

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

**Comportamento a corrosione della lega
Ti6246 prodotta per additive manufacturing**



Relatori

Prof.ssa Grassini Sabrina
Prof. Iannucci Leonardo
Prof.ssa Lombardi Mariangela

Candidato

Alessia Arcieri

Marzo 2023

*A Mamma, Papà, Lillo, Roberta e Michele
che hanno da sempre incoraggiato la mia curiosità.*

*Alle mie nonne, farò nei momenti più bui,
quello che eravamo prima uno per l'altra lo siamo ancora.*

Sommario

1. Introduzione	4
1.1 Le leghe di Titanio.....	7
1.1.1 La lega Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo.....	10
1.1.2 La resistenza a corrosione	11
1.2 L'Additive Manufacturing AM	14
1.2.1 La resistenza a corrosione delle leghe prodotte per AM.....	20
2. Materiali e metodi	23
2.1 Materiali.....	23
2.2 Preparazione dei campioni.....	24
2.3 Misure elettrochimiche	25
2.3.1 Potenziale di libera corrosione (OCP).....	26
2.3.2 Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS)	27
2.3.3 Interpretazione degli spettri di impedenza tramite circuito elettrico equivalente ..	29
2.3.4 Curva di polarizzazione.....	33
2.4 Indagini morfologiche superficiali	34
2.4.1 Microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo (FESEM)	34
2.4.2 Diffrazione ai raggi X (XRD)	37
2.5 Trattamento termico.....	39
2.6 Hot salt corrosion cracking.....	40
3. Risultati e discussione.....	42
3.1 Trattamento termico.....	42
3.2 Misure elettrochimiche	44
3.2.1 Potenziale di libera corrosione (OCP).....	44
3.2.2 Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS)	45
3.2.2 Curva di polarizzazione.....	51
3.3 Indagini morfologiche superficiali	56
3.3.1 Microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo (FESEM)	56
3.3.2 Diffrazione ai raggi X (XRD)	59
3.4 Hot salt corrosion cracking.....	60
4. Conclusione.....	63
5. Lista delle immagini.....	65
6. Lista delle tabelle.....	67
7. Riferimenti bibliografici.....	68

8. Ringraziamenti 72

1. Introduzione

Il titanio, presente nel IV gruppo della tavola periodica degli elementi con numero atomico 22 e peso atomico 47.9, è ampiamente distribuito nell'Universo, basti pensare che è presente nelle stelle, nelle polveri interstellari, nei meteoriti e nella superficie terrestre. Allo stato naturale è il nono elemento più diffuso dopo l'ossigeno, il silicio, l'alluminio, il ferro, il magnesio, il calcio, il sodio e il potassio. Tuttavia, è difficile da trovare in alte concentrazioni e non si trova mai allo stato puro, infatti, si presenta sotto forma di ossidi complessi contenenti impurità che rendono il metallo più scuro.

Fu scoperto nel 1791 dal reverendo, mineralogista e chimico britannico William Gregor, che lo individuò nelle rocce di Ilmenite (FeTiO_3). Successivamente, nel 1795 fu il chimico tedesco Heinrich Klaproth, a trovarlo nel minerale rutilo (TiO_2) e capire che si trattasse dello stesso metallo scoperto da Gregor. Grazie alle sue sorprendenti caratteristiche meccaniche, Klaproth decise di dargli il nome dei mitologici Titani, figli di Giove ed Era, i quali non erano dei ma erano abbastanza forti da potersi ribellare a loro [1].

Diventò un prodotto commerciale dopo la seconda metà del XX secolo, quando venne dimostrato che poteva essere prodotto titanio tramite riduzione del tetracloruro di titanio (TiCl_4) principalmente tramite due processi il processo Hunter e il processo Kroll [2].

Il processo Hunter è stato il primo metodo sviluppato per ottenere titanio metallico con una purezza del 99,9%. Consiste in una prima fase in cui viene preparata una miscela di rutilo, cloro e coke; portando la miscela ad una temperatura di circa 800 °C, il coke agisce come agente riducente a cui si lega l'ossigeno del TiO_2 , ottenendo dunque tetracloruro di titanio (TiCl_4) e diossido di carbonio (CO_2):[3]



Nella seconda fase avviene la riduzione del tetracloruro di titanio con il sodio ottenendo il titanio metallico:



Questa reazione è pericolosa poiché esplosiva, infatti non viene utilizzata per la produzione in massa di titanio.

Grazie allo studio di WJ Kroll si arrivò alla nascita dell'attuale industria del titanio su larga scala. Riuscì a produrre il titanio metallico duttile facendo reagire il tetracloruro di titanio (TiCl_4) con il magnesio metallico in un sistema chiuso con un'atmosfera di gas inerte (argon). La prima esposizione di titanio duttile a freddo negli Stati Uniti (prodotto da Kroll presso il Bureau of Mines di Albany, Oregon) ebbe luogo nell'ottobre 1938 [2].

Il processo inizia con un reattore costituito da piani di acciaio al carbonio ed acciaio al cromo-nichel, con uno strato più interno di titanio; dopo averlo pulito ed essiccato, viene creato il vuoto e successivamente riempito di argon. Viene introdotta una quantità di magnesio puro sufficiente a ridurre tutto il TiCl_4 , considerando un ulteriore 15-30% in eccesso. Appena il reattore raggiunge la temperatura di 850 °C, viene introdotto il TiCl_4 purificato e avviene la riduzione con il magnesio [3]:



Intorno al 1940, il Bureau of Mines degli Stati Uniti si interessò alle caratteristiche e alla produzione del titanio metallico. Dopo aver esaminato tutti i processi noti, selezionò il processo Kroll come quello che probabilmente avrebbe prodotto economicamente più titanio e ha installato una serie di reattori per produrre titanio. Una pubblicazione del Bureau nel 1946 descrive un'unità Kroll in grado di produrre lotti da 7 kg (15 libbre) di polvere di titanio di buona qualità mediante riduzione del magnesio, seguita da lisciviazione acida per rimuovere l'eccesso di magnesio e $MgCl_2$ (Figura 1.1) [2].

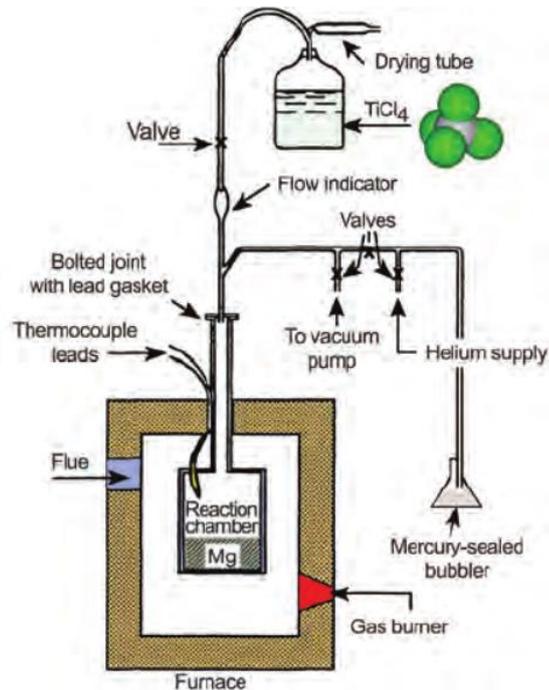


Figura 1.1 Produzione di polvere di titanio utilizzando il processo Kroll. Tratto da [2]

Negli Stati Uniti, tra la fine degli anni '40 e l'inizio degli anni '50, molte aziende iniziano la produzione di titanio grazie anche ad un forte sostegno del governo. Un'unità pilota creata nel 1947 presso DuPont ampliò la produzione fino a raggiungere 800.000 kg (1,8 milioni di libbre) di spugna di titanio nel 1952. Nel 1949 per la prima volta venne ordinato di produrre Titanio per un aereo alla Remington Arms dalla Douglas Company [2].

Altri processi utilizzati sono la riduzione elettrolitica o processi di estrazione che rendono il titanio costoso ma molto utilizzato grazie alle sue elevate proprietà meccaniche, in particolare nelle applicazioni aerospaziali. Infatti, il costo elevato è compensato dalla durata del ciclo di vita. Considerato un materiale strategico per il settore aeronautico e militare fino alla fine della Guerra Fredda, l'estensione ad usi civili è stata possibile solo a partire dalla fine degli anni '80 [1].

Ottima resistenza alla corrosione unita alla biocompatibilità, rendono il titanio e le sue leghe ideali per ambienti marini e applicazioni biomedicali, applicazioni chimiche e petrolchimiche, come tubazioni, pompe, turbine, condensatori e serbatoi per fluidi altamente corrosivi. La

combinazione di elevata resistenza meccanica, rigidità, eccellente tenacità, bassa densità e buona resistenza alla corrosione offerta da varie leghe di titanio a temperature molto basse o elevate consente la riduzione del peso nelle applicazioni ad alte prestazioni. Infatti, il titanio ha la resistenza degli acciai ma è il 45% più leggero [1].

È un metallo di transizione leggero e brillante con un colore bianco-argenteo metallizzato. Solubile in acidi concentrati, ma insolubile in acqua. La sua resistenza a corrosione, superiore a quella di qualsiasi altro metallo ad uso industriale, è determinata da uno strato di ossido TiO_2 passivo e protettivo che si forma quando è esposto alle temperature elevate in aria [2].

D'altra parte, l'elevata resilienza è dettata dal basso modulo elastico del titanio, quindi può subire importanti deformazioni rimanendo in campo elastico. Per questo motivo viene utilizzato anche nella fabbricazione di molle. Presenta inoltre il più elevato tra i rapporti di carico di snervamento e carico di rottura di qualsiasi metallo, ciò consente al titanio di recuperare la sua deformazione appena prima del cedimento anche dopo sollecitazioni elevate [2].

È un materiale con due forme fasi stabili termodinamicamente, infatti da 25 °C fino a 882 °C ha una struttura atomica esagonale compatta che viene chiamata fase α (Figura 1.2 a); per temperature più elevate, è stabile la fase β in cui gli atomi sono disposti secondo una struttura cubica a corpo centrato (Figura 1.2 b) fino a 1670° C, punto di fusione del titanio puro [4].

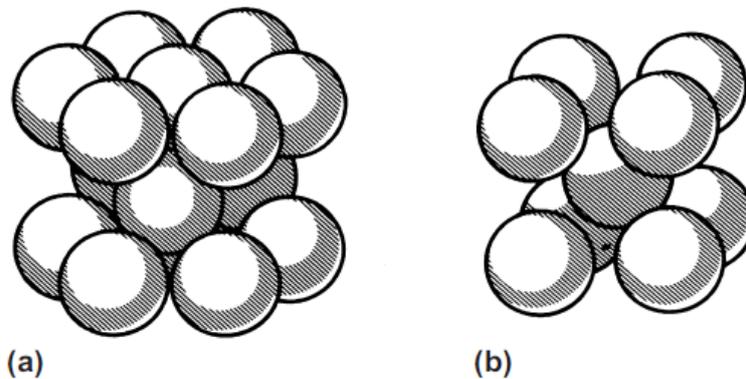


Figura 1.2 Aspetto delle strutture cristalline del titanio a livello atomico:
(a) esagonale, compatto. (b) Cubico, corpo centrato. Tratto da [1].

Al di sopra della temperatura di 400° C, tuttavia, le proprietà di resistenza meccanica peggiorano rapidamente. Il titanio ultra puro è duttile ma ad alte temperature diventa fragile molto rapidamente in quanto assorbe ossigeno, azoto e idrogeno.

Le proprietà meccaniche e il comportamento a corrosione possono essere notevolmente migliorati aggiungendo elementi in lega quali: alluminio, vanadio, manganese, molibdeno, palladio, rame, zirconio e stagno.

1.1 Le leghe di Titanio

Il titanio è un elemento a bassa densità che può essere rafforzato da processi di lega e deformazione. Sebbene la lega abbia un punto di fusione più alto dell'acciaio, la temperatura massima utile per le applicazioni strutturali varia da 427°C a circa 595°C, a seconda della composizione. Con l'aggiunta di alluminio alle leghe di titanio diventano promettenti per applicazioni a temperature fino a 760°C [1].

Il titanio e le sue leghe sono fabbricati in varie forme di prodotto, può essere lavorato per deformazione plastica, fuso, saldato per fusione, brasatura, incollato per diffusione o unito con dispositivi di fissaggio.

Gli elementi utilizzati per la formazione delle leghe di titanio in base alla loro influenza sulle proporzioni delle fasi α e β al di sotto del β -transus, sono divisi in tre gruppi [4]:

- α -stabilizzanti, stabilizzano la fase α quindi, aumentano la temperatura di transizione di fase. L'alluminio è l'elemento più importante di questa categoria, infatti viene aggiunto in molte leghe con un limite del 6% per evitare una significativa presenza di Ti_3Al nella fase α ; tale percentuale è sufficiente per aumentare la temperatura di trasformazione α/β fino a 1000°C. Altri esempi: l'ossigeno, l'azoto e il carbonio;
- Neutrali, non hanno effetto sulla temperatura di transizione. Esempio: stagno e zirconio;
- β -stabilizzanti, diminuiscono la temperatura di transizione di fase, perciò tendono a stabilizzare la fase β . Si dividono in due categorie: β -isomorfi ed β -eutettoidici. Gli elementi β isomorfi maggiormente usati nelle leghe di titanio sono il vanadio, il molibdeno, il niobio. Concentrazioni sufficientemente elevate stabilizzano la fase β a temperatura ambiente.

Invece, fra gli elementi che formano i β eutettoi quelli maggiormente usati in lega di titanio sono il cromo, il ferro e il silicio, mentre il nichel, il rame, il manganese, il tungsteno, il palladio e il bismuto, hanno un uso molto limitato.

Anche l'idrogeno è un β -eutettoide ma limitato a contenuti di 125-150 ppm per problemi di infragilimento.

Aggiungendo elementi in lega al titanio si migliorano anche le proprietà meccaniche, questo rende le leghe ancora più interessanti del metallo puro per l'utilizzo in zone con elevate sollecitazioni meccaniche o in ambienti corrosivi o ad alte temperature. In Figura 1.3 è possibile vedere gli effetti sui diagrammi di fasi dei diversi elementi in lega. Invece, alcuni esempi dell'effetto rinforzante degli elementi di lega di ciascun gruppo sono mostrati nella Tabella 1.1.

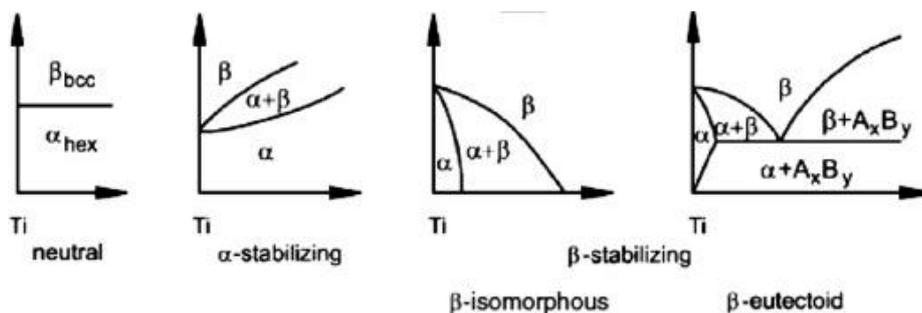


Figura 1.3 Diagramma di fase del titanio con aggiunta di elementi utilizzati per le leghe tratto da [5]

Elementi	% in peso aggiunta al titanio	Carico di snervamento [MPa]	
		Ricotto	Trattato termicamente
Base Titanio	...	241	...
<i>Stabilizzanti α</i>			
Azoto	0.1	483	...
Ossigeno	0.1	365	...
Carbonio	0.1	324	...
Alluminio	4	496	...
<i>Stabilizzanti Neutri</i>			
Zirconio	4	331	...
Stagno	4	310	...
<i>Stabilizzanti β</i>			
Ferro	4	593	703
Cromo	4	510	655
Molibdeno	4	490	620
Tungsteno	4	483	572
Vanadio	4	400	496
Niobio	4	310	324
Idrogeno	0.1	241	...
Silicio	1	448	...

Tabella 1.1: Effetto della lega addizionale sulla resistenza meccanica del titanio. Tratto da [2]

Viene definita lega α quella rinforzata meccanicamente mediante aggiunte, in soluzione solida, di elementi α -stabilizzanti o neutri rendendo la lega monofase. In genere, mostra solo una resistenza moderata poiché non è suscettibile ai trattamenti termici di solubilizzazione ed invecchiamento. Si presta bene alla saldatura, ha un'ottima resistenza all'intaglio e vanta notevoli proprietà in campo criogenico, inoltre è caratterizzata da un'elevata resistenza allo scorrimento ad elevate temperature e all'ossidazione [1].

Esiste invece la lega quasi- α , in cui oltre gli stabilizzanti α , vi è l'aggiunta di piccole quantità (massimo 2%) di stabilizzanti β al fine di migliorare la resistenza meccanica e la lavorabilità, raggiungendo così un compromesso tra elevata resistenza meccanica delle leghe $\alpha+\beta$ e l'ottima resistenza allo scorrimento viscoso delle leghe α . Possono subire trattamenti termici come tempra seguita da invecchiamento. Appartengono a questa classe le leghe commerciali resistenti alle alte temperature più comunemente utilizzate nelle applicazioni aerospaziali. Sono prevalentemente leghe α con una fase β nella microstruttura finale [1].

Vengono definite leghe $\alpha+\beta$ quelle in cui le quantità di elementi di lega stabilizzanti α e β sono bilanciate per avere una proporzione di fase β insieme alla fase α stabile a temperatura ambiente e in condizioni metastabili. La lega $\alpha+\beta$ è una lega che presenta una combinazione ottimale di proprietà meccaniche fino ai 400 °C. In effetti, offre un vantaggio in termini di peso in alternativa agli acciai e alle leghe di alluminio meno resistenti, migliorando al contempo la resistenza alla corrosione. Sono le leghe più comunemente utilizzate poiché presentano una maggiore resistenza meccanica e sono trattabili termicamente rispetto alle leghe α , ma hanno una formabilità e una resistenza al creep inferiori. Differiscono notevolmente nella

composizione e quindi anche nelle proprietà generali come, ad esempio, il modulo di elasticità che si riduce tramite gli stabilizzanti β rispetto al titanio puro. [5]

Nelle leghe β vi è l'aggiunta di un elevato tenore di elementi β -stabilizzanti che consentono la presenza a temperatura ambiente della fase β . Queste leghe sono simili ai metalli refrattari in quanto sono più dense e meno duttili. Quando le leghe presentano a temperatura ambiente il 10-15% di stabilizzanti β prendono il nome di leghe β metastabili. A differenza delle leghe α , le leghe β sono suscettibili all'indurimento mediante un opportuno trattamento termico di invecchiamento, quest'ultimo determina la precipitazione di fase α a grana molto fine ad alte temperature, è probabile che vi sia anche la precipitazione di composti quali $TiCr_2$, ma ciò è indesiderabile in quanto provoca infragilimento. Hanno elevata resistenza meccanica, buona capacità di indurimento e forgiabilità in un ampio intervallo di temperature. Le leghe β metastabili offrono una maggiore tenacità alla frattura rispetto a quelle $\alpha+\beta$ a determinati livelli di resistenza. Nonostante l'elevato peso specifico, presentano mediamente le migliori proprietà a temperatura ambiente [5].

Poiché la fase β è termodinamicamente instabile nel titanio puro al di sotto di 882 °C, un possibile modo per stabilire l'effetto degli elementi di lega su una lega generica è l'indice di stabilità beta SI_β , che determina approssimativamente quanto il materiale tende a trattenere la fase β metastabile a temperatura ambiente ed è calcolato come [6]:

$$SI_\beta = [Mo]_{EQ} - [Al]_{EQ} \text{ (wt. \%)} \quad (1.1)$$

dove $[Mo]_{EQ}$ e $[Al]_{EQ}$ rappresentano le concentrazioni equivalenti rispettivamente di molibdeno e alluminio. Questi parametri possono essere calcolati come [6]:

$$[Mo]_{EQ} = [Mo] + \frac{2}{3} [V] + \frac{1}{3} [Nb] + 3([Fe] + [Cr]) \quad (1.2)$$

$$[Al]_{EQ} = [Al] + \frac{1}{3} [Sn] + \frac{1}{6} [Zr] + 10([C] + [O] + 2[N]) \quad (1.3)$$

La microstruttura mostra cambiamenti nella morfologia delle fasi α e β a seconda della composizione chimica, della storia termica del materiale, della temperatura e della velocità di raffreddamento. Può formare due diverse strutture: lamellare o equiassiale. Possono essere grani grossolani o fini.

- La struttura lamellare permette di migliorare le proprietà di scorrimento viscoso a caldo, ottenere una maggior tenacità e resistenza alla corrosione con una minore resistenza meccanica. Figura 1.4 (i)
- La struttura equiassiale invece, conferisce elevata duttilità e formabilità, eccellenti proprietà di resistenza a fatica a bassi cicli, ottima resistenza a corrosione con una maggiore resistenza meccanica. Figura 1.4 (ii)

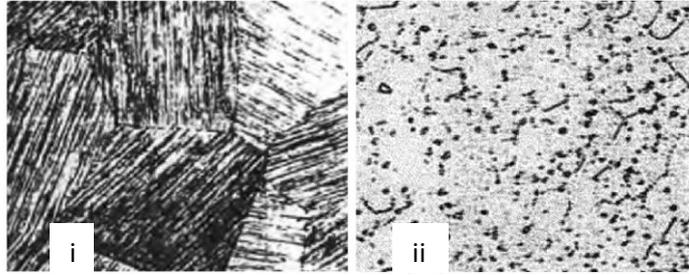


Figura 1.4 (i) *Microstruttura lamellare*; (ii) *Microstruttura equiassiale*. Tratto da [2]

1.1.1 La lega Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo

La lega Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo (o Ti-6246) presenta eccellente resistenza alla corrosione. Il suo contenuto di molibdeno al 6% la rende superiore alla più comune lega di titanio Ti-6Al-4V (o Ti-64).

A causa del fatto che uno strato di ossido regolare e continuo si forma immediatamente quando esposto all'aria, questa lega è ben protetta contro i fenomeni di corrosione. Altri vantaggi sono il suo rapporto resistenza/peso molto elevato (vantaggioso per i componenti aerospaziali), la bassa espansione termica, le proprietà non magnetiche, la buona resistenza alla fatica e la capacità di essere trattato termicamente, ottenendo un carico di rottura di 1040 MPa. Ha un livello di resistenza superiore rispetto al Ti64 e proprietà meccaniche più affidabili alle alte temperature [7].

Questa lega è progettata per combinare le proprietà ad alta temperatura di Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo con livelli di resistenza più elevati. Grazie alle sue caratteristiche, ha potenziali applicazioni dove è più probabile che si verifichi la corrosione, ad esempio, nell'acqua di mare nei dispositivi dei pozzi sottomarini. Altre potenziali applicazioni sono utensili per la perforazione di petrolio e gas come gli alberi per la perforazione di petrolio e gas [7].

Questa lega è un'alternativa e viene utilizzata nei telai per sport motoristici ad alte prestazioni e in altri componenti quando il rapporto dimensioni/peso diventa una considerazione importante.

È tipicamente composta dal 6% di alluminio, 2% di stagno, 4% di zirconio, 6% di molibdeno, vi sono delle impurità minori ma la restante parte è costituita da titanio puro. L'aggiunta di alluminio riduce il peso della fase α , mentre la stabilizza il molibdeno viene aggiunto per stabilizzare la fase β . Stagno e zirconio, elementi neutri, promuovono il rafforzamento in soluzione solida.

La lega Ti-6246 presenta un indice di stabilità beta elevato pari a $SI_{\beta, Ti6246} = -1.33$, per cui viene spesso definita come una lega di tipo duplex β -stabilizzante perché una grande quantità di fase β viene trattenuta a temperatura ambiente [6]. Tuttavia, esiste letteratura secondo cui Ti-6246 è simile ad una lega $\alpha+\beta$ poiché la sua struttura è α alle basse temperature, ma β alle temperature oltre 940 °C [1]. È trattabile termicamente e progettata per combinare le proprietà di resistenza a fatica a basso numero di cicli delle leghe $\alpha+\beta$ con le proprietà di resistenza a lungo termine di Ti-6246 [7].

Viene utilizzato anche per applicazioni con carico a basso numero di cicli fino a 540 °C, ma per applicazioni con alto numero di cicli si consiglia una temperatura operativa massima compresa tra 300 °C e 400 °C.

La temperatura β -transus di questa lega è compresa tra 935 °C e 945 °C. Pertanto, la microstruttura dipende dalla storia della lavorazione e del trattamento termico. Una tipica struttura fine è costituita da particelle α primarie equiassiali circondate da una matrice β parzialmente trasformata. La microstruttura influisce fortemente sulla trazione, sulla tenacità alla frattura e sulle proprietà di fatica ad alto numero di cicli [7].

La differenza microstrutturale più significativa tra Ti-6246 e Ti-64 si presenta a seguito di un raffreddamento rapido delle leghe di titanio in cui, come nel caso della Ti-6246, un aumento della stabilità della fase β causa uno spostamento dalla martensite esagonale a quella ortorombica.

La forma α' martensitica (esagonale) nella lega Ti-6246 si ottiene per rapido raffreddamento a partire da una temperatura maggiore di 800 °C, in cui la trasformazione $\beta \rightarrow \alpha'$ è cineticamente favorita rispetto a quella termodinamicamente più stabile e guidata dalla diffusione: $\beta \rightarrow \alpha + \beta$. Questo tipo di martensite determina una riduzione della duttilità dovuta alla sua capacità di ostacolare il movimento di dislocazione, avendo un effetto di rinforzo molto moderato. La forma α'' martensitica (ortorombica) invece, si ottiene per rapido raffreddamento per temperature maggiori di 880 °C. Sia α' che α'' cristallizzano in una morfologia a listello e le loro caratteristiche microstrutturali sono solitamente indicate come aghi, a causa della loro forma allungata [6].

La microstruttura della matrice β trasformata è costituita da circa il 10% di α' equiassiale e α'' relativamente grossolana e β invecchiata si sostiene che fornisca una combinazione ottimale di resistenza, duttilità e tenacità. In questa lega si trova che piccole placche α'' precipitano nella fase β .

La tempra in acqua di Ti-6246 al di sopra di 880 °C forma una struttura martensitica ortorombica α'' e porta alla morfologia a strisce, è stato segnalato che si verifica durante la lavorazione e porta ad un aumento della durezza. Al di sopra di 527 °C, si verifica un peggioramento delle proprietà meccaniche dovuto alla crescita della fase α precipitata (fino a 627 °C) e alla ridissoluzione della fase α precipitata nella fase β [1].

Si possono ottenere diversi tipi di microstrutture: completamente lamellari (o intreccio a canestro o Widmanstätten), equiassiali (chiamate anche sferiche), e bimodali (dette anche duplex). La temperatura β -transus è di primario interesse in quanto risulta una separazione tra campo singolo (β) e campi bifase ($\alpha+\beta$) [1].

Per confrontare le microstrutture a differenti temperature della lega oggetto di studio in questo lavoro di tesi è stato effettuato un trattamento termico sui campioni. Infine, è stato analizzato il significato e l'effetto del trattamento ai raggi XRD confrontando il risultato con campioni non trattati.

1.1.2 La resistenza a corrosione

La corrosione è un processo del titanio puro e delle sue leghe che porta al deterioramento di metalli o leghe attraverso reazioni di ossido riduzioni. Ciò può derivare dall'interazione di gas

come l'ossigeno, che trasformano gli atomi superficiali in ossidi. Esistono diverse forme di corrosione, ad esempio quella generale, interstiziale o vaiolatura.

Il titanio commercialmente puro (CP) offre resistenza alla corrosione per la maggior parte degli ambienti ad eccezione di quelli contenenti ioni fluoruro; presenta un comportamento migliore rispetto all'acciaio inossidabile in molti ambienti industriali ed è sempre più utilizzato nell'industria chimica in ambienti da leggermente a altamente ossidanti dove, si forma naturalmente una pellicola protettiva di ossido che rimane stabile. È stato riscontrato che il titanio e le sue leghe sono ampiamente immuni al cedimento per corrosione nella maggior parte degli ambienti sebbene le leghe siano meno resistenti alla corrosione rispetto al titanio puro.

Fin dagli anni '60, ci sono state ripetute preoccupazioni riguardanti la suscettibilità delle leghe di titanio per la corrosione sotto sforzo in presenza di sali fusi (HSSCC Hot Salt Stress Corrosion Cracking) ad alta temperatura se esposte ad alogenuri, specialmente cloruri.

Il primo guasto da HSSCC nelle leghe di titanio è stato segnalato nel 1955 da G.W.Bauer dopo aver notato gravi cricche superficiali in Ti-6Al-4V durante i test di creep in laboratorio a 220 °C. L'attacco localizzato che ha portato al cedimento del materiale ha avuto origine dalla superficie a partire da depositi grigi maculati a forma di impronta digitale, per questo Bauer pensò potesse essere stato causato da una contaminazione avvenuta durante la manipolazione dei provini a causa del sale dovuta al sudore [8].

Ciò ha richiamato l'attenzione dei ricercatori di aziende come: Pratt & Whitney, ITT Research Foundation, The Titanium Producers' Laboratories, Rolls Royce, Lockheed, NASA che hanno sviluppato programmi volti a raccogliere degli studi di HSSCC di titanio. Tuttavia, queste osservazioni sono documentate solamente in laboratorio e nei materiali in lamiera stampata a caldo e non in guasti durante l'uso, inoltre uno dei principali problemi affrontati dai ricercatori è stata la grande variabilità dei risultati sperimentali pubblicati.

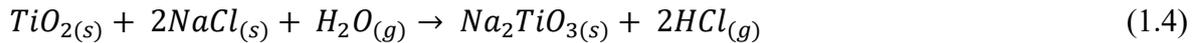
È stato recentemente dimostrato che la cricca a fatica sviluppata dalla tensocorrosione da sali caldi presenta una caratteristica macchia blu nella lega Ti-6246 dopo prove di fatica a basso numero di cicli. L'HSSCC nelle leghe di titanio avviene come un processo in due fasi. L'inizio della cricca con la sua successiva propagazione dipende: dalla cinetica di corrosione, dalla meccanica della frattura e dalle proprietà del materiale. Si ritiene generalmente che l'idrogeno atomico prodotto durante la reazione elettrochimica tra titanio e sali ad alte temperature sia effettivamente responsabile del cedimento. Tuttavia, il meccanismo con cui l'idrogeno infragilisce le leghe di titanio ad alte temperature non è ancora del tutto chiaro [9].

Si fa riferimento alla **Figura 1.5**, che illustra schematicamente il meccanismo di HSSCC utilizzato per la maggior parte degli studi presenti in letteratura [10].

Prima dell'inizio del test, a temperatura ambiente, sulla superficie del campione vi è un sottile strato di ossido TiO_2 passivo su cui viene depositato il sale di NaCl (**Figura 1.5 a**). Successivamente vengono effettuate le prove di fatica a basso numero di cicli ed i provini esposti a temperature comprese tra 400-500 °C. A queste temperature il titanio reagisce con l'ossigeno in un ambiente di aria statica, gli ioni ossigeno diffondono verso l'interno attraverso lo strato di ossido e reagiscono con la lega di base all'interfaccia metallo/ossido.

I depositi di cloruro di sodio reagiscono con il biossido di titanio superficiale (in presenza di umidità) producendo titanato di sodio e acido cloridrico gassoso seguendo la reazione (1.4).

L'acqua presente nella reazione probabilmente è umidità atmosferica, inclusioni liquide nei sali o adsorbita sulla superficie del titanio.



Tale reazione, consuma il film di ossido superficiale passivo che solitamente si autorigenera ma, in ambienti ricchi di HCl sotto il deposito di sale, la rigenerazione è inibita poiché vi è la presenza di un ossidante più forte dell'idrogeno.

In condizioni di carico a fatica, le sollecitazioni di trazione superficiale promuovono l'attività di scorrimento che espone il metallo non ripassivato all'apice della cricca lasciandolo dunque suscettibile all'attacco corrosivo permettendo l'ingresso di strette scanalature nel metallo (**Figura 1.5 b**), in cui avviene la seguente reazione:



Il risultato della reazione (1.5) è la generazione di idrogeno monoatomico e cloruri di titanio. Il $TiCl_4$ nell'intervallo di temperatura 400-500 °C è presente in forma gassosa e volatile, incontrando le molecole d'acqua genera TiO_2 e HCl (**Figura 1.5 c**), tramite la reazione:



L'acido cloridrico gassoso continua a reagire con il metallo appena esposto, producendo idrogeno ed estendendo dunque i canali più in profondità nella lega di base fino all'esaurimento della fornitura di HCl (**Figura 1.5 d**).

Il risultato della segregazione localizzata dell'idrogeno è l'infragilimento di una ristretta regione attorno alla punta del canale di reazione dove ora è probabile che ci sia una concentrazione di stress. Ad un certo punto dopo un sufficiente numero di cicli a fatica, l'applicazione del carico, la tenacità alla frattura della zona localmente fragile scende al di sotto dell'intensità della sollecitazione, all'estremità del canale, favorendo l'innescio di cricche da corrosione. Al raggiungimento di un valore critico, l'intensità della sollecitazione alla base della cricca supererà la resistenza alla frattura della regione con alta concentrazione di idrogeno, consentendo un incremento della dimensione della cricca.

Lo spessore dell'ossido è massimo all'origine dove l'esposizione è stata maggiore, e diminuisce gradualmente fino al punto sulla superficie della frattura che coincide con il passaggio alla frattura rapida. In questo caso, è stato dimostrato che la macchia blu presente in questa zona è associata a un improvviso cambiamento dello spessore dell'ossido, che misura oltre 250 nm all'interno della macchia blu e meno di 50 nm immediatamente adiacenti ad essa [10]. Si ritiene quindi che lo strato di macchie blu si formi tramite la reazione (1.6) e sia associato alla deposizione e alla conseguente rottura del prodotto di reazione del TiO_2 in prossimità della cricca.

Pertanto, vi è differenza tra un colore di rinvenimento e una macchia blu considerando che il primo risulta come conseguenza dell'esposizione diretta ad alta temperatura del titanio nel tempo, il secondo risulta come un prodotto dell'idrolisi dei cloruri di titanio, a seguito del meccanismo di HSSCC.

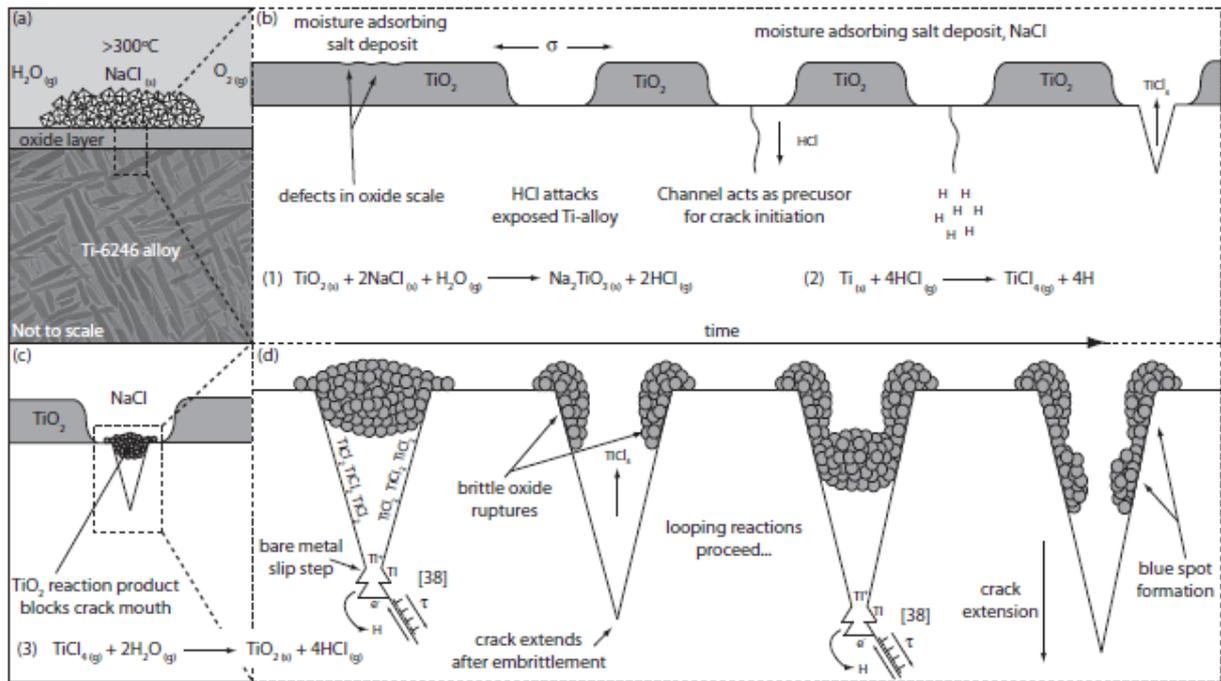


Figura 1.5 Meccanismo HSSCC: (a) deposizione di NaCl; (b) nucleazione della cricca HSSCC; (c) il TiCl_4 volatile reagisce con molecole d'acqua o ossigeno per formare TiO_2 all'imboccatura della fessura; e (d) formazione di macchie blu - TiO_2 sovrapposto e miscelato con cloruri di Titanio. Tratto da [10]

1.2 L'Additive Manufacturing AM

Il termine "Additive Manufacturing" (AM) è usato per descrivere una famiglia di tecnologie di produzione innovative e dirompenti che consentono di ottenere prodotti direttamente da file di progettazione assistita da computer (CAD, computer aided design). La tecnologia AM è particolarmente interessante nei settori aerospaziale e biomedico, ad esempio, in cui sono richieste parti di alta qualità, altamente personalizzabili; un'altra interessante applicazione riguarda i piccoli lotti di produzione che di solito non sono economicamente sostenibili con le tecniche convenzionali. Tutte queste caratteristiche sono particolarmente vantaggiose anche nei settori in cui la lega Ti-6246 è già in uso, come quello automobilistico e aerospaziale. [6]

La tecnologia AM, sviluppata rapidamente negli ultimi anni, a differenza del metodo "Traditional Manufacturing" (TM), è basata su una produzione a strati. Tra i numerosi vantaggi vi è il risparmio di materiale, la capacità di produrre parti senza stampi e la libertà di progettare parti con forme complesse. [11]

Una caratteristica condivisa in ogni processo AM è il punto di partenza: il modello 3D; vengono utilizzati software per impostare la geometria creando, quindi, ciò che è conosciuto come progettazione assistita da computer. Inoltre, se esiste già una parte dell'oggetto che si desidera produrre, la sua forma può essere scansata per ottenere i dati del suo modello digitale e riprodurlo mediante la macchina 3D. Una seconda caratteristica comune è il meccanismo di fabbricazione, che si basa sulla realizzazione strato dopo strato.

È possibile suddividere in 5 step fondamentali il processo di produzione additiva [12]:

1. **Progettazione:** lo sviluppo di componenti e prodotti da fabbricare con il processo additivo prevede innanzitutto la progettazione utilizzando strumenti di modellazione avanzati come CAD o CAE (computer aided engineering). Grazie alla natura del processo è possibile generare geometrie complesse.
2. **Verifica:** una volta completata la progettazione, i file vengono esportati secondo gli standard di stampa 3D. Il formato di file più comune è STL, che consiste in mesh di superficie triangolata che definiscono la geometria completa. I file vengono esportati per essere inseriti correttamente negli strumenti di laminazione o slicers. Tuttavia, si raccomanda di eseguire una fase di verifica della superficie, poiché si potrebbero generare discontinuità o orientamenti errati delle normali che definiscono i triangoli della superficie
3. **Slicing:** un programma che genera il codice macchina contenente proprietà, parametri e traiettorie del processo. È importante definire i parametri di processo corretti in base al progetto e alle proprietà del materiale. I parametri principali comuni a molti processi sono: lo spessore dello strato, la velocità di produzione, la temperatura e la percentuale di riempimento. Il risultato di questa definizione del processo è un file di percorso macchina che viene trasferito alla macchina da stampa per avviare il processo.
4. **Stampa 3D:** il processo fisico di materializzazione della parte sulla stampante 3D interessata. Le sue caratteristiche dipendono dalla tecnologia scelta. Una caratteristica comune a tutte le tecnologie è la durata estesa del processo inoltre, di solito, richiede una post-lavorazione rispetto ai processi di produzione convenzionali come lo stampaggio a iniezione.
5. **Post-elaborazione:** a seconda delle caratteristiche del processo, sono necessari più o meno interventi per ottenere una finitura e caratteristiche specifiche del prodotto. Le operazioni comuni a tutte le tecniche sono: la rimozione del pezzo dalla superficie stampata, la rimozione del materiale di base, il processo di finitura superficiale e il trattamento termico e superficiale.

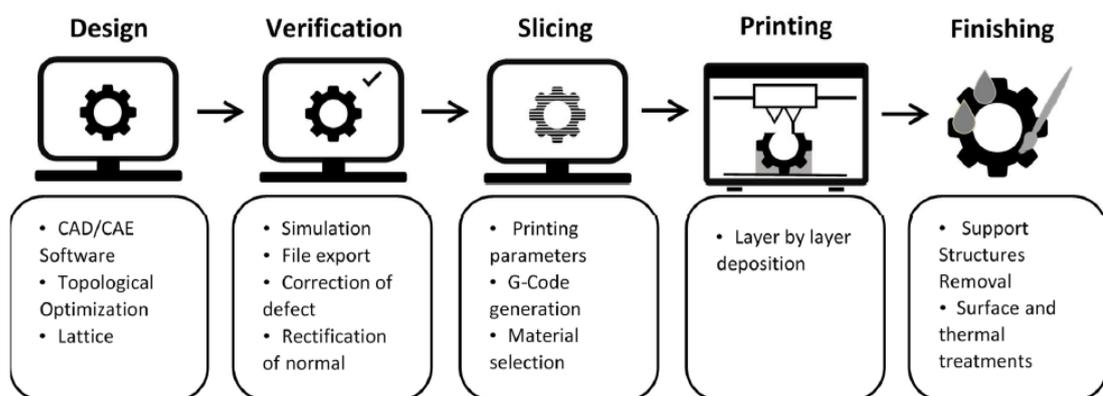


Figura 1.6 Flusso di lavoro per AM. Tratto da [12]

Il processo AM, a differenza della maggior parte dei TM, prevede la sovrapposizione di materiali per formare una parte. Il processo TM in genere inizia con un blocco di materiale e

elimina il materiale. Con la produzione additiva l'oggetto desiderato è prodotto per addizione, non per sottrazione come TM, riducendo così al minimo gli scarti.

Vi è una differenza tra i metodi diretti e quelli indiretti di fabbricazione additiva dei metalli (MAM, metal additive manufacturing), riguarda l'applicazione data al pezzo stampato. Nel MAM diretto, il pezzo in metallo è il prodotto finale e viene prodotto solo in base alle specifiche e ai requisiti di progettazione. Nel MAM indiretto, il pezzo stampato è un modello o master tool, che viene poi utilizzato nei processi di produzione convenzionali per ottenere il pezzo metallico finale.

Lo standard EN ISO/ASTM 52921 (2015) classifica i processi di produzione additiva in sette categorie (**Figura 1.7**).

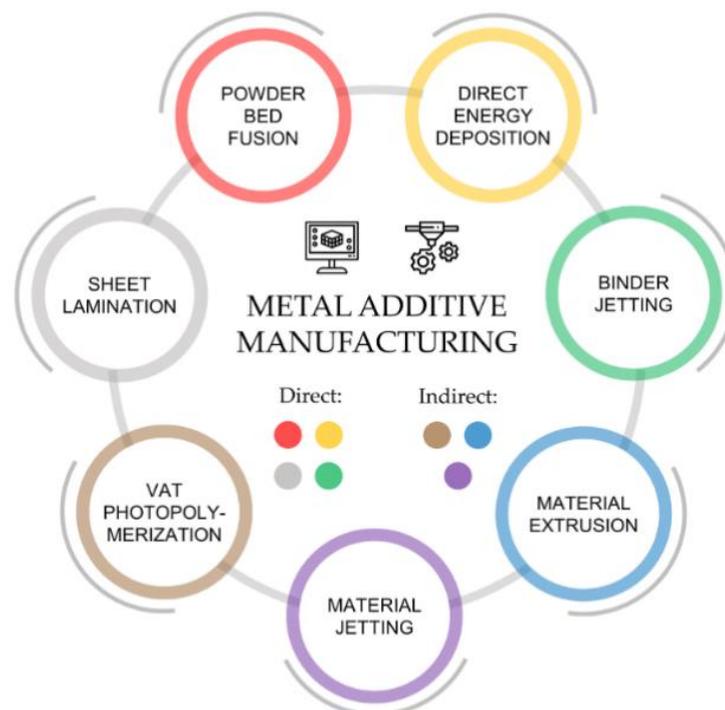


Figura 1.7 Classificazione della manifattura additiva con identificazione della sua idoneità diretta e indiretta a costruire parti metalliche. Tratto da [13].

Quattro sono le categorie di MAM diretto attualmente utilizzate per la produzione di parti metalliche: getto di legante (BJ, binder jetting), fusione a letto di polvere (PBF, powder bed fusion), laminazione in fogli (SL, sheet lamination) e deposizione diretta di energia (DED, directed energy deposition) [13]:

- BJ: in questo processo le polveri vengono fatte aderire tramite un legante (binder) depositato tramite una stampante a getto d'inchiostro. Dopo la formazione di ogni strato, la piattaforma costruita viene abbassata per consentire la formazione dello strato successivo (**Figura 1.8 a**).
- SL: è realizzato unendo strati di sottili fogli metallici (con un rullo di alimentazione) per formare un unico pezzo, che viene poi tagliato nel pezzo desiderato mediante fresatura. L'incollaggio adesivo, la saldatura ad ultrasuoni e la saldatura per attrito possono essere utilizzati per unire strati successivi di lastre (**Figura 1.8 b**).

- PBF: vengono prodotte parti metalliche tagliando la geometria in strati e aggiungendo singole particelle di polvere uno strato alla volta sulla piattaforma di stampaggio mediante una fonte di energia termica focalizzata. Il percorso di lavorazione è simile a quello del BJ, in cui la polvere rimane ferma nella piattaforma di costruzione e viene unita selettivamente strato per strato secondo un percorso predefinito fino a ottenere la forma e l'altezza del pezzo richieste (Figura 1.8 c). Tuttavia, a differenza del BJ, che utilizza un legante liquido, il PBF utilizza una fonte di energia termica per fondere le singole particelle di polvere ad esempio il laser, questo processo verrà descritto in seguito.

- DED: produce parti metalliche introducendo polvere o filo attraverso un ugello in un componente da costruzione e fondendolo con una fonte di energia termica focalizzata. Questo processo non utilizza leganti e, a differenza del PBF, non rimane fermo strato per strato durante la realizzazione dei pezzi, poiché il materiale scorre attraverso l'alimentatore e si scioglie al momento della deposizione (Figura 1.8 d).

A differenza del binder jetting e della laminazione in fogli che hanno applicazioni commerciali limitate, sia la fusione a letto di polvere (PBF) che sia la deposizione a energia diretta (DED) hanno dimostrato di avere un'ampia gamma di applicazioni per la costruzione di parti metalliche 3D [14].

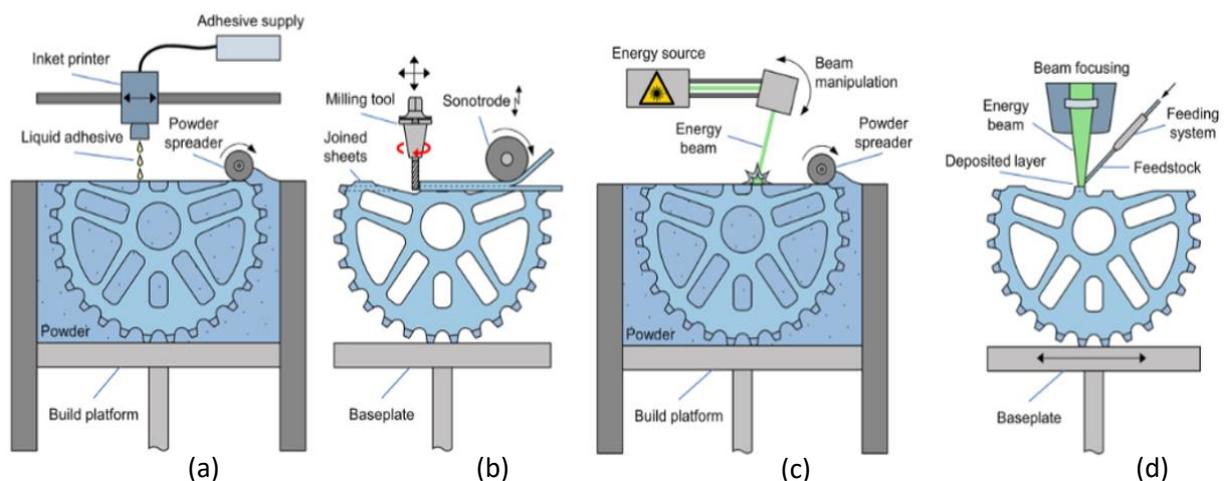


Figura 1.8 Metodi diretti di AM: a) getto di legante BJ, b) laminazione in fogli SL, c) fusione a letto di polvere PBF, d) deposizione diretta di energia DED. Tratto da [13]

Le altre tre categorie, la fotopolimerizzazione in vasca (VP, vat photopolymerization), la fusione di materiali (MJ, material jetting) e l'estrusione di materiali (ME, material extrusion), sono utilizzate per produrre parti in polimero e parti in polimero altamente riempite, costituite principalmente da miscele di polveri metalliche o ceramiche e polimeri. Questi processi sono meno applicabili alla produzione di parti in metallo puro e leghe [13].

- VT: crea parti tridimensionali polimerizzando e incollando selettivamente tra loro mediante reticolazione di speciali resine liquide, chiamate fotopolimeri, attraverso la polimerizzazione attivata dalla luce (luce ultravioletta). I principali svantaggi dei fotopolimeri sono il loro costo più elevato rispetto ai termoplastici e la loro mancanza di resistenza strutturale, che li rende inclini all'invecchiamento e alla deformazione dei pezzi.

- MJ: I pezzi sono realizzati stratificando strati di resina fotopolimerica liquida con una testina a getto d'inchiostro, polimerizzandoli con la luce UV e incollandoli insieme. Il processo di produzione additiva basato sul getto di materiale è tra i più accurati per creare superfici sottili, altamente precise e lisce.

- ME: vengono depositati strati di polimero termoplastico e il polimero viene continuamente estruso da un ugello riscaldato per costruire parti 3D. Il processo basato sull'estrusione del materiale non è veloce o preciso come altri processi di stampaggio additivo. Tuttavia, è relativamente utilizzato per la produzione economica di prototipi non funzionali, grazie al basso costo dei materiali termoplastici come il nylon e l'ABS.

Tra i processi PBF che differiscono tra loro per la sorgente energetica utilizzata vi è la fusione a letto di polvere tramite laser (PBF-LB/M, Laser-based Powder Bed Fusion) che impiega, come suggerisce il nome, un laser per la produzione additiva del metallo.

Per avviare la stampa, la stampante 3D riempie la camera di gas inerte e la riscalda alla temperatura ottimale per la stampa. Uno strato sottile di polvere viene quindi depositato alla piastra in base allo spessore dello strato precedentemente definito nel software. Un laser a fibre ottiche (200-400 W) viene quindi utilizzato per scansionare una sezione trasversale del pezzo e fondere le particelle metalliche. Una volta completato lo strato, è possibile spostare la piastra verso il basso e aggiungere lo strato successivo di polvere. Il processo, rappresentato in **Figura 1.9** viene ripetuto per ottenere il pezzo finito [15].

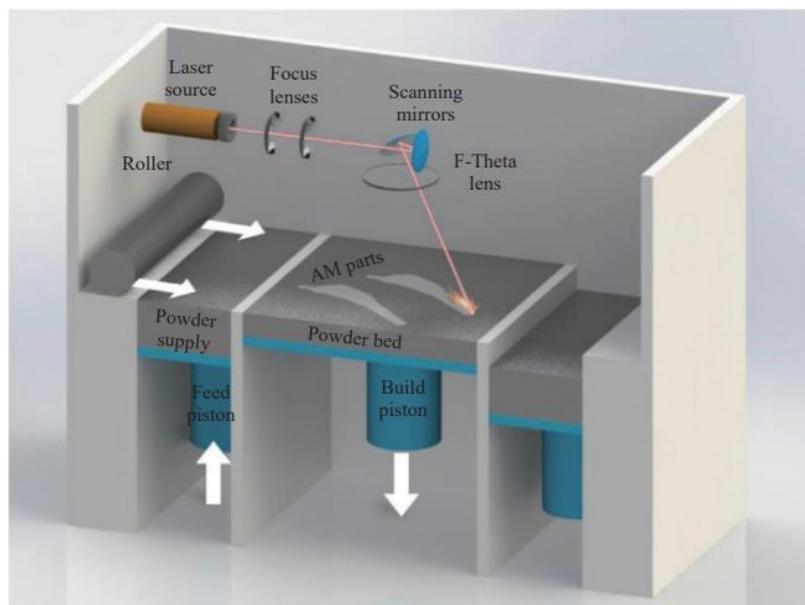


Figura 1.9 Schema di diagramma LPBF. tratto da [16]

Infine, la stampante 3D deve essere raffreddata e la polvere non fusa deve essere rimossa dal vassoio per estrarre la parte stampata; viene utilizzato un supporto di stampa che riduce i fenomeni di deformazione e distorsione che possono verificarsi ad alte temperature. Di solito, i supporti vengono rimossi mediante taglio, lavorazione o elettroerosione a filo. I pezzi possono essere trattati termicamente per ridurre le tensioni residue e migliorare le proprietà meccaniche. Ulteriori post-trattamenti possono includere processi di lavorazione o di lucidatura per ottenere una maggiore qualità della superficie.

La PBF-LB/M è la tecnologia AM in metallo per eccellenza più utilizzata, in grado di produrre pezzi in un'ampia gamma di leghe ad alte prestazioni, tra cui quelle a base di acciaio, nichel e alluminio. Negli ultimi anni, la PBF-LB/M è stata oggetto di ricerca ma la maggior parte degli studi presenti in lettura si concentrano molto sulle leghe Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb, Ti-24Nb-4Zr-8Sn e Ti-21Nb-17Zr.

Uno studio del 2021 ha analizzato la lega Ti6246 prodotto tramite PBF-LB/M [6]. In primo luogo, sono state esaminate diverse combinazioni di parametri di processo per trovare i valori ottimali, considerando la minimizzazione della porosità come criterio di definizione. Inoltre, sono stati valutati gli effetti dei parametri di processo sulla microstruttura, sulla durezza e sulle proprietà di trazione dei campioni. Infine, sono stati esaminati il significato e l'effetto del trattamento termico post-processo.

La porosità media dei campioni di Ti6246 prodotti con PBF-LB/M è stata valutata mediante analisi delle immagini per ogni combinazione di parametri di processo considerati. I valori di porosità sono stati tracciati in funzione della densità volumetrica di energia (VED, volumetric energy density) calcolata come:

$$VED = \frac{P}{v \cdot t \cdot h \cdot d} \quad (1.7)$$

Le variabili presenti nella formula (1.7) rappresentano dei parametri di processo:

- P: potenza laser (W);
- v: velocità di scansione (mm/s);
- t: spessore dello strato (μm);
- h.d: hatching distance (mm); (come lo traduco?)

La porosità è stata utilizzata come criterio per determinare i parametri di processo più promettenti. I risultati hanno mostrato un andamento discendente in cui la porosità è stata ridotta al minimo a densità energetiche più elevate.

È stato riscontrato che diverse combinazioni dei parametri presenti in (1.7), hanno prodotto valori di densità relativamente soddisfacenti (sono stati ottenuti valori di densità ben superiori al 99% per $VED \geq 40 \text{ J/mm}^3$), tale valore influenza anche la forma dei pori.

I dati suggeriscono che valori di VED più elevati si traducono in campioni caratterizzati da pori generalmente con forma maggiormente sferica.

Campione	P (W)	v (mm/s)	h.d. (mm)	T (μm)	Porosità (%)	VED (J/mm^3)
A	190	1100	0.1	30	0.01	57.58
B	150	1250	0.1	30	0.05	40.00

Tabella 1.2 Parametri di processo utilizzati per campioni. Tratto da [6]

Per Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo, sono state ottenute anche le proprietà microstrutturali tipiche delle leghe di titanio prodotte con PBF-LB/M ad esempio Ti-6Al-4V. In particolare, sono stati rilevati grani β caratterizzati da una morfologia colonnare e da una microstruttura martensitica completa. La differenza principale con molte altre leghe $\alpha+\beta$ sta nel tipo di martensite, che è

ortorombica (α'') anziché esagonale. In particolare, più alto è il valore di VED, più fini sono gli aghi α'' ottenuti nello stato di costruzione.

La completa decomposizione della martensite in una microstruttura $\alpha + \beta$ lamellare è determinata dal trattamento termico a 750 °C per 2 ore e il raffreddamento lento in forno; la dimensione delle lamelle della fase α è indipendente dalla dimensione iniziale dell' α'' . La microstruttura ottenuta dal trattamento termico è caratterizzata principalmente da lamelle $\alpha + \beta$.

Dalle proprietà meccaniche ricavate dalle prove di trazione e le proprietà meccaniche del materiale prodotto per PBF-LB/M e trattato termicamente si può facilmente dedurre che questa tecnica sembra essere molto promettente per ottenere pezzi composti da una combinazione ottimale di resistenza e duttilità.

A titolo di esempio, in *Tabella 1.3*, i valori resistenza alla trazione di snervamento (YTS, yield tensile strength), massima resistenza alla trazione (UTS, ultimate tensile strength) e duttilità (ϵ) ottenuti nel lavoro appena citato [6].

	YTS (MPa)	UTS (MPa)	ϵ (%)
Campione A PBF-LB/M	483 ± 6	1183 ± 7	26.9 ± 0.8
Campione B PBF-LB/M	582 ± 23	1209 ± 11	25.5 ± 0.9
Campione A PBF-LB/M, HT	1052 ± 20	1125 ± 18	15.5 ± 0.5
Campione B PBF-LB/M, HT	1064 ± 10	1146 ± 41	16.4 ± 0.5

Tabella 1.3: Proprietà meccaniche di un campione di Ti-6246 prodotto per PBF-LB/M e trattato termicamente

1.2.1 La resistenza a corrosione delle leghe prodotte per AM

La resistenza a corrosione delle leghe prodotte per tecnologie additive è caratterizzata principalmente da: porosità, pool di fusione e rugosità superficiale.

La porosità è una delle proprietà più influenti per quanto riguarda la corrosione delle leghe [17]. Tipicamente ci sono due tipi di pori, quelli esistenti nelle polveri non fuse ed i pori causati dal processo additivo di produzione.

La porosità può essere ridotta ottimizzando le condizioni di stampa, quali l'energia del laser, la velocità di scansione e la direzione di scansione; Han et al.(2017) hanno definito le finestre di processo da 120 a 202 J/mm³ apice per costruire parti di Ti6Al4V con una porosità minore del 0,1%. Tuttavia, diversi autori sottolineano che alcuni parametri di stampa come il diametro del laser, possano anche influenzare la porosità, dunque, si dovrebbero condurre ulteriori indagini per chiarire la relazione tra porosità ed i parametri di lavorazione [17].

Modificando i parametri del processo di produzione additiva si possono formare strutture cristalline molto più fini rispetto a quelle ottenute tramite TM. Tali modifiche non solo alterano in modo significativo la composizione, la distribuzione e la dimensione dei grani della seconda fase, ma possono anche alterare le proprietà elettrochimiche delle leghe prodotte mediante additive manufacturing. Non è ancora stato chiarito il meccanismo con cui i pori favoriscono la corrosione per vaiolatura e la corrosione da pitting.

Anche il diametro e la morfologia interna dei pori influiscono sulla capacità del metallo di ripassivazione. Specifiche operazioni di trattamento termico, l'inclusione di singoli elementi di lega e la deformazione plastica ad alta pressione sono stati proposti come metodi per ridurre la porosità nei componenti AM [17].

Una seconda caratteristica che influenza il comportamento di corrosione è il pool di fusione. In questi siti è probabile che si verifichi un attacco di pitting. Il rapido riscaldamento e raffreddamento porta alla formazione di una zona limite di non equilibrio, caratterizzata da componenti specifici ridotti, stress residui variabili ed elevati livelli di porosità. Tutti questi risultati contribuiscono ad aumentare la velocità di corrosione. Inoltre, il rapido riscaldamento e raffreddamento provoca l'anisotropia, caratteristica dei materiali laminati [17].

Infine, la rugosità superficiale (SR, Surface Roughness) introdotta dal processo di additive influenza fortemente le prestazioni di corrosione. È noto che la rugosità è 10-30 volte superiore a quella del processo di fresatura [17]. Questa caratteristica è di solito attribuita in gran parte all'effetto che produce delle gocce fuse galleggianti sulla superficie fusa. La SR è anche in parte dovuta al fatto che un aumento dello spessore dello strato di polvere aumenta l'espansione dei gas, con conseguente formazione di pozze di fusione non uniforme.

Gli studi hanno dimostrato che la rugosità della superficie riduce la resistenza alla corrosione e i metodi di lucidatura possono essere utilizzati per migliorare questa proprietà. Come è noto, l'attacco ossidativo si verifica preferenzialmente in aree con difetti e irregolarità del film passivo; l'aumento delle cavità e dei difetti superficiali generati dalla tecnologia AM è la causa dell'aumento della velocità di corrosione.

Uno studio condotto da Dai et al. (2016) sulla lega Ti6Al4V prodotta per AM ha dimostrato che la velocità di raffreddamento elevata ha causato la trasformazione martensitica con una distribuzione su tutta la superficie di α' -martensite accompagnata da alcuni tipici grani β . È noto che il film di ossido, che svolge un ruolo importante nel migliorare la sua resistenza alla corrosione, formato sulla fase β sia più stabile di quello sulla fase α . Pertanto, la lega prodotta per AM presenta una resistenza alla corrosione inferiore rispetto alla lega commerciale. La α' -martensite circolare può svanire gradualmente e si trasformano in α martensite con l'aumentare della temperatura di trattamento termico, pertanto, si formano continuamente una fase α a forma allungata e una miscela lamellare $\alpha + \beta$. Tuttavia, anche la dimensione del grano è aumentata dopo il trattamento termico e ha indebolito la sua capacità di passivazione, che ha influito sulla quantità decrescente della fase α' sulla resistenza alla corrosione; quindi, il trattamento termico non è stato favorevole per migliorare la resistenza alla corrosione [17].

Un'ulteriore valutazione della corrosione delle leghe di titanio è trattata in una revisione di Sander G., et al. (2018), dove sono state analizzati dei campioni prodotti per PBF-LB/M. I risultati ottenuti in questo lavoro indicano che il trattamento termico riduce il contenuto di fase α' Ti e la dimensione dei grani diminuisce, con conseguente riduzione della resistenza alla corrosione [18].

2. Materiali e metodi

In questo capitolo verranno presentati i materiali e le modalità di preparazione dei campioni, oltre alla strumentazione utilizzata per la caratterizzazione e la valutazione del comportamento a corrosione della lega Ti-6246.

Nella seconda parte del capitolo è presente la descrizione dei metodi utilizzati: il potenziale di libera corrosione (OCP, Open Circuit Potential); la spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy) e la curva potenziodinamica. Inoltre, la microstruttura dei campioni è stata caratterizzata tramite il microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo (FESEM, Field Emission Scanning Electron Microscope) e con l'analisi di diffrazione dei raggi X (XRD, X-Ray Diffraction).

Nella terza ed ultima parte del capitolo viene presentato il trattamento termico e la prova di corrosione da sale caldo a cui sono stati sottoposti i campioni durante questo lavoro di tesi.

I test condotti forniscono risultati tra loro complementari che aiutano ad analizzare l'andamento della corrosione della lega nelle sue configurazioni: as-built (AB) e trattata termicamente (HT, Heat Treated).

Un altro obiettivo di questa tesi è stato quello di valutare l'anisotropia o isotropia presente nei campioni realizzati con la tecnica di AM; a questo scopo, considerando la direzione di crescita, sono stati analizzati due piani caratteristici: uno parallelo ed un altro perpendicolare per i campioni AB e HT.

2.1 Materiali

Per la realizzazione dei campioni della lega Ti-6246 utilizzati durante questo lavoro di tesi è stata utilizzata la tecnica di fabbricazione additiva Laser-based Powder Bed Fusion (PBF-LB/M).

Come materiale di base è stata utilizzata una polvere sferica pre-legata di Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo fornita da TLS Technik GmbH. A seguire, in Tabella 2.1, sono indicati i valori di intervallo della composizione chimica specificatamente espressa come percentuale in peso (wt %):

Elemento chimico	Intervallo di composizione (wt %)
Al	5.5 – 6.5
Sn	1.75 – 2.25
Zr	3.5 – 4.5
Mo	5.5 – 6.5
Fe	< 0.15
O	< 0.15
N	< 0.04
C	< 0.04
H	< 0.125
Altri	< 0.4
Ti	Bilanciato

Tabella 2.1 Composizione chimica della polvere di Ti-6246

Sono stati prodotti cubi di dimensione $15 \times 15 \times 15 \text{ mm}^3$ utilizzando la macchina PBF-LB/M EOS M270 Dual Mode. I parametri di processo sono i medesimi di quelli adottati da Carrozza et al. (2022) e sono riassunti in Tabella 2.2.

Potenza (W)	Velocità di scansione (mm/s)	Distanza hatching (mm)	Spessore strato (μm)	Temperatura piattaforma ($^{\circ}\text{C}$)	Strategia di scansione
190	1100	0.1	100	30	Standard 67 ζ EOS strategy

Tabella 2.2 Parametri di processo LPBF utilizzati per produrre i campioni

La polvere utilizzata è caratterizzata da una distribuzione granulometrica bimodale. Come mostrato in Figura 2.1 (a) è presente un picco primario a un valore di circa $40 \mu\text{m}$ e un picco secondario a $5\text{-}10 \mu\text{m}$. Questo effetto può essere attribuito al gran numero di piccole particelle presenti nella polvere, come visibile nelle immagini analizzate al microscopio elettronico a scansione (SEM, Scanning Electron Microscope) Figura 2.1 (b). La distribuzione granulometrica ha un'influenza diretta sulla capacità della polvere di impaccarsi in modo efficiente [6].

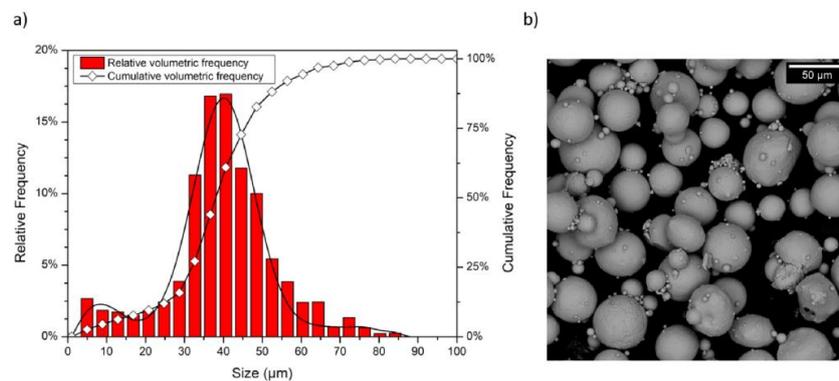


Figura 2.1 Distribuzione granulometrica della polvere Ti-6246 (a) con relativa immagine SEM (b).
Tratto da [6]

2.2 Preparazione dei campioni

Tutti i campioni utilizzati per il test sono stati ottenuti effettuando dei tagli perpendicolari e paralleli al senso di crescita del provino a forma cubica realizzato tramite PBF-LB/M come rappresentato in Figura 2.2.

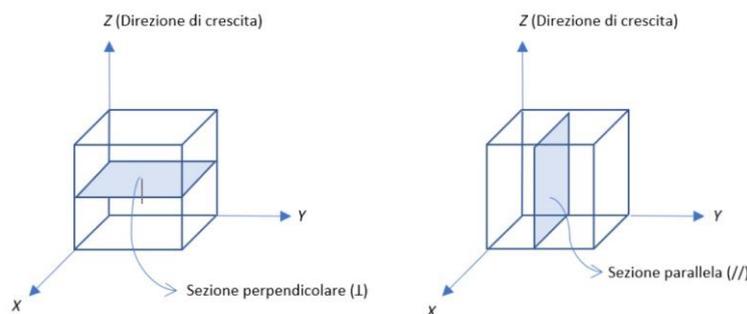


Figura 2.2 Schema rappresentativo della sezione perpendicolare e parallela alla direzione di crescita

Per il taglio dei campioni è stata utilizzata una troncatrice ATM Brillant 220 dotata di una lama che ha operato ad una velocità di 0.08 mm/s. Il macchinario impiegato è una troncatrice di precisione ad umido compatta; la massima flessibilità è data da un movimento automatico lungo i tre assi (X, Y, Z).

Ai campioni destinati alle prove elettrochimiche è stato applicato, tramite colla d'argento, un filo di rame sulla superficie opposta a quella da analizzare, successivamente sono stati inglobati utilizzando la resina bicomponente a polimerizzazione rapida, a base di metilmetacrilato altamente reticolato sotto forma di polvere e liquido. Una volta inglobato, il campione espone all'ambiente esterno solo la superficie sottoposta alle prove sperimentali come rappresentato in Figura 2.3.

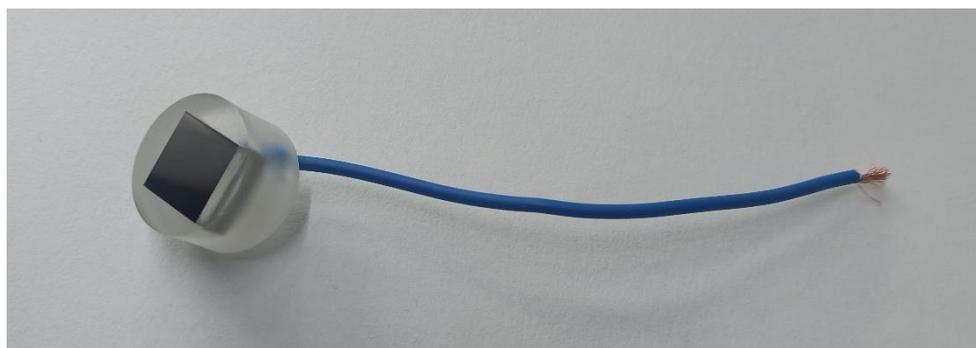


Figura 2.3 Campione Ti-6246 inglobato con elettrodo

Dopo il taglio, la superficie esterna dei campioni ha subito un'operazione di sgrassatura per rimuovere la parte più esterna del campione; successivamente, è stato lucidato tramite la lappatrice con carte abrasive di finezza progressivamente crescente 180, 400, 800, 1200, 2500, 4000 grid. La prima volta per eliminare gli eventuali residui della troncatrice, la seconda dopo averli inglobati, per rendere la superficie pulita e levigata.

Per distinguere i provini è stata adattata una nomenclatura utilizzata per tutto il lavoro di tesi presente in Tabella 2.3.

Sezione del taglio	Nomenclatura
//	Para
⊥	Perp

Tabella 2.3: Nomenclatura provini

2.3 Misure elettrochimiche

Tutte le prove elettrochimiche sono state eseguite utilizzando una cella elettrochimica composta da tre elettrodi come mostrato in Figura 2.4, presenta dunque:

- l'elettrodo di lavoro (WE, Working Electrode), costituito dal campione inglobato;
- l'elettrodo di riferimento (RE, Reference Electrode), ad Ag/AgCl con un potenziale stabile e non polarizzabile;

- il contro elettrodo o elettrodo ausiliario (CE, Counter Electrode), costituito da un filo di platino, è inerte nella soluzione elettrolitica e assicura che la corrente non circoli attraverso l'elettrodo di riferimento per non influenzarne il potenziale.

La cella elettrochimica è stata montata in modo che le superfici dei tre elettrodi fossero interfacciate tra loro e preparata in modo che il campione in esame fosse completamente immerso nella soluzione.

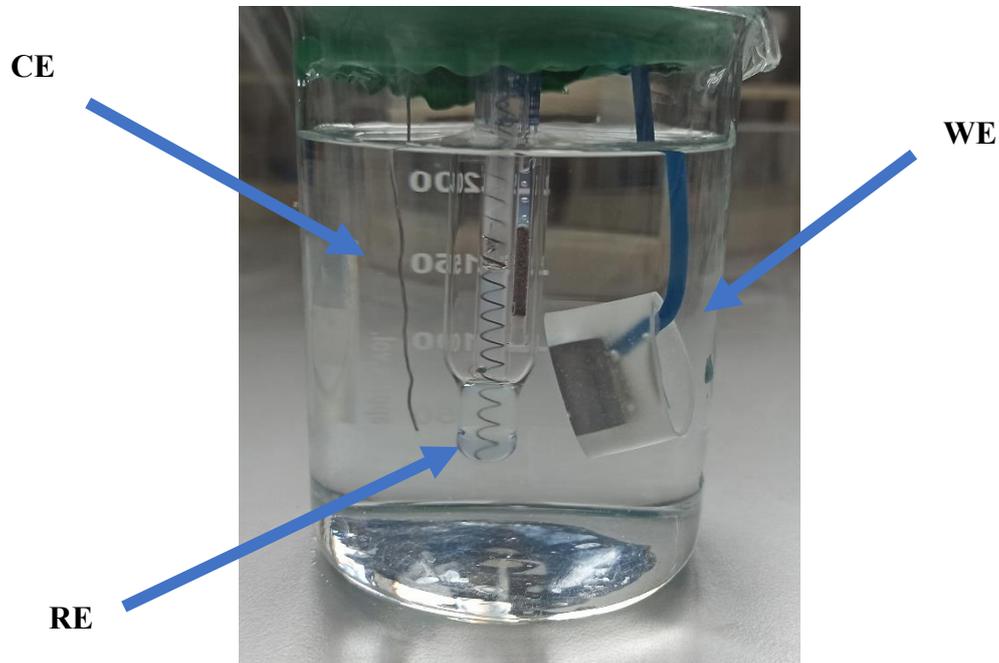


Figura 2.4 Cella elettrochimica

I tre elettrodi sono stati collegati al potenziostato Ivium 26 CompactStat che comunica via USB ad un PC in cui vi è il software IviumSoft; inizialmente è stata eseguita prima la misura di spettroscopia e poi la misura di polarizzazione potenziodinamica.

Le misure elettrochimiche sono state effettuate in due soluzioni elettrolitiche di diversa aggressività:

- Soluzione acquosa con 0.9% in peso di NaCl.
- Soluzione acquosa con 0.9% in peso di NaCl e 0.6% in peso di NaF.

Entrambe le soluzioni, attraverso l'aggiunta di idrossido di sodio (NaOH) o acido cloridrico (HCl), hanno raggiunto un pH=5 misurato tramite lo strumento Phmetro edge™ HI 2002-02.

2.3.1 Potenziale di libera corrosione (OCP)

Il potenziale di libera corrosione o potenziale di circuito aperto (OCP, Open Corrosion Potential) viene utilizzato per misurare la tensione a circuito aperto di una cella elettrochimica.

La misura dell'OCP è la più semplice per conoscere in modo semi-qualitativo il comportamento a corrosione dei metalli esposti ad ambienti aggressivi, infatti, il valore

misurato rappresenta la differenza tra il potenziale a cui si stabilizza l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo di riferimento.

Quando un elettrodo non polarizzato nella cella elettrochimica subisce una corrosione uniforme, l'OCP è determinato dall'equilibrio tra due reazioni elettrochimiche che avvengono in superficie: la reazione che genera una corrente catodica e la reazione che genera una corrente anodica.

La stabilizzazione del potenziale di libera corrosione ad un determinato valore indica che la velocità delle due reazioni è la stessa quindi non si ha un flusso netto di corrente. Minore è il valore misurato, maggiore è la condizione di attività della superficie del metallo. Se si registrano rapide variazioni del potenziale di corrosione durante il monitoraggio, vi è una depolarizzazione o un rallentamento della reazione anodica dopo la formazione di un film semiprotettivo sulla superficie del metallo.

In questo lavoro di tesi, dopo la preparazione della cella elettrochimica ed il collegamento al potenziostato, il software IviumSoft è stato impostato in modo tale da monitorare il valore di OCP per un'ora.

2.3.2 Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS)

La spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy) è attualmente il tipo di tecnica elettrochimica non distruttiva più utilizzata nel campo della corrosione, in quanto è in grado di fornire informazioni sullo stato di degrado del materiale prima che questo diventi visibile a occhio nudo.

Sperimentalmente, l'impedenza è misurata applicando un potenziale sinusoidale $V(t)$ alla cella elettrochimica (formula 2.1) e rilevando la corrente $I(t)$ dovuta all'applicazione di questo potenziale (formula 2.2):

$$V(t) = V_0 \sin(\omega t) \quad (2.1)$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (2.2)$$

In cui V_0 è l'ampiezza del potenziale, I_0 è l'ampiezza della corrente, ω è la velocità angolare pari a $2\pi f$ con f pari alla frequenza del segnale e φ è la fase.

Dalla formula (2.3), si può notare come con maggiore impedenza si ha minore intensità di corrente a parità di tensione, anche i processi corrosivi avverranno con una cinetica più lenta.

$$Z^* = \frac{V(t)}{I(t)} \quad (2.3)$$

Utilizzando la teoria dei numeri complessi, l'impedenza è descritta come la somma di un contributo reale Z_{Re} che rappresenta la capacità di un circuito di resistere al flusso di corrente elettrica e di un contributo immaginario Z_{Im} che rappresenta la capacità di un circuito di immagazzinare energia elettrica (2.4).

$$Z^* = Z_0 (\cos \varphi + i \sin \varphi) = Z_{Re} + j Z_{Im} \quad (2.4)$$

Le definizioni in termini polari dell'impedenza, del modulo e della fase sono rispettivamente:

$$Z^* = |Z|e^{j\varphi} \quad (2.5)$$

$$|Z| = \sqrt{Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2} \quad (2.6)$$

$$\varphi = \arctg \frac{Z_{Im}}{Z_{Re}} \quad (2.7)$$

È possibile rappresentare i dati ottenuti dalla misurazione dell'impedenza tramite il diagramma di Nyquist e il diagramma di Bode.

Il diagramma di Nyquist (Figura 2.5) presenta sull'asse delle ordinate l'opposto della parte immaginaria dell'impedenza e sull'asse dell'ascisse la parte reale. Da questo diagramma è possibile ottenere informazioni sui meccanismi di conduzione e sulla cinetica: ogni semicerchio rappresenta un singolo processo di trasferimento di carica.

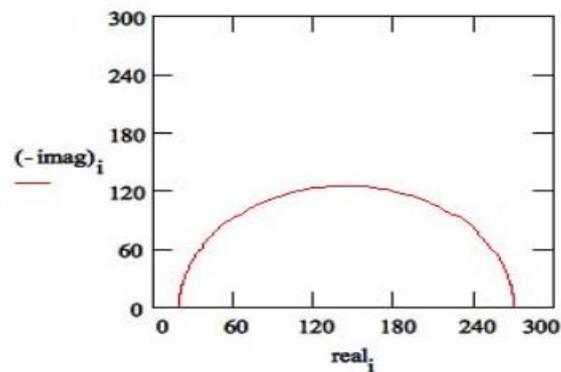


Figura 2.5 Esempio diagramma di Nyquist. Tratto da [22]

Il diagramma di Bode (Figura 2.6) consiste in due grafici che rappresentano modulo e fase della funzione di trasferimento al variare della frequenza del segnale applicato. Essendo un diagramma in scala logaritmica, permette di analizzare in modo più chiaro parti del grafico con valori molto diversi tra loro.

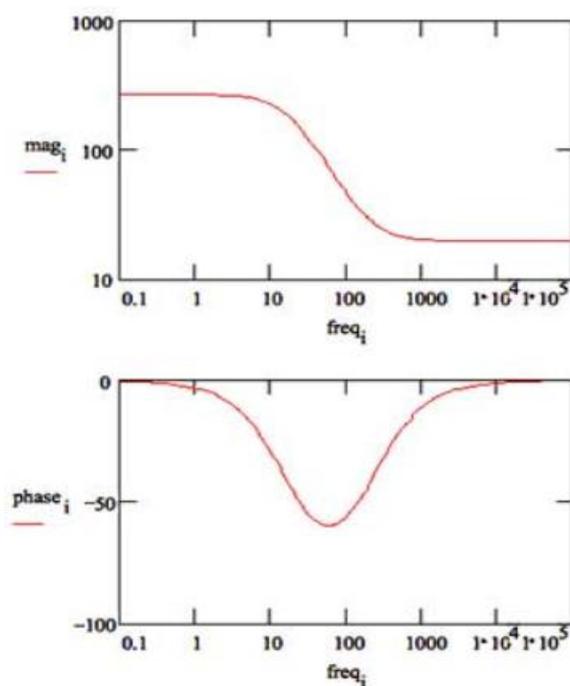


Figura 2.6 Esempio diagramma di Bode. Tratto da [22]

Durante il lavoro di tesi, dopo aver monitorato per un'ora l'OCP, sono state effettuate le misure di impedenza variando la frequenza tra 10^{-2} Hz e 10^5 Hz con un'ampiezza della tensione applicata pari a 0.01 V acquisendo 10 punti per decade di frequenza. Il software IviumSoft è stato utilizzato per il fitting dei dati.

2.3.3 Interpretazione degli spettri di impedenza tramite circuito elettrico equivalente

Uno dei motivi per cui la spettroscopia di impedenza elettrochimica è preferita ad altri test per valutare la resistenza alla corrosione dei materiali è quello di poter costruire un modello elettrico che rappresenta il sistema fisico oggetto di studio.

All'interno di questi circuiti, i fenomeni elettrochimici che si verificano tra la soluzione e il substrato sono rappresentati da elementi elettrici passivi come resistenze e capacità collegate tra loro. Ogni elemento elettrico deve avere un significato chimico e fisico nel sistema e si deve cercare di ottimizzare il più possibile il circuito [23].

I principali elementi elettrici (Tabella 2.4) presenti nel circuito si distinguono in ideali, come resistenza, capacità e induttanza, e non ideali, come gli elementi a posizione costante (CPE) e gli elementi di Warburg [23].

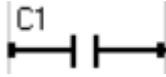
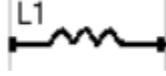
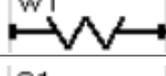
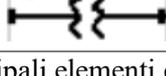
Elemento del circuito	Simbolo	Espressione d'impedenza
R: Resistenza		$Z=R$
C: Capacità		$Z= 1/ j\omega C$
L: Induttanza		$Z= j\omega L$
W: Warburg		$Z= 1/ [Y_0(j\omega)^{1/2}]$
Q: CPE		$Z= 1/ [Y_0(j\omega)^\alpha]$

Tabella 2.4 Principali elementi elettrici

In cui: $j = \sqrt{-1}$, ω è la frequenza, Y_0 è una costante indipendente dalla frequenza e α è la potenza del CPE.

- Resistenza: identifica la resistenza che una carica incontra in un materiale o in un processo elettrochimico. La sua impedenza è indipendente dalla frequenza e presenta dunque una sola componente reale, dunque la corrente è sempre in fase con il potenziale. All'interno del circuito equivalente, la resistenza può avere diversi significati fisici, come ad esempio [24]:

- La resistenza della soluzione R_{sol} è la resistenza tra l'elettrodo di riferimento e quello di lavoro. Solitamente viene trascurato poiché assume valori molto bassi ($R_{sol} \cong 1 \div 50 \Omega$).
- La resistenza del rivestimento R_c è utilizzata principalmente per determinare il degrado del rivestimento, in quanto si riferisce al grado di penetrazione dell'elettrolita nei vuoti del rivestimento. Dipende dal substrato e dall'elettrolita, tende a diminuire molto rapidamente nel tempo assestandosi su un valore costante con il progredire della degradazione. Il substrato ha una buona capacità protettiva quando $R_c \cong 10^6 \Omega \cdot cm^2$, ma questo valore può aumentare se i vuoti sono bloccati da prodotti di corrosione.
- La resistenza al trasferimento di carica R_{ct} è spesso utilizzata per monitorare le proprietà protettive del rivestimento; nel caso di degradazione, tale resistenza è legata all'area in cui il rivestimento si è staccato e tende quindi a diminuire nel tempo. L'espressione della resistenza al trasferimento di carica è definita dalla formula (2.8):

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFi_0} \quad (2.8)$$

Dove R : è la costante dei gas perfetti, T è la temperatura, n è pari al numero di elettroni coinvolti, F è la costante di Faraday ed i_0 è la densità di corrente di scambio.

- Capacità: modella l'accumulo di specie cariche, la sua impedenza è inversamente proporzionale alla frequenza e ha una sola componente immaginaria. In un circuito, come nel caso della resistenza, possono coesistere più capacità con diversi significati fisici [24]:

- La capacità del rivestimento C_c descrive la capacità di un condensatore con i piatti conduttori in metallo e la soluzione elettrolitica, mentre il dielettrico è il rivestimento organico protettivo. L'espressione della capacità di rivestimento è definita dalla formula (2.9):

$$C_c = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 A}{d} \quad (2.9)$$

Dove C_c è la capacità misurata in Farad, ε è la costante dielettrica del materiale tra i due piatti, ε_0 è la permittività del vuoto pari a $8.85 \cdot 10^{-14}$ F/cm, A è l'area dei piatti e d è lo spessore del materiale.

- La capacità del doppio strato C_{dl} modella la capacità dello strato che si viene a formare quando gli ioni della soluzione vanno a contatto con il metallo. Solitamente il suo valore è almeno il doppio del valore di C_c e può essere misurata solamente quando il rivestimento è già ad una fase avanzata di deterioramento.

- Induttanza: modella la deposizione dello strato di passivazione sulla superficie. La sua impedenza è direttamente proporzionale alla frequenza, ha una sola componente immaginaria, come nel caso della capacità, ma la sua corrente è spostata di 90° rispetto al potenziale.

- L'elemento Warburg W viene utilizzato quando c'è uno strato diffuso di spessore infinito in cui avviene una diffusione semi-infinita.

- CPE: l'elemento di fase costante, viene utilizzato per descrivere il comportamento non ideale del sistema che può verificarsi quando la superficie dell'elettrodo è ruvida o il materiale dielettrico non è omogeneo. Nella formula in (Tabella 2.4) il valore di α viene utilizzato come parametro per monitorare il degrado del rivestimento. Quando $\alpha = 1$ il CPE si comporta come una pura capacità; con $\alpha = 0$ vi è un comportamento uguale a quello di una resistenza ideale; con $\alpha = 0.5$ il CPE si comporta come un elemento di Warburg; quando è compreso nell'intervallo (0,1) rappresenta un comportamento dielettrico non ideale [23].

Utilizzando le equazioni del modello, è possibile calcolare l'impedenza elettrochimica in funzione della frequenza tramite un software dedicato per verificare i dati sperimentali. In particolare, le reazioni che avvengono in sequenza sono riprodotte con elementi collegati in serie, mentre i processi che avvengono simultaneamente sono riprodotti con elementi collegati in parallelo. Il profilo dell'impedenza misurata nella cella elettrochimica può aiutare a identificare il tipo di circuito equivalente la cui validità richiede di ottenere un buon fitting.

Vi sono alcuni circuiti base rappresentati in Tabella 2.5 utilizzati come punti di partenza per il fitting degli spettri di impedenza ottenuti durante le misurazioni.

In questo lavoro, le misure di impedenza dei campioni analizzati sono state modellate tramite un circuito elettrico equivalente utilizzando il software IviumSoft.

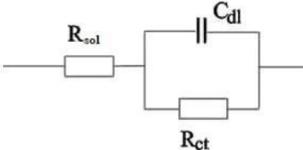
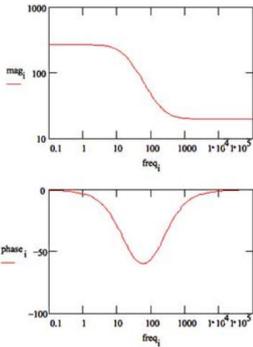
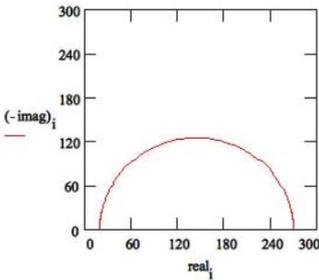
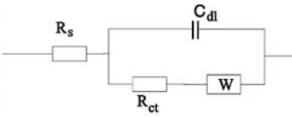
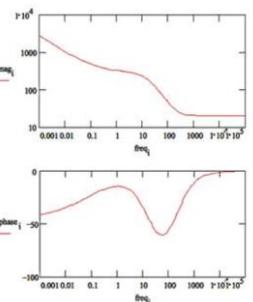
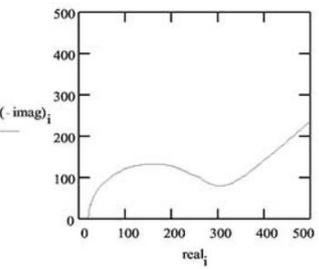
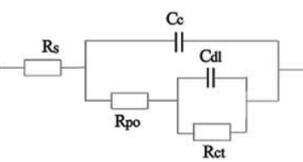
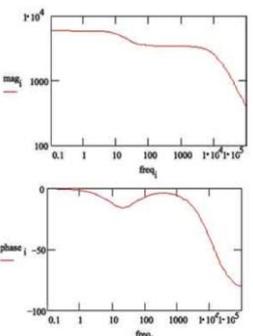
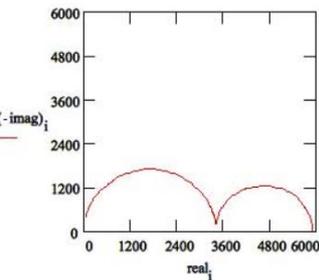
Circuito equivalente EC	Diagramma di Bode	Diagramma di Nyquist	Commenti	
<p>Randles</p> 			<p>Questo è il modello di cella di base. Con una resistenza alla soluzione, un trasferimento di carica o resistenza di polarizzazione e una capacità al doppio strato .</p>	
<p>Controllo misto di cinetica-diffusione</p> 			<p>L'aggiunta di un elemento di Warburg alla Randles EC consente di modellare una cella in cui la polarizzazione è dovuta a una combinazione di un processo cinetico e di uno di diffusione.</p>	
<p>Metallo rivestito</p>				<p>Un rivestimento ideale avrebbe un comportamento puramente capacitivo, quelli veri mostrano un comportamento più complesso. Il modello più semplice considera, dopo un certo periodo di tempo, che l'acqua penetri nel rivestimento attraverso i pori e vi sia la formazione di una nuova interfaccia liquido/metallo sotto il rivestimento.</p>

Tabella 2.5 Esempi di circuiti equivalenti. Le immagini tratte da [22]

2.3.4 Curva di polarizzazione

La curva di polarizzazione è una rappresentazione del comportamento cinetico di un sistema elettrochimico che permette una visione più completa e precisa sulla passivazione, resistenza a corrosione e capacità di ripassivarsi ovvero creare in maniera autonoma lo strato di passivazione.

Dopo aver determinato il potenziale di libera corrosione, la tecnica prevede di cambiare il potenziale e misurare la corrente che scorre nel sistema. I dati del potenziale e della corrente vengono registrati attraverso un opportuno software e l'andamento della corrente (espressa su scala logaritmica) viene tracciato rispetto all'aumento del potenziale nel tempo, ottenendo una cosiddetta curva di polarizzazione (Figura 2.7).

Il metallo immerso nella soluzione all'interno della cella elettrochimica è polarizzato ad un determinato valore di potenziale, che genera una corrente di ossidazione (anodica, definita positiva) o di riduzione (catodica, definita negativa) a seconda che sia maggiore o minore del potenziale di equilibrio del metallo, ovvero il potenziale di libera corrosione. Se durante la prova, il potenziale varia in un intervallo comprendente valori inferiori e superiori dell'OCP, si ottiene una curva di polarizzazione completa in cui vi sono le curve caratteristiche catodiche e anodiche.

Nel grafico sottostante sono presenti due rette, chiamate rette di Tafel: il ramo catodico che rappresenta la velocità dei processi di riduzione sulla superficie del metallo; il ramo anodico che descrive la velocità dei processi di ossidazione, dunque la velocità di corrosione.

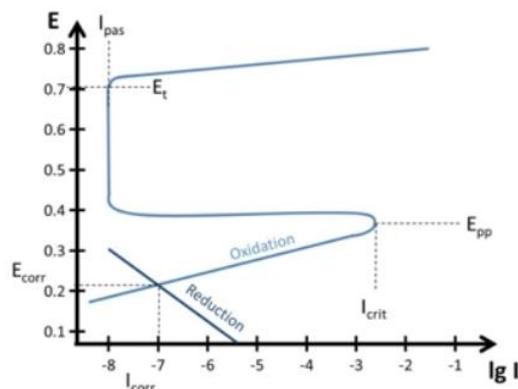


Figura 2.7 Esempio curva di polarizzazione. Tratto da [25]

I parametri riportati sul grafico sono: il potenziale di passivazione primaria E_{pp} , la corrente di passivazione critica I_{crit} ; il potenziale di transpassivazione E_t e la corrente di passivazione I_{pas} ; il potenziale di libera corrosione E_{corr} definito come il potenziale effettivo e misurabile del sistema metallo-ambiente in corrispondenza al quale sono uguali corrente anodica e quella catodica. Il punto del potenziale oltre il quale il materiale è in condizioni di passivazione è rappresentato in (E_{pp}, I_{crit}) .

Tuttavia, le cinetiche dei processi ossido-riduttivi non sono rappresentate da semplici rette di Tafel poiché entrano in gioco fenomeni diffusivi che controllano la cinetica del processo o

fenomeni di passivazione. Di conseguenza, per ogni reazione redox non si parla di rette di Tafel ma di curve di Tafel.

Prendendo due punti sulle curve che rappresentano il ramo anodico e due punti sulle curve che rappresentano quello catodico si possono chiaramente estrapolare le rette, chiamate rette di Tafel che si intersecano nel punto (E_{corr} , i_0) come illustrato in Figura 2.8.

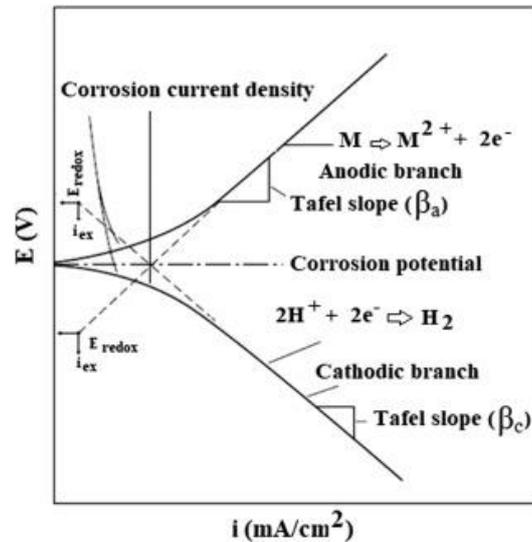


Figura 2.8 Estrapolare rette di Tafel da curve di polarizzazione. Tratto da [26]

Per realizzare questa prova sperimentale è stato utilizzato il potenziostato Ivium collegato al software IviumSoft in cui è stato impostato un potenziale da [-0.2, 1] V rispetto all'ocp con una velocità di scansione pari a 0.1667 mV/s. Tutte le misure elettrochimiche sono state eseguite a temperatura ambiente, in condizioni statiche. A seguito dei dati ottenuti, è stato ricavato il valore di E_{corr} e I_{corr} ricavando le rette di Tafel dalle curve sperimentali direttamente con il software IviumSoft.

2.4 Indagini morfologiche

Per la caratterizzazione morfologica sono state effettuate delle analisi al microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo (FESEM, Field Emission Scanning Electron Microscopy) e la tecnica di diffrazione ai raggi X (XDR, X-Ray Diffraction).

2.4.1 Microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo (FESEM)

Il microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo è uno strumento in grado di fornire informazioni topografiche e morfologiche sulla superficie dei materiali con ingrandimenti da 10x a 700kx [27]. Il modello adottato nelle prove di laboratorio è il SUPRA 40 ZEISS (Figura 2.9).



Figura 2.9 FESEM SUPRA 40 ZEISS. Tratta da [28]

Attraverso l'analisi non distruttiva, è possibile vedere la rugosità superficiale, la porosità, la grana e l'omogeneità del materiale e, se combinato con un rivelatore EDS (Energy Dispersive Spectrometer) o WDS (Wavelength Dispersive Spectrometer), anche l'analisi degli elementi chimici presenti nel primo strato atomico della superficie [27].

All'interno del microscopio, vi è un cannone elettronico che genera un fascio di elettroni monoenergetici che viene accelerato verso la superficie del campione e interagisce con gli atomi producendo elettroni secondari e retrodiffusi, quest'ultimi vengono raccolti e differenziati tra loro da un detector. Analizzando gli elettroni secondari, è possibile ricostruire la morfologia; analizzando gli elettroni retrodiffusi si possono ottenere informazioni sulla composizione del campione. Più alto è il numero atomico, meno elettroni interagiscono con la superficie; più alta è l'energia del fascio primario, più grande è il volume analizzato [29].

Il FESEM è uno strumento che opera in condizioni di vuoto inferiori a 10^{-7} Pa nella zona del cannone. Il vuoto aiuta a prevenire le scariche elettriche nella zona del cannone, poiché gli elettroni possono muoversi lungo la colonna senza dispersione [28].

L'apparecchiatura presenta i seguenti elementi (Figura 2.10): un cannone elettronico, un sistema di vuoto, una colonna contenente le lenti di condensazione utilizzate per selezionare l'energia del fascio, le bobine di deflessione necessarie per indirizzare il fascio verso il campione, le lenti obiettivo per focalizzare il fascio verso il campione, il detector e il porta-campione dove si vanno a porre i campioni su cui effettuare le analisi e la visualizzazione delle immagini.

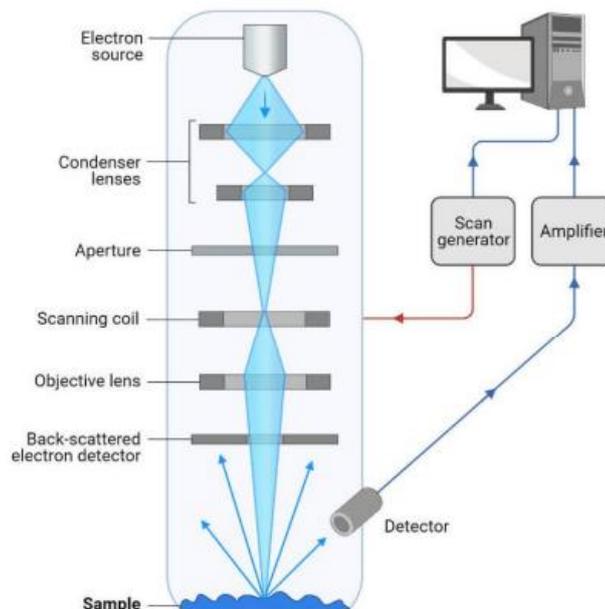


Figura 2.10 Rappresentazione schematica del FESEM. Tratto da [30]

I cannoni elettronici producono fasci di elettroni applicando tensioni elevate ad un monocristallo di esaboruro di lantanio o tungsteno che, in risposta, generano un campo elettrico singolo elevato e un'emissione di campo che consente agli elettroni di fuoriuscire per effetto tunnel. Oltre all'applicazione della tensione, la sorgente può essere riscaldata in modo da superare direttamente la barriera di potenziale [29].

Il FESEM utilizza due anodi per la focalizzazione del fascio elettronico. Una tensione tra la punta dell'emissione di campo e il primo anodo per controllare la distribuzione della corrente, mentre un'altra tensione tra il catodo e il secondo anodo per aumentare l'energia del fascio e definire la velocità degli elettroni nella colonna. Più alta è quest'ultima tensione, migliore è la risoluzione dell'immagine [28].

Grazie alla loro facilità d'uso e alla velocità di acquisizione delle immagini, i FESEM sono utilizzati in molte applicazioni industriali. Tuttavia, ci sono dei limiti che devono essere presi in considerazione, come il fatto di essere molto costosi, di non essere facilmente trasportabili a causa del loro peso elevato e di essere sensibili alle vibrazioni e ai campi elettromagnetici il che limita il loro utilizzo in ambienti che ne sono privi [30]. Inoltre, è possibile analizzare solo campioni conduttivi, ed è necessario operare in un vuoto ultraelevato per evitare la dispersione e lo scattering degli elettroni primari e degli elettroni emessi dal campione. In particolare, se il campione non è conduttivo, gli elettroni del fascio primario si accumulano sulla superficie, dando luogo a immagini molto luminose e di scarsa qualità. Le superfici non conduttive devono quindi essere necessariamente ricoperte da uno strato di oro o platino mediante sputtering [29].

2.4.2 Diffrazione ai raggi X (XRD)

La strumentazione impiegata per l'analisi di diffrazione ai raggi X è il macchinario Panalytical X'pert PRO PW 3040/60 (Figura 2.11) con una sorgente raggi X con anodo in rame con potenza di picco pari a 3000 W.

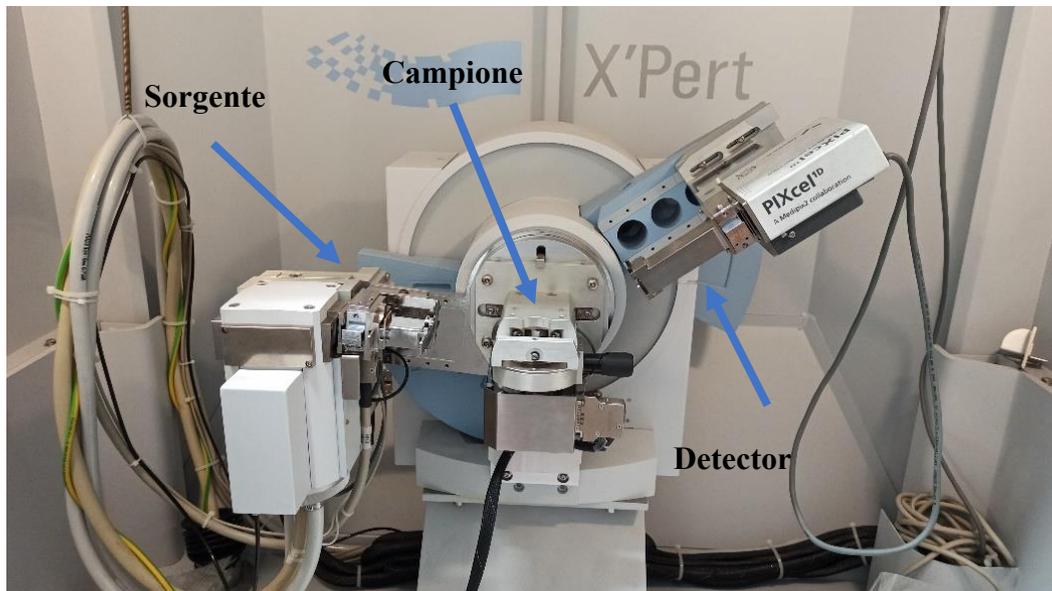


Figura 2.11 Macchinario Panalytical X'pert PRO PW 3040/60

La XRD è un metodo analitico non distruttivo in grado di fornire informazioni sulla composizione chimica e sulla struttura cristallografica dei materiali cristallini. La tecnica si basa sull'analisi dell'interferenza costruttiva e distruttiva dei raggi X monocromatici incidenti su un campione di materiale cristallino. Per generare onde monocromatiche, i raggi X devono essere generati in un tubo catodico e opportunamente filtrati [31].

La diffrazione dei raggi X segue la legge di Bragg (2.10):

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \vartheta \quad (2.10)$$

Dove: ϑ è l'angolo che il fascio uscente forma col piano cristallino; λ è la lunghezza d'onda della radiazione; d è la distanza tra due piani adiacenti e n è un intero positivo. Quando questa equazione è soddisfatta, si genera un'interferenza costruttiva.

Panalytical X'pert PRO presenta un goniometro orizzontale a scansione impiegabile in un range di angolazione 2ϑ compreso tra -40° e 160° . La strumentazione è opportunamente collegata ad un terminale che consente la visualizzazione e il salvataggio delle analisi eseguite.

I raggi X monocromatici vengono focalizzati e irradiati sul campione che viene scansionato con una traiettoria semicircolare a intervalli di 2ϑ . Le onde riflesse vengono rilevate da un detector e analizzate tramite software computazionali (Figura 2.12) [31].

La diffrazione dei raggi X è un'analisi di tipo comparativa. I modelli ottenuti vengono confrontati con i picchi caratteristici delle fasi principali presenti nella libreria del software. I risultati dell'analisi restituiscono una serie di fasi che si adattano al modello ottenuto dalla scansione del campione, nonché il livello di attendibilità delle fasi rilevate.

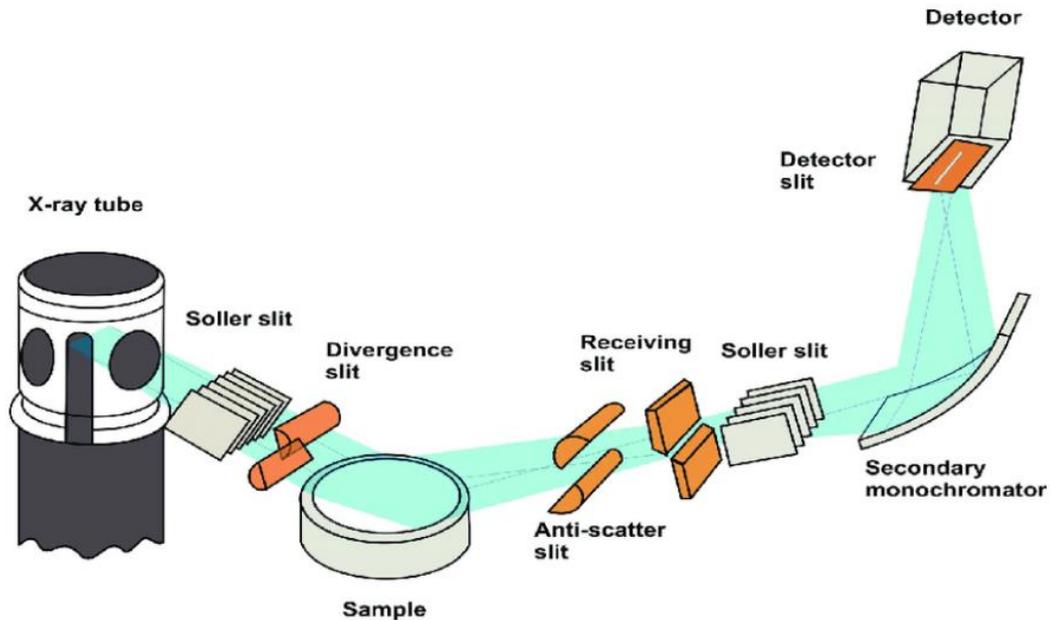


Figura 2.12 Set-up diffrattometro raggi X. Tratto da [31]

I principali parametri di misura dell'analisi XRD condotta in questo lavoro di tesi sono presenti in Tabella 2.6:

Parametro	Valore	Unità di misura
Angolo di inizio scansione	9.203	[°]
Angolo fine scansione	90.007	[°]
Ampiezza step	0.026	[°]
Tempo per step	140.250	[s]
Velocità di scansione	0.047746	[°/s]
Tempo totale di scansione	00:29:10	[h:min:s]

Tabella 2.6 Parametri XRD

2.5 Trattamento termico

È stato effettuato anche un trattamento termico sui campioni al fine di effettuare un confronto sul comportamento a corrosione con quelli as-built oltre a studiare le variazioni microstrutturali.

Il trattamento termico è stato effettuato utilizzando un forno ad alto vuoto AVF800/S (Figura 2.13), successivamente i provini sono stati lasciati raffreddare all'interno del forno, ottenendo un raffreddamento lento di circa $1,5-2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Il forno cilindrico, a caricamento orizzontale con porta ad apertura frontale, è del tipo a parete fredda, cioè a doppia parete percorsa da acqua di raffreddamento.



Figura 2.13 Forno ad alto vuoto A-VF800/S

Così come i campioni as-built, anche quelli trattati termicamente sono stati successivamente tagliati, lucidati e inglobati per effettuare le misure elettrochimiche alle stesse condizioni e poter confrontare i loro andamenti.

2.6 Hot salt corrosion

Durante questo lavoro di tesi, è stato svolto un test di corrosione a caldo in presenza di sali fusi (HSC, hot salt corrosion) sui campioni as-built e su quelli trattati termicamente.

È stato impiegato un forno Quality C799 Nabertherm® RHTC 80-710/15 (Figura 2.14), un forno tubolare orizzontale ad alta temperatura.

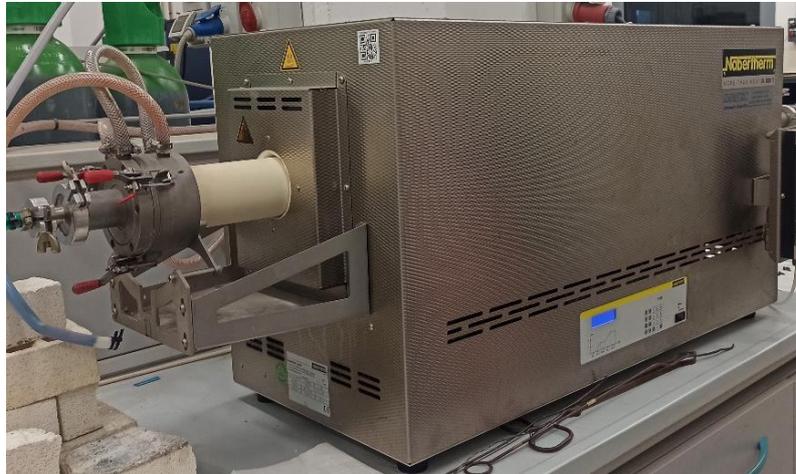


Figura 2.14 Forno Nabertherm RHTH 80-710/15

Il controllo dei parametri di riscaldamento, mantenimento alla temperatura di trattamento e i tempi di ogni fase sono stati regolati mediante un display prima dell'avvio del processo.

3. Risultati e discussione

Il terzo capitolo presenta i risultati sperimentali che indicano il comportamento a corrosione della lega Ti-6246 prodotta per PBF-LB/M in cui vengono confrontati i provini as-built con quelli trattati termicamente. In primo luogo, sono state effettuate diverse tipologie di misure elettrochimiche quali potenziale di libera corrosione, spettroscopia d'impedenza e curva di polarizzazione con due differenti soluzioni. Inoltre, è stata caratterizzata la microstruttura dei campioni al microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo e tramite diffrazione ai raggi X.

I risultati ottenuti durante le diverse tipologie di prove sono esposti in modo da poter illustrare sia le differenze di comportamento dei campioni as-built e quelli trattati termicamente, sia il comportamento osservato nelle sezioni parallele e perpendicolari alla direzione di crescita dei campioni della lega Ti-6246 prodotti per PBF-LB/M.

Al fine di ottenere un confronto, gli andamenti delle misure sperimentali sono stati normalizzati per l'area della superficie dei diversi campioni.

3.1 Trattamento termico

I campioni prodotti tramite PBF-LB/M, per metà sono stati sottoposti a trattamento termico e l'altra metà lasciati in condizioni as-built, così da poter analizzare l'influenza del trattamento termico sul comportamento a corrosione della lega.

Le differenti nomenclature adottate per distinguere i provini sono presenti in Tabella 3.1.

Sezione del taglio rispetto al senso di crescita	As-built	Trattato termicamente
Parallela	AS_Para	HT_Para
Perpendicolare	AS_Perp	HT_Perp

Tabella 3.1 Nomenclatura provini as-built e trattati termicamente

Il grafico rappresentato in Figura 3.1 mostra l'andamento della temperatura durante il trattamento termico nel forno ad alto vuoto: una prima rampa di 3 ore per raggiungere 50 °C, poi la rampa di riscaldamento 5 °C/min fino a 750 °C (durata di 2 ore e 20 minuti) e infine un'isoterma di 2 ore a 750 °C. Si è infine utilizzata una velocità di raffreddamento pari a 5 °C/min fino a 60 °C (durata di 2 ore e 18 minuti) sempre in alto vuoto, successivamente viene fatto fluire argon fino al raggiungimento della temperatura ambiente con una rampa controllata a 5°C/min.

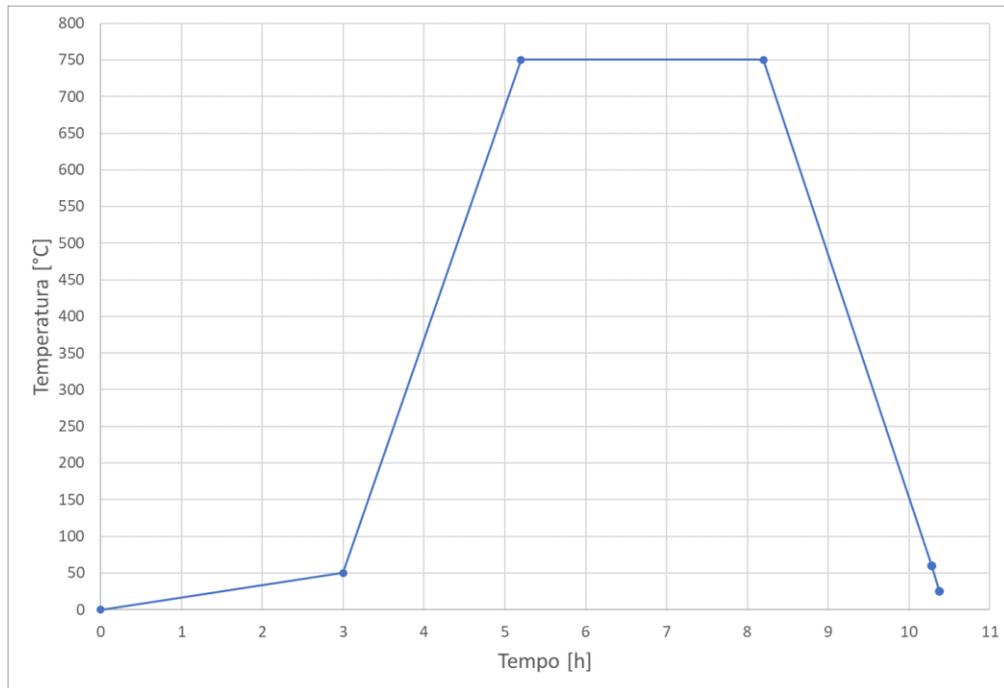


Figura 3.1 Programma di trattamento termico per i campioni di lega TI6246

La microstruttura si presenta diversa per i campioni as-built rispetto a quelli trattati termicamente; infatti, i grafici ottenuti durante l'analisi di diffrazione ai raggi X in Figura 3.2 presentano picchi diversi tra i campioni as-built e quelli trattati termicamente, questo indica la presenza di grani α martensitici nella lega as-built, sostituiti da grani α lamellari nei campioni trattati termicamente. In particolare, a 39° e 56° i picchi sono presenti solamente nei campioni trattati termicamente, essi rappresentano la fase β .

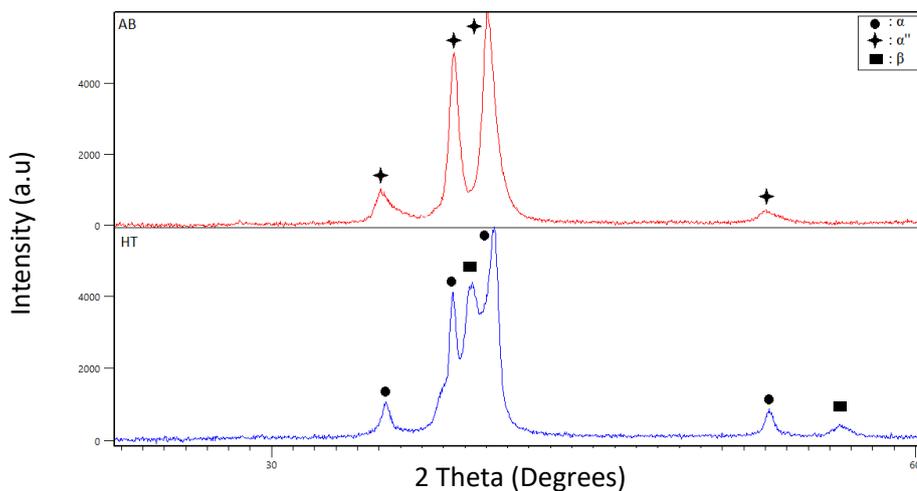


Figura 3.2 Analisi XRD dei provini: trattati termicamente HT e as-built AB

Nei campioni trattati termicamente persiste la microstruttura duplex $\alpha + \beta$. Tuttavia, sono comparsi molteplici orientamenti delle lamelle della fase α . Questo risultato può essere generalmente correlato a due diversi fenomeni: una variazione della velocità di raffreddamento o la partizione delle fasi (α , β) durante il trattamento termico.

I campioni as-built presentano una microstruttura formata da α e β con dimensione molto piccola e quindi non visibile nell'analisi condotta al FESEM. Al contrario, il trattamento termico modifica la morfologia dei grani delle due fasi e quindi queste sono rese visibili al FESEM come rappresentato in Figura 3.3.

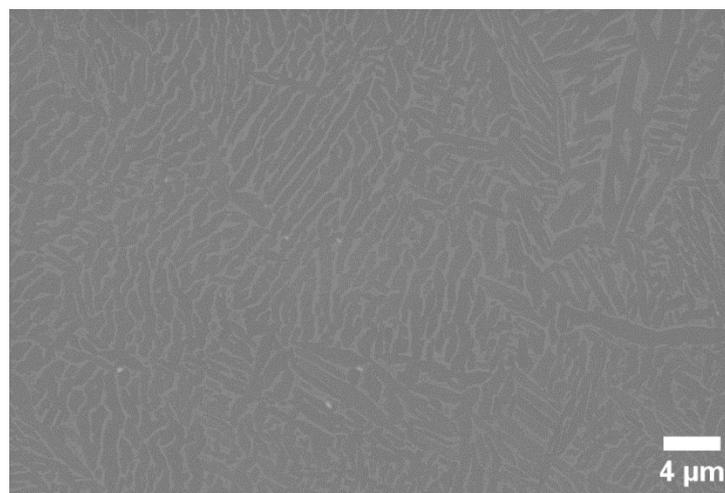


Figura 3.3 Analisi al FESEM dei campioni HT

3.2 Misure elettrochimiche

I campioni della lega Ti-6246 utilizzati in questo lavoro di tesi per le misure elettrochimiche, sono stati immersi in due ambienti corrosivi differenti, la prima soluzione contenente 0.9% in peso di cloruro di sodio (NaCl) e la seconda soluzione contenente 0.9% in peso di NaCl e 0.6% in peso di fluoruro di sodio (NaF).

Entrambe le soluzioni, attraverso l'aggiunta di idrossido di sodio (NaOH) o acido cloridrico (HCl), hanno raggiunto un pH pari a 5.

3.2.1 Potenziale di libera corrosione (OCP)

Come accennato nella sezione 2.3.1 è stato misurato il potenziale di libera corrosione che rappresenta il potenziale che si stabilisce spontaneamente tra l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo di riferimento.

È stato misurato il valore del potenziale di libera corrosione fino al raggiungimento del potenziale di equilibrio; in Tabella 3.2 è presente la media e la deviazione standard calcolata per ciascun set di dati, al fine di confrontare i valori ottenuti tra le diverse soluzioni per i campioni as-built (AB) e trattati termicamente (HT).

Campione	Soluzione	Potenziale di libera corrosione	
		Media	Deviazione standard
AB	NaCl	-0.24	0.03
	NaCl + NaF	-0.55	0.02
HT	NaCl	-0.34	0.07
	NaCl + NaF	-0.53	0.04

Tabella 3.2 Valori sperimentali di potenziale di libera corrosione

Minore è il valore misurato, maggiore è la condizione di attività della superficie del metallo. È possibile notare come i valori più negativi siano presenti nei campioni immersi nella soluzione contenente NaCl e NaF.

3.2.2 Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS)

Le misure ottenute con la spettroscopia d'impedenza elettrochimica sono state utilizzate per analizzare l'ossido superficiale del materiale.

Dopo aver monitorato l'OCP fino al raggiungimento di un valore stabile, sono state effettuate le misure d'impedenza nell'intervallo di frequenza da 10^{-2} Hz a 10^5 Hz applicando un segnale di tensione alternata di 0.01 V.

I diagrammi di Bode e Nyquist mostrano l'andamento delle curve di spettroscopia derivanti dalle misure effettuate durante questo lavoro di tesi nelle due differenti soluzioni sia per i campioni di lega Ti-6246 as-built che per quelli trattati termicamente.

Analizzando i campioni immersi nella soluzione contenente 0.9% in peso di NaCl, la risposta del sistema nel piano complesso di Nyquist (Figura 3.4 e Figura 3.5) è un semicerchio capacitivo incompleto nell'intero intervallo di frequenze, il quale indica che le superfici di entrambi i campioni hanno un'impedenza estremamente elevata. Il diametro del semicerchio è pari alla resistenza al trasferimento di carica; il loop capacitivo con un raggio maggiore generalmente specifica l'impedenza maggiore del film passivo.

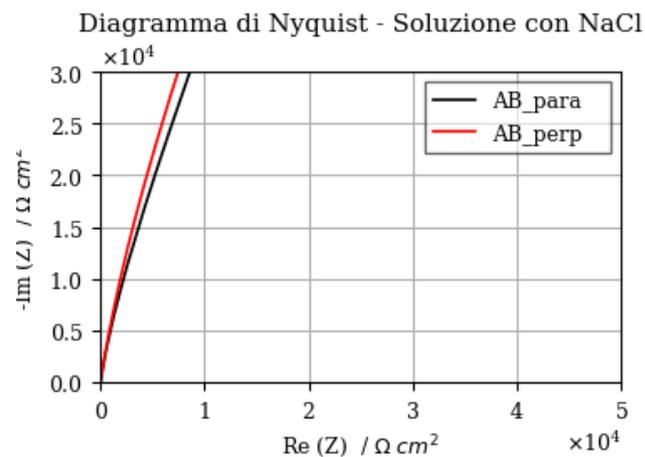


Figura 3.4 Diagramma di Nyquist per i campioni AB immersi in soluzione con NaCl

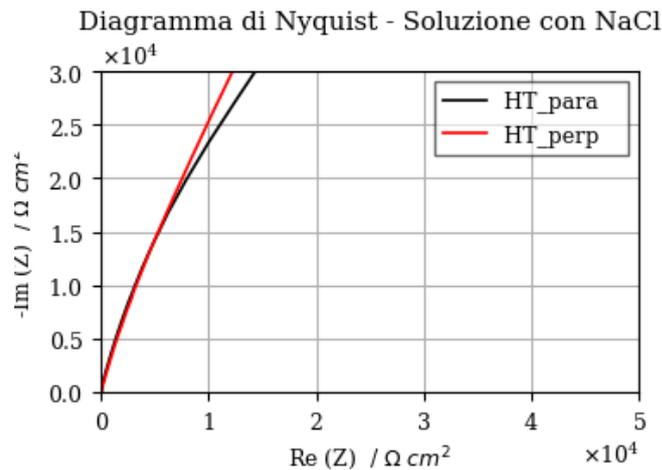


Figura 3.5 Diagramma di Nyquist per i campioni HT immersi in soluzione con NaCl

Non sono presenti notevoli differenze tra gli andamenti dei campioni as-built e quelli trattati termicamente, e tra i campioni la cui superficie è parallela al senso di crescita con i campioni la cui superficie è perpendicolare al senso di crescita.

Confrontando i campioni immersi nella seconda soluzione contenente 0.9% in peso di NaCl e 0.6% di NaF, la risposta del sistema nel piano complesso di Nyquist (Figura 3.6 e Figura 3.7) è notevolmente differente rispetto alla soluzione contenente 0.9% in peso di NaCl.

L'ampiezza dell'arco di cerchio del campione immerso nella seconda soluzione è decisamente minore, indice del fatto che i campioni presentano una minore resistenza al trasferimento di carica e minore capacità protettiva allo strato di ossido che ricopre il materiale.

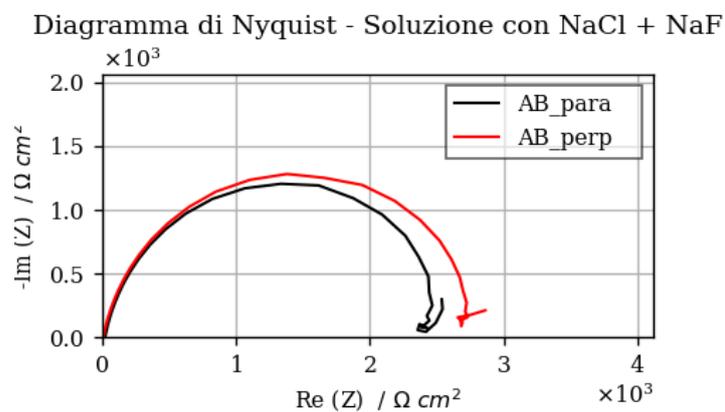


Figura 3.6 Diagramma di Nyquist per i campioni AB immersi in soluzione con NaCl + NaF

Diagramma di Nyquist - Soluzione con NaCl + NaF

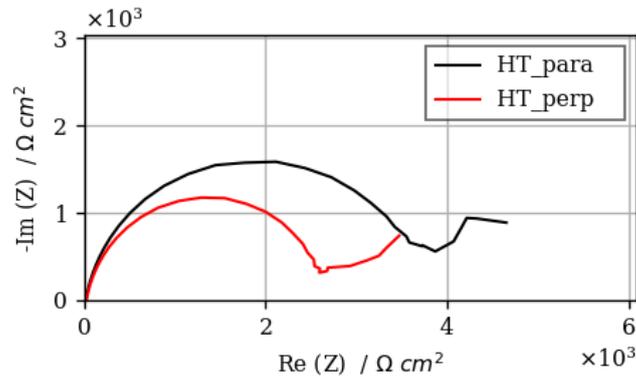


Figura 3.7 Diagramma di Nyquist per i campioni HT immersi in soluzione con NaCl + NaF

Il diagramma doppio logaritmo di Bode mostra le dipendenze del modulo dell'impedenza e dell'angolo di fase con la frequenza.

In Figura 3.8 vi è la risposta dei campioni as-built e dei campioni trattati termicamente immersi nella soluzione contenente NaCl.

Per frequenze maggiori di 10^2 Hz, l'influenza della resistenza della soluzione è dominante nell'impedenza totale. Questo valore potrà essere successivamente evidenziato in seguito, quando verranno presentati nella Tabella 3.3 i valori di resistenza ottenuti.

Alle medie e basse frequenze si osserva il comportamento capacitivo dell'elettrodo. Questo intervallo di frequenze è caratterizzato da un coefficiente angolare per il modulo pari a circa -1 che è la risposta caratteristica di un comportamento capacitivo di un film passivo completo. Il valore del modulo dell'impedenza alle basse frequenze (10^{-2} Hz), che rappresenta la resistenza totale imposta del film passivo, è il medesimo per campioni la cui superficie è parallela, rispetto ai campioni la cui superficie è perpendicolare alla direzione di crescita.

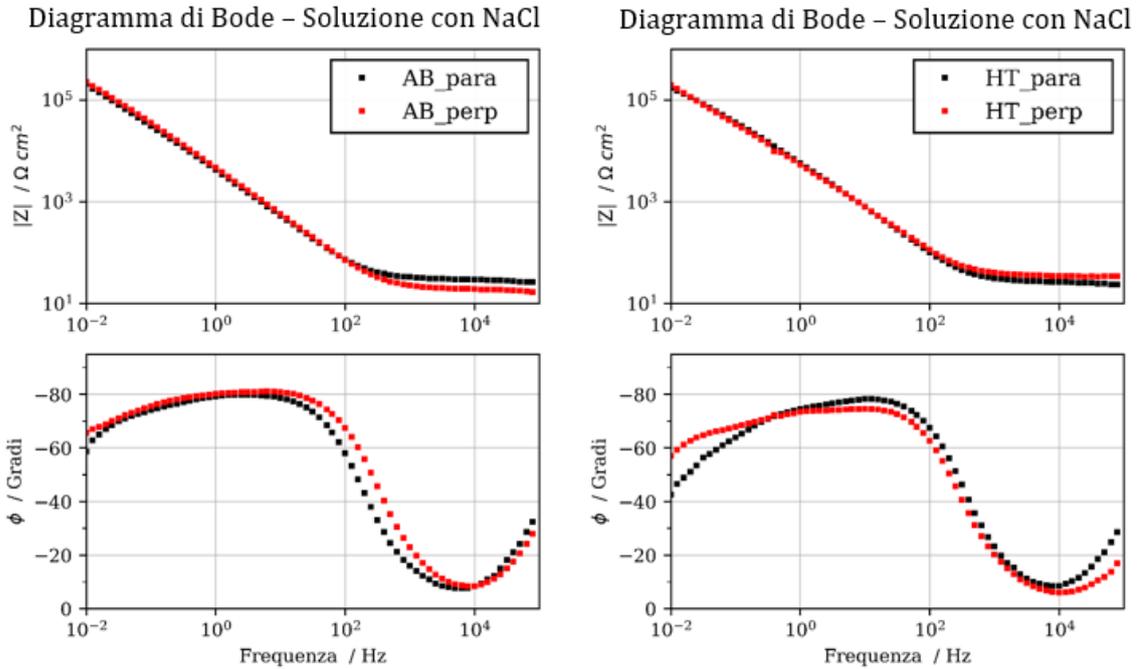


Figura 3.8 Diagramma di Bode per i campioni AB e HT immersi in soluzione contenente NaCl

Il comportamento dei campioni AB e di quelli HT immersi nella soluzione contenente 0.9 % in peso di NaCl e 0.6% in peso di NaF è rappresentato in Figura 3.9. Nel diagramma dell'impedenza di Bode ottenuto utilizzando la seconda soluzione, si può notare un modulo di impedenza minore nella regione delle basse frequenze rispetto al diagramma ottenuto con la soluzione contenente solo NaCl, questo evidenzia una peggiore resistenza alla corrosione per i campioni. Il grafico della fase di Bode ottenuto per la seconda soluzione mostra un ampio picco, che rappresenta il loop capacitivo presente nei grafici di Nyquist.

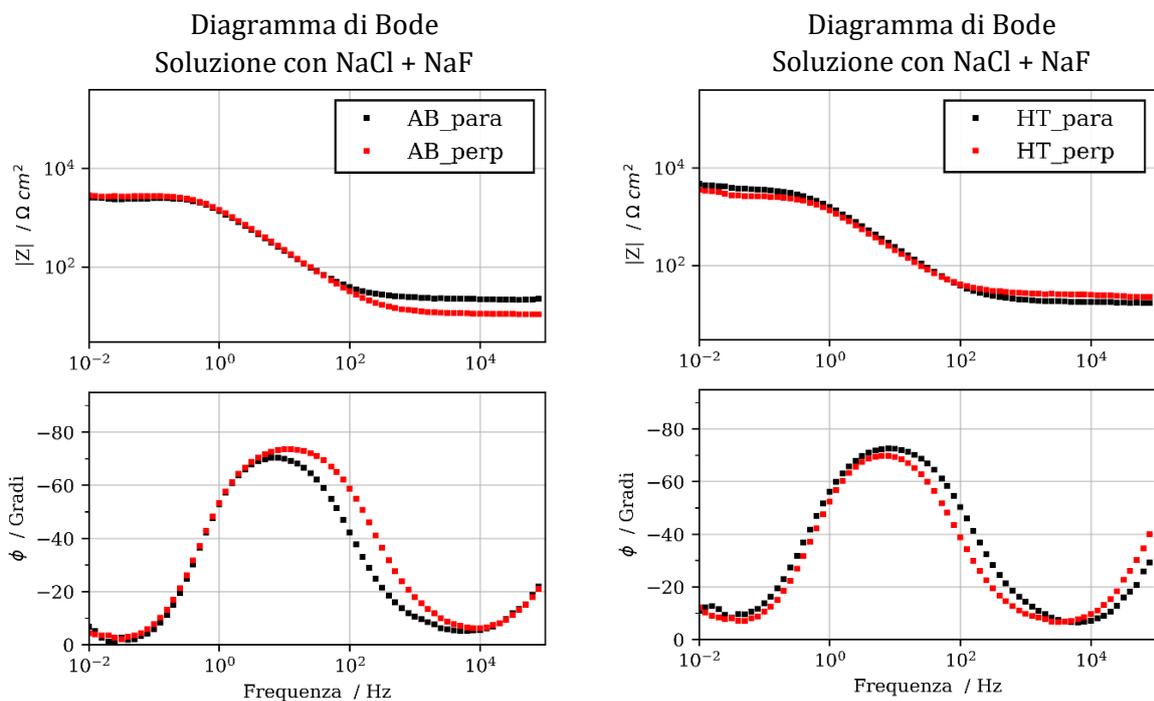


Figura 3.9 Diagramma di Bode per i campioni AB e HT immersi in soluzione contenente NaCl e NaF

Per descrivere i dati ottenuti dalle misure di impedenza dei campioni analizzati, viene utilizzato il modello di circuito elettrico equivalente Randles descritto nel paragrafo 2.3.3 e rappresentato in Figura 3.10.

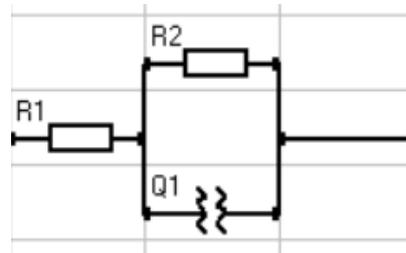


Figura 3.10 Circuito Randles utilizzato per il fitting dei dati sperimentali

Dove R_1 è la resistenza della soluzione, R_2 indica la resistenza al trasferimento di carica e Q_1 rappresenta il CPE, un elemento di fase costante.

Per ogni analisi di fitting è stato utilizzato lo stesso software dei test di polarizzazione: IviumSoft. Il grafico in Figura 3.11 in cui i puntini rappresentano i dati sperimentali e la linea continua rappresenta il modello, è un esempio di come il circuito appena descritto permetta un buon fitting dei dati.

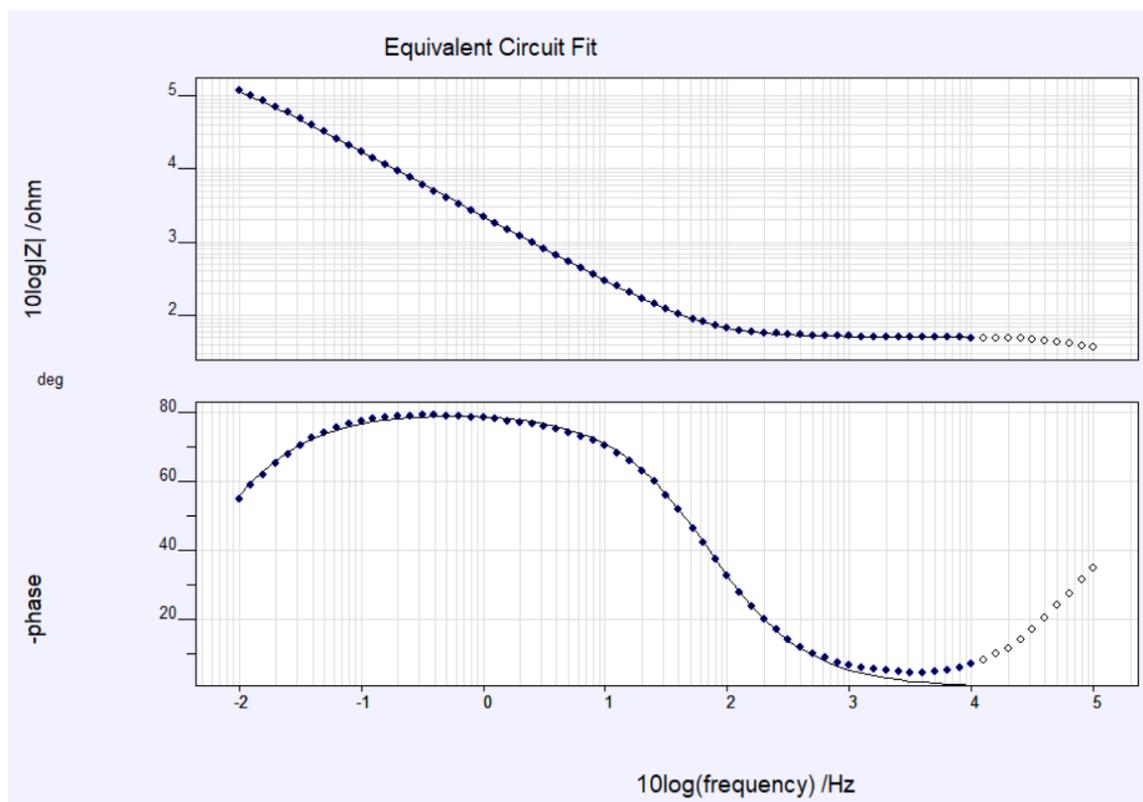


Figura 3.11 Diagramma di Bode ottenuto con il circuito equivalenti di Randles per il campione AB immersi in soluzione contenente NaCl

Il parametro R_1 , è la resistenza della soluzione, si valuta ad alte frequenze.

Il parametro R_2 indica la resistenza al trasferimento di carica: maggiore è il suo valore, migliore è la capacità protettiva del campione preso in esame.

Il parametro Q_1 rappresenta la capacità del doppio strato elettrico che si viene a creare tra il metallo e la soluzione; questo particolare elemento viene utilizzato al posto di un condensatore a causa del comportamento non ideale del doppio strato nelle prove sperimentali.

Per i valori delle resistenze e del CPE è stata calcolata la media e la deviazione standard dei risultati del fitting dei dati sperimentali riassunti in Tabella 3.3 per la soluzione contenente NaCl e in Tabella 3.4 per la soluzione contenente NaCl e NaF.

Soluzione contenente 0.9% in peso di NaCl				
	Campione	Media	Deviazione standard	Unità di misura
R1	AB_Para	29.27	2.82	Ohm cm ²
	HT_Para	21.43	5.60	Ohm cm ²
	AB_Perp	50.29	54.31	Ohm cm ²
	HT_Perp	42.89	13.81	Ohm cm ²
R2	AB_Para	1.0E+06	8.3E+05	Ohm cm ²
	HT_Para	4.0E+05	1.7E+05	Ohm cm ²
	AB_Perp	5.3E+05	1.6E+05	Ohm cm ²
	HT_Perp	6.7E+05	2.8E+05	Ohm cm ²
Q1	AB_Para	4.6E-05	3.6E-06	S ^N / [Ohm cm ²]
	HT_Para	3.9E-05	1.3E-06	S ^N / [Ohm cm ²]
	AB_Perp	4.3E-05	4.7E-06	S ^N / [Ohm cm ²]
	HT_Perp	5.1E-05	1.2E-05	S ^N / [Ohm cm ²]
N1	AB_Para	8.9E-01	6.2E-03	[-]
	HT_Para	8.8E-01	1.7E-02	[-]
	AB_Perp	8.9E-01	1.1E-02	[-]
	HT_Perp	8.5E-01	1.2E-02	[-]

Tabella 3.3 Valori di R1, R2 e Q1 ottenuti per la soluzione contenente NaCl

Soluzione contenente 0.9% in peso di NaCl + 0.6% in peso di NaF				
	Campione	Media	Deviazione standard	Unità di misura
R1	AB_Para	19.84	2.40	Ohm cm ²
	HT_Para	17.33	2.01	Ohm cm ²
	AB_Perp	39.73	24.52	Ohm cm ²
	HT_Perp	32.46	9.37	Ohm cm ²
R2	AB_Para	3.6E+03	9.8E+02	Ohm cm ²
	HT_Para	3.3E+03	6.6E+02	Ohm cm ²
	AB_Perp	3.6E+03	9.3E+02	Ohm cm ²
	HT_Perp	3.8E+03	5.4E+03	Ohm cm ²
Q1	AB_Para	1.3E-04	1.2E-05	S ^N / [Ohm cm ²]
	HT_Para	1.1E-04	9.7E-06	S ^N / [Ohm cm ²]
	AB_Perp	1.2E-04	1.1E-05	S ^N / [Ohm cm ²]
	HT_Perp	1.3E-04	7.8E-05	S ^N / [Ohm cm ²]
N1	AB_Para	8.9E-01	5.9E-03	[-]
	HT_Para	8.9E-01	7.8E-03	[-]
	AB_Perp	9.0E-01	6.0E-03	[-]
	HT_Perp	8.7E-01	2.1E-02	[-]

Tabella 3.4 Valori di R1, R2 e Q1 ottenuti per la soluzione contenente NaCl + NaF

I campioni in soluzione contenente 0.9% in peso di NaCl presentano una resistenza a corrosione maggiore rispetto ai campioni in soluzione contenente 0.9% in peso di NaCl e 0.6% in peso di NaF.

Non vi sono invece differenze significative tra i campioni as-built e quelli trattati termicamente, così come non sono presenti differenze tra i campioni la cui superficie è parallela al senso di crescita e quelli la cui superficie è perpendicolare al senso di crescita; infatti, i valori di resistenza e CPE ottenuti sono molto simili fra loro presentando lo stesso ordine di grandezza.

3.2.2 Curva di polarizzazione

Le prove di polarizzazione potenziodinamica sono state effettuate con l'obiettivo di studiare la cinetica delle semi-reazioni anodiche e catodiche dei diversi campioni di lega Ti-6246 sia as-built che quelli trattati termicamente, considerando la superficie parallela e perpendicolare al senso di crescita.

L'obiettivo principale di questa prova di laboratorio è quello di determinare i parametri che caratterizzano un materiale con comportamento attivo-passivo: il potenziale di libera corrosione E_{corr} ; la corrente di corrosione I_{corr} e la resistenza di polarizzazione R_p .

Un primo confronto è stato effettuato osservando il comportamento dei campioni paralleli e perpendicolari al senso di crescita per i campioni as-built e trattati termicamente, per la soluzione contenente 0.9% in peso di NaCl, rispettivamente nella Figura 3.12 e Figura 3.13.

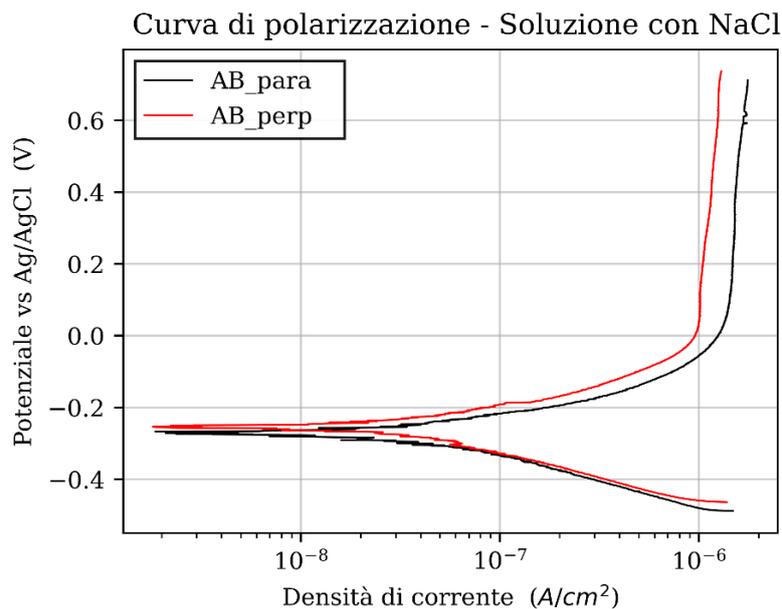


Figura 3.12 Curva di Polarizzazione per i campioni AB immersi in soluzione contenente NaCl

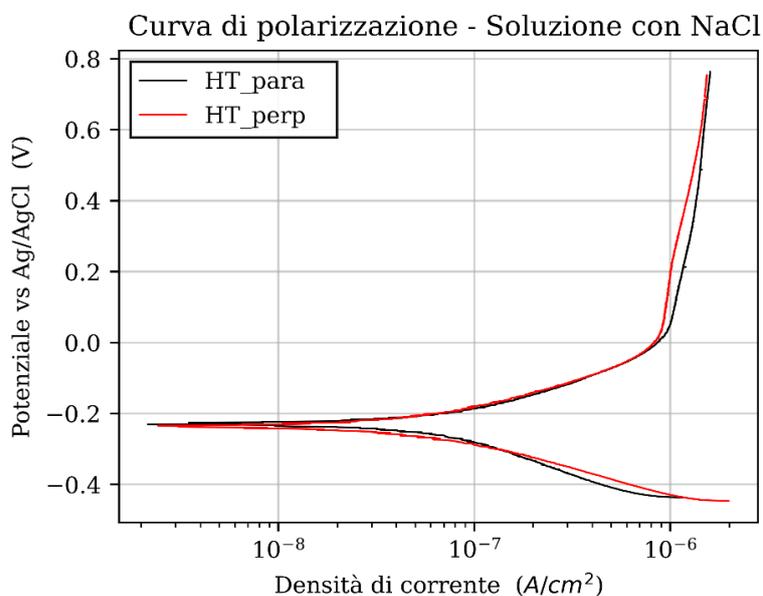


Figura 3.13 Curva di Polarizzazione per i campioni HT immersi in soluzione contenente NaCl

In tutti e quattro i casi si può osservare come il potenziale di libera corrosione sia il medesimo quando i campioni sono immersi nella stessa soluzione.

Inoltre, è possibile notare il comportamento passivo del materiale, caratteristico delle leghe di titanio in cui, aumentando il potenziale in senso anodico, la corrente resta costante.

In Figura 3.14 e in Figura 3.15 si può notare come il comportamento dei campioni immersi nella soluzione contenente 0.9% in peso di NaCl e 0.6% in peso di NaF sia molto simile alle misure precedenti ma è possibile osservare uno spostamento delle curve verso destra, dunque, a più alte densità di corrente. Questo risultato è dovuto alla maggior aggressività dell'elettrolita.

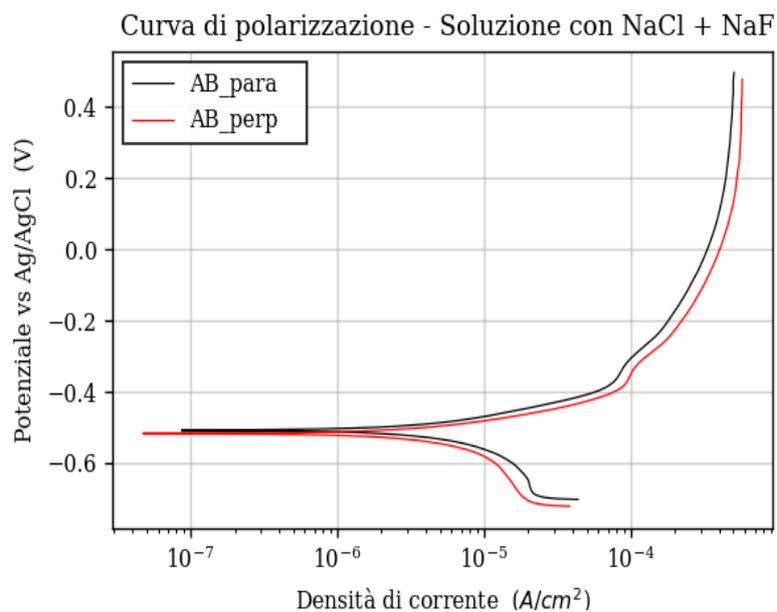


Figura 3.14 Curva di Polarizzazione per i campioni AB immersi in soluzione contenente NaCl + NaF

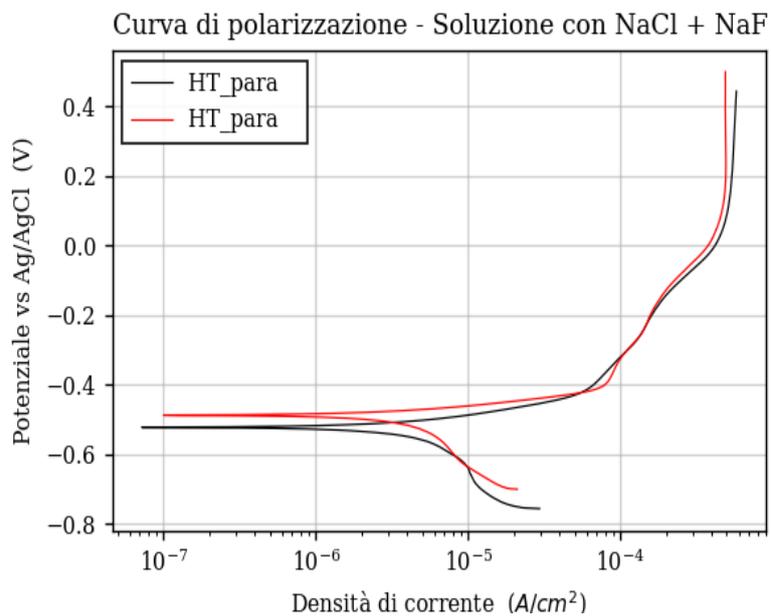


Figura 3.15 Curva di Polarizzazione per i campioni HT immersi in soluzione contenente NaCl + NaF

Dal confronto dei campioni, per entrambe le soluzioni, si denota lo stesso comportamento passivo tra i campioni le cui superfici sono parallele e perpendicolari rispetto la direzione di crescita.

I campioni immersi nella soluzione contenente 0.9% in peso di NaCl presentano una migliore resistenza a corrosione; infatti, la curva di polarizzazione è nettamente spostata verso valori di corrente più bassi rispetto ai campioni immersi nella seconda soluzione con 0.9% in peso di NaCl e 0.6% in peso di NaF.

Questa differenza di comportamento, registrata per le due soluzioni, è confermata dai valori di potenziale di libera corrosione E_{corr} , corrente di corrosione I_{corr} e resistenza di polarizzazione R_p ottenuti interpolando le curve per ottenere le rette di Tafel e intersecando queste ultime. Per ogni interpolazione dei dati sperimentali è stato utilizzato lo stesso software dei test di polarizzazione: IviumSoft.

Il grafico in Figura 3.16 è un esempio di come sono state ricavate le rette di Tafel tra le curve prendendo due punti sulle curve che rappresentano il ramo anodico e due punti sulle curve che rappresentano quello catodico che si intersecano nel punto (E_{corr} , i_0).

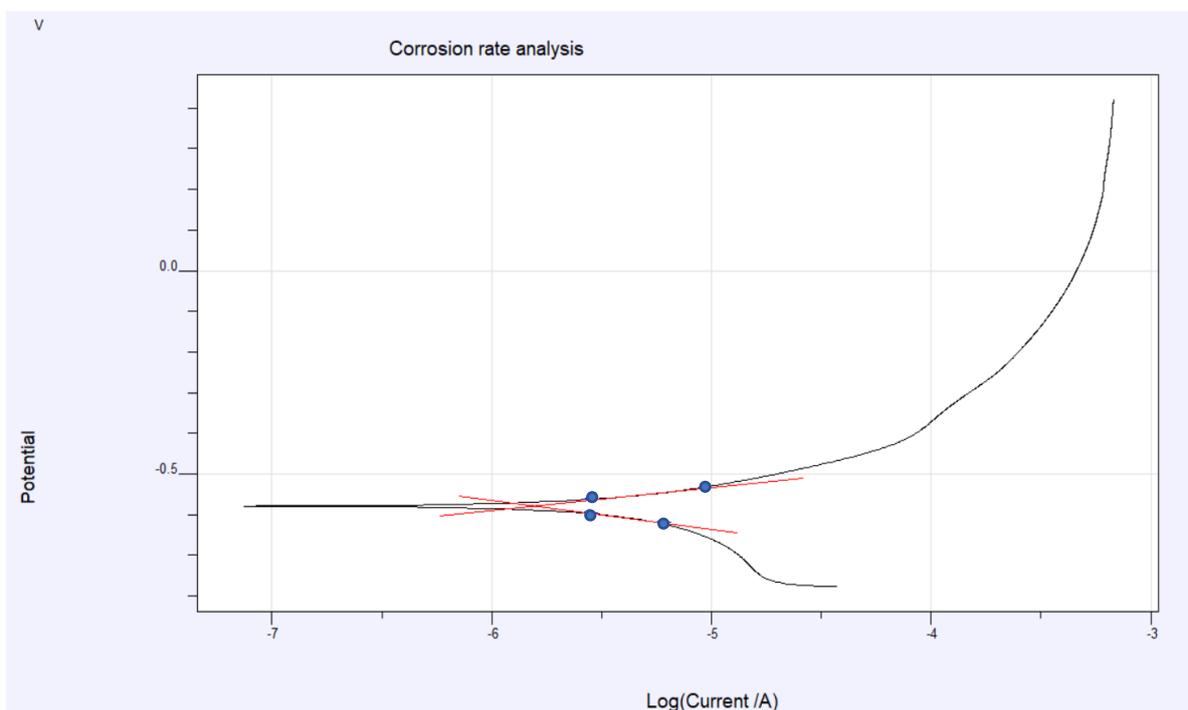


Figura 3.16 Interpolazione delle rette di Tafel sulla curva di polarizzazione di un campione AB immerso in soluzione contenente NaCl + NaF

Per i valori sperimentali di corrente e potenziale di corrosione ottenuti è stata calcolata la media e la deviazione standard rappresentate in Tabella 3.5 per la soluzione contenente NaCl e in Tabella 3.6 per la soluzione contenente NaCl e NaF.

Soluzione contenente 0.9% in peso di NaCl				
	Campione	Media	Deviazione standard	Unità di misura
E_{CORR}	AB_Para	-0.25	0.04	V
	HT_Para	-0.24	0.01	V
	AB_Perp	-0.22	0.02	V
	HT_Perp	-0.32	0.11	V
I_{CORR}	AB_Para	1.51E-08	1.05E-08	A / cm ²
	HT_Para	2.88E-08	1.26E-08	A / cm ²
	AB_Perp	3.04E-08	2.51E-08	A / cm ²
	HT_Perp	1.59E-08	3.08E-09	A / cm ²
R_p	AB_Para	3.69E+06	2.76E+06	Ohm cm ²
	HT_Para	7.24E+05	2.03E+05	Ohm cm ²
	AB_Perp	3.17E+06	3.36E+06	Ohm cm ²
	HT_Perp	8.20E+05	2.55E+04	Ohm cm ²

Tabella 3.5 Valori di E_{CORR} , I_{CORR} , R_p ottenuti per la soluzione contenente 0.9% in peso di NaCl

Soluzione contenente 0.9% in peso di NaCl + 0.6% in peso di NaF				
	Campione	Media	Deviazione standard	Unità di misura
E_{CORR}	AB_Para	-0.54	0.04	V
	HT_Para	-0.50	0.023	V
	AB_Perp	-0.53	0.02	V
	HT_Perp	-0.49	0.05	V
I_{CORR}	AB_Para	1.74E-06	6.28E-07	A / cm ²
	HT_Para	1.38E-06	4.93E-07	A / cm ²
	AB_Perp	1.61E-06	7.87E-07	A / cm ²
	HT_Perp	1.06E-06	5.42E-07	A / cm ²
R_p	AB_Para	8.70E+03	2.32E+03	Ohm cm ²
	HT_Para	6.28E+03	8.42E+02	Ohm cm ²
	AB_Perp	8.01E+03	1.42E+03	Ohm cm ²
	HT_Perp	7.28E+03	3.75E+03	Ohm cm ²

Tabella 3.6 Valori di E_{CORR} , I_{CORR} , R_p ottenuti per la soluzione contenente 0.9% in peso di NaCl e NaF

Quando si confrontano campioni AB e HT si vede che la resistenza alla corrosione di HT non è inferiore a quella di AB. La spiegazione di questo comportamento può essere chiarita con i valori E_{CORR} trovati. Infatti, i campioni immersi nella prima soluzione presentano valori meno

negativi rispetto alla seconda soluzione, ciò significa che i campioni in soluzione contenente NaCl e NaF sono più favoriti a subire attacchi di corrosione.

3.3 Indagini morfologiche superficiali

Alla fine delle prove elettrochimiche le superfici dei campioni immersi nella soluzione contenente NaCl, ad occhio nudo, non presentavano particolari anomalie; i campioni immersi nella soluzione contenente anche NaF presentavano una patina bianca estesa su quasi tutta la superficie. Per questo motivo è stato deciso di analizzare i campioni al microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo.

3.3.1 Microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo (FESEM)

Sono stati analizzati al microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo i campioni AB e HT sia post polarizzazione sia con la soluzione contenente 0.9% in peso di NaCl, sia con la soluzione contenente 0.9% in peso di NaCl e 0.6% in peso di NaF.

In Figura 3.17 è possibile vedere la superficie dei campioni AB a seguito della polarizzazione nella soluzione contenente NaCl, la superficie risulta omogenea e senza evidenze di attacchi localizzati, con alcune rugosità presenti a causa della lucidatura effettuata con carta abrasiva 4000 grid.

In Figura 3.18 è rappresentata la superficie dei campioni AB a seguito della polarizzazione nella soluzione contenente NaCl e NaF; vi sono molti depositi di sale, facilmente riconoscibili grazie alla loro geometria ben definita; inoltre sono stati osservati alcuni attacchi localizzati dove lo strato di ossido presenta discontinuità.

La differenza tra i campioni AB immersi in soluzioni diverse conferma la migliore resistenza a corrosione dei campioni immersi nella soluzione contenente NaCl rispetto ai campioni immersi nella soluzione in cui è stato aggiunto NaF. Ancora una volta, non è possibile notare nessuna differenza significativa tra i campioni la cui superficie è parallela al senso di crescita rispetto ai campioni la cui superficie esposta a polarizzazione era quella perpendicolare al senso di crescita.

Analizzando i campioni trattati termicamente a seguito della polarizzazione è ancora possibile notare la microstruttura tipica dei campioni HT, come mostrato in Figura 3.2.

I campioni HT immersi nella soluzione contenente NaCl presenti in Figura 3.19 non presentano nessun attacco localizzato, la superficie presenta segni di rugosità, anche in questo caso, a causa della lucidatura con la carta abrasiva 4000 grid; non vi sono attacchi alla lega o segni di corrosione, come i campioni AB immersi nella medesima soluzione.

I campioni HT immersi nella soluzione contenente NaCl e NaF presenti in Figura 3.20 invece, presentano molti più depositi di sale rispetto ai campioni AB immersi nella stessa soluzione.

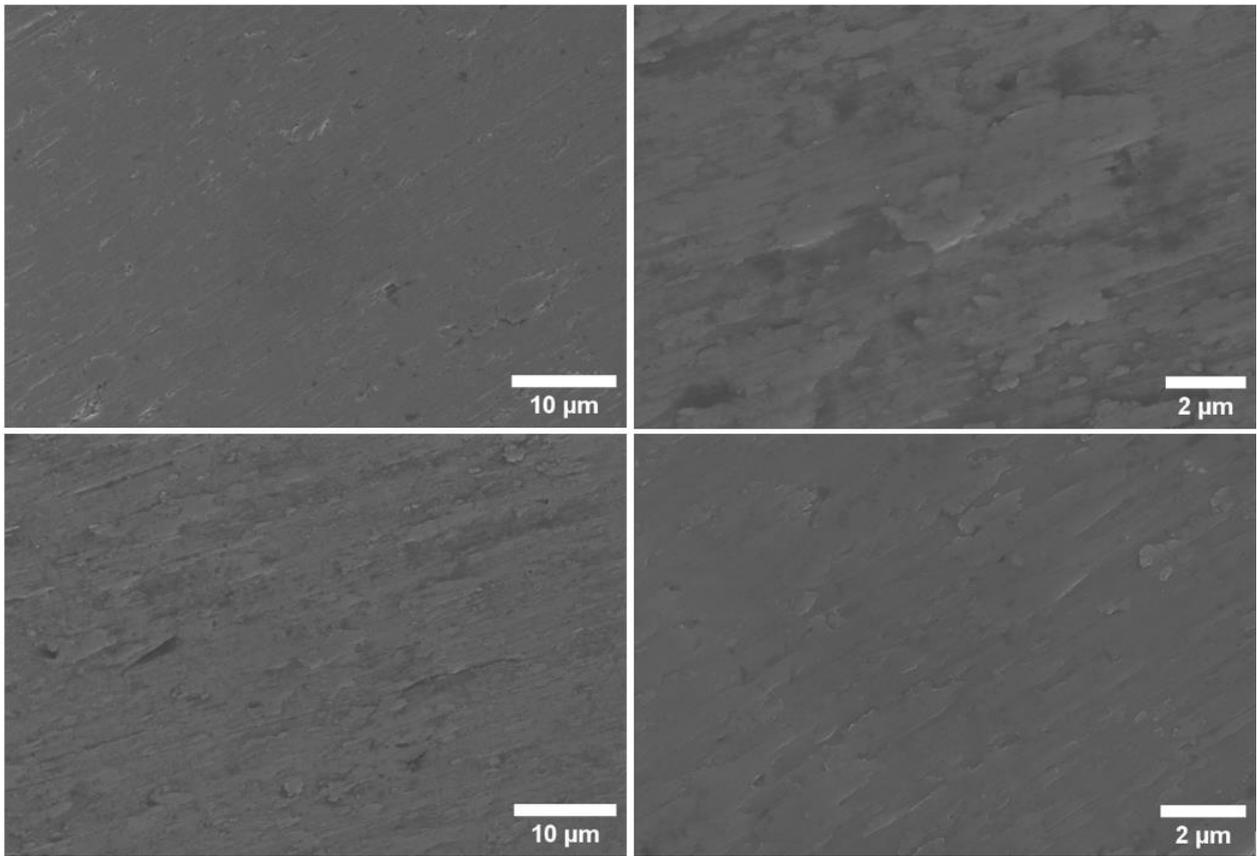


Figura 3.17 Analisi al FESEM dei campioni AB immersi in soluzione contenente NaCl

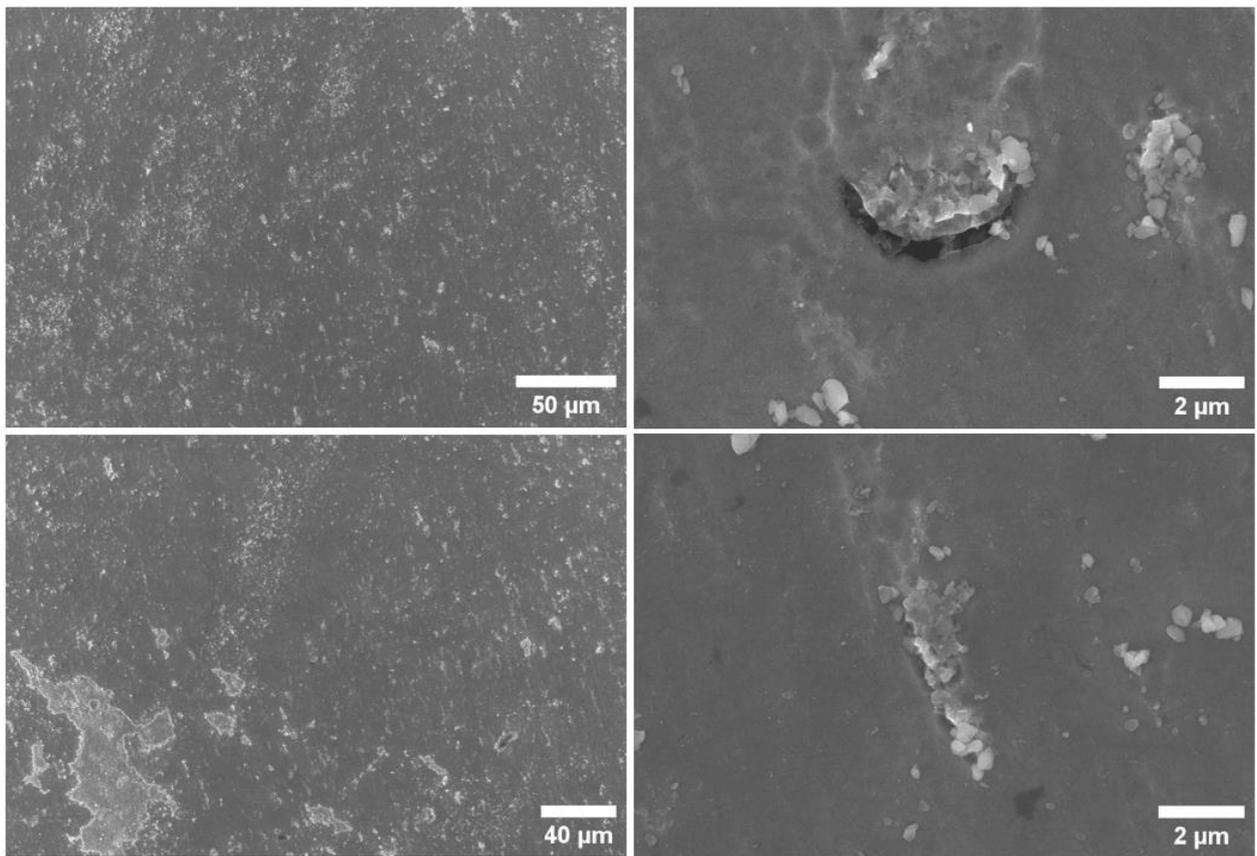


Figura 3.18 Analisi al FESEM dei campioni AB immersi in soluzione contenente NaCl e NaF

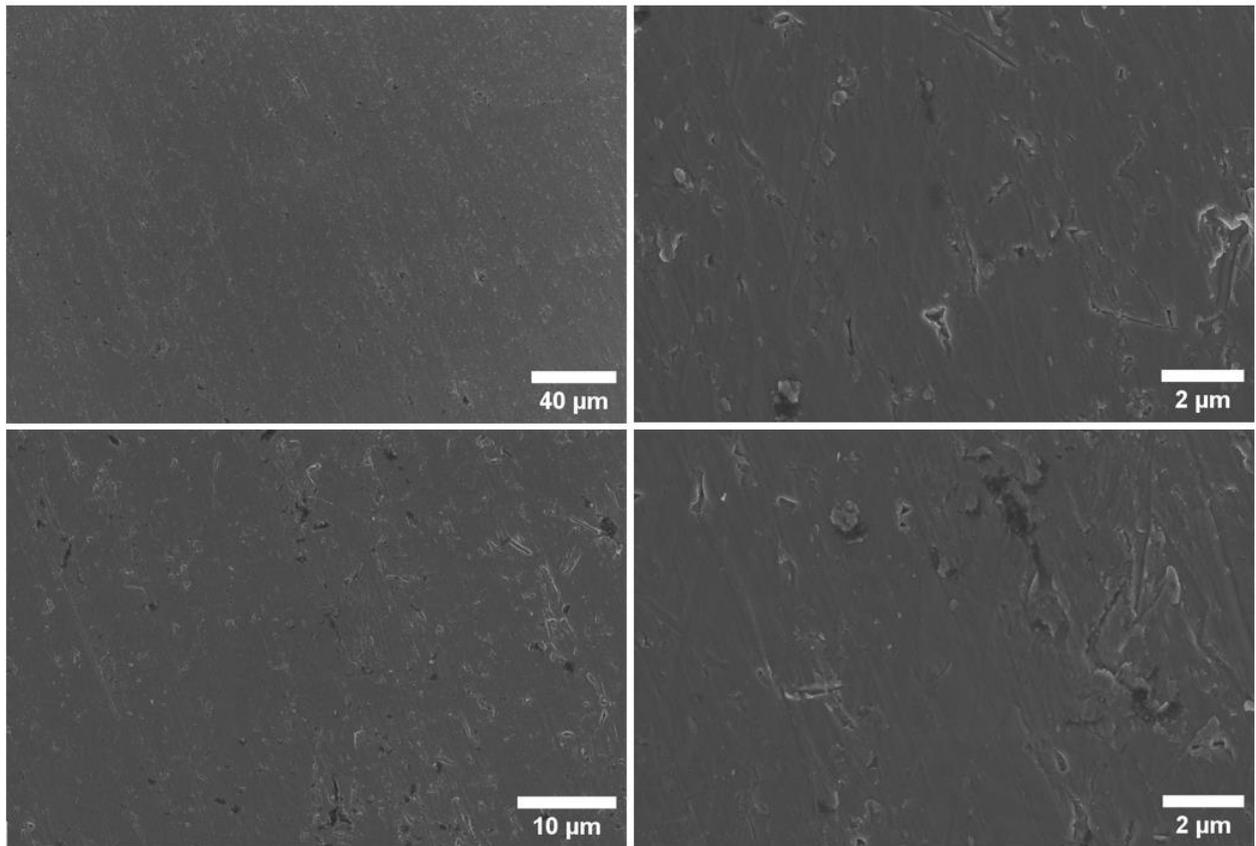


Figura 3.19 Analisi al FESEM dei campioni HT immersi in soluzione contenente NaCl

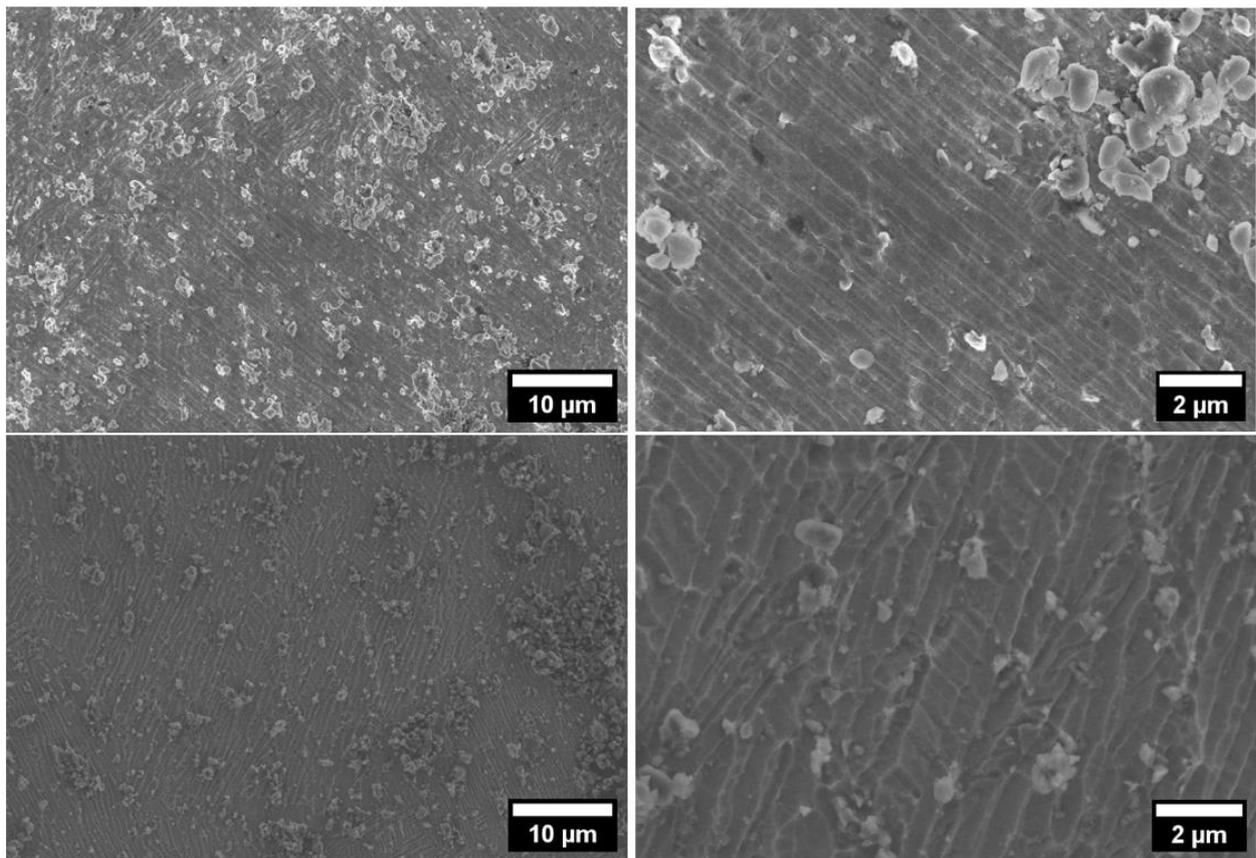


Figura 3.20 Analisi al FESEM dei campioni HT immersi in soluzione contenente NaCl e NaF

3.3.2 Diffrazione ai raggi X (XRD)

Le diverse fasi formate durante i test di polarizzazione sono state esaminate mediante diffrazione di raggi X (XRD).

Per confronto, viene mostrato in Figura 3.21 il diffrattogramma XRD del campione as-built prima e dopo il test di polarizzazione in soluzione contenente 0.9% in peso di NaCl.

Sono stati osservati nuovi picchi a 36.5°, 40°, 54° e 63° dopo il test.

Il picco a 36.5° corrisponde al picco dell'idruro di titanio TiH, il picco a 40° corrisponde all'ossido di zirconio ZrO₂ e biossido di titanio TiO₂.

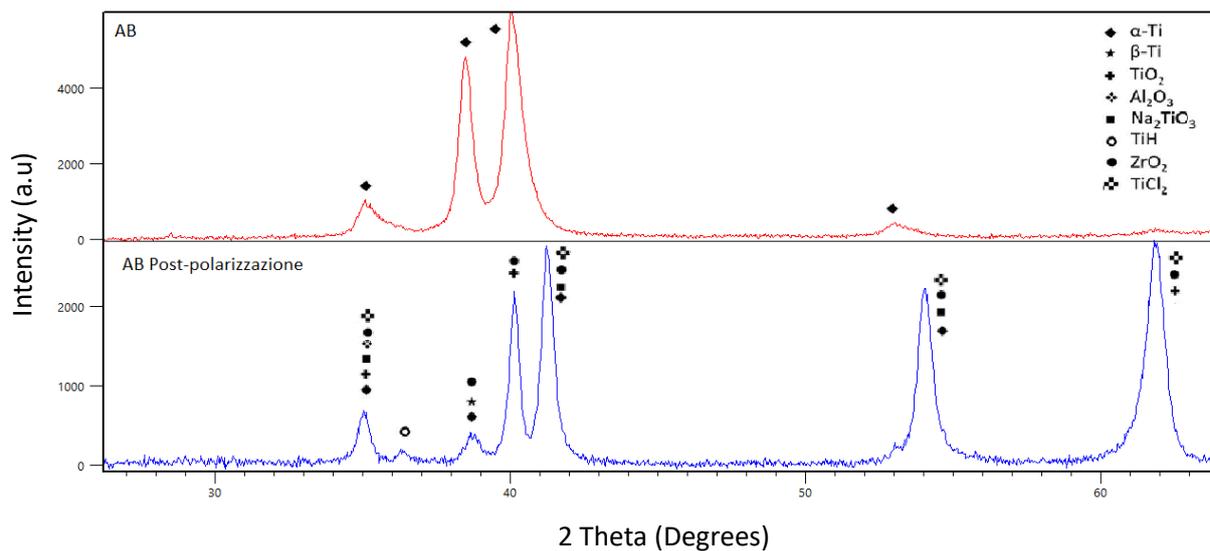


Figura 3.21 Analisi XRD dei provini: as-built e as-built post polarizzazione in soluzione contenente 0.9% in peso di NaCl

3.4 Hot salt corrosion

Durante questo lavoro di tesi, si è deciso di effettuare un'analisi di hot salt corrosion sui campioni as-built e su quelli trattati termicamente perché le possibili applicazioni di questo materiale prevedono ambienti di questo tipo, ad esempio: componenti di turbine.

Tre campioni as-built e tre campioni trattati termicamente sono stati tagliati al fine di ottenere una sezione perpendicolare e una parallela al senso di crescita per ogni provino e sono stati lucidati come descritto nel paragrafo 2.2; su ogni cm² della superficie è stato depositato 0.2 mL di una soluzione contenente 500 mg di NaCl ogni 100 mL di acqua (Figura 3.22).

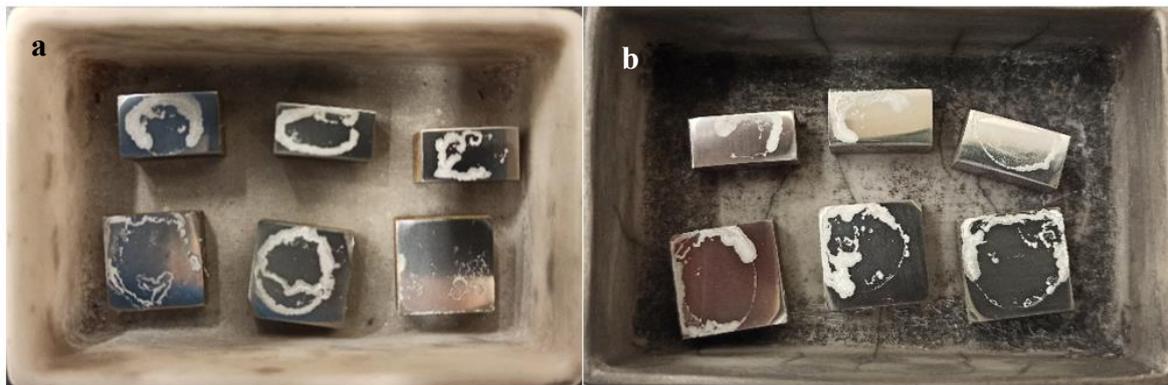


Figura 3.22 Campioni con depositi di NaCl: a) as-built; b) trattati termicamente

Il grafico rappresentato in Figura 3.23 mostra l'andamento della temperatura durante il trattamento termico nel forno tubolare in flusso d'aria: una prima rampa di 3 ore per raggiungere 50 °C, la rampa di riscaldamento 5 °C/min fino a 450 °C (durata di 1 ora e 10 minuti) e infine un'isoterma di 60 ore a 450 °C. Il raffreddamento non è controllato (linea tratteggiata) fino al raggiungimento della temperatura ambiente pari a 25 °C.

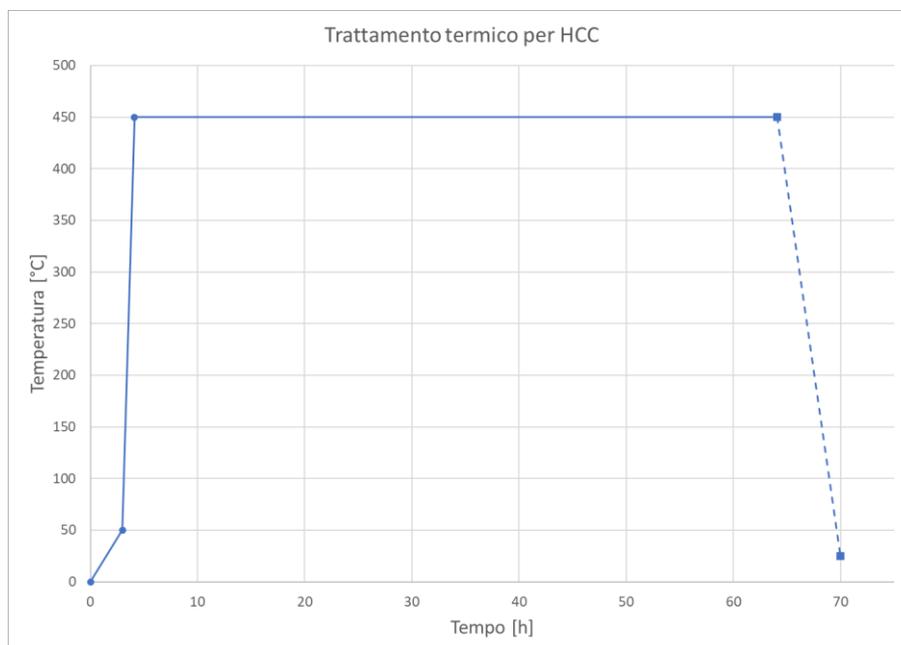


Figura 3.23 Programma di trattamento termico per hot corrosion cracking

Al fine del trattamento termico, dopo l'esposizione di 60 ore è stato possibile osservare una colorazione blu sulla superficie.

In Figura 3.24 sono presenti i campioni as-built dopo il trattamento di HCC: un campione perpendicolare e un campione parallelo al senso di crescita.

In Figura 3.25 sono presenti i campioni trattati termicamente dopo il trattamento di HCC: un campione perpendicolare e un campione parallelo al senso di crescita.



Figura 3.24 Campioni post HCC: a) AB_Perp; b) AB_Para;



Figura 3.25 Campioni post HCC: a) HT_Perp; b) HT_Para

Al fine di verificare la presenza di prodotti di corrosione e analizzare la superficie post trattamento, tali campioni sono stati analizzati al microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo.

In Figura 3.26 e Figura 3.27 sono presenti i campioni AB e HT post-trattamento in cui è possibile vedere molti depositi di sale ma nessuna cricca in superficie, solamente alcune rugosità presenti a causa della lucidatura effettuata con carta abrasiva 4000 grid. È possibile osservare come lo strato di ossido sia rimasto compatto e vi sia l'assenza di attacchi localizzati.

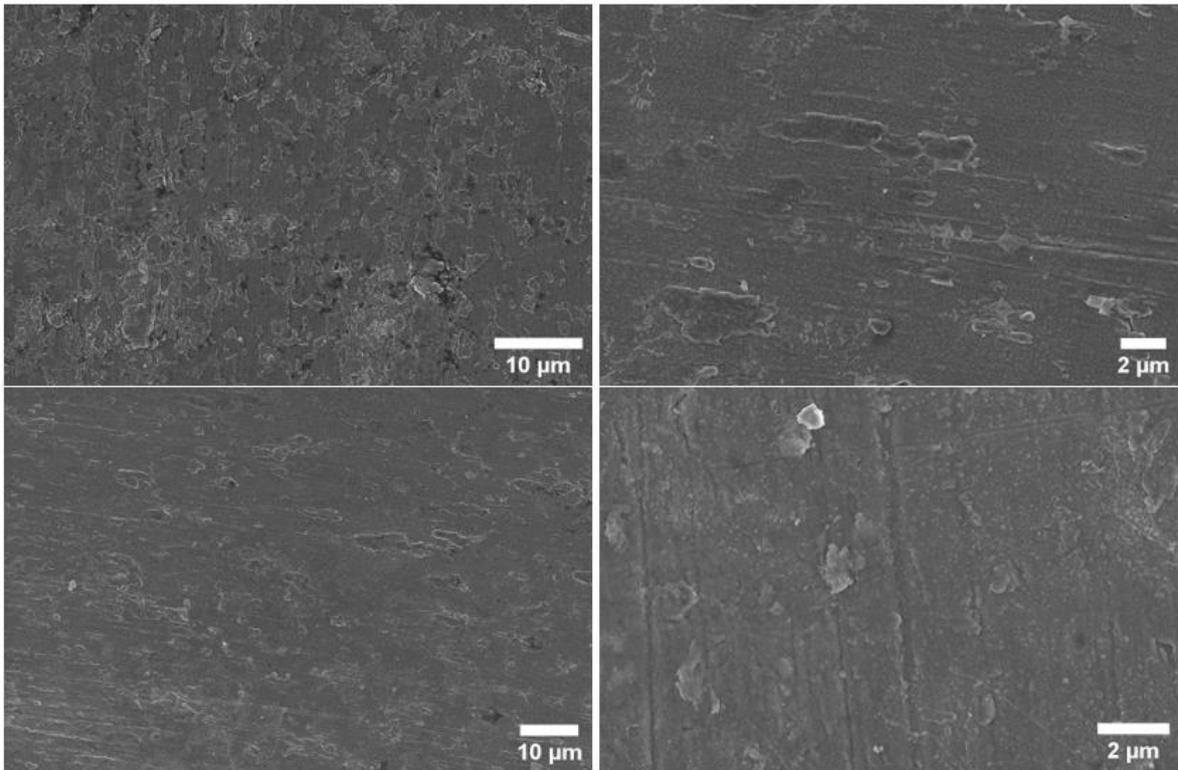


Figura 3.26 Analisi al FESEM dei campioni AB post HCC

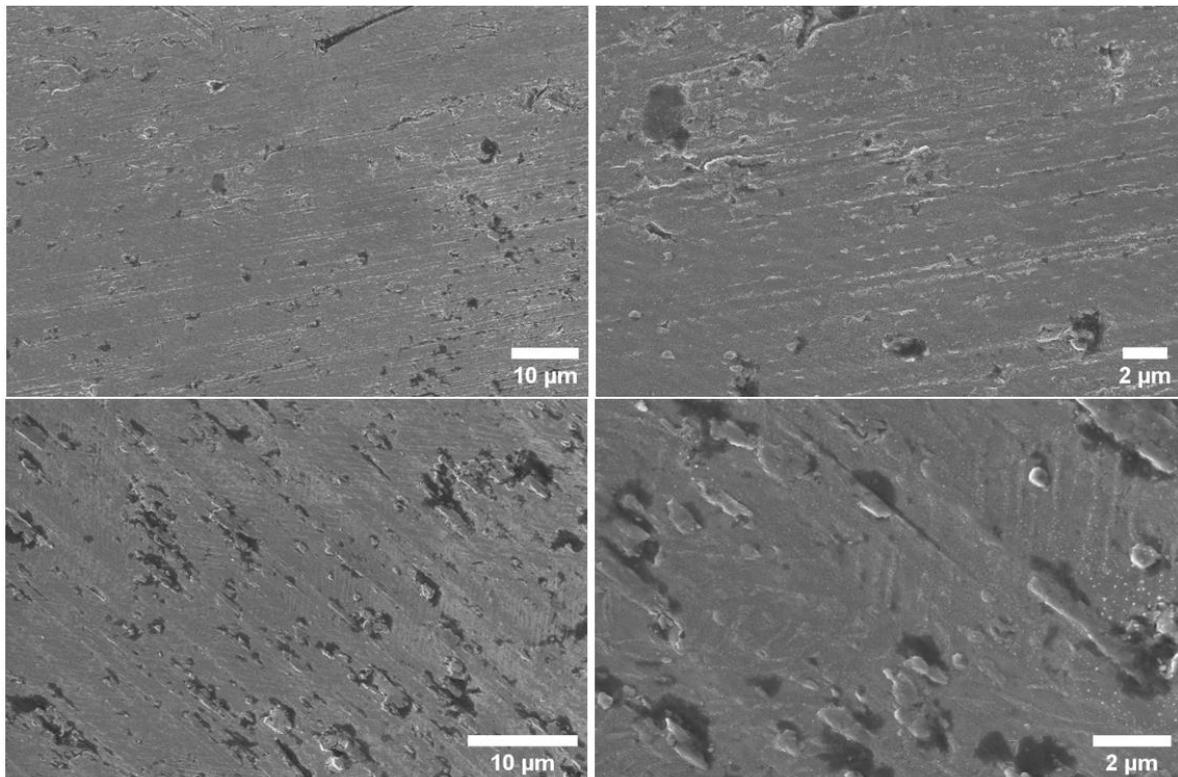


Figura 3.27 Analisi al FESEM dei campioni HT post HCC

4. Conclusione

Il lavoro di tesi aveva come obiettivo lo studio del comportamento a corrosione della lega Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo realizzata tramite un processo produttivo innovativo dell'Additive Manufacturing, cioè il Laser-based Powder Bed Fusion (PBF-LB/M).

Si è deciso di analizzare il comportamento sia della superficie parallela che di quella perpendicolare al senso di crescita dei provini, per comprendere se la resistenza alla corrosione di questa lega può garantire buone proprietà applicabili in ambito aerospaziale. Inoltre, è stato effettuato un trattamento termico al fine di confrontare tali campioni con quelli as-built e capire in quali condizioni vi è un miglioramento del comportamento a corrosione.

Le misure elettrochimiche hanno evidenziato il diverso comportamento dei campioni di lega Ti6246 nelle due soluzioni studiate. Infatti, i campioni immersi in soluzione contenente NaF presentavano valori di OCP più bassi rispetto a quelli nella soluzione contenente solo NaCl. Minore è il valore misurato, maggiore è la condizione di attività della superficie del metallo e quindi la cinetica delle reazioni di ossidazione.

Questo è stato ulteriormente confermato dalle misure di impedenza. Analizzando i risultati tramite i grafici di Bode e Nyquist, insieme ai valori ottenuti con i circuiti equivalenti si è osservata una maggiore resistenza a corrosione nei campioni immersi in soluzione contenente 0.9% in peso di NaCl rispetto ai campioni immersi in soluzione contenente 0.9% in peso di NaCl e 0.6% in peso di NaF. Non vi sono invece differenze significative tra i campioni AB e HT, così come non sono presenti differenze tra i campioni la cui sezione è parallela al senso di crescita rispetto a quelli la cui sezione è perpendicolare.

Esaminando le curve di polarizzazione sono stati determinati, tramite interpolazione delle rette di Tafel, i parametri che caratterizzano la resistenza a corrosione del materiale: il potenziale di libera corrosione E_{corr} , la corrente di corrosione I_{corr} e la resistenza di polarizzazione R_p . I valori ottenuti hanno confermato che non è presente nessuna differenza significativa tra il comportamento elettrochimico della superficie perpendicolare e parallela al senso di crescita.

La morfologia di attacco al termine delle prove elettrochimiche si presenta diversa per i campioni AB rispetto a quelli trattati termicamente. Infatti, nel primo caso è presente una microstruttura formata da grani alpha e beta con dimensione molto piccola e quindi non visibile nell'analisi condotta. Al contrario, il trattamento termico modifica la morfologia dei grani delle due fasi e quindi queste sono rese visibili al FESEM. Nonostante ciò, come detto precedentemente questa differenza nella microstruttura non influenza la velocità di corrosione nelle due soluzioni studiate.

Considerate le possibili applicazioni di questa lega, lo studio si è concluso con una prova di corrosione a caldo in presenza di sali fusi. Al termine della prova, i campioni sono stati analizzati al microscopio elettronico a scansione ed è stato possibile osservare come lo strato di ossido superficiale caratteristico di questo materiale sia rimasto compatto e vi sia l'assenza di attacchi localizzati.

I risultati ottenuti hanno mostrato l'ottimo comportamento a corrosione del materiale in diversi ambienti. Inoltre, permettono di considerare la lega Ti6246 per applicazioni in diversi ambienti aggressivi per applicazioni aerospaziali o dell'industria chimica.

5. Lista delle immagini

- Figura 1.1** Produzione di polvere di titanio utilizzando il processo Kroll. Tratto da [2]
- Figura 1.2** Aspetto delle strutture cristalline del titanio a livello atomico: (a) esagonale, compatto. (b) Cubico, corpo centrato. Tratto da [1].
- Figura 1.3** Diagramma di fase del titanio con aggiunta di elementi utilizzati per le leghe tratto da [5]
- Figura 1.4** (i) Microstruttura lamellare; (ii) Microstruttura equiassiale. Tratto da [2]
- Figura 1.5** Meccanismo HSSCC: (a) deposizione di NaCl; (b) nucleazione della cricca HSSCC; (c) il $TiCl_4$ volatile reagisce con molecole d'acqua o ossigeno per formare TiO_2 all'imboccatura della fessura; e (d) formazione di macchie blu - TiO_2 sovrapposto e miscelato con cloruri di Titanio. Tratto da [10]
- Figura 1.6** Flusso di lavoro per AM. Tratto da [12]
- Figura 1.7** Classificazione della manifattura additiva con identificazione della sua idoneità diretta e indiretta a costruire parti metalliche. Tratto da [13].
- Figura 1.8** Metodi diretti di AM: a) getto di legante BJ, b) laminazione in fogli SL, c) fusione a letto di polvere PBF, d) deposizione diretta di energia DED. Tratto da [13]
- Figura 1.9** Schema di diagramma LPBF. tratto da [16]
- Figura 2.1** Distribuzione granulometrica della polvere Ti-6246 (a) con relativa immagine SEM (b). Tratto da [6]
- Figura 2.2** Schema rappresentativo della sezione perpendicolare e parallela alla direzione di crescita
- Figura 2.3** Campione Ti-6246 inglobato con elettrodo
- Figura 2.4** Cella elettrochimica
- Figura 2.5** Esempio diagramma di Nyquist. Tratto da [22]
- Figura 2.6** Esempio diagramma di Bode. Tratto da [22]
- Figura 2.7** Esempio curva di polarizzazione. Tratto da [25]
- Figura 2.8** Estrapolare rette di Tafel da curve di polarizzazione. Tratto da [26]
- Figura 2.9** FESEM SUPRA 40 ZEISS. Tratta da [28]
- Figura 2.10** Rappresentazione schematica del FESEM. Tratto da [30]
- Figura 2.11** Macchinario Panalytical X'pert PRO PW 3040/60
- Figura 2.12** Set-up diffrattometro raggi X. Tratto da [31]
- Figura 2.13** Forno ad alto vuoto A-VF800/S
- Figura 2.14** Forno Nabertherm RHTH 80-710/15
- Figura 3.1** Programma di trattamento termico per i campioni di lega Ti6246
- Figura 3.2** Analisi al FESEM dei campioni HT
- Figura 3.3** Analisi XRD dei provini: trattati termicamente e as-built post polarizzazione
- Figura 3.4** Diagramma di Nyquist per i campioni AB immersi in soluzione con NaCl
- Figura 3.5** Diagramma di Nyquist per i campioni HT immersi in soluzione con NaCl
- Figura 3.6** Diagramma di Nyquist per i campioni AB immersi in soluzione con NaCl + NaF
- Figura 3.7** Diagramma di Nyquist per i campioni HT immersi in soluzione con NaCl + NaF
- Figura 3.8** Diagramma di Bode per i campioni AB e HT immersi in soluzione contenente NaCl
- Figura 3.9** Diagramma di Bode per i campioni AB e HT immersi in soluzione contenente NaCl e NaF
- Figura 3.10** Circuito Randles utilizzato per il fitting dei dati sperimentali
- Figura 3.11** Diagramma di Bode ottenuto con il circuito equivalenti di Randles per il campione AB immersi in soluzione contenente NaCl
- Figura 3.12** Curva di Polarizzazione per i campioni AB immersi in soluzione contenente NaCl
- Figura 3.13** Curva di Polarizzazione per i campioni HT immersi in soluzione contenente NaCl
- Figura 3.14** Curva di Polarizzazione per i campioni AB immersi in soluzione contenente NaCl + NaF
- Figura 3.15** Curva di Polarizzazione per i campioni HT immersi in soluzione contenente NaCl + NaF
- Figura 3.16** Interpolazione delle rette di Tafel sulla curva di polarizzazione di un campione AB immerso in soluzione contenente NaCl + NaF
- Figura 3.17** Analisi al FESEM dei campioni AB immersi in soluzione contenente NaCl
- Figura 3.18** Analisi al FESEM dei campioni AB immersi in soluzione contenente NaCl e NaF
- Figura 3.19** Analisi al FESEM dei campioni HT immersi in soluzione contenente NaCl

- Figura 3.20** Analisi al FESEM dei campioni HT immersi in soluzione contenente NaCl e NaF
- Figura 3.21** Analisi XRD dei provini: as-built e as-built post polarizzazione
- Figura 3.22** Campioni con soluzione concentrata di NaCl: a) as-built; b) trattati termicamente
- Figura 3.23** Programma di trattamento termico per hot corrosion cracking
- Figura 3.24** Campioni post HCC: a)AB_Perp; b)AB_Para;
- Figura 3.25** Campioni post HCC: a)HT_Perp; b)HT_Para
- Figura 3.26** Analisi al FESEM dei campioni AB post HCC
- Figura 3.27** Analisi al FESEM dei campioni HT post HCC

6. Lista delle tabelle

Tabella 1.1 Effetto della lega addizionale sulla resistenza meccanica del titanio. Tratto da [2]

Tabella 1.2 Parametri di processo utilizzati per campioni. Tratto da [6]

Tabella 1.3 Proprietà meccaniche di un campione di Ti-6246 prodotto per PBF-LB/M e trattato termicamente

Tabella 2.1 Composizione chimica della polvere di Ti-6246

Tabella 2.2 Parametri di processo LPBF utilizzati per produrre i campioni

Tabella 2.3 Nomenclatura provini

Tabella 2.4 Principali elementi elettrici

Tabella 2.5 Esempi di circuiti equivalenti. Le immagini tratte da [22]

Tabella 2.6 Parametri XRD

Tabella 3.1 Nomenclatura provini as-built e trattati termicamente

Tabella 3.2 Valori sperimentali di potenziale di libera corrosione

Tabella 3.3 Valori di R1, R2 e Q1 ottenuti per la soluzione contenente 0.9% in peso di NaCl

Tabella 3.4 Valori di R1, R2 e Q1 ottenuti per la soluzione contenente 0.9% in peso di NaCl + 0.6% in peso di NaF

Tabella 3.5 Valori di E_{CORR} , I_{CORR} , R_p ottenuti per la soluzione contenente 0.9% in peso di NaCl

Tabella 3.6 Valori di E_{CORR} , I_{CORR} , R_p ottenuti per la soluzione contenente 0.9% in peso di NaCl e NaF

7. Riferimenti bibliografici

- [1] Donachie MJ. Titanium: A Technical Guide. 2nd ed. Materials Park OH: ASM International; 2000.
- [2] Froes, F. H. Titanium: Physical Metallurgy, Processing, and Applications, A S M International, 2015. ProQuest Ebook Central, <http://ebookcentral.proquest.com/lib/polito-ebooks/detail.action?docID=1969978>. Created from polito-ebooks on 2023-01-05 08:40:43.
- [3] D. J. Fray (2008) Novel methods for the production of titanium, International Materials Reviews, 53:6, 317-325, DOI: 10.1179/174328008X324594
- [4] Moiseyev, Valentin. (2005). Titanium Alloys: Russian Aircraft and Aerospace Applications. 10.1201/9781420037678.
- [5] Crosby, Kyle. (2013). Titanium-6Aluminum-4Vanadium For Functionally Graded Orthopedic Implant Applications.
- [6] Alessandro Carrozza, Alberta Aversa, Paolo Fino, Mariangela Lombardi, A study on the microstructure and mechanical properties of the Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo alloy produced via Laser Powder Bed Fusion, Journal of Alloys and Compounds, Volume 870, 2021, 159329, ISSN 0925-8388, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159329>.
- [7]: Darsin, M. (2018). Drillability of titanium alloy 6246.
- [8] Chevrot, Thierry, Pressure effects on the hot-salt stress-corrosion cracking of titanium alloys URI: <http://dspace.lib.cranfield.ac.uk/handle/1826/7745>
- [9] Sudha Joseph, Trevor C. Lindley, David Dye, Edward A. Saunders, The mechanisms of hot salt stress corrosion cracking in titanium alloy Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo, Corrosion Science, Volume 134, 2018, Pages 169-178, ISSN 0010-938X, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.02.025>.
- [10] T.P. Chapman, R.J. Chater, E.A. Saunders, A.M. Walker, T.C. Lindley, D. Dye, Environmentally assisted fatigue crack nucleation in Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo, Corrosion Science, Volume 96, 2015, Pages 87-101, ISSN 0010-938X, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.03.013>.
- [11] Additive manufacturing method and different welding applications
- [12] Moreno Nieto, Daniel & Moreno, Daniel. (2021). Design for Additive Manufacturing: Tool Review and a Case Study. Applied Sciences. 11. 1571. 10.3390/app11041571.
- [13] J.P.M. Pragana, R.F.V. Sampaio, I.M.F. Bragança, C.M.A. Silva, P.A.F. Martins, Hybrid metal additive manufacturing: A state-of-the-art review, Advances in Industrial and Manufacturing Engineering, Volume 2, 2021, 100032, ISSN 2666-9129, <https://doi.org/10.1016/j.aime.2021.100032>.
- [14] T. DebRoy, H.L. Wei, J.S. Zuback, T. Mukherjee, J.W. Elmer, J.O. Milewski, A.M. Beese, A. Wilson-Heid, A. De, W. Zhang, Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties, Progress in Materials Science, Volume 92, 2018, Pages 112-224, ISSN 0079-6425, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.10.001>.
- [15] <https://www.3dnatives.com/it/laser-powder-bed-fusion-lpbf-050920219/#!>

- [16] Sheng Cao, Yichao Zou, Chao Voon Samuel Lim, Xinhua Wu. Review of laser powder bed fusion (LPBF) fabricated Ti-6Al-4V: process, post-process treatment, microstructure, and property[J]. *Light: Advanced Manufacturing* **2**, 20(2021). doi: 10.37188/lam.2021.020
- [17] Kong, D., Dong, C., Ni, X. *et al.* Corrosion of metallic materials fabricated by selective laser melting. *npj Mater Degrad* **3**, 24 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41529-019-0086-1>
- [18] G. Sander, J. Tan, P. Balan, O. Gharbi, D.R. Feenstra, L. Singer, S. Thomas, R.G. Kelly, J.R. Scully, N. Birbilis; Corrosion of Additively Manufactured Alloys: A Review. *CORROSION* **1** December 2018; **74** (12): 1318–1350. doi: <https://doi.org/10.5006/2926>
- [19] Alessandro Carrozza, Alberta Aversa, Paolo Fino, Mariangela Lombardi, Towards customized heat treatments and mechanical properties in the LPBF-processed Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo alloy, *Materials & Design*, Volume 215, 2022, 110512, ISSN 0264-1275, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110512>.
- [20] <https://www.qatm.it/it/prodotti/taglio/modelli-da-banco/brillant-220/>
- [21] Dhawan, S.K., Bhandari, H., Ruhi, G., Bisht, B.M.S., & Sambyal, P. (2020). *Corrosion Preventive Materials and Corrosion Testing* (1st ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315101217>
- [22] «Basics of EIS: Electrochemical Research-Impedance Gamry Instruments,» [Online]. Available: <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>.
- [23] Lvovich, Vadim F. *Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*, John Wiley & Sons, Incorporated, 2012. *ProQuest Ebook Central*, <https://ebookcentral.proquest.com/lib/polito-ebooks/detail.action?docID=817407>.
- [24] D. Loveday, P. Peterson and B. Rodgers, “Evaluation of Organic Coating with Electrochemical Impedance Spectroscopy, Part 2: Application of EIS to Coating,” *Journal of Coatings Technology*, Vol. 1, No. 10, 2004, pp. 88-93.
- [25] <https://www.palmsens.com/knowledgebase-article/polarization-curves-setup-recording-processing-and-features/>
- [26] Karim Kakaei, Mehdi D. Esrafil, Ali Ehsani, Chapter 8 - Graphene and Anticorrosive Properties, Editor(s): Karim Kakaei, Mehdi D. Esrafil, Ali Ehsani, *Interface Science and Technology*, Elsevier, Volume 27, 2019, Pages 303-337, ISSN 1573-4285, ISBN 780128145234, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814523-4.00008-3>.
- [27] «Scanning Electron Microscopy (SEM) – PhotoMetrics,» [Online]. Available: <https://photometrics.net/scanning-electron-microscopy-sem/>.
- [28] https://areeweb.polito.it/ricerca/carbongroup/fac_fesem.html
- [29] K. Akhtar, S. A. Khan, S. B. Khan e A. M. Asiri, *Scanning electron microscopy: Principle and applications in nanomaterials characterization*, Springer International Publishing, 2018, pp. 113-145.

- [30] «Scanning Electron Microscope (SEM)- Definition, Principle, Parts, Images - Microbe Notes, » [Online]. Available: <https://microbenotes.com/scanning-electronmicroscope-sem/>.
- [31] Igwebike-Ossi, C.D. (2017). X-Ray Techniques. 10.5772/intechopen.72447.
- [32] Kaitlyn Bower, Shawn Murray, Andrew Reinhart, Andy Nieto, Corrosion resistance of selective laser melted Ti–6Al–4V alloy in salt fog environment, Results in Materials, Volume 8, 2020, 100122, ISSN 2590-048X, <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2020.100122>.
- [33] Y. Fan , C. Zhang , X. Liu , Y. Lin , G. Gao , C. Ma , Y. Yin , X. Li Struttura e proprietà di trasporto dei film sottili di ossido di titanio (Ti_2O_3 , $TiO_{1+\delta}$ e Ti_3O_5) J. Leghe Compd. , 786 (2019) , pp. 607 - 613

8. Ringraziamenti

Vorrei ringraziare le mie relatrici, la Professoressa Sabrina Grassini e la Professoressa Mariangela Lombardi, per la fiducia e la disponibilità dimostrata durante questo lavoro di tesi. Un particolare ringraziamento al Professore Leonardo Iannucci per la pazienza e gli incoraggiamenti ricevuti in questi mesi. Inoltre, vorrei ringraziare Alessandra Martucci per il supporto e l'aiuto datomi in questi mesi.

Un ringraziamento a chi ha aspettato che prendessi da sola la decisione di continuare gli studi con la magistrale... Ok, avevate ragione, però sono testarda e ho impiegato qualche mese per capirlo.

Grazie alla mia famiglia: la mia vita.

Ai miei genitori che mi amano incondizionatamente e mi hanno sempre dato piena fiducia lasciandomi anche sbagliare, il vostro sostegno mi permette di realizzare i miei sogni, soprattutto i più ambiziosi.

A Lillo e Roberta, il mio porto sicuro, il dono più bello e prezioso che potessi ricevere nella vita perché con voi ho conosciuto l'amore sincero, un legame che va oltre qualsiasi ostacolo e distanza.

Grazie a Michele, il mio "menomale" da 13 anni. Menomale che c'è lui a placare le mie ansie, preoccupazioni, agitazioni e paranoie. Menomale che c'è lui a rappresentare la mia parte calma, tranquilla e che ragiona quando io smetto di farlo perché così fa tutto meno male. Grazie, senza il tuo sostegno sarebbe stato più difficile.

Grazie ai miei zii, ai miei cugini e ai miei cognati che accolgono il mio rientro in Sicilia sempre con grande entusiasmo, come se non fossi stata lontana un solo giorno.

Grazie ai miei Nonni perché ogni volta che alzo gli occhi al cielo sento la vostra presenza, non c'è distanza che faccia soffrire per chi porti nel cuore.

Grazie a Francesca e Salvatore per la stima, il sostegno e l'affetto.

Grazie a chi non ho mai chiamato "nonni" ma che mi amano come una nipote da 13 anni, è una gran fortuna avervi nella mia vita.

Grazie ai miei cattivelli per essere stati, dal primo giorno a Torino, quella boccata d'aria fresca in grado di alleggerire il peso dello studio, della sessione e della lontananza da casa perché voi sarete sempre la mia "casa torinese".

Grazie ad Antonella, una sorella di cui non pensavo di aver bisogno, perché insieme a Francesca, Michele, Momo, Raffaele, Riccardo e Sadek avete reso gli ultimi due anni a Torino leggeri, spensierati e divertenti.

Grazie a Morena e Luigi per farmi sentire ad Agrigento anche quando sono a Torino.

Grazie ai colleghi che ho incontrato in questo nuovo percorso universitario e con chi, invece, condivido le ansie già dalla triennale. Tra tutti però è doveroso un ringraziamento particolare a Caterina e Marta.

Infine, mi auguro di avere sempre un sogno da inseguire con entusiasmo e determinazione, di trovare la forza di andare avanti quando troverò degli ostacoli e di riconoscere i miei limiti ma di superarli senza arrendermi, proprio come ho fatto in questi anni universitari.