia ioni metallici che consumo di ossigeno all'interno della fessura, rappresentato in figura 8.
- Nel secondo stadio l'ossigeno è pressoché scomparso all'interno dell'interstizio. Tuttavia il processo anodico continua a prodursi all'interno della fenditura e quello catodico all'esterno. All'interno il pH diminuisce per l'idrolisi degli ioni metallici e aumentano gli ioni cloruro fino a che il materiale non riesce più ad essere passivo, la velocità di corrosione aumenta perché all'interno dell'interstizio avviene la riduzione dell'idrogeno e perché si forma una cella galvanica tra interno (attivo) ed esterno (passivo), rappresentato in figura 9.

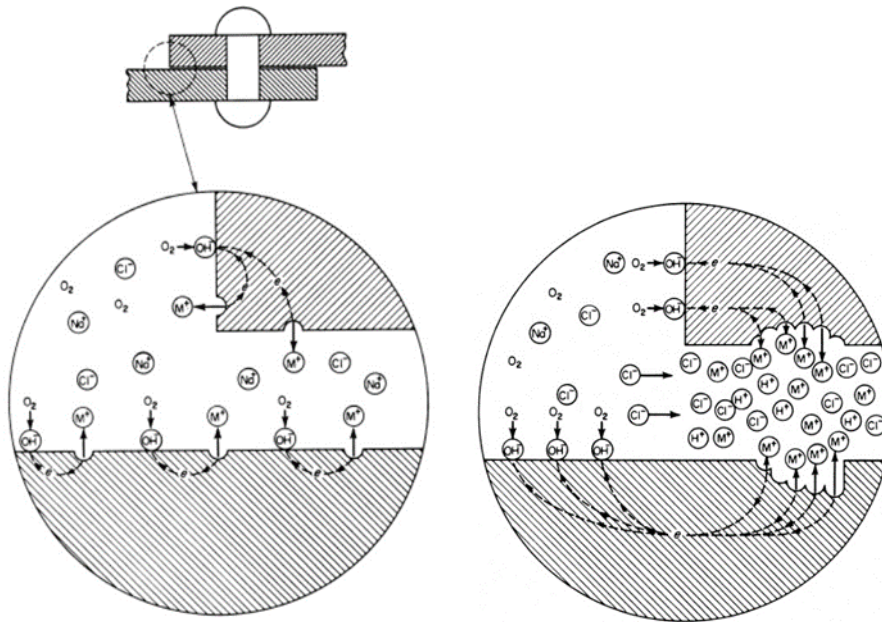


Figura 8: Fase d'innesco [7]. **Figura 9:** Fase avanzata di accrescimento e sviluppo [7].

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.

In conclusione, i meccanismi di corrosione per pitting e crevice sono simili: le condizioni ambientali che per un certo materiale causano il pitting, provocano anche il crevice, ma non è sempre vero il contrario. Infatti, a parità di condizioni ambientali i valori di PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) richiesti per resistere alla corrosione interstiziale sono più elevati di quelli che servono per resistere a pitting [2].

1.2 Acciai inossidabili e tecniche di fabbricazione

Gli acciai inossidabili sono leghe a base di ferro contenenti un elevato tenore di cromo, spesso unito ad altri elementi di lega tra i quali il nichel, il molibdeno e il manganese. Tali alliganti rendono queste leghe particolarmente resistenti alla corrosione a umido. Una chiara definizione di acciaio inossidabile è data dalla normativa europea EN-10088, la quale classifica come inossidabile un acciaio la cui composizione chimica abbia un tenore minimo di cromo del 10,5 %. Si noti tuttavia che la maggior parte degli acciai inossidabili presenti in commercio possiede un tenore di cromo compreso tra il 13% ed il 18%: è stato infatti riscontrato empiricamente che è necessario un tenore di almeno il 12% di cromo per avere una discreta resistenza alla corrosione in soluzioni acquose [3,6]. Tale quantità di cromo è confermata dalla curva di Tamman, rappresentata graficamente in figura 10, la quale mostra come la percentuale di cromo in lega determini il minimo della perdita di peso in ambiente corrosivo [6]. Tale quantità di cromo nella lega è infatti necessaria perché si formi il film di passivazione sulla superficie del metallo, costituito principalmente di ossidi di cromo Cr_2O_3 e $\text{Cr}(\text{OH})_3$: tale pellicola è insolubile, compatta e ben aderente al substrato metallico, rendendola un'efficace protezione dall'ambiente esterno. La passivazione è un fenomeno naturale e spontaneo e nel caso di asportazione meccanica dello strato passivo, esso si riformerà sulla superficie del metallo ostacolando nuovamente l'azione corrosiva [3].

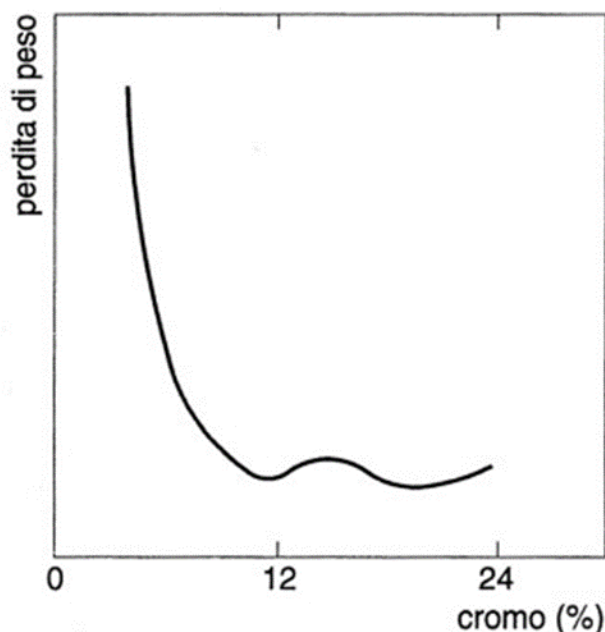


Figura 10: La curva di Tamman [6].

1.2.1 Classificazione degli acciai inossidabili

Gli acciai inossidabili, come precedentemente detto, possono contenere una certa quantità di elementi in lega diversi dal cromo, come nichel e molibdeno. Tali elementi agiscono in maniera differente sulla microstruttura dell'acciaio generando differenti soluzioni solide quali la ferrite e l'austenite, in particolare il cromo e il molibdeno hanno la capacità di stabilizzare la ferrite (struttura cubica a corpo centrato) mentre il nichel e il carbonio stabilizzano l'austenite (struttura cubica a facce centrate). Tale particolarità permette di suddividere le tipologie di acciai inossidabili in quattro famiglie:

- **Acciai inossidabili martensitici:** sono essenzialmente acciai al solo cromo (11 – 18 %) contenenti piccole quantità di altri elementi in lega, tra i quali anche il nichel che però non è mai superiore al 2,5%. Il tenore di carbonio può variare tra il 0,08 % e un massimo di 1,20 % conferendo loro elevata durezza e buone proprietà meccaniche. Prima dell'utilizzo i semilavorati in acciaio inossidabile martensitico devono essere sottoposti a trattamento termico per ottenere una struttura ben lavorabile alle macchine utensili, in particolare si effettua una ricottura seguita da un lento raffreddamento in aria. Tuttavia, gli acciai martensitici sono meno resistenti alla corrosione rispetto ad altre tipologie di acciai inossidabili e sono adatti ad ambienti poco aggressivi.
- **Acciai inossidabili ferritici:** sono acciai con un'elevata presenza di cromo e una ridotta quantità di carbonio, motivo per cui l'effetto ferritizzante del cromo non è più controbilanciato dall'azione austenitizzante del carbonio. Se si provasse a temprare questi acciai non si otterrebbe alcuna particolare modificazione strutturale e dunque, dopo il raffreddamento, non si otterrebbe nessuno specifico incremento di resistenza. L'unico trattamento termico possibile è la ricottura che permette di favorire un'uniforme diffusione del cromo nella struttura cristallina ottimizzando la resistenza alla corrosione. Per innalzare le proprietà meccaniche è possibile eseguire delle lavorazioni per deformazione a freddo operando per incrudimento.
- **Acciai inossidabili austenitici:** sono acciai con elevato tenore sia di cromo (17 – 18 %) che di nichel (8 – 9 %) e mantengono una struttura austenitica anche a temperatura ambiente. La principale caratteristica di questi acciai è l'elevata resistenza alla corrosione in ambiente acquoso che può essere migliorata con l'ulteriore aggiunta di nichel (fino al 12%) e soprattutto di molibdeno (2 - 3 %). La quantità di carbonio è volutamente contenuta in

quanto tali acciai sono suscettibili al fenomeno della solubilizzazione, a seguito della quale si formano carburi di cromo lungo il bordo di grano che abbassano la quantità di tale elemento in grado di reagire con l'ossigeno al di sotto della soglia del 12 %, rendendo l'acciaio esposto al fenomeno della corrosione selettiva intergranulare. L'unico trattamento termico effettuabile su tali acciai è la cosiddetta tempra austenitica, eseguita a circa 1000 °C, per garantire l'omogeneizzazione della composizione chimica con conseguente solubilizzazione dei carburi di cromo, seguita da un rapido raffreddamento per evitare la formazione di tali composti. Le proprietà meccaniche degli acciai austenitici sono inferiori a quelle degli altri tipi a causa del reticolo cristallino cubico a facce centrate, tuttavia questo permette loro di avere un'elevata deformabilità.

- **Acciai inossidabili bifasici:** detti anche Duplex, sono acciai che si caratterizzano per la presenza di una struttura mista ferrite – austenite a temperatura ambiente. Hanno tenori di cromo compresi tra il 22 % e il 25 %, di nichel tra il 7 % e l'8 % e in molti casi di molibdeno. La peculiarità di tali acciai è l'elevata resistenza alla corrosione in condizioni di stress corrosion cracking o corrosione sotto tensione in ambienti ricchi di cloruri. È necessario eseguire un trattamento di solubilizzazione prima di immettere in commercio manufatti in acciaio bifasico e ottimizzare il rapporto austenite-ferrite e per eliminare eventuali fasi indesiderate.

Le figure 11 e 12 presentano i diagrammi che illustrano le diverse famiglie di acciai inossidabili in base alle concentrazioni di nichel-cromo e carbonio-cromo.

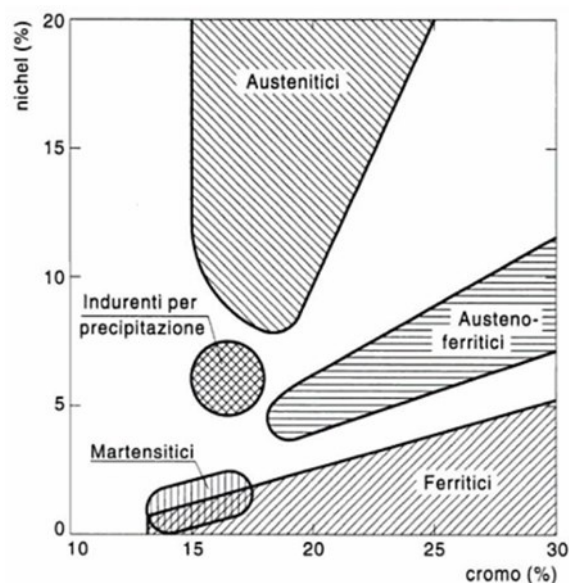


Figura 11: Diagramma acciai inossidabili nichel-cromo [6].

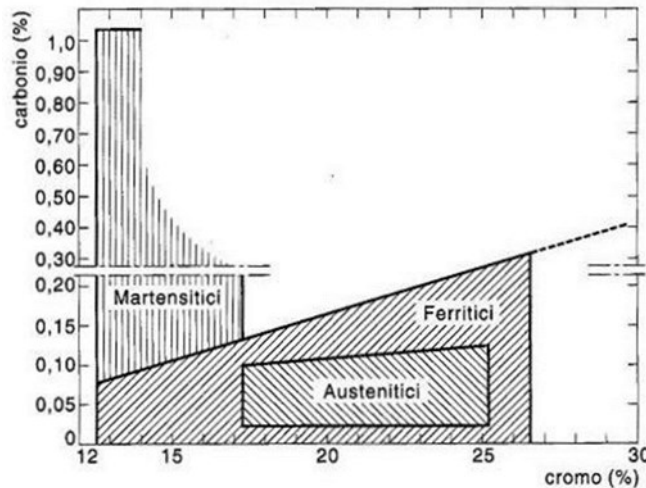


Figura 12: Diagramma acciai inossidabili carbonio-cromo [6].

Come è osservabile dalla figura 11, 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, al fine di 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 figura 13.

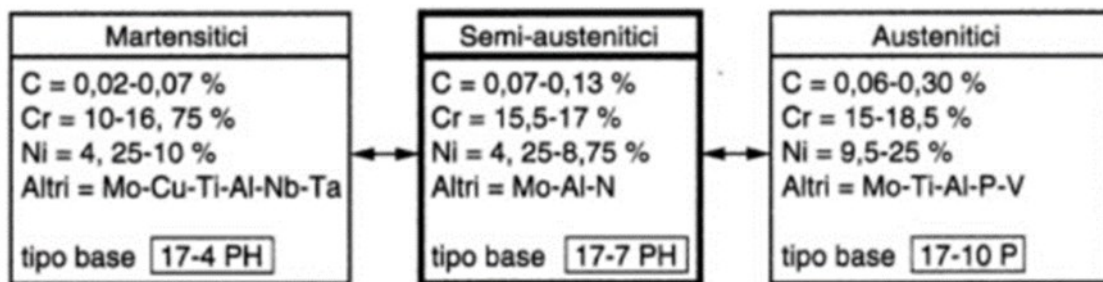


Figura 13: Acciai inossidabili indurenti per precipitazione [6].

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 specifiche proprietà desiderate.

1.2.2 L'acciaio inossidabile 17-4 PH

L'acciaio 17-4 PH appartiene alla categoria degli acciai inossidabili martensitici indurenti per precipitazione. Esso contiene approssimativamente il 3% di rame e possiede ottime proprietà meccaniche grazie alla precipitazione di tale elemento all'interno della matrice martensitica [8]. Il 17-4 PH è impiegato in un'ampia gamma di applicazioni come l'industria aerospaziale, quella chimica e nella produzione di energia a causa della combinazione delle sue ottime proprietà meccaniche, unite ad una buona resistenza alla corrosione in ambienti moderatamente aggressivi [1]. I semilavorati prodotti in 17-4 PH vengono solubilizzati a 1030°-1060°C e quindi raffreddati in aria permettendo di uniformare la distribuzione degli elementi di lega. Allo stesso tempo, si evita la formazione di carburi di cromo che possono compromettere la resistenza alla corrosione del materiale. Successivamente alle lavorazioni alle macchine utensili i semilavorati vengono sottoposti al processo di invecchiamento, eseguito tra i 450°C ed i 630°C per tempi variabili da 1 a 4 ore [3,6]. La temperatura raggiunta durante questa fase di trattamento termico influisce significativamente sulle caratteristiche finali dell'acciaio inossidabile (figura 14).

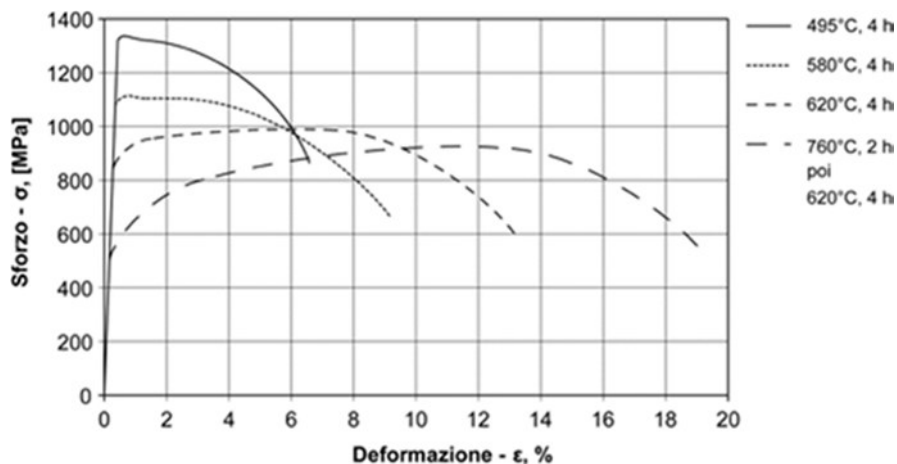


Figura 14: Grafico sforzo – deformazione a seconda della temperatura dell'invecchiamento [3].

1.2.3 Metallurgia delle polveri

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 [9]. L'utilizzo della metallurgia delle polveri nella manifattura dei componenti metallici è in costante crescita grazie ai vantaggi che offre: elevata velocità di produzione dei pezzi, riduzione degli scarti e capacità di produrre componenti con geometrie complesse in modo rapido e conveniente. Tuttavia, sono generalmente richieste elevate temperature e prolungati tempi di sinterizzazione che rendono il processo complesso, inoltre i componenti in acciaio inossidabile prodotti tramite PM hanno una bassa resistenza agli ambienti corrosivi, spesso a causa di difetti causati dal processo produttivo stesso [10]. Nella produzione di polvere di acciaio inossidabile è importante controllare le proprietà fisico-chimiche della polvere stessa, come la composizione, la dimensione e la distribuzione granulometrica e la forma in modo da produrre polveri che siano idonee all'uso previsto ed in maniera economicamente sostenibile [7]. Le tecniche per la produzione di polveri metalliche possono essere suddivise in due categorie principali: atomizzazione a gas e atomizzazione ad acqua. L'atomizzazione ad acqua è il metodo più utilizzato grazie alla semplicità e al basso costo del processo. Esso consiste nel rapido raffreddamento del metallo liquido tramite getti d'acqua grazie al quale si sviluppano polveri di forma irregolare di circa 500 μm di diametro [11]. Tuttavia, questa forma irregolare è uno svantaggio nella produzione di componenti ad elevata densità come nell'additive manufacturing, inoltre la presenza di ossigeno comporta il rischio di ossidazione delle polveri stesse. Per superare le limitazioni dell'atomizzazione ad acqua si preferisce ricorrere all'atomizzazione a gas soprattutto per la produzione di polveri adatte all'additive manufacturing; in questo caso il rischio di ossidazione viene eliminato tramite l'utilizzo di gas inerti quali argon e azoto [12]. Diversi studi hanno osservato la presenza di inclusioni di SiO_2 sulla superficie dei componenti realizzati tramite powder metallurgy [9,11,13]. Una piccola quantità di circa il 2-3% di silicio è volutamente incluso nella lega metallica a causa dell'elevata affinità di questo elemento con l'ossigeno: la formazione di SiO_2 , durante i processi di atomizzazione ad acqua e di sinterizzazione, previene la formazione di ossidi di cromo e nichel [9,11]. Un altro parametro estremamente importante nella PM è la porosità del pezzo finito rispetto allo stesso realizzato mediante metodi tradizionali, anch'essa risultato del processo di sinterizzazione. In figura 15 è rappresentata la formazione dei pori durante il processo di sinterizzazione [7].

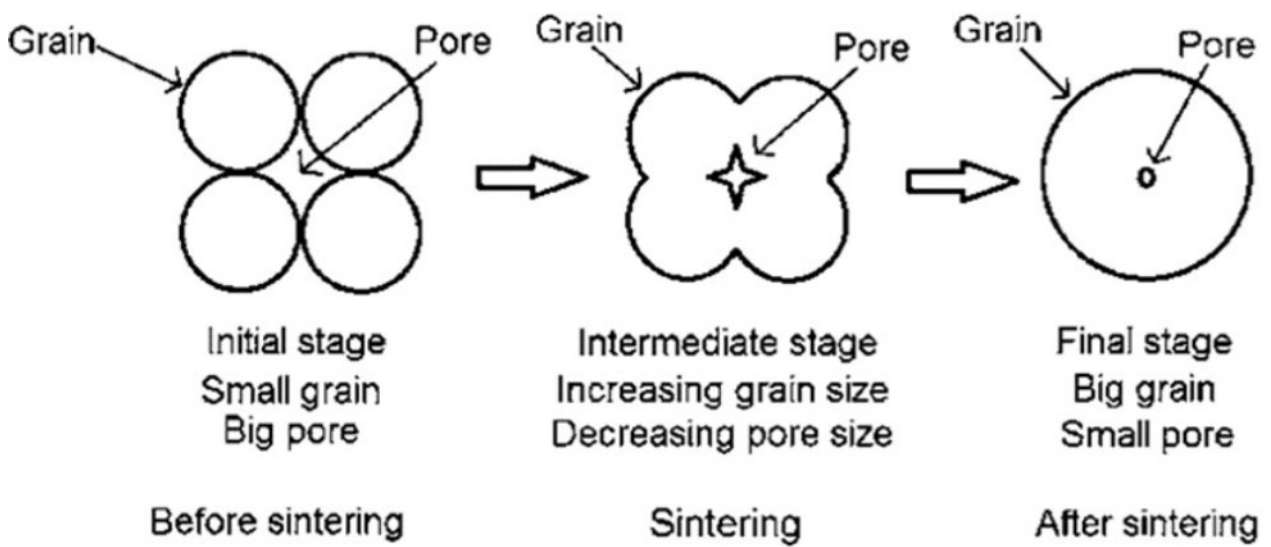


Figura 15: Illustrazione del processo di sinterizzazione con rappresentazione dei pori residui nei grani [7].

Inoltre è importante notare che la temperatura di sinterizzazione influenza l'entità di questo impatto, così come quello di altre caratteristiche tecnologicamente rilevanti (Figura 16).

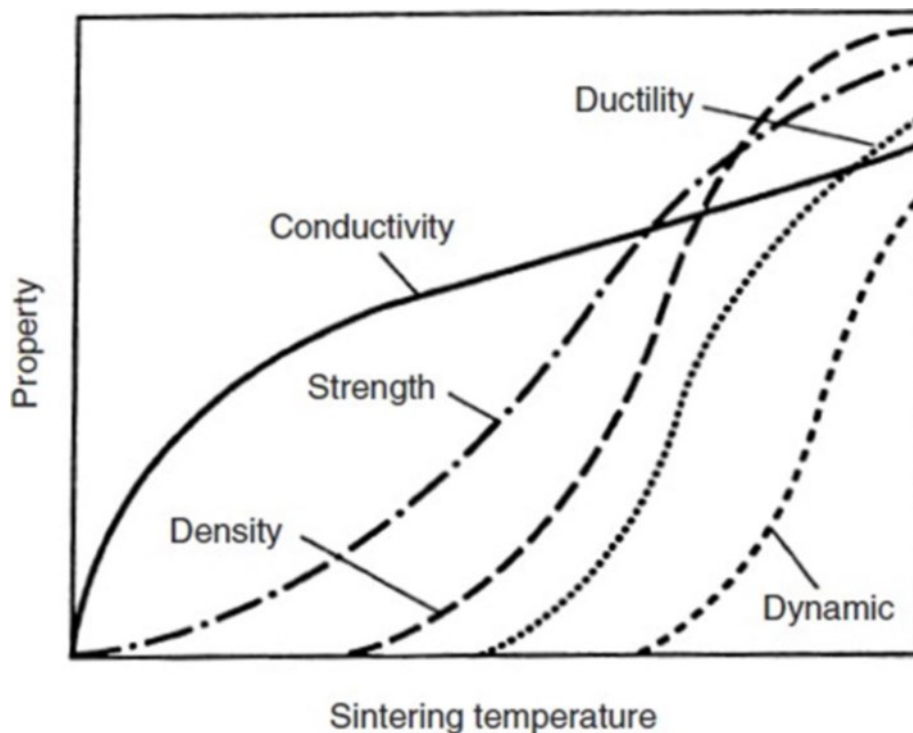


Figura 16: Variazione delle proprietà di un acciaio inossidabile in funzione del grado di sinterizzazione, rappresentato dalla temperatura di sinterizzazione [7].

La dimensione dei pori influenza infatti sia le proprietà meccaniche che le proprietà di resistenza a corrosione: a causa delle ridotte dimensioni dei pori si crea un ambiente favorevole alla 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 figura 17 illustra l'andamento della differenza di potenziale (ΔE) espressa come la differenza tra il potenziale di rottura del film di passivazione e il potenziale di protezione, espressa in mV, in relazione alla dimensione dei pori, espressa in μm , per un acciaio inossidabile sinterizzato 316L immerso in una soluzione di NaCl al 3 wt.% a 27 °C. La differenza di potenziale è un indicatore della suscettibilità alla corrosione da crevice [7].

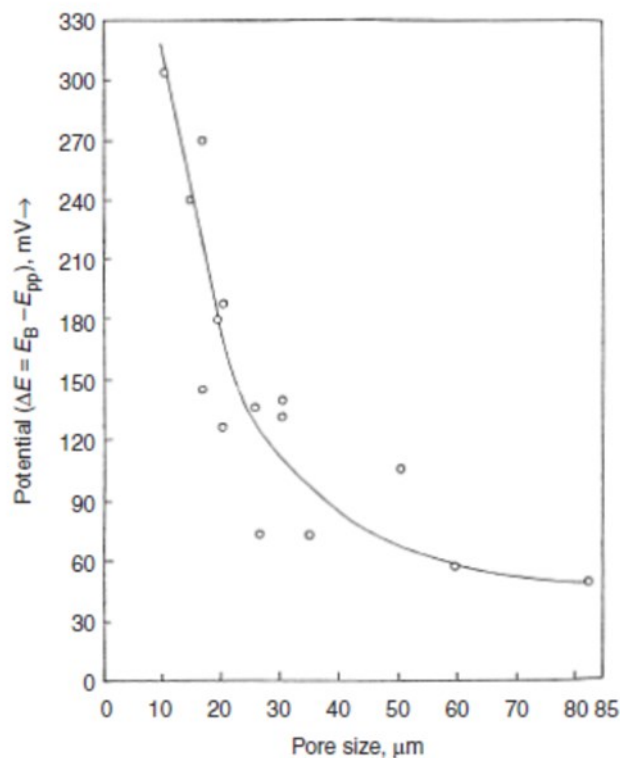


Figura 17: Andamento della suscettibilità alla corrosione per crevice in funzione della dimensione dei pori per un acciaio inossidabile sinterizzato 316L in una soluzione al 3% di NaCl a 27 °C [7].

1.2.4 Additive manufacturing

L'additive manufacturing (AM) è un processo produttivo che permette di fabbricare oggetti vicini alla loro forma finale. L'AM si distingue dai tradizionali processi sottrattivi in quanto permette di realizzare prodotti di qualsiasi forma interponendo strati successivi di materiale a partire dalle specifiche date da un modello CAD [14]. Ciò permettere una serie di vantaggi economici e produttivi

in quanto nelle lavorazioni successive si dovranno rimuovere quantità minori di materiale al fine di ottenere le tolleranze e le finiture superficiali volute [15].

1.2.4.1 Classificazione dei processi di additive manufacturing

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 figura 18, includono: VAT Photopolymerization, Material Jetting, Material Extrusion, Powder Bed Fusion, Binder Jetting, Direct Energy Deposition e Sheet Lamination [12,16].

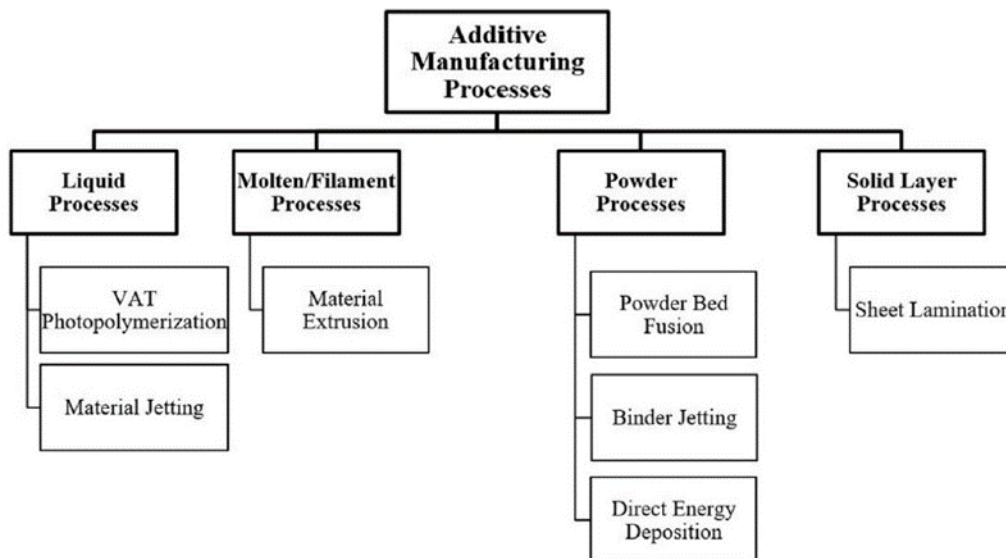


Figura 18: Categorie di AM in relazione allo stato della materia prima in ingresso e al metodo di deposizione [16].

I diversi processi di AM possono essere classificati anche in relazione allo stato della materia prima in ingresso, come mostrato in figura 19.

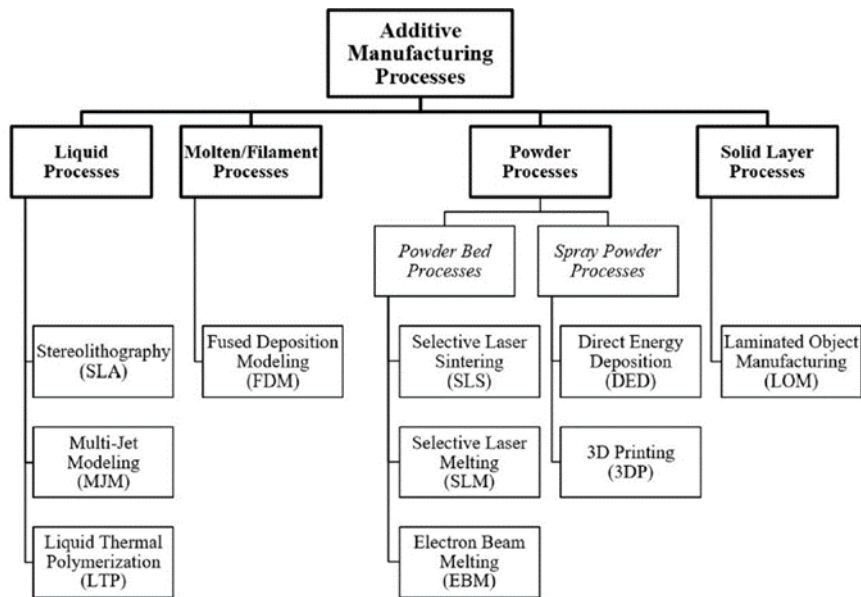


Figura 19: Categorie di AM in base alla materia prima in ingresso [16].

Tra i processi più rilevanti di AM utilizzati per la fabbricazione di leghe metalliche e acciai, emergono i Powder Bed Processes (PBP) e gli Spray Powder Processes (SPP) [9].

1.2.4.2 Feedstock

Nell' AM vengono utilizzati due tipi di materiali:

- polimerici, ampiamente utilizzati grazie al basso costo della materia prima e delle lavorazioni necessarie;
- metallici, utilizzati in situazioni in cui sono richieste caratteristiche meccaniche più elevate.

Nel caso dei metalli si preferisce lavorare a partire da polveri sferiche per migliorare l'omogeneità degli strati e la compattazione delle polveri, soprattutto nei PBP e nei SPP. È importante sottolineare che la qualità delle polveri influenza anche la qualità del prodotto finale, in particolare per quanto riguarda la porosità [17].

1.2.4.3 Qualità dei componenti realizzati tramite AM

L'AM permette una serie di potenziali vantaggi riguardanti principalmente la realizzazione di geometrie complesse, la diminuzione della logistica e del numero di lavorazioni richieste: ciò

potrebbe portare a minori costi di realizzazione dei pezzi finiti in contesti specifici. La microstruttura di un componente ottenuta attraverso l'AM è molto differente rispetto ad una controparte ottenuta con metodologie sottrattive, per via della presenza di alcune variabili di processo come lo spessore degli strati, la potenza del laser e la velocità di scansione. Un aspetto positivo delle lavorazioni di AM è rappresentato dal fatto che i pezzi stampati sono near-net-shape, ovvero necessitano di poche ulteriori lavorazioni per ottenere il pezzo finito desiderato; quindi, rispetto alle tecniche tradizionali consentono di migliorare il processo produttivo e riducono il numero di operatori e i tempi necessari per realizzare i pezzi [9]. Una problematica però è sicuramente la rugosità superficiale (Ra) che nei componenti realizzati mediante AM risulta sensibilmente più elevata rispetto alla controparte tradizionale: ad esempio, in un componente realizzato per SLM la rugosità ha in genere valori di 10-30 μm , mentre in genere dopo lavorazioni come la fresatura, la rugosità si attesta intorno a 1-2 μm [18]. Un'altra problematica che emerge successivamente alla realizzazione di componenti con l'AM è la porosità, che risulta molto più elevata rispetto alla controparte ottenuta tramite forgiatura. Le porosità sono il risultato della presenza sia dei macropori, che si formano per via dell'accostamento dei vari strati, sia dei micropori, che si formano durante il processo di sinterizzazione. Le maggiori sollecitazioni residue presenti nei componenti realizzati tramite manifattura additiva, in particolare le sollecitazioni di trazione e compressione causate dalla rapidità di riscaldamento e raffreddamento del materiale rappresentano un'altra differenza rispetto alla lavorazione tradizionale. Infatti, le fasi tipicamente presenti solo ad alte temperature sono presenti anche alla fine della solidificazione, a causa dell'elevata velocità di raffreddamento [18]. Nella figura 20 sono raffigurati alcuni degli effetti sulla microstruttura di manufatti realizzati con tecnologie di AM dovuti ai vari parametri del processo.

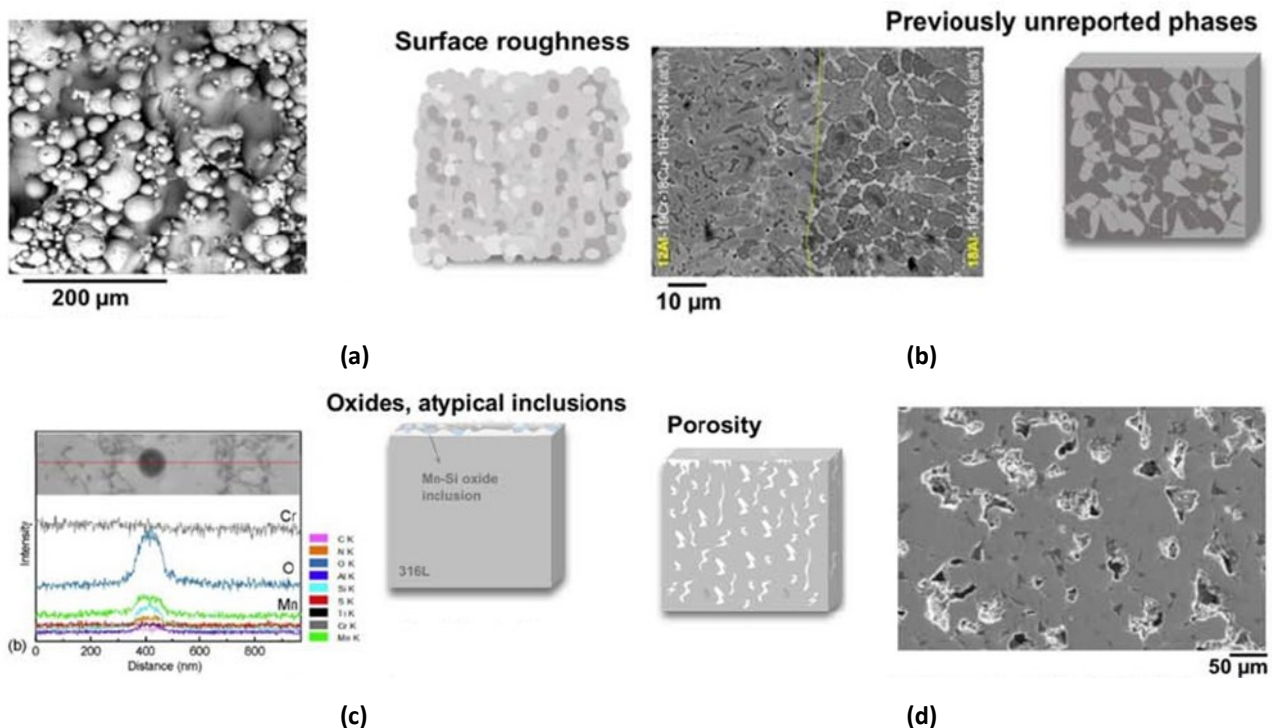


Figura 20: Rappresentazione di alcuni degli effetti sulla microstruttura di manufatti realizzati con tecnologie di AM dovuti ai vari parametri del processo: rugosità superficiale **(a)**, fasi non individuate precedentemente **(b)**, ossidi e inclusioni atipiche **(c)**, porosità **(d)** [18].

1.2.5 Metal Injection Moulding

Il Metal Injection Moulding (MIM) è un tecnologia che appartiene alla branca della metallurgia delle polveri tradizionale.

La fabbricazione di un componente tramite MIM è un processo che avviene in 4 stadi: la produzione di un feedstock composto da un mix di polveri metalliche e binder polimerico, la formatura del pezzo tramite iniezione, la rimozione del binder polimerico (debinding) ed infine la sinterizzazione. Il ruolo del binder è di permettere l'estrusione delle polveri, i cui parametri come la pressione di iniezione e la temperatura sono di importanza primaria per evitare la presenza di difetti.

Il debinding può essere effettuato mediante diversi metodi: cataliticamente, termicamente o una combinazione di entrambe. Infine la densificazione mediante sinterizzazione è essenziale per ottenere buone proprietà meccaniche e di resistenza alla corrosione [19].

Nei tradizionali processi PM, dove si richiede la compattazione delle polveri in uno stampo, ci sono alcune limitazioni che riguardano la forma dei pezzi come l'impossibilità di creare parti con

sottosquadri ad angoli retti in quanto sarà poi necessario estrarre i pezzi dagli stampi stessi. Il MIM riesce a risolvere questi inconvenienti grazie all'utilizzo di un mix di polveri metalliche e legante polimerico il quale verrà successivamente rimosso lasciando unicamente il componente metallico. Dopo la sinterizzazione si ottengono densità superiori al 95% e le proprietà meccaniche sono superiori ai componenti realizzati tramite PM. Le dimensioni del pezzo alla fine del processo sono un'altra differenza tra le parti realizzate con la compattazione e la sinterizzazione tradizionali della metallurgia delle polveri e il MIM. Nel primo caso il pezzo ha dimensioni molto simili a quelle ottenute dopo la compattazione della polvere, a seguito della quale è definito green, ed è pronto per la sinterizzazione; di conseguenza è più semplice ottenere tolleranze dimensionali ristrette. Nel secondo caso il componente prodotto con lo stampaggio a iniezione contiene fino al 50% in volume di legante che, quando viene rimosso attraverso ulteriori fasi di lavorazione, causa un forte ritiro. Il green in MIM si riferisce al componente prodotto dallo stampaggio a iniezione che deve essere sottoposto al processo di debinding per consentire la rimozione del legante. A differenza della categorizzazione utilizzata per la metallurgia delle polveri, la parte pronta per la sinterizzazione dopo il processo di debinding viene definita brown. Per garantire un ritiro prevedibile e costante, è fondamentale che il processo di sinterizzazione sia gestito correttamente. La forma delle polveri metalliche è un altro fattore importante da tenere in considerazione: sono preferibili polveri sferiche per avere un'alta concentrazione, ma questa forma aumenta anche la possibilità che il componente si distorca durante la produzione. Anche la dimensione delle polveri deve essere presa in considerazione, poiché quelle più fini sinterizzano più facilmente di quelle grossolane e possono raggiungere densità maggiori. I materiali prodotti tramite la tecnica MIM sono molto densi; infatti, i materiali ferrosi, se non diversamente specificato, hanno una porosità residua inferiore al 3%. Questi pori sono di forma sferica, sono presenti solo all'interno del materiale in modo sufficientemente distribuito e sono quindi impermeabili a liquidi e gas [20].

1.2.6 Bound Metal Deposition

Una delle tecnologie emergenti nell'ambito dell'AM è il Bound Metal Deposition (BMD™), un processo di estrusione di materiale realizzato dalla Studio System della Desktop Metal (DM), che è caratterizzato da tre fasi di fabbricazione: stampa 3D, debinding e sinterizzazione. Tipicamente, vengono eseguite ulteriori azioni di postelaborazione per aumentare le proprietà meccaniche e la finitura superficiale del componente [21]. Questo processo presenta forti analogie con il MIM

perché si divide nella stampa, attraverso l'estrusione, di un mix di polveri metalliche e legante polimerico, il debinding e la successiva sinterizzazione. Le stesse fasi vengono compiute dalla Studio System™, che comprende tre diversi macchinari: la stampante, il debinder e la fornace di sinterizzazione, che servono per eseguire rispettivamente la stampa, il debinding e la sinterizzazione del pezzo (figura 21).

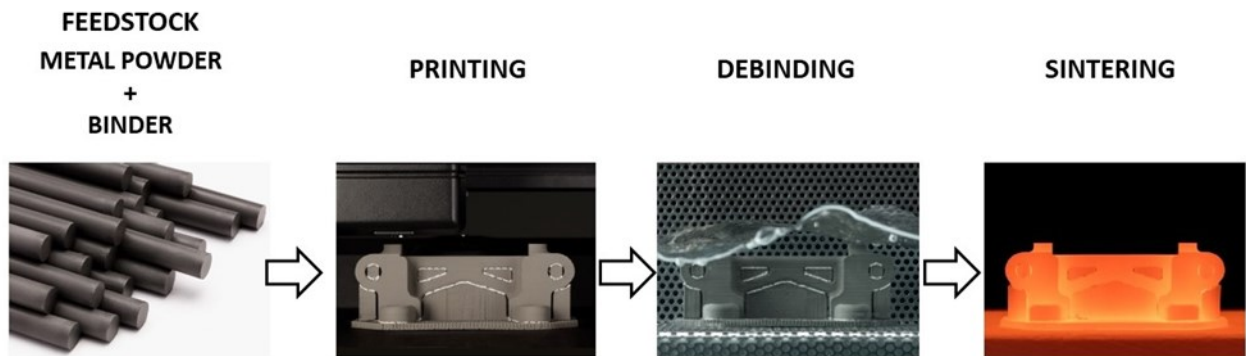


Figura 21: Diverse fasi del processo BMD™ [22].

1.2.6.1 Stampa

Si tratta della fase iniziale della procedura BMD™, che inizia con un modello CAD come qualsiasi altra tecnologia di Additive Manufacturing. Il modello viene aggiunto alla coda di stampa e il processo inizia dopo aver determinato i parametri, come l'altezza degli strati, il diametro dell'ugello e l'orientamento di crescita rispetto al piano di stampa. La stampa consiste nell'estrusione sequenziale a caldo di strati di materiale da parte di un ugello. Il materiale di base è costituito da una combinazione di polveri metalliche sospese in una matrice polimerica [22]. Un secondo ugello estrude una miscela composta da binder e 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 [23]. In figura 22 è mostrata la stampante Studio System™. Il prodotto alla fine del processo di stampa viene definito "green" e possiede una larghezza maggiore del 19% circa rispetto alle dimensioni di progetto [21].



Figura 22: Stampante Studio System™ [22].

1.2.6.2 Debinding

Dopo la stampa, il green viene sottoposto al processo di debinding. Il pezzo viene inserito in un apposito cesto dotato di ripiani e poi inserito nel debinder (figura 23). La disposizione dei pezzi sui ripiani viene automaticamente fornita da un software (DM Fabricate™) per garantire la massima efficienza. La camera principale è riempita con una soluzione di trans-1,2dicloroetilene al 98% che ha lo scopo di rimuovere la maggior parte del legante che tiene insieme le polveri [9]. Successivamente i pezzi vengono fatti asciugare ad una temperatura di 70 C° [22]. A seconda delle dimensioni dell'oggetto, la procedura può durare dalle 20 alle 60 ore. Terminata questa procedura, il componente viene chiamato brown ed è estremamente fragile [23].



Figura 23 Debinder Studio System™ [22].

1.2.6.3 Sinterizzazione

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 (figura 24) in cui viene generato il vuoto e viene fatto circolare un gas alla pressione di circa 100 Torr. Il gas utilizzato per il 17-4 PH contiene il 2,9% di idrogeno (H₂) e il 97% di argon (Ar). Un algoritmo che determina i parametri di processo in base alle dimensioni e alla forma del componente controlla i parametri di processo mentre l'oggetto si trova nel forno di sinterizzazione per il tempo variabile a seconda delle dimensioni e delle caratteristiche del pezzo (20-60 ore). Per eliminare il legante residuo, la temperatura del forno viene inizialmente portata a 400 °C sopra la temperatura ambiente. La temperatura viene poi aumentata a un intervallo compreso tra 50 e 100 °C al di sotto del punto di fusione delle polveri metalliche, che per il 17-4 PH è compreso tra 1400 e 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 [23,24].



Figura 24: Forno di sinterizzazione Studio System™ [22].

2. Materiali e metodi

Lo scopo della sperimentazione è stato l'analisi delle proprietà di resistenza a corrosione dell'acciaio inossidabile 17-4 PH realizzato tramite BMD™. I campioni, suddivisi in base all'orientazione di crescita rispetto al piano di stampa (0°, 45°, 90°), sono stati posti in soluzione neutra di NaCl al 3,5 wt.%. A tale scopo sono state effettuate le seguenti indagini elettrochimiche:

- Open Circuit Potential (OCP);
- Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS);
- Cyclic Potentiodynamic Polarization (CPP);
- Cathodic Potentiodynamic Polarization (CaPP);
- Microscopia ottica.

2.1 Materiali

I campioni in 17-4 PH sono stati stampati con trama di riempimento concentrica grazie ad una Studio System™. I campioni sono stati stampati secondo tre orientazioni di crescita (0°, 45° e 90°), che corrispondono a tre diverse angolazioni tra il piano di stampa e la superficie investigata in questo lavoro (figura 25). I campioni sono stati sottoposti alle indagini in condizioni as-sintered, ovvero a seguito della sinterizzazione non hanno subito alcun trattamento termico. I parametri di stampa per ottenere i campioni oggetto di indagine sono riassunti nella Tabella 1.

Tab 1: Caratteristiche di stampa e dei campioni.

Altezza layer	0.1 mm
Diametro ugello	0.4 mm
Orientazione di crescita rispetto al piano di stampa	0°- 45°- 90°

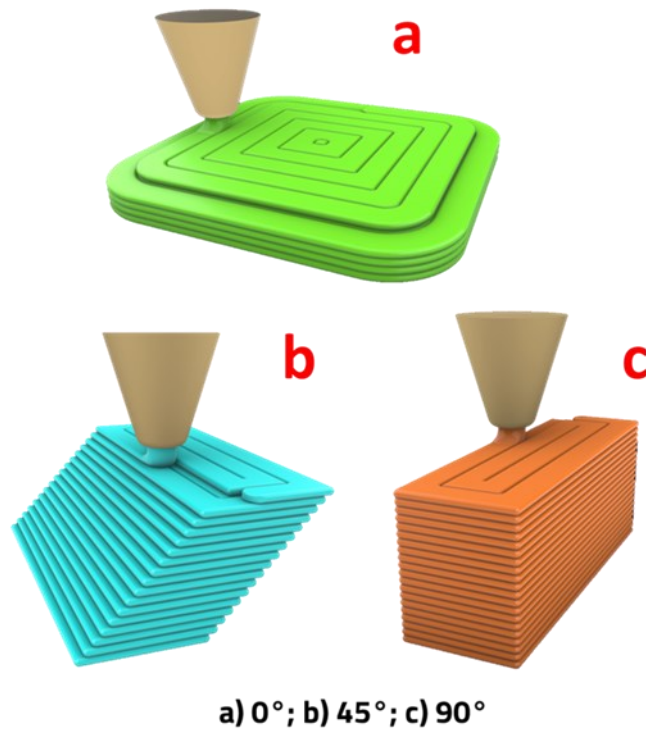


Figura 25: Rappresentazione grafica delle orientazioni di stampa: a) 0°, b) 45°, c) 90° [9].

2.2 Preparazione dei campioni

Appena stampati, i provini si presentano come lamiere di dimensioni di 25x25x3mm. Allo scopo di prepararli per le indagini elettrochimiche, essi hanno subito un procedura prestabilita. Inizialmente i campioni sono stati inglobati in una resina polimerica poliacrilica per migliorare la lavorabilità del campione stesso e limitarne la superficie. Successivamente sono stati lappati al fine di minimizzare la rugosità tramite l'utilizzo di carte abrasive in carburo di silicio a differente grana, in ordine: 320, 600, 800 e 1200 grit. Successivamente è stato effettuato un lavaggio con sonicazione in acqua deionizzata per 5 minuti per rimuovere le sostanze polari residue, dopo la quale i campioni sono stati asciugati con aria compressa. In seguito è stata eseguita un'altra sonicazione in normal-esano per 15 minuti per rimuovere le contaminazioni da sostanze apolari all'interno delle porosità. Ai campioni è stato poi applicato un nastro isolante protettivo in poliimmide sul quale è stato precedentemente realizzato un foro con diametro di 12 mm, in modo tale da lasciare esposta una superficie di area identica per tutti i campioni pari a 1,13 cm². Infine, è stato applicato ai campioni un contatto elettrico sigillato con resina epossidica bicomponente per isolarlo dalla soluzione. In

figura 26 si possono osservare i campioni una volta terminato il processo di produzione tramite BMD™, mentre in figura 27 è illustrato un campione pronto per essere analizzato.

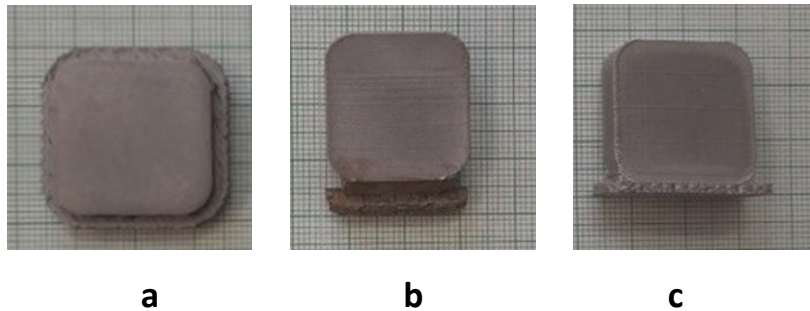


Figura 26: Aspetto dei campioni prima della preparazione. Piastre di 17-4 PH BMD™: a) 0° b) 45° c) 90°.



Figura 27: Aspetto dei campioni al termine della preparazione.

2.3 Indagini elettrochimiche per lo studio della resistenza a corrosione

I campioni sono stati sottoposti a quattro differenti tipologie di indagini elettrochimiche effettuate in una soluzione elettrolitica NaCl al 3.5 wt.% disciolto in acqua deionizzata.

Per quanto riguarda il monitoraggio dell'OCP, i campioni sono stati mantenuti per 13 giorni nella cella elettrochimica (figura 28) ed è stato monitorato il loro potenziale di libera corrosione nel tempo rispetto ad un elettrodo di riferimento. Lo scan time, ovvero l'intervallo di tempo tra due acquisizioni successive del potenziale, era di 5 minuti. Per effettuare quest'indagine, sono stati impiegati due elettrodi, un elettrodo di lavoro o Working, ovvero in campione preso in esame, ed un elettrodo di riferimento o Reference al calomelano saturo (SCE) con $E = 0.241 \text{ V vs. SHE}$. Durante i 13 giorni, il

monitoraggio è stato fermato in diversi momenti per effettuare la misura di EIS per il tempo necessario all'acquisizione (circa 30 minuti).

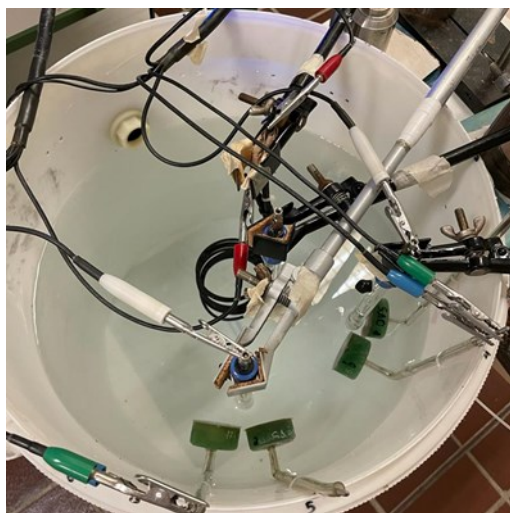


Figura 28: Foto della cella elettrochimica utilizzata (vista dall'alto) per le indagini di OCP, EIS CPP e CaPP.

La misura EIS è stata effettuata nell'intervallo di frequenze da 100 kHz a 10 mHz con ampiezza del segnale di 10 mV e acquisizione di 10 punti dec^{-1} . Questo tipo di indagine permette di ricavare l'opposizione al passaggio di corrente del film di passivazione. Per questa indagine è stata utilizzata una configurazione a tre elettrodi con un Working, un Reference, sempre di tipo SCE, e un contro elettrodo in titanio attivato utilizzato per chiudere il circuito. Questa indagine è stata effettuata contemporaneamente al monitoraggio dell'OCP a 0h, a 1h, a 6h e 24h e successivamente ogni 24h (durante il monitoraggio, si fermava l'acquisizione dei dati OCP nel tempo e si misuravano le impedenze) fino ad arrivare a 318h (13 giorni) dall'immersione del provino nella soluzione. Sono state effettuate due ripetizioni di EIS e OCP.

A seguito della prima ripetizione è stata effettuata la CaPP, ottenuta partendo da un potenziale di +10 mV superiore rispetto al potenziale di libera corrosione, il quale è misurato prima dell'inizio della polarizzazione, fino al raggiungimento di un valore quasi stazionario e proseguendo in direzione negativa con una velocità di scansione di $0.332 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ fino al raggiungimento di un potenziale di -1.2 V. Per questa indagine è stata utilizzata la stessa configurazione a tre elettrodi usata per l'EIS nella stessa cella e soluzione elettrolitica dell'OCP. Sono state inoltre registrate delle curve CaPP a 0h per avere un confronto con i campioni a cui è stato monitorato l'OCP. A seguito della seconda ripetizione del monitoraggio dell'OCP è stata effettuata la CPP anodica, a partire da un potenziale inferiore di -15 mV rispetto al potenziale di corrosione. La velocità di scansione è stata impostata a

$0.083 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e sono stati registrati i valori di densità di corrente all'aumentare del potenziale tra campione ed elettrodo di riferimento. Quando la densità di corrente ha raggiunto la soglia prefissata di $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ è stata invertita la scansione ed il monitoraggio è proseguito fino al raggiungimento di una nuova condizione di passività. Anche per la CPP è stata utilizzata la medesima configurazione a tre elettrodi usata per l'EIS nella stessa cella e soluzione elettrolitica dell'OCP.

Terminate le indagini elettrochimiche i campioni sono stati lavati con acqua deionizzata e asciugati con aria calda. Con un pennarello rosso è stata delimitata la zona interessata dal contatto con la soluzione elettrolitica, individuata dal foro sul nastro in poliimmide. Successivamente sono stati sottoposti ad indagini di microscopia ottica con diversi ingrandimenti (5x, 10x e 20x), con l'obiettivo di verificare l'eventuale presenza di punti e zone con fenomeni di corrosione localizzata.

2.4 Analisi dei picchi da curve OCP

Un picco è definito come una rapida caduta del potenziale al di sotto di una soglia di -10 mV rispetto ad una linea di base (o "baseline") ottenuta registrando il potenziale di libera corrosione tramite l'OCP.

L'analisi dei picchi viene effettuata a partire dai dati del monitoraggio dell'OCP e consiste nell'identificazione e nella misurazione qualitativa e quantitativa delle cadute di potenziale. Il primo passo consiste nell'individuazione di una prima linea di base, ovvero di una prima linea di tendenza del potenziale di libera corrosione nel tempo, mediante l'applicazione di soglie sulle derivate della curva. Infatti, i punti in cui i picchi vanno verso valori più negativi e quelli in cui poi ritornano alla linea di base sono caratterizzati da una derivata elevata in valore assoluto, negativa quando il picco tende verso valori di potenziale negativi e positiva quando il picco tende verso valori di potenziale positivi. Le soglie imposte sulla derivata eliminano questi punti a derivata elevata in valore assoluto permettendo di ottenere una prima linea di base che contiene però anche i punti prossimi ai minimi dei picchi, per i quali la derivata ha un valore assoluto basso. Successivamente, si applica un'ulteriore soglia che permette di escludere tali punti fissando un intervallo di potenziale al di sotto della linea di tendenza individuata, oltre il quale i punti della curva vengono esclusi poiché appartenenti a un picco negativo di potenziale piuttosto che alla linea di base finale. Si ottiene così una seconda linea di tendenza che corrisponde alla linea di base definitiva. A questo punto si individuano i picchi e i parametri caratteristici tramite l'utilizzo di una macro: l'istante di inizio, l'istante di fine, la durata,

l'istante in cui si è raggiunto il valore minimo di potenziale, il valore minimo di potenziale raggiunto, la variazione di potenziale tra il picco e la linea di base e l'area. In figura 29 è raffigurata graficamente l'analisi dei picchi.

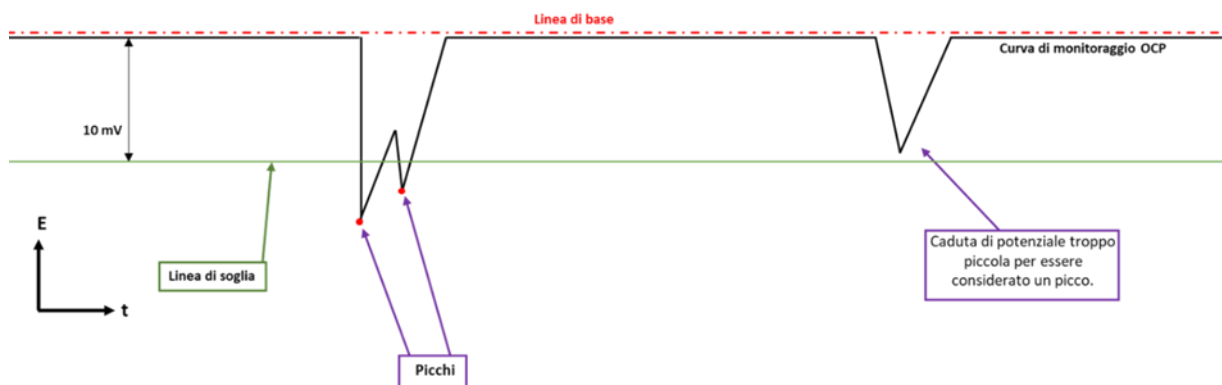


Figura 29: Illustrazione schematica dell'individuazione dei picchi.

2.4.1 Calcolo delle aree dei picchi

Allo scopo di analizzare i picchi è stato utilizzato il metodo dei trapezi. La costruzione dei trapezi è illustrata in figura 30. Partendo dalla misurazione puntuale dell'OCP, se ne ricostruisce l'andamento impiegando una linea spezzata tra un punto e l'altro; tale spezzata è la linea nera in figura mentre le misurazioni sono i punti E_0, E_1, E_2, E_3 . A questo punto si posizionano le proiezioni dei punti di monitoraggio sulla linea di base (linea tratteggiata arancione) $E_{b0}, E_{b1}, E_{b2}, E_{b3}$. Si ottiene dunque un trapezio rettangolo le cui basi sono date dai segmenti $E_{b0}-E_0, E_{b1}-E_1, E_{b2}-E_2, E_{b3}-E_3$. L'altezza è invece data dall'intervallo di scansione di 5 minuti. L'area del picco sarà equivalente alla sommatoria delle aree dei trapezi che compongono il picco stesso e sarà misurata in $mV \cdot h$.

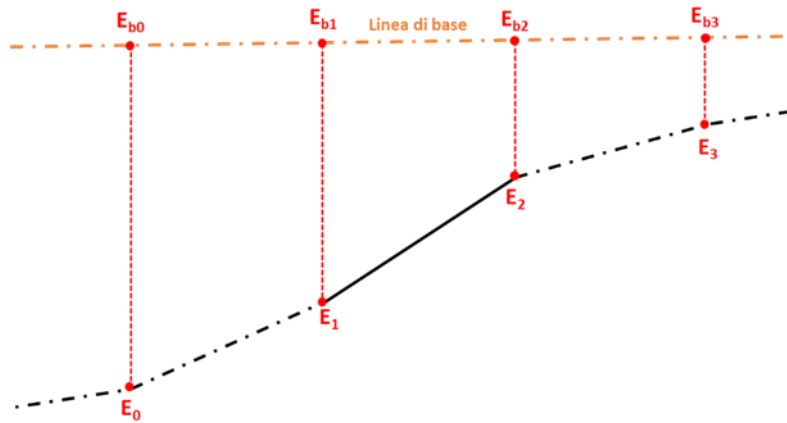
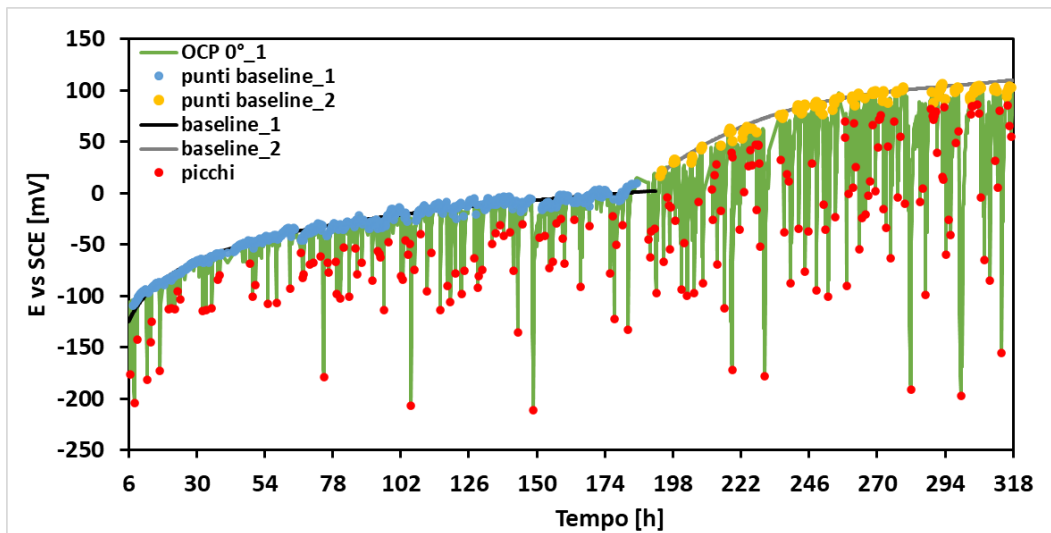


Figura 30: Schematizzazione di un tratto di curva dell'OCP in presenza di un picco. In arancione è evidenziata la linea di base e in nero la curva discreta che descrive il monitoraggio dell'OCP. Il trapezio è definito dai quattro punti rossi, due collocati sulla curva dell'OCP (E_1, E_2) e due nei corrispondenti punti della linea di base (E_{b1}, E_{b2})

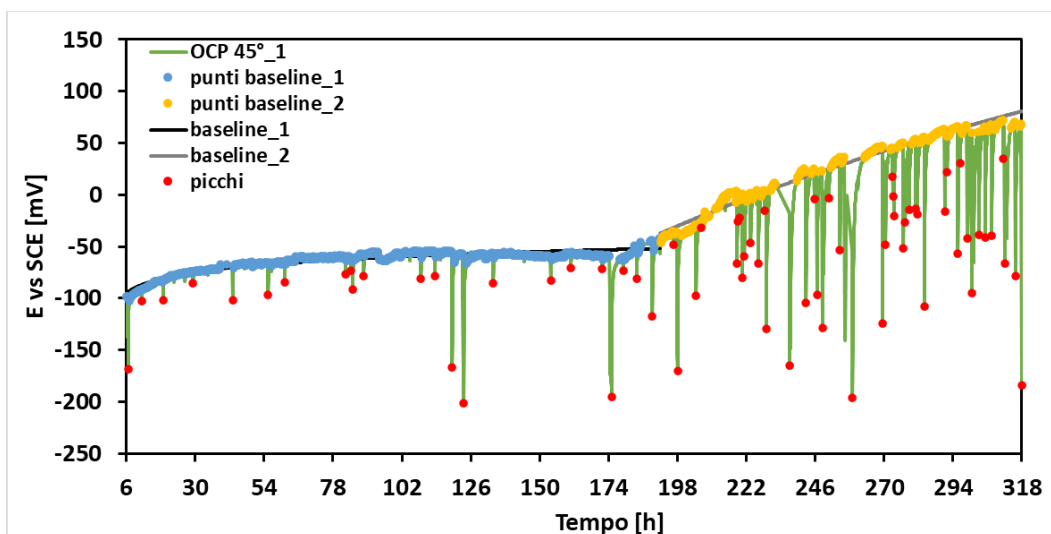
3. Risultati sperimentali e discussione

3.1 Monitoraggio dell'OCP

Le curve ottenute dal monitoraggio dell'OCP tra 6 e 318 ore sono state analizzate ricostruendo una linea di base di ogni curva partendo da punti selezionati tramite soglie applicate prima alle derivate e poi alle curve stesse. Successivamente sono state identificate le cadute di potenziale al di sotto di 10 mV dalla baseline. I grafici elaborati delle curve dell'OCP sono rappresentate nelle figure 31, 32, 33 e 34.

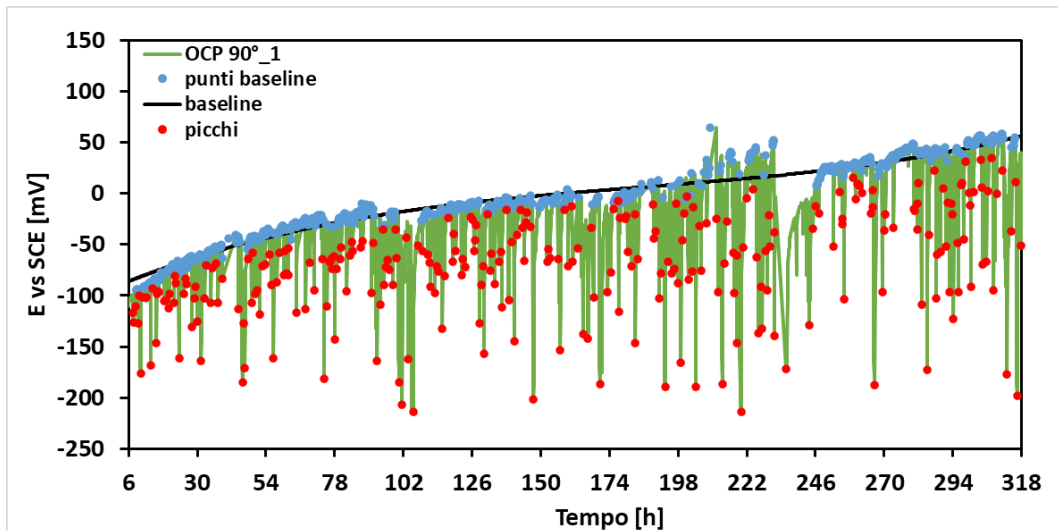


(a)

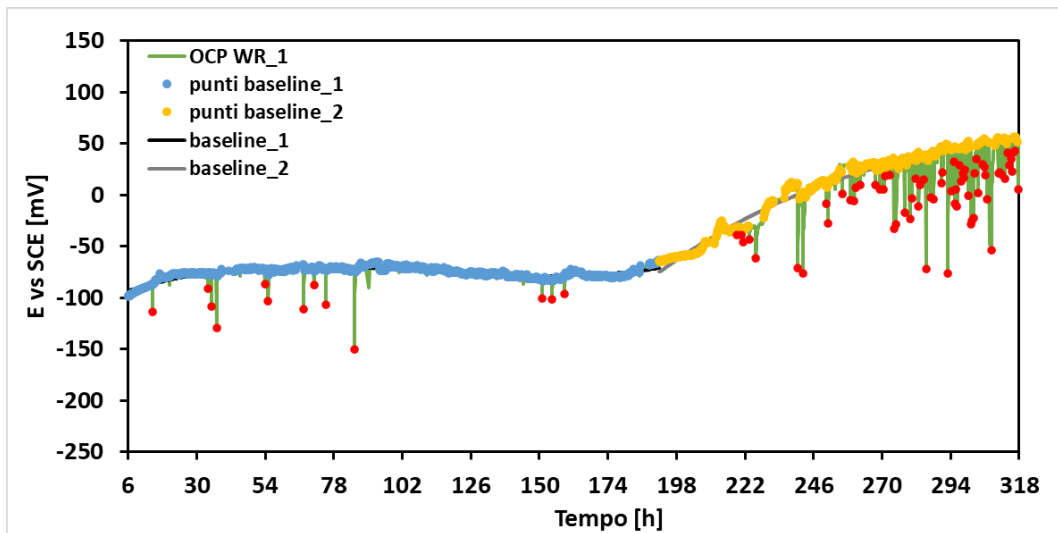


(b)

Figura 31: Curve ottenute dal monitoraggio dell'OCP della prima ripetizione: a) 0°, b) 45°



(a)



(b)

Figura 32: Curve ottenute dal monitoraggio dell'OCP della prima ripetizione: a) 90°, b) WR

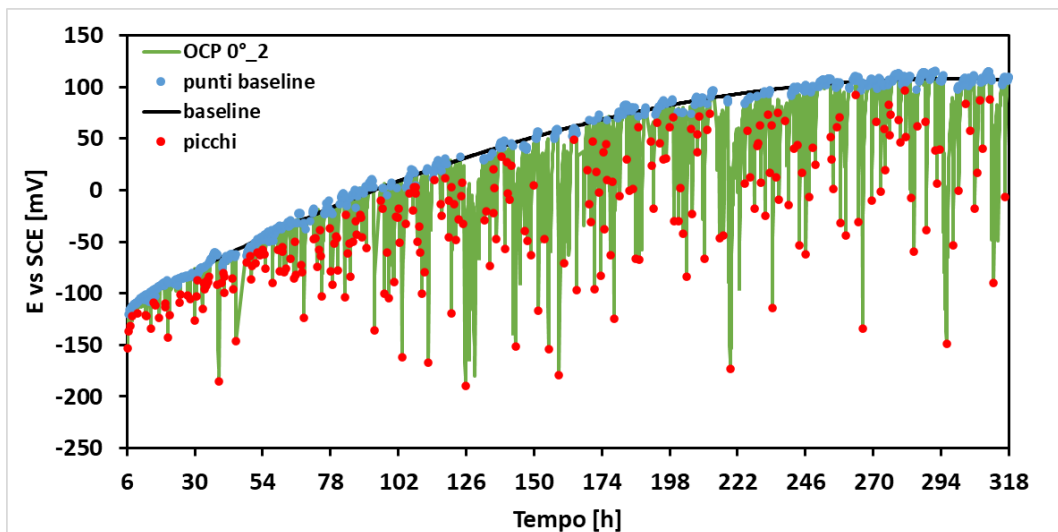
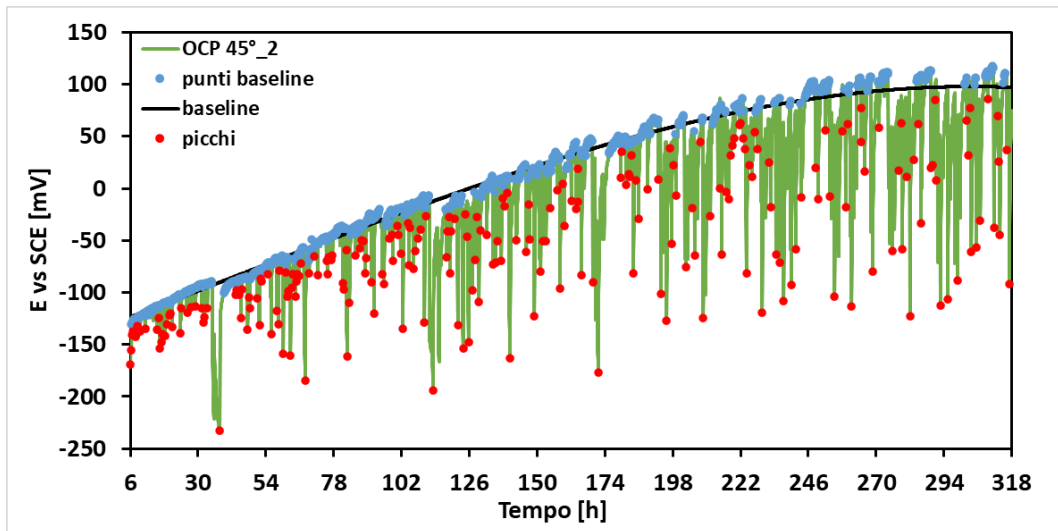
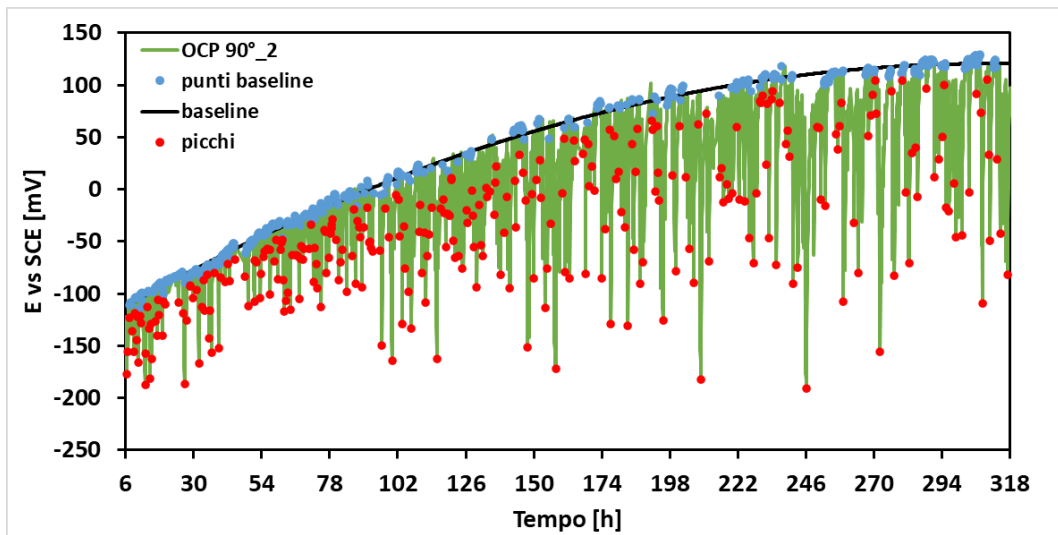


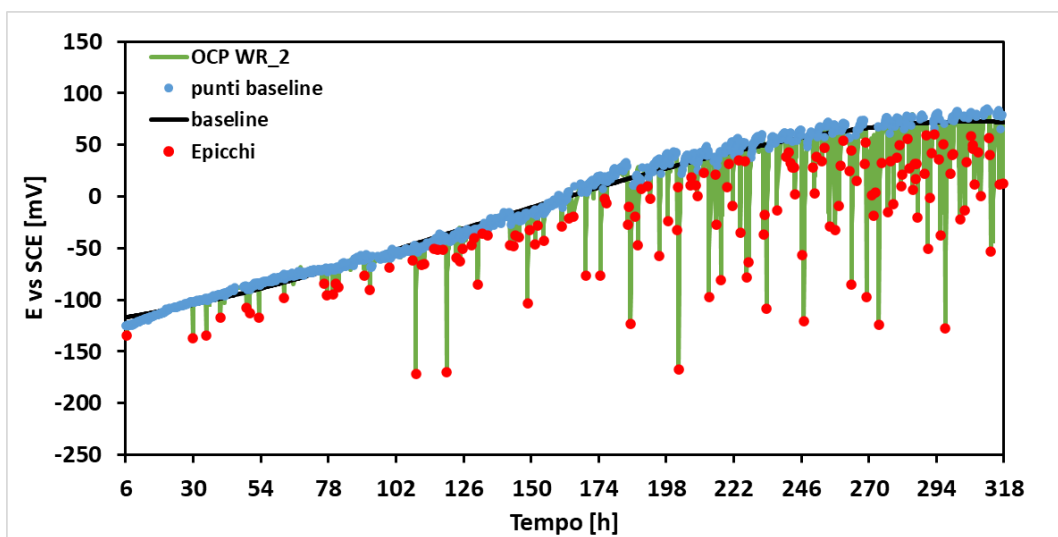
Figura 33: Curva ottenuta dal monitoraggio dell'OCP del campione 0° della seconda ripetizione



(a)



(b)



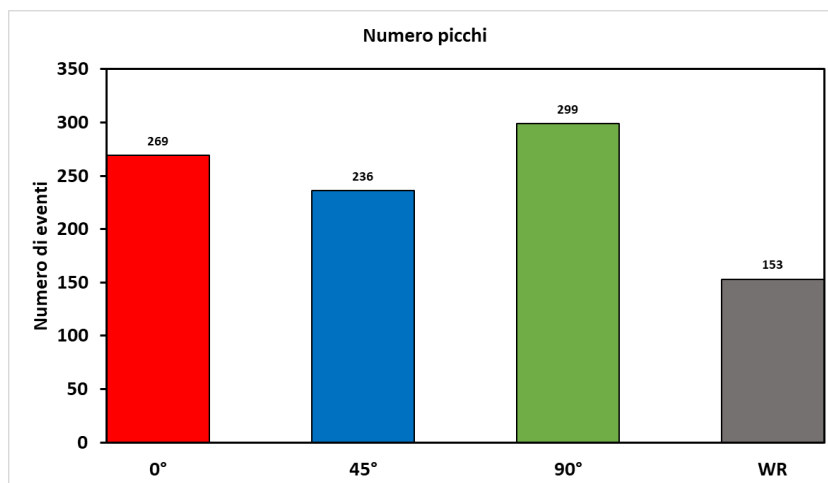
(c)

Figura 34: Curve ottenute dal monitoraggio dell'OCP della seconda ripetizione: a) 45°, b) 90°, c) WR

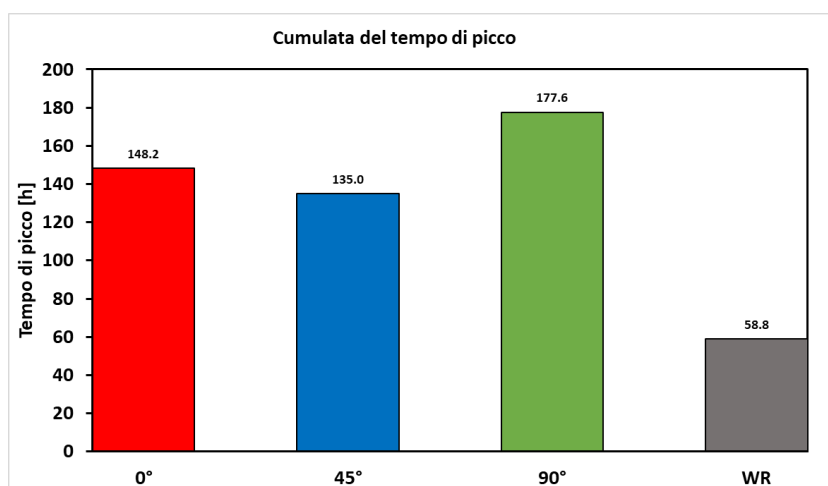
Le curve ottenute dal monitoraggio dell'OCP della prima ripetizione presentano una doppia linea di tendenza non presente in altre ripetizioni, incluse quelle registrate in indagini precedenti: non verranno dunque prese in considerazione in fase di analisi dei picchi. Tale doppia linea non è presente nel 90° che tuttavia presentava importanti segni di corrosione localizzata riconducibili all'evento di attivazione visibile a circa 230h dall'inizio del monitoraggio (figura 32a).

Le curve ottenute dalla seconda ripetizione presentano una crescita del potenziale, intervallato da una serie di picchi dovuti ad eventi di attivazione del film di passivazione che potenzialmente possono determinare fenomeni di corrosione localizzata. Il WR presenta lo stesso comportamento dei campioni BMDTM eccezion fatta per essere caratterizzato da un minor numero di eventi di attivazione a causa di una minore instabilità del film di passivazione. In conseguenza di ciò, il WR produce meno picchi e di minore area. Si può inoltre notare che tutti in campioni l'instabilità aumenta dopo 100-150 ore dall'inizio dell'immersione: dopo questo lasso di tempo il numero di picchi è maggiore rispetto all'inizio, suggerendo un aumento degli eventi in funzione del tempo.

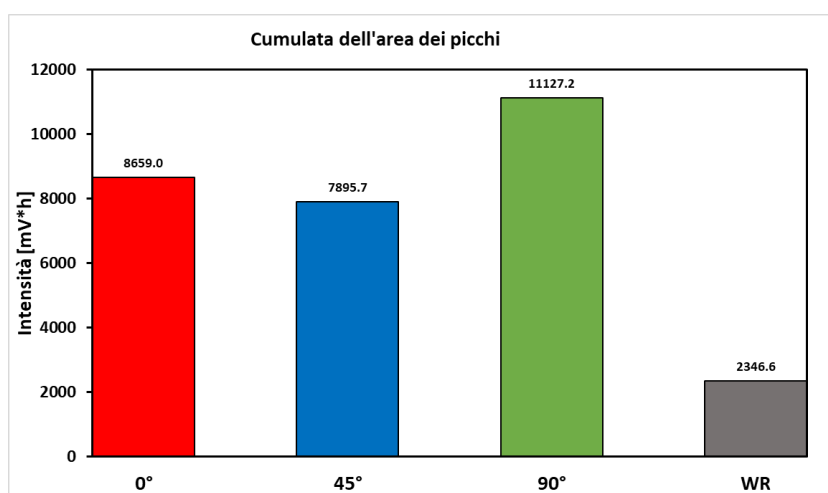
I parametri individuati per l'analisi dei picchi sono stati il numero di picchi, la durata cumulata espressa in ore e l'area cumulata espressa in mV·h (figura 35). Dai dati è emerso che il WR ha ottenuto risultati migliori dei BMDTM in quanto nessuno di questi ultimi si è avvicinato alle prestazioni del forgiato. Tra i campioni stampati, il miglior comportamento è stato ottenuto da quello con orientazione 45° con lo 0° che non si è discostato di molto, mentre il 90° è risultato essere il peggiore. Tutti e tre i parametri confermano quest'andamento generale. È possibile osservare come il WR abbia presentato meno picchi e di minore intensità e durata. Il comportamento dei BMDTM è stato invece meno stabile, con un elevato numero di eventi: è quindi possibile affermare che presentano caratteristiche di resistenza a corrosione peggiori del WR.



(a)



(b)



(c)

Figura 35: Risultati dell'analisi dei picchi: (a) numero totale dei picchi, (b) durata cumulata e (c) area cumulata.

In figura 36 e 37 sono rappresentati rispettivamente l'andamento dell'area cumulata progressiva e del tempo cumulo progressivo. Si può osservare come i campioni stampati e il forgiato abbiano un comportamento differente, con il WR che è nettamente meno instabile. In generale, gli andamenti delle curve di tutti i campioni crescono progressivamente allo stesso modo anche se con velocità diverse. Inoltre, è possibile osservare come nelle prime 100 h circa dall'immersione i campioni stampati abbiano comportamenti sovrapponibili.

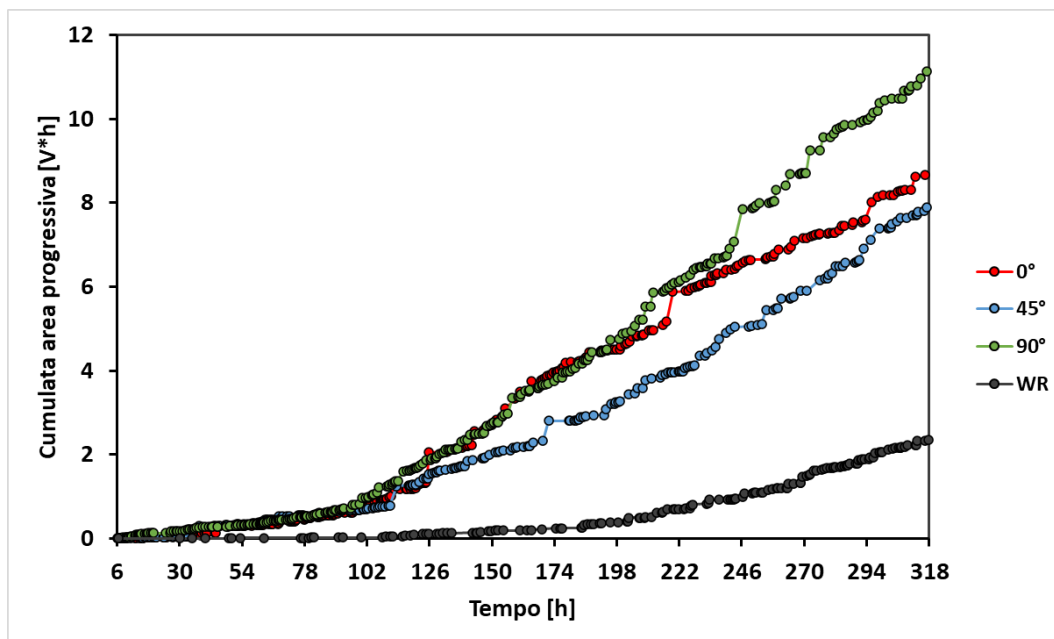


Figura 36: andamento dell'area cumulata progressiva.

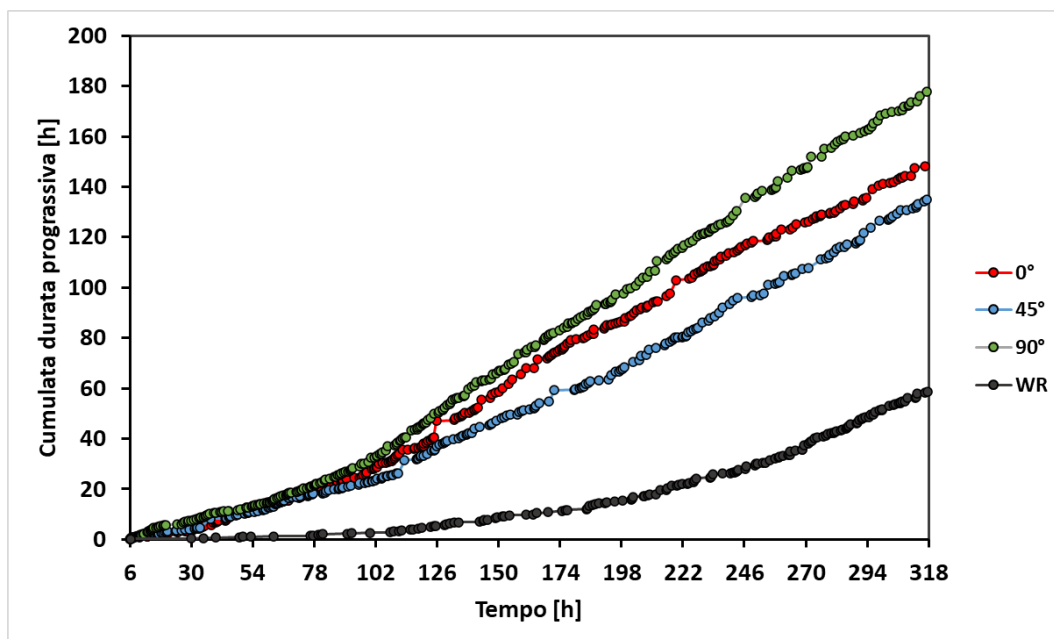


Figura 37: andamento della durata progressiva cumulata.

L'analisi dei range dei picchi è stata impiegata per esaminare l'andamento giornaliero dei picchi; nello specifico il range Δt riporta quanti picchi hanno durata minore o maggiore di 0.5 h per ciascun giorno di monitoraggio (figura 38). Il range area indica il numero di picchi che hanno intensità minore o maggiore di 10 mV·h (figura 39) per ciascun giorno di monitoraggio. Infine il range ΔE mostra la quantità di picchi che ha un valore di ΔE maggiore o minore di 50 mV (figura 40) per ciascun giorno di monitoraggio. Ciò che emerge da quest'analisi è coerente con quanto osservato nell'aumento dell'instabilità dei picchi dopo 100-150 h circa dall'inizio del monitoraggio: si può notare infatti che, mentre all'inizio si osservano picchi di bassa intensità e durata, successivamente si ha un'inversione di tendenza nei campioni stampati con un sempre maggior numero di picchi di elevata area. Per quanto riguarda il WR invece, quest'inversione non avviene anche se nelle ultime ore di monitoraggio i trend di tutti e tre i parametri aumentano sia per i picchi a bassa che per quelli ad alta intensità, durata e diminuzione di potenziale.

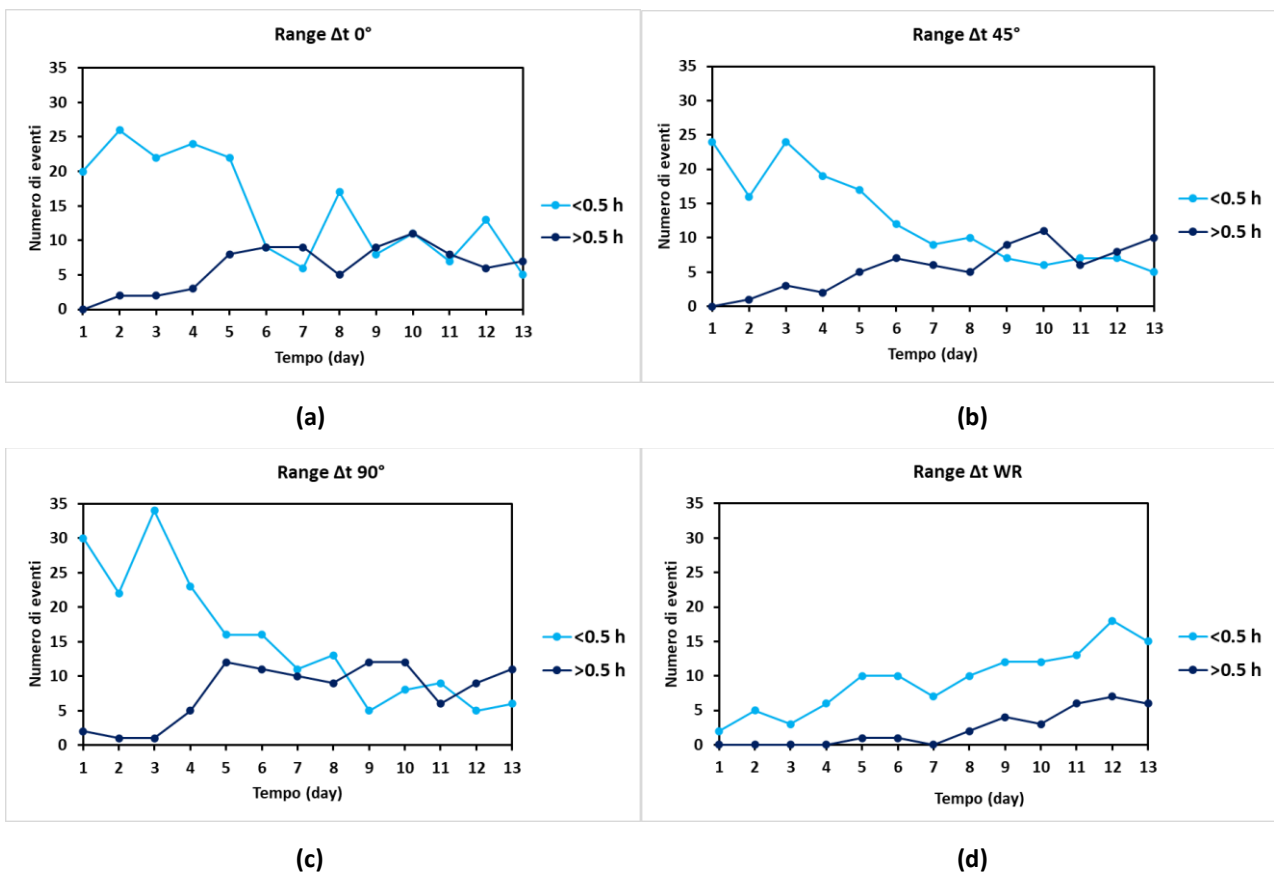
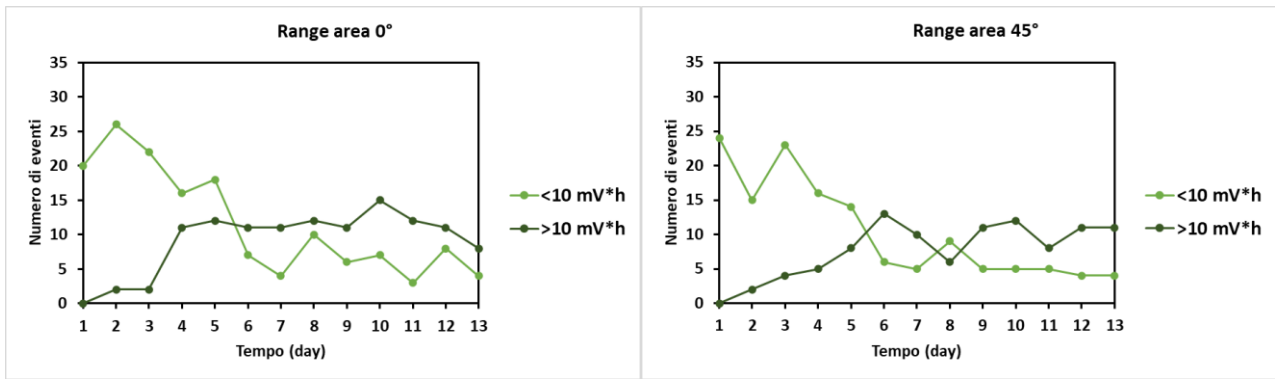
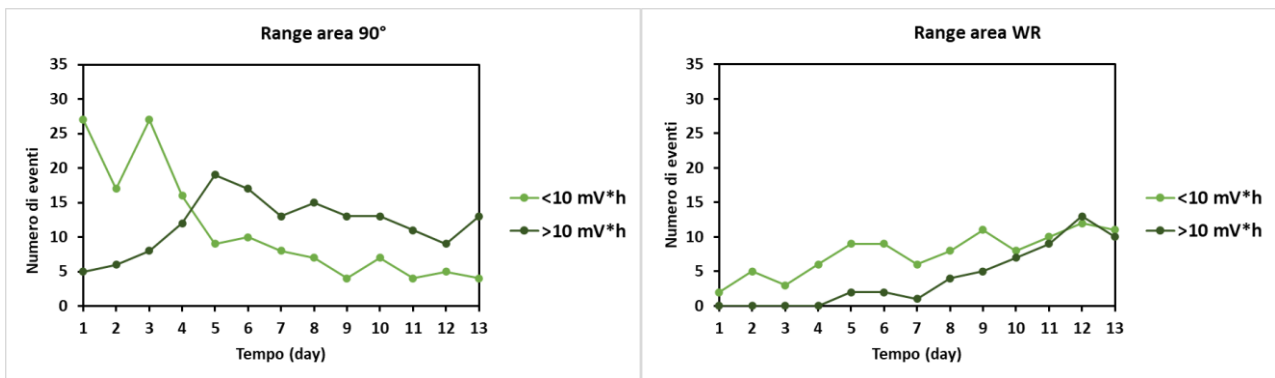


Figura 38: Risultati analisi dei picchi range Δt : (a) 0°, (b) 45°, (c) 90°, (d) WR.



(a)

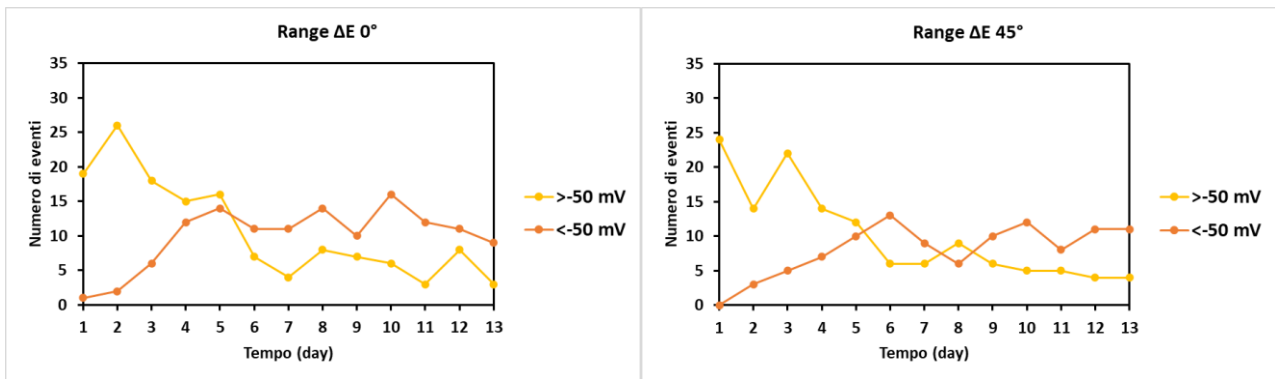
(b)



(c)

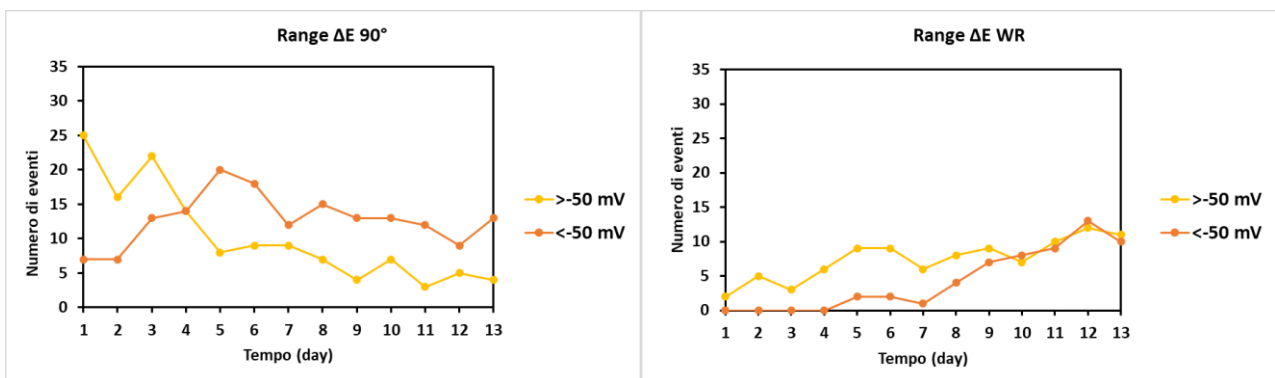
(d)

Figura 39. Risultati analisi dei picchi range area: (a) 0°, (b) 45°, (c) 90°, (d) WR.



(a)

(b)



(c)

(d)

Figura 40. Risultati analisi dei picchi range ΔE: (a) 0°, (b) 45°, (c) 90°, (d) WR.

3.2 Monitoraggio dell'impedenza

Il monitoraggio dell'EIS è stato effettuato a valori di potenziale in cui i campioni erano in condizioni di passività (in pratica in corrispondenza della baseline). I grafici in figura 41 rappresentano i risultati del monitoraggio dell'impedenza tramite il diagramma di Nyquist. Sull'asse delle ascisse è riportata la componente reale dell'impedenza, mentre sull'asse delle ordinate la componente immaginaria. Il modulo dell'impedenza a basse frequenze può essere associato alle proprietà di resistenza a corrosione del film di passivazione: il campione con un film di passivazione denso e compatto avrà un modulo elevato. Dal grafico si può osservare come il modulo dell'impedenza aumenti in funzione del tempo. I risultati ottenuti dal WR sono stati migliori di quelli ottenuti dai campioni BMD™, soprattutto nella parte iniziale del monitoraggio. Questo è coerente con quanto visto nell'analisi dei picchi, in cui il campione WR non presenta picchi di elevata intensità nella parte iniziale del monitoraggio, i quali tendono a presentarsi molto più tardi rispetto ai campioni stampati. Ciò significa che per brevi periodi di immersione, il campione forgiato possiede migliori proprietà di resistenza alla corrosione.

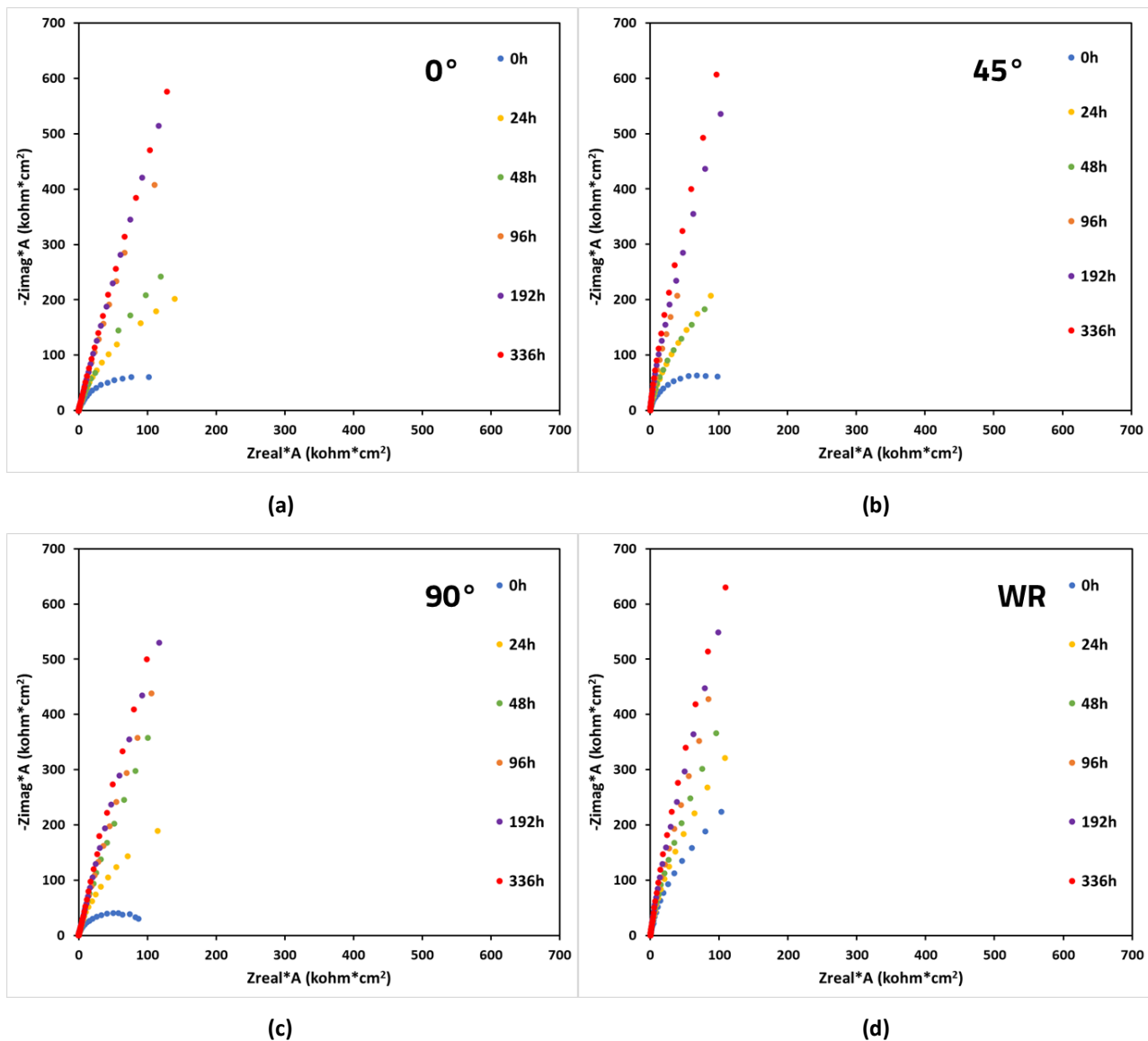


Figura 41. Grafici dei risultati dell'EIS (a) 0°, (b) 45°, (c) 90°, (d) WR.

3.4 Confronto EIS-OCP

Nella figura 42 è rappresentato il confronto tra l'andamento del modulo dell'impedenza, ottenuta a 20 mHz, e la linea di base ottenuta tramite il monitoraggio dell'OCP in funzione del tempo. L'EIS è stato effettuato in condizioni di baseline, di conseguenza si può osservare come l'andamento del modulo dell'impedenza presenti una crescita coerente con l'aumento del potenziale osservato nell'OCP restituendo quindi la stessa informazione.

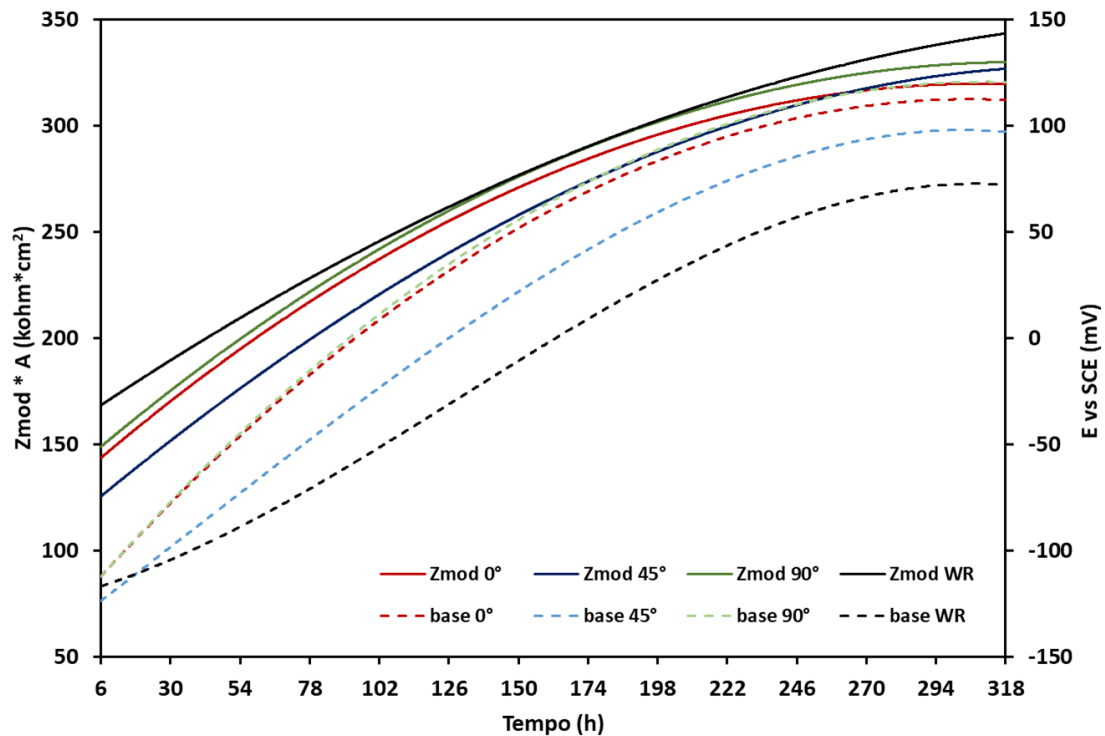


Figura 42: Confronto EIS-OCP.

3.5 Curve di polarizzazione catodica

Le curve ottenute dalla CaPP post-OCP sono state messe a confronto con altre registrate immediatamente dopo l'immersione del campione nell'elettrolita e ripetute 3 volte, il cui risultato è rappresentato nei grafici in figura 43. I grafici mostrano una diminuzione della densità di corrente di corrosione e un aumento del potenziale di corrosione per tutti i campioni; tale aumento è anch'esso coerente con la crescita del potenziale osservata nell'OCP e del modulo dell'impedenza osservata nell'EIS. È possibile osservare una differenza nella pendenza a partire da circa -200 mV e fino a -600 mV in tutti campioni post-OCP. La diminuzione della densità di corrente di corrosione e del tratto catodico (pendenza maggiore dei campioni post rispetto a quelli pre-OCP) potrebbe essere attribuita ad un film di passivazione più resistente alla corrosione localizzata.

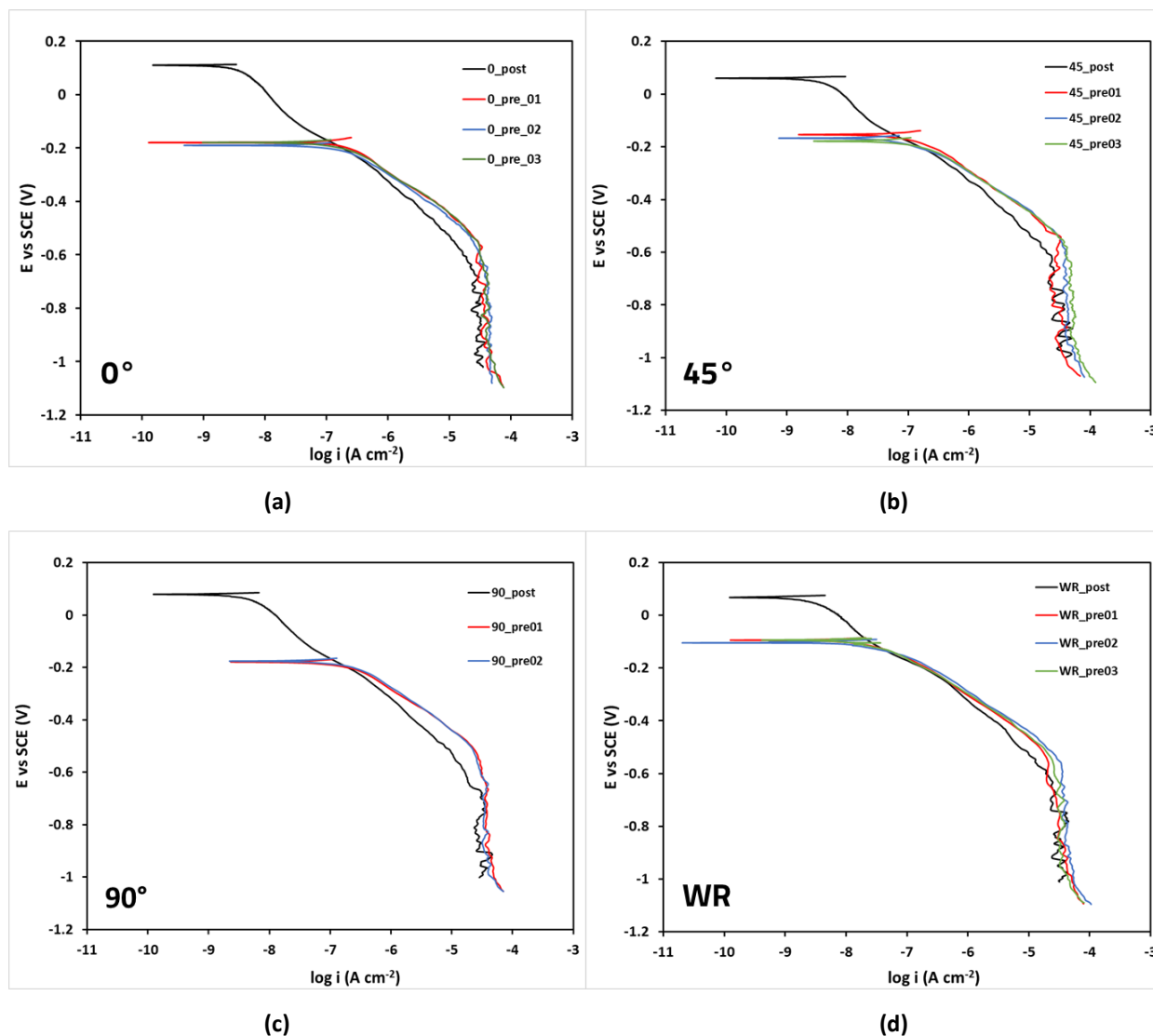


Figura 43: Curve CaPP estrapolate post-OCP confrontate con quelle registrate con campioni appena immersi.

3.6 Curve di polarizzazione anodica ciclica

L'analisi delle curve di polarizzazione anodica ciclica può essere effettuata andando a studiare una serie di parametri e di caratteristiche della curva stessa quali:

- Potenziale di corrosione (E_{corr});
- Potenziale di corrosione localizzata (E_{pit});
- Potenziale di ripassivazione (E_{rip});
- Tratto di passivazione;
- Comportamento passivo.

Dalle curve riportate in figura 44 è possibile evidenziare che nessuno dei campioni si trova in condizioni di passività perfetta poiché il potenziale di ripassivazione notevolmente più basso del potenziale di corrosione. Ciò significa che una volta rotto il film di passivazione, questo non è stato

più in grado di riformarsi sulla superficie del metallo soggetta a corrosione localizzata. È possibile inoltre fare un confronto con le curve ottenute in indagini svolte precedentemente per brevi tempi di immersione [9]. Ciò che emerge a seguito di elevati periodi di immersione, ancora una volta, è un generale aumento di E_{corr} e soprattutto la presenza di un tratto di passivazione non presente nelle analisi eseguite precedentemente. Il tratto di passivazione dei campioni 0° e 45° è simile a quello del WR, con lo 0° che raggiunge un potenziale di pitting anche più elevato. Il 90° invece presenta un tratto di passivazione quasi assente, con una E_{pit} relativamente bassa rispetto agli altri campioni.

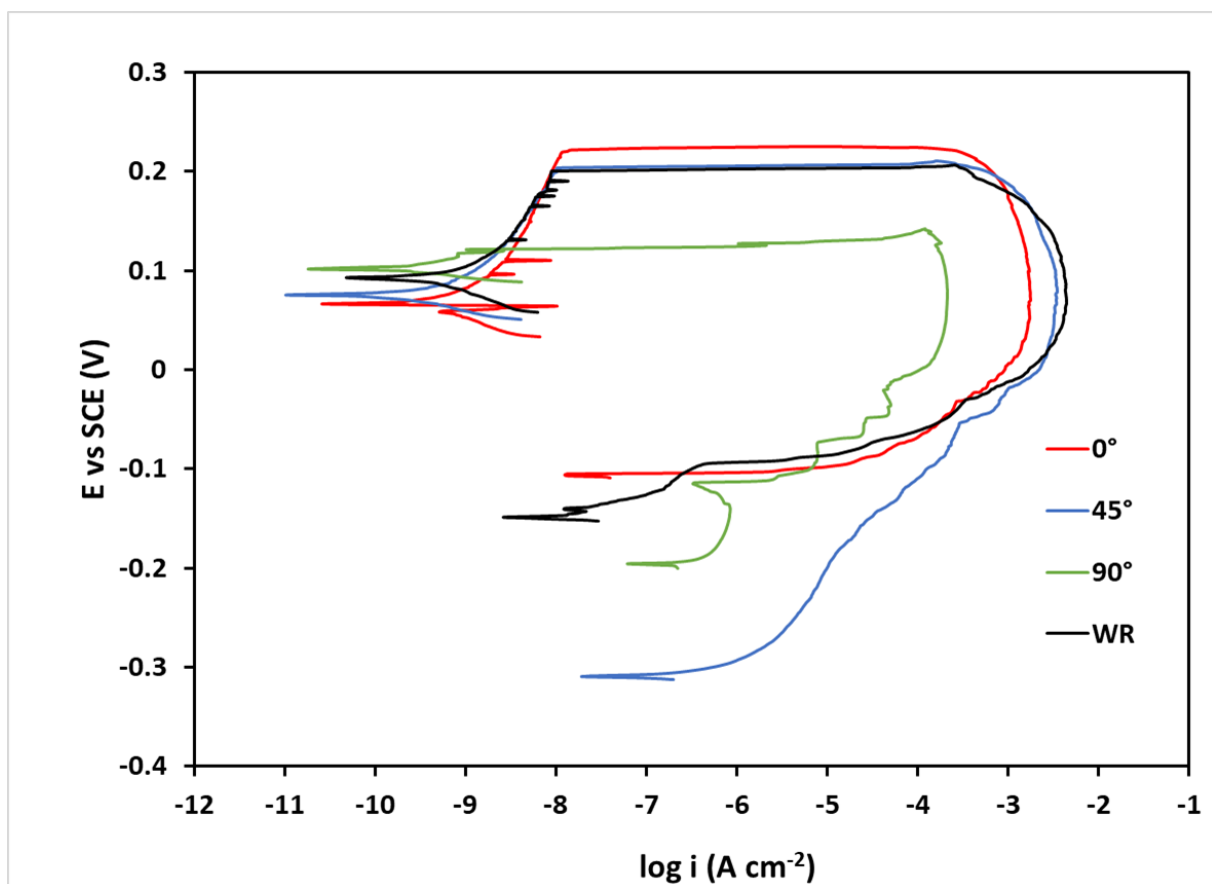


Figura 44: Curve CPP

3.7 Microscopia ottica

A seguito delle indagini elettrochimiche sono state svolte osservazioni al microscopio ottico con l'obiettivo di individuare tracce di corrosione localizzata, nello specifico pitting e crevice. A tale scopo sono stati utilizzati ingrandimenti di 5x, 10x e 20x. È stata riscontrata la presenza di entrambe le tipologie di corrosione localizzata su tutti i campioni su cui sono state effettuate le potenziodinamiche anodiche. La morfologia dei pit è risultata essere variabile con il WR che

presentava tracce di pit con una craterizzazione di bassa entità (figura 45a) mentre nei BMD™ la rottura meccanica dei pit in superficie rivelava profondi crateri sottostanti (figura 45 c,d; figura 46 a,b,d,e). Inoltre sul 90° della prima ripetizione è stato osservato il fenomeno del pitting (figura 47) riconducibile al picco già trattato nel monitoraggio dell'OCP visibile a circa 230h dall'immersione (figura 32a).

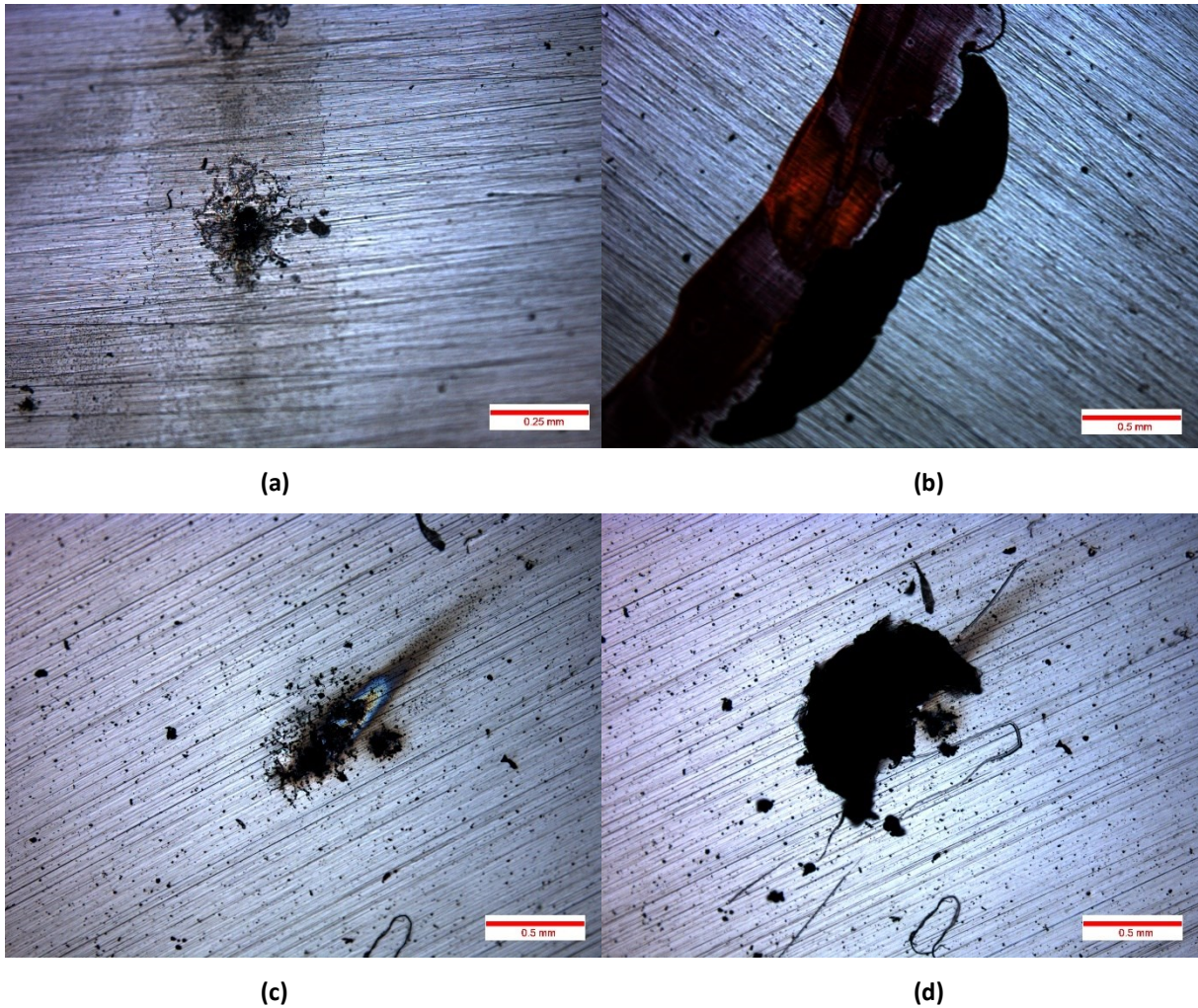
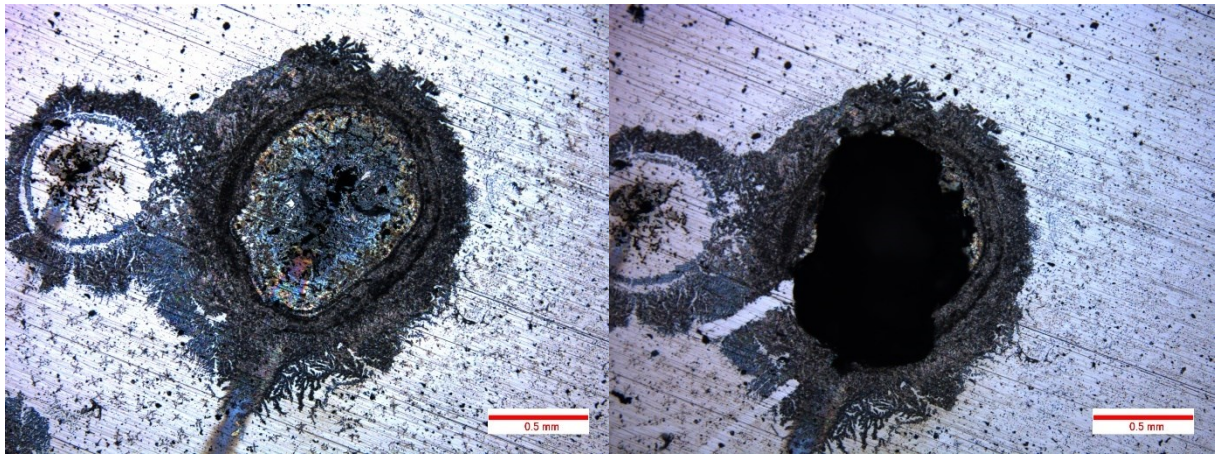
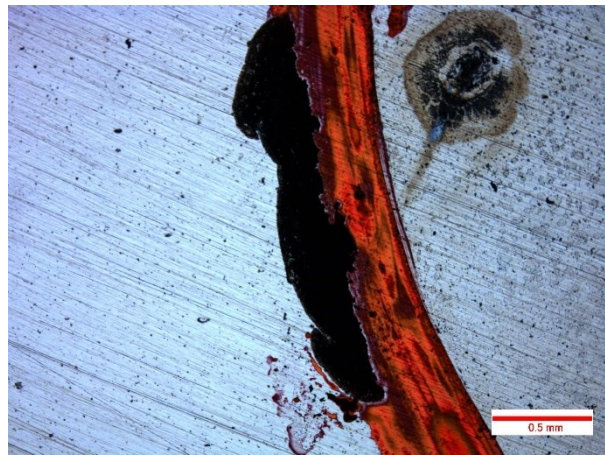


Figura 45: Corrosione localizzata nei campioni: WR (a-b) e 0° (c-d).

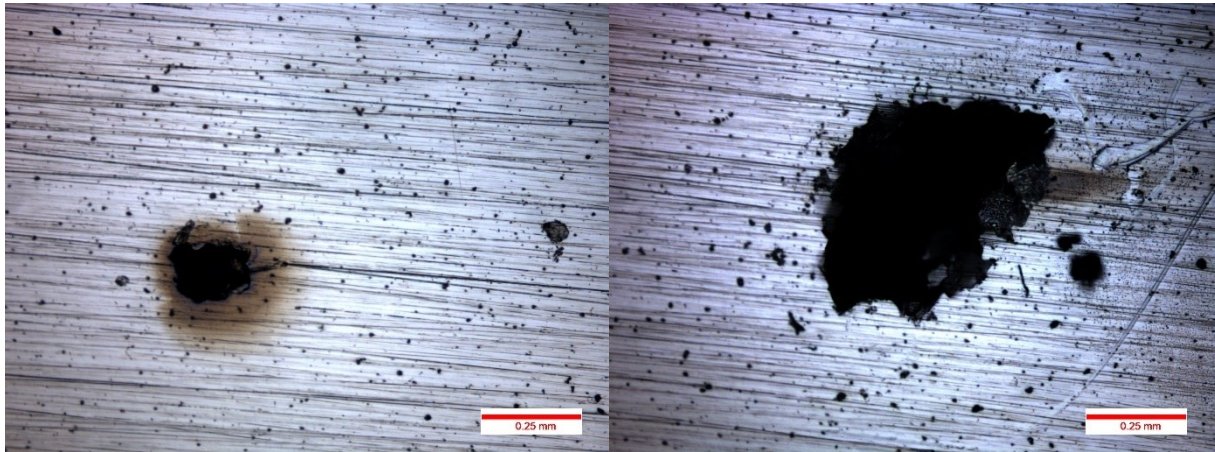


(a)

(b)



(c)



(d)

(e)

Figura 46: Corrosione localizzata nei campioni: 45° (a-b-c) e 90° (d-e).

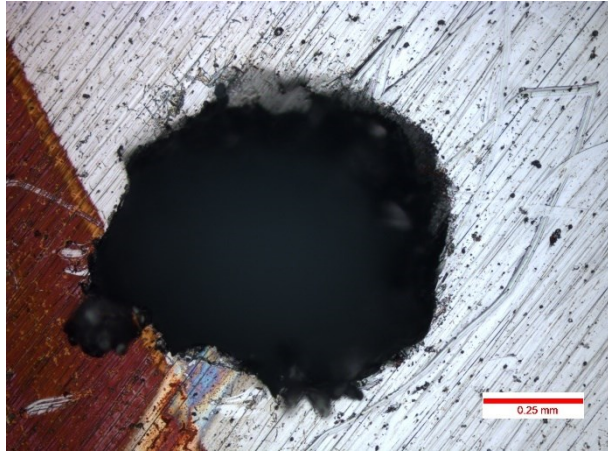


Figura 47: Pit sul 90° della I ripetizione riconducibile all'evento avvenuto a 230h dall'immersione.

4. Conclusioni

L'obiettivo della sperimentazione è stato l'analisi della resistenza a corrosione dell'acciaio inossidabile 17-4 PH realizzato mediante BMD™ in soluzione elettrolitica neutra di NaCl al 3,5 wt.% disciolto in acqua deionizzata. I campioni utilizzati sono stati realizzati secondo orientazioni di crescita di 0°, 45°, 90° rispetto al piano di stampa e messi a confronto con un altro realizzato tramite forgiatura convenzionale. Le indagini svolte sono state: il monitoraggio dell'OCP per 13 giorni, il monitoraggio dell'EIS a 0h, 1h, 6h, e successivamente ogni 24h, la registrazione delle curve CaPP dopo la prima ripetizione e di curve CPP dopo la seconda, infine è stata svolta un'analisi di microscopia ottica.

I risultati delle analisi svolte mostrano una marcata differenza tra i campioni stampati ed il campione forgiato poiché quest'ultimo è nettamente più stabile in termini di numero e intensità delle cadute di potenziale. L'OCP evidenzia che il campione as-sintered che presenta il miglior comportamento è il 45° mentre il peggiore è risultato essere il 90°. Infine, dall'OCP è possibile affermare che avviene un aumento del potenziale in funzione del tempo, trend confermato dalle analisi successive in particolare dall'analisi del modulo dell'impedenza a 20 mHz e dalla differenza nel potenziale di libera corrosione visibile nei grafici delle CaPP. Le CPP evidenziano la presenza, per lunghi periodi di immersione, di un tratto di passivazione, non presente in analisi svolte precedentemente per brevi periodi di immersione. Nonostante ciò, nessuno dei campioni, WR compreso, si trova in condizioni di passività perfetta.

5. Riferimenti Bibliografici

1. Costa, I.; Franco, C. V; Kuniyoshi, C.T.; Rossi, J.L. *Corrosion Resistance of Injection-Molded 17-4PH Steel in Sodium Chloride Solution*; 2006; Vol. 62;.
2. Bellezze, T. Dispense Del Corso “Corrosione e Protezione Dei Materiali.”
3. Boniardi, M.; Casaroli, A. *Gli Acciai Inossidabili*; 2014;
4. Sito AQM Available online: <https://aqm.it/it/failure-analysis/danneggiamento-da-corrosione-di-strutture-e-componenti-metallici/> (accessed on 9 December 2023).
5. Bellezze, T.; Giuliani, G.; Roventi, G. Study of Stainless Steels Corrosion in a Strong Acid Mixture. Part 1: Cyclic Potentiodynamic Polarization Curves Examined by Means of an Analytical Method. *Corros Sci* **2018**, *130*, 113–125, doi:10.1016/j.corsci.2017.10.012.
6. Di Caprio, G. *Gli Acciai Inossidabili*; 2003;
7. Klar, E.; Samal, P.K. *Powder Metallurgy Stainless Steels: Processing, Microstructures, and Properties*; ASM International, Ed.; 2007; ISBN ISBN 1615030522.
8. Hsiao, C.N.; Chiou, C.S.; Yang, J.R. *Aging Reactions in a 17-4 PH Stainless Steel*; 2002; Vol. 74;.
9. Forcellese, P.; Mancina, 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*, doi:10.3390/met12040588.
10. Pramanik, Alokesh.; Basak, A.Kumar. *Stainless Steel: Microstructure, Mechanical Properties and Methods of Application*; ISBN 9781634820806.
11. Koseski, R.P.; Suri, P.; Earhardt, N.B.; German, R.M.; Kwon, Y.S. Microstructural Evolution of Injection Molded Gas- and Water-Atomized 316L Stainless Steel Powder during Sintering. *Materials Science and Engineering: A* **2005**, *390*, 171–177, doi:10.1016/j.msea.2004.08.002.
12. Herzog, D.; Seyda, V.; Wycisk, E.; Emmelmann, C. Additive Manufacturing of Metals. *Acta Mater* **2016**, *117*, 371–392, doi:10.1016/j.actamat.2016.07.019.
13. 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, doi:10.1016/0026-0657(90)90459-T.
14. Beyer, C. Strategic Implications of Current Trends in Additive Manufacturing. *Journal of Manufacturing Science and Engineering, Transactions of the ASME* **2014**, *136*, doi:10.1115/1.4028599.
15. Watson, J.K.; Taminger, K.M.B. A Decision-Support Model for Selecting Additive Manufacturing versus Subtractive Manufacturing Based on Energy Consumption. *J Clean Prod* **2018**, *176*, 1316–1322, doi:10.1016/j.jclepro.2015.12.009.

16. Yakout, M.; Elbestawi, M.A.; Veldhuis, S.C. A Review of Metal Additive Manufacturing Technologies. In Proceedings of the Solid State Phenomena; Trans Tech Publications Ltd, 2018; Vol. 278 SSP, pp. 1–14.
17. Anderson, I.E.; White, E.M.H.; Dehoff, R. Feedstock Powder Processing Research Needs for Additive Manufacturing Development. *Curr Opin Solid State Mater Sci* 2018, 22, 8–15.
18. Sander, G.; Tan, J.; Balan, P.; Gharbi, O.; Feenstra, D.R.; Singer, L.; Thomas, S.; Kelly, R.G.; Scully, J.R.; Birbilis, N. *Corrosion of Additively Manufactured Alloys: A Review*;
19. Gelin, J.C.; Barriere, T.; Dutilly, M. *Experiments and Computational Modeling of Metal Injection Molding for Forming Small Parts*;
20. EPMA Metal Injection Moulding Available online: <https://www.epma.com/metal-injection-moulding> (accessed on 22 December 2023).
21. Di Pompeo, V.; Santecchia, E.; Santoni, A.; Sleem, K.; Cabibbo, M.; Spigarelli, S. Microstructure and Defect Analysis of 17-4PH Stainless Steel Fabricated by the Bound Metal Deposition Additive Manufacturing Technology. *Crystals (Basel)* **2023**, 13, 1312, doi:10.3390/cryst13091312.
22. Desktop Metal Site, Studio System Available online: <https://www.desktopmetal.com/resources/intro-studio-system-metal-3d-printing> (accessed on 4 January 2024).
23. Watson, A.; Belding, J.; Ellis, B.D. Characterization of 17-4 PH Processed via Bound Metal Deposition (BMD). In; 2020; pp. 205–216.
24. Sito Desktop Metal, BMD Available online: <https://www.desktopmetal.com/resources/deep-dive-bmd> (accessed on 5 December 2023).

6. Ringraziamenti

Al termine di questo elaborato mi è d'obbligo porgere un ringraziamento speciale al Prof. Tiziano Bellezze, relatore di questa tesi, per avermi dato l'opportunità di svolgere l'attività di tirocinio grazie alla quale ho potuto accrescere conoscenze e competenze.

Ringrazio Pietro Forcellese, dottorando e amico, per tutto ciò che mi ha insegnato e soprattutto per la pazienza e la fiducia accordatemi.

Ringrazio la mia famiglia, prima sostenitrice di questa scalata, presente nei momenti felici e in quelli di difficoltà; sempre capace di consigliarmi per il meglio.

Ringrazio i miei amici, i miei pilastri, coloro che hanno sempre creduto in me senza mai battere ciglio, anche quando non ci credevo nemmeno io.

Ringrazio coloro che durante questo percorso sono entrati nella mia vita e anche coloro che nel frattempo ne sono usciti: in qualche modo questo è un successo anche vostro.