

# Politecnico di Torino

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Biomedica

Tesi di Laurea Magistrale

## **Comportamento a corrosione di titanio ottenuto mediante additive manufacturing per applicazioni dentali**



### **Relatori**

Sabrina Grassini  
Emma Paola Maria Virginia Angelini  
Claudio Francesco Badini  
Elisa Padovano

### **Candidato**

Mara Ghione

Anno Accademico 2021/2022



## **Ringraziamenti**

Desidero ringraziare la professoressa Sabrina Grissini, relatrice della tesi, per avermi concesso l'opportunità di sviluppare questo studio e di ampliare le mie conoscenze ingegneristiche.

Ringrazio inoltre i co-relatori Emma Paola Maria Virginia Angelini, Claudio Francesco Badini ed in particolare Elisa Padovano che mi hanno supportata e seguita in questi mesi.

Un sentito grazie anche a Leonardo Iannucci, Alessio Gullino, Amina Vietti e Leila Es Sebar che hanno saputo aiutarmi a risolvere i miei dubbi.

Infine, ringrazio la mia famiglia e soprattutto Davide per aver vissuto con me gli alti, ma soprattutto per avermi sostenuta nei bassi di questa mia carriera universitaria.

Questo lavoro lo dedico ai miei nonni, in particolare a nonno Giovanni e alla sua costante voglia di imparare.



# Indice

PREFAZIONE	1
1. Introduzione	2
1.1. Additive Manufacturing	2
1.1.1. Selective Laser Melting (SLM)	8
1.1.2. Electron Beam Melting (EBM)	10
1.2. Il Titanio	13
1.2.1. Microstruttura	15
1.2.2. Titanio non legato o commercialmente puro	16
1.2.3. Applicazioni nel settore dentale	17
1.3. Comportamento a corrosione del titanio	20
1.3.1. Corrosione dei componenti AM	21
1.4. Tecniche di analisi morfologica	24
1.4.1. Microscopia ottica	24
1.4.2. Microscopia elettronica a scansione	24
1.4.3. Diffrazione di raggi X	26
1.5. Tecniche elettrochimiche	27
1.5.1. Potenziale di libera corrosione (OCP)	27
1.5.2. Polarizzazione potenziodinamica (PDP)	27
1.5.3. Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS)	31
2. Materiali e metodi	36
2.1. Fabbricazione dei campioni	36
2.2. Caratterizzazione morfologica e della microstruttura	37
2.2.1. Preparazione dei campioni	37
2.2.2. Microscopia ottica	39
2.2.2.1. Porosità	40
2.2.3. Microscopia elettronica <i>a scansione ad emissione di campo (FESEM)</i>	43
2.2.4. Diffrazione di raggi X	43
2.3. Caratterizzazione del comportamento a corrosione	44
2.3.1. Preparazione dei campioni	44
2.3.2. Configurazione della cella elettrochimica	45
2.3.3. Prove elettrochimiche	46
2.3.3.2. Polarizzazione potenziodinamica	46
2.3.3.3. Spettroscopia di impedenza elettrochimica	47

3. Risultati e discussione	<b>48</b>
3.1. Microstruttura	48
3.2. Porosità	66
3.3. Valutazione del comportamento a corrosione	69
3.3.1. Polarizzazione potenziodinamica	69
3.3.2. Spettroscopia di impedenza elettrochimica	74
4. Conclusioni	<b>88</b>
ELENCO DELLE ABBREVIAZIONI	<b>92</b>
ELENCO DELLE FIGURE	<b>93</b>
ELENCO DELLE TABELLE	<b>98</b>
BIBLIOGRAFIA	<b>99</b>





## Prefazione

Il titanio commercialmente puro è attualmente impiegato in ambito biomedico nella creazione di dispositivi quali impianti, corone o ponti con applicazioni diversificate nel settore dentale. La fabbricazione di tali componenti per mezzo di tecniche innovative come la stampa 3D può comportare notevoli vantaggi a livello tecnico ed economico.

Nasce quindi l'esigenza di caratterizzare i prodotti ottenuti mediante le suddette tecniche per verificarne l'adeguatezza e di conseguenza validare il processo di fabbricazione come possibile metodo di produzione industriale.

Il presente lavoro di tesi sperimentale si propone di studiare, mediante tecniche elettrochimiche, il comportamento a corrosione di campioni in titanio commercialmente puro ottenuti per *Additive Manufacturing* e di confrontarlo con quello del medesimo materiale, fabbricato tramite il processo tradizionale di fusione.

In particolare, i campioni analizzati sono stati fabbricati utilizzando la tecnica *Selective Laser Melting* (SLM) e scegliendo differenti parametri di processo per indagare l'influenza del metodo di produzione sulle proprietà finali del componente e sulla resistenza a corrosione del materiale.

Nel primo capitolo viene riportato lo stato dell'arte sulle tecniche di *Additive Manufacturing* con particolare riferimento ai processi *Selective Laser Melting* (SLM) ed *Electron Beam Melting* (EBM), di notevole interesse per la produzione di componenti metallici destinati ad applicazioni biomediche.

Inoltre, viene fornita una descrizione del titanio, delle sue caratteristiche ed applicazioni nel settore dentale e del suo comportamento a corrosione. Vengono infine introdotte le tecniche di analisi morfologica e le tecniche elettrochimiche utilizzate nello studio.

Nel secondo capitolo vengono illustrate le modalità di preparazione dei campioni e le procedure operative delle prove ed analisi a cui sono stati sottoposti.

Nel terzo capitolo vengono invece discussi i risultati ottenuti durante l'intero lavoro di tesi sperimentale e nel quarto ed ultimo capitolo sono riportate le conclusioni.

# 1. Introduzione

## 1.1. Additive Manufacturing

La Manifattura Additiva, conosciuta anche come *Additive Manufacturing* (AM) o stampa 3D (*3D Printing*) è un processo industriale di produzione a strati utilizzato per fabbricare oggetti (parti, componenti, semilavorati o prodotti finiti) a partire da modelli tridimensionali computerizzati. Contrariamente alle tecnologie sottrattive convenzionali, in cui il componente viene fabbricato rimuovendo materiale da una parte grezza di dimensioni maggiori, utilizzando le tecniche AM, la forma finale della parte si ottiene aggiungendo materiale uno strato alla volta (1). Questa tecnologia è stata sviluppata da Charles Hull nel 1986 in un processo noto come stereolitografia (SLA), a cui sono susseguiti vari sviluppi come la fusione del letto di polvere (*Powder Bed Fusion*, PBF), la modellazione a deposizione fusa (*Fused Deposition Modeling*, FDM), la stampa a getto d'inchiostro (*Inkjet Printing*, IP) e la creazione di contorni (*Contour Crafting*, CC) (2). La flessibilità delle tecniche di stampa 3D permette la realizzazione di geometrie complesse di difficile e/o costosa realizzazione tramite i metodi di produzione tradizionali.

Inoltre, la possibilità di utilizzare metodologie di *reverse engineering* (RE) per ottenere i modelli 3D per la produzione di parti personalizzate corrispondenti all'anatomia del paziente, ha reso queste tecniche particolarmente interessanti per il settore biomedico, il quale rappresenta l'11% della quota di mercato totale dei prodotti AM (2).

In particolare, nella produzione di prodotti ortopedici o impianti dentali, le suddette tecnologie offrono la possibilità di realizzare forme particolari in grado di migliorare la compatibilità implantare e il benessere del paziente e talvolta riducendo i tempi chirurgici (3). In relazione alla tipologia di dispositivo medico da realizzare è possibile costruire il modello tridimensionale utilizzando un software di progettazione CAD (*computer aided design*) a partire dall'analisi dei dati relativi alla zona di impianto, acquisiti per mezzo di tecniche consolidate quali tomografia computerizzata (TC) o risonanza magnetica (RM) (4).

Il processo di fabbricazione dei modelli fisici, definiti anche biomodelli, prevede la manipolazione delle immagini acquisite per mezzo di specifici software che facilitano la separazione e l'evidenziazione dei tessuti e consentono la conversione delle immagini 2D in una rappresentazione 3D, solitamente in linguaggio stereolitografico (*Stereo Lithography Language*, STL) (5).

L'intero volume del modello geometrico realizzato può essere successivamente rielaborato utilizzando il metodo degli elementi finiti (*Finite Element Method*, FEM). Tale metodo consente di simulare il comportamento strutturale di un sistema continuo (corpo unico) sostituendolo con un sistema discreto (corpo suddiviso in più parti) costituito da un certo numero di elementi dei quali si devono definire le proprietà meccaniche. Servendosi dell'analisi FEM è possibile eseguire delle simulazioni prima della realizzazione del componente, in modo da

valutare preventivamente la sua resistenza strutturale ed eventualmente correggere il modello. La possibilità di ottimizzare la progettazione prima della fabbricazione permette di ridurre gli sprechi e abbattere quindi i costi di produzione rendendo i prodotti AM competitivi sul mercato.

Ultimata la progettazione geometrica del componente da realizzare è necessario generare le strutture di supporto ed effettuare lo *slicing* del modello, utilizzando appositi software. Le strutture di supporto sono necessarie nei processi AM per supportare le aree delle parti sovrastanti affinché possano essere costruite correttamente oppure per sostenere elementi sporgenti della geometria (6).

Lo *slicing* permette invece di suddividere il modello tridimensionale in strati bidimensionali, piani e paralleli al piano di costruzione della parte, dai quali è possibile generare un programma in linguaggio G-code, compatibile con il software integrato al dispositivo di stampa 3D e che contiene i comandi necessari per costituire ciascuno strato. In seguito alla fabbricazione vera e propria della parte di interesse, questa viene estratta dal supporto di costruzione e successivamente vengono rimosse le strutture di supporto per poi procedere, se necessario, con operazioni di post-produzione e rifinitura del componente realizzato. Infine, i prodotti destinati al mercato biomedico devono essere sottoposti a processi opportuni di sterilizzazione affinché la parte sia conforme alle specifiche e ai requisiti medici (7) (8). La Figura 1. 1 riassume le operazioni necessarie per la creazione del biomodello e la fabbricazione del dispositivo biomedico mediante AM.

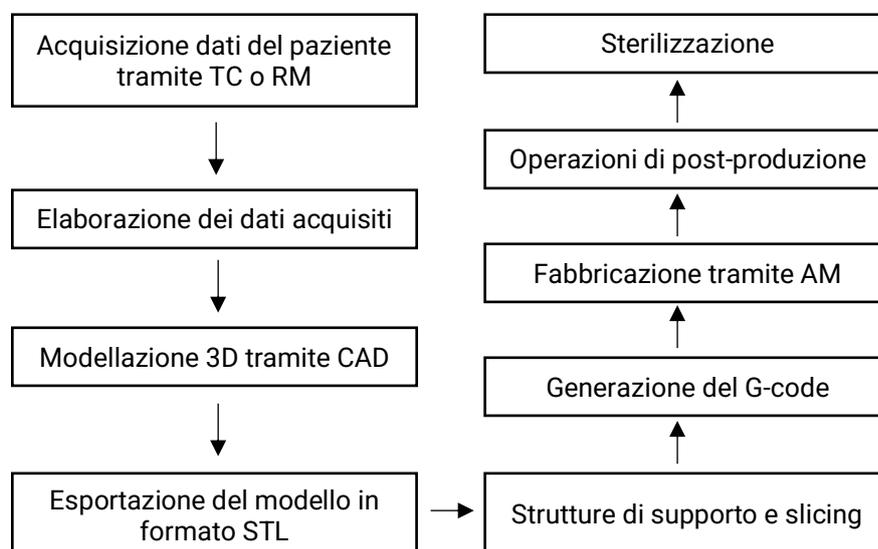


Figura 1. 1 Diagramma di flusso della realizzazione di un dispositivo medico mediante AM.

I sistemi AM possono essere classificati, per esempio, in base alla materia prima processata, alla fonte di energia o al volume di costruzione, ma vengono generalmente suddivisi in tre grandi categorie:

1. Sistemi a letto di polvere
2. Sistemi con alimentazione in polvere
3. Sistemi con alimentazione in filo

La Figura 1. 2 illustra lo schema di un generico sistema appartenente alla prima categoria, nel quale viene formato un letto di polvere uniforme depositando la polvere stessa sull'area di lavoro. La sorgente, composta da un fascio di elettroni o da un raggio laser, è programmata per fornire energia alla superficie del letto fondendo selettivamente la polvere nella forma desiderata. A fusione avvenuta, la piattaforma di deposizione viene abbassata di un'altezza pari allo spessore di un singolo strato e, successivamente ad un'ulteriore deposizione di polvere, viene fuso selettivamente lo strato successivo. Il processo viene ripetuto uno strato alla volta fino ad ottenere un componente solido tridimensionale.

I principali vantaggi di questi sistemi sono la capacità di produrre componenti ad alta risoluzione altamente personalizzabili e la possibilità di realizzare particolari interni quali per esempio fori o canali.

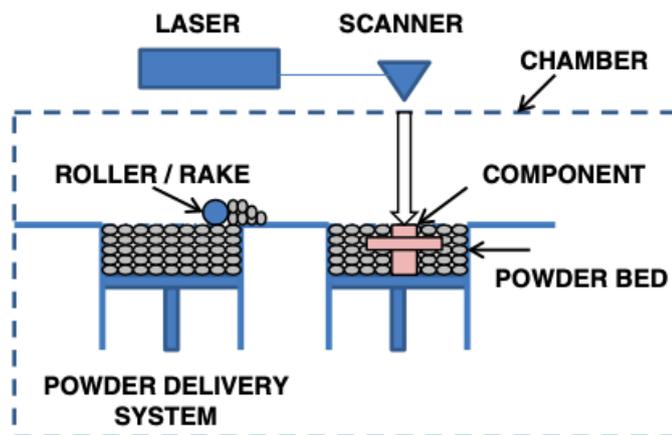


Figura 1. 2 Schema di un generico sistema a letto di polvere. Immagine presa da (8).

Per quanto riguarda i sistemi appartenenti alla seconda categoria, il cui schema è riportato in Figura 1. 3, le polveri vengono invece convogliate attraverso un ugello sulla superficie di costruzione ed un laser viene utilizzato per fondere uno o più strati di polvere nella forma desiderata. Il processo viene poi ripetuto creando un componente solido tridimensionale uno strato alla volta. Questi macchinari possono essere realizzati con testa di deposizione mobile e substrato di costruzione fisso o viceversa con testa di deposizione fissa e substrato di costruzione mobile.

I vantaggi di questi sistemi includono un volume di costruzione più ampio rispetto ai macchinari a letto di polvere e la possibilità di essere utilizzati per rinnovare componenti esistenti, usurati o danneggiati.

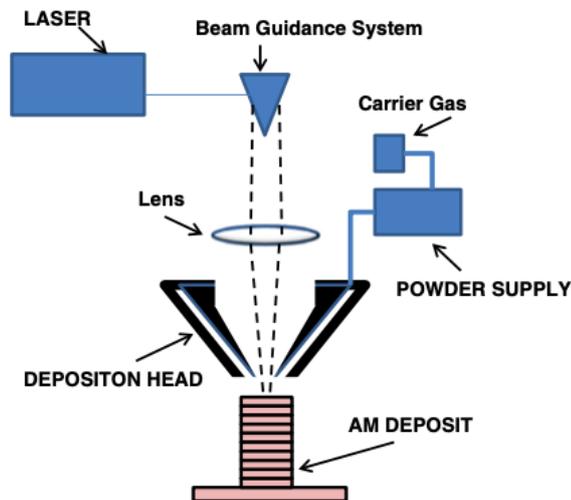


Figura 1. 3 Schema di un generico sistema con alimentazione in polvere. Immagine presa da (8).

Infine, nei sistemi caratterizzati da alimentazione in filo, schematizzati in Figura 1. 4, la materia prima viene processata sotto forma di filamento mentre la fonte di energia può essere un fascio di elettroni, un raggio laser oppure una torcia al plasma. Inizialmente viene depositato un singolo cordone di materiale per poi costruire una struttura tridimensionale in passaggi successivi.

In generale, questi sistemi sono adatti per processi ad alta velocità di deposizione e sono caratterizzati da grandi volumi di costruzione, tuttavia il prodotto stampato richiede trattamenti di rifinitura maggiori rispetto ai prodotti ottenuti per mezzo di sistemi appartenenti alle altre categorie (8).

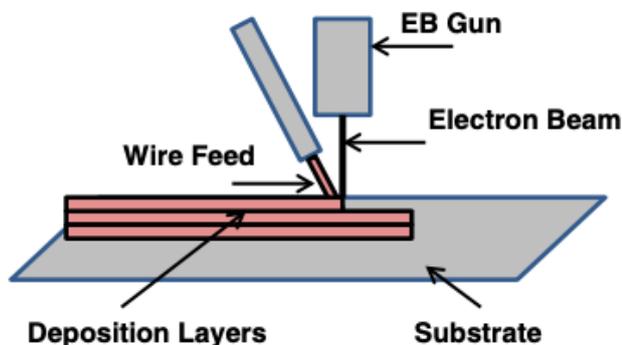


Figura 1. 4 Schema di un generico sistema con alimentazione in filo. Immagine presa da (8).

Attualmente nella stampa 3D viene utilizzata una vasta gamma di materiali che include metalli, polimeri, ceramiche e cemento con produzioni di parti di dimensioni dalla micro alla macro scala. Tuttavia, la precisione delle parti realizzate dipende dall'accuratezza del metodo impiegato, dalla scala di stampa e dal grado di ottimizzazione dei parametri di processo, i quali devono essere impostati in relazione allo specifico metodo di stampa ed al materiale processato al fine di ottenere prodotti con caratteristiche adeguate (2).

Tra i parametri di processo propri delle tecniche AM vi sono:

1. Potenza della sorgente energetica (P)

La potenza della sorgente energetica adoperata nel processo di stampa 3D influenza notevolmente la densità finale del componente. A parità di altri parametri, all'aumentare della potenza aumenta anche la densità. In generale potenze troppo basse non consentono una corretta penetrazione del calore nella parte in costruzione causando quindi la mancata ri-fusione degli strati precedenti a quello in lavorazione con conseguente minore adesione tra gli strati stessi.

Per impostare correttamente il valore di potenza della sorgente è necessario anche conoscere il valore della velocità di scansione poiché la potenza rappresenta il quantitativo di energia trasferito per ogni secondo e il tempo impiegato per il trattamento della stessa area è influenzato direttamente dalla velocità.

2. Dimensioni dello spot

Il raggio impiegato come sorgente energetica viene idealizzato sul substrato di costruzione come un cerchio che colpisce localmente le polveri trasferendo loro energia sotto forma di calore e causandone quindi la fusione selettiva nel caso dei sistemi PBF. La dimensione dello spot indica l'area di polvere influenzata dal raggio e corrisponde virtualmente all'area del cerchio individuato come dimensione della sorgente. Per conoscere le dimensioni reali dell'area coinvolta è però necessario svolgere una caratterizzazione della propagazione della sorgente stessa ed è generalmente il costruttore della stampante a fornire tali informazioni.

3. Velocità di scansione (v)

La velocità di scansione, espressa in millimetri al secondo, è la velocità alla quale si muove il raggio utilizzato come sorgente energetica. Solitamente, l'incremento della velocità di scansione si traduce in una maggiore incidenza di difetti dovuti al minore tempo di interazione tra la sorgente e la superficie. D'altro canto, non è adeguata nemmeno una velocità di scansione troppo bassa in quanto la permanenza del laser in uno stesso punto può comportare il trasferimento di troppa energia con conseguente evaporazione della polvere e incremento della porosità.

4. Distanza tra le tracce (t)

Il raggio utilizzato come sorgente energetica si muove sul substrato di costruzione percorrendo delle tracce rettilinee. La distanza, espressa in mm, presente tra tracce adiacenti è definita distanza tra le tracce e indicata con la lettera t. Maggiore è la distanza tra le tracce, maggiore è l'avanzamento della stampa e quindi la produttività della macchina. Se però, le tracce sono troppo distanti le une dalle altre, la polvere compresa tra di esse non verrà trattata in modo appropriato. Inoltre, per via della forma circolare dello spot, si ha un quantitativo di energia maggiore al centro ed inferiore nelle zone esterne; è quindi necessario sovrapporre parzialmente le tracce in modo da garantire l'adeguato apporto energetico in ogni punto.

5. Spessore di strato (h)

Le tecnologie AM permettono la realizzazione di parti tridimensionali per mezzo della lavorazione successiva di strati bidimensionali che si trovano ad una distanza definita "spessore di strato", la quale viene indicata con la lettera h. Maggiore è lo spessore dello strato, maggiore è la produttività poiché a parità di altezza viene processato un numero inferiore di strati. Nonostante l'aumento dello spessore dello strato comporti una maggiore produttività, determina una netta riduzione della risoluzione del componente che è non accettabile in alcuni impieghi specifici quali per esempio la realizzazione di protesi biomediche.

6. Strategia di scansione

La strategia di scansione indica il modo in cui la sorgente si muove all'interno dei confini di ogni strato per trattare la superficie di interesse e influenza i gradienti termici all'interno del componente fabbricato e quindi le sue caratteristiche meccaniche.

Oggigiorno, i processi AM utilizzati per applicazioni mediche possono essere raggruppati in due categorie, principalmente in base alla materia prima utilizzata: polimeri e metalli.

La sinterizzazione laser selettiva (*Selective Laser Sintering, SLS*), la stereolitografia (SLA) e l'estrusione del materiale (*Fused Deposition Modeling, FDM*) sono le tecniche di stampa 3D più comuni per la costruzione di parti polimeriche, mentre la fusione laser selettiva (*Selective Laser Melting, SLM*) e la fusione a fascio di elettroni (*Electron Beam Melting, EBM*) sono quelle più utilizzate per la fabbricazione di prodotti metallici (7).

### 1.1.1. Selective Laser Melting (SLM)

La fusione laser selettiva, conosciuta anche come *Selective Laser Melting (SLM)* o *Direct Metal Laser Sintering (DMLS)*, è una tecnologia di stampa 3D basata su letto di polvere (*Laser Powder Bed Fusion L-PBF*) che sfrutta l'energia di un raggio laser ad alta densità di energia per fondere selettivamente polveri metalliche secondo un modello CAD.

Questo processo di produzione additiva è stato sviluppato dal Dr. M. Fockele e dal Dr. D. Schwarze di F & S Stereolithographietechnik GmbH, con il Dr. W. Meiners, il Dr. K. Wissenbach e il Dr. G. Andres di Fraunhofer ILT ed è stato brevettato nel 1997 all'Ufficio tedesco dei brevetti e marchi.

SLM si differenzia dalla tecnica SLS precedentemente citata, per via della materia prima processata, infatti nel secondo caso le polveri utilizzate possono essere a base polimerica o composita. Inoltre, SLS lega i materiali in polvere tramite sinterizzazione allo stato solido con la produzione di parti caratterizzate da maggiore porosità rispetto alla tecnica SLM. Una porosità più elevata si traduce in minori proprietà meccaniche rendendo quindi la tecnica SLM più performante in quanto capace di creare elementi caratterizzati da una densità maggiore.

Il processo di fabbricazione inizia con la posa di un sottile strato di polvere metallica, di spessore da 15 a 150  $\mu\text{m}$  (5), su un substrato posizionato all'interno della camera di costruzione.

In seguito, viene utilizzato un laser ad alta densità di energia per fondere aree selezionate del letto di polvere in base ai dati elaborati (9).

La sorgente di energia, usata nei sistemi attualmente in commercio, è un fascio laser in fibra attiva di Itterbio con emissione continua, caratterizzato da una lunghezza d'onda pari a circa 1060-1070 nm e potenza da 200-400 W fino a 1kW (5). Dopo essere stato generato dalla sorgente, il fascio laser viene trasportato per mezzo di elementi ottici al di sopra della camera di costruzione, dove si trova un sistema galvanometrico, necessario per controllare il movimento e la focalizzazione del fascio mediante la rotazione di specchi.

Durante il processo SLM, a causa delle elevate temperature raggiunte, la camera di costruzione viene riempita con gas azoto o argon per fornire un'atmosfera inerte e proteggere le parti metalliche dall'ossidazione.

Completata la scansione laser, il substrato di deposizione viene abbassato e viene depositato un successivo strato di polvere, proseguendo così la costruzione per strati di un prodotto tridimensionale.

Ogni strato del componente viene realizzato in due passaggi: dapprima viene costruito il confine esterno, definito contorno, ed in un secondo momento viene fusa la polvere all'interno del contorno per completare lo strato (4).

In Figura 1. 5 viene riportata la rappresentazione schematica di un generico macchinario SLM.



I principali vantaggi del metodo SLM sono la possibilità di riciclare la polvere inutilizzata e l'ampia gamma di materie prime processabili in quanto, applicando le corrette condizioni operative, possono essere lavorati molti dei metalli tradizionali. Tra gli svantaggi di questa tecnica vi è la limitata precisione ottenibile in quanto strettamente dipendente dalla dimensione delle particelle del materiale (10). All'aumentare delle dimensioni delle particelle delle polveri diminuisce la risoluzione e la tolleranza di costruzione, mentre al diminuire di tali dimensioni aumenta l'incidenza della formazione di agglomerati di polvere a causa delle forze di Van der Waals, con conseguente scarsa scorrevolezza e quindi scarsa deposizione (9).

### 1.1.2. Electron Beam Melting (EBM)

Il processo di fusione a fascio di elettroni, conosciuto come *Electron Beam Melting* (EBM) o *Electron Beam Additive Manufacturing* (EBAM) o ancora fusione a letto di polvere di elettroni (*Electron Powder Bed Fusion* E-PBF) è una tecnica di produzione additiva di prodotti metallici concettualizzata e brevettata da Arcam AB, azienda con sede in Svezia (4).

Parlando del mercato industriale dell'EBM, si possono evidenziare due campi principali: componenti aerospaziali e impianti ortopedici (standard o personalizzati).

Si tratta di una tecnica molto simile a SLM, dalla quale differisce principalmente per il tipo di sorgente adoperata. La rappresentazione della struttura di un generico sistema EBM è riportata in Figura 1. 6. In questo processo, nel quale possono essere trattati solo materiali conduttivi, ciò che fonde la polvere metallica è un fascio di elettroni, alimentato da un'alta tensione, tipicamente da 30 a 60 kV (10). La potenza, la messa a fuoco e la velocità di scansione del fascio di elettroni sono generalmente determinate rispettivamente dalla scelta della corrente del fascio, dell'*offset* del fuoco e dalla funzione di velocità (11).

Il fatto che l'energia per unità di volume (densità di energia) sia superiore a quella delle apparecchiature laser e che la gestione del fascio di elettroni sia controllata da bobine elettromagnetiche consente una maggiore capacità di fusione, portando quindi ad una maggiore produttività rispetto alle macchine SLM.

Inoltre, l'elevata densità di energia impiegata nel processo EBM consente generalmente la lavorazione di spessori maggiori di ogni strato rispetto a quelli trattati nella tecnologia SLM.

La realizzazione del componente metallico tridimensionale avviene per strati successivi attraverso le seguenti fasi:

1. distribuzione omogenea della materia prima in polvere,
2. preriscaldamento e sinterizzazione mediante un fascio fortemente sfocato che conferisce stabilità meccanica e conducibilità elettrica allo strato di polvere,
3. fusione mediante un fascio di elettroni focalizzato,

4. abbassamento della piattaforma di stampa di uno strato (solitamente di spessore compreso tra i 50 e 200  $\mu\text{m}$ ) (3).

Una delle differenze fondamentali tra i processi a letto di polvere SLM ed EBM è che la camera EBM lavora in vuoto (circa  $1 \times 10^{-5}$  mbar), riducendo così qualsiasi contaminazione durante il processo. Questo livello ridotto di contaminazioni è particolarmente utile durante la lavorazione di materiali reattivi, come per esempio il titanio e le sue leghe.

Un'altra importante differenza è che il fascio di elettroni, grazie alla sua elevata velocità di scansione, consente un preriscaldamento generale della polvere prima della fusione, fondamentale per ridurre le tensioni residue e quindi la distorsione e la deformazione del componente in crescita (7).

A causa del vuoto e della fase di preriscaldamento, la camera di costruzione raggiunge elevate temperature durante il processo.

Pertanto, a fabbricazione ultimata, le parti devono essere raffreddate. Al termine della stampa, quando il pezzo viene rimosso dalla camera di costruzione, un agglomerato di polvere aderisce alla superficie del costruito e lo ricopre completamente. Questo agglomerato viene rimosso mediante sabbiatura in cui viene utilizzata la stessa polvere del processo EBM per evitare eventuali contaminazioni della parte fabbricata.

Dopo questa fase di pulitura, la polvere inutilizzata può essere riciclata più volte senza alterarne la composizione chimica o le proprietà fisiche per via dell'assenza di ossigeno garantita dal vuoto.

A causa delle elevate temperature raggiunte durante il processo, le parti realizzate tramite EBM mostrano basse tensioni residue rispetto ai sistemi L-PBF basati su laser, che richiedono operazioni di *post-processing* dei componenti costruiti mediante un trattamento di distensione.

D'altra parte, la tecnica L-PBF offre una migliore finitura superficiale, grazie a una dimensione del fascio più piccola e a uno spessore dello strato inferiore rispetto alla tecnologia EBM.

Tuttavia, la rugosità superficiale risultante dal processo EBM rappresenta talvolta un vantaggio per specifiche applicazioni mediche (1).

I pezzi prodotti tramite questa tecnica sono infatti caratterizzati da una rugosità superficiale generalmente compresa tra 20  $\mu\text{m}$  e 50  $\mu\text{m}$  che influenza la prima risposta delle cellule all'interfaccia tra ambiente biologico e materiale metallico. Oggigiorno le superfici implantari micro-ruvide vengono utilizzate come superfici di ancoraggio osseo per gli impianti e dimostrano eccellenti proprietà di osteointegrazione rispetto alle superfici lisce.

In numerose applicazioni risulta quindi non essenziale ottenere una bassa rugosità superficiale; poiché però le cellule umane presentano una marcata sensibilità anche a modeste variazioni della rugosità superficiale, è particolarmente importante che questa venga opportunamente controllata.

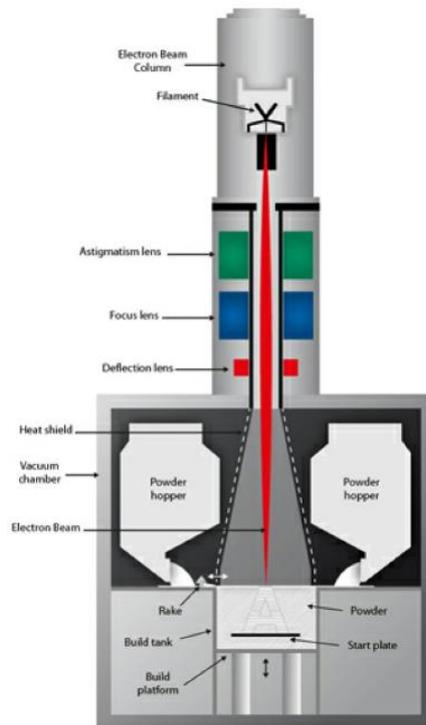


Figura 1. 6 Rappresentazione schematica di un macchinario EBM. Immagine presa da (7).

## 1.2. Il Titanio

Il Titanio, indicato con il simbolo Ti, è un elemento metallico di peso atomico 47,88 e numero atomico 22 che compare nel blocco d della tavola periodica degli elementi, ossia appartiene alla categoria dei metalli di transizione.

Nonostante sia un elemento molto abbondante nella crosta terrestre (0,6% della massa), non si trova libero in natura ma è presente in molte rocce magmatiche e nei sedimenti da esse derivanti. Principalmente si trova nei seguenti minerali: anatasio, brookite, ilmenite, leucosene, perovskite, rutilo e titanite, nonché nei titanati e in molti minerali ferrosi.

Le più importanti riserve di rutilo e ilmenite si trovano negli Stati Uniti, in Canada e in Australia.

Sebbene la maggior parte del minerale di titanio venga estratta per l'uso nell'industria dei pigmenti, dal 5% al 10% viene utilizzato per produrre titanio commercialmente puro (Ti-CP) e leghe di titanio.

L'elemento fu scoperto da William Gregor, reverendo, mineralogista e chimico britannico; che lo individuò senza isolarlo nelle rocce di ilmenite ( $\text{FeTiO}_3$ ) in Cornovaglia nel 1791 e lo chiamò "menacanite", dal nome della Valle di Manaccan dove aveva raccolto i campioni rocciosi.

Nel 1795, il chimico tedesco Klaproth lo isolò dai minerali di rutilo ( $\text{TiO}_2$ ), chiamandolo Titanio, per poi dimostrare successivamente che si trattava dello stesso elemento scoperto da William Gregor.

La produzione di titanio puro a partire da ilmenite o rutilo risulta particolarmente difficoltosa per via dell'elevata reattività dell'elemento con l'ossigeno; per questo motivo solo nel 1925, van Arkel riuscì a raffinare il minerale usando tetraioduro di titanio, producendo un metallo con proprietà e duttilità accettabili (12).

Il titanio e le sue leghe sono attualmente i materiali metallici più interessanti per le applicazioni biomediche. Le proprietà che determinano se un materiale è adatto per applicazioni di impianti biomedici includono biocompatibilità, bioadesione, biofunzionalità e resistenza alla corrosione. Al fine di garantire la sicurezza e ottenere i risultati desiderati, gli impianti e altri dispositivi destinati all'uso biomedico sono regolamentati da diversi organismi a livello globale come la *Food and Drug Administration* (FDA) statunitense e l'*International Standards Organization* (ISO) (13).

Tra le leghe di titanio è importante citare la lega di titanio  $\alpha + \beta$  classificata come Grado 5 dalla denominazione ASTM (*American Society for Testing and Materials International*), conosciuta anche come Ti-6Al-4V o Ti64, che presenta elevata resistenza specifica ed eccellente resistenza a corrosione. Inizialmente sviluppata per il settore aerospaziale, questa lega è stata a lungo una delle principali leghe di titanio utilizzate nel settore protesico; tuttavia, per applicazioni permanenti, ha un possibile effetto citotossico derivante dal rilascio di vanadio e alluminio. Per questo motivo sono state introdotte nuove leghe prive di questi

elementi per applicazioni implantari, tra cui Ti-6Al-7Nb (ASTM F1295), Ti-13Nb-13Zr (ASTM F1713) e Ti-12Mo-6Zr (ASTM F1813).

Per quanto concerne invece il titanio commercialmente puro, questo è considerato il materiale metallico con la biocompatibilità più elevata grazie alle sue proprietà superficiali che determinano la formazione spontanea di uno strato di ossido stabile e inerte (14), con spessore di alcune decine di nanometri e resistente fino alla temperatura di circa 530 °C, al di sopra della quale perde la sua continuità strutturale riducendo quindi in modo drastico la resistenza a corrosione del materiale.

Oltre all'elevata resistenza alla corrosione (passivazione), le principali caratteristiche che rendono il titanio particolarmente biocompatibile sono il basso livello di conducibilità elettrica e la bassa tendenza a formare ioni in ambiente acquoso.

Anche la densità relativa, intesa come rapporto tra la densità del metallo poroso e la densità del metallo solido, ha un'importanza fondamentale nelle applicazioni di interesse medico ed in particolare per garantire l'osteointegrazione.

All'aumentare della porosità aumenta infatti l'area di contatto tra ambiente biologico e materiale protesico disponibile per la crescita dell'osso; diminuiscono però le caratteristiche meccaniche del pezzo e per questo motivo aumenta il rischio di fallimento prematuro dell'impianto per rottura del componente (15).

Infine, riveste un'importanza rilevante il modulo elastico o modulo di Young, soprattutto a lungo termine, in quanto, se inadeguato, potrebbe causare una diminuzione della densità ossea.

Se il modulo elastico delle parti impiantate è molto più elevato rispetto a quello osseo, viene indotto un fenomeno conosciuto come "stress shielding" che consiste appunto, nella riduzione della densità ossea come risultato della rimozione dello stress tipico a cui è sottoposto l'osso da parte di un impianto.

Questo perché secondo la legge di Wolff, le ossa umane o animali sono soggette a rimodellamento continuo in risposta ai carichi a cui sono sottoposte (16).

È quindi preferibile utilizzare materiali con un modulo elastico il più possibile vicino a quello dell'osso, il cui valore varia da 0,5 GPa a 20 GPa a seconda della tipologia: spongioso o corticale (13).

Poiché il titanio commercialmente puro contiene comunque delle impurità, è stata creata dall'ASTM una classificazione in quattro gruppi per ognuno dei quali è definito il contenuto massimo di azoto, carbonio, idrogeno, ossigeno e ferro nonché i valori minimi di alcune caratteristiche meccaniche.

In Tabella 1. 1 sono riportati alcuni requisiti meccanici di barre in titanio per applicazioni implantari.

Materiale	Resistenza allo snervamento (MPa)	Carico di rottura (MPa)	Allungamento a rottura (%)	Modulo elastico (GPa)
Ti-CP grado 1	170	240	24	103-107
Ti-CP grado 2	275	345	20	103-107
Ti-CP grado 3	380	450	18	103-107
Ti-CP grado 4	483	550	15	103-107
Ti-6Al-4V	795	860	10	114-120

Tabella 1. 1 Requisiti meccanici di barre in titanio per impianti (14).

### 1.2.1. Microstruttura

Il titanio fonde a 1668 °C ed è un materiale allotropico caratterizzato da una fase  $\alpha$  stabile a temperature inferiori di 882,5 °C e da una fase  $\beta$  a temperature superiori. Nella fase  $\alpha$  gli atomi sono posizionati secondo una struttura esagonale compatta (*hexagonal close-packed* HCP), mentre al di sopra della temperatura di transizione sopracitata si dispongono secondo una struttura cristallina cubica a corpo centrato (*body-centered cubic* BCC) (17). Inoltre, è possibile riscontrare la presenza di composti intermetallici o fasi secondarie nelle leghe di titanio. Le fasi più importanti sono la fase omega  $\omega$  e le fasi  $\alpha_2$  ( $Ti_3Al$ ) e  $\gamma$  ( $TiAl$ ).

La fase  $\omega$  è una fase intermedia di non equilibrio che anticipa la trasformazione martensitica (indicata come fase  $\alpha'$ ) e che può restare presente nel caso di basse velocità di raffreddamento.

La transizione di fase avviene alla temperatura  $\beta$  transus, definita come la minor temperatura di equilibrio in corrispondenza della quale si ha il 100% di fase  $\beta$ .

Il valore di tale temperatura, che solitamente corrisponde a 882,5 °C, può essere modificato aggiungendo degli elementi in lega al titanio puro che vengono classificati in:

- elementi  $\alpha$ -stabilizzanti
- elementi neutrali
- elementi  $\beta$ -stabilizzanti

In Figura 1. 7 sono riportati i diagrammi di fase qualitativi del titanio in presenza di elementi in lega.

Gli elementi  $\alpha$ -stabilizzanti, tra cui vi sono alluminio, ossigeno, azoto e carbonio, hanno la capacità di stabilizzare la fase  $\alpha$  del titanio puro aumentando la temperatura di transizione di fase.

Gli elementi neutrali, come zirconio e stagno, non hanno invece nessun effetto sulla temperatura di  $\beta$  transus, mentre gli elementi  $\beta$ -stabilizzanti hanno la capacità di diminuirla stabilizzando la fase  $\beta$ .

Un sistema beta stabilizzato può essere beta isomorfo oppure beta eutettoide in relazione alla tipologia di elementi in lega addizionati.

In un sistema beta eutettoide, la temperatura di trasformazione alfa-beta diminuisce grazie all'aggiunta di elementi quali ferro, manganese, cromo, cobalto, nichel, rame o silicio. In condizioni di equilibrio, in seguito al raffreddamento, la fase beta però si decompone formando fase alfa e composti intermetallici che entrano a far parte del sistema.

In un sistema beta isomorfo invece la temperatura di trasformazione alfa-beta diminuisce grazie all'aggiunta di elementi completamente solubili come vanadio, molibdeno e tantalio. La decomposizione della fase beta in fase alfa più composti intermetallici in questo caso non avviene anche in condizioni di titanio in funzione della temperatura.

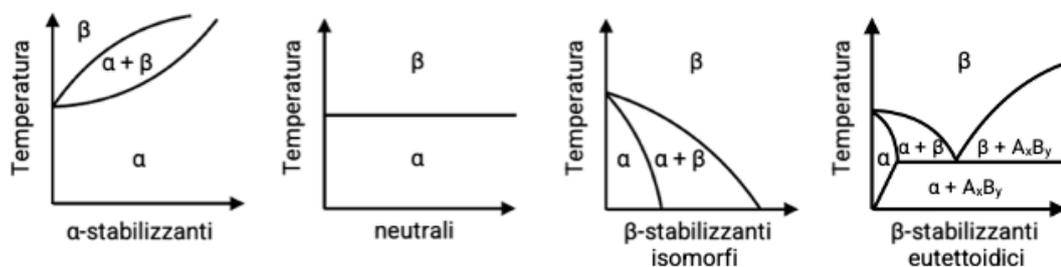


Figura 1. 7 Diagrammi di fase qualitativi del titanio in presenza di elementi in lega.

In base alla proporzione delle fasi presenti, le leghe di titanio vengono classificate in:

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

### 1.2.2. Titanio non legato o commercialmente puro

Il titanio commercialmente puro (Ti-CP) è disponibile come prodotto di fonderia dal 1950.

Nella denominazione ASTM, esistono diverse tipologie di titanio non legato, classificate come gradi dall'1 al 4.

La principale differenza tra i gradi consiste nel diverso contenuto di ossigeno e ferro ed altre impurità quali carbonio, idrogeno e azoto.

I gradi di maggiore purezza sono generalmente caratterizzati da un contenuto inferiore di elementi interstiziali che conferisce loro minore resistenza e durezza, ma maggiore duttilità.

In particolare, il grado 1 è caratterizzato dalla massima purezza con un basso contenuto di ossigeno (0,18%) ed è il più duttile tra le differenti tipologie di titanio commercialmente puro. Inoltre, possiede la più elevata formabilità tra tutte le leghe di titanio, unitamente a elevati valori di resistenza a corrosione e tenacità. Il grado 2 presenta un contenuto di ossigeno pari a 0,25% ed è il titanio commercialmente puro più prodotto e utilizzato, soprattutto per le applicazioni industriali di impianti dentali. Condivide la totalità delle eccellenti proprietà del grado 1 con un sensibile incremento del carico unitario di snervamento. Si tratta pertanto di un materiale che ha buona saldabilità, resistenza meccanica, duttilità e formabilità.

Il grado 3 presenta un contenuto di ferro massimo di 0,30% e un contenuto di ossigeno del 0,35% e costituisce un'evoluzione del grado 2 con un ulteriore incremento della resistenza meccanica.

Il grado 4, che contiene invece un tenore massimo di ferro pari a 0,50% ed un contenuto di ossigeno pari al 0,40%, mantiene buone proprietà di formabilità e saldabilità, pur costituendo una variante a più alta resistenza meccanica rispetto alle altre tre.

Il Ti-CP, essendo costituito quasi interamente da titanio, presenta una struttura tipicamente monofasica di tipo  $\alpha$  HCP con diametro dei grani da 10 a 150  $\mu\text{m}$  a seconda delle lavorazioni subite.

La microstruttura mostra infatti delle variazioni nella morfologia che sono dipendenti dalla composizione chimica, dalla storia termica del materiale, dalle temperature di produzione e dalla velocità di raffreddamento.

Per quanto riguarda la presenza di strutture grossolane o fini, la resistenza a fatica del titanio commercialmente puro risulta maggiore per grani di dimensioni minori e per un maggiore contenuto di ossigeno interstiziale (18).

Il titanio non legato viene generalmente utilizzato per via della sua eccellente resistenza alla corrosione, in particolare in applicazioni in cui non è richiesta un'elevata resistenza meccanica, ma sono fondamentali una buona duttilità e saldabilità.

### **1.2.3. Applicazioni nel settore dentale**

Grazie ai suoi molteplici pregi, il titanio trova numerose applicazioni in odontoiatria, nella creazione di dispositivi quali impianti, corone, ponti o componenti di protesi implantari (vite e moncone) ed in particolare, il Ti-CP viene utilizzato preferenzialmente per le applicazioni di impianti dentali endossei.

Principalmente nel settore dentale esistono tre tipi di impianti:

1. impianto osteointegrato
2. mini-impianto con ancoraggio ortodontico
3. mini-impianto con ancoraggio zigomatico

Ognuno dei diversi tipi di impianti necessita di proprietà meccaniche differenti e deve essere fabbricato in Ti-CP oppure in lega di titanio.

L'osteointegrazione degli impianti dentali è definita come contatto diretto osso-impianto sotto carico. Attualmente l'impianto dentale osteointegrato più comunemente utilizzato presenta tre componenti, rappresentati in Figura 1. 8.

Il primo componente costituisce l'impianto vero e proprio e consiste in una vite realizzata in Ti-CP o Ti-6Al-4V con diametro compreso tra 3,3 mm e 6 mm e lunghezza da 6 mm a 16 mm. Il secondo componente, chiamato abutment, entra in contatto con i tessuti molli e fornisce la connessione tra la vite e la corona che è il terzo ed ultimo componente dell'impianto dentale. La connessione tra le parti dell'insieme può essere garantita tramite avvvitamento o per mezzo dell'applicazione di un cemento.



*Figura 1. 8 Componenti di un impianto dentale osteointegrato (19).*

Un altro impianto odontoiatrico è il mini-impianto con ancoraggio ortodontico temporaneo, il quale presenta diametri della vite compresi tra 1,2 mm e 2 mm. A causa delle dimensioni ridotte, il carico ortodontico potrebbe deformare tale mini-impianto, perciò questo viene solitamente realizzato in Ti-6Al-4V anziché Ti-CP per via della maggiore resistenza della lega. Tuttavia, la resistenza alla corrosione del Ti-6Al-4V è inferiore a quella del titanio puro con conseguente rilascio di ioni metallici ed inoltre non viene promossa l'osteointegrazione, garantita invece dal Ti-CP.

Il terzo ed ultimo gruppo di impianti odontoiatrici comprende i mini-impianti con ancoraggio zigomatico, realizzati in titanio commercialmente puro. Questo tipo di impianto è stato utilizzato come ancoraggio posteriore di protesi realizzate per pazienti con mascella atrofica; inizialmente concepito come trattamento per le vittime di traumi o resezione tumorale in cui si verifica una notevole perdita della struttura mascellare.

Dopo maxillectomia, molti pazienti conservano infatti regioni di ancoraggio solo nel corpo dello zigomo, rendendo indispensabile una modifica alla forma degli

impianti che appaiono quindi più lunghi rispetto a quelli convenzionali (lunghezza di 30-53 mm e diametro pari a 4-5 mm) (14).

### 1.3. Comportamento a corrosione del titanio

La corrosione dei metalli, ad eccezione di quelli nobili, è un processo spontaneo caratterizzato da una diminuzione dell'energia libera di Gibbs (G) e viene definita come il fenomeno che provoca il graduale deterioramento di una sostanza solida per effetto di agenti esterni.

I processi di corrosione dei materiali metallici possono essere classificati in base all'ambiente in cui si verifica il deterioramento.

Se il fenomeno avviene in ambienti privi di acqua allo stato di liquido o di vapore si tratta di corrosione chimica, definita anche corrosione a secco.

Se invece, il fenomeno avviene in ambienti che presentano acqua allo stato liquido o di vapore si parla di corrosione elettrochimica. La corrosione elettrochimica è la più comune ed è caratterizzata da un processo anodico di dissoluzione del metallo, il quale libera elettroni, e da un processo catodico di riduzione di una specie presente nell'ambiente circostante.

Se la corrosione interessa completamente o gran parte della superficie del metallo si tratta di corrosione generalizzata o uniforme, mentre se interessa solo alcune aree viene definita corrosione localizzata. La corrosione uniforme causa un assottigliamento del materiale mentre una delle forme di corrosione localizzata più comune è il pitting che causa la formazione di fori nel materiale a causa del contatto con un ambiente aggressivo. Un ulteriore meccanismo è la corrosione galvanica che si manifesta quando due materiali con potenziale differente, o due parti dello stesso materiale esposte a condizioni differenti, sono in contatto in presenza di un elettrolita. In tal caso si genera un flusso di elettroni dal materiale meno nobile a quello che lo è maggiormente.

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 è 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  $-1.63\text{ V}$ , si trova in fondo alla serie elettrochimica, risultando quindi molto propenso all'ossidazione, poiché nella serie i materiali sono ordinati secondo reattività crescente (20).

Come anticipato, il titanio e le sue leghe mostrano eccezionale resistenza alla corrosione per via della naturale formazione di uno strato protettivo di biossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ) che ricopre la superficie del metallo e fornisce protezione contro l'azione corrosiva dei fluidi fisiologici in applicazioni biomediche riducendo il rilascio di ioni e migliorando quindi la biocompatibilità e la citotossicità.

È noto che una maggiore resistenza alla corrosione è correlata a film passivi stabili come lo strato di  $\text{TiO}_2$  fintanto che viene mantenuta la sua integrità, la quale può essere indebolita per esempio da metaboliti prodotti da microrganismi, variazioni del pH salivare e usura meccanica dell'impianto, che può portare al degrado strutturale e rottura dell'impianto (21).

La passivazione che avviene sulla superficie del titanio viene quindi definita come la formazione di un sottile strato di ossido, dello spessore dell'ordine dei nanometri, che protegge la superficie sottostante. Tuttavia, la presenza di tale strato non comporta la totale assenza di fenomeni corrosivi, ma riduce notevolmente le velocità di reazione prolungando quindi la vita del materiale in ambienti aggressivi.

La reazione principale che permette la formazione dello strato protettivo sulla superficie di titanio è indicata dall'Equazione 1. 1 (22):



Generalmente, insieme al biossido di titanio, sono presenti anche altri due ossidi, il monossido di titanio o ossido di titanio (TiO) e il triossido di dititanio o ossido titanico (Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), anche se in quantità minori rispetto al primo. La principale differenza tra i tre ossidi del titanio sopracitati consiste nel fatto che il TiO<sub>2</sub> presenta un carattere prevalentemente cristallino, quindi migliora la protezione offerta dallo strato passivante (23); gli altri elementi invece, non influenzano la passività del materiale.

Nonostante l'elevata resistenza, le caratteristiche di resistenza a corrosione del titanio sono comunque limitate in condizioni acide fortemente riducenti quali per esempio soluzioni con concentrazioni elevate di HCl, HBr, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e in soluzioni di HF a qualsiasi concentrazione, soprattutto all'aumentare della temperatura.

### **1.3.1. Corrosione dei componenti AM**

In ogni processo AM, la microstruttura risultante e perciò anche le proprietà meccaniche ed il comportamento alla corrosione del manufatto dipendono in modo significativo dai parametri utilizzati durante la fabbricazione.

Il parametro più critico è la densità di energia in ingresso, la quale dipende a sua volta da numerosi fattori e determina la temperatura raggiunta nel punto di fusione del materiale influenzando quindi anche la velocità di raffreddamento dopo la solidificazione che influisce sulla microstruttura.

Durante il processo SLM la polvere metallica subisce un rapido riscaldamento che raggiunge temperature superiori a 2000 °C per poi essere soggetta ad un repentino raffreddamento che permette la costruzione della struttura del pezzo (24). Il riscaldamento e raffreddamento del componente in tempi brevi inducono la formazione di microstrutture significativamente differenti rispetto a quelle prodotte mediante le tecniche di produzione convenzionali.

Le variabili di processo del metodo produttivo determinano quindi la tipologia della microstruttura e la presenza di eventuali difetti all'interno del pezzo fabbricato (25). Il processo produttivo SLM è caratterizzato da un elevato grado di ritiro che tende a verificarsi durante la trasformazione liquido-solido del fuso

nella struttura finale del pezzo, accumulando notevoli sollecitazioni all'interno dei componenti prodotti tramite questa tecnica.

Gli studi di Mercelis e Kruth (26) hanno rivelato che, in generale, il profilo delle sollecitazioni residue nei componenti SLM è costituito da due zone di grandi sollecitazioni di trazione localizzate nella parte superiore ed inferiore dell'oggetto ed un'ampia zona di sollecitazione di compressione nella parte centrale. Pertanto, in caso di sollecitazioni di trazione, le micro fessure risultanti sono localizzate generalmente tra due strati adiacenti.

La formazione di micropori all'interno dei prodotti SLM è invece attribuita al verificarsi del fenomeno del balling che provoca la formazione di tracce di scansione discontinue e quindi porosità nell'elaborazione degli strati. L'effetto balling è inoltre un grande ostacolo alla deposizione uniforme della polvere strato dopo strato. La fusione laser di uno strato di polvere irregolare, specialmente se viene applicata un'elevata velocità di scansione, è particolarmente difficoltosa in quanto il fuso non è in grado di riempire totalmente i pori sulla superficie dello strato precedente causando in questo modo una densificazione limitata del pezzo in costruzione (27).

In diversi studi è stata riportata una corrosione anisotropa delle leghe di titanio per piani dissimili sui provini AM.

Le superfici corrispondenti a piani paralleli alla direzione di costruzione dei pezzi prodotti mediante stampa 3D tendono generalmente a mostrare una resistenza alla corrosione leggermente inferiore. Questo comportamento può essere associato a differenze microstrutturali tra cui i grani di forma colonnare comunemente osservati su tali piani. Pertanto, la direzione di costruzione dell'AM potrebbe svolgere un ruolo decisivo per controllare la crescita dei grani. Inoltre, si è scoperto che la distribuzione, la forma e la morfologia delle fasi costituenti nelle leghe di titanio prodotte mediante AM, in particolare l' $\alpha'$  martensite, influenzano le caratteristiche del materiale (24).

Hamza et al. nel loro studio (25) analizzano i cambiamenti microstrutturali nella lega Ti-6Al-4V ottenuta mediante SLM rispetto alla medesima lega commerciale. In contrasto con i componenti SLM, il Ti-6Al-4V commerciale presenta una fase  $\alpha$  arricchita di alluminio relativamente più alta, la quale è risultata fornire un'elevata resistenza alla corrosione in soluzioni acide.

Fattah-alhosseini et al. hanno invece indagato le differenze microstrutturali presenti in Ti-CP ricotto conducendo indagini su diversi piani dei campioni (28).

Dai risultati ottenuti è stato dedotto che il raffinamento del grano provocato dalla ricottura ha causato una diminuzione sia della corrosione che della densità di corrente di passivazione, perciò, è stato evidenziato come materiali di Ti-CP caratterizzati da una microstruttura più fine siano maggiormente propensi alla formazione di uno strato di passivazione più resistente alla corrosione.

Tale studio conferma quindi l'esistenza di un film passivo più spesso e stabile dopo l'affinamento dei grani della microstruttura del materiale.

Lo studio di Dai et al. (29) si concentra invece sulla corrosione anisotropa della più comune lega di titanio utilizzata in ambito biomedico ossia la Ti-6Al-4V. In questo studio sono state eseguite misurazioni elettrochimiche e analisi microstrutturali per studiare la resistenza alla corrosione di diversi piani della lega prodotta mediante SLM.

I risultati ottenuti suggeriscono che il piano XY (perpendicolare alla direzione di costruzione) possiede una migliore resistenza a corrosione rispetto al piano XZ (parallelo) in una soluzione di HCl 1M. In questo caso, la minore resistenza alla corrosione del piano XZ viene attribuita ad una differenza microstrutturale rispetto al piano XY. Infatti, il Ti-6Al-4V prodotto tramite SLM è caratterizzato in prevalenza da fine martensite aciculare  $\alpha'$  e da grani  $\beta$ , ma il piano XY risulta possedere un quantitativo maggiore di fase  $\alpha'$  sfavorevole alla resistenza alla corrosione.

Alla luce degli studi riportati risulta quindi evidente che le proprietà dei pezzi realizzati tramite SLM potrebbero essere migliorate regolando la loro microstruttura mediante l'ottimizzazione delle strategie di scansione e l'orientamento della costruzione durante il processo di stampa.

Appare perciò interessante effettuare una caratterizzazione microstrutturale accurata dei diversi piani dei componenti realizzati utilizzando questa tecnica di manifattura additiva.

## 1.4. Tecniche di analisi morfologica

Lo studio della microstruttura dei materiali è di fondamentale importanza per acquisire informazioni in merito alla morfologia superficiale ed alla composizione delle fasi presenti all'interno del materiale in esame.

### 1.4.1. Microscopia ottica

Il microscopio ottico permette, tramite l'utilizzo di lenti, di ingrandire l'immagine del campione in esame, illuminato con luce nell'intervallo spettrale del visibile.

La parte meccanica dello strumento è composta da:

- uno stativo, che costituisce la struttura portante del microscopio;
- un tavolino portaoggetti con apertura centrale che permette alla luce di raggiungere il campione;
- il tubo ottico in cui sono inseriti due sistemi di lenti (oculare e obiettivo) che permettono di focalizzare i raggi di luce emessi dalla sorgente

La messa a fuoco dell'immagine ingrandita viene effettuata mediante una vite macrometrica, che consente gli spostamenti verticali del tubo ottico e una vite micrometrica che consente solo minimi movimenti verticali del tubo ottico.

La capacità di ingrandimento dello strumento dipende dai sistemi di lenti impiegati ed è data dal prodotto tra il potere di ingrandimento dell'obiettivo e quello dell'oculare.

Nonostante il potere risolutivo del microscopio ottico sia nettamente inferiore rispetto a quello di strumenti più sofisticati quali per esempio il microscopio a scansione elettronica, questo strumento continua ad essere utilizzato in quanto mantiene tutti i vantaggi dei microscopi con luce visibile, tra cui la possibilità di monitorare dei campioni biologici in condizioni fisiologiche per ore senza danneggiarli. Inoltre, tale strumento è caratterizzato da costi inferiori rispetto al microscopio a scansione elettronica e permette l'osservazione dei campioni in modo più rapido e con una modalità di utilizzo più intuitiva.

### 1.4.2. Microscopia elettronica a scansione

Il microscopio a scansione elettronica, in inglese *Scanning Electron Microscopy* (SEM), sfrutta l'interazione tra un fascio di elettroni e gli atomi che compongono il campione in esame al fine di generare immagini caratterizzate da ingrandimenti elevati, notevolmente maggiori rispetto alla microscopia ottica. In generale, osservando un oggetto, non è possibile risolvere due punti la cui distanza sia inferiore alla lunghezza d'onda ( $\lambda$ ) della sonda impiegata e la microscopia ottica ha come limite fisico la  $\lambda$  della luce. Gli elettroni usati nel SEM, sono caratterizzati da una lunghezza d'onda inferiore di circa tre ordini di grandezza rispetto a quella della luce, aumentando quindi in modo netto il potere risolutivo dello strumento.

Il SEM permette inoltre di acquisire immagini con maggiore profondità di campo ed è principalmente costituito da:

- una sorgente di elettroni dalla quale viene generato il fascio
- una colonna di lenti (elettrostatiche o elettromagnetiche) che permettono di focalizzare e direzionare il fascio
- alcuni detector che rilevano il segnale generato dall'interazione tra il fascio di elettroni e la superficie del campione in esame
- una piastra su cui posizionare il campione in analisi
- un sistema di vuoto

Tipicamente, in questa tecnica di microscopia, la sorgente è un filamento di Tungsteno che, per effetto termoionico, emette elettroni.

Tale fascio di elettroni viene successivamente accelerato tramite una differenza di potenziale attraverso una colonna di lenti per poi scansionare la superficie del campione.

L'interazione tra gli elettroni del fascio e la superficie del campione genera dei segnali che possono essere rilevati dai detector dello strumento al fine di ricostruire delle immagini o effettuare delle analisi elementari.

I segnali maggiormente utilizzati sono:

1. elettroni retrodiffusi (*backscattered electrons*, BSE)
2. elettroni secondari (*secondary electrons*, SE)
3. raggi X

Gli elettroni retrodiffusi nascono dall'interazione elastica tra gli elettroni del fascio e i nuclei degli atomi appartenenti al campione, vengono raccolti dal *backscattered electrons detector* (BSD) e permettono di ottenere un'immagine composizionale, nella quale la scala di grigio è funzione della composizione del campione. Nelle immagini costruite, le zone più scure corrispondono ad elementi con peso atomico minore mentre le zone più chiare ad elementi con peso atomico maggiore che restituiscono quindi più segnale.

Gli elettroni secondari vengono emessi dal materiale in seguito all'impatto con gli elettroni del fascio. Essendo questa, un'interazione anelastica, parte dell'energia viene persa perciò questi elettroni presentano un'energia sensibilmente minore rispetto a quelli BSE e vengono raccolti da un apposito detector chiamato *secondary electron detector* (SED).

Il rilevamento di tali elettroni permette di ottenere maggiori dettagli superficiali migliorando la tridimensionalità dell'immagine costruita grazie agli elettroni retrodiffusi.

Infine, i raggi X, generati in seguito all'interazione tra gli elettroni e gli atomi del campione, presentano un'energia caratteristica e, se rilevati per mezzo dell'apposito detector EDX (*Energy Dispersive X-Ray Analysis*), permettono di identificare gli elementi che costituiscono il campione dal punto di vista qualitativo e semi-quantitativo (30).

Quando la caratterizzazione SEM di un campione non riesce a fornire immagini con qualità sufficiente viene utilizzata la microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo (*Field Emission Scanning Electron Microscopy*, FE-SEM) la quale fornisce prove topografiche a elevati ingrandimenti con maggiore profondità di campo. Rispetto al SEM convenzionale, il FE-SEM produce infatti, immagini meno distorte elettrostaticamente con una risoluzione spaziale dalle tre alle sei volte superiore (31).

### **1.4.3. Diffrazione di raggi X**

La diffrazione di raggi X, conosciuta anche come *X-Ray Diffractometry* XRD, è una delle più importanti tecniche non distruttive impiegate nello studio di solidi cristallini.

I raggi X, impiegati per effettuare questo tipo di analisi, sono onde elettromagnetiche ad alta energia caratterizzate da una lunghezza d'onda compresa tra  $10^{-3}$  e  $10^1$  nm (32).

La generazione dei raggi X solitamente avviene in un tubo a raggi X mediante il bombardamento di un bersaglio metallico chiamato anodo con elettroni ad elevata velocità. Il trasferimento di energia dagli elettroni al materiale metallico causa delle momentanee vacanze di elettroni all'interno degli orbitali del materiale bersaglio. Tali vacanze vengono successivamente riempite da elettroni provenienti da livelli energetici superiori e ogni trasferimento di elettroni da uno stato energetico superiore ad uno inferiore provoca l'emissione di un fotone a raggi X con caratteristiche energetiche dipendenti dal tipo di materiale utilizzato come anodo (33).

I metodi XRD si basano sulla capacità dei cristalli di diffrangere i raggi X in modo caratteristico, consentendo un'analisi accurata della struttura e delle fasi presenti nel materiale in esame.

Per mezzo della posizione dei picchi ottenuti mediante questa analisi è possibile studiare i parametri reticolari e la composizione chimica del campione.

L'intensità dei picchi permette invece di ricavare informazioni sulla struttura cristallina e di effettuare quindi un'analisi quantitativa delle fasi presenti.

Infine, la forma dei picchi fornisce indicazione sulla dimensione dei cristalli all'interno del materiale (32).

## 1.5. Tecniche elettrochimiche

Al fine di caratterizzare il comportamento a corrosione di materiali metallici è possibile monitorare nel tempo parametri significativi quali il potenziale di libera corrosione oppure effettuare prove elettrochimiche, tra cui la polarizzazione potenziodinamica e la spettroscopia di impedenza elettrochimica. Le soluzioni utilizzate in tali test devono essere scelte in base alla tipologia di metallo caratterizzato e in funzione delle sue condizioni di utilizzo finale. Con l'obiettivo di indagare il comportamento a corrosione di materiali utilizzati in ambito biomedico, vengono tipicamente impiegate soluzioni che simulano l'ambiente corporeo.

### 1.5.1. Potenziale di libera corrosione (OCP)

Il potenziale di libera corrosione, definito anche potenziale di circuito aperto (*Open Circuit Potential*, OCP), permette di misurare la tensione a circuito aperto di una cella elettrochimica. Tale valore corrisponde alla differenza di potenziale misurata tra due terminali, più precisamente un elettrodo di lavoro ed uno di riferimento, non collegati ad un carico esterno quindi in assenza di corrente.

Nelle celle elettrochimiche in cui un elettrodo subisce una corrosione uniforme a circuito aperto, il potenziale di circuito aperto è influenzato dall'equilibrio tra due reazioni elettrochimiche che avvengono sulla superficie del campione: una reazione catodica e una anodica.

Un OCP costante per lunghi periodi di tempo (minuti) indica che il sistema è termodinamicamente stabile; le velocità della reazione anodica e di quella catodica sulla superficie del campione sono uguali, perciò, non è presente un flusso netto di corrente.

Se invece l'elettrodo si corrode attivamente, il valore della corrente per ciascuna delle reazioni è noto come corrente di corrosione (34).

Il monitoraggio del potenziale di libera corrosione nel tempo è la misura più semplice per indagare il comportamento a corrosione di un metallo. Durante la valutazione dell'OCP è possibile registrare rapidi cambiamenti di potenziale di corrosione che possono indicare una depolarizzazione o un rallentamento della reazione anodica dovuto alla formazione di uno strato di passivazione sulla superficie metallica.

### 1.5.2. Polarizzazione potenziodinamica (PDP)

Il test di polarizzazione potenziodinamica (*Potentiodynamic Polarization*, PDP) è un metodo utilizzato per analizzare il comportamento a corrosione di un materiale metallico in un ambiente corrosivo.

Le curve di polarizzazione permettono di studiare il comportamento di un materiale in funzione del potenziale a cui è sottoposto quando si trova immerso nell'ambiente di prova.

Tale caratterizzazione si esegue realizzando una cella elettrochimica composta da tre elettrodi: il campione assunto come elettrodo di lavoro (*Working Electrode*, WE), il controlettrodo (*Counter*, C) solitamente rappresentato da un filo di platino ed un elettrodo di riferimento (*Reference*, R). La cella elettrochimica viene infine riempita con un elettrolita.

All'elettrodo di lavoro viene applicato un potenziale, espresso in mV, che varia in modo controllato mediante l'utilizzo di un potenziostato e contemporaneamente viene misurato il valore di corrente, espresso in mA, che fluisce tra il campione e il controlettrodo.

Solitamente è anche presente un terzo elettrodo (riferimento) rispetto al quale vengono misurati con maggiore precisione i potenziali di polarizzazione a cui il campione è sottoposto poiché questo elettrodo non è direttamente coinvolto nel passaggio di corrente causato dalla variazione di potenziale.

L'andamento delle curve di polarizzazione dipende da vari parametri quali la composizione della soluzione elettrolitica impiegata, la microstruttura del metallo testato e la temperatura alla quale viene eseguita la misura.

Le curve di polarizzazione potenziodinamica relative a materiali con comportamento attivo-passivo come il titanio, di cui si riporta un esempio in Figura 1. 9, sono tipicamente caratterizzate dalla presenza di tre zone caratteristiche (35):

- Zona di attività: in questa regione il materiale è attivo e si corrode con velocità crescente all'aumentare del potenziale. La maggiore velocità di corrosione si registra in corrispondenza di un valore massimo di corrente denominato densità di corrente critica ( $i_{cr}$ ). Il valore di potenziale corrispondente alla  $i_{cr}$  è chiamato potenziale di passivazione primaria ( $E_{pp}$ ) ed il punto di coordinate ( $i_{cr}$ ,  $E_{pp}$ ) viene definito picco di attivazione e corrisponde fisicamente alla formazione di prodotti di corrosione protettivi ossia alla costituzione del film di passivazione del metallo.
- Zona di passività: a valori di potenziale superiori al potenziale di passivazione è presente lo strato di passivazione sulla superficie del materiale, perciò la velocità di corrosione diminuisce velocemente fino a raggiungere un valore minimo individuato da ( $i_p$ ,  $E_p$ ) dove  $i_p$  prende il nome di corrente di passivazione ed  $E_p$  rappresenta il potenziale di passivazione.
- Zona di transpassività: in tale regione si verifica nuovamente il processo di corrosione del materiale che avviene distruggendo lo strato protettivo, il quale perde la sua stabilità a potenziali superiori ad un valore critico definito potenziale di breakdown o transpassivazione ( $E_t$ ).

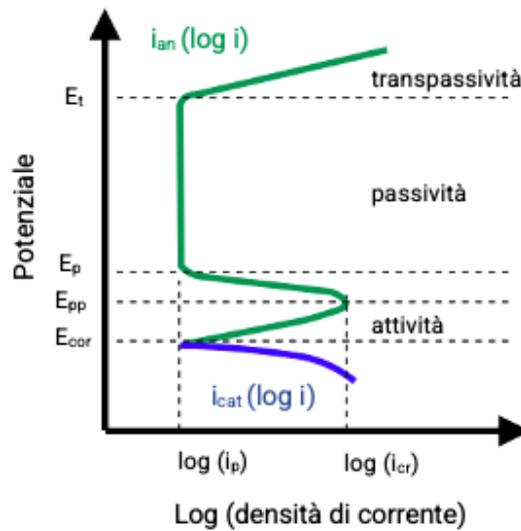


Figura 1. 9 Curva di polarizzazione potenziodinamica potenziale in funzione della densità di corrente espressa in logaritmo tipica di materiali a comportamento attivo-passivo.  $E_{cor}$ : potenziale di corrosione;  $E_{pp}$ : potenziale di passivazione primaria;  $E_p$ : potenziale di passivazione;  $E_t$ : potenziale di transpassivazione;  $i_p$ : corrente di passivazione;  $i_{cr}$ : corrente critica;  $i_{an}$ : corrente anodica;  $i_{cat}$ : corrente catodica.

La correlazione tra l'intensità di corrente elettrica che circola in una cella elettrochimica e la differenza di potenziale tra anodo e catodo è data dall'Equazione 1. 2 di Butler-Volmer, dove  $I$  è la corrente elettrica circolante nell'elettrodo;  $A$  è l'area della superficie elettrodica attiva espressa in  $m^2$  ed  $i_0$  è la densità di corrente di scambio espressa in  $A/m^2$ .

$$I = A \cdot i_0 \cdot \left[ e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot (E - E_{eq})}{R \cdot T}} - e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot (E - E_{eq})}{R \cdot T}} \right] \quad \text{Equazione 1. 2}$$

Il parametro  $i_0$  corrisponde alla densità di corrente presente in assenza di fenomeni elettrolitici e in condizioni di sovratensione nulla.

Il potenziale dell'elettrodo  $E$  ed il potenziale di equilibrio  $E_{eq}$  sono espressi in V, mentre  $F$  è la costante di Faraday,  $R$  è la costante universale dei gas e  $T$  è la temperatura assoluta in K. Infine, il parametro  $n$  rappresenta il numero di elettroni coinvolti mentre  $\alpha$  è il coefficiente di trasferimento di carica (36).

Questa equazione presenta due casi limite in relazione ai valori di sovratensione; in particolare, nella regione a bassi valori di sovratensione, questa formulazione si riduce alla forma espressa nell'Equazione 1. 3, dalla quale si deduce facilmente che per uguali valori di potenziale d'elettrodo e di potenziale d'equilibrio si ottiene una corrente nulla attraverso la cella elettrochimica.

$$i = i_0 \frac{nF}{RT} (E - E_{eq}) \quad \text{Equazione 1. 3}$$

Ad elevati valori di sovratensione invece, l'equazione di Butler-Volmer si riconduce alla legge di Tafel che mette in relazione l'intensità di corrente elettrica che circola in una cella elettrochimica con la sovratensione secondo l'Equazione 1. 4, dove  $\eta$  è la sovratensione,  $a$  e  $b$  sono costanti di Tafel e  $i$  è la densità di corrente (37).

$$\eta = a \pm b \cdot \log(i)$$

Equazione 1. 4

Dato che la corrente elettrica presente in una cella è correlata alla velocità della reazione elettrochimica che avviene all'interno della cella stessa, la legge di Tafel permette quindi di esplicitare la relazione tra la velocità della reazione elettrochimica e la differenza di potenziale elettrico tra anodo e catodo.

Applicando il metodo di estrapolazione di Tafel, come mostrato in Figura 1. 10, è possibile approssimare linearmente l'andamento delle curve di polarizzazione potenziodinamica al fine di ricavare i valori di corrente di corrosione  $i_{corr}$  e potenziale di corrosione  $E_{corr}$  particolarmente utili per valutare il comportamento a corrosione del materiale in esame.

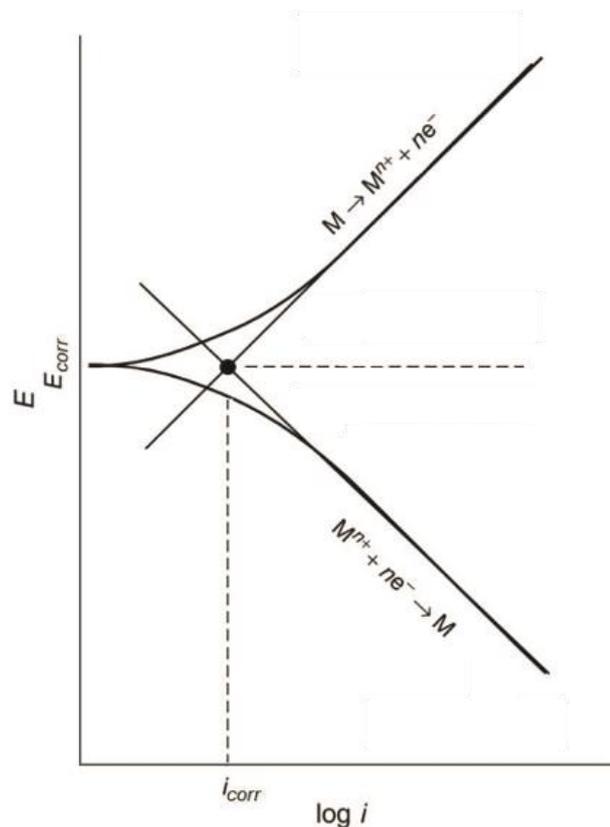


Figura 1. 10 Cinetica dell'elettrodo espressa dall'equazione di Butler-Volmer, tracciata in una scala semilogaritmica che mostra che i valori di densità di corrente di corrosione e potenziale di corrosione possono essere ottenuti dall'intercetta. Immagine presa da (38) con modifiche.

### 1.5.3. Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS)

La spettroscopia di impedenza elettrochimica, in inglese *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS) è una tecnica non distruttiva che permette di indagare il comportamento a corrosione dei materiali metallici.

Questa tecnica prevede l'applicazione, tra elettrodo di lavoro ed elettrodo di riferimento, di un potenziale sinusoidale di frequenza variabile in un intervallo definito per poi misurare la corrente alternata indotta che passa tra elettrodo di lavoro e controelettrodo.

Il segnale sinusoidale di potenziale può essere espresso in funzione del tempo (t) secondo l'Equazione 1. 5, nella quale  $V_0$  è l'ampiezza del segnale e  $\omega$  è la frequenza angolare in rad/s espressa come  $\omega=2\pi f$  con f che corrisponde alla frequenza in Hz ( $\text{Hz}=\text{s}^{-1}$ ).

$$V(t) = V_0 \sin(\omega t) \quad \text{Equazione 1. 5}$$

In un sistema lineare, per il quale vale il principio di sovrapposizione degli effetti, la corrente indotta da un potenziale sinusoidale è anch'essa un segnale sinusoidale con medesima frequenza, ma spostata di fase con uno sfasamento  $\phi$  e differente ampiezza  $I_0$ , come illustrato in Figura 1. 11.

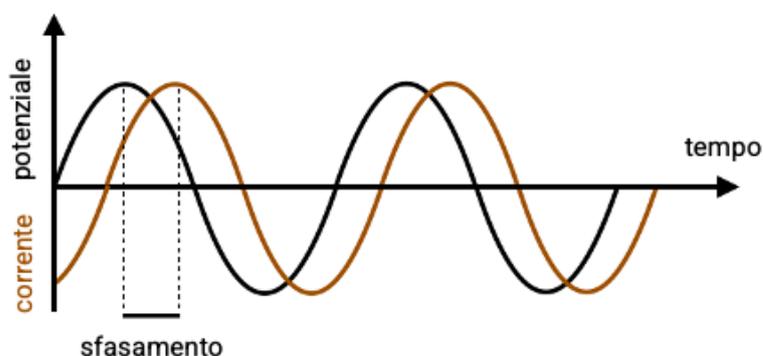


Figura 1. 11 Risposta della corrente ad un potenziale applicato di tipo sinusoidale, per un sistema lineare.

Il segnale sinusoidale di corrente può essere espresso in funzione del tempo tramite l'Equazione 1. 6:

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad \text{Equazione 1. 6}$$

Il rapporto  $\frac{V(t)}{I(t)}$  determina il valore di impedenza  $Z(\omega)$  che deriva dall'applicazione della tensione all'interfaccia elettrochimica e può essere espresso, tramite la

teoria dei numeri complessi, come somma di una parte reale e di una parte immaginaria secondo l'Equazione 1. 7 e l'Equazione 1. 8.

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{|E_0| \sin(\omega t)}{|I_0| \sin(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t - \phi)} \quad \text{Equazione 1. 7}$$

$$Z(\omega) = Z_{Re} + jZ_{Im} \quad j = \sqrt{-1} \quad \text{Equazione 1. 8}$$

È possibile quindi ricavare il modulo dell'impedenza utilizzando l'Equazione 1. 9 e la fase utilizzando la successiva Equazione 1. 10 (39):

$$|Z| = \sqrt{Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2} \quad \text{Equazione 1. 9}$$

$$\varphi = \arctan \frac{Z_{Im}}{Z_{Re}} \quad \text{Equazione 1. 10}$$

I dati acquisiti tramite le misure di impedenza elettrochimica possono essere rappresentati in diversi domini, tra cui il dominio del tempo e della frequenza. Nel dominio del tempo, i dati sono rappresentati come ampiezza del segnale rispetto al tempo. Per ottenere la rappresentazione dei dati nel dominio della frequenza a partire dai dati espressi nel dominio del tempo è necessario servirsi della trasformata di Fourier, mentre per effettuare la trasformazione inversa si ricorre all'antitrasformata di Fourier.

Nel dominio della frequenza, i dati vengono rappresentati per mezzo dei grafici di Bode e di Nyquist. I diagrammi di Bode riportano il logaritmo del modulo del valore di impedenza e l'angolo di fase, espresso in gradi, in funzione del logaritmo della frequenza. Il diagramma di Nyquist riporta invece, il valore della parte immaginaria dell'impedenza ( $Z_{Im}$ ), che corrisponde alla natura capacitiva o induttiva della cella, in funzione del valore della parte reale dell'impedenza ( $Z_{Re}$ ). I dati acquisiti per mezzo della spettroscopia di impedenza elettrochimica vengono generalmente analizzati costruendo un modello dello spettro costituito da elementi elettrici interconnessi tra loro. Poiché il modello di circuito equivalente sia utile è necessario attribuire ad ogni elemento elettrico inserito al suo interno, un significato fisico nel sistema in esame.

Tra gli elementi dei circuiti elettrici maggiormente utilizzati vi sono il resistore, l'induttore, il condensatore, l'impedenza infinta di Warburg e l'elemento a fase costante (CPE).

In un resistore, l'impedenza è indipendente dalla frequenza e presenta solo la componente reale secondo l'Equazione 1. 11 dove R rappresenta la resistenza al passaggio di corrente.

La corrente che attraversa un resistore è caratterizzata da uno sfasamento nullo rispetto al potenziale.

$$Z = R \quad \text{Equazione 1. 11}$$

In un induttore, l'impedenza aumenta all'aumentare della frequenza e presenta unicamente la componente immaginaria secondo l'Equazione 1. 12 dove l'induttanza (L), misurata in Henry (H), è il campo magnetico generato quando una corrente fluisce all'interno di un solenoide. Omega ( $\omega$ ) rappresenta invece la frequenza angolare e può essere calcolata mediante l'Equazione 1. 13 nella quale T è il periodo espresso in secondi.

$$Z = j\omega L \quad j = \sqrt{-1} \quad \text{Equazione 1. 12}$$

$$\omega = \frac{2\pi}{T} \quad \text{Equazione 1. 13}$$

Il comportamento di un condensatore è diametralmente opposto a quello di un induttore in quanto, l'impedenza diminuisce all'aumentare della frequenza. Nel dominio delle frequenze, la capacità (C) contribuisce all'impedenza solo nella parte immaginaria secondo l'Equazione 1. 14. In tale equazione,  $j\omega C$  viene definita ammettenza (Y) e viene misurata in siemens (S). La corrente che attraversa un condensatore mostra uno sfasamento di  $-90^\circ$  rispetto alla fase del potenziale.

$$Z = \frac{1}{j\omega C} \quad j = \sqrt{-1} \quad \text{Equazione 1. 14}$$

Infine, vi sono l'impedenza infinita di Warburg e l'elemento a fase costante (*constant phase element*, CPE). La prima è stata appositamente ideata per descrivere fenomeni diffusivi presenti in caso di reazione di ossido-riduzione tra l'elettrodo e l'interfaccia. L'impedenza di questo elemento elettrico aumenta al diminuire della frequenza del potenziale imposto e si può ricavare mediante l'Equazione 1. 15 nella quale sigma ( $\sigma$ ) è il coefficiente di Warburg. Poiché l'impedenza della parte reale equivale a quella della parte immaginaria, nel diagramma di Nyquist la resistenza di Warburg appare come una linea a  $45^\circ$ .

$$Z = \frac{\sigma}{\sqrt{j\omega}} \quad j = \sqrt{-1} \quad \text{Equazione 1. 15}$$

Il CPE rappresenta invece, una relazione empirica sviluppata per descrivere la dipendenza dalla frequenza dell'impedenza di un elemento circuitale reale.

L'elemento a fase costante serve per descrivere fenomeni legati alla porosità, alla rugosità, allo spessore, alla distribuzione non uniforme della corrente, alla composizione dell'elettrodo ed a reazioni chimiche nell'elettrodo.

Il contributo di impedenza di un CPE è dato dall'Equazione 1. 16 dove N può assumere valori compresi tra -1 ed 1. Tale equazione può rappresentare una capacità pura se  $N=1$ , un'impedenza di Warburg se  $N=0,5$ , una resistenza pura se  $N=0$  e un'induttanza pura se  $N=-1$ .

$$Z = \frac{\sigma}{(j\omega)^N} \quad j = \sqrt{-1}$$

Equazione 1. 16

La Tabella 1. 2 riporta gli elementi dei circuiti elettrici maggiormente utilizzati con le loro proprietà.

Componente	Lettera	Simbolo	Impedenza
Resistore	R		$Z=R$
Induttore	L		$Z=j\omega L$
Condensatore	C		$Z=1/j\omega C$
Impedenza infinita di Warburg	W		$Z=\sigma/(j\omega)^{1/2}$
Elemento a fase costante (CPE)	Q		$Z= \sigma/(j\omega)^N$

Tabella 1. 2 Principali elementi dei circuiti elettrici con rispettive proprietà.

Il modello più semplice utilizzato per rappresentare i circuiti elettrochimici è il circuito di Randles semplificato, che consiste in un circuito RC riportato in Figura 1. 12.

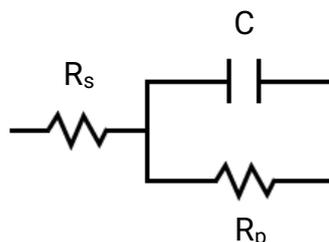


Figura 1. 12 Circuito di Randles semplificato: circuito RC.

In tale modello,  $R_s$  rappresenta la resistenza intrinseca dell'elettrolita mentre il condensatore C rappresenta il doppio strato elettrico che si genera tra l'elettrodo e l'elettrolita per via degli ioni che migrano dalla soluzione alla superficie dell'elettrodo.

La capacità dipende da diversi parametri come, per esempio, il potenziale applicato o la temperatura di lavoro.

Infine, la resistenza  $R_p$  posta in parallelo al condensatore, è la resistenza di polarizzazione dell'elettrodo.

Si considera infatti che, applicando all'elettrodo un potenziale differente dal valore OCP, questo venga polarizzato e possa indurre una corrente causata dalle reazioni elettrochimiche presenti sulla superficie dell'elettrodo stesso.

La resistenza di polarizzazione  $R_p$  è inversamente proporzionale alla velocità di corrosione del materiale.

Nello studio della resistenza a corrosione di materiali metallici, per rappresentare al meglio il comportamento non ideale della capacità, si può utilizzare il CPE in modo da costruire un modello in grado di descrivere in maniera più accurata il comportamento dell'elettrodo.

Il modello di circuito costruito utilizzando la cella di Randles semplificata può essere complicato aggiungendo tante maglie RC, in serie alla precedente, quante sono le costanti di tempo individuate in modo qualitativo nel diagramma di Nyquist come semicirconferenze.

Tale modello può essere utile, per esempio, nello studio di materiali che presentano strati di passivazione oppure rivestimenti artificiali e che quindi sono caratterizzati dalla presenza di più di un'interfaccia con la soluzione elettrolitica. Attualmente, nelle analisi EIS, i parametri del modello vengono calcolati per mezzo di un software che permette di stimare tutti i parametri del modello in modo da ottenere un fitting iniziale che può successivamente essere ottimizzato agendo singolarmente sul valore di ogni parametro.

## 2. Materiali e metodi

Nel presente capitolo vengono illustrati i materiali impiegati, le modalità di preparazione dei campioni e la strumentazione utilizzata per la caratterizzazione morfologica e microstrutturale e la valutazione del comportamento a corrosione dei campioni.

In questo lavoro di tesi sperimentale viene studiata la resistenza a corrosione di campioni in titanio commercialmente puro realizzati presso il Politecnico di Torino tramite *Selective Laser Melting* (SLM) con differenti parametri di stampa. Un campione dello stesso materiale, prodotto per colata, è stato utilizzato come riferimento in modo da confrontare il comportamento a corrosione dei campioni stampati con quello del campione fabbricato tradizionalmente.

In seguito al monitoraggio della tensione a circuito aperto (OCP), sono state condotte misurazioni elettrochimiche mediante la tecnica di polarizzazione potenziodinamica (PDP) per individuare quali parametri di stampa permettessero la realizzazione di campioni maggiormente resistenti alla corrosione. I campioni così identificati sono stati successivamente sottoposti a misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) valutando la resistenza a corrosione del materiale per 264 ore.

Inoltre, è stata indagata la correlazione tra i risultati delle misure elettrochimiche e caratteristiche quali porosità e microstruttura dei campioni per evidenziare l'influenza del metodo di produzione sulle proprietà finali dei componenti.

Le tecniche di analisi che hanno permesso la caratterizzazione morfologica della superficie del materiale e la valutazione della microstruttura dei campioni in esame sono la microscopia ottica e la microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo (FESEM).

### 2.1. Fabbricazione dei campioni

I campioni di Ti-CP oggetto di studio sono stati fabbricati mediante la tecnica di stampa 3D *Selective Laser Melting*, utilizzando il sistema Concept Laser Mlab Cusing R.

Per indagare l'effetto di una singola variabile di processo, i campioni sono stati prodotti modificando la sola velocità di scansione e mantenendo invariati gli altri parametri.

I set di parametri utilizzati nel processo di realizzazione sono riportati nella Tabella 2. 1.

Set di campioni	Velocità di scansione (mm/s)	Potenza (W)	Distanza tra le tracce (mm)	Spessore dello strato (mm)
A	900	95	0,098	0,025
B	600			
C	400			
D	200			

Tabella 2. 1 Set di parametri utilizzati nella fabbricazione dei campioni in Ti-CP tramite SLM.

Per ogni gruppo, indicato con le lettere A, B, C e D, sono stati prodotti 4 campioni la cui forma consiste in un parallelogramma con dimensioni di 10 mm x 10 mm x 12 mm come illustrato in Figura 2. 1.



Figura 2. 1 Campione in Ti-CP di dimensioni 10 mm x 10 mm x 12 mm fabbricato mediante SLM.

## 2.2. Caratterizzazione morfologica e della microstruttura

La caratterizzazione della morfologia e della microstruttura dei campioni è stata eseguita mediante osservazione per mezzo delle tecniche di microscopia ottica ed elettronica.

### 2.2.1. Preparazione dei campioni

La superficie dei campioni destinati alle analisi morfologiche e microstrutturali è stata lucidata manualmente impiegando la lappatrice Mecatech 234 illustrata in Figura 2. 2. Al supporto circolare rotante della macchina sono state fissate delle carte abrasive in SiC di finezza crescente 800, 1200, 2000 e 2500. La lucidatura è stata ottenuta mantenendo la superficie del campione a contatto con le carte abrasive rotanti, lubrificate con acqua.



Figura 2. 2 Lappatrice Mecatech 234.

In seguito all'utilizzo progressivo delle carte abrasive di finezza esplicitata, la lucidatura a specchio dei campioni è stata ottenuta applicando sul supporto rotante della lappatrice un panno periodicamente impregnato di una sospensione con composizione in volume riportata in Tabella 2. 2.

$H_2O_2$ (%)	$SiO_2$ (%)	$H_2O$ (%)
13	22	65

Tabella 2. 2 Composizione in volume della sospensione utilizzata per impregnare il panno durante la lucidatura a specchio dei campioni.

Per ogni set di parametri di stampa sono stati lucidati a specchio due campioni individuando rispettivamente una superficie perpendicolare ed una superficie parallela alla direzione di costruzione dei campioni durante il processo di stampa 3D come mostrato in Figura 2. 3. Al termine della lucidatura a specchio, tutte le superfici sono state pulite dapprima utilizzando un tensioattivo e successivamente tramite bagno ad ultrasuoni in acqua distillata per rimuovere le impurità presenti utilizzando il pulitore Labsonic Falc.



*Figura 2. 3 Lucidatura a specchio delle superfici dei campioni destinati alle analisi morfologiche e microstrutturali. A sinistra è raffigurata la lucidatura della superficie perpendicolare alla direzione di stampa del campione mentre a destra quella parallela.*

Al fine di osservare la microstruttura dei campioni è stato eseguito l'attacco metallografico delle superfici in esame utilizzando una soluzione acida di composizione in volume riportata in Tabella 2. 3 ed utilizzata nel lavoro svolto da Dongdong Gu et al. (27). Le superfici dei campioni precedentemente lucidate sono state immerse nella soluzione acida per la durata di 20 secondi per poi risciacquare il campione immergendolo dapprima in acqua distillata e successivamente pulendolo con acqua corrente.

Prima dell'osservazione le superfici sono state accuratamente asciugate tramite aria compressa per evitare la formazione di aloni.

<b>H<sub>2</sub>O</b> (%)	<b>HNO<sub>3</sub></b> (%)	<b>HF</b> (%)
94	4	2

*Tabella 2. 3 Composizione in volume della soluzione acida utilizzata per eseguire l'attacco metallografico ed osservare la microstruttura dei campioni.*

### **2.2.2. Microscopia ottica**

L'osservazione delle superfici dei campioni, è stata condotta mediante l'utilizzo del microscopio ottico Leica DMI 5000M acquisendo immagini rappresentative a diversi ingrandimenti. Lo strumento utilizzato, raffigurato in Figura 2. 4, consiste in un microscopio ottico rovesciato caratterizzato da una sorgente luminosa alogena con spettro nel campo del visibile. Tale microscopio è di tipo composto in quanto presenta sia l'oculare che l'obbiettivo e permette di ottenere un ingrandimento del campione da 50 a 1000 volte.



*Figura 2. 4 Microscopio ottico Leica DMI 5000M.*

Dapprima sono state osservate le superfici dei campioni immediatamente dopo la lucidatura e la pulizia delle stesse per poi ripetere l'osservazione di tutti i campioni in seguito all'attacco metallografico, eseguito per evidenziare la microstruttura del materiale metallico. L'analisi morfologica è stata condotta osservando per ogni set di parametri di stampa, sia la faccia parallela alla direzione di fabbricazione del campione sia la faccia perpendicolare in modo da poter evidenziare eventuali differenze dipendenti dal processo di fabbricazione.

### **2.2.2.1. Porosità**

La valutazione della porosità presente nei campioni analizzati è stata condotta per mezzo della tecnica di microscopia ottica. In particolare, tramite il microscopio Leica DMI 5000M, è stata effettuata una campionatura delle superfici osservate acquisendo almeno 30 immagini per ogni campione.

Anche in questo caso, per ogni set di parametri di fabbricazione sono state campionate le due superfici: parallela e perpendicolare rispetto alla direzione di costruzione.

La percentuale di porosità della superficie del campione è stata successivamente calcolata analizzando tutte le immagini acquisite mediante il software ImageJ, seguendo i passaggi riportati nel diagramma di flusso illustrato in Figura 2. 5.

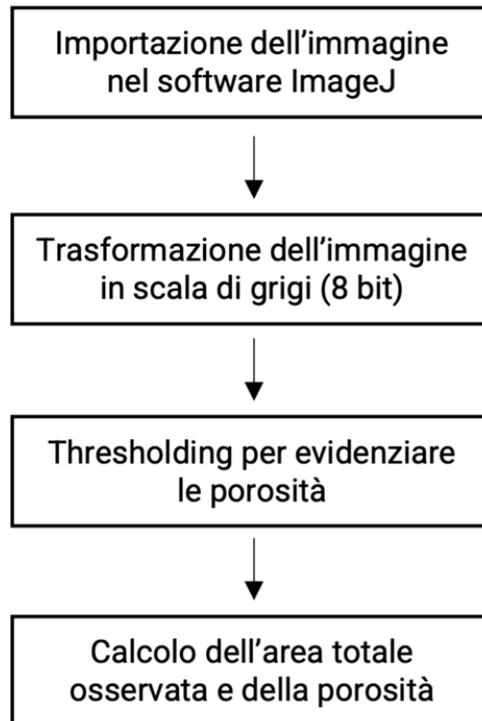


Figura 2. 5 Diagramma di flusso delle operazioni eseguite sulle immagini per il calcolo della porosità tramite il software ImageJ.

Questo programma open source, programmato in Java, permette di trasformare le immagini acquisite mediante il microscopio ottico in scala di grigi (8 bit) per poi calcolare l'area e le statistiche sui valori dei pixel appartenenti a regioni selezionate dall'utente mediante opportune modifiche del valore di *threshold*. La porosità viene quindi ricavata, per ogni immagine processata, come area percentuale dei pixel neri rispetto all'area totale esaminata, come rappresentato in Figura 2. 6.

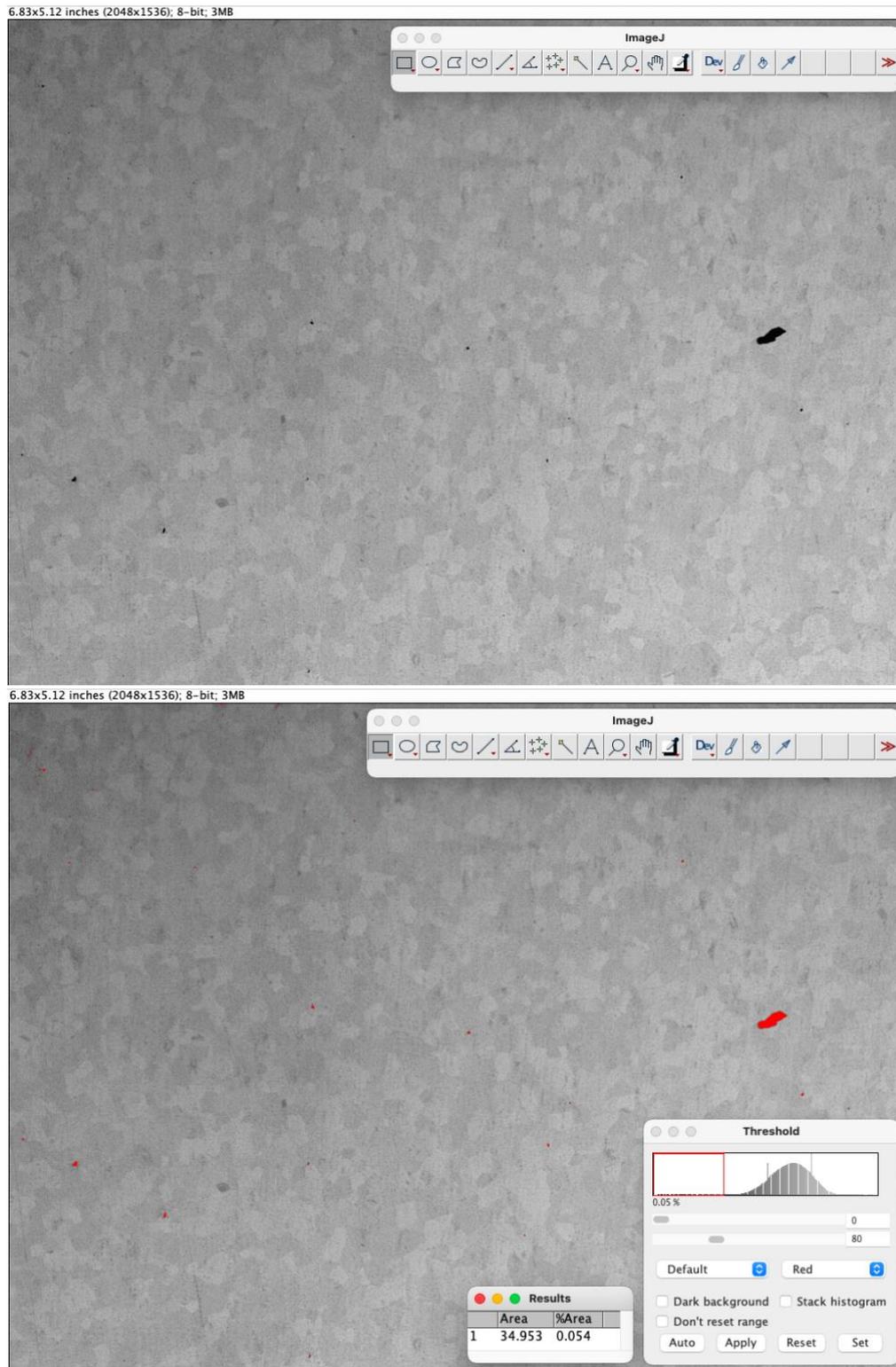


Figura 2. 6 Interfaccia del software ImageJ per il calcolo della porosità della superficie dei campioni. In alto viene illustrata l'immagine importata nel software ImageJ mentre in basso viene evidenziata l'operazione di thresholding. Il valore Area riportato nella tabella Results corrisponde all'area totale esaminata espressa in  $\mu\text{m}$  mentre il valore %Area rappresenta la porosità espressa in percentuale.

### **2.2.3. Microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo (FESEM)**

Le superfici di tutti i campioni sono state osservate mediante microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo con lo strumento FESEM Supra 40 prodotto da Zeiss con sede in Germania e dotato di EDS INCA x-sight prodotto dalla società di produzione e ricerca inglese Oxford Instruments.

Tutte le superfici osservate sono state dapprima lucidate a specchio e successivamente sottoposte ad un attacco metallografico condotto immergendo il campione nella soluzione acida di composizione in volume riportata in Tabella 2. 3 per 20 s.

Al fine di evidenziare eventuali differenze microstrutturali tra i campioni ottenuti mediante SLM con differenti parametri di stampa ed il campione ottenuto tramite colata sono state acquisite immagini SEM a diversi ingrandimenti, in particolare con ingrandimenti pari a 2000, 5000, 20000, 50000 e 70000.

### **2.2.4. Diffrazione di raggi X**

Per individuare e quantificare le fasi presenti nel titanio prodotto mediante SLM è stata effettuata un'analisi diffrattometrica mediante l'utilizzo di raggi X su di un campione per ogni set di parametri di stampa e sul campione prodotto per colata preso come riferimento.

La diffrazione di raggi X è stata eseguita presso il Politecnico di Torino utilizzando il diffrattometro Panalytical X'PERT PRO PW3040/60 con radiazione Cu K $\alpha$  a 40 kV e 40 mA. Il programma impiegato prevede il movimento continuo del braccio di rotazione del diffrattometro con una variazione dell'angolo di diffrazione pari a  $2\theta$  da 10° a 90° con step size di 0,013° e tempo per step pari a 25 secondi.

Lo spessore massimo del campione consentito dal macchinario in dotazione corrisponde a circa 0,4 cm perciò tutti i campioni, di spessore 1 cm, sono stati tagliati.

Per eseguire l'operazione di taglio è stata impiegata la troncatrice metallografica di precisione ad umido compatta con movimento automatico Brillant 220 prodotta da QATM con sede in Germania.

Gli spettri ottenuti dall'analisi XRD sono stati processati utilizzando il software HighScore che permette di identificare i picchi presenti mediante un comando automatico o manuale per poi confrontare l'intero spettro sperimentale con degli spettri teorici presenti in schede cristallografiche salvate nel database.

Tali schede vengono classificate, all'interno del database, in relazione alla loro qualità o ai parametri ambientali nei quali sono state ottenute.

Dopo aver paragonato lo spettro sperimentale con quelli teorici, il software procede ad assegnare un punteggio di corrispondenza da 1 a 100 tra lo spettro analizzato e quello noto presente nelle schede cristallografiche.

In questo modo è possibile, analizzando il valore di corrispondenza, capire quali elementi sono presenti nel campione in studio e quali invece non risultano per via della totale mancanza dei picchi caratteristici.

## 2.3. Caratterizzazione del comportamento a corrosione

Al fine di caratterizzare il comportamento a corrosione dei campioni in Ti-CP prodotti tramite additive manufacturing sono state effettuate prove elettrochimiche quali il monitoraggio del potenziale di libera corrosione (OCP), la polarizzazione potenziodinamica (PDP) e la spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS).

### 2.3.1. Preparazione dei campioni

I campioni destinati alle prove elettrochimiche sono stati inglobati in resina epossidica previa applicazione dell'elettrodo.

L'elettrodo è costituito da un filo di rame fissato tramite colla d'argento alla superficie del campione parallela a quella da analizzare.

Dopo aver accuratamente fissato l'elettrodo, i campioni sono stati adagiati al centro di un supporto in silicone di diametro 25 mm, all'interno del quale è stata successivamente colata la resina tricomponente Demotec 10. La dose dei componenti utilizzata per ottenere il quantitativo di resina necessario per inglobare un singolo campione è riportata in Tabella 2. 4.

Polvere (g)	Scioppo (g)	Liquido (g)
8	4	2

Tabella 2. 4 Dosi, espresse in grammi, necessarie per inglobare un campione nella resina Demotec 10 tricomponente.

I campioni sono stati posizionati in modo tale da esporre unicamente la superficie da sottoporre alle prove sperimentali come mostrato in Figura 2. 7. Per ogni set di parametri sono stati quindi inglobati nella resina epossidica due campioni, il primo con esposta la superficie parallela alla direzione di fabbricazione ed il secondo con esposta la superficie perpendicolare.

Tutti i campioni sono stati successivamente lucidati manualmente mediante lappatrice Mecatech 234 applicando carte abrasive in SiC di finezza crescente 800, 1200, 2000 e 2500.



Figura 2. 7 Campione inglobato nella resina tricomponente Demotec 10 previa applicazione dell'elettrodo.

Solamente i campioni destinati ad essere sottoposti alle prove di spettroscopia di impedenza elettrochimica sono stati ulteriormente lucidati a specchio mediante l'utilizzo di un panno periodicamente lubrificato con la sospensione di composizione in volume riportata in Tabella 2. 2.

Prima di essere sottoposti alle prove sperimentali, tutti i campioni sono stati accuratamente puliti mediante bagno ad ultrasuoni in etanolo utilizzando lo strumento Labsonic Falc con lo scopo di rimuovere eventuali impurità superficiali.

### 2.3.2. Configurazione della cella elettrochimica

Per tutte le prove elettrochimiche è stata utilizzata una cella a tre elettrodi costituita dal campione, assunto come elettrodo di lavoro (*Working Electrode*, WE); dal controelettrodo inerte (*Counter*, C) rappresentato da un filo di platino ed infine da un elettrodo di riferimento (*Reference*, R) in Ag/AgCl.

Al fine di simulare l'ambiente biologico, la cella elettrochimica è stata riempita con 250 mL di soluzione salina bilanciata di Hanks ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0,185 g/L;  $\text{MgSO}_4$  0,097647 g/L; KCl 0,4 g/L;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0,06 g/L; NaCl 8,0 g/L;  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,04788 g/L; D-Glucose 1,0 g/L; Phenol Red · Na 0,011 g/L) acquistata da Sigma-Aldrich.

L'elettrolita è stato preparato in un matraccio da 1L inserendo 100 mL di soluzione salina bilanciata di Hanks e 0,35 g di bicarbonato di sodio per poi portare a volume con acqua distillata.

All'interno della cella, il campione è stato posizionato in modo tale che la superficie in esame fosse completamente immersa nella soluzione elettrolitica ed orientata verso il controelettrodo e l'elettrodo di riferimento.

### 2.3.3. Prove elettrochimiche

Le misure elettrochimiche sono state condotte collegando i tre elettrodi della cella elettrochimica al potenziostato Ivium-n-Stat, raffigurato in Figura 2. 8, a sua volta collegato ad un computer per mezzo di un cavo USB. Successivamente, il software IviumSoft è stato impostato in modo opportuno per ogni prova. In particolare, dopo il monitoraggio del potenziale di libera corrosione, sono state condotte prove di polarizzazione potenziodinamica e prove di spettroscopia di impedenza elettrochimica.



Figura 2. 8 Potenziostato Ivium-n-Stat.

#### 2.3.3.1. Polarizzazione potenziodinamica

Le curve di polarizzazione potenziodinamica sono state acquisite per mezzo del potenziostato Ivium-n-Stat, applicando una sovratensione nell'intervallo da  $-0,7\text{ V}$  a  $+ 5,0\text{ V}$  rispetto al valore di OCP precedentemente monitorato per 1h. Il potenziale è stato incrementato con un valore di  $E_{\text{step}}$  pari a  $1\text{ mV}$  mentre i dati sono stati acquisiti con una velocità di scansione pari a  $1\text{ mV/s}$ .

Le prove di polarizzazione potenziodinamica sono state condotte simulando la temperatura corporea di  $37\text{ °C}$  utilizzando un bagno termostatico prodotto da AtsFaar Industries. Lo strumento è costituito da un contenitore riempito di acqua riscaldata la cui temperatura viene controllata per mezzo di un termostato in modo da permettere l'incubazione dei campioni per lunghi periodi di tempo tramite bagnomaria.

Tutte le misure sono state ripetute per tre volte su ciascuna tipologia di campione (SLM parallelo e SLM perpendicolare per ognuno dei quattro set di parametri di stampa e campione cast di riferimento), lucidando la superficie tra un test ed il successivo.

Per eseguire l'analisi dei dati acquisiti ed applicare il metodo di estrapolazione di Tafel, utilizzato per ottenere i valori di corrente di corrosione  $I_{\text{corr}}$  e potenziale di

corrosione  $E_{\text{corr}}$  dalle curve di polarizzazione, è stato utilizzato il software IviumSoft.

### **2.3.3.2. Spettroscopia di impedenza elettrochimica**

Lo studio del comportamento a corrosione ha avuto la durata complessiva di 264 h ed ha interessato i campioni cast, ossia prodotto per colata, SLM parallelo e SLM perpendicolare del set di parametri di stampa B, caratterizzati quindi da una velocità di scansione pari a 600 mm/s durante la fabbricazione ed individuati come più performanti per mezzo delle analisi precedenti.

Le misure di impedenza sono state condotte nel range di frequenze da  $10^5$  Hz a  $10^{-2}$  Hz, applicando un valore di potenziale alternato pari a 0,01 V.

Lo strumento è stato impostato in modo da rilevare valori di corrente compresi tra 100 pA e 100 mA con un periodo di acquisizione pari a 2,0 s.

Il comportamento a corrosione è stato valutato simulando la temperatura corporea di 37 °C incubando la cella elettrochimica all'interno di un forno da laboratorio prodotto da Memmert.

I dati sono stati acquisiti ad intervalli regolari dopo 1h, 3h, 5h, 24h e successivamente ogni 24h fino a raggiungere 264h dopo l'immersione del campione nella soluzione elettrolitica.

Gli spettri d'impedenza sono stati analizzati tramite circuiti elettrici equivalenti utilizzando il software IviumSoft.

### 3. Risultati e discussione

In questo capitolo vengono presentati i risultati ottenuti dalle prove sperimentali effettuate per studiare il comportamento a corrosione del titanio commercialmente puro prodotto utilizzando le tecniche SLM e colata.

Nella prima sezione viene analizzata la microstruttura dei campioni, osservata tramite microscopia ottica dopo aver effettuato un attacco metallografico delle superfici.

Nella seconda sezione viene valutata la porosità dei campioni in relazione ai differenti parametri di stampa utilizzati nel processo di produzione.

Infine, nella terza ed ultima sezione vengono riportati e discussi i risultati ottenuti dalle misure di polarizzazione potenziodinamica e dalle misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica, condotte per studiare il comportamento a corrosione del materiale. Vengono quindi esaminati gli spettri di impedenza tramite i modelli di circuito elettrico equivalente e l'andamento della resistenza al trasferimento di carica nel tempo in modo da illustrare sia le differenze di comportamento tra i campioni ottenuti mediante differenti metodi produttivi, sia quelle osservate per i campioni fabbricati tramite SLM sulle sezioni parallela e perpendicolare rispetto alla direzione di stampa.

#### 3.1. Microstruttura

A temperatura ambiente la microstruttura tipica del titanio non legato o commercialmente puro consiste in una struttura 100% HCP denominata fase  $\alpha$ . La fase  $\alpha$  è caratterizzata da una microstruttura lamellare o globulare equiassica in base al processo di raffreddamento del materiale.

La fase alpha primaria è solitamente presente in forma globulare equiassica ottenuta da un processo di ricristallizzazione della fase  $\alpha$  stessa quando il materiale viene lavorato al di sotto della temperatura di transizione di fase.

Tale fase viene distinta dalla fase alpha secondaria che deriva invece dalla trasformazione della fase  $\beta$  ad opera del raffreddamento del materiale al di sotto della temperatura di  $\beta$  transus. In questo caso la fase alpha secondaria nuclea e cresce in regioni originariamente di fase  $\beta$  ottenute dalla lavorazione del materiale ad alte temperature ed è caratterizzata da una morfologia aciculare, lamellare, a piastra o dentellata.

Nel caso della morfologia lamellare, una struttura tipica è quella di Widmanstätten, chiamata anche struttura di Thomson, che presenta colonie di lamelle con lo stesso orientamento (40).

La larghezza delle lamelle dipende dalla velocità di raffreddamento e in particolare, maggiore è tale velocità più le lamelle risultano fini.

Se il raffreddamento è estremamente rapido è possibile, inoltre, ottenere una microstruttura caratterizzata dalla presenza di fase alpha secondaria martensitica chiamata anche martensite aciculare a partire dai grani di fase  $\beta$ .

La presenza della fase  $\beta$  a temperatura ambiente nella microstruttura del titanio

non legato è dovuta a delle impurità presenti nel materiale localizzate sui bordi di grano di fase  $\alpha$ .

La fase  $\beta$  presente a temperatura ambiente in forma stabile viene chiamata fase  $\beta$  di equilibrio mentre se è presente a causa di un repentino raffreddamento dal suo campo di stabilità è chiamata fase  $\beta$  metastabile.

Si indicano infine come grani di fase  $\beta$  originaria i grani di fase  $\beta$  presenti prima della formazione di martensite o di fase  $\alpha$  secondaria.

La microstruttura dei campioni in esame è stata valutata tramite l'osservazione delle superfici perpendicolari e parallele di tutti i campioni fabbricati mediante i set di parametri A, B, C e D e della superficie del campione prodotto per casting. Tutte le superfici, dopo essere state sottoposte ad attacco metallografico, sono state osservate dapprima mediante il microscopio ottico e successivamente mediante il microscopio elettronico.

In Figura 3. 1 sono riportate le immagini acquisite mediante microscopia ottica relative alle superfici perpendicolari e parallele (rispetto alla direzione di crescita  $z$ ) di tutti i campioni prodotti tramite stampa 3D e del campione ottenuto per casting.

Osservando le immagini riportate appare evidente come la microstruttura del campione prodotto per colata, evidenziata nell'immagine Cast in Figura 3. 1, sia profondamente differente rispetto a quella degli altri campioni fabbricati invece mediante additive manufacturing.

In tale immagine si nota infatti per il titanio ottenuto mediante la tecnica tradizionale di colata, una microstruttura globulare equiassica di fase  $\alpha$  mentre i campioni fabbricati tramite stampa 3D sono caratterizzati da una struttura lamellare.

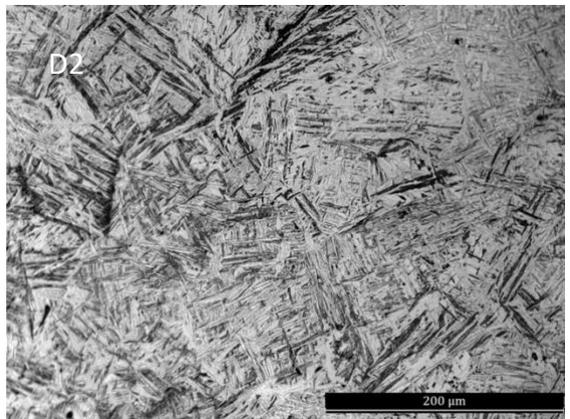
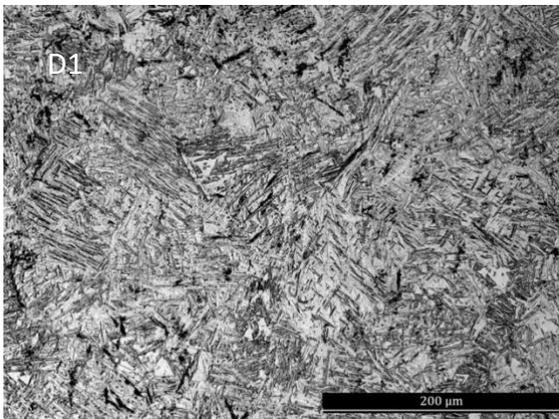
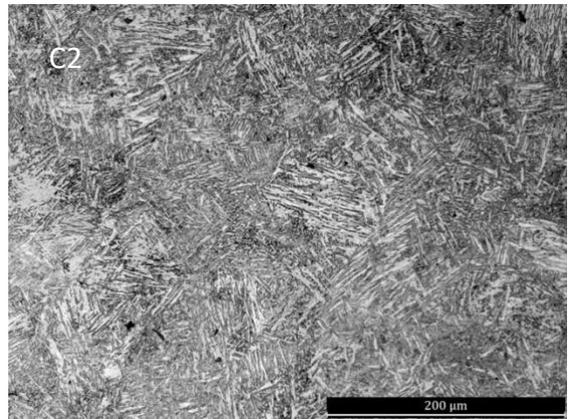
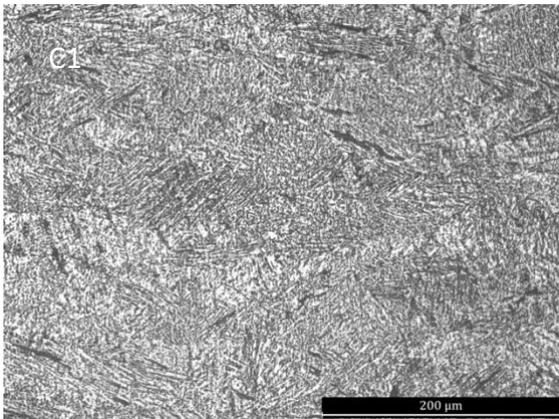
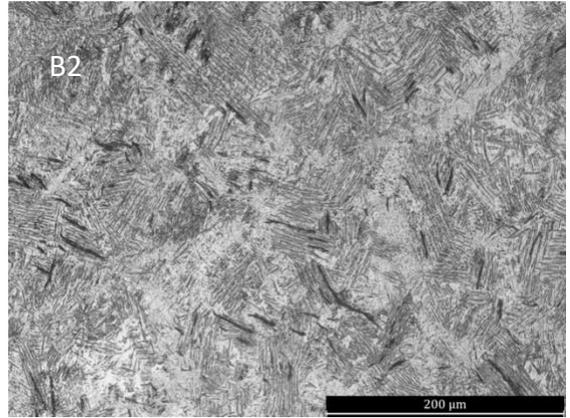
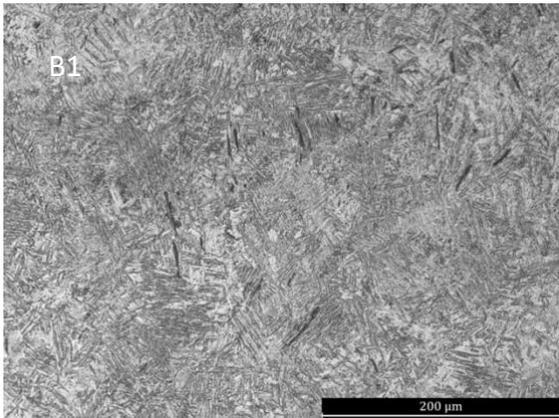
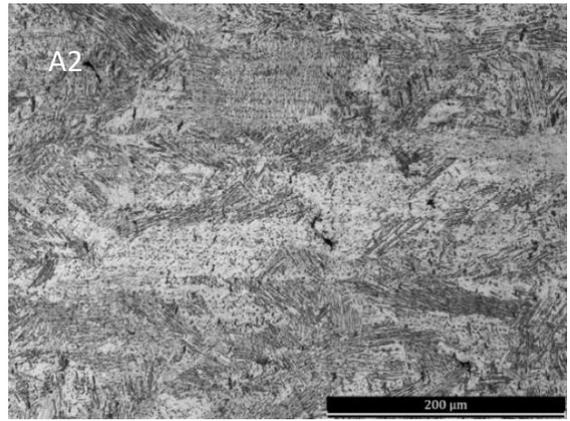
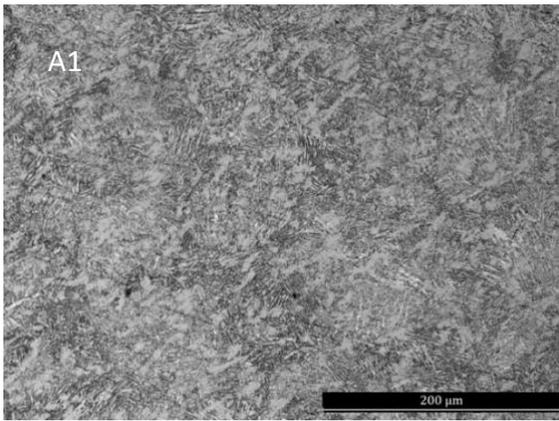
La tecnica SLM è caratterizzata da temperature di lavoro molto elevate perciò il componente in produzione viene fabbricato nel campo di stabilità della fase  $\beta$  ossia a temperature superiori della temperatura di  $\beta$  transus.

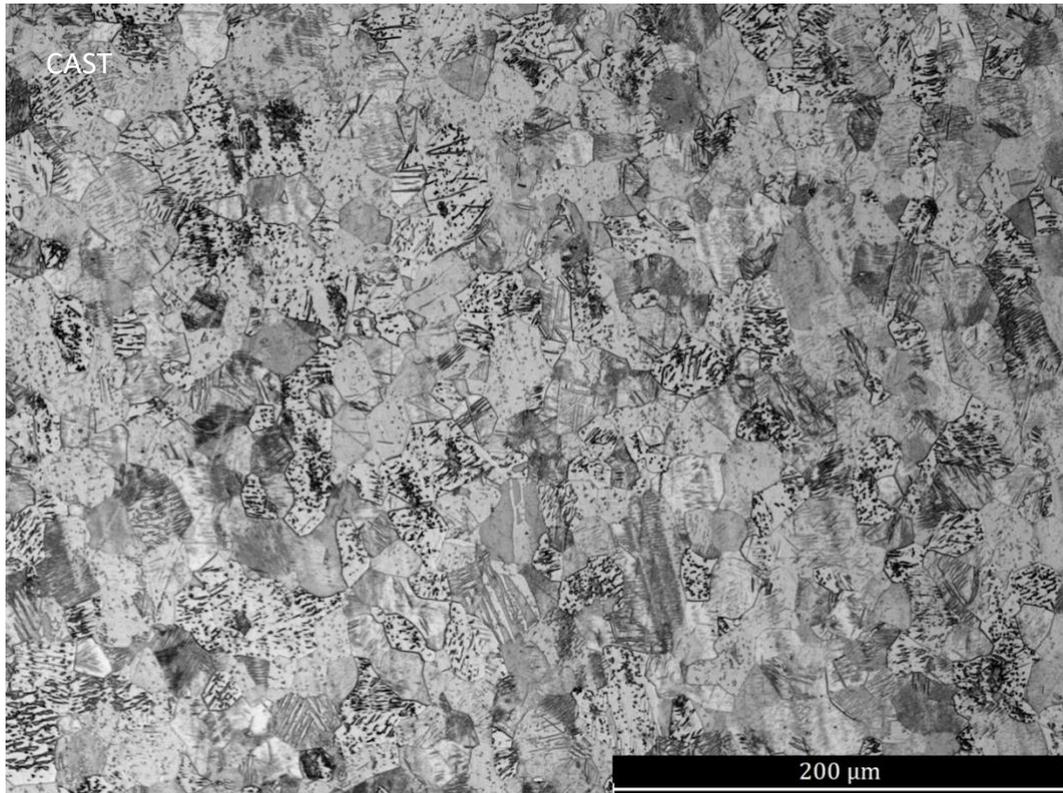
Il successivo raffreddamento, più o meno repentino in base alle condizioni di produzione, può determinare la nucleazione e la crescita di grani di fase  $\alpha$  a partire dai grani di fase  $\beta$  e perciò denominata fase  $\alpha$  secondaria.

La Figura 3. 2 riporta invece le immagini acquisite mediante microscopia elettronica delle superfici perpendicolari e parallele di tutti i campioni prodotti per SLM e del campione ottenuto per fusione.

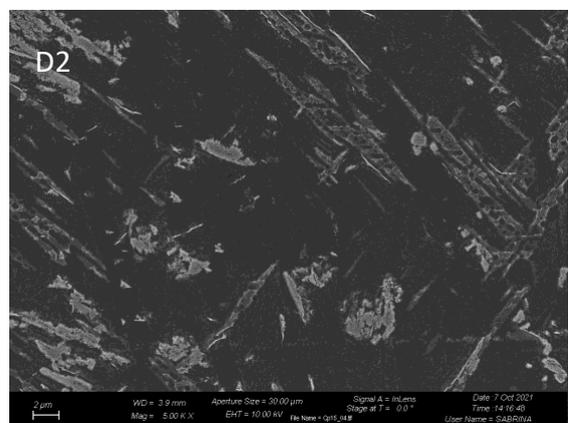
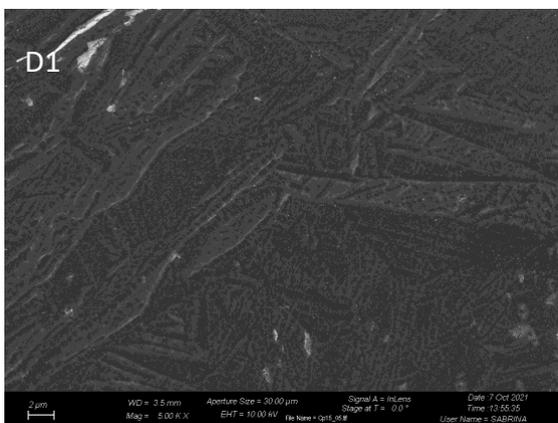
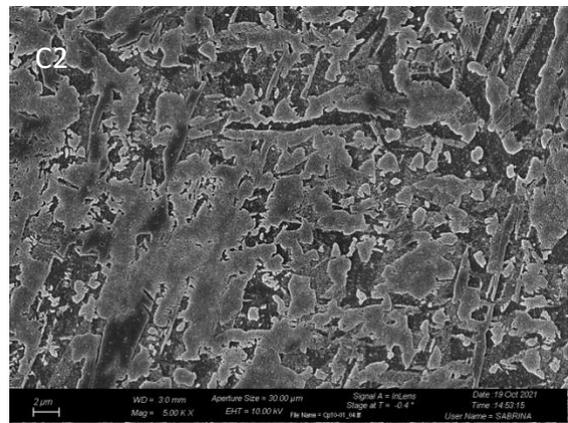
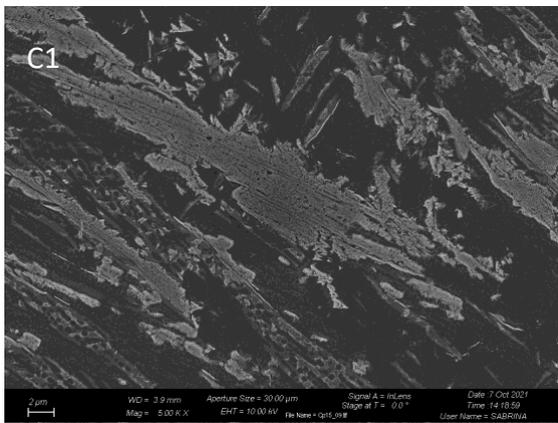
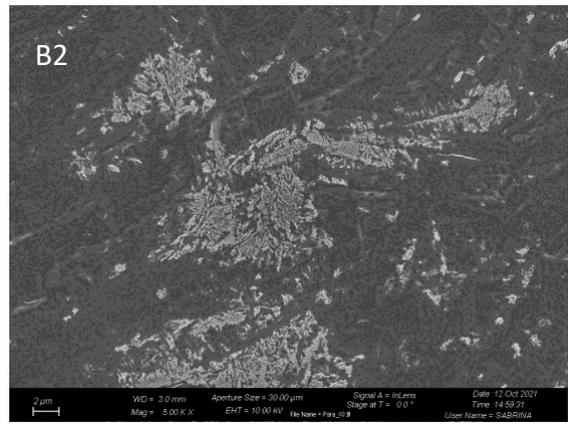
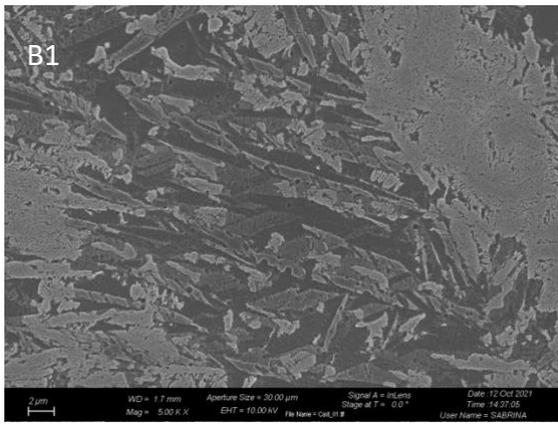
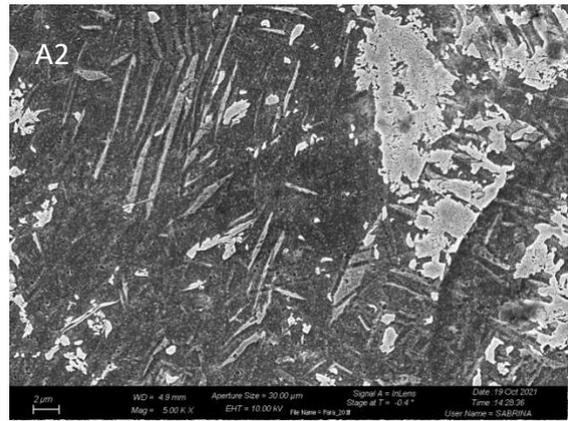
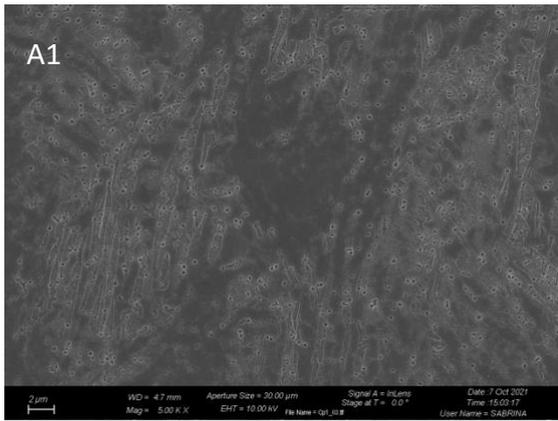
Queste immagini, così come quelle in Figura 3. 1, presentano il medesimo ingrandimento, perciò, permettono di confrontare le superfici dei campioni studiati.

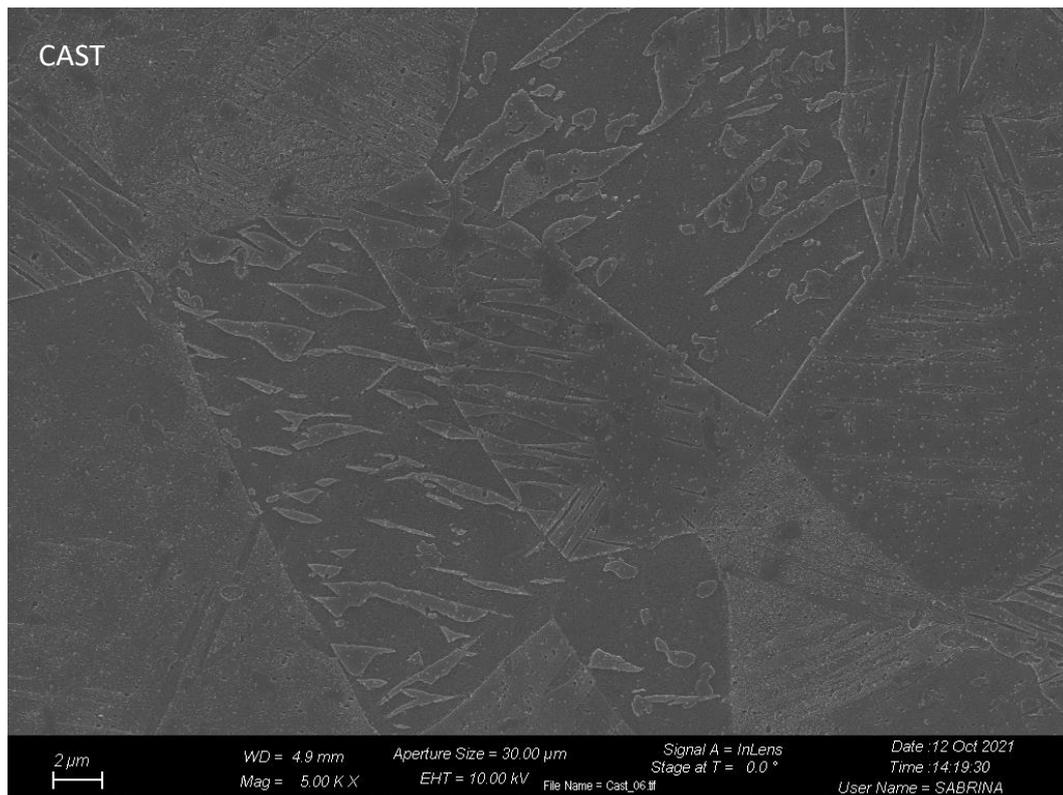
Le differenze microstrutturali evidenziate analizzando le immagini acquisite al microscopio ottico risultano evidenti anche nelle immagini SEM in Figura 3. 2.





*Figura 3. 1 Immagini acquisite mediante il microscopio ottico delle superfici lucidate e sottoposte ad attacco metallografico. In particolare, le immagini A1 e A2 corrispondono rispettivamente alle superfici perpendicolare e parallela dei campioni prodotti impostando il set di parametri di stampa A; le immagini B1 e B2 corrispondono rispettivamente alle superfici perpendicolare e parallela dei campioni prodotti impostando il set di parametri di stampa B; le immagini C1 e C2 corrispondono rispettivamente alle superfici perpendicolare e parallela dei campioni prodotti impostando il set di parametri di stampa C e le immagini D1 e D2 corrispondono rispettivamente alle superfici perpendicolare e parallela dei campioni prodotti impostando il set di parametri di stampa D. L'ultima immagine Cast è invece relativa alla superficie dei campioni ottenuto per casting e preso come riferimento.*





*Figura 3. 2 Immagini acquisite mediante il microscopio elettronico delle superfici lucidate e sottoposte ad attacco metallografico. In particolare, le immagini A1 e A2 corrispondono rispettivamente alle superfici perpendicolare e parallela dei campioni prodotti impostando il set di parametri di stampa A; le immagini B1 e B2 corrispondono rispettivamente alle superfici perpendicolare e parallela dei campioni prodotti impostando il set di parametri di stampa B; le immagini C1 e C2 corrispondono rispettivamente alle superfici perpendicolare e parallela dei campioni prodotti impostando il set di parametri di stampa C e le immagini D1 e D2 corrispondono rispettivamente alle superfici perpendicolare e parallela dei campioni prodotti impostando il set di parametri di stampa D. L'ultima immagine Cast è invece relativa alla superficie del campione ottenuto per colata e preso come riferimento.*

Osservando l'immagine Cast in Figura 3. 2 risultano particolarmente evidenti i bordi di grano del titanio prodotto per casting mentre non sono facilmente identificabili nelle immagini relative ai campioni fabbricati mediante SLM. Analizzando invece le superfici dei campioni prodotti tramite stampa 3D, queste appaiono generalmente simili tra loro.

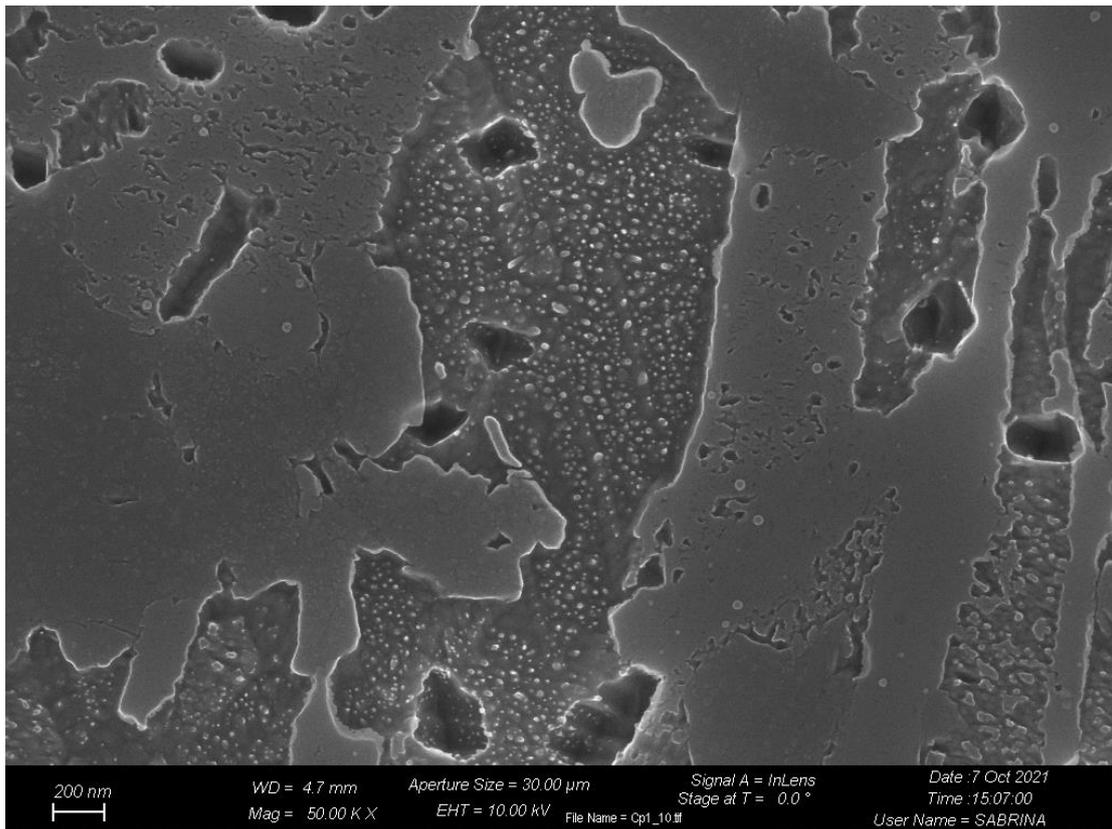


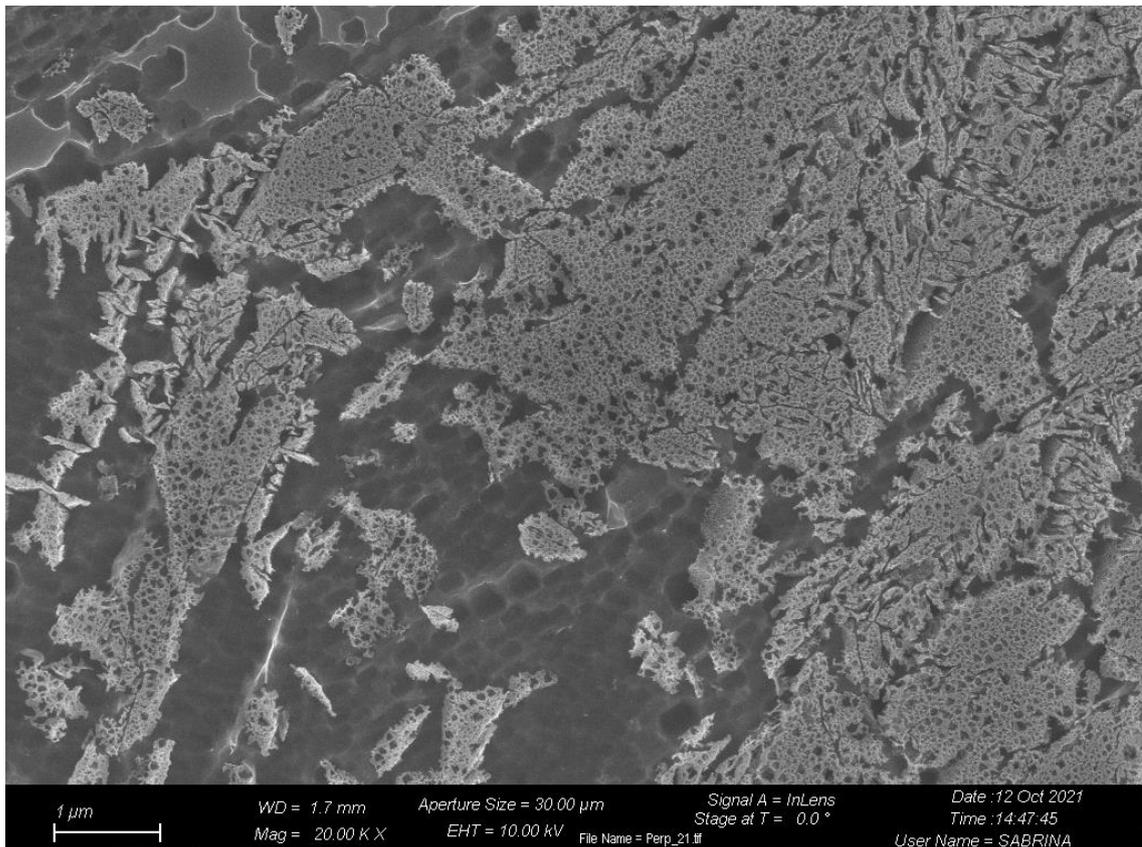
Figura 3. 3 Immagine acquisita mediante il microscopio elettronico della superficie perpendicolare alla direzione di fabbricazione del campione prodotto impostando il set di parametri di stampa A.

La superficie riportata nell'immagine acquisita mediante il microscopio elettronico in Figura 3. 3, relativa alla faccia perpendicolare alla direzione di costruzione del campione prodotto impostando il set di parametri di stampa A, è l'unica a mostrare differenze apprezzabili rispetto agli altri campioni. Sono infatti presenti dei pori non omogeneamente distribuiti sulla superficie del campione stesso. Tali porosità non sono imputabili ad un eventuale effetto *balling* o porosità dovute a "lack of fusion" in quanto caratterizzate da una forma irregolare e da una dimensione nettamente inferiore rispetto alle porosità prodotte in questo modo, solitamente nell'ordine di grandezza dei  $\mu\text{m}$  o di un centinaio di  $\mu\text{m}$  rispettivamente (27).

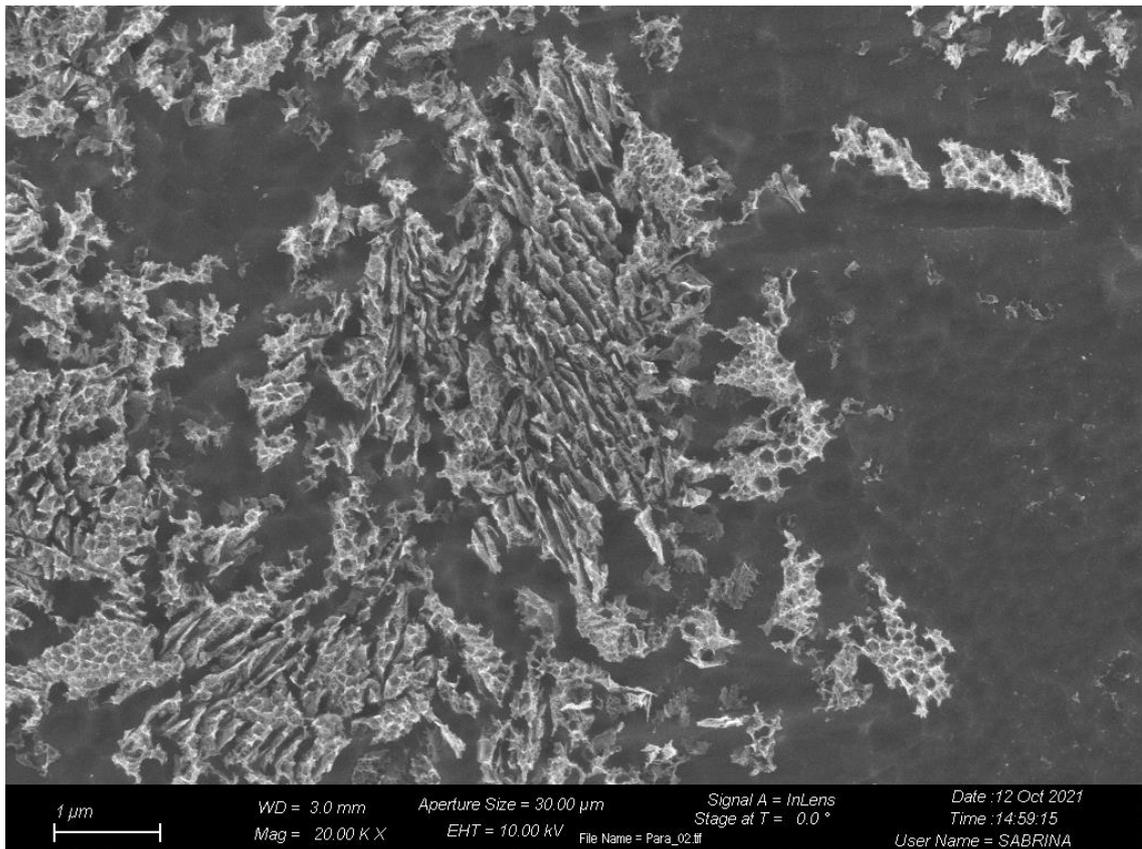
Tali porosità con dimensione molto ridotta potrebbero essere ipoteticamente formate in seguito alla dissoluzione preferenziale di alcune zone del campione ad opera della soluzione acida utilizzata per effettuare l'attacco metallografico della superficie, la cui composizione in volume è riportata in Tabella 2. 3.

Gli altri campioni oggetto di studio, prodotti tramite SLM, mostrano superfici simili tra loro.

Per quanto riguarda il campione fabbricato impostando il set di parametri B e quindi velocità di scansione pari a 600 mm/s, osservando le immagini acquisite con il microscopio elettronico e relative alle superfici perpendicolare e parallela alla direzione di stampa, riportate rispettivamente in Figura 3. 4 e Figura 3. 5; non sono state riscontrate differenze evidenti tra le due direzioni di costruzione, le cui corrispondenti superfici appaiono infatti molto simili tra loro.



*Figura 3. 4 Immagine acquisita mediante il microscopio elettronico della superficie perpendicolare alla direzione di fabbricazione del campione prodotto impostando il set di parametri di stampa B.*



*Figura 3. 5 Immagine acquisita mediante il microscopio elettronico della superficie parallela alla direzione di fabbricazione del campione prodotto impostando il set di parametri di stampa B.*

Anche il campione fabbricato per SLM impostando il set di parametri di stampa C e quindi velocità di scansione uguale a 400 mm/s non mostra particolari differenze tra la morfologia della superficie perpendicolare alla direzione di costruzione del campione, mostrata nell'immagine SEM in Figura 3. 6, e quella parallela, riportata invece nell'immagine in Figura 3. 7.

Una morfologia molto simile a quella rilevata nei campioni precedenti appare anche nei campioni prodotti impostando il quarto ed ultimo set di parametri di stampa D con velocità di scansione più bassa pari a 200 mm/s.

Le immagini SEM in Figura 3. 8 e in Figura 3. 9 riportano rispettivamente la superficie perpendicolare e la superficie parallela alla direzione di costruzione di tale campione.

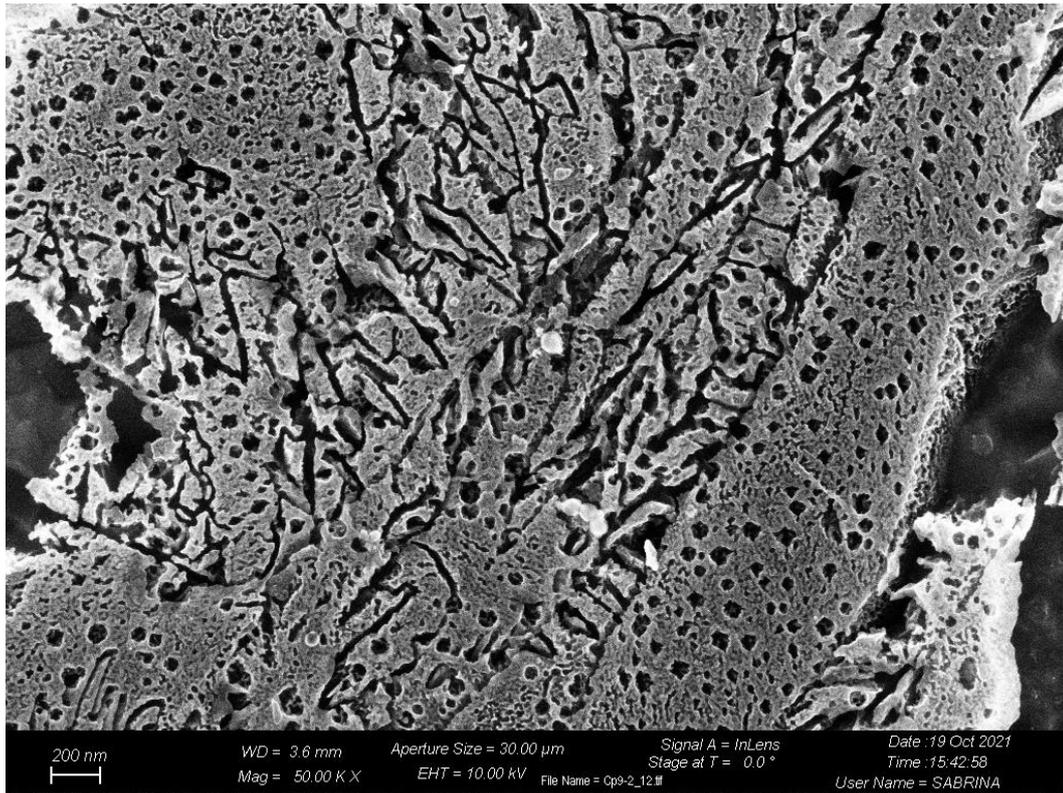


Figura 3. 6 Immagine acquisita mediante il microscopio elettronico della superficie perpendicolare alla direzione di fabbricazione del campione prodotto impostando il set di parametri di stampa C.

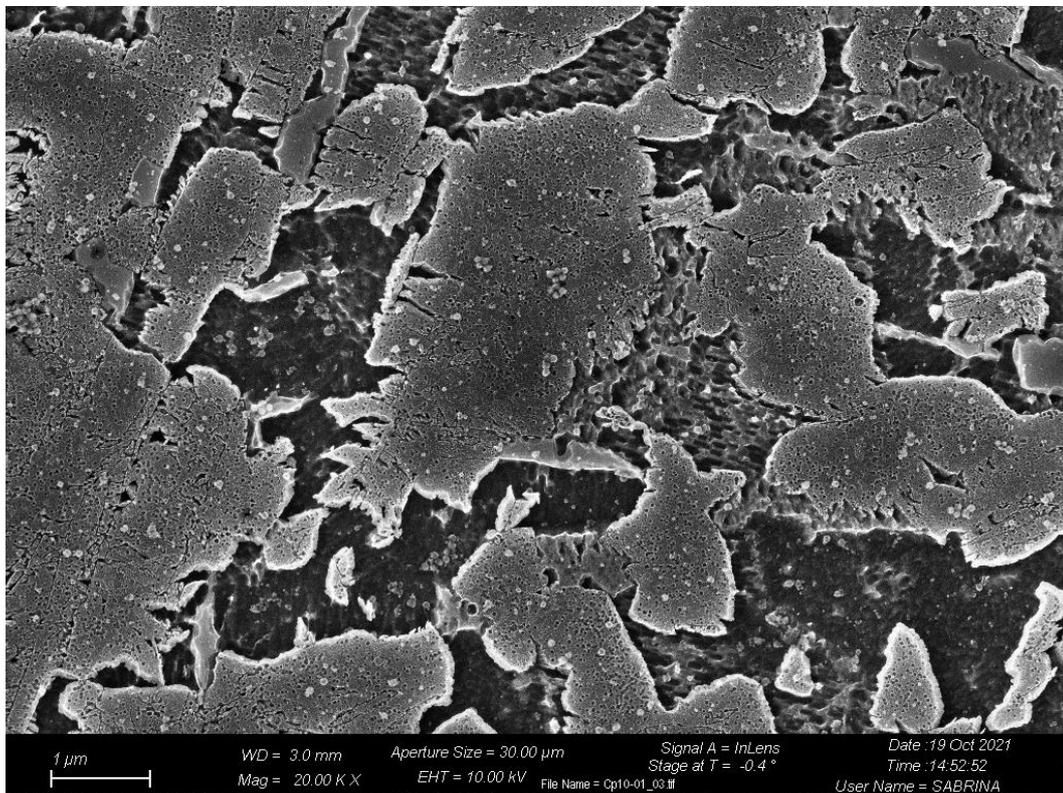
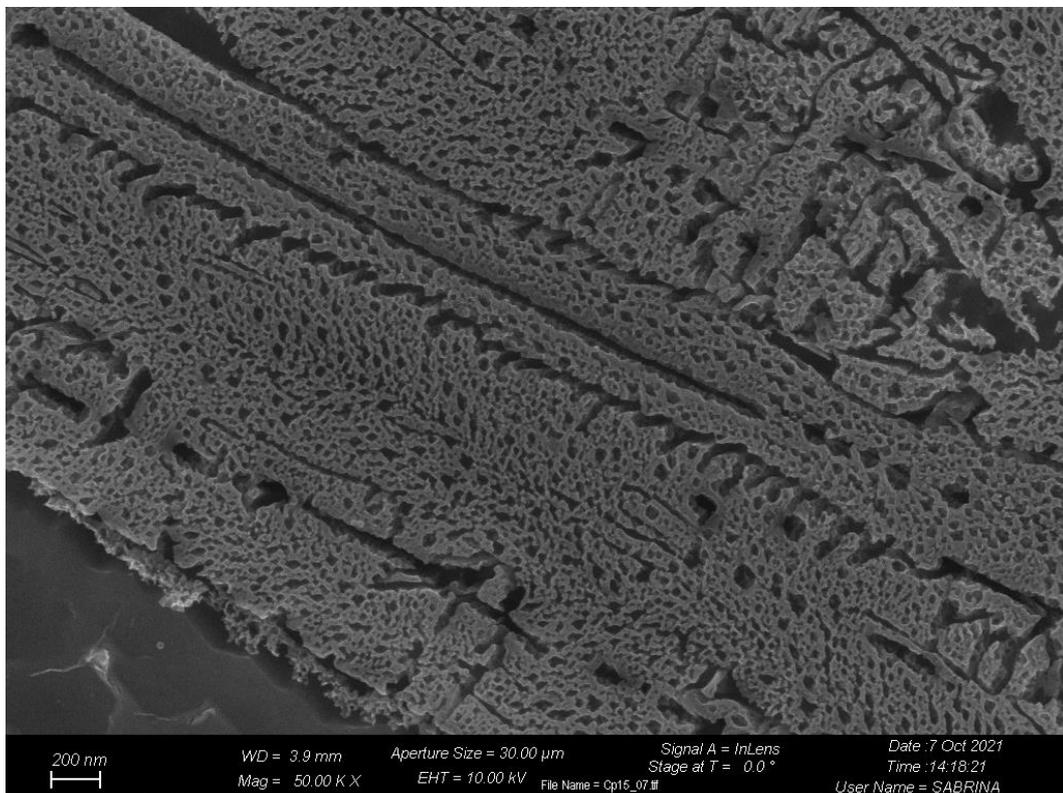


Figura 3. 7 Immagine acquisita mediante il microscopio elettronico della superficie parallela alla direzione di fabbricazione del campione prodotto impostando il set di parametri di stampa C.

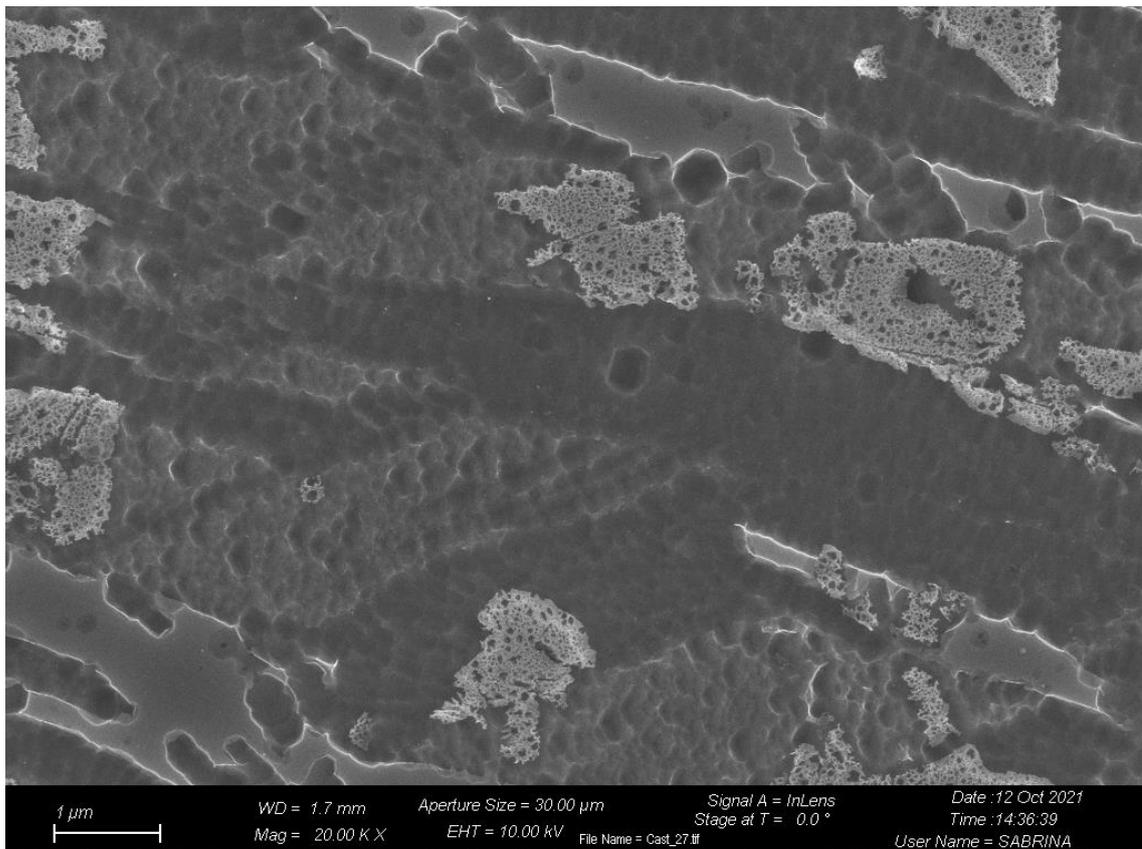


*Figura 3. 8 Immagine acquisita mediante il microscopio elettronico della superficie perpendicolare alla direzione di fabbricazione del campione prodotto impostando il set di parametri di stampa D.*



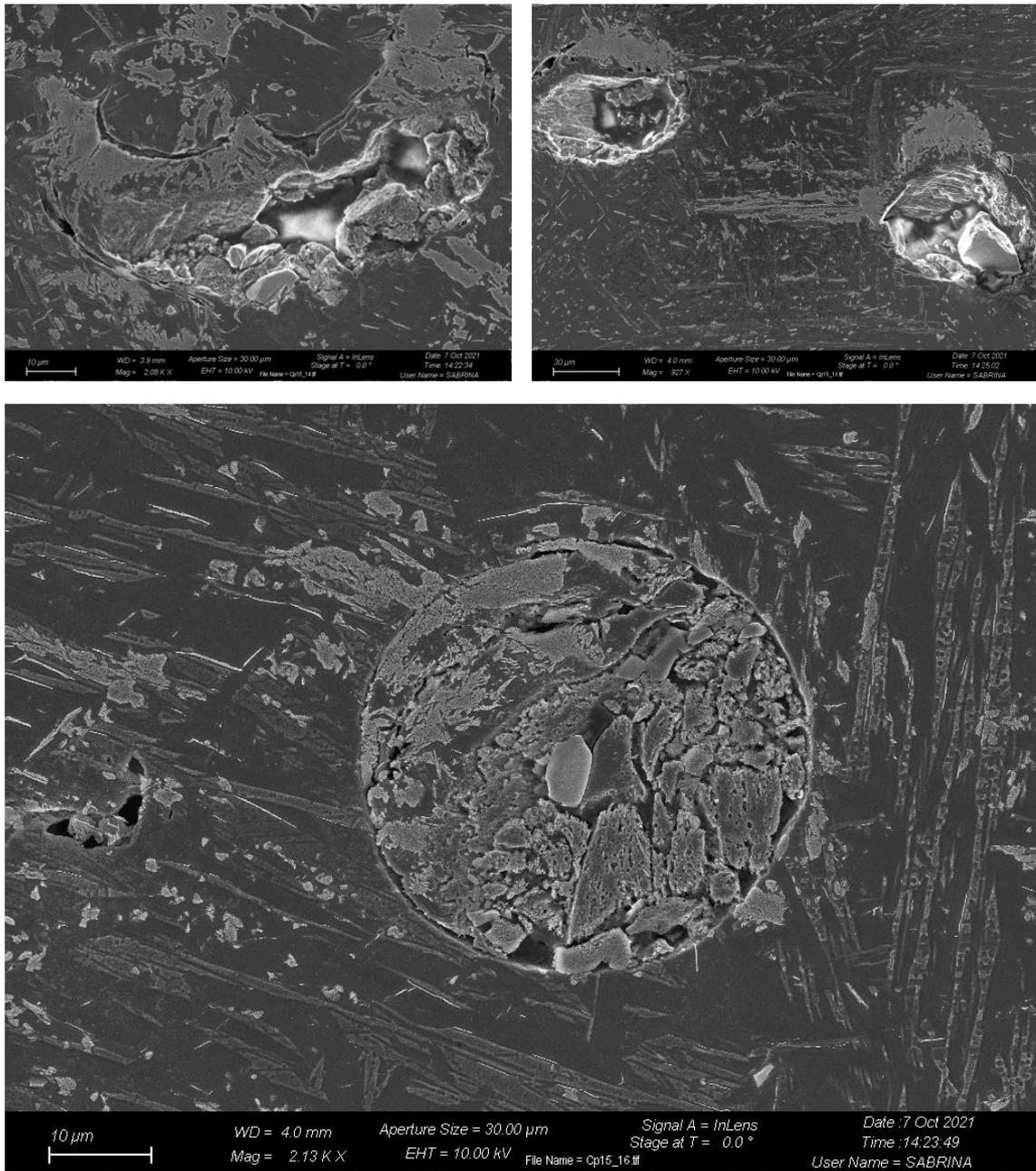
*Figura 3. 9 Immagine acquisita mediante il microscopio elettronico della superficie parallela alla direzione di fabbricazione del campione prodotto impostando il set di parametri di stampa D.*

Infine, per completezza, in Figura 3. 10 si riporta l'immagine acquisita tramite microscopia elettronica della superficie del campione prodotto tradizionalmente per casting. Ad alti ingrandimenti, anche questo campione mostra una morfologia molto simile a quella riscontrata nei campioni fabbricati tramite stampa 3D. La differenza tra le varie superfici in questo caso è infatti maggiormente apprezzabile in immagini a minor ingrandimento come, per esempio, quelle riportate in Figura 3. 2 acquisite sempre utilizzando il microscopio elettronico oppure quelle ottenute impiegando la microscopia ottica in Figura 3. 1.



*Figura 3. 10 Immagine acquisita mediante il microscopio elettronico della superficie del campione prodotto tradizionalmente per casting.*

Mediante l'acquisizione di numerose immagini SEM è stato anche possibile evidenziare la presenza di difetti nelle diverse superfici. In particolare, la superficie parallela alla direzione di stampa del campione fabbricato impostando il set di parametri D è risultata essere quella più soggetta a difettosità che non sono invece state riscontrate sulle superfici degli altri campioni.



*Figura 3. 11 Immagini acquisite mediante microscopia elettronica di difettosità riscontrate nella superficie parallela alla direzione di costruzione del campione ottenendo i parametri di stampa del set D.*

Al fine di studiare la microstruttura dei campioni e identificare le fasi presenti, sono stati sottoposti ad analisi XRD sia il campione prodotto per fusione che un campione per ogni set di parametri di stampa A, B, C e D.

Gli spettri ottenuti da questa analisi sono riportati nel grafico in Figura 3. 12 e mostrano caratteristiche molto simili per ognuno dei campioni analizzati.

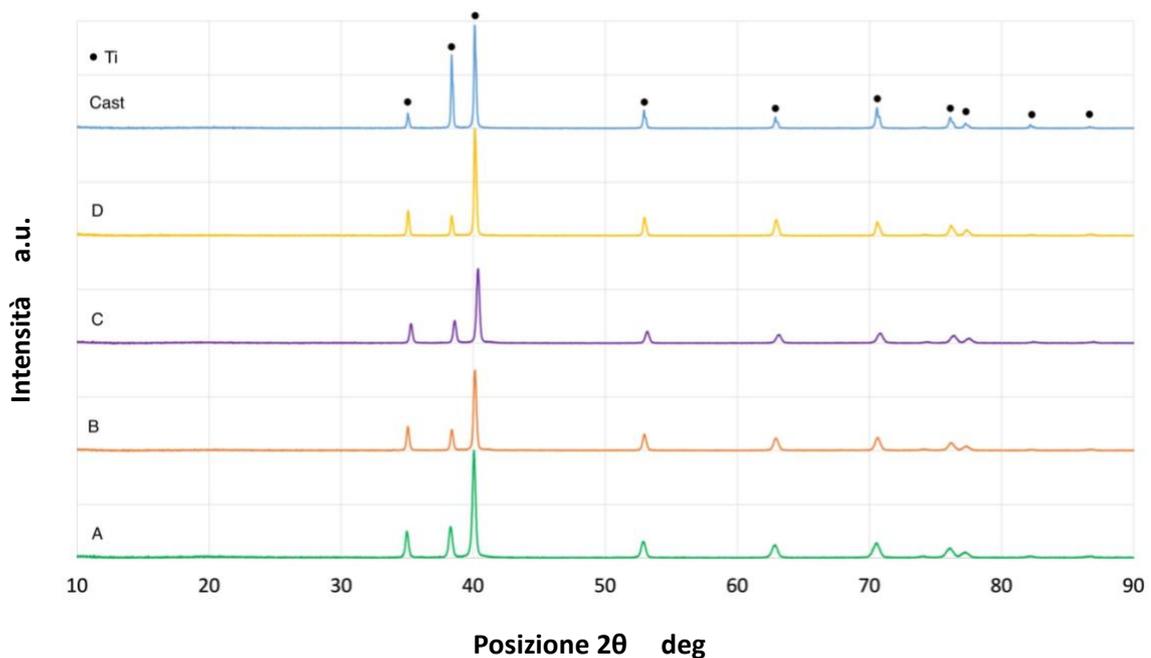


Figura 3. 12 Spettri ottenuti dall'analisi XRD e relativi ai campioni prodotti per SLM impostando i set di parametri A, B, C e D ed al campione fabbricato per colata. Gli spettri sono stati normalizzati associando al picco più alto un'intensità pari al 100%.

Per ogni campione tutti i picchi sperimentali ottenuti sono stati riconosciuti dal software HighScore e sono stati associati con corrispondenza molto elevata, superiore al 90%, al titanio.

In Figura 3. 13 si riporta il documento prodotto dall'analisi XRD nel quale si evidenzia che i campioni presentano una struttura cristallina esagonale.

In questo documento si trovano inoltre le caratteristiche della scheda cristallografica individuata con corrispondenza elevata.

Tale scheda viene classificata come *Star* ossia presenta il livello di qualità maggiore e per questo motivo l'elevato punteggio di corrispondenza ottenuto con questa scheda rende particolarmente affidabili i risultati.

Analizzando gli spettri in Figura 3. 12 non si rileva una differenza significativa tra i campioni e considerando che tutti i picchi sperimentali sono stati riconosciuti dal software ed assegnati al titanio non risultano presenti nemmeno degli ossidi. Il diossido di titanio, per esempio, è caratterizzato da un picco principale localizzato tra valori di posizione  $2\theta$  tra i  $20^\circ$  e i  $30^\circ$  (41) che risulta completamente assente in tutti gli spettri sperimentali ottenuti.

La totale assenza di picchi caratteristici degli ossidi del titanio significa che tali ossidi non sono presenti oppure che sono presenti in quantità non rilevabili attraverso questa particolare tecnica che non consente di individuare una fase cristallina presente in quantità inferiore al 5%.

## Name and formula

Reference code: 00-044-1294  
Compound name: Titanium  
PDF index name: Titanium  
Empirical formula: Ti  
Chemical formula: Ti

## Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal  
Space group: P63/mmc  
Space group number: 194

a (Å): 2,9505  
b (Å): 2,9505  
c (Å): 4,6826  
Alpha (°): 90,0000  
Beta (°): 90,0000  
Gamma (°): 120,0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 4,50  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 35,30  
Z: 2,00

RIR: 0,90

## Subfiles and quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic  
Common Phase  
Explosive  
Forensic  
Inorganic  
Quality: Star (S)

## Comments

Color: Gray  
Creation Date: 01/01/1970  
Modification Date: 01/01/1970  
Color: Gray  
Sample Source or Locality: Sample was obtained from A.D. Mackay Inc. Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest reflections for three specimen mounts = 6.7%  
Additional Patterns: Validated by calculated pattern  
Additional Patterns: To replace 5-682. Component of pyrotechnic boom powders.

## References

Primary reference: Sailer, R., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA., *ICDD Grant-in-Aid*, (1993)

## Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	2,55500	35,094	25,0
2	0	0	2	2,34100	38,422	30,0
3	1	0	1	2,24300	40,171	100,0
4	1	0	2	1,72620	53,005	13,0
5	1	1	0	1,47530	62,951	11,0
6	1	0	3	1,33200	70,663	11,0
7	2	0	0	1,27760	74,160	1,0
8	1	1	2	1,24810	76,221	9,0
9	2	0	1	1,23240	77,370	6,0
10	0	0	4	1,17070	82,292	1,0
11	2	0	2	1,12150	86,762	1,0
12	1	0	4	1,06430	92,732	1,0
13	2	0	3	0,98865	102,364	2,0
14	2	1	0	0,96578	105,802	1,0
15	2	1	1	0,94591	109,046	4,0
16	1	1	4	0,91701	114,283	3,0
17	2	1	2	0,89281	119,261	1,0

## Stick Pattern

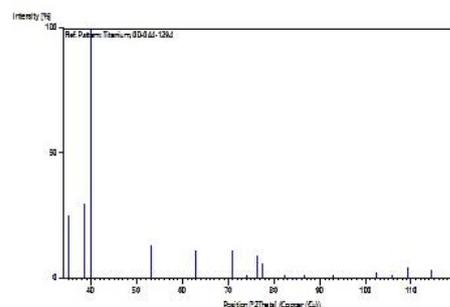


Figura 3. 13 Risultati dell'analisi XRD.

L'assenza di ossigeno in quantità rilevabili permette anche di escludere la presenza di uno strato denominato alpha-case.

Questo strato viene riferito ad una regione arricchita di ossigeno il quale, essendo uno stabilizzante della fase  $\alpha$ , aumenta la resistenza del titanio costituendo uno strato più duro rispetto al restante materiale in massa (42).

Per quanto riguarda la posizione dei picchi di diffrazione, lo studio di Dongdong Gu et al. (27) riporta una correlazione tra la tipologia di fase presente e lo shift di tali picchi, infatti all'aumentare della velocità di scansione impostata nel processo di fabbricazione SLM al di sopra di 200 mm/s, i picchi di diffrazione risultavano localizzati a valori di  $2\theta$  maggiori che corrispondevano al titanio in fase martensitica.

Uno spostamento ancor più rilevante è stato riscontrato in questo studio per velocità di scansione maggiori di 400 mm/s alla quale sono stati rilevati picchi di intensità minore correlabile alla formazione di cristalli di titanio molto raffinati.

Osservando gli spettri in Figura 3. 12 è possibile notare, soprattutto osservando i picchi principali, come gli spettri relativi ai campioni prodotti tramite SLM siano shiftati leggermente gli uni rispetto agli altri.

In Tabella 3. 1 vengono riportati, in alto, i valori di posizione  $2\theta$  dei picchi di ogni campione fabbricato mediante SLM impostando i diversi parametri di stampa A, B, C e D e del campione prodotto per fusione.

Tali valori vengono confrontati con la posizione  $2\theta$  dei corrispondenti picchi presenti nella scheda cristallografica di qualità star impiegata per il confronto. Questi dati permettono di effettuare un calcolo del Delta  $x$  ossia di quantificare lo shift del picco.

I valori di Delta  $x$  di ogni campione sono riportati in basso in Tabella 3. 1 e sono stati calcolati come differenza tra il valore di posizione  $2\theta$  dei picchi sperimentali e il valore di posizione del picco corrispondente presente nella scheda cristallografica teorica.

Da questi dati è possibile notare come lo shift non sia localizzato su picchi precisi ma interessi l'intero spettro dei campioni.

Infatti, confrontando i dati dei picchi relativi allo spettro del medesimo campione si può facilmente osservare che questi mostrano valori di Delta  $x$  molto simili tra loro. Il fatto che tutto lo spettro risulti shiftato di una determinata quantità fa presupporre che tale spostamento non sia dovuto ad una reale variazione di fase presente nel materiale ma piuttosto sia causato dalle condizioni operative che possono in qualche modo aver interferito con la misura.

<b>Posizione 2θ</b>						
<b>Picchi</b>	<b>Scheda Star</b>	<b>Campione A</b>	<b>Campione B</b>	<b>Campione C</b>	<b>Campione D</b>	<b>Campione Cast</b>
1	35,094	34,994	35,054	35,301	35,064	35,046
2	38,422	38,290	38,379	38,594	38,364	38,369
3	40,171	40,048	40,108	40,354	40,138	40,123
4	53,005	52,856	52,954	53,186	52,980	52,937
5	62,951	62,827	62,921	63,134	62,954	62,886
6	70,663	70,526	70,625	70,833	70,572	70,530
7	74,160	74,064	74,039	74,362	74,121	74,095
8	76,221	76,089	76,182	76,396	76,141	76,108
9	77,370	77,259	77,309	77,520	77,352	77,252
10	82,292	82,115	82,230	82,405	82,199	82,181
11	86,762	86,720	86,727	86,959	86,684	86,676

<b>Delta x</b>				
<b>Campione A</b>	<b>Campione B</b>	<b>Campione C</b>	<b>Campione D</b>	<b>Campione Cast</b>
-0,100	-0,041	0,207	-0,030	-0,048
-0,132	-0,043	0,172	-0,058	-0,053
-0,123	-0,063	0,183	-0,033	-0,048
-0,149	-0,051	0,181	-0,025	-0,068
-0,124	-0,030	0,183	0,003	-0,065
-0,138	-0,038	0,170	-0,091	-0,133
-0,096	-0,121	0,202	-0,039	-0,065
-0,132	-0,039	0,175	-0,080	-0,114
-0,111	-0,061	0,150	-0,018	-0,118
-0,177	-0,062	0,113	-0,093	-0,111
-0,042	-0,035	0,197	-0,078	-0,086

*Tabella 3. 1 La tabella in alto riporta i dati relativi alla posizione 2θ dei picchi dei campioni prodotti tramite SLM impostando i set di parametri di stampa A, B, C e D e del campione fabbricato per colata confrontandoli con i valori di posizione 2θ dei picchi presenti nella scheda cristallografica di qualità star utilizzata per la comparazione degli spettri. La tabella in basso riporta invece i valori di Delta x per ogni campione, ottenuti come differenza tra la posizione 2θ relativa ad ogni picco sperimentale e la posizione 2θ relativa invece ai picchi corrispondenti presenti nella scheda cristallografica teorica.*

Così come la posizione  $2\theta$ , anche l'intensità dei picchi relativi ai diversi campioni presenta valori leggermente differenti.

Dal grafico in Figura 3. 12 è possibile osservare come i picchi principali degli spettri relativi ai campioni fabbricati per SLM impostando i parametri di stampa B e C presentino valori di intensità relativa inferiori rispetto agli altri campioni.

Il picco principale del campione B presenta infatti un'intensità relativa pari a circa il 75% mentre il campione C mostra un valore pari a circa 69% contro valori prossimi al 100% degli altri campioni.

La differenza di intensità tra i picchi appartenenti ai diversi spettri risulta particolarmente evidente sul secondo picco localizzato in prossimità del valore di posizione  $2\theta$  pari a  $38^\circ$ .

Tale picco presenta un'intensità relativa pari al 68% per il campione prodotto per fusione mentre mostra valori decisamente inferiori per tutti i campioni fabbricati tramite SLM. In particolare, i campioni prodotti impostando i set di parametri A, B, C e D mostrano valori molto simili tra loro e rispettivamente pari al 28%, 18%, 21% e 19%.

Considerando che solo questi due picchi risultano particolarmente interessati dalla diminuzione dell'intensità relativa si può dedurre che questa variazione può essere in qualche modo correlata a differenze tra i campioni e non a modalità operative come nel caso dello shift trattato in precedenza.

Nello specifico, facendo riferimento allo studio di Dongdong Gu et al. (27), la presenza di picchi principali caratterizzati da intensità inferiore per quanto riguarda i campioni fabbricati mediante SLM impostando i parametri di stampa B e C fa presupporre la formazione di cristalli di titanio più raffinati in questi campioni rispetto agli altri.

### 3.2. Porosità

La porosità dei campioni è stata calcolata mediante il software ImageJ processando 30 micrografie ottiche per ogni campione. Nella Tabella 3. 2 sono riportati i valori di porosità di ogni campione e relativa deviazione standard calcolati come media dei valori di porosità ottenuta per ognuna delle micrografie analizzate. Tali valori di porosità sono espressi come percentuale dell'area totale analizzata. Il campione ottenuto tramite colata mostra il valore di porosità più basso pari a  $0,020\% \pm 0,013\%$ . Le superfici dei campioni prodotti mediante SLM parallele alla direzione di costruzione mostrano generalmente valori leggermente inferiori di porosità rispetto alle corrispondenti superfici perpendicolari. L'unica eccezione a tale andamento è rappresentata dai campioni ottenuti impostando il set di parametri D e prodotti quindi con una velocità di scansione 200 mm/s. In questo caso, infatti, è la superficie parallela alla direzione di stampa del campione a mostrare una porosità maggiore pari a  $0,061\% \pm 0,105\%$  mentre il valore corrispondente alla superficie perpendicolare è  $0,042\% \pm 0,023\%$ .

AREA PERCENTUALE OCCUPATA DAI PORI		
Set di campioni	Superficie parallela alla direzione di stampa	Superficie perpendicolare alla direzione di stampa
A	$0,026\% \pm 0,019\%$	$0,029\% \pm 0,023\%$
B	$0,024\% \pm 0,015\%$	$0,034\% \pm 0,038\%$
C	$0,034\% \pm 0,040\%$	$0,041\% \pm 0,022\%$
D	$0,061\% \pm 0,105\%$	$0,042\% \pm 0,023\%$
Cast	$0,020\% \pm 0,013\%$	

*Tabella 3. 2 Area percentuale occupata dai pori con relativa deviazione standard delle superfici parallele e perpendicolari dei campioni ottenuti mediante SLM impostando diversi set di parametri e del campione cast preso come riferimento.*

L'elevato valore di porosità della superficie parallela alla direzione di costruzione del campione appartenente al set di parametri D è stato inoltre confermato dalle successive analisi condotte mediante microscopia elettronica.

Le immagini della superficie di questo campione acquisite tramite FESEM rivelano infatti la presenza di numerosi difetti e porosità, di cui si riporta un esempio in Figura 3. 14 non riscontrate sulle altre superfici analizzate. Ulteriori immagini di tali difetti sono state riportate in precedenza in Figura 3. 11 nella discussione riguardante la microstruttura dei campioni.

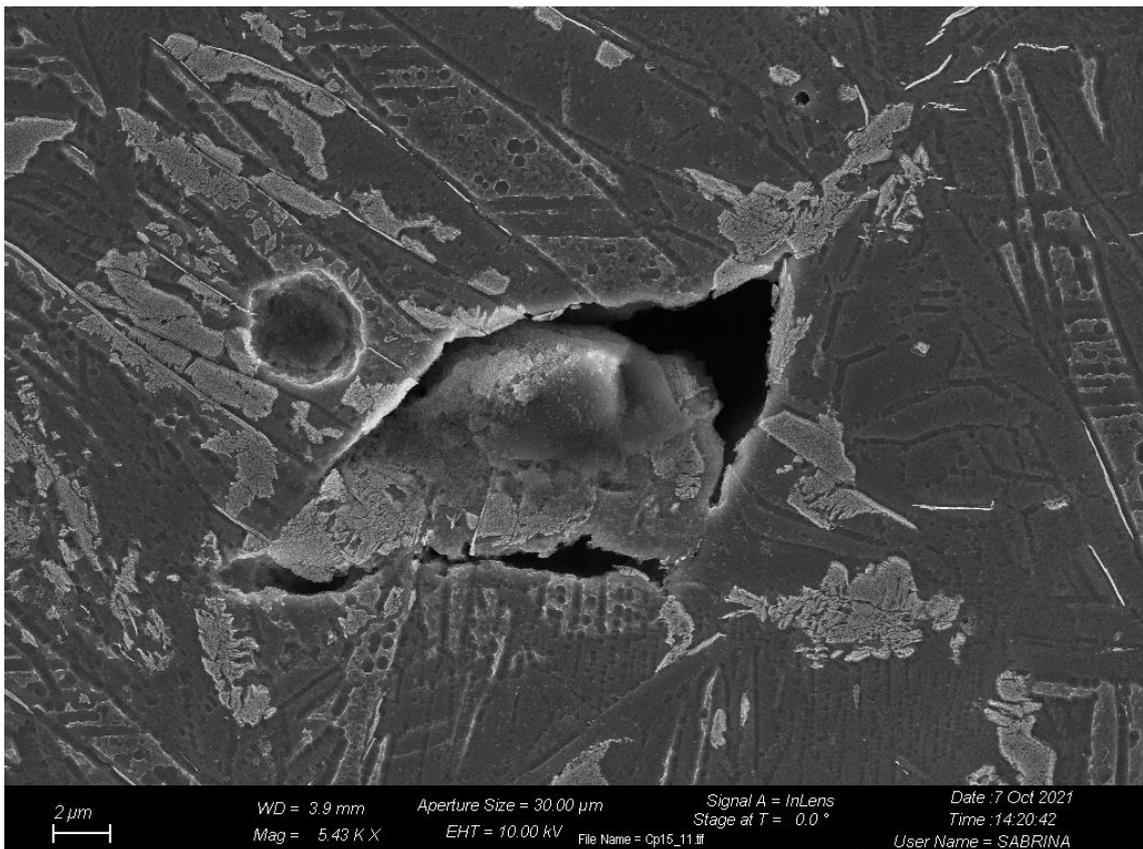


Figura 3. 14 Immagine acquisita mediante microscopia elettronica di una difettosità della superficie parallela alla direzione di costruzione del campione impostando i parametri di stampa del set D.

Risulta interessante osservare come varia la porosità dei campioni in funzione della densità volumetrica di energia dovuta al processo di stampa 3D.

La densità volumetrica di energia è un parametro utilizzato per confrontare rapidamente i parametri di processo impostati nella fabbricazione dei pezzi tramite la tecnica SLM (43).

Questo parametro, in inglese *Volumetric Energy Density* VED, espresso in  $J/mm^3$ , è stato calcolato utilizzando la formula in Equazione 3. 1 (43).

$$VED = \frac{P}{h t v} \quad \text{Equazione 3. 1}$$

In tale formula, P corrisponde alla potenza della sorgente laser in W, h è lo spessore dello strato espresso in mm, t è la distanza tra le tracce in mm mentre v è la velocità di scansione del laser in mm/s.

Il grafico in Figura 3. 15 riporta i valori di area percentuale occupata dai pori delle superfici parallele e perpendicolari di tutti i campioni prodotti mediante SLM

impostando i quattro differenti set di parametri di stampa in funzione della densità volumetrica di energia espressa in  $J/mm^3$ .

Osservando questo grafico si nota che il campione A, prodotto impostando una velocità di scansione pari a 900 mm/s mostra valori di area percentuale occupata dai pori molto simili su entrambe le facce, parallela e perpendicolare alla direzione di fabbricazione. La differenza più evidente tra i valori di area percentuale occupata dai pori sulle due diverse facce risulta corrispondere al campione prodotto utilizzando il set di parametri di stampa D e quindi velocità di scansione inferiore uguale a 200 mm/s.

In ogni caso, sia per quanto riguarda le superfici parallele che quelle perpendicolari alla direzione di produzione, i valori di porosità risultano caratterizzati da un andamento crescente in funzione di una maggiore densità volumetrica di energia ad eccezione del campione A che presenta valori simili a quelli del campione B.

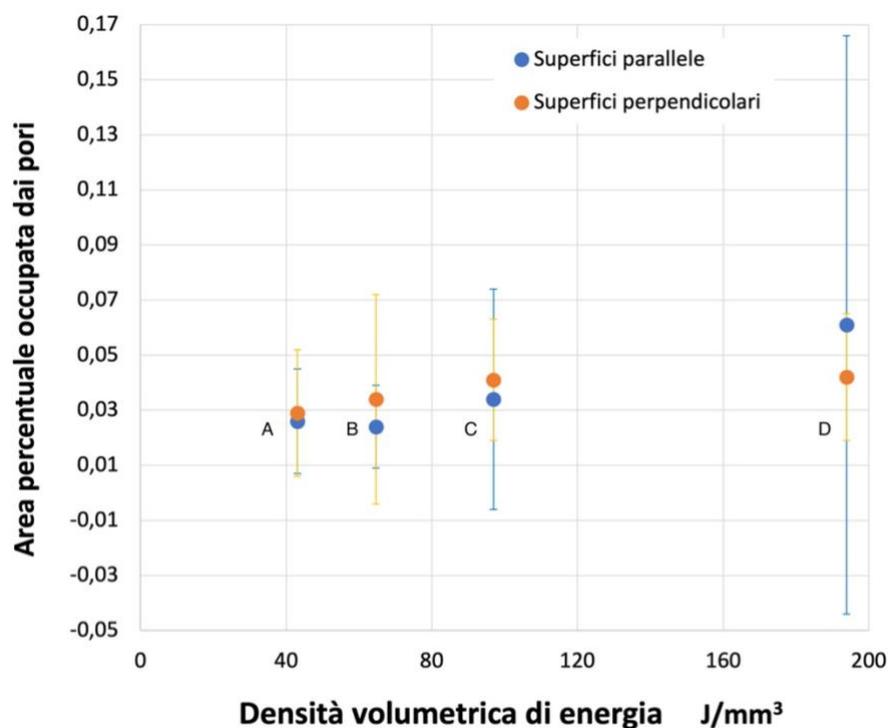


Figura 3. 15 Area percentuale occupata dai pori delle superfici perpendicolari e parallele dei campioni ottenuti tramite SLM impostando i set di parametri di stampa A, B, C e D in funzione della densità volumetrica di energia espressa in  $J/mm^3$ .

### 3.3. Valutazione del comportamento a corrosione

#### 3.3.1. Polarizzazione potenziodinamica

Le curve di polarizzazione potenziodinamica sono riportate in Figura 3. 16 suddividendo i risultati relativi alle diverse sezioni dei campioni in due grafici.

Il primo grafico permette infatti di confrontare il comportamento delle sezioni parallele alla direzione di stampa dei campioni mentre il secondo riporta i dati relativi alle sezioni perpendicolari.

Osservando i grafici si possono riscontrare comportamenti diversi tra i campioni. Per quanto riguarda il primo grafico, relativo alle facce parallele alla direzione di stampa del campione, è possibile notare come le curve di polarizzazione dei campioni A, D e Cast siano spostate verso valori di densità di corrente maggiore, il che significa che la loro cinetica di corrosione è più veloce rispetto ai campioni B e C.

Consultando i risultati derivati dall'estrapolazione di Tafel, ottenuti come media dei valori relativi alle tre ripetizioni per ogni campione e riportati nel grafico in Figura 3. 17, si nota infatti che i campioni B e C mostrano valori di  $I_{corr}$  più bassi, rispettivamente  $0,19 \mu A/cm^2$  e  $0,30 \mu A/cm^2$ .

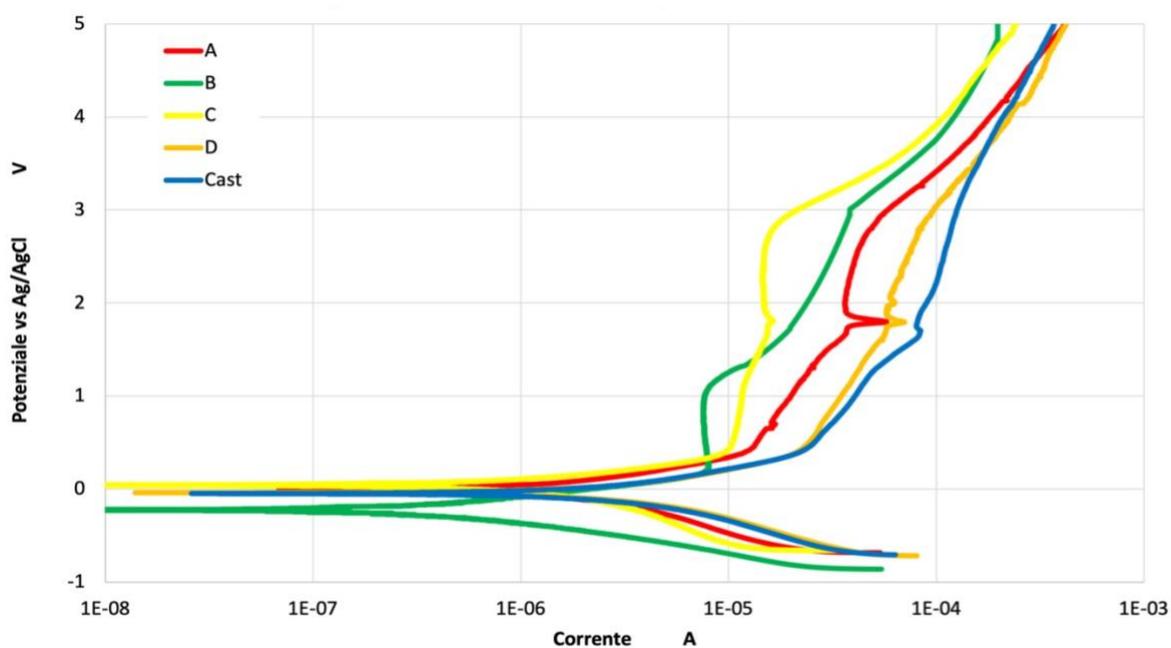
I campioni A e D sono invece caratterizzati da valori di corrente di corrosione maggiori, pari a  $0,43 \mu A/cm^2$  e  $0,56 \mu A/cm^2$  mentre il campione Cast presenta il valore più elevato ovvero  $2,72 \mu A/cm^2$ . Data la proporzionalità tra  $I_{corr}$  e la velocità di corrosione è quindi possibile associare una cinetica di corrosione più lenta ai campioni B e C.

Osservando il secondo grafico in Figura 3. 16, relativo alle facce perpendicolari alla direzione di stampa del campione, è possibile notare un comportamento diverso rispetto al caso precedente.

Dal grafico in Figura 3. 17 è infatti evidente come in questo caso il campione caratterizzato dal valore maggiore di  $I_{corr}$ , ovvero  $5,16 \mu A/cm^2$ , non sia più il campione Cast bensì il campione A, ottenuto impostando una velocità di scansione pari a  $900 \text{ mm/s}$  in fase produttiva.

Il campione C mostra un valore di corrente di corrosione pari a  $0,30 \mu A/cm^2$  mentre i valori più bassi appartengono ai campioni B e D, rispettivamente  $0,19 \mu A/cm^2$  e  $0,20 \mu A/cm^2$ .

### Facce parallele alla direzione di stampa



### Facce perpendicolari alla direzione di stampa

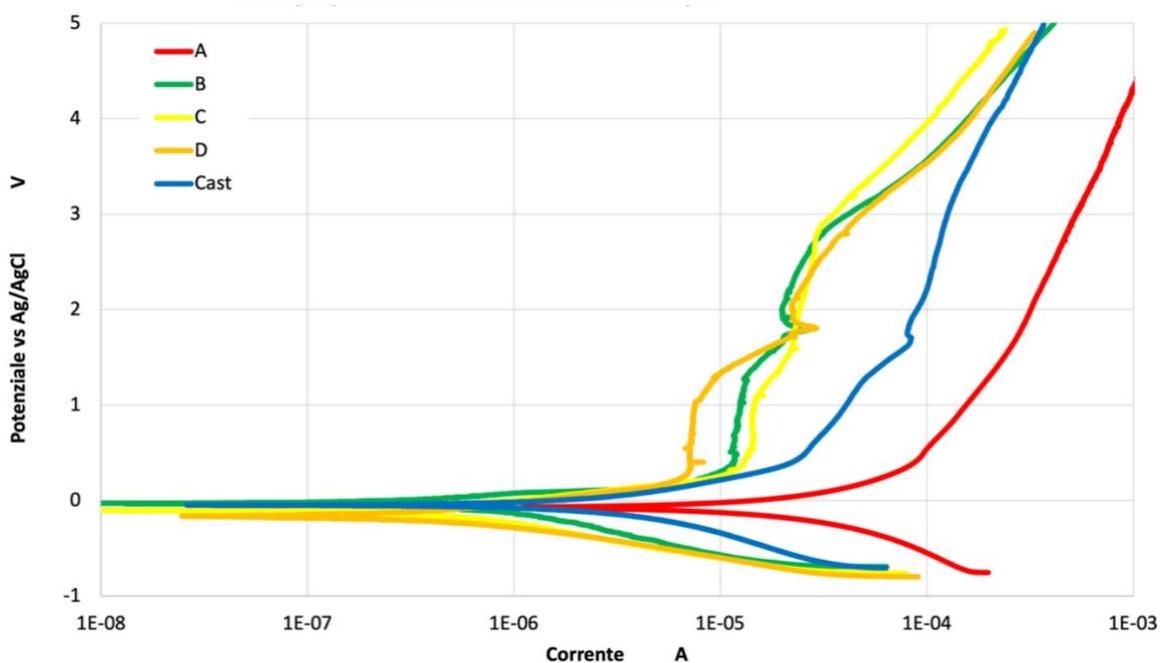


Figura 3. 16 Curve di polarizzazione relative alle facce parallele (in alto) e perpendicolari (in basso) alla direzione di stampa dei quattro campioni ottenuti tramite SLM con differenti parametri di processo e del quinto campione, preso come riferimento, ottenuto mediante colata. La superficie esposta di ogni campione ha un'area pari a  $1 \text{ cm}^2$ .

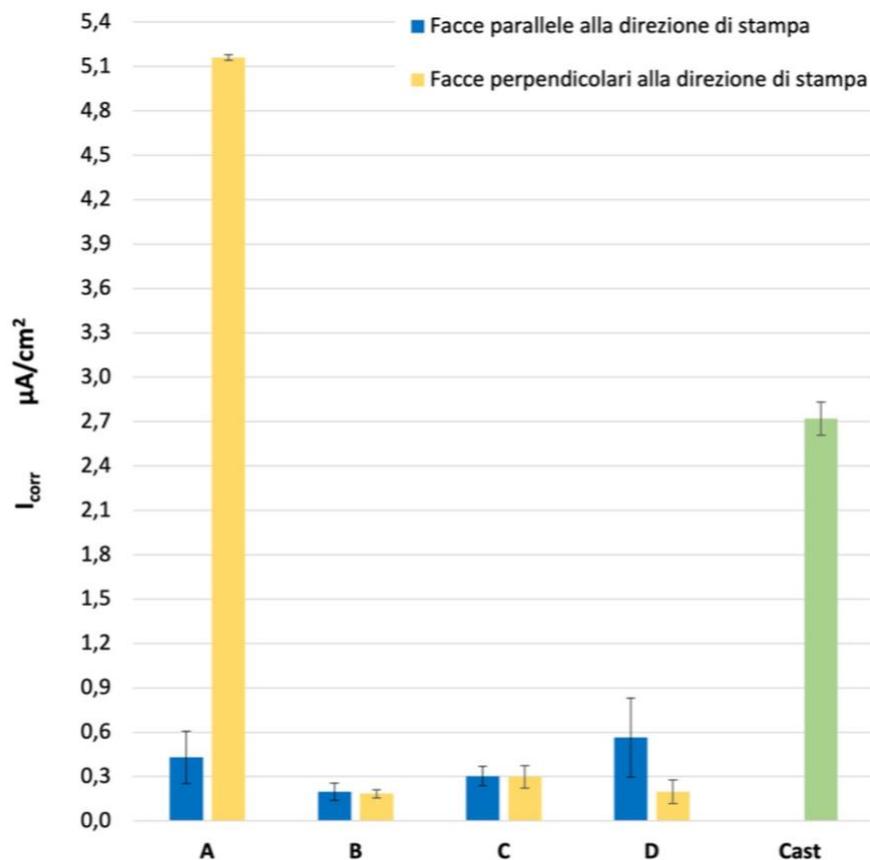


Figura 3. 17 Valori di  $I_{corr}$  relativi alle facce parallele e perpendicolari alla direzione di stampa dei campioni, ottenuti dalle curve di polarizzazione mediante estrapolazione di Tafel. I dati riportati per ogni campione corrispondono alla media dei valori ottenuti in tre ripetizioni.

Il grafico riportato in Figura 3. 18 mostra, per ogni campione, il valore di  $I_{corr}$  relativo alla faccia perpendicolare alla direzione di fabbricazione in funzione al valore di  $I_{corr}$  relativo alla faccia parallela, entrambi espressi in  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Osservando i risultati è possibile notare come solo i campioni B, C e Cast siano allineati e collocati sulla diagonale.

Per questi campioni sono stati ottenuti valori di  $I_{corr}$  simili per entrambe le direzioni considerate e la proprietà di un corpo di presentare gli stessi valori di una grandezza fisica in tutte le direzioni è detta isotropia.

I restanti due campioni mostrano invece un comportamento anisotropo caratterizzato dalla dipendenza della corrente di corrosione dalla direzione. In particolare, la faccia parallela del campione A mostra un valore inferiore di  $I_{corr}$  rispetto alla faccia perpendicolare, la quale è quindi caratterizzata da una cinetica di corrosione più veloce.

Al contrario, per il campione D il valore di  $I_{corr}$  più basso è quello relativo alla faccia perpendicolare che risulta quindi essere associata ad una corrosione più lenta.

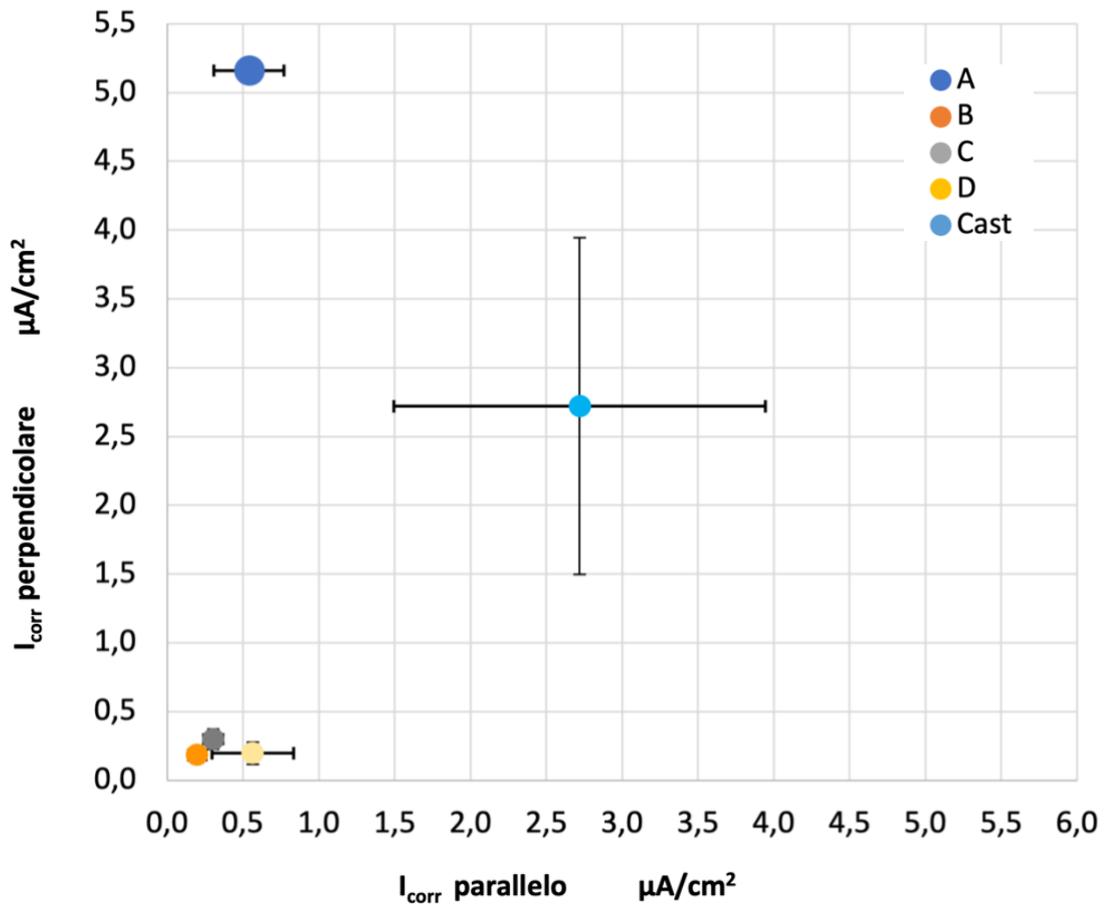


Figura 3. 18 Valori di  $I_{corr}$  perpendicolare in funzione dei valori di  $I_{corr}$  parallelo per ogni campione.

Dai grafici in Figura 3. 17 e in Figura 3. 18 risulta evidente come il campione B mostri i valori più bassi di  $I_{corr}$  per entrambe le direzioni considerate il che significa che presenta una cinetica di corrosione più lenta rispetto agli altri campioni.

Il grafico in Figura 3. 19 mostra infine i valori di potenziale di corrosione relativi alle facce parallele e perpendicolari alla direzione di stampa dei campioni, ottenuti come media di tre ripetizioni dalle curve di polarizzazione mediante estrapolazione di Tafel.

I campioni prodotti mediante SLM impostando il set di parametri A presentano un valore di potenziale di corrosione pari a  $-0,073 \pm 0,003$  V per quanto riguarda la superficie perpendicolare alla direzione di stampa ed un valore prossimo allo zero pari a  $0,008 \pm 0,014$  V per la superficie parallela.

Le superfici parallele dei campioni ottenuti impostando i set di parametri B e C presentano i valori di potenziale di corrosione più bassi e rispettivamente uguali a  $-0,269 \pm 0,042$  V e  $-0,232 \pm 0,242$  V.

Le corrispondenti superfici perpendicolari dei campioni ottenuti con tali parametri di stampa mostrano invece valori maggiori e pari a  $-0,022 \pm 0,007$  V e  $-0,122 \pm 0,081$  V.

Infine, i valori di  $E_{corr}$  relativi alle superfici parallela e perpendicolare dei campioni prodotti impostando il set di parametri di stampa D sono  $-0,070 \pm 0,028$  V e  $-0,145 \pm 0,041$  V.

Il campione ottenuto per colata e preso come riferimento presenta invece un valore di potenziale di corrosione positivo pari a  $0,031 \pm 0,006$  V.

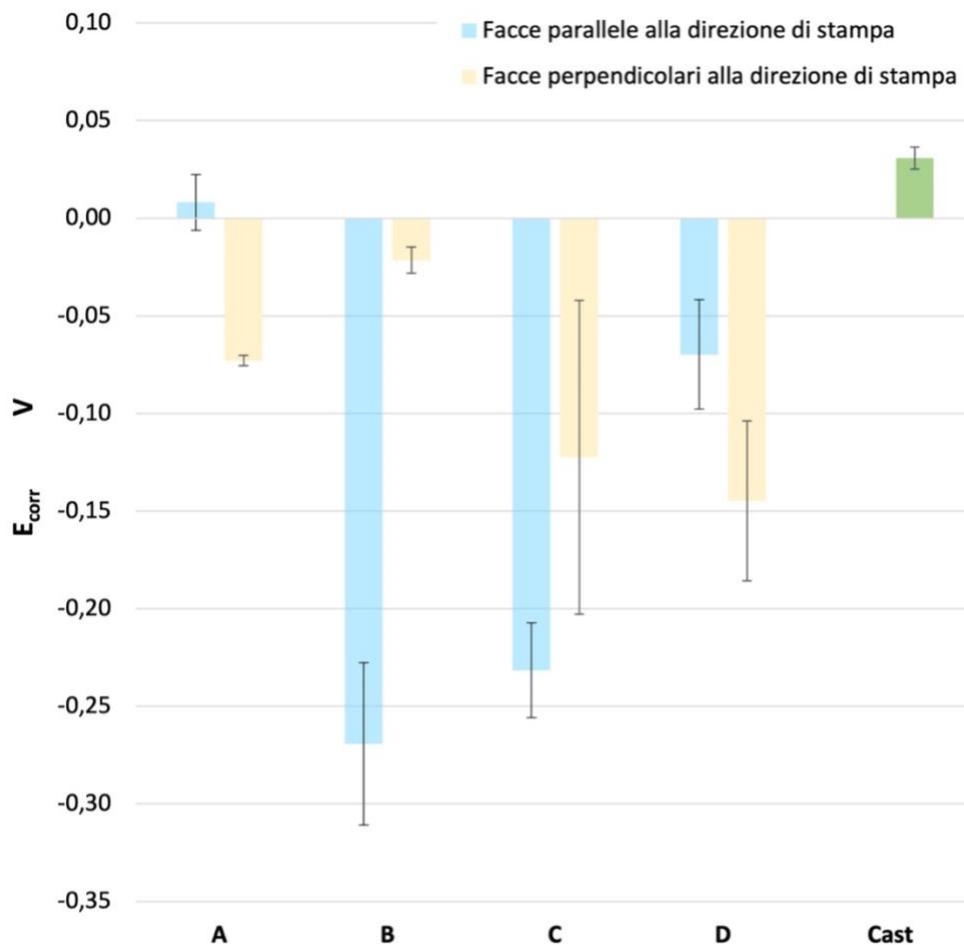


Figura 3. 19 Valori di  $E_{corr}$  relativi alle facce parallele e perpendicolari alla direzione di stampa dei campioni, ottenuti dalle curve di polarizzazione mediante estrapolazione di Tafel. I dati riportati per ogni campione corrispondono alla media dei valori ottenuti in tre ripetizioni.

### 3.3.2. Spettroscopia di impedenza elettrochimica

Le misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica sono state condotte unicamente sui campioni ottenuti mediante il set di parametri di stampa B e sul campione fabbricato tramite colata, preso come riferimento. Infatti, grazie ai risultati delle prove precedenti, i campioni appartenenti al gruppo B, ottenuti per SLM impostando una velocità di scansione pari a 600 mm/s, sono stati associati ad una cinetica di corrosione più lenta rispetto agli altri campioni analizzati.

Tali misure sono state condotte con lo scopo di evidenziare le differenze presenti tra i comportamenti a corrosione della faccia perpendicolare e di quella parallela alla direzione di stampa dei campioni del gruppo B.

I risultati delle misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica sono riportati come diagrammi di Bode, i quali mostrano in scala logaritmica il modulo del valore di impedenza elettrochimica e in scala lineare la fase dell'impedenza in funzione del logaritmo della frequenza, espressa in Hz.

Nei diagrammi di Bode il modulo consente di valutare la resistenza a corrosione dello strato di passivazione mentre la fase indica la natura dello strato stesso.

Gli spettri di impedenza, normalizzati rispetto ad una superficie esposta pari a 1 cm<sup>2</sup>, sono riportati in funzione del tempo di immersione, espresso in ore, dei campioni studiati in soluzione di Hanks a 37°C.

I grafici in Figura 3. 20 e in Figura 3. 21 illustrano l'andamento del modulo e della fase dell'impedenza del campione ottenuto mediante SLM con esposta la superficie perpendicolare all'asse di costruzione.

In Figura 3. 22 e in Figura 3. 23 sono invece riportati gli andamenti del modulo e della fase dell'impedenza del campione SLM con esposta la superficie parallela all'asse di costruzione mentre in Figura 3. 24 e in Figura 3. 25 sono illustrati i grafici relativi al campione ottenuto tramite casting.

Osservando i tre grafici in Figura 3. 20, Figura 3. 22 e in Figura 3. 24 si nota come l'andamento del modulo dell'impedenza sia analogo per tutti i campioni studiati. A frequenze molto basse, più precisamente 0,01 Hz, il valore del modulo dell'impedenza  $|Z|$  assume valori compresi tra 20 k $\Omega \cdot \text{cm}^2$  e 30 k $\Omega \cdot \text{cm}^2$ .

I grafici mostrano una graduale diminuzione di  $|Z|$  nella zona di frequenze comprese tra 0,01 Hz e 1 Hz mentre a frequenze intermedie, comprese tra 1 Hz e 1kHz, l'andamento decrescente diventa più marcato.

Per valori di frequenza elevati, maggiori di 1kHz, l'andamento del modulo dell'impedenza è pressoché costante e raggiunge, per tutti e tre i campioni, il valore minimo compreso tra 15  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  e 45  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ .

Il modulo dell'impedenza  $|Z|$  mostra quindi un comportamento resistivo ai due estremi del grafico ossia a frequenze molto basse e a frequenze molto alte mentre a valori di frequenza intermedi emerge un comportamento capacitivo.

Analizzando i grafici relativi alla fase dell'impedenza, riportati in Figura 3. 21, Figura 3. 23 e Figura 3. 25, per tutti e tre i campioni studiati è possibile individuare un comportamento capacitivo, tipico dei materiali passivi.

Infatti, a valori di frequenza intermedi, tutti e tre i grafici presentano picchi caratterizzati da angoli di fase tra  $-70^\circ$  e  $-75^\circ$  che suggeriscono la formazione di un film stabile sulle superfici dei campioni immersi nell'elettrolita. Ciò è coerente con i bassi tassi di corrosione determinati in precedenza nei test di polarizzazione.

In particolare, il grafico relativo al campione SLM con superficie perpendicolare all'asse di costruzione, riportato in Figura 3. 21, mostra due picchi distinti con angoli di fase rispettivamente a  $-70^\circ$  e circa  $-40^\circ$ .

Il grafico in Figura 3. 23, relativo invece al campione SLM con superficie parallela alla direzione di fabbricazione, mostra un picco centrale con angolo di fase  $-75^\circ$  ed un secondo picco meno evidente rispetto al campione precedente con angolo di fase di circa  $-30^\circ$ .

La presenza di un secondo picco meno evidente nello spettro del campione SLM con superficie perpendicolare all'asse di costruzione potrebbe evidenziare la formazione di uno strato di passivazione con stabilità minore rispetto al campione con superficie parallela.

Infine, il campione di riferimento, ottenuto per colata, mostra un unico picco di larghezza maggiore, il quale potrebbe essere indicativo di una maggiore stabilità dello strato di ossido formatosi sulla superficie del campione.

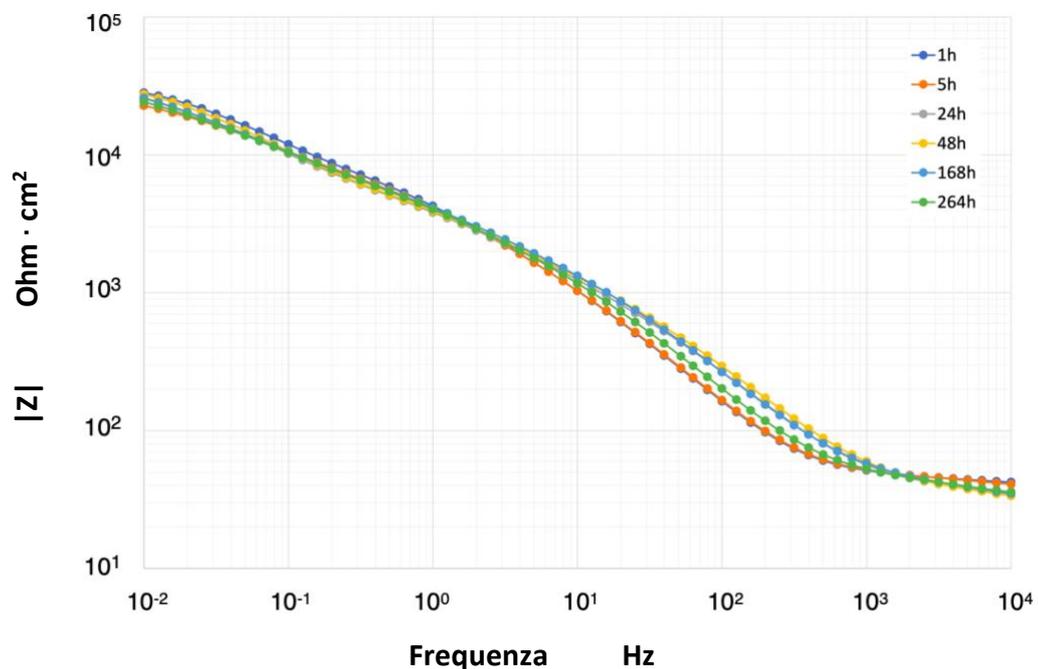


Figura 3. 20 Diagramma di Bode del modulo per il campione SLM con superficie perpendicolare all'asse di costruzione in soluzione di Hanks a  $37^\circ\text{C}$ .

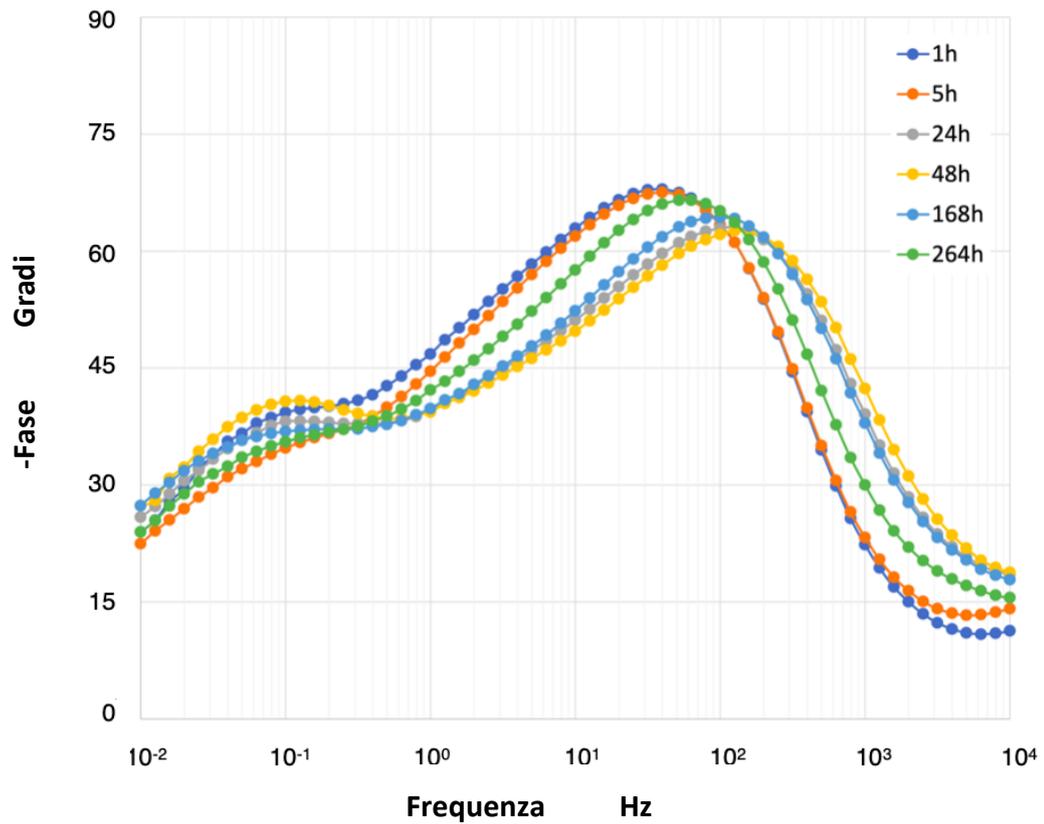


Figura 3. 21 Andamento della fase in funzione del logaritmo della frequenza per il campione SLM con superficie perpendicolare all'asse di costruzione in soluzione di Hanks a 37°C.

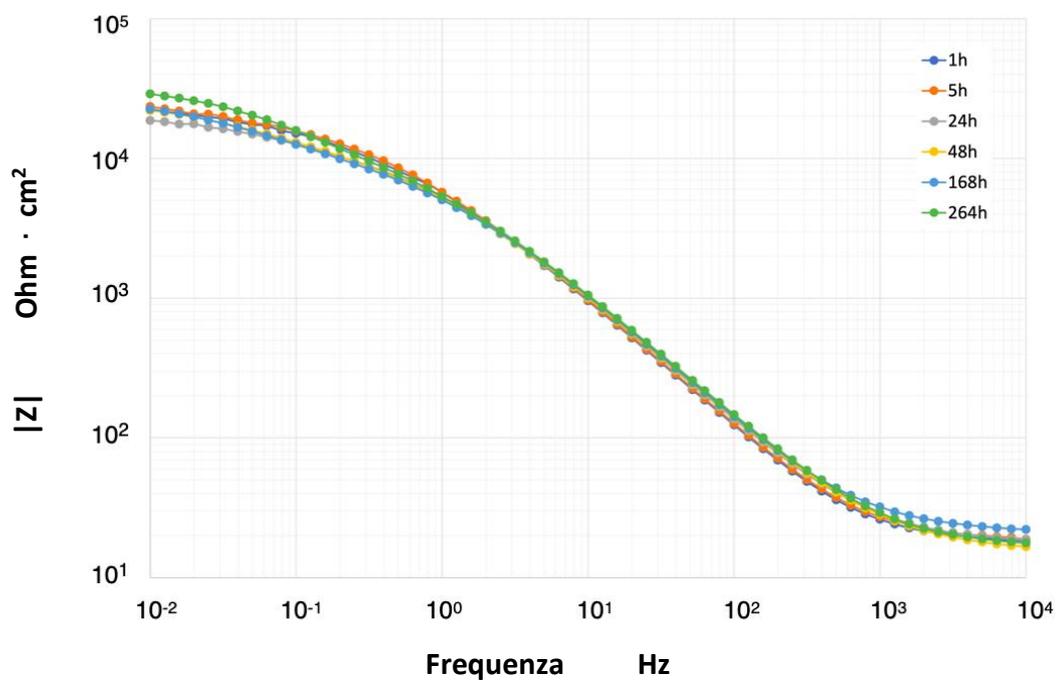


Figura 3. 22 Diagramma di Bode del modulo per il campione SLM con superficie parallela all'asse di costruzione in soluzione di Hanks a 37°C.

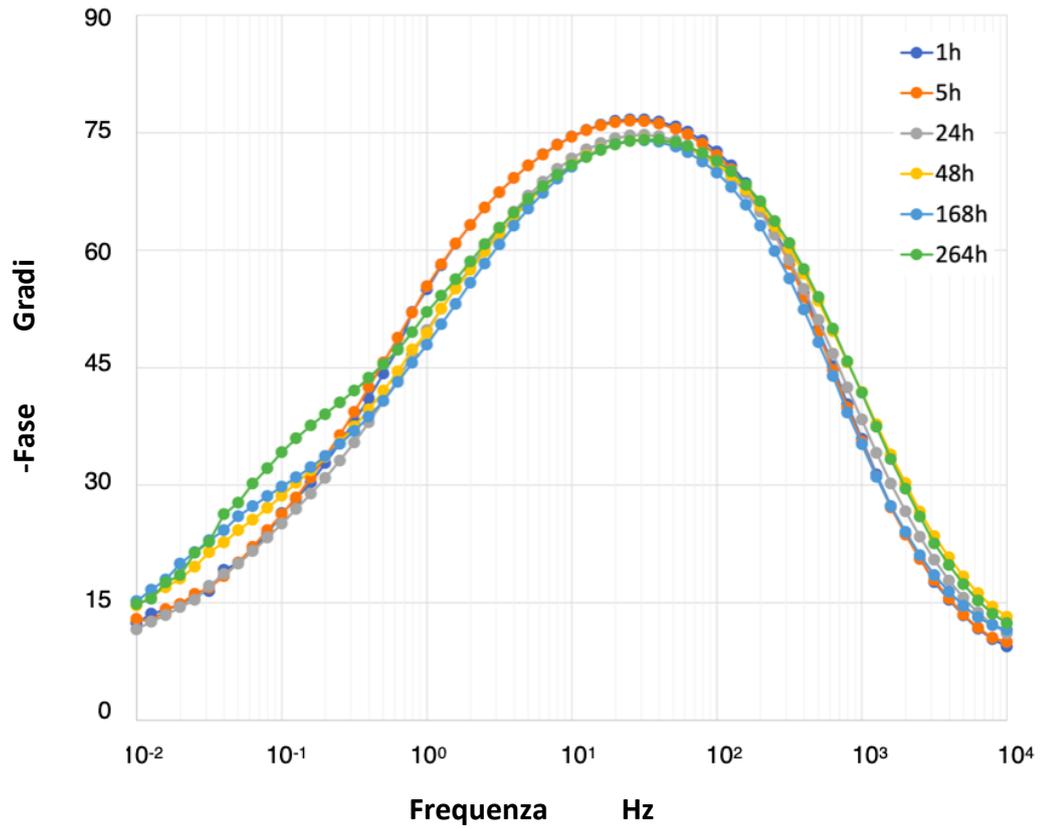


Figura 3. 23 Andamento della fase in funzione del logaritmo della frequenza per il campione SLM con superficie parallela all'asse di costruzione in soluzione di Hanks a 37°C.

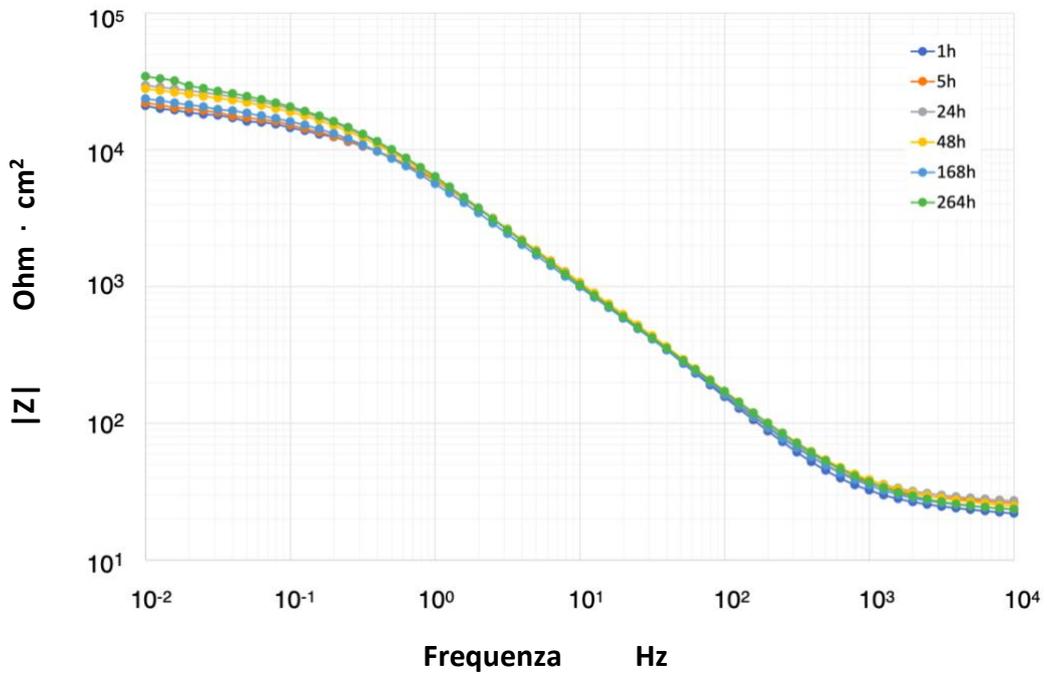


Figura 3. 24 Diagramma di Bode del modulo per il campione prodotto per colata in soluzione di Hanks a 37°C.

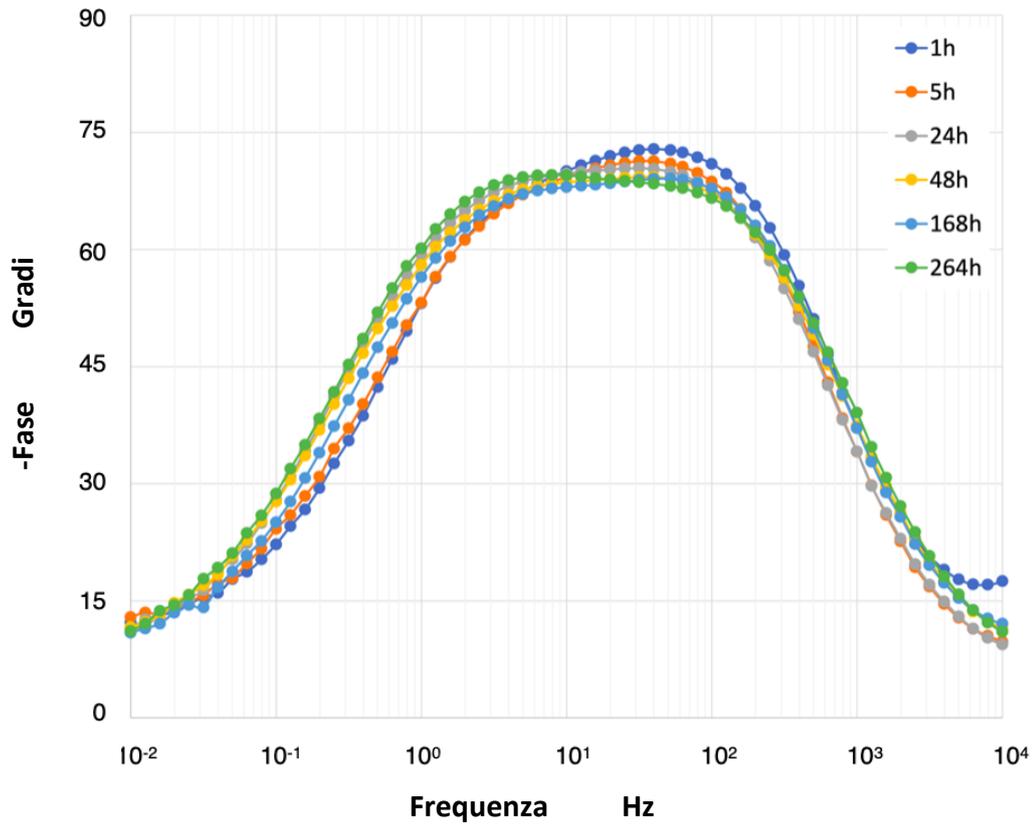


Figura 3. 25 Andamento della fase in funzione del logaritmo della frequenza per il campione prodotto per colata in soluzione di Hanks a 37°C.

I circuiti equivalenti che permettono di descrivere i grafici ottenuti dall'elaborazione dei dati acquisiti mediante spettroscopia di impedenza elettrochimica sono stati ricavati tramite il software IviumSoft e sono illustrati in Figura 3. 26 ed in Figura 3. 27.

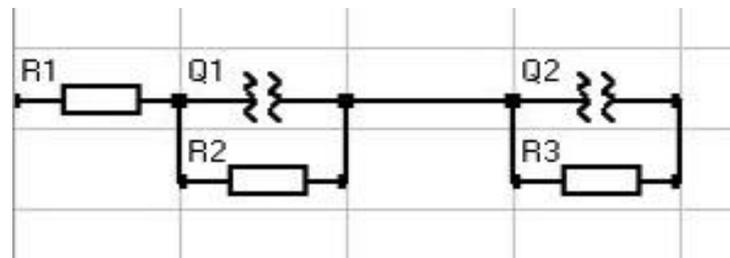


Figura 3. 26 Circuito equivalente ricavato tramite il software IviumSoft ed utilizzato per descrivere il comportamento del campione SLM con superficie parallela all'asse di costruzione e del campione di riferimento ottenuto per colata.

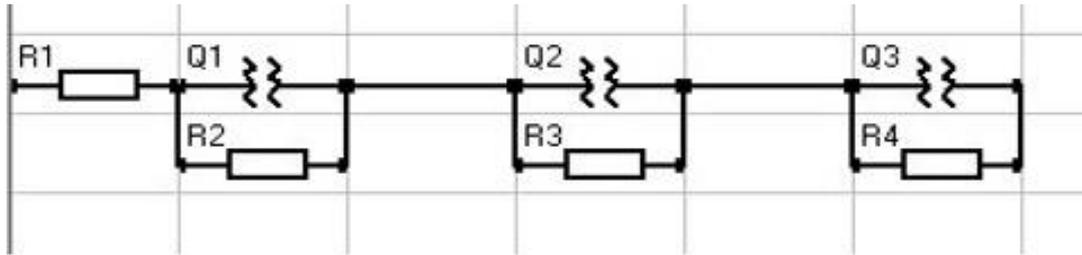


Figura 3. 27 Circuito equivalente ricavato tramite il software IviuSoft ed utilizzato per descrivere il comportamento del campione SLM con superficie perpendicolare all'asse di costruzione.

Nel circuito proposto in Figura 3. 26, R1 corrisponde alla resistenza della soluzione elettrolitica, R2 e Q1 alla resistenza e alla capacità dello strato di ossido sulla superficie mentre R3 e Q2 si riferiscono alla resistenza di trasferimento di carica e alla capacità del doppio strato elettrico.

Al posto delle capacità stesse sono stati utilizzati degli elementi a fase costante in modo da descrivere lo scostamento dal caso ideale del comportamento del film di passivazione.

Tale circuito è stato utilizzato come modello per descrivere il comportamento del campione SLM con superficie parallela all'asse di costruzione e del campione ottenuto tradizionalmente per colata. A basse frequenze il valore del modulo dell'impedenza di questi campioni corrisponde alla somma delle resistenze presenti nel circuito in quanto l'impedenza di un condensatore a frequenze molto basse tende ad assumere valori infinitamente elevati. All'interno delle maglie RC del circuito, la corrente passa quindi solo attraverso i resistori che si comportano come se fossero in serie. Ad alte frequenze invece, la maggior parte della corrente passa attraverso i condensatori ed una parte molto più piccola attraversa i resistori. In questa condizione, i condensatori hanno un comportamento simile a quello di un cortocircuito e per questo motivo il modulo dell'impedenza a valori di frequenza elevati corrisponde al valore della resistenza R1 che rappresenta la resistenza della soluzione elettrolitica. A valori di frequenza intermedi corrispondono invece valori intermedi di  $|Z|$  visto che maggiore è la frequenza più l'impedenza del condensatore diminuisce. A causa della maggiore complessità degli spettri, ed in particolare del grafico in Figura 3. 21 relativo alla fase dell'impedenza e caratterizzato dalla presenza di due picchi evidenti, per descrivere in modo appropriato il comportamento del campione SLM con superficie perpendicolare all'asse di costruzione è stato utilizzato un secondo circuito, riportato in Figura 3. 27.

Questo modello più complesso è stato proposto da Quintero et al. (41) e consente di tenere conto parallelamente della presenza di un doppio strato di carica e della natura disomogenea dello strato di passivazione.

I modelli utilizzati per descrivere il comportamento a corrosione del titanio assumono infatti che il film che si forma spontaneamente sulla superficie del titanio immerso in un elettrolita sia composto da un ossido bistrato costituito da uno strato esterno poroso e da uno strato interno con funzione di barriera (23), (42), (43), (44). Tale doppio strato risulta principalmente formato da  $TiO_2$  e presenta appunto uno strato interno con effetto capacitivo, compatto e a contatto con il metallo ed un secondo strato poroso più esterno.

In questo circuito, R1 corrisponde alla resistenza della soluzione elettrolitica, R2 e Q1 alla resistenza e alla capacità dello strato di ossido esterno poroso, R3 e Q2 alla resistenza e alla capacità dello strato di ossido interno mentre R4 e Q3 si riferiscono alla resistenza di trasferimento di carica e alla capacità del doppio strato elettrico. I tre grafici riportati in Figura 3. 28, Figura 3. 29 e Figura 3. 30 sono esempio di come i circuiti equivalenti utilizzati permettano un buon fitting delle curve di impedenza. In particolare, i primi due grafici illustrano i diagrammi di Nyquist relativi rispettivamente al campione SLM con superficie parallela all'asse di costruzione ed al campione ottenuto mediante colata in immersione in soluzione di Hanks a 37°C e sono stati ottenuti applicando il circuito equivalente in Figura 3. 26. Il terzo grafico riporta invece un esempio di come sia necessario utilizzare il circuito più complesso, riportato in Figura 3. 27, per ottenere un buon fitting delle curve di impedenza del campione SLM con superficie perpendicolare all'asse di costruzione in immersione in soluzione di Hanks.

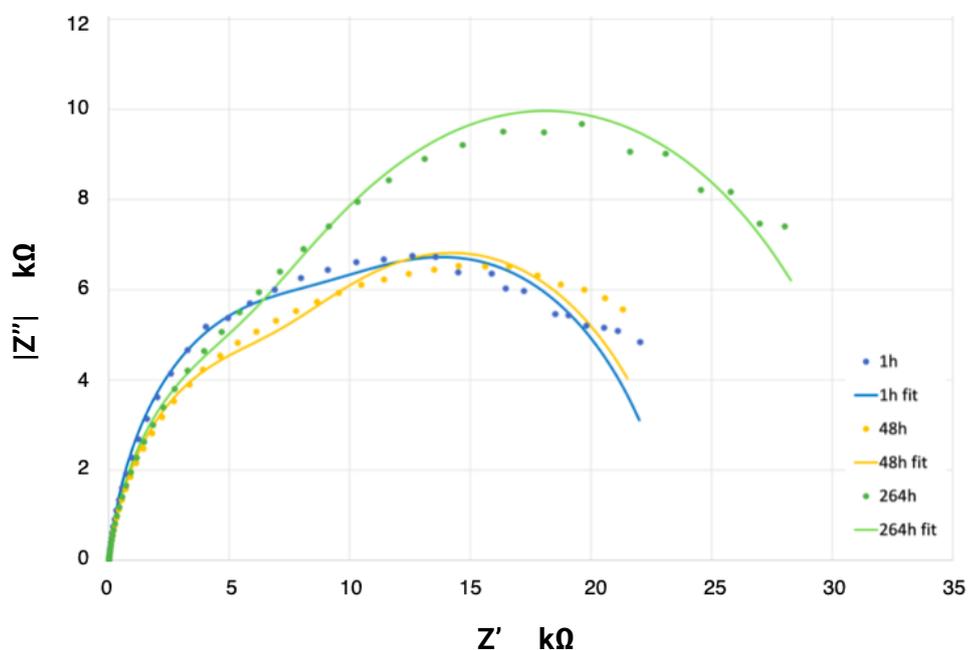


Figura 3. 28 Diagramma di Nyquist ottenuto con il circuito equivalente in Figura 3. 26 per il campione SLM con superficie parallela all'asse di costruzione dopo 1h, 48h e 264h di immersione in soluzione di Hanks a 37°C.

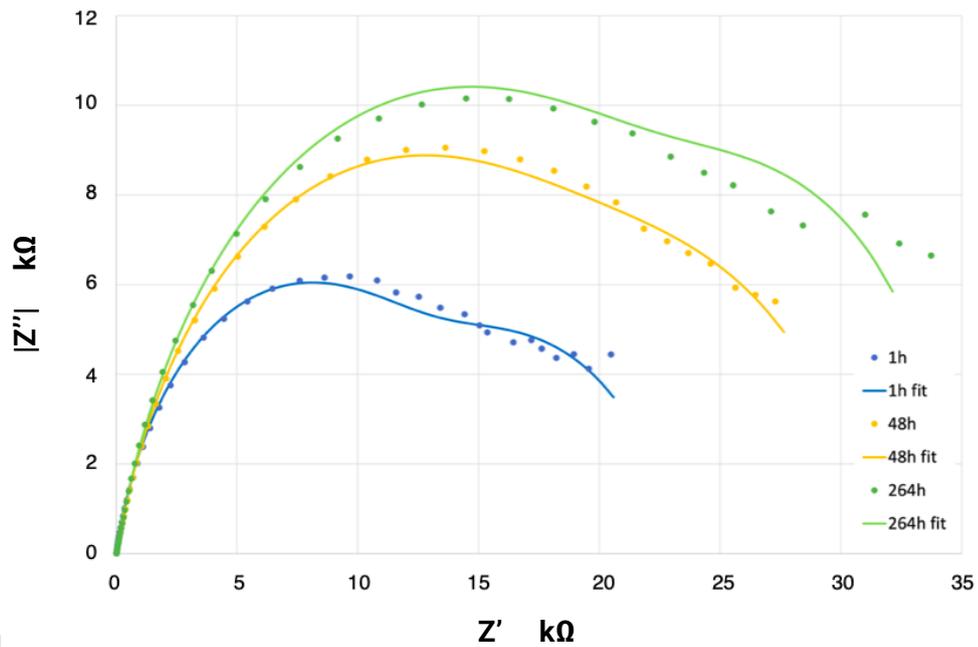


Figura 3. 29 Diagramma di Nyquist ottenuto con il circuito equivalente in Figura 3. 26 per il campione prodotto per colata dopo 1h, 48h e 264h di immersione in soluzione di Hanks a 37°C.

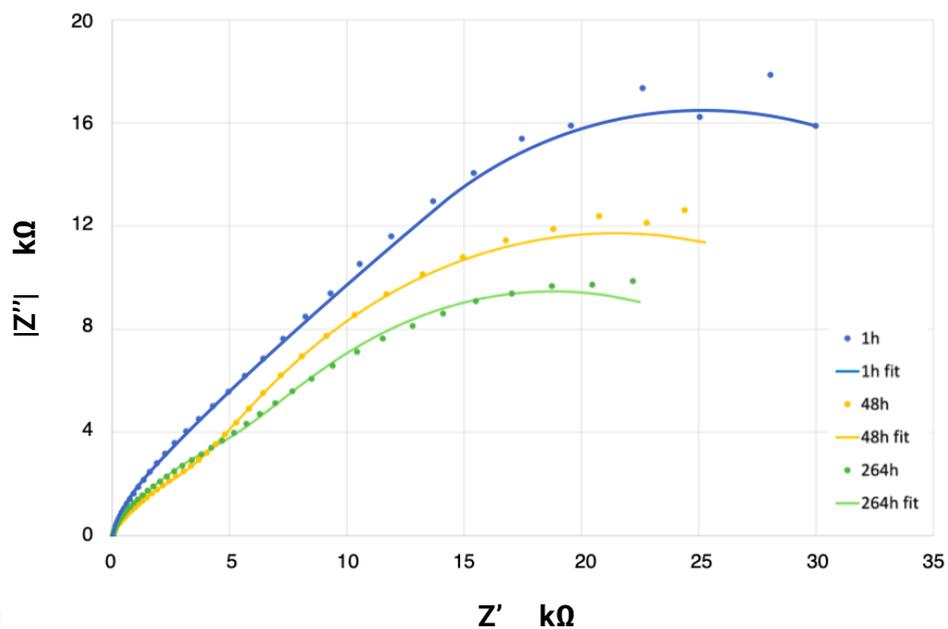


Figura 3. 30 Diagramma di Nyquist ottenuto con il circuito equivalente in Figura 3. 27 per il campione SLM con superficie perpendicolare all'asse di costruzione dopo 1h, 48h e 264h di immersione in soluzione di Hanks a 37°C.

In Tabella 3. 3, Tabella 3. 4 e Tabella 3. 5 sono riportati i parametri estrapolati dai circuiti equivalenti e relativi rispettivamente ai campioni SLM con superficie parallela all'asse di costruzione, SLM con superficie perpendicolare all'asse e al campione ottenuto per colata.

<b>SLM PARALLELO</b>						
		<b>1h</b>	<b>24h</b>	<b>48h</b>	<b>168h</b>	<b>264h</b>
<b>R2</b>	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	$7,54 \times 10^3$	$4,64 \times 10^3$	$6,20 \times 10^3$	$5,78 \times 10^3$	$4,62 \times 10^3$
<b>R3</b>	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	$1,64 \times 10^4$	$1,53 \times 10^4$	$1,80 \times 10^4$	$2,05 \times 10^4$	$2,80 \times 10^4$
<b>Q1</b>	$s^N / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$3,36 \times 10^{-5}$	$3,58 \times 10^{-5}$	$3,71 \times 10^{-5}$	$3,43 \times 10^{-5}$	$3,79 \times 10^{-5}$
<b>N1</b>		0,92	0,94	0,88	0,90	0,92
<b>Q2</b>	$s^N / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$1,30 \times 10^{-4}$	$1,09 \times 10^{-4}$	$1,46 \times 10^{-4}$	$1,53 \times 10^{-4}$	$9,33 \times 10^{-5}$
<b>N2</b>		0,80	0,76	0,78	0,76	0,77

*Tabella 3. 3 Parametri relativi al campione SLM con superficie parallela all'asse di costruzione estrapolati dal circuito equivalente.*

<b>SLM PERPENDICOLARE</b>						
		<b>1h</b>	<b>24h</b>	<b>48h</b>	<b>168h</b>	<b>264h</b>
<b>R2</b>	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	$4,68 \times 10^2$	$2,23 \times 10^2$	$2,54 \times 10^2$	$6,40 \times 10^2$	$8,83 \times 10^2$
<b>R3</b>	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	$5,51 \times 10^3$	$3,46 \times 10^3$	$2,87 \times 10^3$	$3,74 \times 10^3$	$3,48 \times 10^3$
<b>R4</b>	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	$4,55 \times 10^4$	$2,84 \times 10^4$	$3,69 \times 10^4$	$3,39 \times 10^4$	$2,94 \times 10^4$
<b>Q1</b>	$s^N / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$4,67 \times 10^{-5}$	$2,05 \times 10^{-5}$	$2,72 \times 10^{-5}$	$2,19 \times 10^{-5}$	$3,00 \times 10^{-5}$
<b>N1</b>		1	1	0,99	0,94	0,94
<b>Q2</b>	$s^N / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$6,47 \times 10^{-5}$	$4,74 \times 10^{-5}$	$5,47 \times 10^{-5}$	$6,17 \times 10^{-5}$	$7,68 \times 10^{-5}$
<b>N2</b>		0,85	0,77	0,74	0,80	0,84
<b>Q3</b>	$s^N / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$1,31 \times 10^{-4}$	$1,71 \times 10^{-4}$	$1,47 \times 10^{-4}$	$1,77 \times 10^{-4}$	$1,78 \times 10^{-4}$
<b>N3</b>		0,83	0,77	0,72	0,73	0,72

*Tabella 3. 4 Parametri relativi al campione SLM con superficie perpendicolare all'asse di costruzione estrapolati dal circuito equivalente.*

<b>FUSIONE</b>						
		<b>1h</b>	<b>24h</b>	<b>48h</b>	<b>168h</b>	<b>264h</b>
<b>R2</b>	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	$1,06 \times 10^4$	$1,21 \times 10^4$	$1,16 \times 10^4$	$6,90 \times 10^3$	$9,39 \times 10^3$
<b>R3</b>	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	$1,27 \times 10^4$	$2,09 \times 10^4$	$1,96 \times 10^4$	$1,85 \times 10^4$	$2,54 \times 10^4$
<b>Q1</b>	$s^N / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$3,04 \times 10^{-5}$	$4,07 \times 10^{-4}$	$4,20 \times 10^{-4}$	$1,18 \times 10^{-3}$	$8,83 \times 10^{-4}$
<b>N1</b>		0,85	0,81	0,81	0,94	1
<b>Q2</b>	$s^N / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$3,88 \times 10^{-4}$	$3,36 \times 10^{-5}$	$3,47 \times 10^{-5}$	$3,51 \times 10^{-5}$	$3,31 \times 10^{-5}$
<b>N2</b>		0,79	0,83	0,82	0,81	0,81

*Tabella 3. 5 Parametri relativi al campione ottenuto per colata estrapolati dal circuito equivalente.*

Consultando i dati riportati è possibile notare come i valori delle capacità associate allo strato di ossido siano caratterizzati dal medesimo ordine di grandezza  $10^{-5}$  per entrambi i campioni ottenuti mediante SLM.

Il campione SLM con esposta la superficie parallela alla direzione di costruzione mostra infatti valori di  $Q_1$  compresi tra  $2,05 \times 10^{-5} \text{ s}^N/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$  e  $4,67 \times 10^{-5} \text{ s}^N/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$  riportati in Tabella 3. 3. Tali valori risultano simili a quelli di  $Q_1$  e  $Q_2$ , riportati in Tabella 3. 4, che rappresentano a loro volta la capacità dello strato di ossido del campione prodotto con SLM con esposta la superficie perpendicolare e che risultano compresi tra  $2,05 \times 10^{-5} \text{ s}^N/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$  e  $7,68 \times 10^{-5} \text{ s}^N/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ .

Anche i valori delle capacità relative al doppio strato di carica elettrica sono accomunati dal medesimo ordine di grandezza  $10^{-4}$  per entrambi i campioni prodotti tramite stampa 3D.

Confrontando infatti i valori di  $Q_2$  del campione SLM con superficie parallela in Tabella 3. 3 e i valori di  $Q_3$  del campione SLM con superficie perpendicolare in Tabella 3. 4 è possibile notare un andamento simile per entrambe le direzioni di fabbricazione studiate.

I grafici riportati in Figura 3. 31, Figura 3. 32 e Figura 3. 33 mostrano invece i valori di resistenza rispettivamente dei campioni SLM con superficie perpendicolare, SLM con superficie parallela e del campione fabbricato per colata in funzione del tempo espresso in ore.

Le tre resistenze relative al campione SLM con superficie perpendicolare alla direzione di costruzione differiscono tra loro di un ordine di grandezza.

Infatti, i valori di  $R_2$  risultano compresi tra  $2,23 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$  dopo 24 h di immersione in soluzione di Hanks a  $37^\circ \text{C}$  e  $8,83 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$  dopo 264 h di immersione; i valori di  $R_3$  sono invece compresi tra il valore minimo pari a  $2,87 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$  dopo 48 h di immersione ed un valore massimo di  $5,51 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$  corrispondente alla prima ora di immersione ed infine i valori di  $R_4$  risultano compresi tra  $2,84 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  dopo 24 h di immersione e tra  $4,55 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  corrispondente anche in questo caso alla prima ora di immersione.

Confrontando l'andamento delle resistenze dei campioni prodotti mediante stampa 3D è possibile notare come i valori di  $R_2$  del campione SLM con superficie parallela siano coerenti con quelli di  $R_3$  del campione SLM con superficie perpendicolare anche se leggermente superiori denotando quindi una maggiore resistenza dello strato di ossido formatosi sulla superficie parallela alla direzione di stampa, il quale è stato considerato in precedenza più omogeneo vista la presenza di un unico picco nel grafico della fase in Figura 3. 23.

Questi valori, relativi ai campioni ottenuti tramite SLM, sono inferiori rispetto ai valori di  $R_2$  del campione prodotto per colata il cui valore massimo corrisponde a  $1,27 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ .

Per quanto riguarda invece i valori di  $R_3$  del campione SLM con superficie parallela ed i valori di  $R_3$  del campione ottenuto per fusione questi risultano coerenti e caratterizzati dal medesimo ordine di grandezza  $10^4$ .

Anche i valori di  $R_4$  del campione SLM con superficie perpendicolare presentano

lo stesso ordine di grandezza, ma sono leggermente superiori raggiungendo il valore massimo di  $4,55 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  dopo la prima ora di immersione.

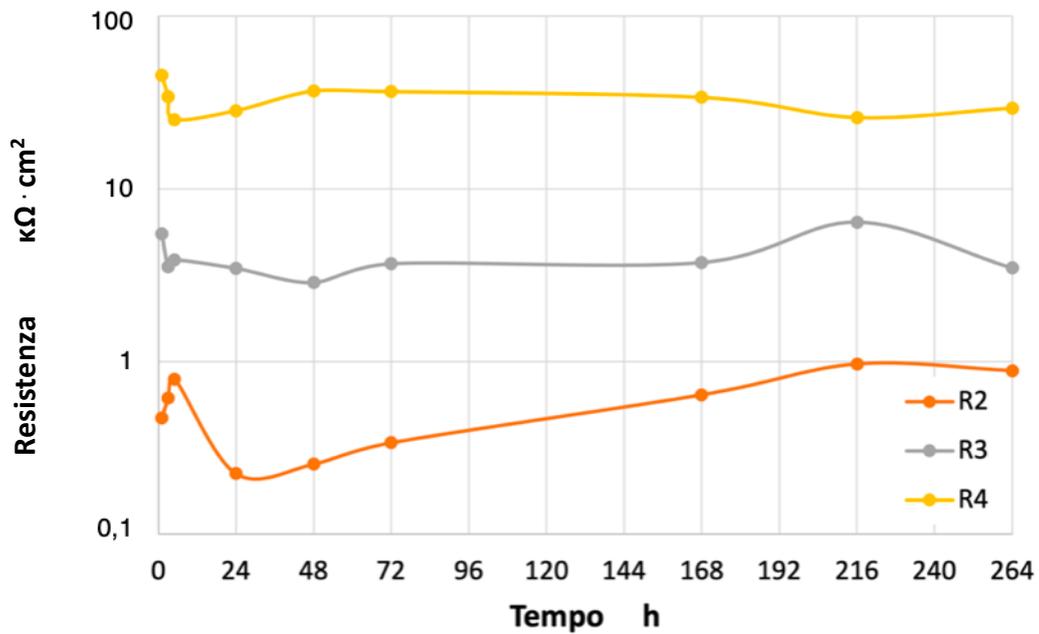


Figura 3. 31 Valori delle resistenze R2, R3 e R4 in funzione del tempo relative al campione SLM con superficie perpendicolare alla direzione di costruzione ed estrapolati dal circuito equivalente.

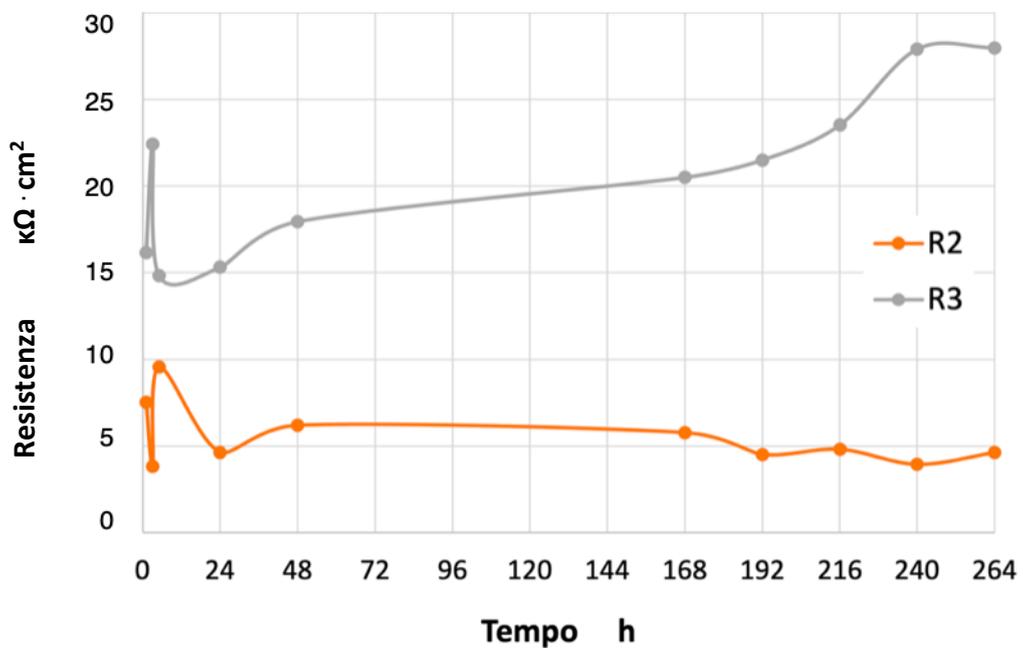


Figura 3. 32 Valori delle resistenze R2 e R3 in funzione del tempo relative al campione SLM con superficie parallela alla direzione di costruzione ed estrapolati dal circuito equivalente.

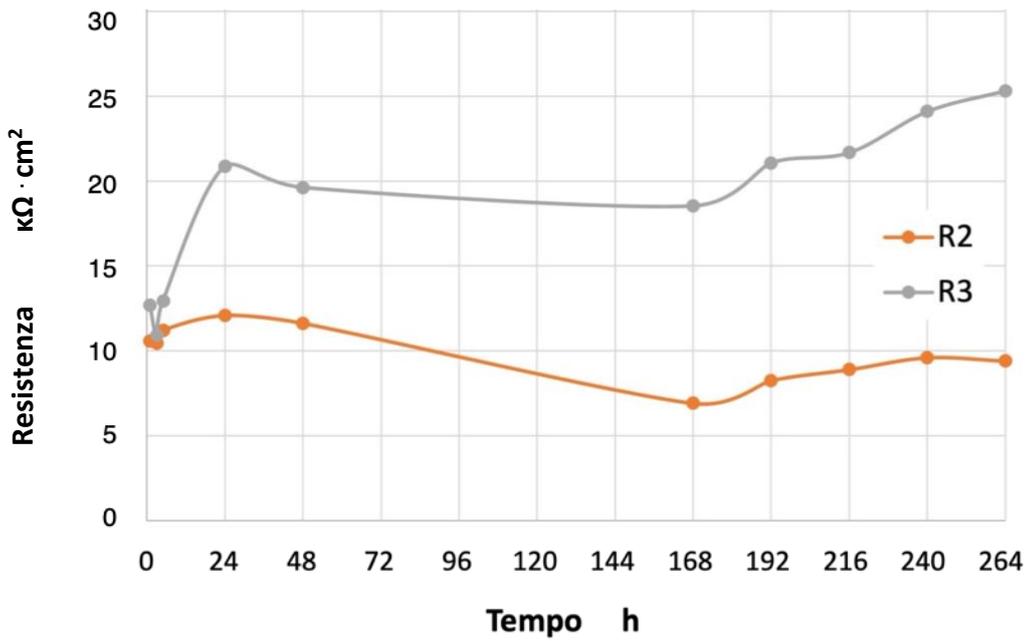


Figura 3. 33 Valori delle resistenze R2 e R3 in funzione del tempo relative al campione ottenuto tramite colata ed estrapolati dal circuito equivalente.

Nei successivi grafici riportati in Figura 3. 34, Figura 3. 35 e Figura 3. 36 sono invece riportate le costanti di tempo relative rispettivamente al campione SLM con superficie perpendicolare alla direzione di stampa, al campione SLM con superficie parallela ed al campione prodotto tradizionalmente per colata. I valori delle costanti di tempo sono stati ottenuti moltiplicando i valori di resistenza ai valori di capacità, perciò sono espressi in  $s^N$ .

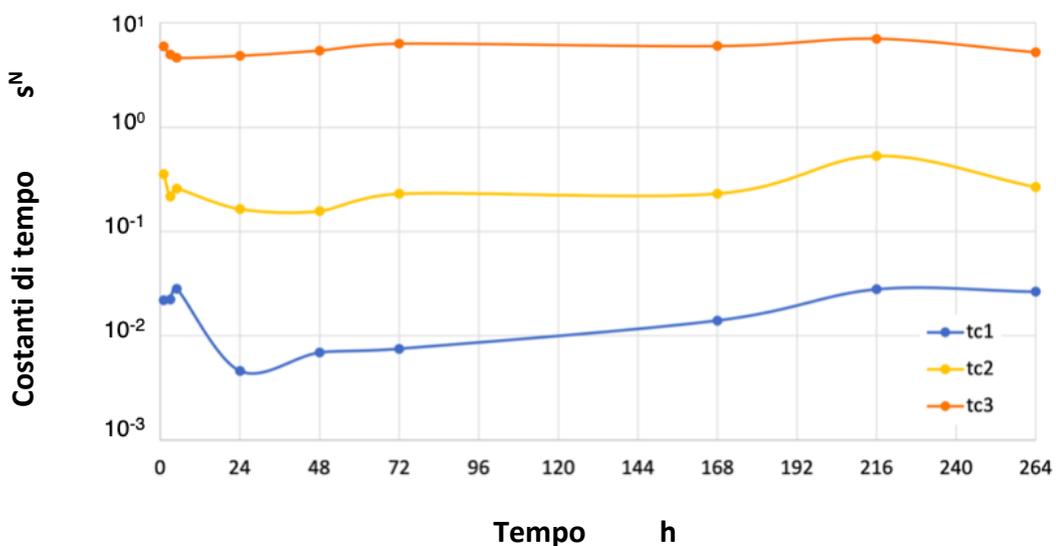


Figura 3. 34 Costanti di tempo relative al campione SLM con superficie perpendicolare alla direzione di costruzione.

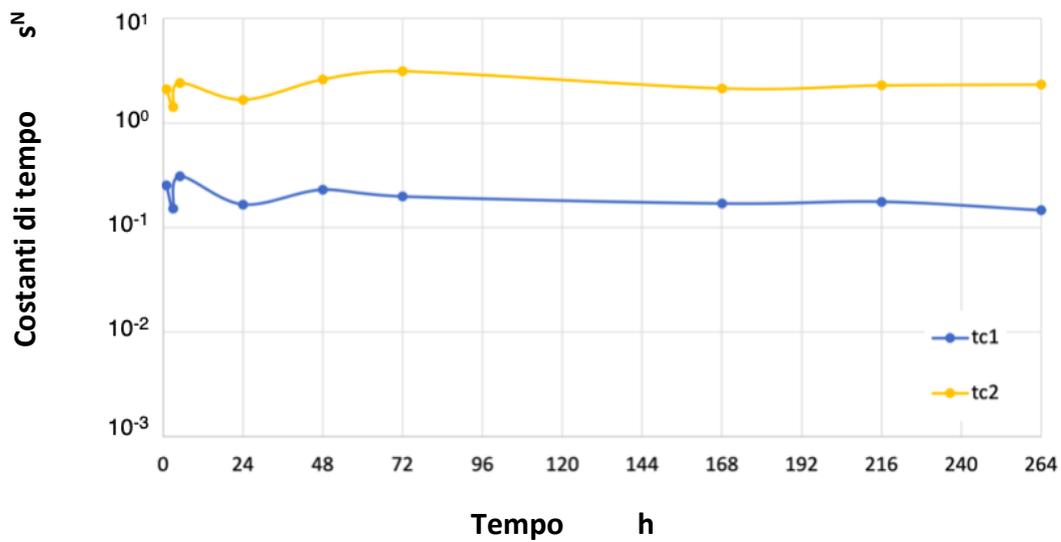


Figura 3. 35 Costanti di tempo relative al campione SLM con superficie parallela alla direzione di costruzione.

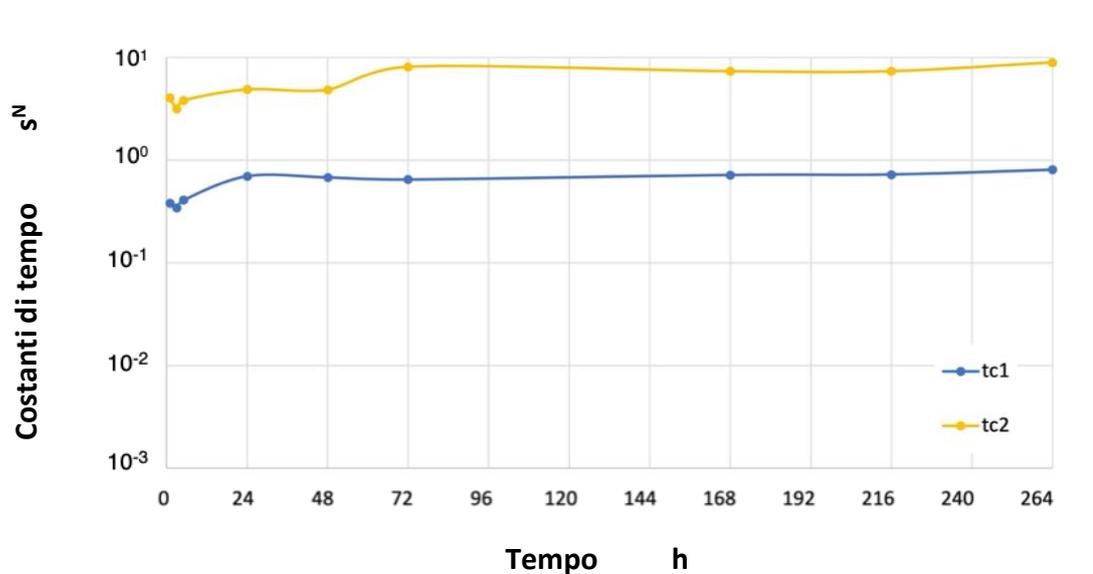


Figura 3. 36 Costanti di tempo relative al campione ottenuto per colata.

La presenza per tutti i campioni di costanti di tempo ben definite e non sovrapposte sottolinea come i circuiti utilizzati siano adatti per descrivere il comportamento a corrosione del materiale in esame. Ogni costante di tempo descrive infatti il comportamento di una singola interfaccia presente nel sistema ed eventuali sovrapposizioni potrebbero indicare l'utilizzo di più maglie RC per descrivere un unico fenomeno.

Osservando i grafici in Figura 3. 35 e in Figura 3. 36 risulta evidente come il comportamento del campione SLM con superficie parallela alla direzione di fabbricazione sia simile a quello del campione prodotto per colata.

Entrambi i campioni presentano infatti due costanti di tempo caratterizzate dai medesimi ordini di grandezza  $10^0$  e  $10^{-1}$ .

## 4. Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stato studiato, mediante tecniche elettrochimiche, il comportamento a corrosione di campioni in titanio commercialmente puro ottenuti per *Additive Manufacturing* confrontandolo con quello del medesimo materiale, fabbricato tramite il processo tradizionale di fusione.

Considerando che il Ti-CP è attualmente impiegato nella creazione di dispositivi nel settore biomedico, risulta interessante approfondire le caratteristiche del materiale prodotto tramite l'innovativa tecnica SLM che presenta numerosi vantaggi, tra cui la possibilità di creare in modo più immediato dei prodotti personalizzati.

Dall'analisi della microstruttura dei vari campioni ottenuti mediante SLM impostando quattro set di parametri di stampa differenti e del campione prodotto per casting appare subito evidente la presenza di una struttura completamente diversa dipendente dal metodo di produzione impiegato.

La microstruttura dei campioni SLM, osservata mediante microscopia ottica ed elettronica dopo aver effettuato un attacco metallografico delle superfici, appare infatti profondamente diversa rispetto a quella del campione prodotto per colata preso come riferimento.

Il campione fabbricato per fusione è infatti caratterizzato da una microstruttura 100% HCP denominata fase  $\alpha$  con una struttura mista equiassica e lamellare.

Sia le superfici perpendicolari alla direzione di stampa che quelle parallele dei campioni prodotti mediante SLM mostrano invece una morfologia lamellare con colonie di lamelle con lo stesso orientamento.

Tutti i campioni prodotti tramite stampa 3D mostrano superfici simili tra loro caratterizzate da una morfologia che presenta pori di dimensioni molto ridotte dell'ordine di grandezza di poche centinaia di nm.

Dalle analisi XRD, condotte per studiare nel dettaglio la microstruttura e indagare le fasi del materiale, non è stata rilevata la presenza di altri elementi ad eccezione del titanio stesso e perciò ne deriva che sulle superfici non sono presenti nemmeno degli ossidi o se sono presenti, lo sono in percentuale minore del 5% che non è rilevabile con questa tecnica. Infatti, per ogni campione analizzato tutti i picchi dello spettro sono stati riconosciuti dal software HighScore e comparati con una scheda cristallografica di qualità elevata grazie alla quale è stato possibile riconoscere i picchi caratteristici del titanio.

Dall'analisi della porosità delle superfici perpendicolari e parallele alla direzione di fabbricazione dei campioni, calcolata processando 30 micrografie ottiche per ogni superficie mediante il software ImageJ; il valore minore di area percentuale occupata da pori, pari a  $0,020\% \pm 0,013\%$ , corrisponde al campione prodotto per casting.

Un valore di poco superiore è stato calcolato per la superficie parallela alla direzione di stampa del campione ottenendo impostando il set di parametri B ossia velocità di scansione pari a 600 mm/s, il quale risulta perciò il campione SLM con porosità inferiore.

I campioni caratterizzati dalla porosità maggiore sono invece quelli prodotti impostando il set di parametri di stampa D e quindi velocità di scansione 200 mm/s con valori di area percentuale occupata da pori relativi alla superficie perpendicolare e parallela alla direzione di fabbricazione rispettivamente di  $0,042\% \pm 0,023\%$  e  $0,061\% \pm 0,105\%$ .

In particolare, il valore relativamente elevato di porosità della superficie parallela alla direzione di costruzione del campione appartenente al set di parametri D è stato confermato dalle analisi di microscopia elettronica. Le immagini FESEM acquisite hanno infatti rivelato la presenza di numerosi difetti e porosità su questa superficie rispetto alle altre superfici osservate.

Nella valutazione del comportamento a corrosione sono stati confrontati i comportamenti delle sezioni parallela e perpendicolare alla direzione di costruzione dei campioni in modo da evidenziare per ogni gruppo il set di parametri di stampa correlato ad una migliore resistenza alla corrosione.

Dall'analisi delle curve di polarizzazione potenziodinamica i campioni ottenuti impostando il set di parametri B mostrano la corrente di corrosione inferiore e risultano quindi associati ad una cinetica di corrosione più lenta per entrambe le superfici, parallela e perpendicolare alla direzione di costruzione.

Considerando che anche i risultati ottenuti nello studio della microstruttura riportano la formazione di strutture più fini in questi campioni, tale gruppo è stato ulteriormente sottoposto alle prove di spettroscopia elettrochimica al fine di paragonare il comportamento dei campioni B, considerati come più performanti in questo studio, con quello del campione prodotto per fusione.

Osservando i diagrammi di Bode e analizzando i circuiti equivalenti utilizzati per descrivere i grafici ottenuti dalle misure di spettroscopia elettrochimica, è stato possibile concludere che la superficie parallela alla direzione di costruzione del campione B prodotto tramite SLM mostra un comportamento a corrosione migliore rispetto alla corrispondente superficie perpendicolare che risulta infatti caratterizzata dalla presenza di un picco con angolo di fase minore rispetto alla superficie parallela.

Inoltre, la presenza di un secondo picco meno evidente nello spettro relativo alla superficie perpendicolare del campione B potrebbe evidenziare la formazione di uno strato di passivazione meno stabile rispetto alla corrispondente superficie parallela.

Dai risultati ottenuti appare evidente la somiglianza tra i comportamenti a corrosione della superficie parallela alla direzione di stampa del campione B e

del campione prodotto per fusione anche se quest'ultimo risulta comunque caratterizzato da una resistenza maggiore.

In conclusione, in questo lavoro di tesi il campione che mostra la resistenza a corrosione maggiore rimane quello prodotto per fusione.

Vista però la differenza di comportamento a corrosione tra i campioni prodotti per SLM, imputabile alle diverse velocità di scansione impostate nella stampa 3D, non è da escludere la possibilità di ottenere campioni in titanio più performanti ottimizzando tutti i parametri di processo ed effettuando quindi uno studio più approfondito per capire quale combinazione di parametri permetta di ottenere il prodotto migliore.



## **Elenco delle abbreviazioni**

AM Additive Manufacturing – Manifattura Additiva  
SLA Stereolitografia  
L-PBF Laser Powder Bed Fusion – Fusione laser del letto di polvere  
FDM Fused Deposition Modeling – Modellazione a deposizione fusa  
IP Inkjet Printing – Stampa a getto di inchiostro  
CC Contour Crafting – Creazione di contorni  
RE Reverse Engineering  
CAD Computer Aided Design  
TC Tomografia Computerizzata  
RM Risonanza Magnetica  
STL Stereo Lithography Language – Linguaggio stereolitografico  
FEM Finite Element Method – Metodo degli elementi finiti  
SLS Selective Laser Sintering – Sinterizzazione Laser Selettiva  
SLM Selective Laser Melting – Fusione Laser Selettiva  
EBM Electron Beam Melting – Fusione a fascio di elettroni  
DMLS Direct Metal Laser Sintering  
EBAM Electron Beam Additive Manufacturing  
E-PBF Electron Powder Bed Fusion – Fusione a letto di polvere di elettroni  
Ti-CP Titanio Commercialmente Puro  
FDA Food and Drug Administration  
ISO International Standards Organization  
ASTM American Society for Testing and Materials International  
HCP Hexagonal Close-Packed – Struttura esagonale compatta  
BCC Body-Centered Cubic – Struttura cubica a corpo centrato  
SEM Scanning Electron Microscopy – Microscopia elettronica a scansione  
BSE Backscattered Electrons – Elettroni retrodiffusi  
SE Secondary Electrons - Elettroni secondari  
BSD Backscattered Electrons Detector  
SED Secondary Electron Detector  
EDX Energy Dispersive X-Ray Analysis  
FE-SEM Field Emission Scanning Electron Microscopy – Microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo  
XRD X-Ray Diffractometry – Diffrazione di raggi X  
OCP Open Circuit Potential – Potenziale di libera corrosione  
PDP Potentiodynamic Polarization – Polarizzazione potenziodinamica  
EIS Electrochemical Impedance Spectroscopy – Spettroscopia di impedenza elettrochimica  
CPE Constant Phase Element – Elemento a fase costante  
VED Volumetric Energy Density – Densità di energia volumetrica

## Elenco delle figure

### Capitolo 1

<i>Figura 1. 1 Diagramma di flusso della realizzazione di un dispositivo medico mediante AM.</i> .....	3
<i>Figura 1. 2 Schema di un generico sistema a letto di polvere. Immagine presa da (8).</i> .....	4
<i>Figura 1. 3 Schema di un generico sistema con alimentazione in polvere. Immagine presa da (8).</i> .....	5
<i>Figura 1. 4 Schema di un generico sistema con alimentazione in filo. Immagine presa da (8).</i> .....	5
<i>Figura 1. 5 Rappresentazione schematica di un macchinario SLM. Immagine presa da (7).</i> .....	9
<i>Figura 1. 6 Rappresentazione schematica di un macchinario EBM. Immagine presa da (7).</i> .....	12
<i>Figura 1. 7 Diagrammi di fase qualitativi del titanio in presenza di elementi in lega.</i> .....	16
<i>Figura 1. 8 Componenti di un impianto dentale osteointegrato (19).</i> .....	18
<i>Figura 1. 9 Curva di polarizzazione potenziodinamica potenziale in funzione della densità di corrente espressa in logaritmo tipica di materiali a comportamento attivo-passivo. <math>E_{cor}</math>: potenziale di corrosione; <math>E_{pp}</math>: potenziale di passivazione primaria; <math>E_p</math>: potenziale di passivazione; <math>E_t</math>: potenziale di transpassivazione; <math>i_p</math>: corrente di passivazione; <math>i_{cr}</math>: corrente critica; <math>i_{an}</math>: corrente anodica; <math>i_{cat}</math>: corrente catodica.</i> .....	29
<i>Figura 1. 10 Cinetica dell'elettrodo espressa dall'equazione di Butler-Volmer, tracciata in una scala semilogaritmica che mostra che i valori di densità di corrente di corrosione e potenziale di corrosione possono essere ottenuti dall'intercetta. Immagine presa da (38) con modifiche.</i> .....	30
<i>Figura 1. 11 Risposta della corrente ad un potenziale applicato di tipo sinusoidale, per un sistema lineare.</i> .....	31
<i>Figura 1. 12 Circuito di Randles semplificato: circuito RC.</i> .....	34

## Capitolo 2

<i>Figura 2. 1 Campione in Ti-CP di dimensioni 10 mm x 10 mm x 12 mm fabbricato mediante SLM.....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 2. 2 Lappatrice Mecatech 234. ....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 2. 3 Lucidatura a specchio delle superfici dei campioni destinati alle analisi morfologiche e microstrutturali. A sinistra è raffigurata la lucidatura della superficie perpendicolare alla direzione di stampa del campione mentre a destra quella parallela. ....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 2. 4 Microscopio ottico Leica DMI 5000M.....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 2. 5 Diagramma di flusso delle operazioni eseguite sulle immagini per il calcolo della porosità tramite il software ImageJ. ....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 2. 6 Interfaccia del software ImageJ per il calcolo della porosità della superficie dei campioni. In alto viene illustrata l'immagine importata nel software ImageJ mentre in basso viene evidenziata l'operazione di thresholding. Il valore Area riportato nella tabella Results corrisponde all'area totale esaminata espressa in <math>\mu\text{m}</math> mentre il valore %Area rappresenta la porosità espressa in percentuale. ...</i>	<i>42</i>
<i>Figura 2. 7 Campione inglobato nella resina tricomponente Demotec 10 previa applicazione dell'elettrodo. ....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 2. 8 Potenziosato Ivium-n-Stat.....</i>	<i>46</i>

## Capitolo 3

<i>Figura 3. 1 Immagini acquisite mediante il microscopio ottico delle superfici lucidate e sottoposte ad attacco metallografico. In particolare, le immagini A1 e A2 corrispondono rispettivamente alle superfici perpendicolare e parallela dei campioni prodotti impostando il set di parametri di stampa A; le immagini B1 e B2 corrispondono rispettivamente alle superfici perpendicolare e parallela dei campioni prodotti impostando il set di parametri di stampa B; le immagini C1 e C2 corrispondono rispettivamente alle superfici perpendicolare e parallela dei campioni prodotti impostando il set di parametri di stampa C e le immagini D1 e D2 corrispondono rispettivamente alle superfici perpendicolare e parallela dei campioni prodotti impostando il set di parametri di stampa D. L'ultima immagine Cast è invece relativa alla superficie del campioni ottenuto per casting e preso come riferimento.....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 3. 2 Immagini acquisite mediante il microscopio elettronico delle superfici lucidate e sottoposte ad attacco metallografico In particolare, le immagini A1 e A2 corrispondono rispettivamente alle superfici perpendicolare e parallela dei campioni prodotti impostando il set di parametri di stampa A; le immagini B1 e B2 corrispondono rispettivamente alle superfici perpendicolare e parallela dei campioni prodotti impostando il set di parametri di stampa B; le immagini C1 e C2 corrispondono rispettivamente alle superfici perpendicolare e parallela dei campioni prodotti impostando il set di parametri di stampa C e le immagini D1 e D2</i>	

<i>corrispondono rispettivamente alle superfici perpendicolare e parallela dei campioni prodotti impostando il set di parametri di stampa D. L'ultima immagine Cast è invece relativa alla superficie del campione ottenuto per colata e preso come riferimento. ....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 3. 3 Immagine acquisita mediante il microscopio elettronico della superficie perpendicolare alla direzione di fabbricazione del campione prodotto impostando il set di parametri di stampa A.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 3. 4 Immagine acquisita mediante il microscopio elettronico della superficie perpendicolare alla direzione di fabbricazione del campione prodotto impostando il set di parametri di stampa B.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 3. 5 Immagine acquisita mediante il microscopio elettronico della superficie parallela alla direzione di fabbricazione del campione prodotto impostando il set di parametri di stampa B. ....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 3. 6 Immagine acquisita mediante il microscopio elettronico della superficie perpendicolare alla direzione di fabbricazione del campione prodotto impostando il set di parametri di stampa C.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 3. 7 Immagine acquisita mediante il microscopio elettronico della superficie parallela alla direzione di fabbricazione del campione prodotto impostando il set di parametri di stampa C. ....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 3. 8 Immagine acquisita mediante il microscopio elettronico della superficie perpendicolare alla direzione di fabbricazione del campione prodotto impostando il set di parametri di stampa D.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 3. 9 Immagine acquisita mediante il microscopio elettronico della superficie parallela alla direzione di fabbricazione del campione prodotto impostando il set di parametri di stampa D. ....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 3. 10 Immagine acquisita mediante il microscopio elettronico della superficie del campione prodotto tradizionalmente per casting. ....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 3. 11 Immagini acquisite mediante microscopia elettronica di difettosità riscontrate nella superficie parallela alla direzione di costruzione del campione ottenuto impostando i parametri di stampa del set D. ....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 3. 12 Spettri ottenuti dall'analisi XRD e relativi ai campioni prodotti per SLM impostando i set di parametri A, B, C e D ed al campione fabbricato per colata. Gli spettri sono stati normalizzati associando al picco più alto un'intensità pari al 100%. ....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 3. 13 Risultati dell'analisi XRD.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 3. 14 Immagine acquisita mediante microscopia elettronica di una difettosità della superficie parallela alla direzione di costruzione del campione ottenuto impostando i parametri di stampa del set D. ....</i>	<i>67</i>

Figura 3. 15 Area percentuale occupata dai pori delle superfici perpendicolari e parallele dei campioni ottenuti tramite SLM impostando i set di parametri di stampa A, B, C e D in funzione della densità volumetrica di energia espressa in $J/mm^3$ ...	68
Figura 3. 16 Curve di polarizzazione relative alle facce parallele (in alto) e perpendicolari (in basso) alla direzione di stampa dei quattro campioni ottenuti tramite SLM con differenti parametri di processo e del quinto campione, preso come riferimento, ottenuto mediante colata. La superficie esposta di ogni campione ha un'area pari a $1\text{ cm}^2$ .....	70
Figura 3. 17 Valori di $I_{corr}$ relativi alle facce parallele e perpendicolari alla direzione di stampa dei campioni, ottenuti dalle curve di polarizzazione mediante estrapolazione di Tafel. I dati riportati per ogni campione corrispondono alla media dei valori ottenuti in tre ripetizioni. ....	71
Figura 3. 18 Valori di $I_{corr}$ perpendicolare in funzione dei valori di $I_{corr}$ parallelo per ogni campione.....	72
Figura 3. 19 Valori di $E_{corr}$ relativi alle facce parallele e perpendicolari alla direzione di stampa dei campioni, ottenuti dalle curve di polarizzazione mediante estrapolazione di Tafel. I dati riportati per ogni campione corrispondono alla media dei valori ottenuti in tre ripetizioni. ....	73
Figura 3. 20 Diagramma di Bode del modulo per il campione SLM con superficie perpendicolare all'asse di costruzione in soluzione di Hanks a $37^\circ\text{C}$ . ....	75
Figura 3. 21 Andamento della fase in funzione del logaritmo della frequenza per il campione SLM con superficie perpendicolare all'asse di costruzione in soluzione di Hanks a $37^\circ\text{C}$ . ....	76
Figura 3. 22 Diagramma di Bode del modulo per il campione SLM con superficie parallela all'asse di costruzione in soluzione di Hanks a $37^\circ\text{C}$ . ....	76
Figura 3. 23 Andamento della fase in funzione del logaritmo della frequenza per il campione SLM con superficie parallela all'asse di costruzione in soluzione di Hanks a $37^\circ\text{C}$ . ....	77
Figura 3. 24 Diagramma di Bode del modulo per il campione prodotto per colata in soluzione di Hanks a $37^\circ\text{C}$ . ....	77
Figura 3. 25 Andamento della fase in funzione del logaritmo della frequenza per il campione prodotto per colata in soluzione di Hanks a $37^\circ\text{C}$ . ....	78
Figura 3. 26 Circuito equivalente ricavato tramite il software IviumSoft ed utilizzato per descrivere il comportamento del campione SLM con superficie parallela all'asse di costruzione e del campione di riferimento ottenuto per colata. ....	78
Figura 3. 27 Circuito equivalente ricavato tramite il software IviumSoft ed utilizzato per descrivere il comportamento del campione SLM con superficie perpendicolare all'asse di costruzione. ....	79

<i>Figura 3. 28 Diagramma di Nyquist ottenuto con il circuito equivalente in Figura 3. 26 per il campione SLM con superficie parallela all'asse di costruzione dopo 1h, 48h e 264h di immersione in soluzione di Hanks a 37°C. ....</i>	<i>80</i>
<i>Figura 3. 29 Diagramma di Nyquist ottenuto con il circuito equivalente in Figura 3. 26 per il campione prodotto per colata dopo 1h, 48h e 264h di immersione in soluzione di Hanks a 37°C. ....</i>	<i>81</i>
<i>Figura 3. 30 Diagramma di Nyquist ottenuto con il circuito equivalente in Figura 3. 27 per il campione SLM con superficie perpendicolare all'asse di costruzione dopo 1h, 48h e 264h di immersione in soluzione di Hanks a 37°C. ....</i>	<i>81</i>
<i>Figura 3. 31 Valori delle resistenze R2, R3 e R4 in funzione del tempo relative al campione SLM con superficie perpendicolare alla direzione di costruzione ed estrapolati dal circuito equivalente. ....</i>	<i>84</i>
<i>Figura 3. 32 Valori delle resistenze R2 e R3 in funzione del tempo relative al campione SLM con superficie parallela alla direzione di costruzione ed estrapolati dal circuito equivalente.....</i>	<i>84</i>
<i>Figura 3. 33 Valori delle resistenze R2 e R3 in funzione del tempo relative al campione ottenuto tramite colata ed estrapolati dal circuito equivalente. ....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 3. 34 Costanti di tempo relative al campione SLM con superficie perpendicolare alla direzione di costruzione.....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 3. 35 Costanti di tempo relative al campione SLM con superficie parallela alla direzione di costruzione. ....</i>	<i>86</i>
<i>Figura 3. 36 Costanti di tempo relative al campione ottenuto per colata. ....</i>	<i>86</i>

## Elenco delle tabelle

### Capitolo 1

Tabella 1. 1 Requisiti meccanici di barre in titanio per impianti (14). ..... 15

Tabella 1. 2 Principali elementi dei circuiti elettrici con rispettive proprietà. .... 34

### Capitolo 2

Tabella 2. 1 Set di parametri utilizzati nella fabbricazione dei campioni in Ti-CP tramite SLM. .... 37

Tabella 2. 2 Composizione in volume della sospensione utilizzata per impregnare il panno durante la lucidatura a specchio dei campioni. .... 38

Tabella 2. 3 Composizione in volume della soluzione acida utilizzata per eseguire l'attacco metallografico ed osservare la microstruttura dei campioni. .... 39

Tabella 2. 4 Dosi, espresse in grammi, necessarie per inglobare un campione nella resina Demotec 10 tricomponente. .... 44

### Capitolo 3

Tabella 3. 1 La tabella in alto riporta i dati relativi alla posizione  $2\theta$  dei picchi dei campioni prodotti tramite SLM impostando i set di parametri di stampa A, B, C e D e del campione fabbricato per colata confrontandoli con i valori di posizione  $2\theta$  dei picchi presenti nella scheda cristallografica di qualità star utilizzata per la comparazione degli spettri. La tabella in basso riporta invece i valori di Delta x per ogni campione, ottenuti come differenza tra la posizione  $2\theta$  relativa ad ogni picco sperimentale e la posizione  $2\theta$  relativa invece ai picchi corrispondenti presenti nella scheda cristallografica teorica. .... 64

Tabella 3. 2 Area percentuale occupata dai pori con relativa deviazione standard delle superfici parallele e perpendicolari dei campioni ottenuti mediante SLM impostando diversi set di parametri e del campione cast preso come riferimento. .... 66

Tabella 3. 3 Parametri relativi al campione SLM con superficie parallela all'asse di costruzione estrapolati dal circuito equivalente. .... 82

Tabella 3. 4 Parametri relativi al campione SLM con superficie perpendicolare all'asse di costruzione estrapolati dal circuito equivalente. .... 82

Tabella 3. 5 Parametri relativi al campione ottenuto per colata estrapolati dal circuito equivalente. .... 82

## Bibliografia

1. Design of Additively Manufactured Structures for Biomedical Applications: A Review of the Additive Manufacturing Processes Applied to the Biomedical Sector. Calignano, F., Galati, M., Iuliano, L., & Minetola, P. 2019, Journal of Healthcare Engineering.
2. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. Ngo, T. D., Kashani, A., Imbalzano, G., Nguyen, K. T. Q., & Hui, D. 2018, Composites Part B: Engineering.
3. Additive manufacturing of titanium alloys in the biomedical field: processes, properties and applications. Trevisan, F., Calignano, F., Aversa, A., Marchese, G., Lombardi, M., Biamino, S., ... Manfredi, D. 2017, Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials.
4. Laser and electron-beam powder-bed additive manufacturing of metallic implants: A review on processes, materials and designs. Sing, S. L., An, J., Yeong, W. Y., & Wiria, F. E. 2015, Journal of Orthopaedic Research.
5. Additive fabrication technologies applied to medicine and health care: a review. . Giannatsis, J., & Dedoussis, V. 2007, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology.
6. CAD-based design and pre-processing tools for additive manufacturing. Zhang, B., Goel, A., Ghalsasi, O., & Anand, S. 2019, Journal of Manufacturing Systems. doi:10.1016/j.jmsy.2019.03.005 .
7. Overview on Additive Manufacturing Technologies. Calignano, F., Manfredi, D., Ambrosio, E. P., Biamino, S., Lombardi, M., Atzeni, E., ... Fino, P. 2017, Proceedings of the IEEE.
8. Metal Additive Manufacturing: A Review. Frazier, W. E. s.l. : Journal of Materials Engineering and Performance, 2014.
9. Review of selective laser melting: Materials and applications. Yap, C. Y., Chua, C. K., Dong, Z. L., Liu, Z. H., Zhang, D. Q., Loh, L. E., & Sing, S. L. s.l. : Applied Physics Reviews, 2015.
10. A Review of Additive Manufacturing. Wong, K. V., & Hernandez, A. s.l. : ISRN Mechanical Engineering, 2012.
11. Additive manufacturing of metals. Herzog, D., Seyda, V., Wycisk, E., & Emmelmann, C. s.l. : Acta Materialia, 2016.

12. Dental Implant Materials: Commercially Pure Titanium and Titanium Alloys. McCracken, M. s.l. : Journal of Prosthodontics, 1999.
13. Biocompatibility of Advanced Manufactured Titanium Implants - A Review. . Sidambe, Alfred. s.l. : Materials, 2014.
14. Biomedical applications of titanium and its alloys. . Elias, C. N., Lima, J. H. C., Valiev, R., & Meyers, M. A. s.l. : JOM, 2008.
15. Characterization of grade 2 commercially pure Trabecular Titanium structures. . Marin, E., Pressacco, M., Fusi, S., Lanzutti, A., Turchet, S., & Fedrizzi, L. s.l. : Materials Science and Engineering, 2013.
16. Effect of cyclic heat treatment on commercially pure titanium part fabricated by electron beam additive manufacturing. Park, Hyung-Ki, et al. s.l. : Journal of Alloys and Compounds, 2019.
17. Role of titanium in bio implants and additive manufacturing: An overview. . Grover, Tarun, et al. s.l. : Materials Today: Proceedings, 2020.
18. Trattamenti termici delle leghe di titanio  $\alpha + \beta$ , correlazioni fra microstruttura e comportamento meccanico. . A., Morri. s.l. : La metallurgia italiana, 2008.
19. <https://www.memphisdenturesandimplants.com/cost-of-dental-implants>. [Online]
20. Biomaterial properties of titanium in dentistry. . Prasad, Soni, et al. s.l. : Journal of Oral Biosciences, 2015.
21. Is there scientific evidence favoring the substitution of commercially pure titanium with titanium alloys for the manufacture of dental implants?. Cordeiro, Jairo M. and Barão, Valentim A.R. s.l. : Materials Science and Engineering, 2016.
22. Pourbaix diagrams for titanium in concentrated aqueous lithium bromide solutions at 25°C. Muñoz-Portero, M.J., et al. 2011.
23. Electrochemical behaviour of passive film formed on the surface of Ti-6Al-4V alloys fabricated by electron beam melting. Gai, Xin, et al. s.l. : Corrosion Science, 2018.
24. Corrosion of additively manufactured alloys: A review. . Sander, Guilherme, et al. s.l. : CORROSION, 2018.
25. Microstructural examination and corrosion behavior of selective laser melted and conventionally manufactured Ti6Al4V for dental applications. Hamza, Hafiz

Muhammad, Deen, Kashif Mairaj and Haider, Waseem. s.l. : Materials Science and Engineering, 2020.

26. Residual stresses in selective laser sintering and selective laser melting. . Mercelis, Peter and Kruth, Jean-Pierre. s.l. : Rapid Prototyping Journal, 2006.

27. Densification behavior, microstructure evolution, and wear performance of selective laser melting processed commercially pure titanium. Gu, Dongdong, et al. 2012.

28. The role of grain refinement and film formation potential on the electrochemical behavior of commercial pure titanium in Hank's physiological solution. . Fattah-alhosseini, Arash, Imantalab, Omid and Ansari, Ghazaleh. s.l. : Materials Science and Engineering, 2016.

29. Distinction in Corrosion Resistance of Selective Laser Melted Ti-6Al-4V Alloy on Different Planes. Dai, Nianwei, et al. s.l. : Corrosion Science, 2016.

30. <https://www.alfatest.it/tecniche/sem-microscopia-elettronica-scansione/>. [Online]

31. Characterization of Nanomaterials || Morphological Characterization of Nanomaterials. Mayeen, Anshida. 2018.

32. Epp, J. Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods || X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. 2016.

33. Klute, Arnold. [SSSA Book Series] Methods of Soil Analysis: Part 1 –Physical and Mineralogical Methods || X-Ray Diffraction Techniques. . 1986.

34. Open Circuit Potential and Electrochemical Spectroscopy Studies on Stainless Steel Corrosion by Marine Sulphate- Reducing Bacteria. Sahrani F.K., Nawawi M.F., Usup G., Ahmad A. s.l. : Malaysian Applied Biology, 2014.

35. Review: titanium and titanium alloy applications in medicine. Balazic, Matej, et al. s.l. : International Journal of Nano and Biomaterials, 2007.

36. The Butler-Volmer equation in electrochemical theory: Origins, value, and practical application. Dickinson, Edmund J.F. and Wain, Andrew J. s.l. : Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020.

37. Electrochemical behaviour of additively manufactured titanium for biomedical applications. Gullino, Alessio, et al. s.l. : 2020 IEEE International Symposium on Medical Measurements and Applications (MeMeA), 2020.

38. Singh, Ambrish. Corrosion Inhibitors || Electrochemical Techniques for Corrosion and Tribocorrosion Monitoring: Methods for the Assessment of Corrosion Rates. 2019.
39. <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/> . [Online]
40. Relationships among the Microstructure, Mechanical Properties, and Fatigue Behavior in Thin Ti6Al4V. Fan, Y., et al. s.l. : Advances in Materials Science and Engineering, 2016.
41. Amin, A.K.M. Nurul. Titanium Alloys - Towards Achieving Enhanced Properties for Diversified Applications || Formation of Alpha Case Mechanism on Titanium Investment Cast Parts. ., 2012.
42. Study of alpha-case depth in Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo and Ti-6Al-4V. Gaddam, R, et al. s.l. : IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2013.
43. Influence of Selective Laser Melting Technology Process Parameters on Porosity and Hardness of AISI H13 Tool Steel: Statistical Approach. Filip Vélé, Michal Ackermann, Václav Bittner and Jir'í Šafka. 2021.
44. Effect of electrochemical parameters on the formation of anodic films on commercially pure titanium by plasma electrolytic oxidation. . Quintero, D., et al. s.l. : Surface and Coatings Technology, 2014.
45. Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques. . Assis, Sérgio Luiz de, Wolyneć, Stephan and Costa, Isolda. 2006.
46. Nanostructures and Thin Films for Multifunctional Applications || The Study of Thin Films by Electrochemical Impedance Spectroscopy. Tiginyanu, Ion, Topala, Pavel and Ursaki, Veaceslav. s.l. : NanoScience and Technology, 2016.
47. Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application. Pan, J., Thierry, D. and Leygraf, C. 1996.

