

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 di leghe di titanio per Additive Manufacturing



Relatori

prof.ssa Emma Angelini
prof. Claudio Badini

Candidato
Eleonora Condonato

Ottobre 2019

A papà, mamma e Irene, per i loro sorrisi ed il loro continuo sostegno.

Indice

1. Introduzione	1
1.1 Additive Manufacturing	1
1.2 Il titanio e le sue leghe	9
1.3 La lega Ti6Al4V	10
1.4 Comportamento a corrosione della lega Ti6Al4V	13
1.4.1 Prove elettrochimiche e chimiche	16
2. Materiali e metodi	21
2.1 Polvere e ARCAM EBM	21
2.2 Preparazione campioni	21
2.3 Caratterizzazioni microstrutturali e morfologiche	23
2.3.1 Microscopia ottica	23
2.3.2 Microscopia elettronica a scansione.....	23
2.4 Porosità	24
2.5 Caratterizzazione del comportamento a corrosione	24
2.5.1 Prove di immersione.....	24
2.5.2 Prove elettrochimiche.....	24
□ Monitoraggio del potenziale di libera corrosione (OCP).....	25
□ Polarizzazione anodica.....	25
□ Spettroscopia d'impedenza elettrochimica.....	26
3. Risultati e Discussione	29
3.1 Microstruttura	29
3.1.1 Porosità.....	32
3.2 Valutazione del comportamento a corrosione	36
3.2.1 Prove di immersione.....	36
3.2.2 Prove di polarizzazione	37
3.2.3 Spettroscopia d'impedenza elettrochimica.....	41
4. Conclusioni	49
Elenco delle abbreviazioni	51
Elenco dei simboli	53
Bibliografia	55
Ringraziamenti	59

1. Introduzione

Il presente lavoro di tesi sperimentale è nato con l'obiettivo di confrontare il comportamento a corrosione della lega Ti6Al4V realizzata tramite un processo di Additive Manufacturing (AM), l'Electron Beam Melting (EBM), con quello dello stesso materiale ottenuto tramite il processo tradizionale di casting. L'Electron Beam Melting rappresenta, infatti, una delle principali tecnologie per la realizzazione di prodotti finiti metallici. Diversi materiali possono essere processati mediante tale tecnologia, tra questi il titanio e le sue leghe, che trovano grande impiego in molteplici settori. Il loro utilizzo è infatti incrementato da quando i processi di Additive Manufacturing ne hanno permesso una produzione più economica e più rapida. Lo studio si è focalizzato sulla lega costituita al 90% da titanio, 6% alluminio e 4% vanadio poiché essa risulta essere la più diffusa e quella che desta maggiore interesse da un punto di vista tecnologico, soprattutto in ambito biomedico, grazie alla sua elevata biocompatibilità. In letteratura sono presenti diversi studi sulle proprietà meccaniche e sulla microstruttura di questa lega ottenuta per metodi non convenzionali, alcuni dei quali hanno anche confrontato i risultati ottenuti con quelli già noti per la lega prodotta tradizionalmente. Sono presenti, invece, pochi riferimenti inerenti la resistenza a corrosione del Ti6Al4V e sulle possibili variazioni di tale comportamento considerando piani diversi del campione rispetto al suo asse di crescita. In base a questo, perciò, è stato valutato e comparato il comportamento a corrosione del Ti6Al4V non solo sul piano XY, perpendicolare alla direzione di realizzazione, ma anche sul piano XZ, parallelo all'asse.

Nella prima sezione dell'elaborato è presente una descrizione delle principali tecnologie di Additive Manufacturing con particolare riferimento all'Electron Beam Melting; viene, inoltre, fatta una descrizione del titanio e delle sue leghe, focalizzando l'attenzione sulla lega Ti6Al4V studiata in questo lavoro di tesi. Il secondo capitolo illustra, invece, come i campioni utilizzati durante le attività sperimentali sono stati realizzati e le tipologie di prove ed analisi a cui sono stati sottoposti. Nella terza parte i risultati sono presentati e discussi. Le conclusioni di questo lavoro costituiscono l'ultima sezione.

1.1 Additive Manufacturing

Con il termine Additive Manufacturing si fa riferimento ad una famiglia di tecnologie produttive che permettono la realizzazione di componenti con geometrie complesse mediante stratificazione successiva di materiale a partire da un modello 3D digitale (CAD). L'Additive Manufacturing viene utilizzato nell'ambito dei prototipi e del manufacturing vero e proprio. È possibile indicare il primo ambito anche come Rapid Prototyping (RP) ed il secondo come Rapid Manufacturing (RM) [1]; all'interno del RP è presente un'ulteriore differenziazione tra Solid Imaging e Functional Prototyping, mentre nel RM si distinguono il Rapid Tooling ed il Rapid Manufacturing vero e proprio. Con Solid Imaging si indica la realizzazione di un oggetto in scala che ha semplicemente la funzione di mostrare la forma del prodotto finito sostituendo il corrispondente disegno in 2D. Il Functional Prototyping, invece, può anche essere utilizzato per i test che devono essere effettuati, quindi non ha una funzione puramente illustrativa. Il Rapid Tooling consiste nella creazione di utensili che contribuiscono alla produzione di oggetti, mentre il Rapid Manufacturing permette di ottenere il prodotto finale desiderato [1].

L'Additive Manufacturing è definito nella normativa ASTM F2792 – 12a come “*process of joining materials to make objects from 3D model data, usually layer upon layer, as opposed to subtractive manufacturing methodologies*” [2]. Con i metodi tradizionali come

il casting, infatti, si ottiene la forma finale desiderata solo dopo operazioni che progressivamente sottraggono porzioni di materiale a ciò che è stato precedentemente ottenuto. Uno dei grandi vantaggi dell'AM, invece, è la possibilità di ottenere delle forme complesse direttamente dal trattamento delle materie prime, con conseguente diminuzione degli scarti di lavorazione. È stato stimato, infatti, che con l'utilizzo dei processi innovativi è possibile riuscire quasi a dimezzare il rapporto tra la massa della materia prima usata per produrre il componente e la massa del prodotto finito, rispetto ai processi tradizionali [2]. Inizialmente la produzione di componenti mediante Additive Manufacturing ha interessato il campo aerospaziale e automotive, ma con il passare del tempo il suo impiego si è esteso ad altri settori come quello biomedico, petrolchimico e chimico. In quest'ultimo caso, ad esempio, l'AM è impiegato per la produzione di micro-reattori in superleghe di nichel che risultano di difficile realizzazione con le tecnologie convenzionali, a causa delle loro dimensioni e delle caratteristiche che ne assicurano il funzionamento [3].

Bisogna precisare, però, che con l'espressione di AM si indica un insieme di processi produttivi che hanno in comune la produzione dell'oggetto finito tramite l'addizione di strati successivi di materiale. Le tecnologie di Additive Manufacturing, ad esempio, possono differenziarsi per la categoria di materiali che processano, poiché alcune vengono impiegate per i polimeri, altre per i ceramici ed altre ancora per i metalli. Una suddivisione può essere fatta anche in base allo stato fisico della materia prima oppure considerando la fonte di energia che interagisce con lo strato di polvere depositato.

La prima tecnologia di Additive Manufacturing sviluppata è la stereolitografia utilizzata per la produzione di prototipi polimerici. In questo caso il macchinario rappresentato in figura 1.1 [4], presenta una vasca, contenente il polimero liquido fotoinduribile, una piattaforma come supporto per la crescita dell'oggetto ed un laser che genera un fascio di luce nel campo dell'ultravioletto. Quando sulla piattaforma è presente uno strato polimerico, il fascio laser è attivato e provoca un indurimento delle zone del polimero con cui interagisce; dopo la solidificazione dello strato, la piattaforma viene abbassata ed un ulteriore strato viene aggiunto ed accade ciò che è stato descritto in precedenza. Si tratta, perciò, di un procedimento ciclico che si arresta soltanto quando si ottiene la forma desiderata del prototipo.

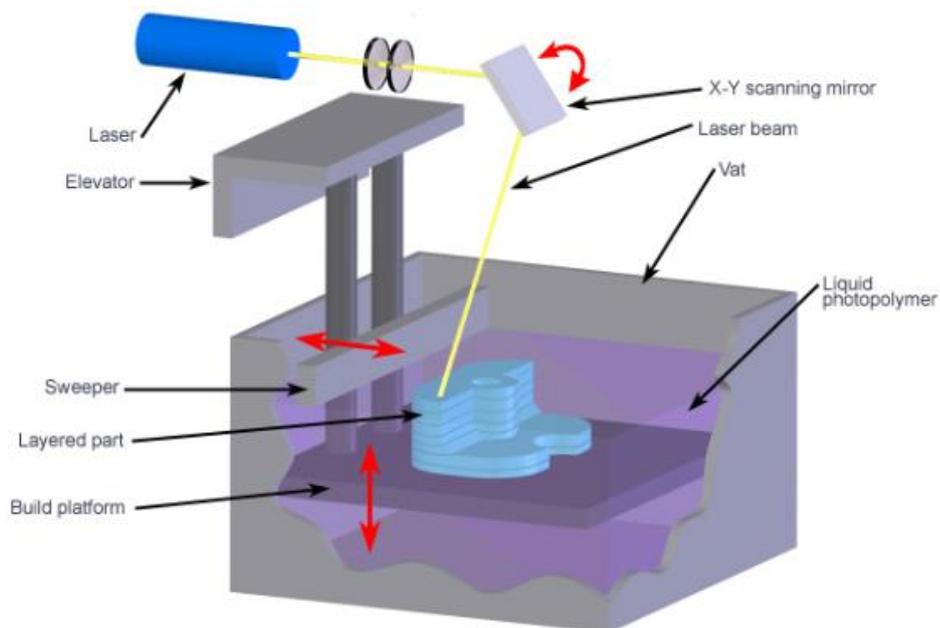


Figura 1.1: Stereolitografia [4]

Altre tecnologie successivamente sviluppate ed impiegate per la produzione di oggetti polimerici sono definite come Fused Deposition Modeling (FDM) e Multijet Modeling.

Nella tecnica FDM, grazie ad un estrusore posto a temperatura controllata, un materiale termoplastico si muove orizzontalmente depositando su una piattaforma uno strato di polimero; in seguito alla deposizione, il supporto si abbassa per permettere l'aggiunta di un nuovo strato al precedente [5]. La figura 1.2 [6] mostra schematicamente lo strumento utilizzato per questa tecnologia AM.

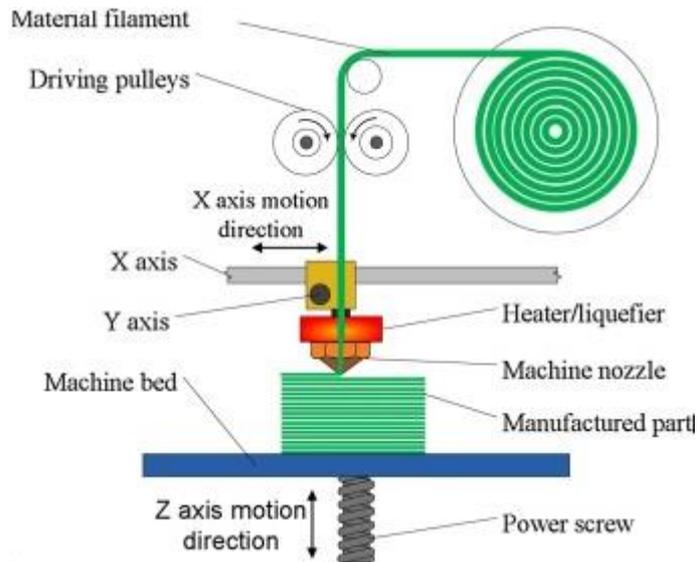


Figura 1.2: Fused Deposition Modeling [6]

Nel caso del Multijet Modeling, invece, vengono utilizzati due materiali, uno è quello che effettivamente costituirà il prodotto finale, l'altro ha la funzione di supporto e viene poi rimosso alla fine del processo. La creazione dell'oggetto avviene grazie a due testine di stampa che depositano contemporaneamente il polimero ed il supporto; entrambi vengono induriti dalla presenza di lampade UV ai lati delle testine, questo implica che la deposizione degli strati avviene in continuo poiché non è necessario attendere che lo strato si indurisca. In figura 1.3 [7] è mostrato il macchinario che permette la produzione.

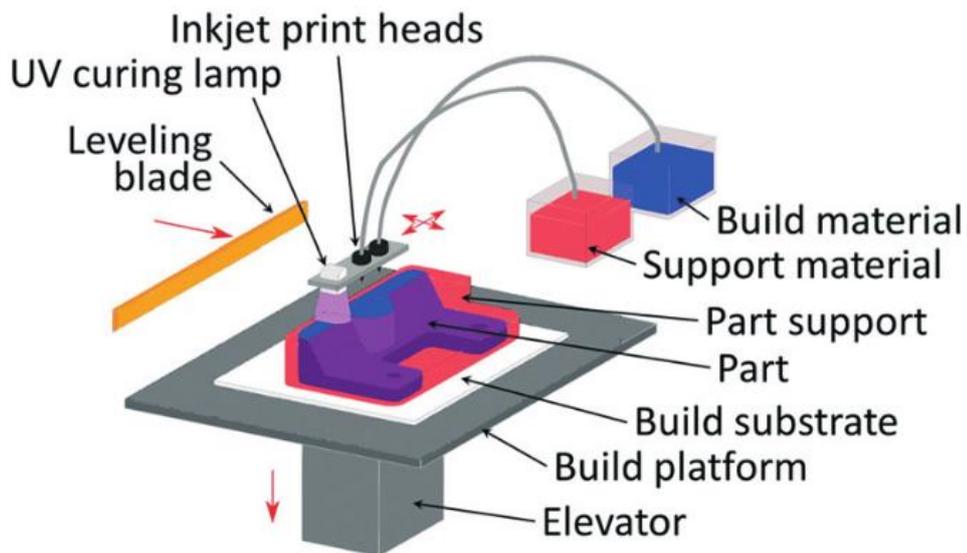


Figura 1.3: Multijet Modeling [7]

L'Additive Manufacturing, quindi, nasce durante gli anni ottanta nell'ambito del Rapid Prototyping con la stereolitografia ma nel corso del tempo si estende anche al Rapid Manufacturing, poiché vengono sviluppate nuove tecnologie che consentono l'utilizzo di materiali metallici come materie prime. Inizialmente vengono processati metalli che non presentano carattere altamente ossidante: a partire dagli anni duemila, però, con lo sviluppo di processi che avvengono in atmosfere inerti o in condizioni di vuoto, anche materiali altamente interagenti con l'ambiente circostante vengono utilizzati. Oggi le tecniche di Additive Manufacturing dei metalli che maggiormente interessano l'ambito industriale appartengono a due differenti categorie: Powder Bed Fusion (PBF) e Direct Metal Deposition (DMD). Nel primo caso si ha uno strato di polvere depositata su un supporto che viene successivamente fuso da una sorgente di energia; nel secondo, invece, la polvere emessa da un ugello viene fusa direttamente mentre è depositata. Una differenza, quindi, consiste nel fatto che il PBF consente la realizzazione di prodotti dalla forma più precisa e con livelli di complessità maggiore, mentre il DMD permette, oltre che la produzione di oggetti, anche la loro riparazione. Quest'ultima tecnologia, inoltre, può essere utilizzata per creare prodotti finiti di dimensioni molto maggiori rispetto a quelli del PBF.

I due processi Powder Bed Fusion più diffusi differiscono tra loro per la sorgente energetica utilizzata e sono l'Electron Beam Melting e il Selective Laser Melting, mentre la tecnologia DMD più comune è il Laser Metal Deposition [8]. I principali materiali impiegati come materie prime sono l'acciaio, l'alluminio e le sue leghe, il titanio e le sue leghe, la lega CoCr e le superleghe di nichel [9].

L'Electron Beam Melting è la tecnologia utilizzata per la realizzazione dei campioni caratterizzati in questo lavoro di tesi, per cui verrà descritta in modo più particolareggiato rispetto a tutte le altre presentate. Tale tecnologia è stata sviluppata e commercializzata dall'azienda Arcam Metals a partire dal 2001 [2]. La materia prima è costituita da polvere metallica le cui dimensioni possono variare da 40 μm a 150 μm , mentre la fonte energetica è un fascio di elettroni che permette la fusione dello strato di polvere. Un'altra differenza tra l'EBM e le altre due tecnologie sopracitate consiste nel far avvenire il processo in condizioni di vuoto. Il vuoto ha due vantaggi: permette di processare materiali altamente reattivi come il titanio e fa sì che le polveri mantengano le loro caratteristiche chimiche, poiché viene minimizzata l'interazione con l'ossigeno. La prima fase prevede quindi il raggiungimento della condizione di vuoto desiderata ed il riscaldamento della camera. Solo successivamente si ha la deposizione del primo strato di polvere metallica su un substrato, presente nella parte di strumento adibita alla formazione del prodotto finito. Lo spessore degli strati di materia prima è mantenuto costante durante tutta la durata del processo EBM e può variare da 20 μm a 200 μm . Inizialmente viene effettuata una fase di preriscaldamento che consiste nella sinterizzazione dell'intera regione di lavoro mediante l'utilizzo del fascio di elettroni defocalizzato, settato su bassi valori di corrente ed elevata velocità. Questa fase permette di minimizzare il gradiente termico e quindi gli stress residui sviluppati, oltre a fornire agli elettroni dei percorsi conduttivi prima che l'effettiva fusione abbia luogo.

Successivamente avviene la fusione della polvere impostando valori di corrente ad alta intensità e bassa velocità di scansione. Sia durante la fase di preriscaldamento che in quella di fusione, non tutto il letto di polvere interagisce con la sorgente di elettroni, ma soltanto zone selezionate in base ai dati ricevuti dallo strumento. Quando lo strato è nuovamente solido, il supporto si abbassa permettendo la deposizione di un nuovo strato di polvere che sarà trattato esattamente come quello precedente. La fase di sinterizzazione iniziale è necessaria per aumentare le forze di coesione delle particelle; durante l'interazione tra il fascio elettronico e la polvere, infatti, le particelle si caricano negativamente e la polvere inizia a diffondersi, formando una nube. La nube, inoltre, tenderà a respingere anche gli

elettroni del fascio non permettendogli di raggiungere lo strato e quindi si avrebbero problemi di riuscita del processo. Si rende perciò necessario che la conduttività delle polveri sia elevata per evitare il più possibile questo problema. La figura 1.4 riassume le fasi che caratterizzano un processo di Electron Beam Melting [10].

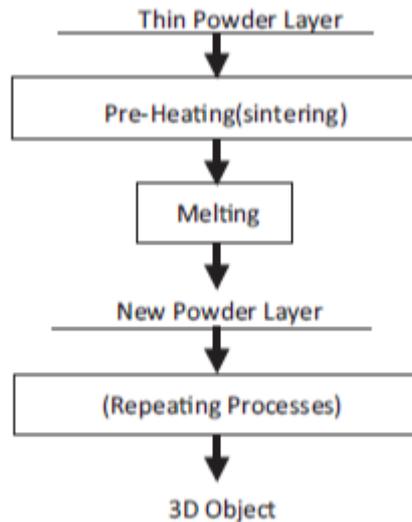


Figura 1.4: Schematizzazione processo EBM [10]

Gli strumenti utilizzati per la produzione di oggetti tramite EBM presentano due camere, una contenente la sorgente del fascio di elettroni, l'altra in cui avviene effettivamente la creazione del prodotto finito. In quest'ultima parte dell'apparecchiatura sono, perciò, presenti la tramoggia delle polveri, il rastrello che stende uniformemente il letto ed il supporto per la crescita dei diversi componenti. In realtà il rastrello dispone in modo omogeneo uno strato di polvere che è pari a 2-3 volte il valore corretto, lo strato avrà lo spessore ottimale dopo la fusione. I parametri che vengono ottimizzati a seconda della tipologia di materiale sono:

- lo spessore dello strato di polvere;
- l'intensità della corrente;
- la tensione di accelerazione del fascio elettronico;
- la velocità di scansione dello strato.

Dopo l'analisi della geometria del componente, è possibile individuare la più corretta modalità di scansione dello strato; in particolare, da questa scelta deriverà l'anisotropia del prodotto finito. Un altro aspetto che può essere modificato è come il fascio si sposta da una zona da fondere all'altra oltrepassando le parti di strato con cui non deve interagire. La figura 1.5 illustra schematicamente il macchinario Arcam A2, uno degli strumenti più diffusi per la realizzazione di componenti per Electron Beam Melting, prodotto dall'azienda Arcam AB [10].

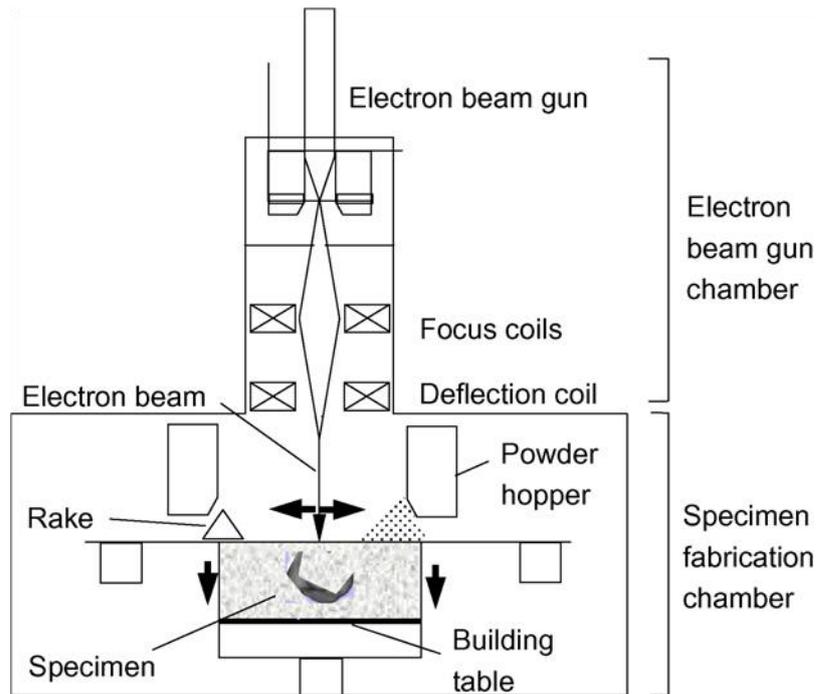


Figura 1.5: Schema macchinario Arcam A2 [10]

Quindi, come in tutti i processi di Additive Manufacturing, anche l'EBM presenta l'alternanza tra una rapida fusione e una solidificazione del materiale che comporta gradienti di temperatura; questo metodo, però, presenta una caratteristica che lo contraddistingue dagli altri processi: nella camera di realizzazione del prodotto la temperatura è mantenuta tra i 600 °C ed i 750 °C, anche se è stato stimato che nella zona del letto di polvere interessata dalla fusione si raggiunge un valore tra 1900 °C e 2700 °C [2]. Poiché la temperatura della camera rimane nel primo range sopraindicato, è come se il materiale subisse un trattamento termico che ne diminuisce notevolmente gli sforzi residui.

Nel caso del processo definito Selective Laser Melting la materia prima è sempre sottoforma di polvere ma la sorgente energetica che ne permette la fusione è un fascio laser la cui potenza può variare tra 20 W e 1 kW. Non si opera in condizioni di vuoto ma in atmosfera inerte poiché viene immesso azoto o argon all'interno della camera del macchinario. Lo spessore degli strati depositati è minore rispetto a quello dell'EBM e può variare da 20 µm a 100 µm, mentre la velocità con cui il fascio laser scansiona la superficie è di circa 15 m/s [9]. Uno strato di polvere è depositato grazie ad un rullo sul supporto e le zone dello strato con cui il fascio laser interagisce fondono; quando solidificano, si ha la deposizione dello strato successivo a seguito dell'abbassamento del supporto. Il principio di funzionamento, quindi, è molto simile a quello dell'EBM. Il processo SLM, tuttavia, è caratterizzato da elevati gradienti termici e velocità di raffreddamento maggiori che si traducono in una microstruttura ed in proprietà meccaniche differenti dei prodotti rispetto a quelli ottenuti mediante tecnologia EBM [2,9]. La figura 1.6 [11] illustra schematicamente il macchinario impiegato.

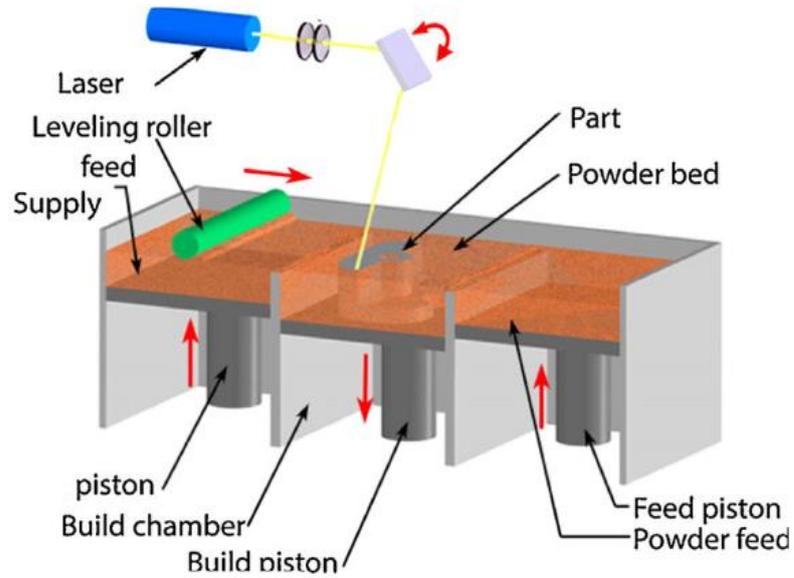


Figura 1.6: Selective Laser Melting [11]

La terza tipologia di processo più diffuso, ovvero il Laser Metal Deposition può avvenire sia in un ambiente chiuso ed inerte sia in assenza della camera se si effettuano riparazioni o se si processano materiali che non hanno forte tendenza all'ossidazione. Inizialmente un substrato o un componente preesistente vengono adagiati sul supporto, da un ugello fuoriesce la polvere mentre un fascio laser, la cui sorgente è concentrica rispetto all'ugello, è focalizzato sulla porzione di superficie interessata per fondere il materiale. L'ugello e il laser si muovono a velocità costante e, come nei casi precedenti, seguendo un percorso ben definito; man mano che si allontanano dalla zona fusa questa solidifica formando uno strato di metallo o lega. Lo spessore dello strato depositato può variare da 20 μm a 1 mm [2,9]. La figura 1.7 [12] mostra schematicamente lo strumento utilizzato per il LMD.

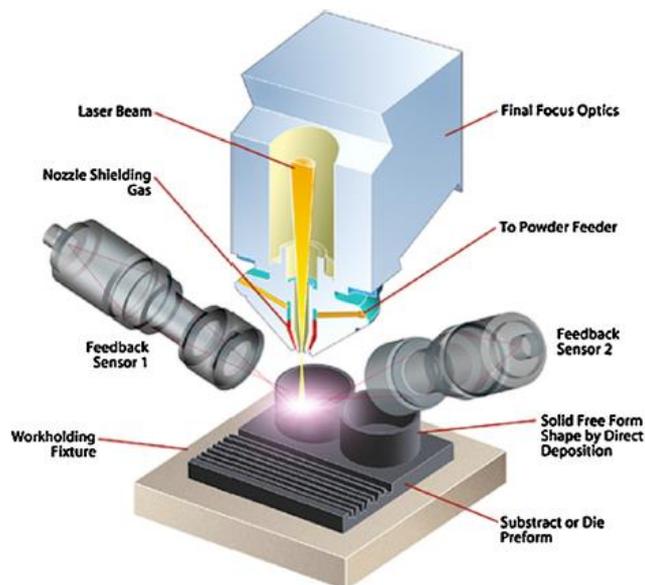


Figura 1.7: Laser Metal Deposition [12]

La modalità con cui gli strati vengono addizionati gli uni agli altri rappresenta ciò che principalmente rende ogni tecnologia di Additive Manufacturing differente, ma ciò che

avviene all'interno dei macchinari rappresenta, in realtà, un'unica fase del processo di produzione. L'intero iter di realizzazione è composto dai seguenti stadi [13]:

- CAD (Computer-Aided Drafting) Model Preparation;
- set up del macchinario;
- produzione;
- estrazione dell'oggetto realizzato;
- rifinitura.

Il "CAD Model Preparation" consiste nella creazione di un modello matematico CAD del componente che si desidera produrre e nella sua successiva trasformazione in un file STL (Stereo Lithography Language). Quest'ultimo stratifica il volume dell'oggetto e trasforma gli strati in superfici triangolari le cui dimensioni permettono all'operatore di definire lo spessore dello strato da depositare sul supporto. In questa fase, quindi, si acquisiscono i dati che permettono alla sorgente energetica o alla testa di estrusione di muoversi secondo un percorso funzionale per il raggiungimento della corretta forma finale. Il set up del macchinario, invece, consiste nell'impostare sullo strumento i parametri ottimali del processo. La parte di realizzazione del componente, come già si è potuto appurare, è automatica, non si ha la necessità dell'intervento umano. L'oggetto prodotto è poi estratto dallo strumento ed in alcuni casi sono necessarie delle operazioni di rifinitura o trattamenti termici, a seconda della tecnologia di AM impiegata per la realizzazione e dell'utilizzo finale dell'oggetto prodotto.

In base a quanto illustrato finora si è anche potuto constatare che per la produzione del componente sono necessari un supporto informatico ed un unico macchinario, questo comporta una diminuzione dei costi per le apparecchiature e un ingombro minore.

Un aspetto che accomuna le principali tecnologie di AM per i metalli è la tipologia di materia prima; tutti e tre i processi descritti, infatti, realizzano l'oggetto finale a partire da polveri del metallo o della lega. Le polveri impiegate, quindi, devono possedere determinati requisiti in modo da garantire la riuscita del componente. Le dimensioni delle particelle sono di fondamentale importanza; è necessario, infatti, che le polveri rientrino in un certo range di dimensioni, in modo tale che la sorgente energetica ne possa garantire la completa fusione. Questo parametro influenza, perciò, anche il valore dello spessore di strato additivo del processo ed il grado di finitura superficiale del componente. In genere, gli oggetti realizzati per Selective Laser Melting sono quelli che presentano rugosità superficiale inferiore, mentre a quelli per EBM viene asportato uno strato superficiale di circa 1 mm poiché la superficie esterna risulta essere più rugosa. Ciò deriva dal fatto che lo spessore dello strato depositato durante il SLM è minore rispetto al caso dell'EBM. Lo spessore dello strato depositato è funzione anche della morfologia delle polveri che, ad esempio, possono essere irregolari, granulari, a scaglie, a placche, a piastrine, ad ago, aciculari o sferiche. Generalmente per i processi PBF e DED si utilizzano polveri sferiche e senza satelliti; questa forma, infatti, permette di avere una migliore densità di impacchettamento e favorisce un migliore scorrimento delle polveri stesse. Le polveri impiegate per l'Additive Manufacturing, inoltre, non devono essere cave o contenere gas perché questo potrebbe portare all'elevata presenza di porosità nel prodotto finale. Quest'ultima può essere causata anche dalla presenza di umidità; per questo motivo lo stoccaggio delle materie prime deve avvenire in luoghi asciutti.

1.2 Il titanio e le sue leghe

Il titanio è il quarto elemento più diffuso sulla superficie terrestre dopo ferro, alluminio e magnesio. La sua scoperta risale all'ultimo decennio del diciottesimo secolo, quando venne individuato prima l'ilmenite (FeTiO_3) e qualche anno dopo il rutilo (TiO_2). La produzione di titanio puro a partire da questi minerali risultò, però, essere molto complessa a causa della sua elevata reattività con l'ossigeno; per questo motivo, soltanto nei primi decenni del 1900 Hunter e Kroll riuscirono a mettere a punto un processo per ottenere quantità considerevoli di titanio e si riuscì, perciò, a studiare le proprietà di questo metallo. Lo sviluppo delle potenzialità del titanio e delle sue leghe si deve, però, soprattutto grazie all'industria militare; il titanio, infatti, è stato considerato fino alla fine della guerra fredda un materiale strategico nel settore aeronautico e degli armamenti, per cui la sua estensione ad usi civili è stata possibile solo alla fine degli anni ottanta [14]. Ad oggi l'impiego del titanio e delle sue leghe in settori come quello automobilistico, navale, marino, aerospaziale, biomedico, chimico e petrolchimico è in continua espansione. In particolare, in ambito chimico e petrolchimico questa tipologia di materiali è impiegata soprattutto nelle piattaforme offshore, per la realizzazione di tubazioni, pompe e serbatoi di stoccaggio per fluidi altamente corrosivi, per gli scambiatori di calore a piastre, per i condensatori e per le turbine. I costi di produzione con metodi tradizionali dei componenti in titanio e nelle sue leghe risultano essere più elevati rispetto a quelli di altri materiali strutturali come l'acciaio, per cui, quando possibile, si preferisce l'impiego di questi ultimi [14, 15, 16, 17]. Le tecnologie di produzione additive, però, hanno permesso di ottenere dei prodotti finiti a costi minori; negli ultimi anni si è quindi osservato un crescente interesse nei confronti delle proprietà meccaniche e del comportamento a corrosione degli oggetti in titanio e sue leghe ottenuti per AM. Se, infatti, le proprietà meccaniche e la resistenza a corrosione dei componenti ottenuti in modo additivo possono essere considerate paragonabili a quelle dei materiali realizzati tradizionalmente, l'impiego del titanio e delle sue leghe potrebbe ulteriormente espandersi.

Il titanio è un materiale allotropico: a temperatura ambiente e fino a 882°C è caratterizzato da una fase α in cui gli atomi sono disposti secondo una struttura esagonale compatta. Al di sopra di questa temperatura, invece, si ha la fase cubica a corpo centrato, cioè la fase β ; è inoltre possibile la presenza di una fase metastabile martensitica α' . Il passaggio di fase avviene alla temperatura sopra indicata che è definita di β transus, ma il suo valore può modificarsi quando al titanio puro vengono aggiunti degli elementi in lega. In particolare, la temperatura di β transus è la temperatura più bassa per cui si ha unicamente fase β . Gli elementi utilizzati per la formazione delle leghe di titanio sono suddivisi in tre categorie:

1. α -stabilizzanti, hanno la capacità di stabilizzare la fase α del titanio puro e quindi aumentano la temperatura di transizione di fase. I principali sono alluminio, ossigeno, azoto e carbonio;
2. neutrali, non hanno nessun effetto sulla temperatura di β transus, come stagno e zirconio;
3. β -stabilizzanti, hanno la proprietà di diminuire la temperatura di transizione di fase, perciò tendono a stabilizzare la fase β . I principali sono molibdeno, vanadio, ferro, cromo, nichel, cobalto e niobio.

La figura 1.8 indica schematicamente l'effetto che gli elementi di lega, a seconda della tipologia, hanno sul diagramma di fase del titanio [18].

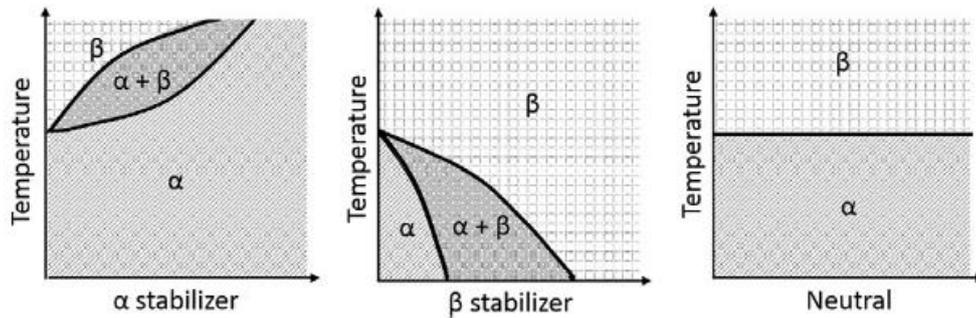


Figura 1.8: Rappresentazione schematica dell'effetto degli elementi di lega [16]

In base alla proporzione delle fasi presenti, le leghe di titanio vengono suddivise in diverse categorie [19]:

- α , contengono meno del 5% di fase β ;
- near α , contengono l'1-2% degli elementi β stabilizzanti e il 5-10% di fase β ;
- $\alpha + \beta$, presentano una quantità di fase β compresa tra il 10% e il 20%;
- near β e β se contengono una percentuale di fase β maggiore del 20%.

1.3 La lega Ti6Al4V

Tra tutte le leghe, quella costituita da titanio (90%), alluminio (6%) e vanadio (4%), Ti6Al4V, si è stimato che ricopra circa la metà del mercato dei componenti in titanio. La lega ottenuta per casting trova numerose applicazioni nei più differenti settori ma principalmente in quelli aerospaziale ed automobilistico. Con l'avvento dell'AM molti componenti prodotti con tecniche tradizionali sono stati sostituiti da quelli realizzati in modo additivo.

Il Ti6Al4V appartiene alle leghe di tipo $\alpha + \beta$, ma la sua microstruttura può variare a seconda della tecnologia utilizzata per la sua produzione, in quanto i gradienti termici e quindi la velocità di raffreddamento differiscono per le tre tecniche AM sopra citate. Questo implica, perciò, differenze nelle proprietà meccaniche e nella resistenza a corrosione dei componenti. Indipendentemente dalla modalità con cui viene realizzata, questa lega presenta a temperatura ambiente una microstruttura di tipo $\alpha + \beta$ oppure $\alpha + \beta/\alpha'$. Durante la fase di solidificazione, dalla temperatura di fusione (pari a circa 1066 °C) fino alla temperatura di β transus si ha la formazione di grani β ; al di sotto della temperatura di transizione di fase, i grani primari di fase β si trasformano in fase α o α' .

I componenti realizzati con le tecniche additive presentano una fase β di tipo colonnare, con dimensioni in lunghezza comprese tra 1 mm e 20 mm ed in larghezza tra 0.2 e 4 mm [2]. La fase α si origina a partire dai bordi di grano di β , sia sottoforma di lamelle parallele, che costituiscono le cosiddette colonie α , sia come grain – boundary α , ovvero si forma uno strato sottile di fase α che delinea il grano β . La microstruttura finale appare come un intreccio di lamelle α in una matrice di grani β e prende il nome di basket wave o Widmanstätten. Le figure 1.9 (a), 1.9 (b) e 1.9 (c) mostrano rispettivamente la microstruttura del Ti6Al4V ottenuto per DLD, SLM e EBM [2].

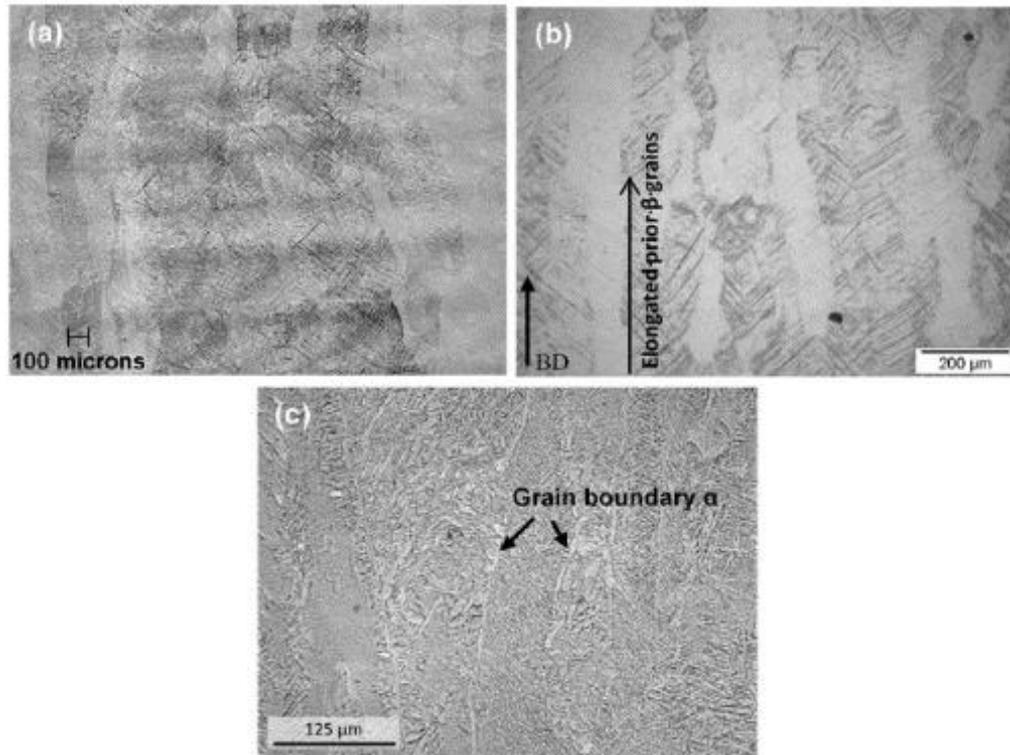


Figura 1.9: Microstruttura del Ti6Al4V per DLD (a), SLM (b) e EBM (c) [2]

Dal punto di vista microstrutturale, la principale differenza tra i componenti prodotti mediante Electron Beam Melting e quelli realizzati tramite le altre due tecnologie citate (SLM e DLD) consiste nella presenza di una quantità molto limitata o nell'assenza di fase α' martensitica nei componenti. Nel processo EBM la camera in cui avviene la realizzazione dell'oggetto, è generalmente compresa tra i 600 °C e i 750 °C. La fase α' si decompone completamente in $\alpha + \beta$ ad una temperatura superiore a 700 °C, mentre se è al di sotto dei 600 °C questa decomposizione non avviene; per un valore di temperatura intermedio si ha una parziale decomposizione. La temperatura più elevata a cui viene mantenuta la camera, inoltre, agisce da trattamento termico ed elimina le tensioni termiche residue. La fase α' , però, presenta un alto numero di dislocazioni che conferiscono ai prodotti realizzati per DLD e SLM una maggiore resistenza a fatica. La tenacità a frattura, invece, risulta essere minore, ma tramite dei trattamenti termici è possibile che i valori risultino confrontabili con quella dell'EBM. I componenti realizzati per EBM presentano anche un valore di allungamento percentuale maggiore rispetto a quelli realizzati tramite le altre due tecnologie. Le proprietà meccaniche degli oggetti realizzati tramite Additive Manufacturing, con o senza trattamenti termici successivi, possono essere considerate comparabili con quelle dei processi tradizionali. La figura 1.10 mostra i valori di carico a rottura, di carico a snervamento e allungamento a rottura del Ti6Al4V in funzione dei vari processi produttivi [8]. Osservando questa figura si nota come le proprietà meccaniche abbiano valori maggiori nel caso del materiale prodotto tramite EBM, se paragonate al cast.

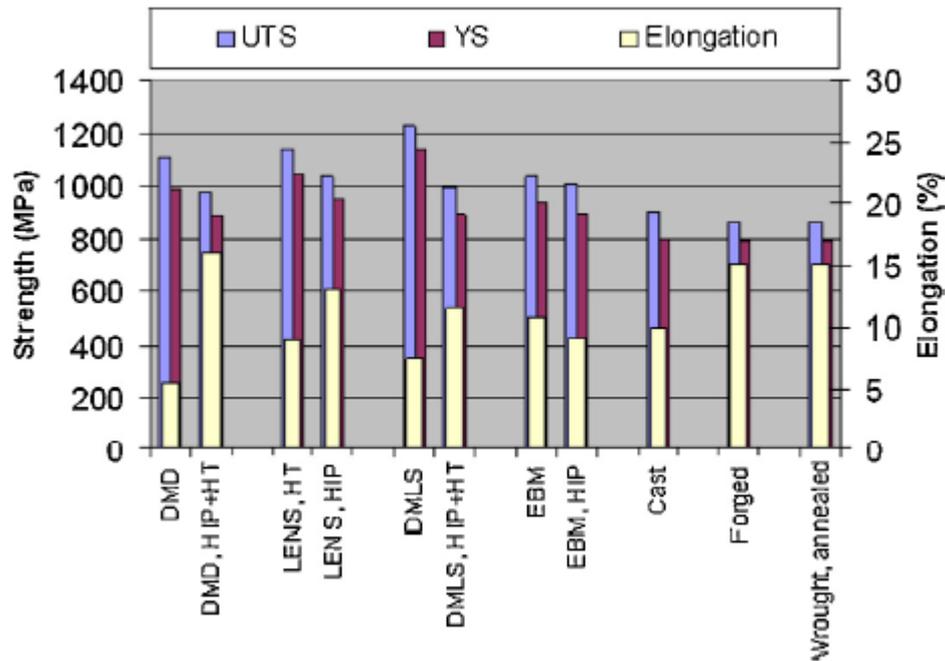


Figura 1.10: Confronto proprietà meccaniche dei diversi processi produttivi [8]

La presenza della fase β colonnare e della fase α di tipo grain – boundary determina un’anisotropia nei componenti realizzati per AM; questo è stato rilevato considerando le proprietà meccaniche in relazione alla direzione di crescita del componente. Si è ottenuto, infatti, che i campioni prodotti verticalmente presentano carichi a rottura e a snervamento da 20 a 30 MPa inferiori rispetto a quelli costruiti sul piano XY, ma allungamento maggiore del 2% [2]. Si osserva una differenza in termini di comportamento meccanico anche variando la direzione di applicazione del carico rispetto all’asse del provino. Se la forza di trazione è applicata lungo la dimensione minore della fase β , la fase α tende a separare i grani colonnari e quindi il materiale è più soggetto a frattura; se invece, la forza di trazione agisce lungo l’asse dei grani β colonnari il materiale oppone una maggiore resistenza al cedimento [2].

Le proprietà meccaniche sono influenzate anche dalla presenza di difetti all’interno del componente; tramite l’ottimizzazione dei parametri di processo, come la potenza e la velocità di scansione del fascio o del laser, si cerca di ottenere un prodotto finale completamente denso; nonostante ciò, nella realtà, non si riesce mai a raggiungere questo risultato. All’interno del materiale sono presenti sia i pori che i cosiddetti *lack of fusion* e queste due tipologie di porosità si differenziano tanto per la morfologia quanto per la causa che le origina. I pori presentano forma sferica o ellittica, sono distribuiti in modo non omogeneo all’interno del prodotto e derivano dalla presenza di gas residuo che rimane intrappolato all’interno del materiale una volta avvenuta la solidificazione. I processi, infatti, avvengono o in ambiente inerte o in condizioni di vuoto in modo da limitare la reattività del titanio. I *lack of fusion*, invece, hanno prevalentemente una forma allungata ed irregolare, sono presenti in quantità maggiore e distribuiti anche in modo più uniforme rispetto ai pori; la loro presenza è dovuta ad una fusione incompleta che, quindi, crea dei vuoti all’interno del materiale. La figura 1.11 illustra un poro mentre la figura 1.12 mostra un *lack of fusion* [20].

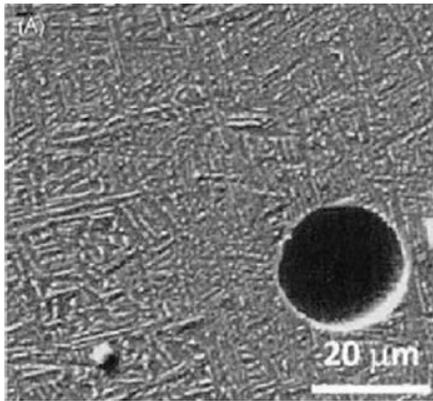


Figura 1.11: Porosità [20]

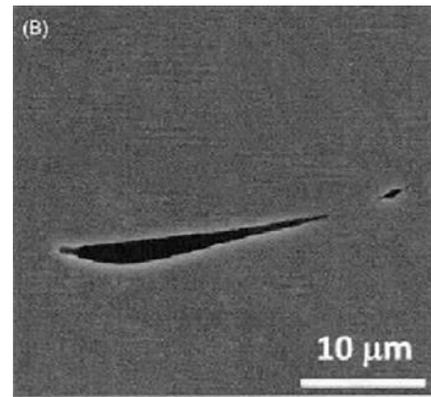


Figura 1.12: Lack of Fusion [20]

Anche nei componenti in Ti6Al4V realizzati per casting sono presenti sia pori che *lack of fusion*, ma è stato osservato che la porosità degli oggetti ottenuti per Additive Manufacturing è maggiore rispetto a quella ottenuta usando metodi tradizionali. La porosità influenza negativamente le proprietà meccaniche del materiale, in particolare il valore del modulo di Young, anche se negli ultimi anni sono stati ottimizzati dei processi di tipo EBM per ottenere dei prodotti con valori specifici di porosità [21, 22]. Ciò è dovuto al fatto che una caratteristica peculiare del Ti6Al4V risulta essere l'elevata biocompatibilità, ovvero "la capacità del materiale di essere utilizzato in stretta connessione con tessuti viventi senza causare loro effetti negativi" [23]. L'aumento della porosità è uno dei metodi impiegati per fare in modo che questa particolare lega di titanio abbia un modulo elastico confrontabile con quello delle ossa. Uno dei maggiori campi di applicazione e di ricerca della lega Ti6Al4V, infatti, negli ultimi decenni è proprio quello biomedico. In particolare, la possibilità di realizzare protesi, anche quelle dalle forme più complesse, in modo più economico, con minore quantità di scarti e in tempi più brevi si deve all'Electron Beam Melting brevettato dalla società svedese Arcam tra la fine degli anni '90 e i primi anni 2000. Anche se oggi molte altre aziende sono in grado di realizzare macchinari che permettono l'EBM, quelli più diffusi rimangono quelli Arcam; inoltre, è la stessa società svedese a fornire la polvere di Ti6Al4V necessaria per la produzione dei componenti.

1.4 Comportamento a corrosione della lega Ti6Al4V

La corrosione è definita come un attacco distruttivo di un materiale per reazione con l'ambiente che lo circonda. Si possono distinguere due differenti meccanismi, uno di natura chimica e uno di natura elettrochimica, che possono anche coesistere. Nel primo meccanismo ricade la dissoluzione di un metallo, ad esempio rame in una soluzione di acido nitrico, mentre il secondo meccanismo si instaura quando un materiale interagisce con l'ambiente esterno o quando tra zone diverse di uno stesso metallo, o tra metalli differenti a contatto, si hanno delle differenze di potenziale.

Se la corrosione interessa completamente o gran parte di una superficie si ha corrosione generalizzata o uniforme, mentre se interessa solo alcune zone si ha corrosione localizzata. La corrosione uniforme è facile sia da misurare che da prevedere, comporta un assottigliamento del materiale, ma le rotture catastrofiche dovute all'attacco distruttivo sono molto rare. Una delle forme di corrosione localizzata più comune è, invece, il pitting; questo consiste nella formazione di buchi o cavità nel materiale a causa del contatto con un ambiente aggressivo. È considerato come una tipologia di corrosione difficile da rilevare e prevenire, infatti, è possibile che i pits vengano ricoperti dai prodotti di corrosione. Un altro meccanismo da considerare è la corrosione galvanica; questa si manifesta quando due materiali con nobiltà diversa, o due parti dello stesso materiale esposte a condizioni

differenti, sono in contatto in presenza di un elettrolita. In questo caso si genera un flusso di elettroni dal materiale meno nobile a quello che lo è maggiormente.

Il processo corrosivo, infatti, è caratterizzato dalla presenza di due reazioni, ovvero la reazione anodica, durante la quale si ha la ionizzazione degli atomi metallici a seguito della perdita di elettroni, e quella catodica che, invece, consiste nella riduzione degli agenti ossidanti; queste reazioni coinvolgono, perciò, un trasferimento di elettroni, quindi, si instaura una certa corrente.

La serie elettrochimica classifica i potenziali standard di riduzione della maggior parte dei materiali metallici in condizioni di equilibrio di ossidoriduzione e rispetto all'elettrodo standard di idrogeno. In particolare, più il valore del potenziale è negativo maggiore sarà la tendenza del metallo ad ossidarsi, quindi ad interagire con l'ambiente esterno e ad instaurare un meccanismo di corrosione. Il titanio possedendo un potenziale di riduzione pari a -1.63V si presenta in fondo alla serie elettrochimica, risultando quindi molto propenso all'ossidazione, poiché la serie ordina i materiali dal meno reattivo a quello che lo è maggiormente. Una delle qualità principali che rende le leghe di titanio altamente biocompatibili è proprio l'elevata resistenza a corrosione, questo è possibile poiché il materiale è soggetto a passivazione. La passivazione consiste nella formazione di un sottile strato di ossido, dello spessore dell'ordine dei nanometri, che protegge la superficie sottostante dall'ambiente esterno; la presenza di questo strato protettivo non determina l'assenza di corrosione, ma fa sì che le velocità di reazione si riducano drasticamente. La passivazione, quindi, permette che il titanio si trovi, invece, all'inizio della serie galvanica che ordina i materiali dal meno al più propenso all'ossidazione considerando il comportamento passivo. Le figure 1.13 e 1.14 mostrano rispettivamente la serie elettrochimica e la serie galvanica [24, 25].

REAZIONI DI ELETTRODO	E° (V vs. SHE)*	REAZIONI DI ELETTRODO	E° (V vs. SHE)*
$F_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HF$	+3,03	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	+2,07	$2D^+ + 2e^- \rightleftharpoons D_2$	-0,0034
$Co^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Co$	+1,842	$Fe^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Fe$	-0,036
$Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au$	+1,68	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0,1263
$Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au$	+1,50	$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	-0,1364
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,491	$Ge^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Ge$	-0,15
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,467	$Mo^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Mo$	-0,20
$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1,3583	$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	-0,25
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33	$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co$	-0,28
$O_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,23	$Mn^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Mn$	-0,283
$CrO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Cr^{3+} + 4H_2O$	+1,195	$In^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons In$	-0,342
$Pt^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pt$	+1,19	$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$	-0,40
$Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1,087	$Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0,41
$HNO_3 + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	+0,96	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0,44
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	+0,92	$Cr^{5+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$	-0,74
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$	+0,851	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0,76
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	+0,7996	$V^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons V$	-0,876
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg$	+0,7961	$Cr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cr$	-0,913
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,770	$Nb^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Nb$	-1,10
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	+0,682	$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$	-1,18
$Hg_2SO_4 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + SO_4^{2-}$	+0,62	$V^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons V$	-1,18
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	+0,588	$Ti^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ti$	-1,21
$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+0,534	$Zn^{2+} + 4e^- \rightleftharpoons Zn$	-1,53
$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu$	+0,522	$Ti^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ti$	-1,63
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	+0,34	$Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au$	-1,65
$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	+0,22	$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	-2,36
$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	+0,158	$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	-2,71
$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0,15	$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$	-2,86
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	-3,05

* Potenziale misurato rispetto a un elettrodo standard a idrogeno (SHE, Standard hydrogen electrode)

Figura 1.13: Serie elettrochimica [24]

PIÙ NOBILI DELL'IDROGENO	MENO NOBILI DELL'IDROGENO
grafite	stagno
titanio	piombo
acciai inossidabili ad alto contenuto di Cr e Mo (passivi)	acciaio inossidabile 18-8-3, tipo AISI316 (attivo)
acciaio inossidabile 18-8-3, tipo AISI316 (passivo)	acciaio inossidabile 18-8, tipo AISI304 (attivo)
acciaio inossidabile 18-8, tipo AISI304 (passivo)	acciaio inossidabile 13%Cr, tipo AISI410 (attivo)
acciaio inossidabile 13%Cr, tipo AISI410 (passivo)	ghisa
nichel (passivo)	acciaio per laminazione
argento per saldatura	acciaio dolce
bronzo M	alluminio serie 2024
bronzo G	cadmio
cupronichel 70-30	alluminio serie 6053
cupronichel 90-10	acciaio zincato
bronzo	zinco
rame	leghe di magnesio
ottone rosso	magnesio
bronzo - Al	
ottone ammiragliato	
ottone giallo	
nichel (attivo)	
ottone navale	
bronzo - Mn	
metallo Muntz	

Figura 1.14: Serie galvanica [25]

La reazione principale che permette la formazione dello strato protettivo è indicata dall'equazione 1.1 [23]:



Generalmente, insieme a TiO_2 sono presenti anche altri due ossidi, TiO e Ti_2O_3 , anche se in quantità molto minori rispetto al primo. La principale differenza tra i tre ossidi del titanio sopracitati consiste nel fatto che il TiO_2 presenta un carattere prevalentemente cristallino, quindi migliora la protezione offerta dallo strato passivante [26]; gli altri elementi costituenti la lega non influenzano la passività del materiale. Tramite il diagramma di Pourbaix del titanio, figura 1.15, è possibile sia prevedere il comportamento del titanio, quindi anche del Ti6Al4V , in differenti condizioni di potenziale e pH, sia le zone di stabilità che caratterizzano i differenti ossidi che il titanio può formare [27].

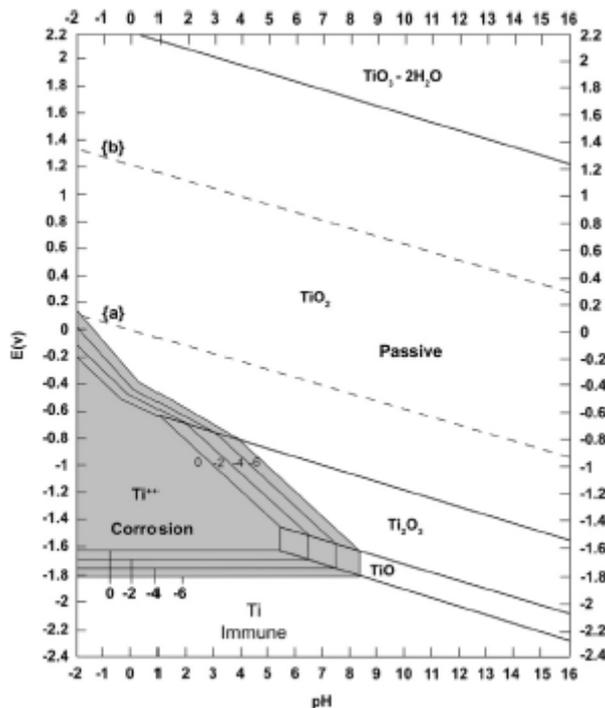


Figura 1.15: Diagramma di Pourbaix del titanio [25]

Pochi studi sono ancora stati condotti riguardo il confronto tra la resistenza a corrosione del Ti6Al4V prodotto per casting e per Electron Beam Melting, ancora meno studi considerano le eventuali differenze nel comportamento tra due piani con orientazioni diverse rispetto alla direzione di crescita nel caso della produzione per EBM [26]. Inoltre, in alcuni casi, i risultati ottenuti dalle prove sperimentali si sono rivelati discordi, così come raramente viene accennata l'orientazione della superficie considerata rispetto all'asse di realizzazione del componente EBM. Questo perché comunque l'Additive Manufacturing racchiude un insieme di tecnologie recenti e continuamente in fase di sviluppo.

Se si considera l'ambito biomedico, in particolare quello protesico, il principale motivo dell'investigazione del comportamento a corrosione del Ti6Al4V risiede nel cercare di assicurare tanto la lunga durata del prodotto realizzato, ovvero che non si verifichi un cedimento del materiale a causa di una diminuzione delle sue caratteristiche, quanto l'assenza di dissoluzione degli elementi che compongono la lega in quantità non tollerate dall'organismo. Inoltre, un confronto tra l'attitudine del materiale prodotto per casting oppure tramite Electron Beam Melting ha lo scopo di verificare che le differenti tipologie di realizzazione riescano a garantire lo stesso comportamento e che, quindi, è possibile sostituire i metodi tradizionali con quelli innovativi, più vantaggiosi in termini economici e che permettono di realizzare forme anche molto complesse.

1.4.1 Prove elettrochimiche e chimiche

Per valutare il comportamento a corrosione dei metalli e delle loro leghe si effettuano prove elettrochimiche, come la polarizzazione e la spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS), e prove chimiche, come l'immersione. Le soluzioni utilizzate sono scelte in base al metallo da testare ed al suo scopo ultimo. Per testare la lega Ti6Al4V per scopi biomedici, in particolare nel campo protesico, le soluzioni riportate in letteratura simulano l'ambiente corporeo.

Come già indicato, la microstruttura del materiale ha degli effetti sulla resistenza alla corrosione, per questo motivo, Bai et al. [28] hanno condotto delle prove di polarizzazione

ed EIS per capire l'influenza che la disposizione spaziale delle fasi ha sul comportamento in soluzioni corrosive. In particolare, gli esperimenti sono stati effettuati sia su campioni realizzati per forgiatura che per EBM ed è stata impiegata una soluzione con composizione indicata in tabella 1.1.

Tabella 1.1: Composizione soluzione [28]

Composto	g/l
NaCl	8
KCl	0.2
Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	2.9
KH ₂ PO ₄	0.2

Entrambe le tipologie di campioni riportate in [28] (EBM e forgiato) presentano una microstruttura detta a *basket wave*: ciò che le distingue è il differente spessore delle lamelle. Quelle del materiale ottenuto per EBM risultano più sottili ed è presente un numero maggiore di bordi di grano. Gli autori hanno osservato che quest'ultimo presenta più fase β rispetto alla lega forgiata: da questo deriva una migliore resistenza al trasferimento di carica del Ti6Al4V ottenuto per EBM, i cui valori sono stati comparati a seguito di una misura di impedenza. Lo strato di ossido che si forma nel caso di fase β del titanio, infatti, è più stabile, quindi più protettivo, nei confronti della superficie sottostante. Inoltre, la presenza di una microstruttura con lamelle di finezza maggiore permette una più equa distribuzione degli elementi in lega tra le fasi ed una loro diminuzione tra i bordi di grano, riducendo notevolmente la possibilità che si verifichi un effetto galvanico tra la fase α e β . La misura del potenziale di libera corrosione ha evidenziato un valore di poco superiore del Ti6Al4V per EBM rispetto ai campioni avuti per forgiatura, così come dalle misure di polarizzazione è emerso un valore del potenziale di passivazione leggermente più alto sempre del campione ottenuto per EBM.

Il migliore comportamento a corrosione del materiale EBM, rispetto a quello per forgiatura, è stato spiegato da Gai et al. [26] considerando le diversità dello strato di ossido passivante che si forma sulla superficie. Gli autori hanno effettuato delle analisi di composizione con spettroscopia elettronica a raggi X (XPS) a differenti valori di spessore dalle quali è emerso che inizialmente lo strato protettivo è costituito unicamente da TiO₂, man mano che il suo spessore cresce si ha la presenza anche di Ti₂O₃ e TiO e progressivamente la frazione di TiO₂ e Ti₂O₃ diminuisce in favore di quella di TiO. Per un valore dello strato pari a 10 nm si ha anche una diminuzione di TiO ed un incremento di titanio. Riportano, inoltre, che la quantità di TiO₂ nello strato passivante dei campioni realizzati tramite EBM è maggiore, così come la quantità di TiO a 10 nm.

In base a quanto affermato in precedenza, quindi, la protezione offerta dallo strato passivante al materiale EBM è maggiore, poiché si ha una quantità maggiore dell'ossido TiO₂. Questa è legata alle dimensioni dei grani che caratterizzano la microstruttura, infatti, essendo più piccoli rispetto a quelli del materiale ottenuto tradizionalmente determinano una maggiore quantità di bordi di grano e questo incrementa la velocità di crescita del TiO₂ sulla superficie.

Sapendo che la microstruttura influenza le proprietà meccaniche del materiale in base anche alla direzione di crescita del componente, Gong et al. [29] hanno comparato il comportamento di quattro campioni con angoli di 0°, 45°, 55° e 90° rispetto all'asse di crescita z in una soluzione 1M di HCl. Dalle prove elettrochimiche è risultato che:

- il potenziale di corrosione aumenta in ordine tra 90° , 45° , 55° e 0° , questo significa che il campione con asse lungo la direzione di costruzione presenta resistenza a corrosione maggiore rispetto agli altri;
- i diagrammi di Bode e di Nyquist suggeriscono unicamente la presenza di uno strato protettivo per tutti i campioni indipendentemente dalla direzione del loro asse, infatti è presente un unico massimo angolo di fase;
- dalle misure di impedenza, quindi, si ricavano i dati di resistenza alla corrosione e si ha che il valore medio aumenta nel seguente modo $45^\circ < 90^\circ < 55^\circ < 0^\circ$, indicando, in accordo con quanto già detto, che il film passivante migliore si forma sul campione con asse lungo la direzione di costruzione;
- considerando le caratteristiche della superficie dopo le prove, si nota che il campione con angolo di 0° non presenta differenze, mentre quello di 55° ha dei pits dovuti alla minore resistenza a corrosione, per il prodotto con angolo di 90° , invece, i pits interessano aree più vaste e nel caso di 45° è difficile distinguere la superficie originaria.

Dai et al. [15], invece, hanno considerato il comportamento a corrosione di campioni realizzati per SLM con piano perpendicolare e parallelo all'asse di crescita. Le prove di polarizzazione ed impedenza sono state effettuate in una soluzione 3.5 wt. % di NaCl e 1M di HCl. I risultati hanno mostrato una migliore resistenza alla corrosione del piano XY rispetto al piano XZ per la maggiore presenza di fase β e minore fase α' martensitica. La figura 1.14 illustra i piani considerati.

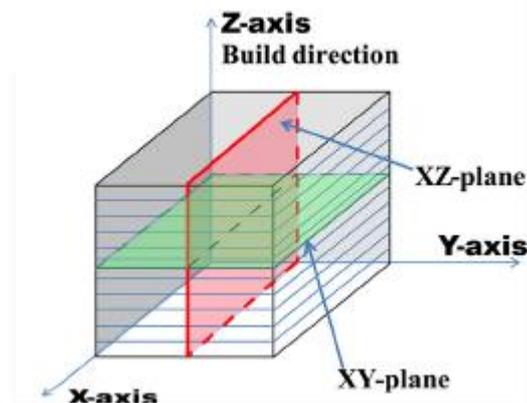


Figura 1.14: Piani rispetto ai quali si è considerata la resistenza a corrosione [26]

Riconsiderando nuovamente l'ambito di interesse, cioè quello biomedico, una comparazione in soluzione fisiologica, la cui composizione è indicata dalla tabella 1.2, della lega di titanio considerando come processi produttivi l'Electron Beam Melting e la forgiatura è stata fatta da Zhao et al. [22].

Tabella 1. 2: Composizione soluzione [22]

Composto	g/l
NaCl	8.01
KCl	0.40
CaCl ₂	0.14
NaHCO ₃	0.35
KH ₂ PO ₄	0.06
Glucosio	0.34

Le curve di polarizzazione in questo studio sono state ottenute impostando due diversi intervalli di potenziale, ovvero le prime prove sono state realizzate facendo variare il potenziale tra -0.5 V e +1.5 V mentre durante le seconde il range presentava come minimo sempre -0.5 V ma come massimo 6 V. Paragonando l'andamento delle curve dei campioni ottenuti per forgiatura e quelle dei campioni ottenuti per EBM è stato osservato che quando il potenziale era inferiore a 1.2 V, il Ti6Al4V prodotto per EBM risultava avere velocità di corrosione più alta, mentre diventava minore per valori maggiori di 1.5 V; inoltre, un valore di potenziale pari a 5 V rappresentava il potenziale di transpassivazione per il materiale forgiato mentre per l'EBM si trovava un valore pari a 5.5 V. Da queste prove l'EBM presenta una resistenza maggiore al *pitting*. Dalle prove di spettroscopia di impedenza elettrochimica, invece, è emerso che la resistenza al trasferimento di carica del campione EBM è la peggiore. Dalle prove di immersione della durata di 12 mesi non si sono osservate delle differenze sulla superficie dei campioni dovute a fenomeni di corrosione.

Almanza et al. [30], invece, hanno effettuato delle prove di polarizzazione su campioni ottenuti tramite EBM diversificando non la soluzione ma la velocità di scansione; le curve, infatti, sono state ottenute inizialmente con un aumento progressivo del potenziale pari a 0.166 mV/s e successivamente 0.05 mV/s per osservare un'eventuale influenza di questo parametro del potenziostato sulla resistenza del materiale. La soluzione utilizzata è la soluzione salina bilanciata di Hank, una soluzione fisiologica ampiamente impiegata per gli studi sulla corrosione di materiali biocompatibili come il Ti6Al4V, contenente ioni sodio, potassio, magnesio, calcio, cloro, carbonato e fosfato. I risultati mostrano che l'aumento della velocità di scansione determina anche un aumento della velocità di corrosione, infatti, nel caso in cui la velocità di scansione sia pari a 0.166 mV/s la densità di corrente di corrosione ha un valore circa triplo del caso in cui si utilizza come dato 0.05 mV/s. In entrambi i casi è stata evidenziata la presenza di *pitting*, dovuta ad un attacco corrosivo localizzato.

Un altro studio, realizzato da Fojt et al. [21], ha analizzato, invece, il comportamento di campioni ottenuti sia tramite casting che Electron Beam Melting; in questo caso le prove di polarizzazione e di impedenza sono state effettuate utilizzando tre soluzioni differenti:

1. fisiologica 9 g/l NaCl a pH neutro;
2. fisiologica 9 g/l NaCl con pH 4.2 grazie al tampone ftalato;
3. fisiologica 9 g/l NaCl con pH 4.2 e 200 ppm di ioni fluoro.

La seconda tipologia di soluzione permette di simulare la presenza di infezione mentre la terza rende semplicemente più aggressivo l'ambiente che si considera.

Per quanto riguarda il potenziale di libera corrosione, lo studio non evidenzia delle differenze significative tra i vari campioni ed i valori registrati si trovano nella regione di stabilità dell'ossido di titanio TiO₂. Maggiori differenze sono riscontrabili dagli spettri EIS: in generale si ha un comportamento di tipo capacitivo da parte dei campioni, tuttavia questo diminuisce quando il pH è pari a 4.2; il Ti6Al4V realizzato per casting è quello che presenta una resistenza minore. Inoltre, la capacità dei campioni, comunque siano stati ottenuti, è minore quando la soluzione presenta ioni fluoro. Le curve potenziodinamiche permettono di osservare un miglior comportamento da parte dei campioni realizzati tramite EBM rispetto a quelli per casting, poiché il potenziale di passivazione presenta dei valori maggiori.

Un confronto, invece, tra condizioni fisiologiche e condizioni di infiammazione è stato effettuato su campioni prodotti tramite casting da Yu et al. [31]; il paragone è stato

realizzato impiegando una soluzione fisiologica 0.15M NaCl (8.76 g/l NaCl) a cui poi sono state aggiunte diverse quantità in volume di H₂O₂, ovvero 0.1%, 1% e 10%, proprio per simulare stati di infiammazione. In questo studio alcuni campioni sono stati sottoposti a prova di polarizzazione anodica, condotta tra -0.05 V e +1.2 V rispetto al potenziale di libera corrosione con una velocità di scansione di 1 mV/s, mentre altri sono stati impiegati per delle prove di immersione della durata di 4 settimane. Successivamente agli esperimenti condotti, è stato osservato che sia il potenziale di libera corrosione che la densità di corrente anodica aumentano all'inserimento in soluzione del perossido di idrogeno.

Per quanto riguarda le prove di immersione, aumentando la concentrazione di H₂O₂ una quantità maggiore degli elementi di lega è rilasciata in soluzione, in particolare, a basse concentrazioni di H₂O₂ si ha una maggiore dissoluzione di vanadio piuttosto che di alluminio. In assenza di perossido di idrogeno la superficie dei campioni non presenta tracce di corrosione, mentre aumentando la percentuale di H₂O₂ si hanno delle variazioni superficiali dovute ad attacchi corrosivi.

2. Materiali e metodi

Nella presente tesi, il lavoro condotto da Yu et al. [31] è stato considerato come punto di partenza per il confronto del comportamento a corrosione del Ti6Al4V realizzato tramite Electron Beam Melting o casting.

2.1 Polvere e ARCAM EBM

Per la realizzazione dei campioni utilizzati durante il lavoro di tesi è stato impiegato il macchinario Arcam EBM e sono stati impostati i seguenti parametri:

- corrente 15 mA;
- focus offset, ulteriore corrente utilizzata per la focalizzazione del fascio, 3 mA;
- velocità del fascio di elettroni 4530 mm/s.

La camera inferiore dello strumento contiene una piastra in acciaio inossidabile di spessore 10 mm, il valore di vuoto raggiunto è pari a $5 \cdot 10^{-4}$ mbar e la temperatura è mantenuta a 730°C; la realizzazione avviene tramite la fusione in sequenza di strati di polvere di spessore 50 μm ed il supporto sul quale progressivamente l'oggetto si forma è la piastra citata in precedenza. Nel caso specifico, si è avuto come prodotto dell'Electron Beam Melting una barretta con sezione quadrata.

La polvere impiegata come materia prima è fornita anche da Arcam ed è denominata Arcam titanio Ti6Al4V (grado 5), la sua composizione è indicata in tabella 2.1.

Tabella 2.1: Composizione polvere Arcam Ti6Al4V (grado 5)

Alluminio	Vanadio	Ferro	Carbonio	Ossigeno	Azoto	Idrogeno	Titanio
6%	4%	0.10%	0.03%	0.15%	0.01%	0.003%	89.71%

Le particelle hanno forma sferica con dimensioni che variano da un minimo di 45 μm ad un massimo di 100 μm .

2.2 Preparazione campioni

I campioni utilizzati per le prove hanno la forma di parallelepipedi e sono stati ricavati dalla barretta realizzata tramite EBM effettuando tagli sulla stessa.

Il macchinario impiegato per il taglio dei campioni è la troncatrice Bueler Isomet 4000 su cui è stata montata una lama diamantata che ha operato ad una velocità di 2900 rpm ed un avanzamento di 1.7 mm/min. La troncatrice Bueler Isomet 4000, infatti, è di tipo automatico, il suo funzionamento si basa sul fissare il campione ad un supporto che può muoversi soltanto in direzione orizzontale, così da ottenere lo spessore desiderato del campione, mentre su un secondo supporto viene fissata la lama e quest'ultimo si muove in direzione perpendicolare rispetto al campione. Alcuni campioni sono stati ottenuti effettuando dei tagli perpendicolarmente all'asse di crescita della barretta, mentre altri tagliando parallelamente all'asse di realizzazione.

I campioni destinati all'osservazione della microstruttura ed alle prove di immersione, dopo essere stati ricavati dalla barretta sono stati direttamente inglobati in resina epossidica, mentre quelli riservati alle prove elettrochimiche sono stati inglobati, sempre in resina epossidica, dopo l'applicazione dell'elettrodo, come mostrato in figura 2.1. L'elettrodo è

costituito da un filo assicurato alla superficie parallela a quella da analizzare tramite la colla d'argento ed il nastro di rame. Una volta inglobati, i campioni espongono all'ambiente esterno unicamente la superficie da sottoporre alle prove sperimentali. In particolare, sono state impiegate due resine epossidiche (Demotec 33 e Demotec 10), rispettivamente a due e a tre componenti.



Figura 2.1: Campione inglobato per prove elettrochimiche

Ogni campione, dopo essere stato inglobato, è stato lucidato manualmente tramite la lappatrice Medatech 234, quindi le carte abrasive in SiC di finezza progressivamente crescente sono state fissate al supporto circolare della macchina di modo che, ruotando in verso orario od antiorario, pulissero e levigassero la superficie del campione. Dopo l'utilizzo delle carte 800, 1200 e 2500 la lucidatura a specchio è stata ottenuta tramite l'impiego di un panno periodicamente impregnato di una sospensione con composizione in volume indicata in tabella 2.2; anche in questa fase il panno è stato fissato allo stesso modo delle carte abrasive.

Tabella 2.2: Composizione sospensione per lucidatura

SiC	H ₂ O	H ₂ O ₂
22%	65%	13%

Successivamente i campioni sono stati puliti prima utilizzando un comune detersivo e poi tramite bagno ad ultrasuoni in acqua distillata al fine di eliminare le impurità presenti, dovute alla lucidatura, sulla superficie del campione. Questo macchinario presenta una vasca in acciaio sulla quale viene fatto aderire un recipiente sempre in acciaio, forato lateralmente e sul fondo, che viene riempito con acqua fino a due terzi della sua altezza. I becher contenenti i campioni a loro volta sono inseriti in questa parte dello strumento che azionato inizia a vibrare meccanicamente; gli ultrasuoni si propagano attraverso l'acqua all'esterno dei becher e poi attraverso l'acqua distillata al loro interno, perciò è fondamentale che le superfici da trattare siano sempre bagnate. Lo strumento sfrutta l'effetto della cavitazione sonora, ovvero si ha un primo momento in cui si formano delle bolle di vuoto che poi si espandono ed implodendo generano intorno una pressione elevata, quindi le impurità si staccano dalla superficie e poi vengono frantumate dalla continua vibrazione. Normalmente i campioni sono stati trattati nel bagno ad ultrasuoni per un periodo non inferiore a 40 minuti e in alcuni casi, dopo un periodo di circa 15-20 minuti, si è resa necessaria la sostituzione dell'acqua distillata in cui erano immersi poiché questa risultava torbida.

Per poter osservare la microstruttura dei campioni è stato eseguito un attacco chimico. A questo scopo si è utilizzata la soluzione Kroll, costituita per il 93% da acqua distillata, per il 5% da acido nitrico (HNO₃) e per il 2% da acido fluoridrico (HF). Delle gocce di questa

soluzione sono state applicate sulla superficie per 12 secondi, dopo i quali i campioni sono stati sciacquati in acqua.

2.3 Caratterizzazioni microstrutturali e morfologiche

2.3.1 Microscopia ottica

La microstruttura è stata osservata, inizialmente, tramite il microscopio Leica DMI 5000M, figura 2.2, e per ogni tipologia di campione non ancora attaccato sono state collezionate delle foto rappresentative a diversi ingrandimenti. Si tratta di un microscopio ottico rovesciato in cui l'illuminazione alogena con spettro nel campo del visibile raggiunge il campione e viene riflessa, è di tipo composto, infatti, presenta sia l'oculare che l'obbiettivo e permette tramite il sistema di lenti un ingrandimento del campione da 50 a 1000 volte.



Figura 2.2: Microscopio ottico Leica DMI 5000M

2.3.2 Microscopia elettronica a scansione

Successivamente la lega è stata visionata al microscopio elettronico a scansione, in cui i segnali rilevati sono dovuti all'interazione tra il fascio di elettroni e la superficie del materiale. In questa tipologia di microscopi, un filamento di tungsteno genera, per effetto termoionico, un fascio di elettroni che, dopo essere stati estratti e accelerati, interagiscono e vengono deflessi da una serie di lenti elettromagnetiche; in particolare, è l'ultima lente che permette una deflessione controllata del fascio. Un parametro che influenza profondamente la risoluzione del microscopio è il diametro del fascio elettronico, poiché minore è il diametro maggiore sarà la risoluzione, proprio per questo, tra le lenti si hanno delle aperture che ne ridimensionano il valore. Generalmente l'osservazione avviene grazie al rilevamento degli elettroni secondari, che provengono dagli strati superficiali del campione e che permettono di ottenere un'analisi accurata. L'individuazione di questa tipologia di elettroni è possibile grazie ad un rivelatore Everhart – Thorley, inoltre, può essere presente anche un rivelatore a dispersione di energia EDS che permette di determinare la composizione del campione analizzato.

Questa tipologia di microscopio, a differenza di quello ottico, opera in regime di vuoto, così da limitare il più possibile le interazioni tra il fascio di elettroni e l'aria.

Nel presente lavoro di tesi sono stati utilizzati un microscopio elettronico a scansione FESEM, Supra 40 (Carl Zeiss, Germany) con EDS INCA x-sight (Oxford instruments) e un microscopio elettronico a scansione FESEM, Merlin (Carl Zeiss, Germany) con EDS INCA x-sight (Oxford instruments).

2.4 Porosità

Per il calcolo della porosità i campioni sono stati osservati al microscopio ottico Leica DMI 5000M e si sono scelte le immagini più rappresentative della distribuzione dei pori e dei *lack of fusion* in tutta la barretta. Per il calcolo vero e proprio, le foto delle superfici dei campioni sono state analizzate con il software ImageJ, che ha permesso di valutare, per ognuna di esse, la percentuale di area caratterizzata da porosità. E' stata poi realizzata una media in base alle immagini impiegate ed è stata calcolata anche la deviazione standard dal valore ottenuto.

2.5 Caratterizzazione del comportamento a corrosione

Esistono diversi metodi che permettono di studiare il comportamento a corrosione dei materiali, in questo lavoro sulla lega Ti6Al4V sono state condotte sia prove di immersione di lunga durata sia prove elettrochimiche, quali la polarizzazione e la spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy).

2.5.1 Prove di immersione

Tramite le prove di immersione è possibile studiare il comportamento a corrosione nel tempo del materiale a contatto con l'elettrolita senza perturbazioni artificiali. La successiva osservazione dei campioni tramite FESEM-EDS, consente di valutare la presenza di possibili strati, protettivi o di corrosione, formatisi sulla superficie del materiale e la loro composizione.

Le prove di immersione sono state effettuate su diversi set di campioni. Ogni set era composto dalle tre tipologie di campione considerate (cast, EBM parallelo ed EBM perpendicolare) e da una specifica soluzione fisiologica (0.15 M NaCl + 1%vol. H₂O₂ o 0.15 M NaCl + 10%vol. H₂O₂). La durata delle prove di immersione è stata variata dalle 6 alle 8 settimane, in base all'aggressività della soluzione.

I campioni sono stati assicurati ad una bacchetta di legno tramite un filo, in modo che la superficie del metallo rimanesse verticale, come mostrato in figura 2.3; in seguito, ogni campione è stato immerso in un becher contenente 200 ml di soluzione fisiologica.

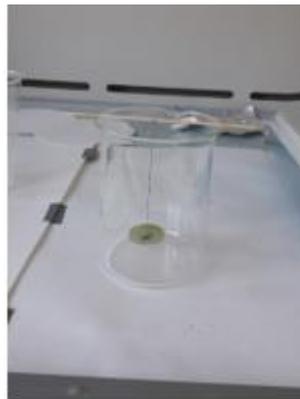


Figura 2.3: Campione preparato per le prove di immersione

Finito il tempo di immersione, le alterazioni superficiali presenti sui campioni sono state valutate tramite FESEM-EDS.

2.5.2 Prove elettrochimiche

Per tutte le prove elettrochimiche è stata utilizzata una cella a tre elettrodi, mostrata in figura 2.4, in cui il campione rappresentava l'elettrodo di lavoro o WE (Working Electrode), il contro elettrodo C (Counter), inerte, era costituito da un filo di platino mentre l'elettrodo di

riferimento R (Reference) era in Ag/AgCl. La cella elettrochimica è stata preparata facendo ben attenzione che le superfici dei tre elettrodi fossero posizionate in modo tale da interfacciarsi tra loro e che il campione da studiare fosse completamente immerso in soluzione. Dopo il collegamento dei tre elettrodi al potenziostato Ivium CompactStat, collegato via USB ad un PC, il software IviumSoft è stato impostato in modo tale che il potenziale di libera corrosione o OCP (Open Circuit Potential) venisse monitorato per un'ora o comunque fino al raggiungimento della sua stabilità, prima di iniziare le prove elettrochimiche.

Le misure sono state effettuate in due soluzioni elettrolitiche di diversa aggressività: una soluzione fisiologica 0.15M NaCl ed una soluzione fisiologica 0.15M NaCl + 1%vol. H₂O₂ simulante uno stato di infiammazione, così da poter valutare il comportamento del materiale in condizioni differenti. Tutte le misure sono state condotte in un volume di soluzione pari a 500 ml e gli elettrodi della cella sono stati collegati al potenziostato Ivium CompactStat.

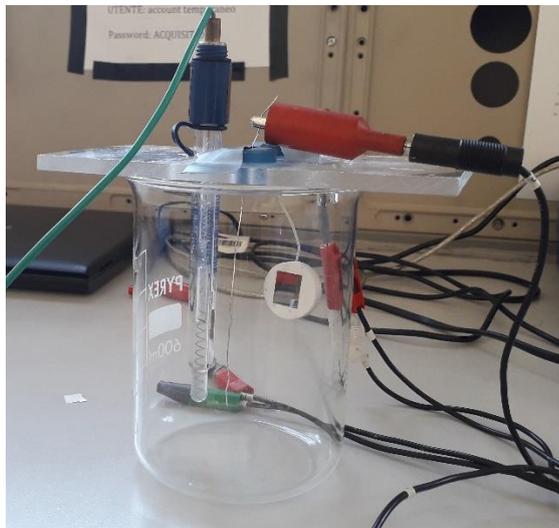


Figura 2.4: Cella a tre elettrodi

- Monitoraggio del potenziale di libera corrosione (OCP)

Il monitoraggio del potenziale di libera corrosione (OCP) nel tempo risulta importante per poter valutare l'effetto della corrosione su una superficie.

Il valore di OCP permette, infatti, di conoscere in modo semi-qualitativo il comportamento a corrosione di un metallo rispetto all'ambiente che lo circonda e rappresenta il potenziale che si stabilisce spontaneamente tra l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo di riferimento. L'assestamento del potenziale di libera corrosione ad un certo valore indica che la velocità della reazione anodica e della reazione catodica sulla superficie del campione è la stessa, quindi non si ha un flusso netto di corrente. Più la superficie del metallo si trova in condizione di attività, minore sarà il potenziale di libera corrosione.

- Polarizzazione anodica

Le prove di polarizzazione consistono nell'applicare una sovratensione tra l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo di riferimento così da osservare la variazione della densità di corrente. In particolare, in questo studio è stato valutato il comportamento anodico dei campioni applicando una sovratensione superiore al valore di OCP. Si sottolinea che il lavoro di Yu e collaboratori [31] è stato preso come riferimento per l'impostazione dei parametri software: il potenziale è stato fatto variare da -0.05 V a +1.2 V rispetto al valore di OCP

con un valore di scansione di 1 mV/s; la corrente rilevata dallo strumento poteva assumere valori compresi tra 10 nA e 1 A.

Le prove di polarizzazione sono state effettuate su campioni cast, EBM parallelo ed EBM perpendicolare in soluzione fisiologica 0.15M NaCl. Immediatamente dopo la fine di questa prova, una quantità pari all'1% in volume di H₂O₂ è stata aggiunta alla soluzione fisiologica e, a OCP stabile, è stata effettuata una seconda polarizzazione.

- Spettroscopia d'impedenza elettrochimica

La spettroscopia di impedenza elettrochimica o EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) è una tipologia di prova non distruttiva che consente di monitorare il comportamento dello strato protettivo dei materiali nel tempo. L'impedenza $Z(\omega)$, infatti, è una grandezza fisica che indica la capacità di opposizione di un materiale al passaggio di una corrente alternata. È misurata applicando un potenziale sinusoidale $E(t)$ alla cella elettrochimica e rilevando la corrente $I(t)$ dovuta all'applicazione di questo potenziale. In particolare, la corrente $I(t)$, alternata, ha stessa frequenza ω ma fase differente rispetto al potenziale $E(t)$, per cui si ha uno sfasamento φ [32].

La definizione di impedenza è indicata dalla formula 2.1:

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} \quad (2.1)$$

Le espressioni del potenziale applicato e della corrente indotta, in funzione del tempo, sono presentate dalle formule 2.2 e 2.3:

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad (2.2)$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (2.3)$$

L'impedenza, inoltre, è rappresentata tramite un numero complesso, quindi presenta parte reale e parte immaginaria, per cui può anche essere espressa come indicato dalla formula 2.4:

$$Z(\omega) = Z_{Re} + jZ_{Im} \quad (2.4)$$

Le formule 2.5, 2.6 e 2.7 mostrano, invece, rispettivamente le definizioni in termini polari dell'impedenza, del modulo e della fase:

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

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

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

Per la rappresentazione dei dati della spettroscopia d'impedenza elettrochimica vengono utilizzati il dominio del tempo e della frequenza; tramite le trasformate di Fourier è possibile il passaggio dal dominio del tempo a quello della frequenza.

Durante il lavoro di tesi, lo studio del comportamento a corrosione della lega Ti6Al4V tramite EIS ha avuto la durata di una settimana; per ogni tipologia di campione (cast, EBM parallelo ed EBM perpendicolare) la prova è stata effettuata sia in soluzione fisiologica che in soluzione fisiologica con 1%vol. di perossido d'idrogeno.

Dopo la preparazione della cella elettrochimica a tre elettrodi ed il collegamento al potenziostato Ivium CompactStat, il software IviumSoft è stato impostato in modo tale da monitorare l'OCP fino al raggiungimento di un valore stabile. Le misurazioni di impedenza sono state fatte variando la frequenza tra 10⁻² Hz e 10⁵ Hz mentre l'ampiezza della tensione

applicata era pari a 0.1 V; i dati sono stati acquisiti ad intervalli regolari, in particolare, dopo una, tre, cinque, ventiquattro, quarantotto, settantadue, novantasei e centosessantotto ore dalla preparazione della cella.

Il software IviumSoft è stato utilizzato per il fitting dei dati e la valutazione del circuito equivalente del sistema.

3. Risultati e Discussione

Nel seguente capitolo sono presentati i risultati sperimentali che mostrano e confrontano il comportamento a corrosione della lega Ti6Al4V prodotta mediante EBM e casting. E' stata dapprima effettuata una caratterizzazione microstrutturale dei campioni, di cui è stata valutata anche la porosità. E' stato poi studiato il comportamento a corrosione di questa lega in soluzioni fisiologiche con diverse concentrazioni di H₂O₂. I risultati ottenuti durante le diverse tipologie di prove (quali polarizzazione, spettroscopia di impedenza elettrochimica e immersione) verranno esposti in modo da poter illustrare sia le differenze di comportamento della lega di titanio ottenuto tramite differenti processi produttivi, sia quelle osservate per i campioni di Ti4Al6V prodotti per EBM sulle sezioni parallela e perpendicolare rispetto alla direzione di crescita del provino.

3.1 Microstruttura

Le figure 3.1 e 3.2 mostrano la microstruttura di campioni in Ti6Al4V ottenuto per EBM considerando rispettivamente le facce parallela e perpendicolare alla direzione di crescita z. Dalle immagini a bassi ingrandimenti ottenute mediante microscopio ottico si può notare come la microstruttura delle due sezioni è molto simile; al contrario si può notare una significativa differenza microstrutturale tra i campioni prodotti mediante casting (Figura 3.3) e additive manufacturing (Figure 3.1 e 3.2).

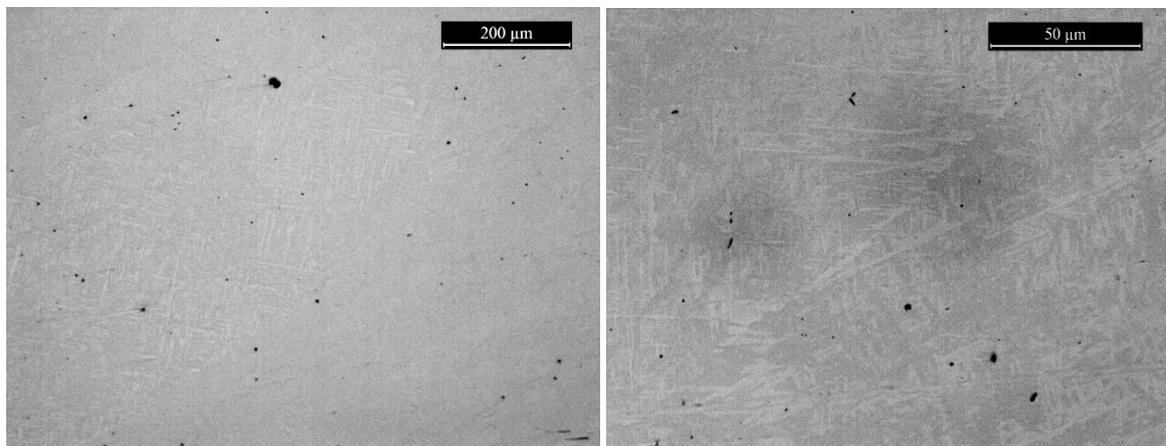


Figura 3.1: Micrografia ottica della sezione parallela rispetto alla direzione di crescita z del campione prodotto per EBM a) ingrandimento 100x e b) ingrandimento 500x.

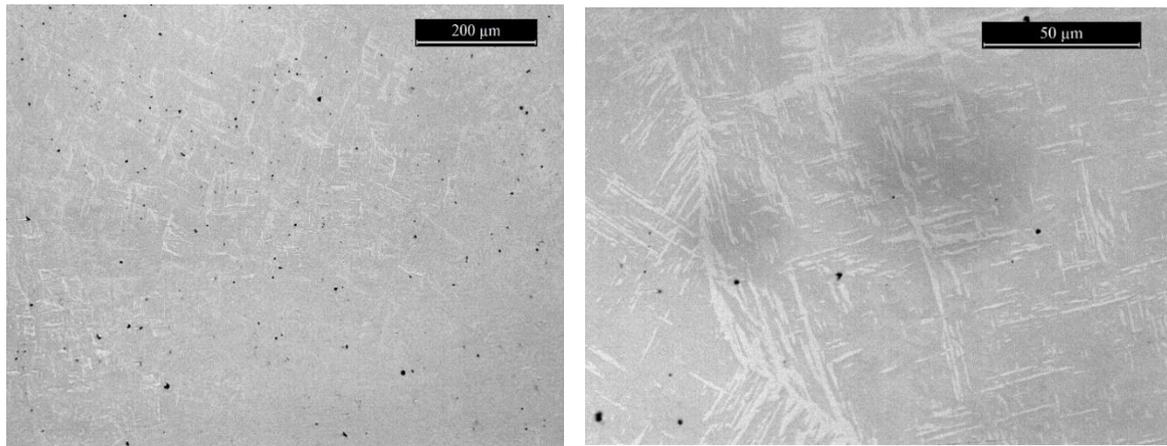


Figura 3.2: Micrografia ottica della sezione perpendicolare rispetto alla direzione di crescita z del campione prodotto per EBM: a) ingrandimento 100x e b) ingrandimento 500x

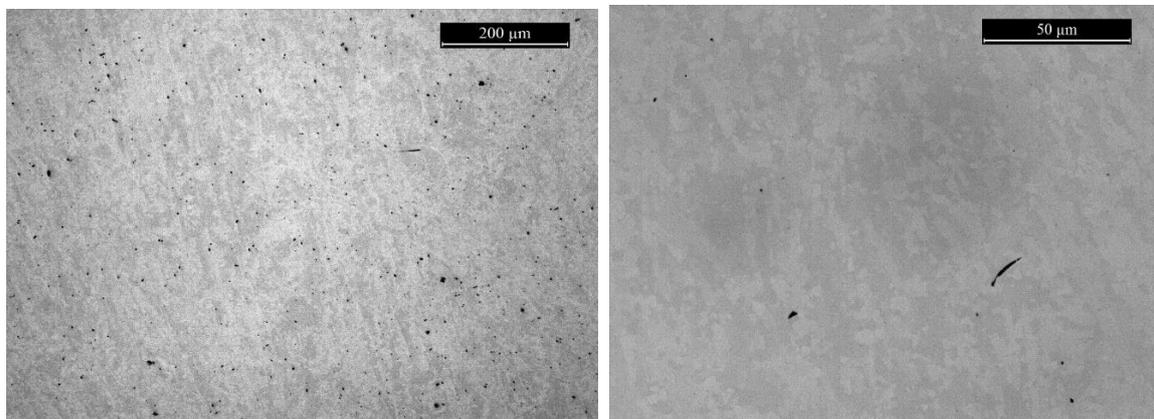


Figura 3.3: Micrografia ottica del campione in Ti6Al4V prodotto mediante casting: a) ingrandimento 100x e b) ingrandimento 500x.

Al fine di ottenere maggiori informazioni circa la microstruttura è utile confrontare i campioni in seguito ad attacco chimico con reagente Kroll.

La lega Ti6Al4V rientra nella categoria delle leghe di titanio con microstruttura di tipo $\alpha + \beta$, poiché si ha la presenza di due fasi che si possono distinguere nella micrografia per la diversa colorazione (figura 3.4): la fase chiara evidenzia la presenza della fase α , mentre le aree con una colorazione più scura rivelano la presenza della fase β .

Anche nelle micrografie della lega ottenuta mediante EBM si può notare la presenza di entrambe le fasi α e β : si può infatti distinguere un bordo di grano caratterizzato dalla fase α (indicata in figura 3.5 come α -GB), la cui formazione avviene primariamente. Si può inoltre osservare la fase α in forma di lamelle (indicata in figura 3.5 con α -L) e in forma globulare (indicata in figura 3.5 come α -G). La presenza della fase β è, invece, distinguibile per la sua colorazione più scura. Si possono inoltre distinguere zone in cui lamelle di fase α si intersecano tra loro formando la struttura detta di Widmanstätten o “basket weave”.

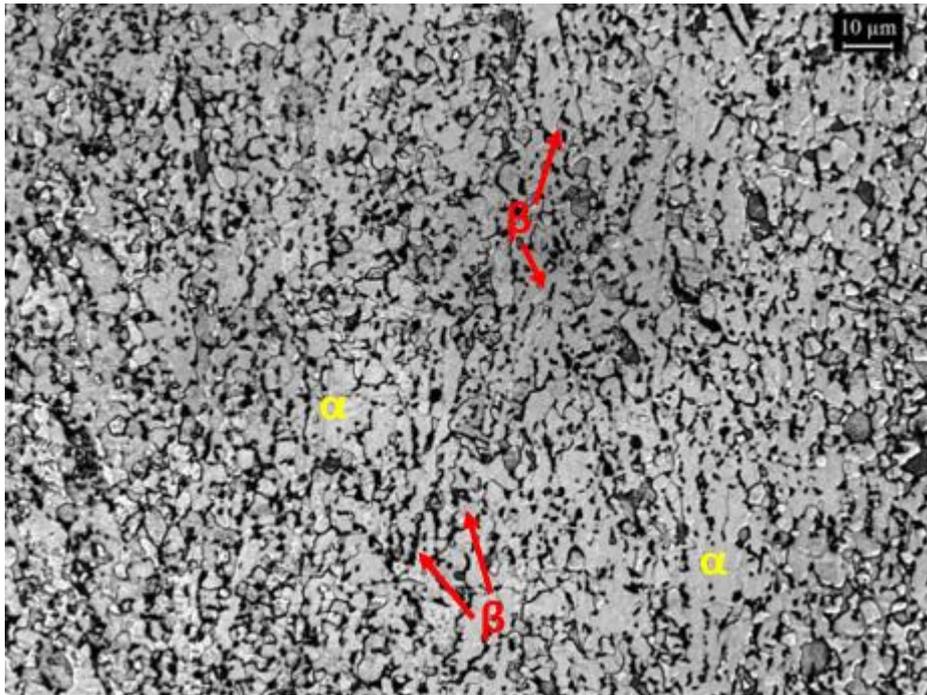


Figura 3.4: Micrografia del campione in Ti6Al4V prodotto mediante casting in seguito ad attacco acido con reagente Kroll.

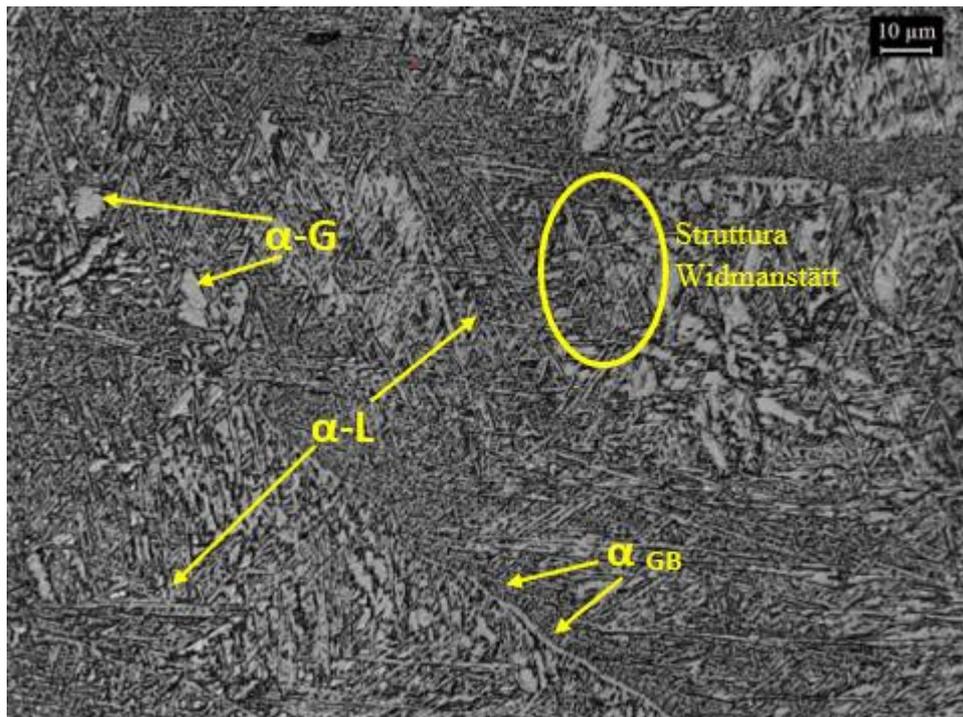


Figura 3.5: Micrografia del campione in Ti6Al4V prodotto mediante EBM in seguito ad attacco acido con reagente Kroll, sezione parallela.

Quando la lega raggiunge la temperatura di fusione prossima a 1660°C, la pozza di fusione inizia a solidificare formando la fase β. Quando la temperatura diminuisce, raggiungendo valori inferiori alla β-transus (che corrisponde a circa 1000°C per la lega Ti6Al4V), la fase β precedentemente formata inizia a trasformarsi in fase α mediante processo diffusivo. A causa del veloce raffreddamento tipico dei processi additivi, la fase α nuclea primariamente sui bordi di grano di beta primaria sviluppando una struttura α-GB (Figura 3.5) o sottoforma

di lamelle parallele fra loro definite “colonie α ”. Inoltre, se il raffreddamento è molto veloce la nucleazione della fase α nelle due diverse configurazioni avviene simultaneamente: in questi casi lo sviluppo di lamelle α con orientazioni differenti si incontrano e formano una microstruttura definita “basket weave”.

La microstruttura sopra descritta è visibile anche nelle immagini a ingrandimenti maggiori ottenute mediante microscopio elettronico a scansione (Figura 3.6). A differenza di quanto descritto per le micrografie ottenute mediante microscopio ottico, le immagini FESEM rivelano la fase α come la più scura e la fase β come la più chiara. La figura 3.6b sembra evidenziare i grani della fase α in modo diverso; questo può essere dovuto all’attacco chimico che ha coinvolto preferenzialmente alcuni grani rispetto ad altri.

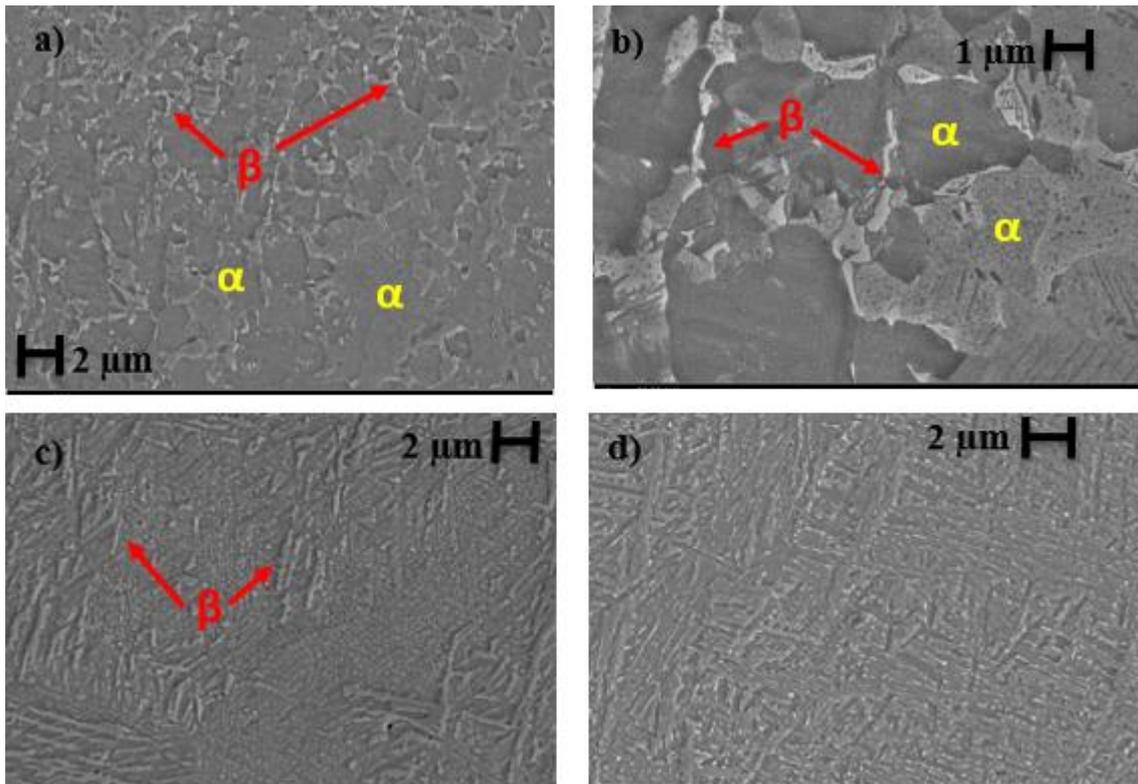


Figura 3.6: Immagini SEM di campioni Ti6Al4V prodotti mediante casting (a, b) ed EBM (c - sezione perpendicolare e d-sezione parallela).

Considerando le figure 3.6 c e d si può notare che le sezioni parallele e perpendicolari presentano grani della fase β con forma allungata, dovuta alla crescita del grano lungo il gradiente di temperatura.

3.1.1 Porosità

In tabella 3.1 sono riportanti i valori medi della porosità dei campioni in lega Ti6Al4V prodotti mediante cast e EBM; in quest’ultimo caso la porosità è stata determinata sulla sezione parallela e perpendicolare rispetto alla direzione di crescita z.

Tabella 3.1: Porosità delle tre tipologie di campioni

Tipologia Campione	Porosità (%)	Deviazione Standard
Cast	0.20	0.06
EBM Perpendicolare	0.51	0.26
EBM Parallelo	0.31	0.16

I valori riportati evidenziano come la porosità del campione ottenuto con tecniche convenzionali quali il casting sia inferiore rispetto a quella dei campioni realizzati tramite Additive Manufacturing. Tale differenza è dovuta sia ad una minore presenza di difetti, soprattutto nella zona centrale delle superfici analizzate, sia alle dimensioni dei pori e dei *lack of fusion* (paragrafo 1.3) che sono sensibilmente inferiori. Il campione EBM ottenuto lucidando la superficie perpendicolare alla direzione di crescita risulta avere una porosità superiore rispetto agli altri. La sua superficie, infatti, presenta delle porosità di dimensioni confrontabili rispetto a quelle osservate sulla sezione parallela del campione, ma queste sono in quantità superiore. In modo particolare, nella lega ottenuta per EBM le porosità presentano dimensioni da 40 μm a 60 μm , mentre in quella per casting il range è tra 20 μm e 30 μm . Anche i valori maggiori di deviazione standard sono conseguenza della presenza di pori con dimensioni maggiori nei campioni prodotti per Additive Manufacturing rispetto a quelli ottenuti per casting. La presenza di porosità, in modo particolare quelli derivanti da *lack of fusion*, contribuisce nei campioni di tipo EBM all'anisotropia del materiale [33]; la dimensione maggiore dei *lack of fusion*, infatti, è perpendicolare alla direzione di realizzazione e la loro forma irregolare può presentare zone non smussate in cui la concentrazione delle tensioni può essere molto alta e portare il materiale a frattura.

Le figure 3.7, 3.8 e 3.9 mostrano, a parità di ingrandimento, degli esempi di porosità individuate sulle sezioni parallele e perpendicolari dei campioni prodotti mediante EBM e casting.

Le figure 3.10 e 3.11, invece, permettono di confrontare visivamente le diverse dimensioni dei *lack of fusion*, rispettivamente la prima figura è ottenuta da un campione cast, la seconda dal campione EBM con superficie perpendicolare.

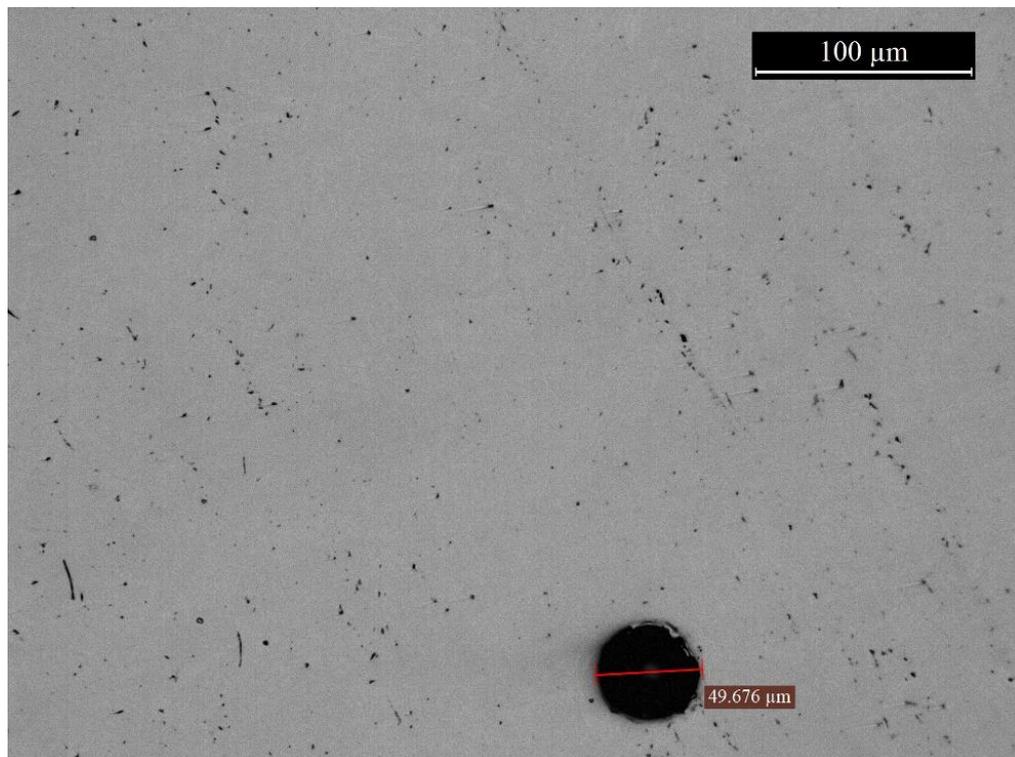


Figura 3.7: Poro campione EBM parallelo ingrandimento 200x

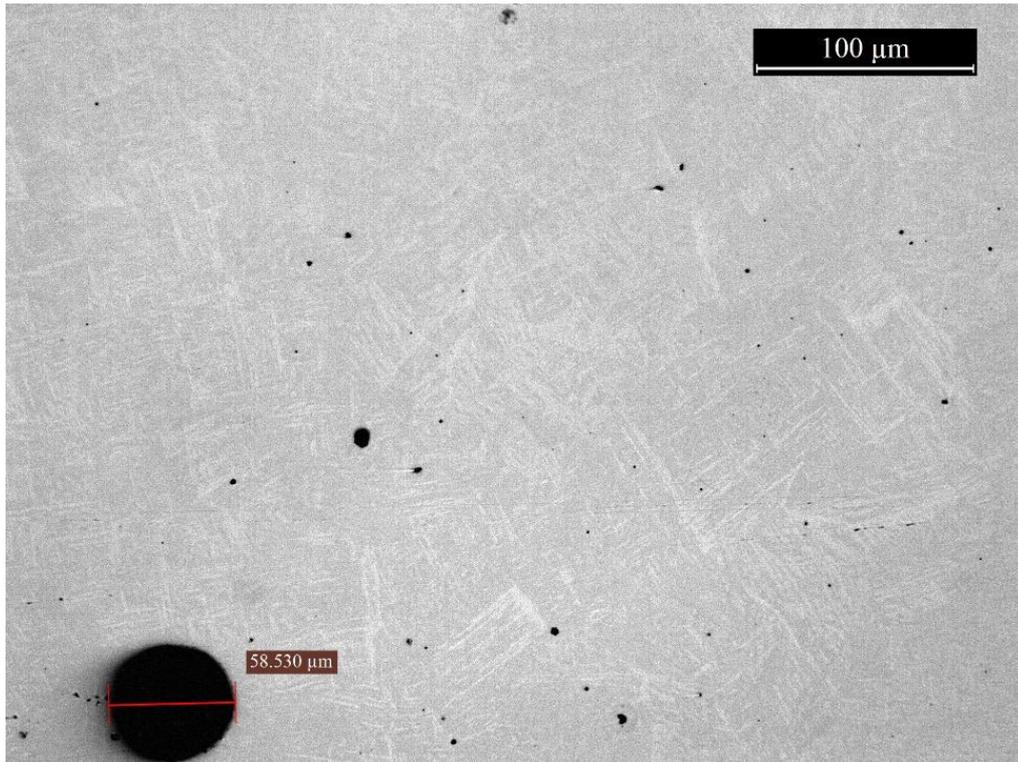


Figura 3.8: Poro campione EBM perpendicolare ingrandimento 200x

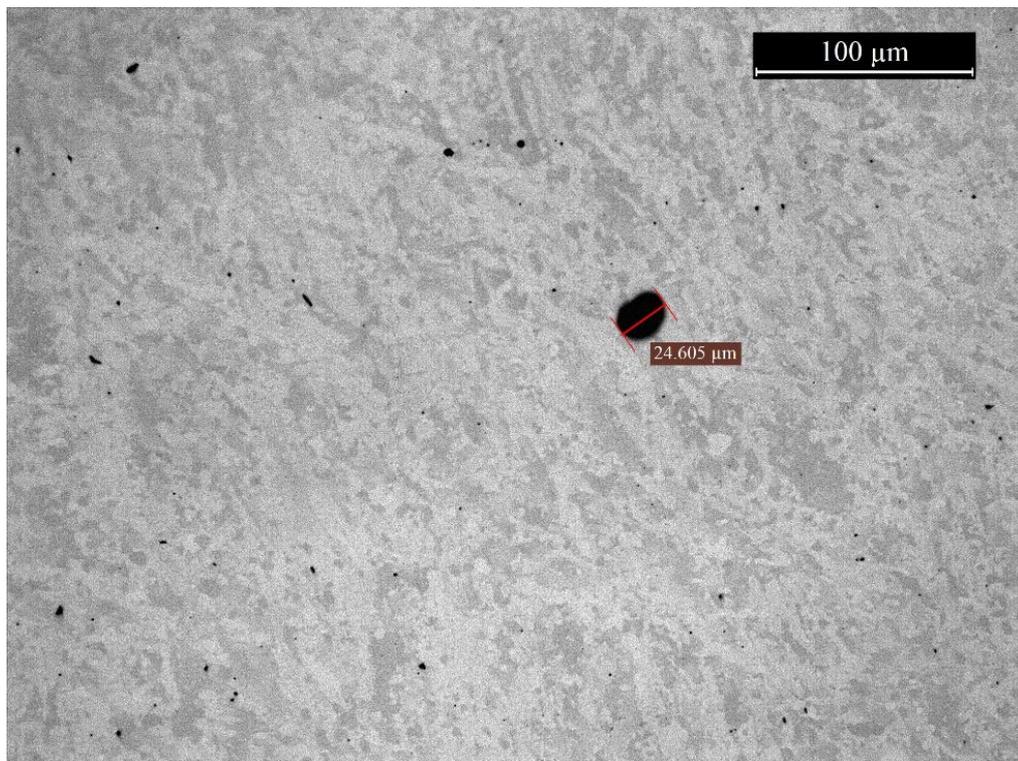


Figura 3.9: Poro campione cast ingrandimento 200x

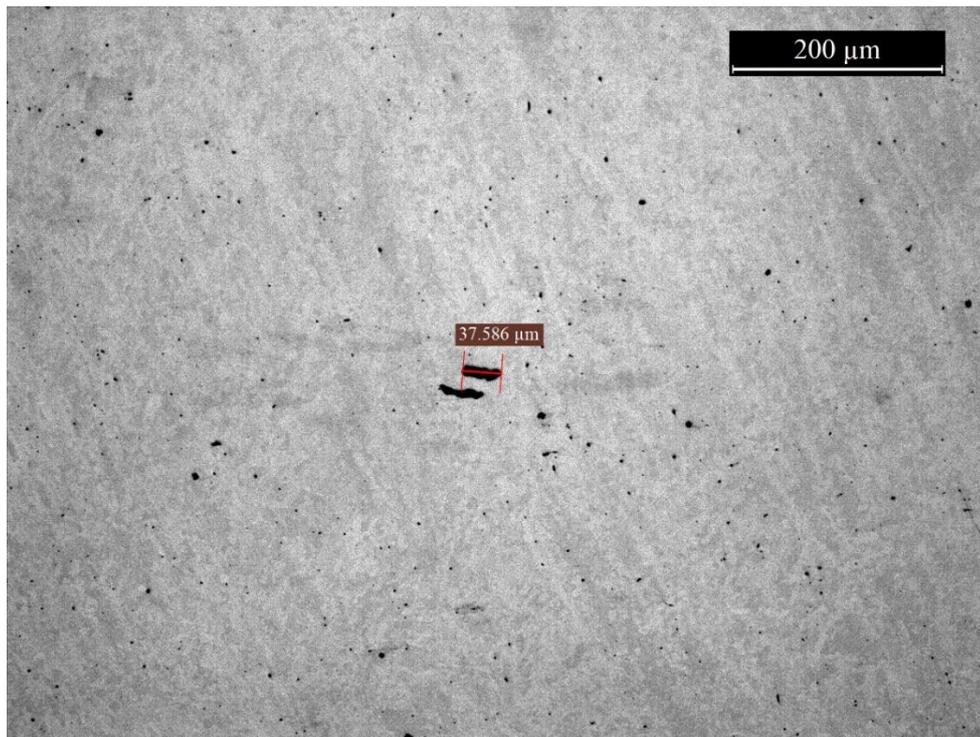


Figura 3.10: *Lack of Fusion* campione cast ingrandimento 100x

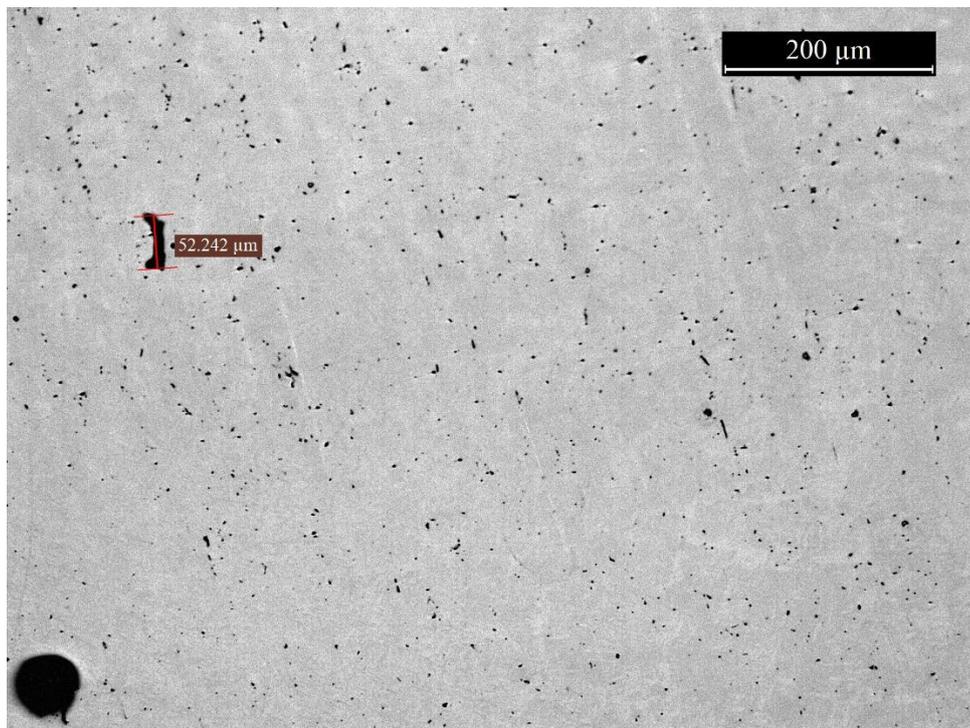


Figura 3.11: *Lack of Fusion* campione EBM ingrandimento 100x

3.2 Valutazione del comportamento a corrosione

3.2.1 Prove di immersione

L'analisi morfologica in microscopia a scansione elettronica ha evidenziato la formazione di uno strato, probabilmente di passivazione, su tutti i campioni (cast, EBM parallelo, EBM perpendicolare) e per tutte le soluzioni fisiologiche aggressive utilizzate (0.15 M NaCl + 1%vol. H₂O₂ e 0.15 M NaCl + 10%vol. H₂O₂).

In figura 3.12 è riportato, a titolo d'esempio, la superficie di un campione EBM perpendicolare dopo 8 settimane di immersione in 0.15 M NaCl + 1%vol. H₂O₂ e dopo 6 settimane di immersione in 0.15 M NaCl + 10%vol. H₂O₂. La composizione tipica di questa struttura è riportata in tabella 3.2.

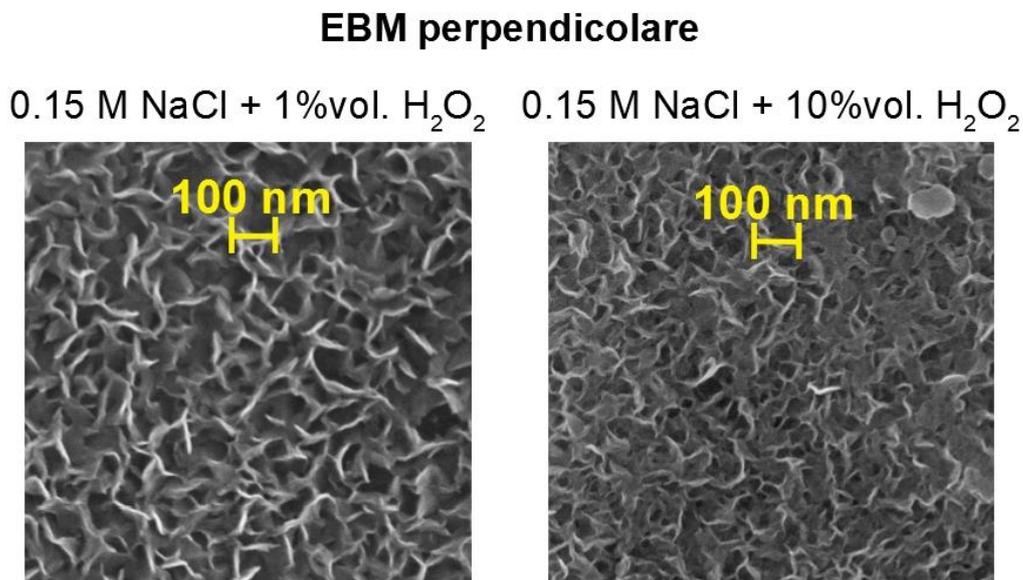


Figura 3.12: Esempio di prodotto di corrosione osservato sui campioni dopo prove di immersione di lungo periodo. Immagine FESEM delle superfici dei campioni EBM perpendicolari dopo 8 settimane di immersione (sinistra) e dopo 6 settimane di immersione (destra)

Tabella 3.2: Tipica composizione dello strato di corrosione riscontrato sui campioni sottoposti a immersione (valori in wt.%)

Titanio	Alluminio	Vanadio	Ossigeno	Sodio	Ferro
75.0%	4.4%	2.6%	16.5%	1.2%	0.3%

La struttura osservata trova riscontri in letteratura [34] dove viene identificata con uno strato di passivazione formatosi sulla superficie del metallo in seguito ad immersione.

Osservando le diverse superfici, è stato anche notato come l'immersione in una soluzione più aggressiva, anche se per un tempo minore, abbia portato alla formazione di cricche e conseguenti placche sullo strato di corrosione (prodotti di corrosione descritti con una morfologia *mud - crack* [35]), come mostrato in figura 3.13. Tale morfologia dei prodotti di corrosione, suggerisce la formazione di uno spesso strato di corrosione, ottenuto da Zhang et al. [35], già dopo 3 giorni di immersione in 0.15 M NaCl + 10%vol. H₂O₂.

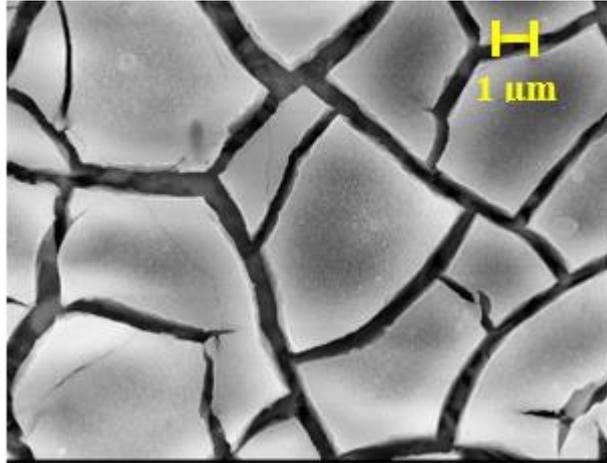


Figura 3.13: Immagine FESEM. Esempio di placche (in questo caso su campione EBM perpendicolare) presenti sui campioni immersi in 0.15 M NaCl + 10%vol. H₂O₂.

Inoltre, i campioni cast ed EBM parallelo immersi per 8 settimane in soluzione fisiologica 0.15 M NaCl + 1%vol. H₂O₂ presentano uno strato protettivo non uniforme, come invece succede per il campione EBM perpendicolare, ma intervallato da “pori circolari” sparsi sull’intera superficie e dai quali si propagano cricche, come mostrato in figura 3.14.

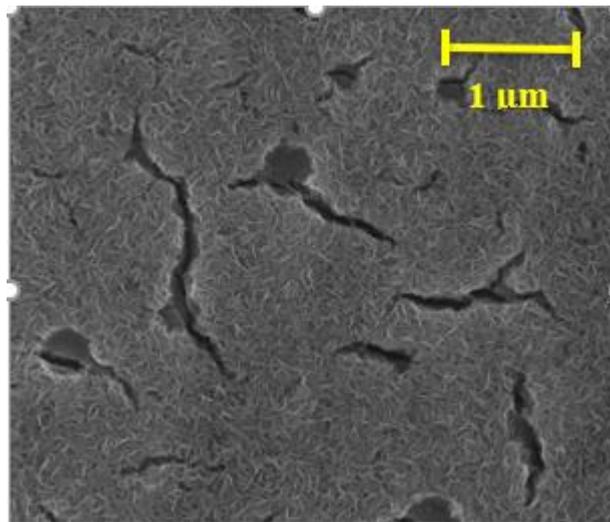


Figura 3.14: Immagine FESEM. Esempio di “pori circolari” e cricche riscontrati sui campioni cast ed EBM parallelo immersi in 0.15 M NaCl + 1%vol. H₂O₂ per 8 settimane. La figura riporta il campione EBM parallelo.

3.2.2 Prove di polarizzazione

Un primo confronto è stato effettuato osservando il comportamento di uno stesso campione nelle due diverse soluzioni fisiologiche (0.15M NaCl e 0.15M NaCl + 1%vol. H₂O₂).

Le figure 3.15, 3.16 e 3.17 mostrano rispettivamente l’andamento delle curve di polarizzazione per i campioni cast, EBM perpendicolare ed EBM parallelo.

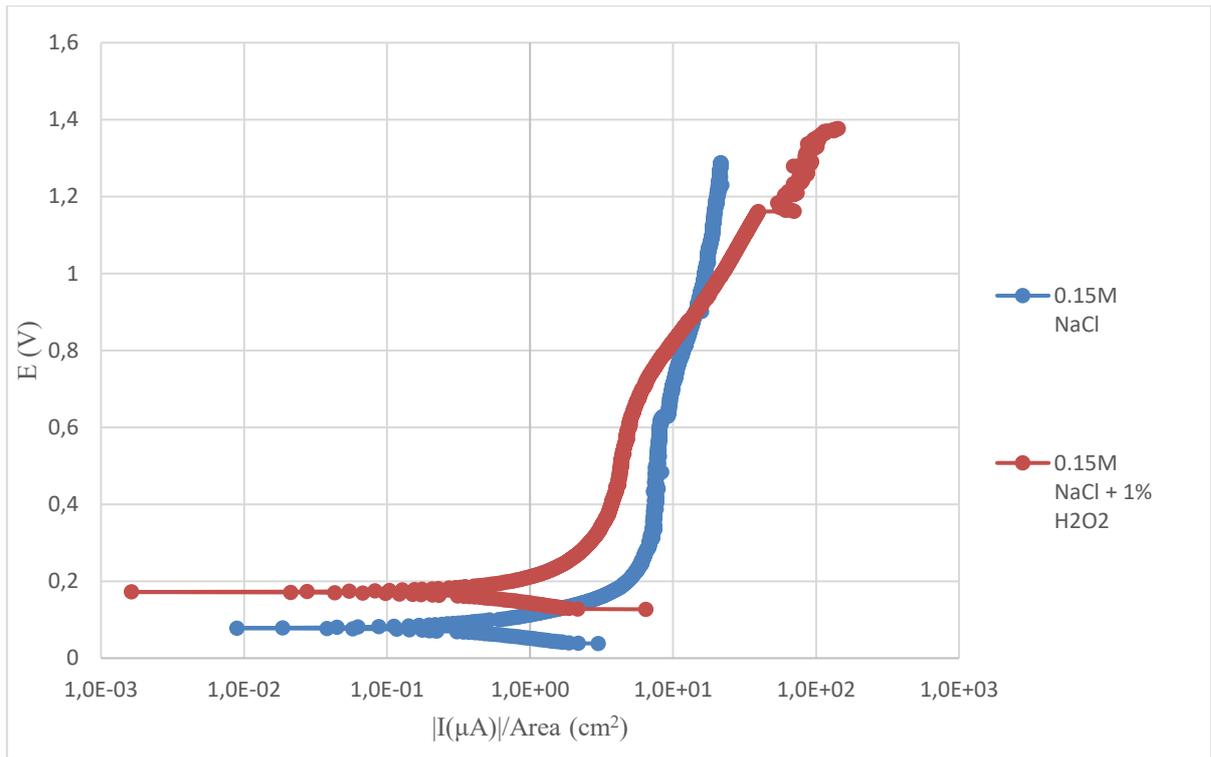


Figura 3.15: Curve di polarizzazione Ti6Al4V cast

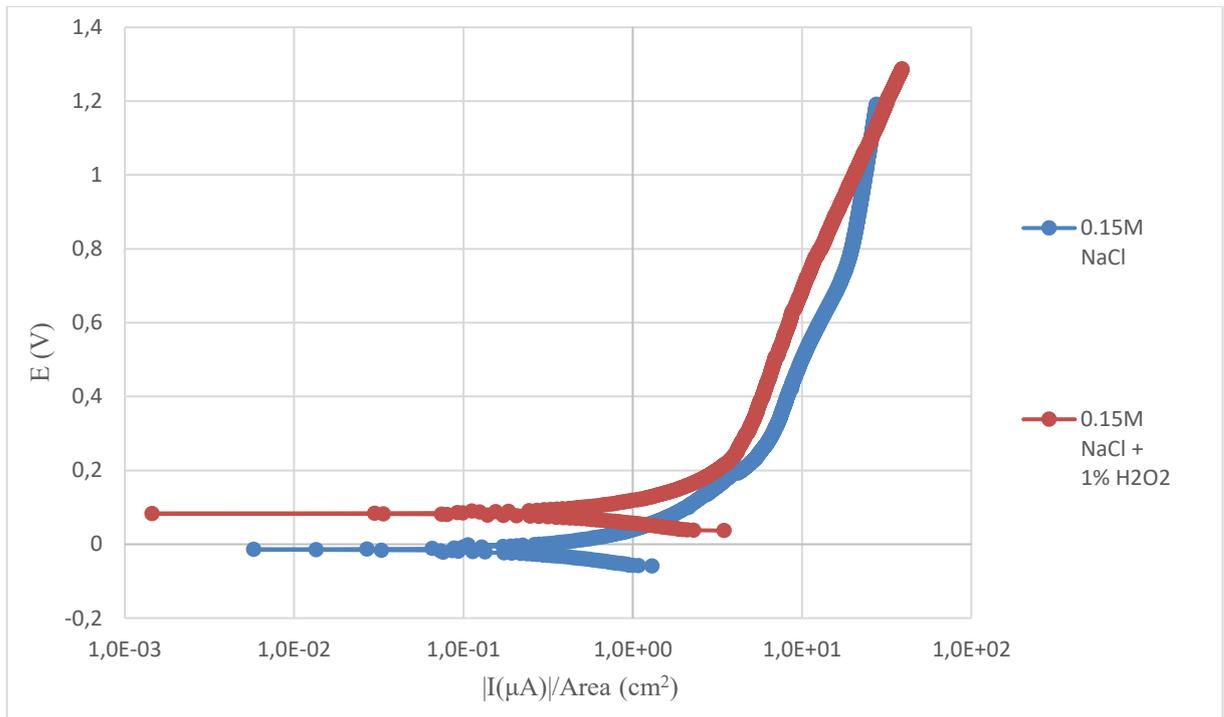


Figura 3.16: Curve di polarizzazione Ti6Al4V EBM perpendicolare

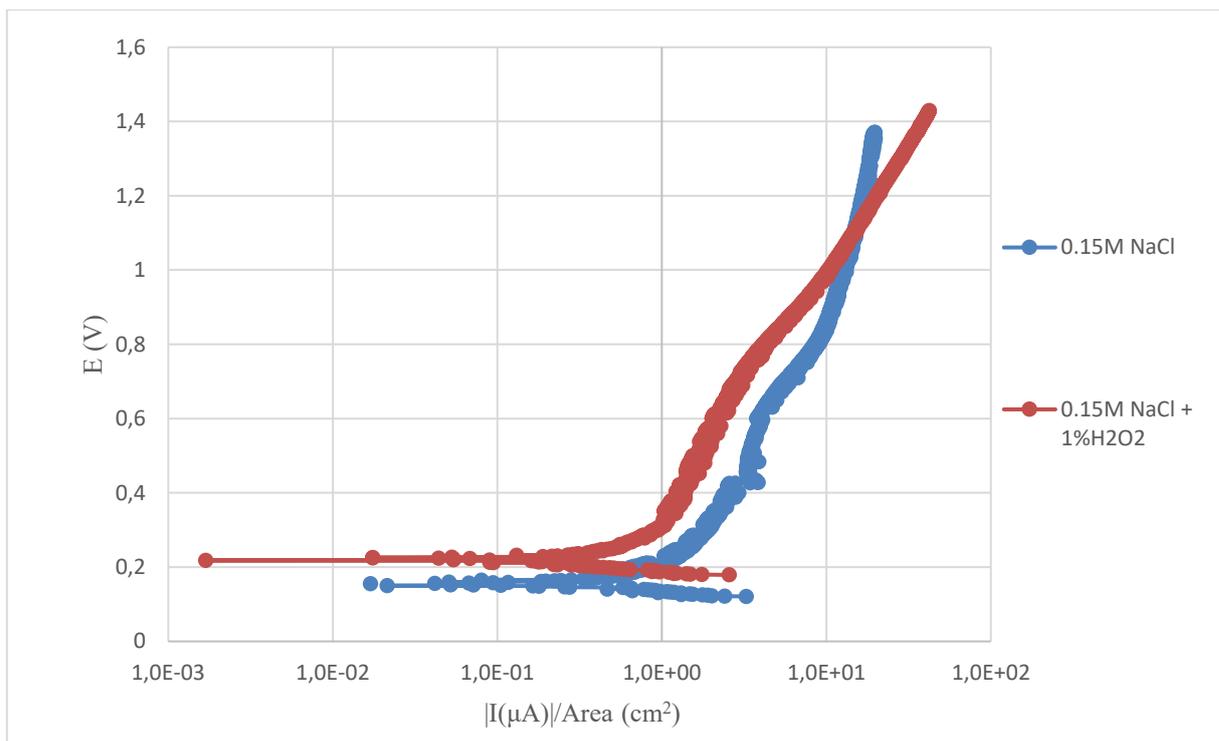


Figura 3.17: Curve di polarizzazione Ti6Al4V EBM parallelo

In tutti e tre i casi si osserva come il potenziale di libera corrosione, nel caso di soluzione con perossido di idrogeno, sia maggiore rispetto a quello in cui si ha solo soluzione fisiologica, come già riportato da Yu et al. [31]. Questo comportamento è indipendente dalla metodologia di produzione del campione ed è dovuto al più alto potenziale standard di riduzione del perossido di idrogeno ($E^\circ=1.54 \text{ V vs SCE}$).

Inoltre, è possibile osservare un comportamento passivante del materiale, caratteristico delle leghe di titanio. Questo comportamento è descritto dal tipico plateau verticale, osservato in tutti i campioni presi in esame; esso è localizzato mediamente tra 0.2 V e 0.6V, dove l'intensità di corrente non subisce sostanziali variazioni. Raggiunti circa 0.6 V, si ha la rottura dello strato passivante con conseguente incremento della densità di corrente. Riguardo la cinetica di corrosione anodica, dopo la rottura dello strato di passivazione, è possibile osservare uno spostamento delle curve verso destra, a più alte densità di corrente per i campioni trattati con H_2O_2 . Questo risultato è dovuto alla maggior aggressività dell'elettrolita, in particolare è stato dimostrato come la presenza di H_2O_2 possa complessare gli ioni di Ti diminuendone la resistenza a corrosione. Yu et al. [31].

Le figure seguenti, 3.18 e 3.19, invece, permettono di paragonare le curve di polarizzazione delle tre tipologie di campioni nella stessa soluzione.

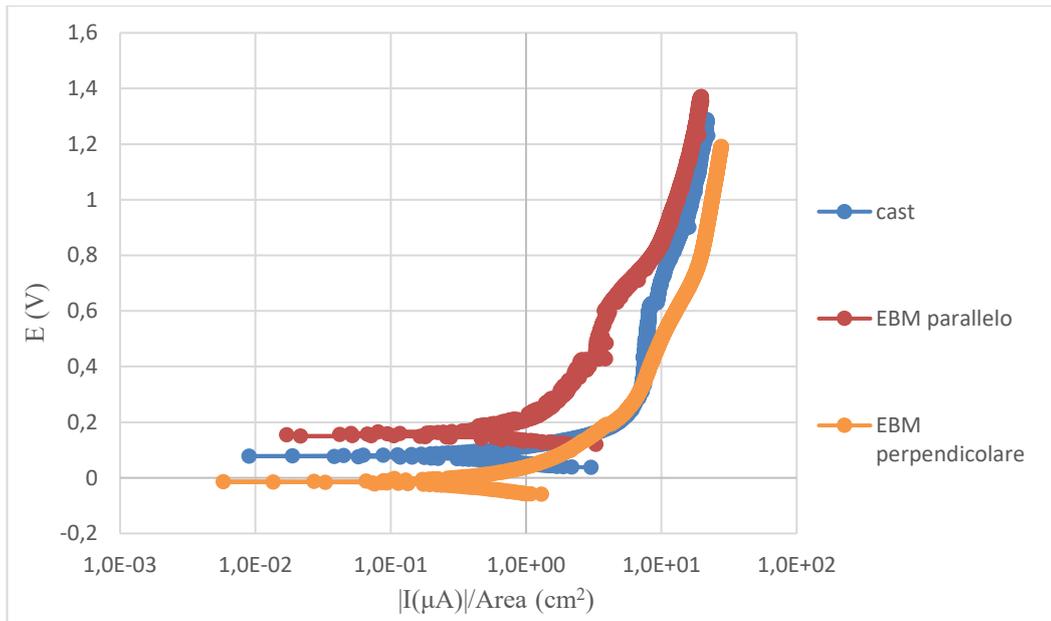


Figura 3.18: Confronto polarizzazioni anodiche campioni Ti6Al4V in soluzione fisiologica

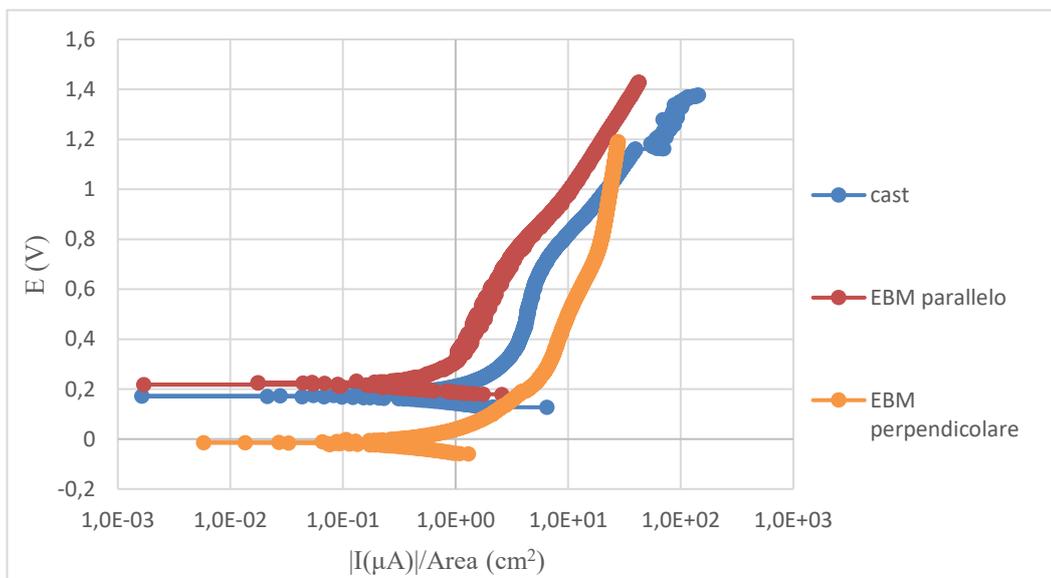


Figura 3.19: Confronto polarizzazioni anodiche campioni Ti6Al4V in soluzione fisiologica con 1%vol. di H₂O₂

Dal confronto dei tre campioni, per entrambi gli elettroliti utilizzati, si denota un marcato effetto passivante posseduto dal campione ottenuto tramite EBM sulla superficie parallela rispetto la direzione di crescita. Inoltre, la curva di polarizzazione è nettamente spostata sulla sinistra, il che significa che la suddetta superficie presenta una migliore resistenza a corrosione.

Per quanto riguarda la superficie perpendicolare, invece, i risultati ottenuti sottolineano un peggiore comportamento a corrosione: le curve sono spostate sulla destra a più alte densità di corrente; inoltre, non è possibile osservare un netto comportamento di passivazione come per gli altri due campioni (parallelo e cast).

Questa differenza di comportamento, registrata per entrambi gli elettroliti, può essere spiegata dall'effetto di anisotropia tipico dei materiali ottenuti tramite Additive Manufacturing. La diversa orientazione cristallina dei grani, infatti, all'interno del materiale incidono sulle proprietà meccaniche e di resistenza alla corrosione del materiale.

3.2.3 Spettroscopia d'impedenza elettrochimica

Le figure 3.20, 3.21 e 3.22 mostrano l'andamento delle curve di spettroscopia derivanti dalle misurazioni effettuate nel corso di una settimana (168 ore) in soluzione 0.15M NaCl, rispettivamente per il materiale prodotto per casting, per l'EBM con superficie perpendicolare all'asse di realizzazione e per l'EBM con superficie parallela all'asse.

In soluzione fisiologica è possibile osservare un trend simile per tutti i campioni, in quanto il massimo del valore d'impedenza si raggiunge dopo le prime ore d'immersione, poiché si ha la formazione dello strato d'ossido passivante. Successivamente si ha una progressiva diminuzione del diametro del loop capacitivo fino a raggiungere un valore stabile.

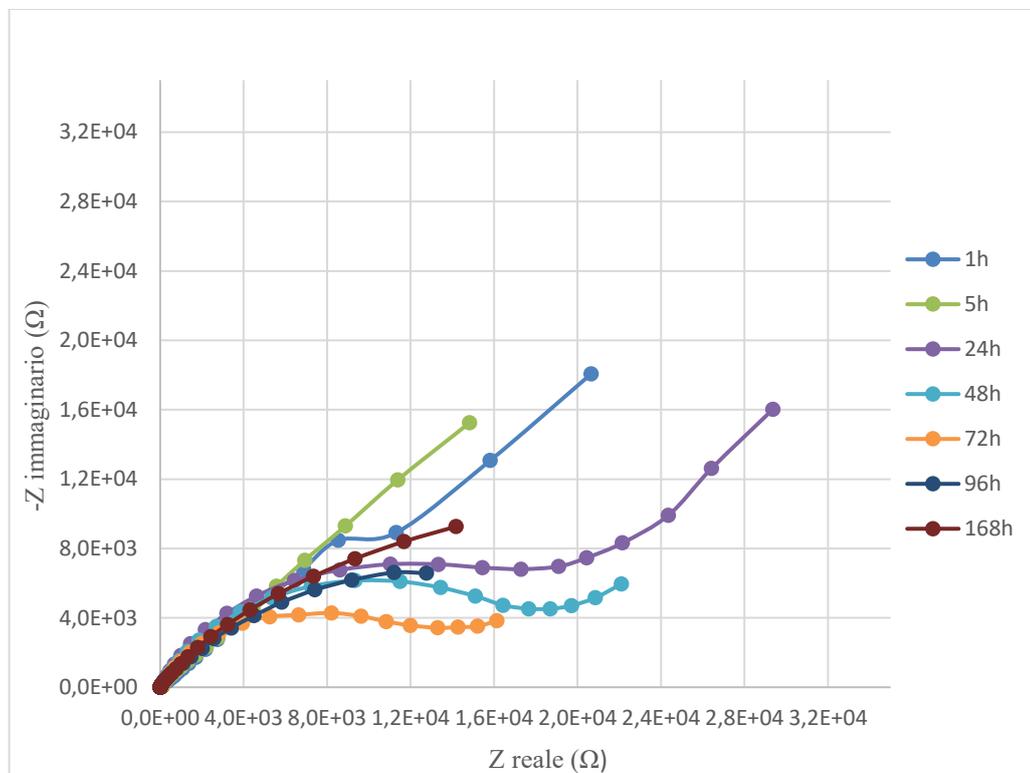


Figura 3.20: Diagrammi di Nyquist Ti6Al4V cast in soluzione fisiologica

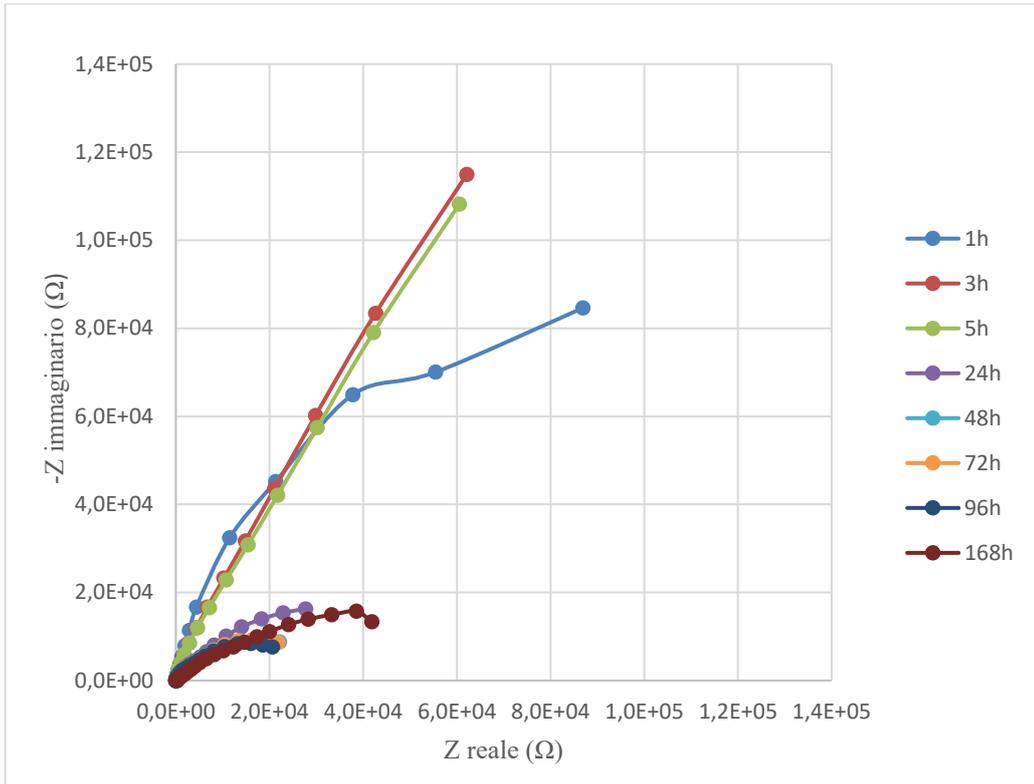


Figura 3.21: Diagrammi di Nyquist Ti6Al4V EBM perpendicolare in soluzione fisiologica

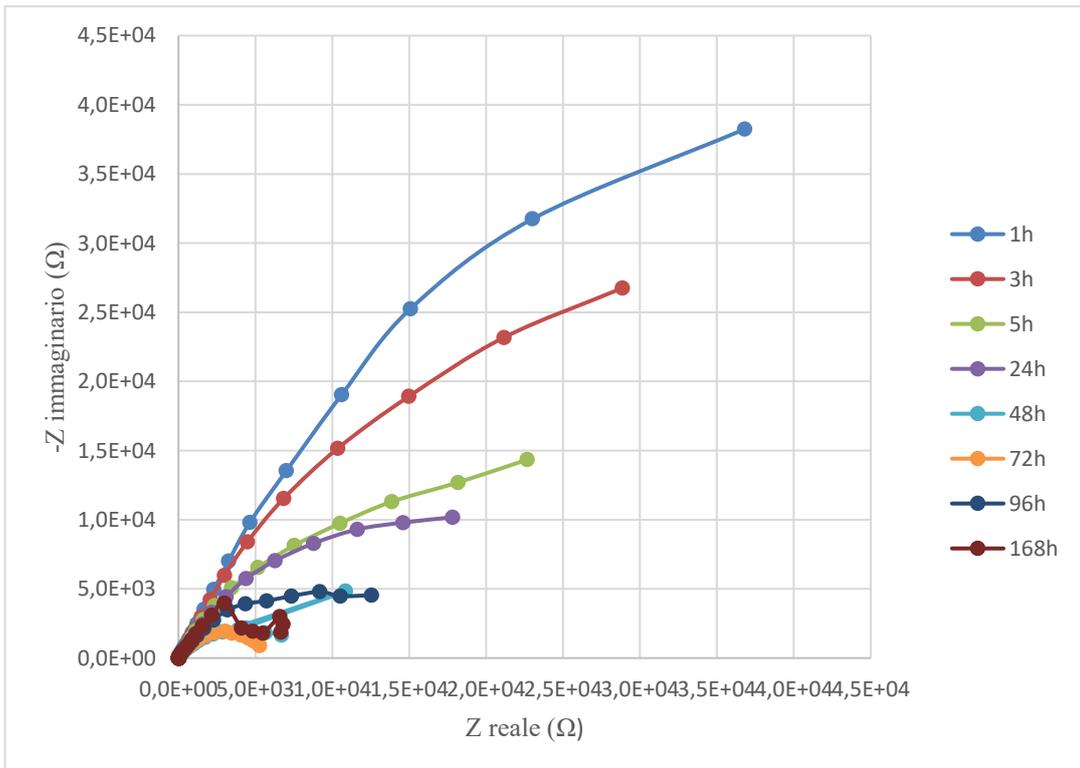


Figura 3.22: Diagrammi di Nyquist Ti6Al4V EBM parallelo in soluzione fisiologica

Anche le figure 3.23, 3.24 e 3.25 sono state realizzate con l'obiettivo di mostrare l'andamento nel tempo delle prove di impedenza dello stesso campione in soluzione fisiologica con l'1%vol. di perossido di idrogeno.

In questo elettrolita si ha, per i campioni ottenuti tramite EBM, un trend differente rispetto alle curve ottenute con solo soluzione fisiologica. Infatti, si osserva inizialmente una riduzione del valore di impedenza fino a raggiungere un minimo (dopo 5h per la superficie perpendicolare e 48h per il campione parallelo) mentre successivamente il loop capacitivo aumenta fino a raggiungere il massimo dopo 168h.

Entrambi i casi mostrano un comportamento a corrosione migliore rispetto al campione ottenuto per cast che, invece, è caratterizzato da una diminuzione del modulo di impedenza nel tempo, in accordo con Fojt et al. [19].

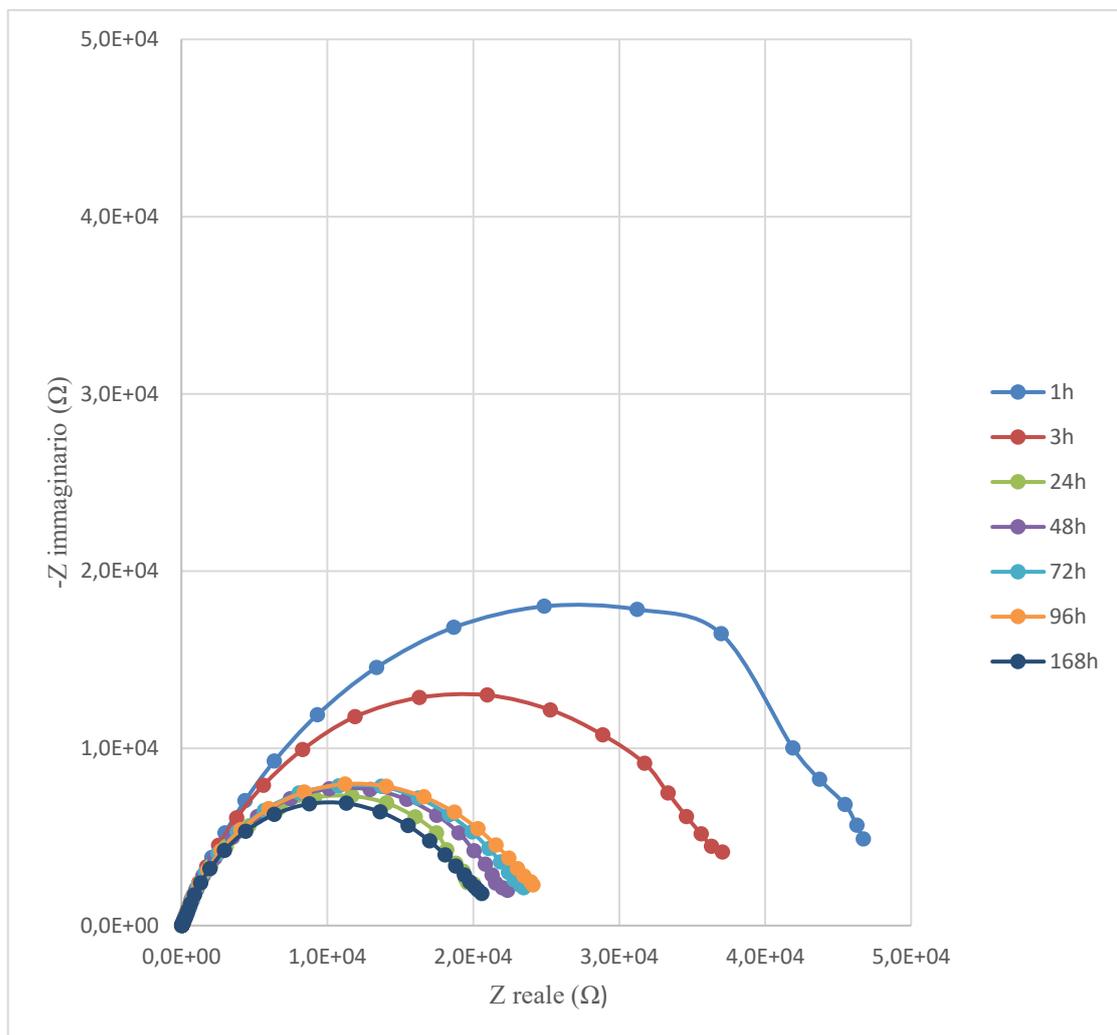


Figura 3.23: Diagrammi di Nyquist Ti6Al4V cast in soluzione fisiologica con 1%vol. H_2O_2

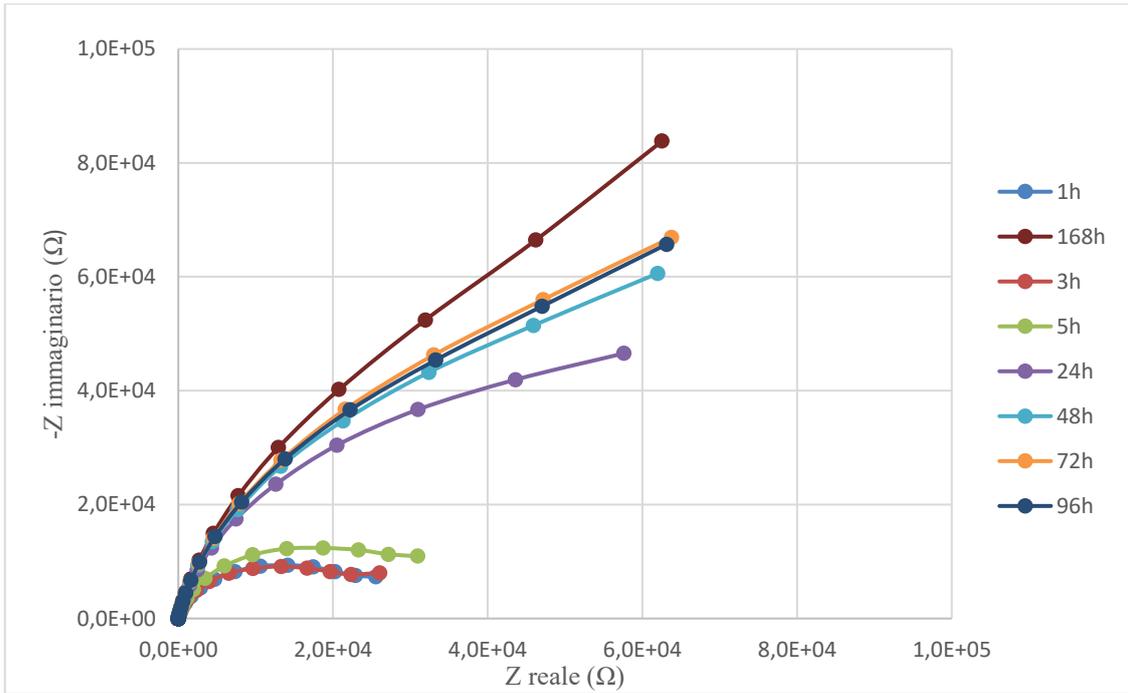


Figura 3.24: Diagrammi di Nyquist Ti6Al4V EBM perpendicolare in soluzione fisiologica con 1%vol. H₂O₂

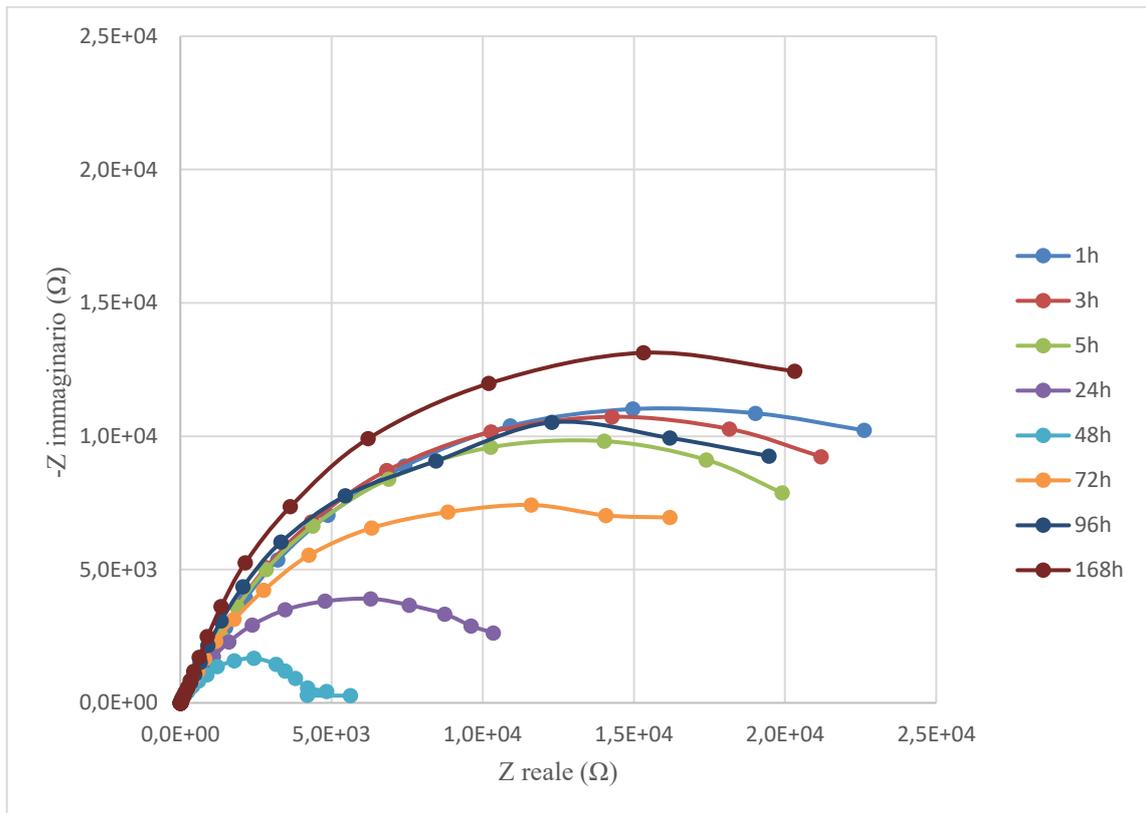


Figura 3.25: Diagrammi di Nyquist Ti6Al4V EBM parallelo in soluzione fisiologica con 1%vol. H₂O₂

In accordo con la letteratura ([36, 37]) l'immersione dei campioni in soluzione fisiologica porta alla formazione di un doppio strato d'ossido con buon effetto passivante. Questo doppio strato è formato principalmente da TiO_2 e si distinguono due layer:

1. un primo strato interno, a contatto con il metallo, molto compatto con effetto capacitivo;
2. un secondo strato esterno poroso.

La morfologia e le caratteristiche protettive di questo doppio strato sono fortemente influenzate dall'elettrolita in cui è immerso il campione. Infatti, come descritto da [36, 37] la presenza di H_2O_2 provoca un inspessimento del doppio strato superficiale, specialmente dello strato esterno più poroso. Quest'ultimo, successivamente, si arricchisce di specie anioniche che generano un forte campo elettrostatico che favorisce la migrazione degli anioni verso l'interfaccia strato poroso - elettrolita. A causa di questo effetto la velocità di corrosione è maggiore in presenza di H_2O_2 .

Il circuito equivalente che meglio descrive i grafici di impedenza, è stato ricavato tramite il software IviumSoft ed è mostrato in figura 3.26.

I componenti che lo costituiscono sono i seguenti:

- R1, resistenza della soluzione al trasferimento di carica;
- R2 e Q1, parte del circuito riguardante il comportamento dello strato poroso a basse frequenze;
- R3 e Q2, parte del circuito riguardante il comportamento dello strato compatto interno ad alte frequenze.

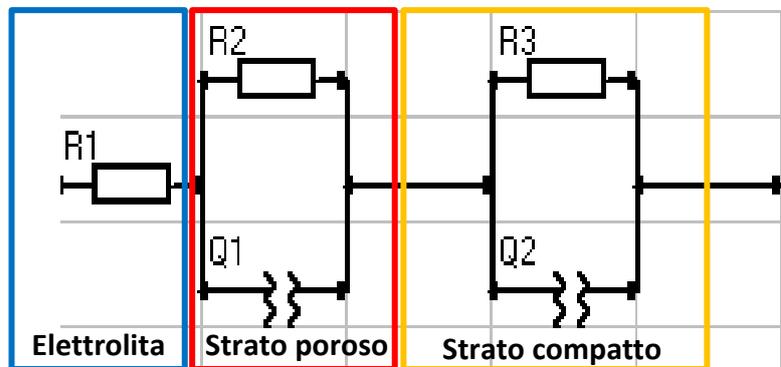


Figura 3.26: Circuito equivalente

Il grafico in figura 3.27 è un esempio di come il circuito sopra riportato permetta un buon fitting delle curve di impedenza. In particolare, il diagramma di Nyquist è stato ottenuto per il campione perpendicolare in soluzione fisiologica con 1%vol. di H_2O_2 dopo 168h di immersione.

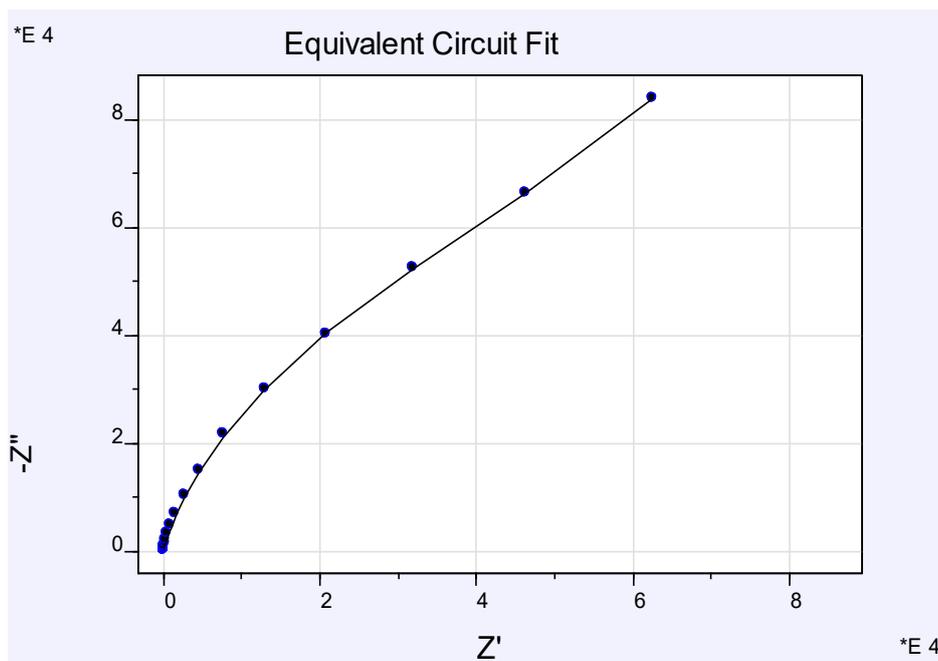


Figura 3.27: Diagramma di Nyquist ottenuto con il circuito equivalente per il campione EBM perpendicolare

Nelle tabelle 3.3 e 3.4, invece, sono stati riportati i valori delle resistenze R2 e R3 estrapolati dai circuiti equivalenti dei campioni misurati dopo rispettivamente 24 ore e 168 ore di immersione, al fine di osservare come cambia la resistenza del film nel tempo. Questi valori confermano un migliore comportamento per il campione perpendicolare, il quale, in soluzione fisiologica, mostra i più alti valori per lo strato interno dopo 24 ore e in entrambi gli strati di ossido dopo 168 ore di esposizione all'elettrolita. In soluzione fisiologica con 1%vol. di H₂O₂, invece, i valori delle resistenze del campione EBM perpendicolare sono sempre maggiori. Questo è dovuto ad una migliore compattezza del doppio strato per questa tipologia di campione che consente quindi migliore resistenza a corrosione.

Tabella 3.3: Resistenze R2 e R3 in soluzione fisiologica dopo 24h e 168h dall'immersione

Soluzione 0.15M NaCl			
	Cast	EBM parallelo	EBM perpendicolare
R2 (24h)	1.98E+04	5.00E+04	4.50E+03
R2 (168h)	6.85E+03	1.80E+05	1.46E+07
R3 (24h)	1.19E+05	3.21E+07	5.19E+07
R3 (168h)	2.58E+04	8.03E+06	4.15E+07

Tabella 3.4: Resistenze R2 e R3 in soluzione fisiologica + 1%vol. H₂O₂ dopo 24h e 168h dall'immersione

Soluzione 0.15M NaCl + 1%vol. H₂O₂			
	Cast	EBM parallelo	EBM Perpendicolare
R2 (24h)	2.06E+05	1.11E+04	5.05E+07
R2 (168h)	1.11E+04	1.78E+04	6.17E+04
R3 (24h)	2.06E+05	1.58E+06	9.99E+07
R3 (168h)	2.00E+04	3.16E+04	5.06E+05

Complessivamente i risultati migliori, per entrambe le soluzioni prese in esame, sono stati ottenuti per i campioni prodotti per EBM rispetto ai campioni ottenuti per casting. In particolare, è possibile osservare come il campione perpendicolare abbia la resistenza a corrosione migliore. Questo diverso comportamento può essere spiegato prendendo in considerazione i risultati delle prove di immersione descritte nel paragrafo 3.2.1. Le immagini ottenute tramite FESEM, infatti, mostrano che i campioni con orientazione parallela mostrano una maggiore propensione a formare cricche superficiali lungo lo strato di corrosione. Ne consegue una minore capacità protettiva dello strato, quindi, peggiori risultati di impedenza. Questo comportamento non è stato osservato per i campioni con orientazione perpendicolare, infatti, questi mostrano risultati notevolmente superiori di resistenza a corrosione.

4. Conclusioni

Il lavoro di tesi si è posto come obiettivo lo studio del comportamento a corrosione della lega Ti6Al4V realizzata tramite due diversi processi produttivi, uno tradizionale, il casting, ed uno innovativo facente parte della categoria dell'Additive Manufacturing, cioè l'Electron Beam Melting. Inoltre, del materiale ottenuto tramite Electron Beam Melting si è voluto analizzare il comportamento sia della superficie parallela che di quella perpendicolare all'asse di crescita. Si cerca, tramite questi confronti, di comprendere se la resistenza alla corrosione del Ti6Al4V prodotto tramite Electron Beam Melting può garantire le stesse caratteristiche e la stessa durabilità dei prodotti finiti ottenuti per casting. Poiché questo materiale è ampiamente utilizzato in ambito biomedico, per simulare le condizioni di impiego, le soluzioni impiegate durante questo lavoro sono state di tipo fisiologico con o senza perossido di idrogeno.

Si è proceduto ad uno studio della microstruttura e della porosità del materiale per analizzare le differenze e stabilire se queste influenzano o meno la resistenza alla corrosione. La porosità risulta essere maggiore per il Ti6Al4V ottenuto via EBM rispetto alla tipologia cast e si può considerare come un vantaggio, poiché la diminuzione del modulo elastico che ne deriva fa sì che ci sia una migliore compatibilità con il modulo di Young delle ossa, in ambito protesico. La microstruttura, essendo la lega bifasica di tipo $\alpha + \beta$, è costituita dalle stesse fasi per entrambe le tipologie ma, trattandosi di due processi produttivi differenti, la disposizione nello spazio delle suddette fasi cambia e, inoltre, si ha una diversa dimensione dei grani.

L'andamento delle curve di polarizzazione anodica mostra un maggiore valore di potenziale libero di corrosione per i campioni immersi in soluzione NaCl 0.15M + 1%vol. H₂O₂. È stato osservato un effetto di passivazione, specialmente per i campioni testati sulla superficie parallela all'asse di crescita. Questi mostrano, infatti, una migliore cinetica di corrosione anodica, mentre la superficie perpendicolare presenta un comportamento peggiore.

Dalle prove di EIS in soluzione fisiologica 0.15 M NaCl con e senza l'aggiunta dell'1%vol. H₂O₂, si riscontrano due diversi comportamenti: in soluzione fisiologica, lo strato passivante raggiunge il massimo livello di protezione dopo le prime ore di immersione (mediamente entro 24 h) dopodiché decresce fino a raggiungere la stabilità. Viceversa, i campioni in soluzione fisiologica con aggiunta di perossido di idrogeno, raggiungono il massimo valore dopo lunghi periodi di immersione. Inoltre, è stato osservato il miglior comportamento a corrosione per il campione orientato perpendicolarmente. Questo è stato confermato dalle prove di immersione di lungo periodo, dove lo strato di passivazione sul campione EBM perpendicolare, mostra una morfologia uniforme e senza cricche, presenti, invece, nelle altre due tipologie di campioni (cast e EBM parallelo).

In conclusione, questi primi risultati sono promettenti e mostrano buone proprietà protettive del materiale EBM rispetto al materiale cast. Ulteriori studi sono necessari per valutare più nel dettaglio il comportamento a corrosione della lega Ti6Al4V.

Elenco delle abbreviazioni

AM Additive Manufacturing

ASTM American Society for Testing and Materials

CAD Computer – Aided Drafting

DLD Direct Laser Deposition

DMD Direct Metal Deposition

EIS Electrochemical Impedance Spectroscopy

EBM Electron Beam Melting

EDS Energy Dispersive X-ray Spectrometry

FDM Fused Deposition Modeling

FESEM Field Emission Scanning Electron Microscope

OCP Open Circuit Potential

PBF Powder Bed Fusion

RM Rapid Manufacturing

RP Rapid Prototyping

SLM Selective Laser Melting

STL Stereo Lithography Language

WE Working Electrode

XPS X-ray Photoelectron Spectroscopy

Elenco dei simboli

α Fase del titanio

α' Fase metastabile martensitica del titanio

β Fase del titanio

φ Sfasamento

ω frequenza radiale

C Controelettrodo

E potenziale

I corrente

R Elettrodo di riferimento

R_1 Resistenza della soluzione

R_2 Resistenza dello strato di ossido poroso

R_3 Resistenza dello strato di ossido compatto

Q_1 Capacità dello strato di ossido poroso

Q_2 Capacità dello strato di ossido compatto

Z Impedenza

$|Z|$ Modulo di impedenza

Bibliografia

- [1] Umaras E., Tsuzuk M. S. G., 2017, Additive Manufacturing – Considerations on Geometric Accuracy and Factors of Influence. IFAC PapersOnLine, 50, 14940 – 14945.
- [2] Liu S., Shin Y.C., 2019, Additive manufacturing of Ti6Al4V alloy: A review. Materials and Design, 164, 107552.
- [3] Manoharan S., Lee K., Freiberg L., Coblyn M., Jovanovic G., Paul B. K., 2019, Comparing the Economics of Metal Additive Manufacturing Processes for Micro-scale Plate Reactors in the Chemical Process Industry. Procedia Manufacturing, 34, 603 – 612.
- [4] <https://www.zare.it/stereolitografia> (Consultato il 19/9/2019).
- [5] Masood S. H., 2014, 10.04 – Advances in Fused Deposition Modeling. Comprehensive Materials Processing, 10, 69-91.
- [6] Adel M., Abdelaal O., Gad A., Nasr A. B., Khalil A., 2018, Polishing of fused modeling products by hot air jet: Evaluation of surface roughness. Journal of Materials Processing Tech., 251, 73 – 82.
- [7] https://www.researchgate.net/figure/arious-3D-printing-techniques-A-Stereolithography-SL-B-multi-jet-modeling-MJM_fig2_299655378 (Consultato il 19/9/2019).
- [8] Dutta B., Froes F. H. S., 2017, The Additive Manufacturing (AM) of titanium alloys. Metal Powder Report, volume 72, numero 2.
- [9] Herzog D., Seyda V., Wycisk E., Emmelmann C., 2016, Additive manufacturing of metals. Acta Materialia, 117, 371 – 392.
- [10] Koike M., Martinez K., Guo L., Chahine G., Kovacevic R., Okabe T., 2011, Evaluation of titanium alloy fabricated using electron beam melting system for dental applications. Journal of Materials Processing Technology, 211, 1400-1408.
- [11] Moritz T., Maleksaeedi S., 2018, Additive Manufacturing of ceramic components. Additive Manufacturing, 105 – 161.
- [12] Mazumder J., 2017, Laser – aided direct metal deposition of metals and alloys. Laser Additive Manufacturing, 21 – 53.
- [13] Gibson I., Rosen D., Stucker B., Additive Manufacturing Technologies, Springer, Second Edition
- [14] <https://www.tag.it/leghe-di-titanio-introduzione-caratteristiche-applicazioni/> (Consultato il 21/9/2019).
- [15] Dai N., Zhang L., Zhang J., Zhang X., Ni Q., Chen Y., Wu M., Yang C., 2016, Distinction in corrosion resistance of selective laser melted Ti-6Al-4V alloy on different planes. Corrosion Science, 111, 703 – 710.
- [16] <https://zilmet.it/Piastre-smontabili> (Consultato il 19/9/2019).
- [17] <https://www.impianto.it/category/materiali/titanio/> (Consultato il 19/9/2019).

- [18] Cordeiro J. M., Barão V. A. R., 2017, Is there scientific evidence favoring the substitution of commercially pure titanium with titanium alloys for the manufacture of the dental implants?. *Material Science and Engineering C*, 71, 1201 – 1215.
- [19] Morri A., 2008, Trattamenti termici delle leghe di titanio $\alpha + \beta$, correlazioni tra microstruttura e comportamento meccanico. *La metallurgia italiana*, novembre – dicembre.
- [20] Froes F. H. S., 2018, Additive Manufacturing of titanium components: An up-date. *Metal Powder Report*, 73, numero 6.
- [21] Fojt J., Fousova M., Jablonska E., Joska L., Hybasek V., Pruchova E., Vojtech D., Ruml T., 2018, Corrosion behaviour and cell interaction of Ti-6Al-4V alloy prepared by two techniques of 3D printing. *Materials Science and Engineering C*, 93, 911-920.
- [22] Zhao B., Wang H., Qiao N., Wang C., Hu M., 2017, Corrosion resistance characteristics of a Ti-6Al-4V alloy scaffold that is fabricated by electron beam melting and selective laser melting for implantation in vivo. *Materials Science and Engineering C*, 70, 832-841.
- [23] Asri R.I.M, Harun W.S.W, Samikano M., Lah N.A.C., Ghani S.A.C., Tarlochan F., Raza M.R., 2017, Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review. *Materials Science and Engineering C*, 77, 1271-1274.
- [24] <https://www.chimica-online.it/download/serie-elettrochimica.htm> (Consultato il 21/9/2019).
- [25] http://www.treccani.it/enciclopedia/corrosione_%28Enciclopedia-della-Scienza-e-della-Tecnica%29/ (Consultato il 21/9/2019).
- [26] Gai X., Bai Y., Li S., Hou W., Hao Y., Zhang X., Yang R., Misra R.D.K., 2018, Electrochemical behaviour of passive film formed on the surface of Ti-6Al-4V alloys fabricated by electron beam melting. *Corrosion Science*, 145, 80-89.
- [27] Prasad S., Ehrensberger M., Prasad Gibson M., Kim H., Monaco E.A., 2015, Biomaterial properties of titanium in dentistry. *Journal of Oral Biosciences*, 57, 192-199.
- [28] Bai Y., Gai X., Li S., Zhang L., Liu Y., Hao Y., Zhang X., Yang R., Gao Y., 2017, Improved corrosion behaviour of electron beam melted Ti-6Al-4V alloy in phosphate buffered saline. *Corrosion Science*, 123, 289-296.
- [29] Gong X., Cui Y., Wei D., Liu B., Liu R., Nie Y., Li Y., 2017, Building direction dependance of corrosion resistance property of Ti-6Al-4V alloy fabricated by electron beam melting. *Corrosion Science*, 127, 101 – 109.
- [30] Almanza A., Pérez M. J., Rodríguez N. A., Murr L. E., 2017, Corrosion resistance of Ti-6Al-4V and ASTM F75 alloys processed by electron beam melting. *Journal of Materials Research and Technology*, 6 (3), 251 – 257.
- [31] Yu F., Addison O., Davenport A.J., 2015, A synergistic effect of albumin and H₂O₂ accelerates corrosion of Ti6Al4V. *Acta Biomaterialia*, 26, 355-365.
- [32] <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/> (Consultato il 7/9/2019)
- [33] Wang M., Li H. Q., Lou D. J., Qin C. X., Jiang J., Fang X. Y., Guo Y. B., 2019, Microstructure anisotropy and its implication in mechanical properties of biomedical titanium alloy processed by electron beam melting. *Materials Science & Engineering A*, 743, 123 – 137.

- [34] Ameer M. A., Fekryl A. M., Shanab S. M., 2011, Electrochemical Behavior of Titanium Alloy in 3.5% NaCl Containing Natural Product Substances. *International Journal of Electrochemical Science*, 6, 1572 – 1585.
- [35] Zhang Y., Addison O., Yu F., Rincon Troconis B. C., Scully J. R., Davenport A. J., 2018, Time – dependent Enhanced Corrosion of Ti6Al4V in the Presence of H₂O₂ and Albumin. *Scientific Report*, 8:3185.
- [36] Fonseca C., Barbosa M. A., 2001, Corrosion behaviour of titanium in biofluids containing H₂O₂ studied by electrochemical impedance spectroscopy. *Corrosion science*, 43, 547 – 559.
- [37] Pan J., Thierry D., Leygraf C., 1996, Electrochemical Impedance Spectroscopy Study Of The Passive Oxide Film On Titanium For Implant Application. *Electrochimica Acta*, 41, 1143 – 1153.

Ringraziamenti

Desidero ringraziare i miei relatori, la prof.ssa Emma Angelini e il prof. Claudio Badini, per la disponibilità dimostrata nei miei confronti. La mia riconoscenza per l'aiuto fornitomi durante questo lavoro di tesi va anche alla prof.ssa Sabrina Grassini e al prof. Marco Parvis. Inoltre, non potrei non ringraziare anche la dottoressa Elisabetta Di Francia, la dottoressa Elisa Padovano e il dottorando Alessio Gullino, che, con pazienza, mi hanno guidato durante questi mesi.

Ovviamente il mio più grande ringraziamento è rivolto ai miei genitori, a mia sorella e, in generale, a tutta la mia famiglia che, nonostante la lontananza, mi ha sempre fatto sentire il calore del suo affetto e il suo supporto, soprattutto nei momenti più difficili di questo percorso.

Un grande "grazie" va anche a Francesca, con cui ho condiviso fin dal primo giorno la mia esperienza universitaria, a Marta, perché dove i chilometri dividono Roger e Richard uniscono, e a Claudia che mi ha sempre sostenuto in questi anni.

I miei ultimi ringraziamenti, ma non meno importanti degli altri, sono per Antonello, Carlo, Flavia, Giulia e Lorenzo, colleghi ma soprattutto amici che mi hanno aiutato ad affrontare in modo più sereno e allegro la quotidianità.