

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Biomedica

**Corso di Laurea Magistrale
In Ingegneria Biomedica**

Tesi di Laurea Magistrale

Anodizzazione di leghe di titanio per applicazioni biomedicali



Relatori

prof. Leonardo Iannucci

prof.ssa Sabrina Grassini

prof.ssa Tolou Shokuhfar (University of Illinois at Chicago, Stati Uniti)

Candidato

Roberto Sbordone

Luglio 2025

Indice

1. Introduzione.....	1
1.1 Corrosione.....	8
1.2 Nanotubi di Biossido di Titanio	12
1.3 Anodizzazione elettrochimica	17
1.3.1 Anodizzazione potenziostatica	19
1.3.2 Anodizzazione galvanostatica.....	20
1.3.3 Anodizzazione dinamica.....	20
1.4 Spettroscopia d'Impedenza Elettrochimica (EIS)	22
2. Materiali e metodi	25
3. Risultati	29
4. Conclusioni	47
Bibliografia.....	51
Ringraziamenti	55

1. Introduzione

Nella pratica clinica degli ultimi decenni, la chirurgia ortopedica ha assunto un ruolo sempre più centrale nella risoluzione di patologie ossee, con un impiego di impianti protesici che è andato a crescere sempre più con il passare degli anni. Tra gli interventi che vengono maggiormente effettuati troviamo l'artroprotesi dell'anca e del ginocchio.

L'osteoartrosi, principale causa dei suddetti interventi di sostituzione ossea, è una malattia cronica, caratterizzata dal continuo deterioramento della cartilagine ossea, che non svolgendo più correttamente il proprio ruolo fisiologico fa sì che si abbia dolore e progressiva perdita di movimento delle articolazioni. L'osteoartrosi rappresenta la principale causa di disabilità nella popolazione anziana, con una maggioranza rappresentata dalla popolazione femminile. È stimato infatti che circa il 9.6% della popolazione maschile over 60 è colpita da questa patologia, contro il 18% della popolazione femminile della stessa età [1].

Oltre a una particolare attenzione allo stile di vita, atto a prevenire fenomeni di osteoartrite, i principali interventi per la risoluzione di questo problema consistono nel trattamento farmacologico, nelle infiltrazioni intra-articolari, e infine nella sostituzione dell'intera articolazione. I primi due trattamenti sono spesso temporanei, e si mettono in atto principalmente quando si è impossibilitati a procedere con l'intervento chirurgico o quando si è in fase di sviluppo iniziale della patologia. Questi trattamenti consistono nell'infiltrazione di farmaci o molecole che puntano a preservare l'articolazione da un'ulteriore degradazione, come l'acido ialuronico, o di componenti che mirano a ridurre il dolore, quali molecole che inibiscono l'attività recettiva dei nervi; negli ultimi anni si stanno inoltre sviluppando diversi trattamenti a base di cellule staminali [2]. Qualora la degradazione dell'articolazione dovesse essere oramai irrimediabile, si procede invece, ove possibile, con la sostituzione dell'intera articolazione.

Questi interventi, finalizzati alla sostituzione non solo di articolazioni, ma anche di segmenti ossei danneggiati a causa di patologie o di traumi, sono diventati una vera e propria routine, risultando oggi processi sempre più standardizzati e con rischi sempre minori all'interno della realtà clinica odierna. Prendendo come esempio l'intervento di protesi d'anca, si stima che a 10 anni dall'intervento il tasso di successo sia superiore

al 97% [3]. Nonostante i fallimenti di questi interventi siano molto variabili in funzione di parametri come età, paese coinvolto, o la reazione stessa del paziente, diversa da caso a caso, questo valore evidenzia come la pratica sia molto consolidata, soprattutto nei paesi occidentalizzati. Andando ad analizzare i report relativi all'ultimo decennio, notiamo come la media degli interventi sia notevolmente cresciuta tra il 2008 e il 2018 (tabella 1.1), con un tasso medio di interventi pari a 191.5 ogni 100.000 persone, in confronto ai 157.3 del 2008. Inoltre notiamo come i principali paesi dove avvengono questi interventi siano paesi appartenenti all'Unione Europea. (fig. 1.1) [4].

Year	Observations	Mean	sd	Min	Max
2008	26	157.3	78.1	7	292
2009	27	153.1	73.6	7.2	282.6
2010	28	150.3	73	7.3	283.9
2011	28	155.8	71.7	7.5	289.8
2012	29	159	71.8	7.7	287.4
2013	30	160.5	74.4	7.8	282.9
2014	31	169.5	75	8	299.8
2015	29	174.1	72	8.1	305
2016	29	185.5	73.5	8.2	313.7
2017	29	190.6	73.3	8.4	309.4
2018	26	191.5	78	8.6	310.6

sd = standard deviation

Tabella 1.1. Media del numero di interventi ogni 100.000 persone nei paesi appartenenti all'OECD.
Fonte: Jennison, T., MacGregor, A., & Goldberg, A. (2023). Hip arthroplasty practice across the Organization for Economic Co-operation and Development (OECD) over the last decade. *Annals of the Royal College of Surgeons of England*, 105(7), 645–652. <https://doi.org/10.1308/rcsann.2022.0101>

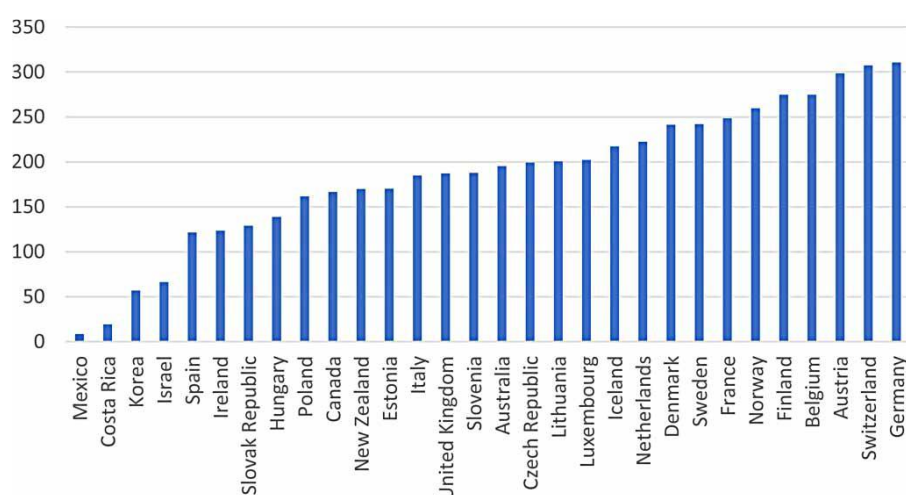


Figura 1.1. Numero di interventi di sostituzione d'anca per paese.
Fonte: Jennison, T., MacGregor, A., & Goldberg, A. (2023). Hip arthroplasty practice across the Organization for Economic Co-operation and Development (OECD) over the last decade. *Annals of the Royal College of Surgeons of England*, 105(7), 645–652. <https://doi.org/10.1308/rcsann.2022.0101>

Analizzando i grafici è quindi evidente come le statistiche suggeriscano un continuo incremento di questa pratica, complice soprattutto il progressivo miglioramento della qualità e l'aspettativa di vita sempre crescente.

Per questo motivo, negli ultimi decenni la scienza dei materiali ha giocato un ruolo chiave nell'introduzione di tecniche, studi ed elementi che hanno portato a un miglioramento notevole nel campo protesico, sia dal punto di vista della longevità della protesi, sia da quello della biocompatibilità e dell'osteointegrazione.

Inoltre, negli ultimi tempi, la nanotecnologia ha rivoluzionato quest'ambito, introducendo nuove possibilità in settori che spaziano dalla medicina alla microelettronica, dall'energia alla protezione ambientale.

L'interesse per il campo delle nanoscienze è iniziato intorno agli anni '90, anni durante il quale gli studi e la letteratura sui processi produttivi nanometrici si è ampliata sempre più, rendendo possibili diverse applicazioni che si sono poste in primo piano in svariati ambiti. I motivi che hanno spinto a una più approfondita indagine circa la possibilità di produrre strutture nanometriche sono diversi: la creazione o la modifica di superfici con particolari nanometrici conferisce al materiale stesso nuove proprietà fisiche, chimiche e biologiche, potendo quindi introdurre elementi innovativi, altrimenti irraggiungibili; molti dei processi biologici e molecolari che sono il nucleo di diversi processi produttivi e non, avvengono alla scala nanometrica; una migliore comprensione dei materiali nella scala nanometrica può portare a una più accurata integrazione tra teoria e modelli nanometrici, comprendenti il comportamento nanostrutturale atomico-molecolare fino alla microstruttura. Sarebbe così possibile la previsione a priori e la progettazione delle proprietà dei materiali.

Proprio per i motivi suddetti, in campo medico e biomedico la padronanza dei fenomeni a livello nanometrico risulta fondamentale. Se fino agli anni '80 lo studio dei materiali in ambito biomedico era incentrato maggiormente su elementi macro-dimensionali e strutturali quali la resistenza o la stabilità di una protesi, nell'ultimo ventennio l'attenzione si è spostata sempre più su elementi quali la resistenza a corrosione, la biocompatibilità o le proprietà antibatteriche.

Agli aspetti sopra esposti va anche aggiunta e tenuta in conto la continua crescita dell'aspettativa di vita. Se infatti un impianto che veniva immesso in commercio negli anni '60 aveva una durata massima prevista di circa 10 anni, ad oggi sono sempre più

frequenti interventi che portano all'inserimento di protesi in età molto più giovanile. Per questo motivo negli ultimi 50 anni lo studio dei materiali in ambito medico è risultato di massima importanza.

I fattori che ad oggi possono portare al fallimento di un impianto sono molteplici, e l'utilizzo del materiale corretto può essere una scelta complessa che tiene conto di diverse variabili e livelli di criticità. Soprattutto nei casi di un impianto fatto in giovane età, bisogna considerare la mobilità della protesi in seguito all'intervento, e quindi valutare una corretta integrazione della protesi e una risposta cellulare adeguata. Inoltre bisogna considerare il numero di cicli che la protesi si troverà a fare durante tutta la sua durata, eventuali problematiche infiammatorie (sia nell'immediato post-intervento che in seguito), valutare successive operazioni, la resistenza a corrosione ecc. È quindi evidente come sia complesso riuscire a trovare un materiale che rispetti tutti questi requisiti.

I materiali utilizzati per la sostituzione di segmenti ossei e articolazioni si dividono principalmente in tre categorie: materiali metallici, ceramici e polimerici. Se in prima analisi si pensava che i materiali metallici fossero i migliori a causa delle loro performance meccaniche, con il tempo lo studio dei fenomeni fisiologici che avvenivano in seguito all'impianto ha focalizzato l'attenzione su altri tipi di materiali, portando all'uso di protesi composite o con caratteristiche micro e nanometriche specifiche. I primi interventi di sostituzione d'anca risalgono ai primi anni '60 e la protesi utilizzata risultava composta dal semplice acciaio inossidabile, con un conseguente fallimento precoce di quest'ultima. Ad oggi, le protesi d'anca vengono costituite da diversi componenti e sezioni, ognuna delle quali caratterizzata da specifiche funzioni e peculiarità [5]. Prendendo invece come esempio l'intervento di artroplastica totale di ginocchio (TKA), questa tipologia di protesi risulta una di quelle che maggiormente si è evoluta nel corso del tempo. Le prime protesi di questo genere erano infatti interamente costituite da materiale metallico, e da un unico pezzo. Ad oggi invece, queste sono composte da componenti di natura ceramica per garantire resistenza a compressione e inerzia, materiali polimerici, quali ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE), per conferire resistenza ad usura, e materiali metallici per la loro resistenza meccanica [6]. Tutto questo è indice di quanto la ricerca si sia evoluta nel cercare di assicurare la massima sicurezza ed efficacia nel campo protesico.

Tra i biomateriali maggiormente utilizzati in ambito protesico vi sono sicuramente i materiali metallici. Nonostante, infatti, i materiali polimerici abbiano un forte impatto dal punto di vista della biodegradazione e della biocompatibilità, il loro impiego rimane circoscritto alla sostituzione di tessuti molli o ad applicazioni di funzionalizzazione, a causa delle loro ridotte performance meccaniche. I materiali ceramici invece, per quanto resistenti a carichi di compressione, risultano troppo fragili meccanicamente, svolgendo quindi ruoli chiave come il contenimento dei fenomeni di usura o i rivestimenti inerti in determinate applicazioni protesiche. I materiali metallici sono invece principalmente utilizzati in applicazioni di sostituzione di tessuti duri.

In questa categoria, le leghe e i materiali maggiormente usati sono l'acciaio inossidabile AISI 316L, le leghe CoCrMo e le leghe a base di Titanio [7]. Ognuno di questi presenta dei vantaggi, ma soprattutto delle criticità, che nel corso degli anni e delle ricerche si è provato a risolvere o quantomeno limitare; basti pensare infatti a quanto diversi siano i materiali ossei naturali e i materiali metallici, con diverse proprietà meccaniche, quali la resistenza a fatica e a carichi statici. Oltre a questi, i problemi riguardano chiaramente anche la compatibilità con il corpo umano; sono diverse, infatti, le tipologie di protesi che sono risultate inadeguate per via delle sostanze rilasciate e delle reazioni che provocavano. Tra i materiali che a lungo sono stati usati e che hanno successivamente dimostrato grosse problematiche di compatibilità, vi sono sicuramente il nichel e il vanadio, la cui pericolosità è stata messa in evidenza negli ultimi anni [8, 9]. Inoltre, se alcuni metalli possono provocare semplici reazioni allergiche o di tipo infiammatorio, altre sono direttamente correlate con problematiche più complesse, come malattie neurodegenerative quali l'Alzheimer. Se infatti andiamo a vedere le reazioni a breve termine dei metalli che sono stati usati nel tempo, difficilmente questi hanno creato gravi problemi, ma di contro le reazioni che avvengono a livello fisiologico nel nostro corpo tra le cellule e gli ioni metallici a lungo termine sono talvolta risultate problematiche. Spesso possono generarsi accumuli di ioni che non riescono ad essere metabolizzati, o ancora si possono avere reazioni che portano a radicali liberi o alla nascita di specie altamente cancerogene o citotossiche [10]. Per questo motivo si è cercato di analizzare la reazione di questi metalli in ambiente fisiologico, andando a limitare il più possibile eventuali eventi avversi non solo dal punto di vista meccanico, ma anche biologico. Proprio sotto l'aspetto della biocompatibilità, un materiale altamente considerato e usato per le protesi è il Titanio.

Quest'ultimo presenta delle ottime proprietà meccaniche, una buona resistenza a corrosione e un'eccellente biocompatibilità. L'ambito di applicazione è ampio e variegato, includendo oltre alle suddette protesi d'anca e placche ossee, anche viti, impianti dentali, stent e altre applicazioni destinate all'impianto, atte principalmente a sostituire tessuti duri, quali le ossa. Il titanio risulta inoltre essere un materiale con un peso specifico adeguato.

Entrando quindi nello specifico delle leghe a base di Titanio per applicazioni biomediche, il titanio commercialmente puro risulta avere alcune limitazioni legate alla bassa resistenza meccanica e a fatica. Nonostante ciò, presenta ottimi vantaggi quali un più basso modulo elastico che limita i fenomeni di stress shielding e un'eccellente osteointegrazione, motivo per il quale risulta molto utilizzato in ambito odontoiatrico, dove l'integrazione è cruciale. Inoltre, la capacità di passivarsi rende il Ti e le sue leghe in grado di interagire con l'ambiente fisiologico senza particolari effetti di degrado e rilascio ionico. Per questo motivo, Zavanelli et al. hanno condotto uno studio in cui venivano analizzate le prestazioni del titanio commercialmente puro in ambito odontoiatrico, paragonandole a quelle delle leghe di titanio maggiormente usate. L'analisi si è concentrata maggiormente sulla resistenza a fatica in ambienti corrosivi e con carichi bassi. I risultati hanno dimostrato come le condizioni di carico relativamente blande a cui è sottoposto l'impianto in questo settore, fa sì che il titanio commercialmente puro risulti migliore rispetto alle leghe a base di titanio [11]. Nonostante ciò, viste le diverse applicazioni di queste protesi con condizioni di carico molto maggiori rispetto all'ambito odontoiatrico, nel corso degli anni si è studiato l'effetto dell'aggiunta di alcuni elementi in lega tali da migliorare le proprietà meccaniche come la resistenza a fatica, senza incrementare troppo il valore del modulo elastico. La rigidità è infatti una proprietà fondamentale nella progettazione di un impianto, in quanto un eccessivo valore di questo parametro può portare a fenomeni dannosi per i tessuti come lo stress shielding, in cui l'osso si scarica eccessivamente a causa della maggiore rigidità della protesi, portando a un fallimento di quest'ultima. Generalmente, infatti, le condizioni di carico a cui è sottoposto l'osso porta all'attivazione della sua componente cellulare e a una rimodellazione di quest'ultimo. Questo fenomeno prende il nome di "meccanosensazione", ed è attuato principalmente dagli osteociti, che in condizioni di carico adeguate, emettono fattori che portano all'attivazione degli osteoblasti quando si ha la necessità di avere una

formazione di materiale osseo, oppure gli osteoclasti quando si ha la necessità di avere un riassorbimento. Il mancato trasferimento di carico sull'osso può quindi portare a un riassorbimento della matrice ossea eccessivo, e quindi a un fallimento dell'intervento. Per tale motivo è necessario cercare di assestarsi su un valore del modulo di Young della protesi che sia adeguato all'applicazione [12]. In tabella 1.2 è possibile notare i valori di rigidità delle diverse componenti ossee e delle principali leghe usate.

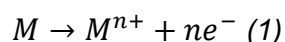
Materiale/Tessuto	Modulo Elastico E [GPa]
Osso Corticale	16
Osso Spongioso	0.1
AISI 316L	200
Lega Ti6Al4V	110
Lega CoCr	230

Tabella 1.2. Modulo elastico per le diverse componenti ossee e leghe maggiormente utilizzate.

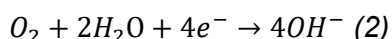
Come è possibile notare, la lega Ti-6Al-4V presenta il modulo elastico minore, e risulta attualmente la maggiormente utilizzata. Questa è una lega $\alpha + \beta$, essendo composta da alluminio, che funge da α stabilizzante e vanadio, che funge invece da β stabilizzante. La presenza della fase β è proprio caratterizzante del basso modulo elastico, motivo per il quale il vanadio è risultato a lungo essenziale per questa tipologia di leghe. Nonostante le ottime caratteristiche però, è stato dimostrato che questo può indurre fenomeni di citotossicità, mentre l'accumulo di alluminio può essere correlato a fenomeni di neurotossicità, causa a sua volta di malattie neurodegenerative come demenza senile e Alzheimer. Per questo motivo diversi studi ambiscono alla sostituzione di questi stabilizzanti con elementi quali il tantalio o lo zirconio, considerati non tossici [13]. Una delle soluzioni al problema sopra citato è la sostituzione del Vanadio con il Niobio, elemento che non comporta una perdita delle capacità meccaniche dell'impianto ma che aumenta la biocompatibilità. Essendo il niobio un elemento β -stabilizzante infatti, non varia eccessivamente il valore del modulo di Young, portando però alla rimozione della componente citotossica [14, 15].

1.1 Corrosione

Una delle attuali problematiche legata all'utilizzo delle leghe metalliche in ambito biomedico è la presenza di fenomeni di corrosione. La corrosione viene definita come il deterioramento di un materiale o delle sue caratteristiche in seguito all'interazione con l'ambiente. La capacità di un materiale di resistere a corrosione dipende da diversi fattori, quali la microstruttura dello stesso, la presenza di elementi in lega, il mezzo a cui è esposto, e la loro capacità di passivarsi. Questa resistenza può quindi essere modificata in seguito a processi termici durante la fabbricazione, tramite l'aggiunta di elementi in lega o tramite trattamenti di modifica superficiale. La reazione di corrosione procede con un meccanismo di tipo elettrochimico che previene l'ossidazione del metallo che passa in soluzione sotto forma di ioni:



e la riduzione dell'ossigeno presente nell'ambiente di reazione:



Di conseguenza, è evidente come la dissoluzione del metallo provochi non solo l'indebolimento del materiale stesso, ma l'accumulo di ioni metallici in soluzione che, nel caso di un'applicazione clinica, possono risultare tossici.

La capacità di un materiale di essere più o meno soggetto ai fenomeni corrosivi, quindi, dipende da diversi fattori, ma principalmente dal potenziale elettrochimico, ovvero la tendenza di un materiale ad acquistare o cedere elettroni. I metalli più nobili, quali oro e platino, avendo un valore di potenziale elettrochimico molto maggiore rispetto agli altri elementi, in una coppia elettrochimica fungono sempre da catodo; quindi, non ossidandosi, risultano molto resistenti ai fenomeni corrosivi.

Analizzando i fenomeni che possono nascere in applicazioni biomedicali, il continuo contatto che si instaura tra i materiali impiantati e i fluidi biologici è stato a lungo studiato. La presenza nel corpo umano di diversi elettroliti, ioni e specie chimiche altamente reattive, infatti, rende l'ambiente fisiologico umano altamente aggressivo per le protesi metalliche. Nello specifico, gli ioni cloruro tendono a catalizzare la reazione di corrosione. Inoltre, durante l'impianto di dispositivi protesici, ma non solo, il pH della soluzione tende a diminuire notevolmente in seguito a processi infiammatori. Il pH può

infatti variare dal valore fisiologico di 7, fino a 5.5. Infine, anche la temperatura risulta essere uno dei principali fattori in grado di catalizzare la reazione, e il locale aumento di temperatura in seguito ai processi infiammatori, è uno dei principali eventi da attenzionare durante l'impianto per garantire una resistenza ottimale [16].

Nonostante la tendenza dei metalli di ossidarsi in ambienti aggressivi come i fluidi biologici, diversi materiali riescono a reagire con le molecole presenti in soluzione per generare uno strato compatto superficiale nel materiale, che prende il nome di *film di passivazione*, che porta il materiale a resistere maggiormente ai fenomeni di corrosione. Questo è quello che avviene ad esempio nelle leghe a base di titanio, dove la nascita degli ioni Ti^{4+} , fa sì che questi reagiscano con l'ossigeno e portino alla precipitazione e alla formazione di uno strato compatto di ossido di Titanio. [17]. Tuttavia, la superficie di questo materiale è sensibile a soluzioni ossidanti, in particolare agli ioni cloruro sopra citati e la rottura dello strato passivante del titanio è direttamente collegata a un decremento della sua resistenza a corrosione. Nonostante ciò, le fasi α e β del titanio hanno dimostrato elevata resistenza alla corrosione, grazie alla loro resistenza nei confronti dell'innescò di cricche. Per questo motivo molte leghe di titanio hanno un'ottima resistenza alla corrosione sotto sforzo [18]. In diversi studi è stato analizzato come l'aggiunta di elementi possa migliorare la resistenza a corrosione del titanio.

Ho et al. hanno studiato ad esempio l'effetto di un aumento di concentrazione di molibdeno nelle leghe Ti-Mo, e ha dimostrato come questo migliori la resistenza a corrosione, grazie alla formazione della fase metastabile α'' , caratterizzata da una fine morfologia martensitica aciculare. L'aggiunta fino al 7,5% di Mo ha portato a una resistenza alla corrosione paragonabile al titanio commerciale puro, mentre con il 15% di Mo la resistenza risultava inferiore, probabilmente a causa di una minore quantità di Mo negli strati superficiali della lega Ti-7.5Mo rispetto alla Ti-15Mo [19].

In un altro studio notiamo come l'aggiunta di Niobio, già citato in precedenza per le sue caratteristiche di biocompatibilità, può migliorare anche la resistenza a corrosione. Nella lega Ti-16Nb avviene un naturale deposito del film di passivazione, che garantisce un'ottima resistenza a corrosione, testata in soluzione di Hank per applicazioni medicali, con un valore resistivo maggiore del titanio commercialmente puro [20].

Analizzando più nello specifico il meccanismo di resistenza del titanio a corrosione, la formazione di questo strato ossido superficiale limita il fluire di ioni e di specie reattive dall'ambiente esterno verso il metallo. Inoltre, un eventuale danneggiamento dello strato ossido porta a un processo di "*self healing*", in cui il materiale espone una nuova zona al mezzo in cui si trova, e le reazioni che avvengono portano al deposito di nuovo TiO_2 , risanando le zone danneggiate [21]. I meccanismi di corrosione del titanio sono differenti, come per tutti i materiali metallici, e vanno da meccanismi più semplici, come ad esempio la corrosione galvanica, che avviene ponendo a contatto due materiali metallici con differente potenziale elettrochimico, fino a meccanismi più complessi come la crevice corrosion; quest'ultima, anche detta corrosione interstiziale, risulta essere una delle problematiche a cui il titanio è più soggetta. Quando nel materiale risultano essere presenti fessure o spazi in cui il ricambio di mezzo è complesso o lento, la sempre maggiore carenza di ossigeno, fa sì che si venga a creare un ambiente acido, che genera a sua volta un'accelerazione del meccanismo di corrosione.

È stato inoltre dimostrato come l'aumento della temperatura influenzi maggiormente la corrosione interstiziale nel materiale; quando si è in carenza di ossigeno o in ambienti acidi, l'aumento della temperatura inibisce fortemente la riparazione dello strato ossido di titanio, portando quindi alla corrosione interstiziale [22].

Un altro meccanismo di corrosione molto frequente e peculiare del titanio è la corrosione per pitting. Questo meccanismo, comunemente chiamato corrosione per vaiolatura, prevede nuovamente la presenza di un ambiente acido. In presenza di piccoli difetti superficiali del materiale, come impurezze nei legami o bordi di grano, la reazione del titanio con l'ossigeno, porta all'innescò di un difetto nello strato ossido. Questo difetto, qualora dovesse presentarsi un ambiente acido, spesso generato localmente dalla stessa reazione del titanio, porta il materiale a danneggiarsi ulteriormente, generando dei cosiddetti "pit", ovvero dei crateri in cui lo strato ossido non è presente. Per quanto detto, oltre alla presenza di ioni reattivi con il titanio che fluiscono in questi crateri, un altro importante fattore che influenza la pitting corrosion è la presenza di impurità, che fungono da punti di innesco della corrosione. Questo meccanismo risulta uno dei più problematici perché il deposito dei prodotti di corrosione su questi crateri ne ostacola la visione, portando a una difficile individuazione di questi ultimi.

Un meccanismo di corrosione particolarmente problematico, che riguarda nello specifico l'ambito biomedicale è invece la "stress corrosion cracking" (SCC), anche detta corrosione sotto sforzo. Durante questo processo, la presenza di stress e tensioni sul materiale può portare alla nascita di cricche o di altri punti di innesco della corrosione. Negli ultimi anni, diversi studi sulle leghe di titanio, hanno dimostrato che la frattura da sforzo nelle leghe di titanio è transgranulare e che la sensibilità alla corrosione sotto sforzo è influenzata dalla microstruttura e dalla dimensione dei grani delle leghe di titanio. In particolare, diversi studi si sono concentrati sulla presenza di alcuni elementi di lega, come l'alluminio. Cao et al (2017), ha dimostrato infatti in uno studio come la presenza di alluminio in percentuale sopra il 6%, può portare alla nascita di difetti interstiziali. Gli autori hanno suggerito che l'alluminio promuove la precipitazione ordinata del composto Ti_3Al , in cui gli atomi di Ti e Al occupano posizioni specifiche nella struttura esagonale compatta (HCP). Le fasi α ordinate causano scorrimenti planari localizzati, e il cambiamento nel meccanismo di scorrimento aumenta la sensibilità alla SCC [23].

Questo meccanismo riguarda molto l'ambito biomedicale e sanitario in quanto le protesi in titanio come detto, per via delle loro performance meccaniche, sono utilizzate per la sostituzione di tessuti duri come il femore o l'articolazione del ginocchio, che risultano chiaramente molto soggette a stress meccanici.

A tal proposito, un'altra tipologia di corrosione molto presente e da attenzionare nelle protesi ossee è la corrosione a fatica. Le ripetizioni di continui cicli di sforzo, può infatti portare al danneggiamento dello strato passivo superficiale. La resistenza a fatica del materiale può essere influenzata anche dalla corrosività della soluzione. Studi recenti hanno confrontato la propagazione delle cricche della lega Ti-6Al-4V in aria, saliva artificiale, soluzione di Ringer e soluzione di NaCl al 3,5% in peso. È stata determinata la relazione tra la velocità di propagazione della cricca e il fattore di intensità delle tensioni alla punta della cricca. I risultati mostrano che la velocità di propagazione delle cricche aumenta notevolmente nella soluzione di NaCl, risultando circa 3,3 volte superiore rispetto a quella in aria [24]. Considerando l'applicazione delle leghe di titanio in ambito biomedico, quest'ultime spesso sono a contatto con soluzioni corrosive, in cui sono presenti molteplici ioni reattivi con il titanio; inoltre, la quantità di queste specie reattive e la temperatura tende ad aumentare notevolmente in presenza

di infezioni o di reazioni infiammatorie, portando questi problemi a dover essere maggiormente attenzionati.

Infine, un'altra tipologia di corrosione è la corrosione microbiologica. Il titanio presenta infatti un'ottima biocompatibilità, che può talvolta generare l'adesione di funghi o batteri sulla sua superficie. Questi, grazie alla generazione di un biofilm, provocano un'accelerazione della corrosione del materiale. Ad oggi, la principale area di interesse biomedico dove si riscontra questo problema risulta essere il campo degli impianti dentali.

1.2 Nanotubi di Biossido di Titanio

Il fallimento di una protesi metallica può essere causato, oltre che dai problemi meccanici e di corrosione sopra riportati, anche da una ridotta osteointegrazione, ovvero la mancata risposta cellulare e la non adeguata interazione dell'impianto con i tessuti circostanti. Se come abbiamo detto una delle caratteristiche principali è l'aspetto meccanico della protesi, con un corretto modulo di Young e una corretta resistenza a fatica, di contro un buon impianto non può esimersi dal provocare una corretta risposta cellulare e un'ottima integrazione con l'osso con cui va ad interfacciarsi. In seguito all'impianto di una protesi, deve svilupparsi una naturale guarigione dell'osso, che prevede una complessa sequenza di interazioni e che, se non portata avanti correttamente, può portare al fallimento della protesi. Il primo componente a entrare a contatto con l'impianto è generalmente il sangue, le cui cellule migrano nel tessuto circostante l'impianto; le cellule ematiche che si ritrovano all'interfaccia si attivano e rilasciano delle citochine e altri fattori di crescita e differenziazione. Queste portano alla formazione di una matrice di fibrina, che a sua volta fa sì che le cellule riescano a migrare nella zona circostante l'osso, a differenziare correttamente e a generare tessuto osseo naturale [25].

Per tale motivo è cruciale che le caratteristiche superficiali dell'impianto siano tali da indurre questa cascata di eventi, cosa che non sempre avviene.

Per questi motivi, da diversi anni è aumentata la quantità di studi che puntano a comprendere più a fondo le relazioni che possono esserci tra specifiche modifiche

superficiali e strutturali e un miglioramento delle proprietà esposte sopra. In questo panorama si sono inseriti i *nanotubi di biossido di titanio*, che si sono affermati come una classe di nanostrutture particolarmente promettente grazie alle loro straordinarie proprietà fisico-chimiche, alla biocompatibilità, alla versatilità strutturale e alla relativa semplicità di sintesi attraverso processi elettrochimici. Tali caratteristiche li rendono materiali d'interesse crescente non solo in ambito medico, ma anche nella ricerca scientifica e industriale, con potenziali applicazioni in una vasta gamma di campi strategici. Il progresso tecnologico dell'ultimo ventennio ha fatto sì che nel corso degli anni si siano potuti implementare non solo diverse tecniche per produrre nanotubi di diverso materiale, ma ha dato la possibilità di rendere i processi produttivi sempre più precisi e accurati. È stato ad esempio notato come la presenza di queste strutture influenzi fortemente l'interazione che il componente metallico ha nei confronti delle cellule umane. La creazione di queste strutture, infatti, incrementa l'area del materiale esposto, migliorando l'interazione del materiale non solo con la componente cellulare ossea, quali osteoblasti e condrociti, ma anche fibroblasti, cellule mesenchimali e cheratinociti (fig. 1.2) [26, 27].

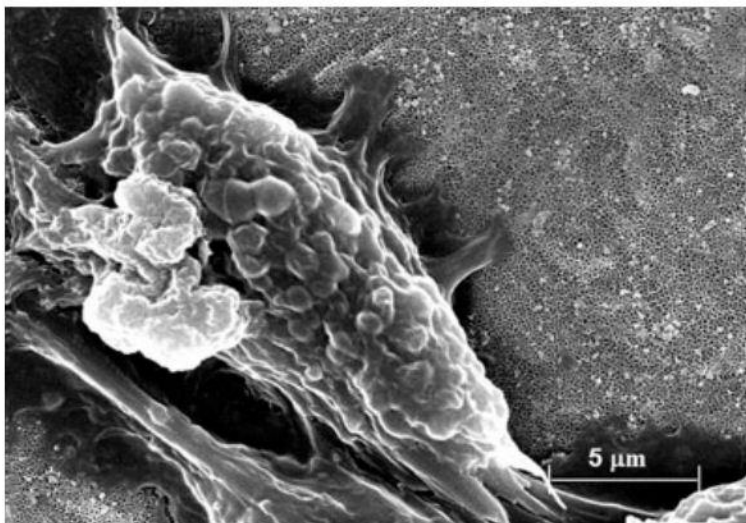


Figura 1.2. Osteoblasto umano adeso alla struttura nanotubulare.

I nanotubi di biossido di titanio sono tipicamente costituiti da ossido di titanio (TiO_2) e presentano una morfologia tubolare su scala nanometrica. Possono essere prodotti tramite diversi metodi come reazioni elettrochimiche, trattamenti idrotermali o solvotermali, deposizione assistita da template e anodizzazione elettrochimica. Tra

questi, l'anodizzazione elettrochimica si è dimostrata uno dei metodi più efficaci per la fabbricazione di array di nanotubi di titanio, grazie al set up sperimentale semplice e alla possibilità di variare i parametri in maniera altamente controllata. Il set up sperimentale di questa tecnica prevede la presenza di un catodo, generalmente in platino, un anodo, ovvero il titanio o una lega a base di titanio, e una soluzione contenente ioni fluoruro [28]. Il meccanismo di formazione dei nanotubi è stato a lungo studiato, e tutt'ora sono diverse le teorie che cercano di spiegare in maniera dettagliata la loro formazione. La teoria più accreditata, che prende il nome di *field assisted dissolution*, prevede un doppio meccanismo che avviene in contemporanea. Inizialmente avviene la formazione dello strato d'ossido superficiale, secondo i metodi descritti nei processi di corrosione; una volta formatosi lo strato, questo viene attaccato dagli ioni fluoro, portando alla formazione di pori nel film di passivazione. A causa del potenziale applicato esternamente, lo spessore dello strato d'ossido tenderà ad aumentare; questo, unito al continuo attacco degli ioni fluoro all'interno del poro, porta alla formazione di tubi orientati. Andando ad analizzare nello specifico questi passaggi, è possibile determinare tre step fondamentali, che è possibile notare anche nel grafico relativo alla variazione di corrente nel tempo (fig.1.3).

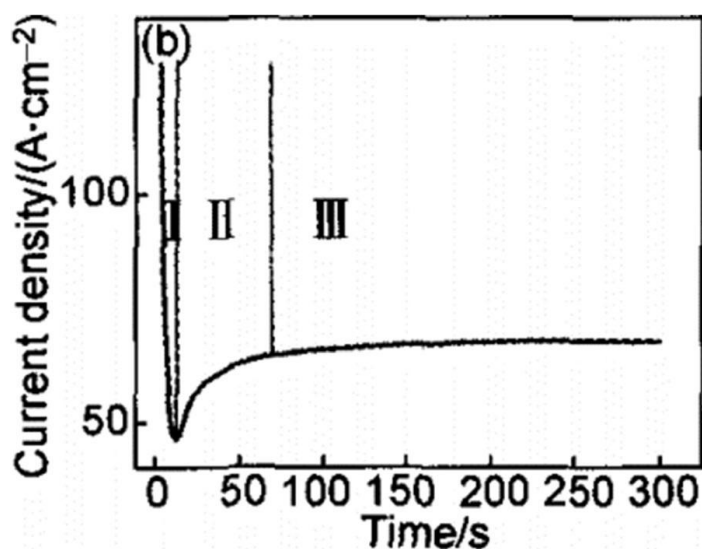


Figura 1.3. Andamento della corrente nel tempo durante il processo di crescita dei nanotubi.

In una prima fase si può notare una caduta di corrente, dovuta alla formazione dello strato ossido e all'equilibrio che si raggiunge tra la migrazione degli ioni Ti^{4+} verso l'elettrolita e la migrazione degli ioni O^{2-} verso l'interfaccia ossido/metallo.

Successivamente si può notare un leggero incremento della corrente, dovuto all'aumento della superficie disponibile; questo è dovuto al fatto che il fluoro inizia ad attaccare l'ossido e a generare i pori citati precedentemente. Infine, la corrente si stabilizza quando si raggiunge l'equilibrio tra la formazione di nuovo ossido e la dissoluzione dell'ossido generato precedentemente. In sostanza in questa fase la formazione dello strato ossido e l'aumento della profondità del poro (oramai diventato nanotubo) avvengono alla stessa velocità. Questo meccanismo fa sì che i nanotubi varino lo spessore della propria parete in funzione della distanza dallo strato d'ossido, risultando quindi più sottili nello strato superficiale, e meno in quello più profondo (fig.1.4) [29].

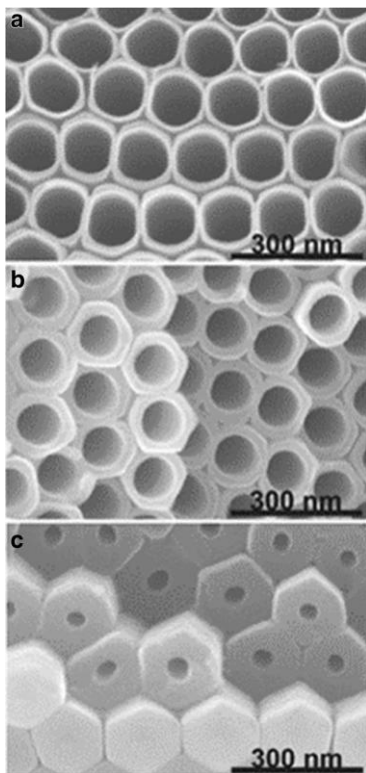


Figura 1.4. Struttura dei nanotubi visti al SEM. In alto i nanotubi più superficiali, in basso quelli più interni.

La crescita dei nanotubi, secondo questo modello, è quindi determinata da un delicato e controllato equilibrio tra l'ossidazione anodica, che porta all'aumento dello strato ossido, e la dissoluzione chimica, che porta alla nascita dei nanotubi invece dello strato ossido compatto. Se il processo di ossidazione fosse maggiore rispetto alla dissoluzione chimica dovuta agli ioni fluoro, si avrebbe un aumento dello strato ossido,

che porterebbe a una diminuzione della corrente di ioni attraverso lo strato stesso, il che porterebbe la crescita dei nanotubi ad arrestarsi. Questo è quello che avviene naturalmente con la formazione del film compatto superficiale. Di contro, una velocità troppo elevata della dissoluzione chimica porterebbe lo strato d'ossido a non rigenerarsi abbastanza velocemente; l'assenza di uno strato ossido porterebbe quindi il materiale a corrodere naturalmente, con l'impossibilità di avere alcuna struttura organizzata al di sopra, facendo sì che la prova fallisca.

Risulta quindi evidente come il controllo e l'analisi di questi parametri risulti essenziale per la riuscita della formazione dei nanotubi, specialmente qualora si stia cercando di ottenere una certa morfologia. Questo modello inoltre stabilisce una diretta relazione tra la presenza di ioni fluoro e la velocità di dissoluzione chimica, e stabilisce che per ottenere un corretto controllo nella crescita dei nanotubi bisogna stabilirsi in un certo range di concentrazione degli ioni fluoro. Questo valore è stato dimostrato essere ottimale quando compreso tra 0,05 e 0,3 mol/L [30].

È stato inoltre dimostrato come la variazione di parametri quali il pH può fortemente influenzare la crescita e la morfologia dei nanotubi. Nello specifico, a un pH fortemente acido la crescita dei nanotubi risulta essere più veloce, e porta alla formazione di nanotubi con una morfologia più regolare, ma di gran lunga ridotti in dimensione; si è infatti riusciti a raggiungere una dimensione massima di circa 500 nm. Di contro, aumentando il pH della soluzione, si riesce ad aumentare la lunghezza media dei nanotubi, aumentando di conseguenza anche la durata della prova, ma portando alla nascita di irregolarità e impurità nella morfologia. Questo è dovuto alla variazione di dissoluzione chimica, che risulta minore a pH più basici, mentre risulta essere molto più rapida a pH più acidi. Per tale motivo, in presenza di solventi organici polari, quali glicole etilenico, i quali hanno una velocità di dissoluzione chimica minore, è possibile ottenere nanotubi di dimensioni maggiori, dell'ordine anche fino a diverse centinaia di micrometri [31].

Oltre a influenzare la dissoluzione chimica degli elementi al suo interno, la soluzione risulta essere molto importante anche per la conducibilità. Sono stati portati avanti diversi studi per analizzare come la presenza di certe specie all'interno della soluzione possa influenzare la crescita dei nanotubi. Huiwen et al. (2022) hanno dimostrato come la presenza di sali a base di sodio possano aumentare la stabilità e la crescita dei nanotubi, introducendo nuovi ioni in soluzione e quindi incrementando la conduttività

della soluzione. Nonostante vada in contrapposizione con la field assisted dissolution theory, a causa del fatto che non viene modificata la presenza di ioni fluoro nelle diverse soluzioni, questo studio mette in evidenza come questo parametro, facilitando il fluire degli ioni all'interno della soluzione, può influenzare la crescita dei nanotubi [32].

Un altro parametro fondamentale che influenza il processo di anodizzazione è la temperatura. Analizzando la fig. 1.5 è evidente come una maggiore temperatura dell'elettrolita garantisca una densità di corrente più alta, grazie all'aumento della dissoluzione chimica degli ioni fluoro [33].

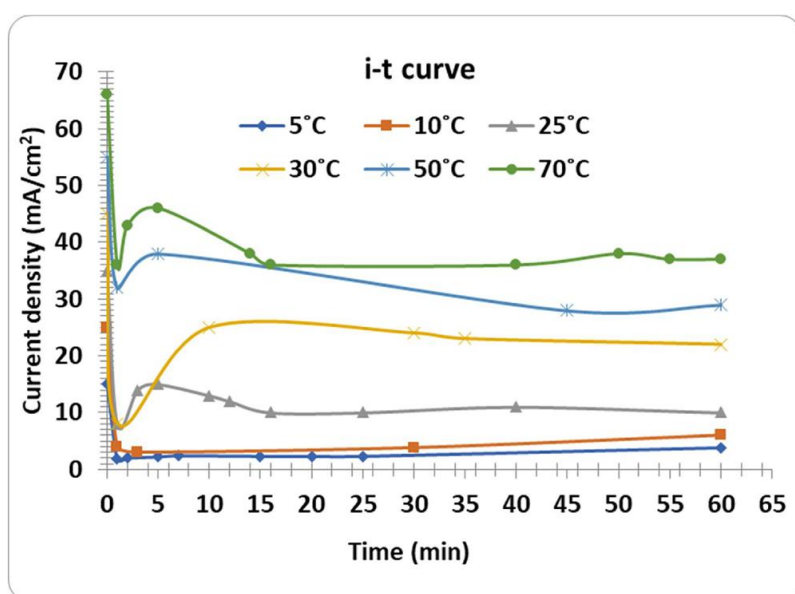


Figura 1.5. Variazione della densità di corrente in funzione del tempo e in funzione della temperatura

1.3 Anodizzazione elettrochimica

Oltre ai fattori quali il pH, la temperatura e le specie presenti in soluzione, vi sono diversi ulteriori parametri che possono influenzare la crescita dei nanotubi. La morfologia dei nanotubi, infatti, risulta essere influenzata principalmente dalla tecnica di anodizzazione elettrochimica. All'interno di questa macrocategoria di anodizzazione possiamo infatti suddividere ulteriori tecniche, che prendono il nome di anodizzazione potenziostatica, anodizzazione galvanostatica, che rientrano nella categoria dell'anodizzazione statica, e l'anodizzazione dinamica, dove viene fatto variare uno dei parametri tra corrente e tensione.

Oltre a parametri quali la lunghezza, lo spessore delle pareti e il diametro, un parametro molto importante per i nanotubi è la disposizione di questi nello spazio. In particolare, quando i nanotubi risultano inferiori ai 500 nm, questi si dispongono in modo compatto e ordinato, in una configurazione detta esagonale compatta (hcp – hexagonal close pack). Quando invece i nanotubi raggiungono una dimensione superiore al micron, la loro configurazione risulta essere più disordinata; i bordi dei nanotubi in questo caso tendono a convergere verso l'estremità, creando una struttura disordinata. Questi parametri sono tutti controllabili tramite le tecniche di anodizzazione sopra citate e talvolta certe morfologie e tecniche sono quindi preferite rispetto ad altre per le proprietà chimiche e fisiche che donano al materiale [34].

In uno studio condotto, sono stati analizzati i nanotubi creati su due diverse leghe a base di titanio: la lega Ti-6Al-4V e la lega Ti-6Al-7Nb. È stato notato come, nonostante in entrambi i casi si riescano a produrre nanotubi di ossido di titanio, in funzione della presenza di fase α o fase β la loro morfologia risulta diversa. Nel caso di formazione sulla fase α , ricca di alluminio, i nanotubi hanno un diametro medio di 100 nm, e una distanza tra essi di 50 nm. Nel caso in cui invece la formazione avvenga nella fase β , ricca rispettivamente di Vanadio per la prima lega, e di Niobio per la seconda, nella lega Ti-6Al-7Nb, il diametro medio è di 50 nm; nel caso della lega Ti-6Al-4V, la fase β risulta del tutto dissolta, con assenza di strutture tubolari [27].

Durante l'anodizzazione elettrochimica la formazione dei nanotubi non è quindi certa. Ci sono diverse altre strutture che possono formarsi spontaneamente durante il processo, come il classico strato compatto, tipico dei processi fisiologici che avvengono sulla superficie del metallo, o anche superficie elettrolucidata, strati disorganizzati di ossido o strati nanoporosi. Per questo motivo controllare tutti i parametri e le variabili è essenziale per permettere la formazione di una struttura ordinata.

1.3.1 Anodizzazione potenziostatica

È stata la prima tipologia di anodizzazione studiata e usata. Come suggerisce il nome, il principio su cui si fonda è il controllo del potenziale che viene imposto tra i due elettrodi. Presuppone quindi un controllo di tensione, mantenendolo costante, e una corrente variabile in funzione dello strato d'ossido che si genera. Essendo stata la prima tecnica, si è evoluta molto nel tempo, e ha permesso di capire alcuni punti cardine su cui si sono basate successive tecniche e studi. A causa della ricca evoluzione, si tende a parlare di diverse generazioni di anodizzazioni potenziostatiche. Quella che viene considerata la prima generazione, si basava sull'utilizzo di una soluzione acquosa a base di acido idrofluoridrico; l'utilizzo di questa soluzione, a causa dell'elevata capacità dissolutiva del titanio, portava a una crescita massima dei nanotubi di 500 nm. Si è notato che la struttura nanotubulare si formava solo a valori di potenziale compresi tra 10 e 23 V circa; al di sotto di questo valore i nanotubi somigliavano più a pori, mentre al di sopra la struttura risultava più simile a una spugna porosa, con pori disposti in modo disordinato. Per queste ragioni, si è pensato di usare una soluzione diversa, usando elettroliti meno aggressivi, quali fluoruro di potassio o di sodio, portando a un incremento della lunghezza massima dei nanotubi, che in questa seconda generazione viene portato a circa 5-6 μm . Anche in questo caso il range di potenziale da usare risulta essere tra 10 e 25 V, con una dimensione dei pori iniziali che varia in funzione della tensione. Inoltre, in questa generazione viene notata la relazione tra il valore del pH e la durata della prova. Nonostante ciò, l'uso di una soluzione acquosa, porta a una dissoluzione del metallo eccessiva, che porta quindi le ricerche a spostarsi verso l'utilizzo di solventi organici. Nella terza generazione viene quindi introdotto l'utilizzo di solventi quali il glicole etilenico, che riduce la dissoluzione dello strato ossido, e aumenta la lunghezza media dei pori. Grazie all'utilizzo di questi solventi viene ridotta la formazione dello strato ossido grazie alla carenza dell'ossigeno in soluzione [35]. L'ultima generazione prevede infine l'utilizzo di un solvente non più a base di fluoruri, bensì di altri elementi, quali HCl, H_2O_2 , acido formico, e acido solforico con NH_4Cl [36–38]. Infine, abbiamo ulteriori due generazioni, di recente scoperta, in cui viene utilizzata un'anodizzazione guidata da agenti chelanti e una anodizzazione che prende il nome di "rapid breakdown anodization" [35].

1.3.2 Anodizzazione galvanostatica

Il principio di funzionamento dell'anodizzazione galvanostatica è opposto a quello descritto prima; in questo caso la corrente viene mantenuta costante, mentre quello che varia è il potenziale, in funzione dello spessore dello strato d'ossido superficiale. Questa metodologia porta diversi vantaggi, riguardanti soprattutto la stabilità e la morfologia dei nanotubi. Valota et al. (2008) hanno portato avanti uno studio in cui è stato messo in evidenza come la creazione dei nanotubi in controllo di corrente porta a nanotubi con una morfologia più ordinata, e regolare, al contrario del controllo di tensione, dove l'array di nanotubi risulta più irregolare [39]. Utilizzando l'anodizzazione in controllo di corrente, inoltre, si riesce a mantenere un controllo maggiore su alcuni parametri, quali il diametro dei nanotubi; è stato infatti dimostrato come, sotto specifiche condizioni, variando la corrente tra 10 mA/cm^2 e 30 mA/cm^2 è possibile far variare il diametro dei tubi notevolmente, riuscendo ad avere nanotubi con un diametro di circa 40 nm [40].

1.3.3 Anodizzazione dinamica

Una delle meno studiate ma più interessanti anodizzazioni elettrochimiche è l'anodizzazione dinamica. Il set up sperimentale è analogo alle precedenti anodizzazioni elettrochimiche, con l'unica differenza che anziché usare un parametro costante, questo viene fatto oscillare tra un massimo e un minimo; anche in questo caso è possibile portare avanti la prova sia in controllo di tensione che in controllo di corrente. Questa metodologia risulta essere molto interessante in quanto non solo porta alla nascita dei nanotubi, ma inoltre genera una morfologia particolare di questi ultimi, che talvolta prende il nome di "bamboo shaped". La caratteristica di questi nanotubi è una continua alternanza tra strati di nanotubi più lunghi, a cui si alternano strati più corti di materiale con nanopori di dimensione minore. Questo fa sì che dall'esterno si riescano a vedere i diversi strati di nanotubi lunghi e con diametri maggiori intervallati da strati di materiale con nanotubi compatti e con diametri minori, dando proprio un aspetto somigliante a quello delle canne di bambù, da cui prende il nome la struttura.

Il meccanismo di formazione degli strati è stato spiegato da Luan et al. (2012). Il primo processo di anodizzazione risulta essere analogo a quelli descritti prima; dopo la formazione dei primi nanotubi, all'interno di questi si generano dei gradienti di pH e di concentrazione degli ioni, che tramite l'applicazione dell'alta tensione vanno riorganizzandosi e producono una continua ossidazione sul fondo dei nanotubi. Nel passaggio dall'alta tensione alla bassa tensione, la generazione di ioni H^+ si riduce, rallentando la diffusione degli ioni fluoruro nel nanotubo; di conseguenza, una minore presenza di ioni H^+ rallenta la dissoluzione degli ossidi, facendo sì che si generi uno strato compatto più spesso all'interfaccia metallo/ossido. Successivamente, il processo di dissoluzione dello strato ossido riprende, con pori più piccoli; quando si ritorna a una tensione più alta, riprende la crescita di nanotubi più lunghi e di diametro maggiore, che inglobano i pori più piccoli. Lo spesso strato barriera sotto i tubi continua a dissolversi e a essere spinto verso il substrato, ma la parte tra due tubi adiacenti sopravvive e rimane attaccata alle pareti dei tubi, formando delle creste che danno origine a strutture simili al bambù [41].

Viste le problematiche esposte in precedenza riguardanti la corrosione del titanio, in questo studio abbiamo analizzato l'effetto di una modifica superficiale tramite nanotubi sulla corrosione di una lamina di titanio. Abbiamo portato avanti quattro prove, per ognuna delle quali abbiamo creato due differenti morfologie di nanotubi; in un caso, abbiamo applicato un'anodizzazione statica, portando alla crescita superficiale di nanotubi di morfologia continua e uniforme; nel secondo caso invece, abbiamo applicato un'anodizzazione dinamica, permettendo la crescita di nanotubi "bamboo shaped". Dopo aver fatto ciò abbiamo analizzato il comportamento elettrochimico dei campioni immergendoli per circa dieci giorni in una soluzione di Ringer per le prime due prove, e in una soluzione di Ringer con perossido di idrogeno nelle successive due.

1.4 Spettroscopia d'Impedenza Elettrochimica (EIS)

Una delle tecniche più comuni per analizzare gli effetti ottenuti dai processi di anodizzazione elettrochimica è la *Spettroscopia d'impedenza elettrochimica (EIS)*. Questa è una tecnica di analisi non distruttiva, utile per studiare i processi elettrochimici che avvengono in diversi sistemi. La spettroscopia d'impedenza elettrochimica si basa sulla perturbazione di un sistema elettrochimico, tramite l'applicazione di un segnale sinusoidale (in tensione alternata o in corrente alternata) su un ampio intervallo di frequenze e la misura della risposta (rispettivamente corrente o tensione) del sistema a questa perturbazione. Il grosso vantaggio di quest'analisi consiste nella sua capacità di fornire informazioni su diversi fenomeni che avvengono, ognuno dei quali è caratterizzato da tempistiche, e quindi da costanti di tempo, diverse. Inoltre, un elemento peculiare di quest'analisi è la possibilità di modellizzare il sistema elettrochimico tramite un circuito elettrico equivalente, con elementi passivi, come resistenze, capacità e induttori, o con elementi più complessi, come l'elemento di Warburg [42]. Uno dei parametri da analizzare durante le misure di impedenza sono i diagrammi di Lissajous. Questi sono infatti fondamentali per capire la linearità del sistema in quanto mostrano la corrente alternata lungo le ascisse e la tensione alternata lungo le ordinate. Di conseguenza, in base a quanto la figura presente nel diagramma si avvicina a un'ellisse o a una retta, possiamo dedurre la differenza di fase tra l'una e l'altra. Se infatti notiamo una retta, siamo in presenza di una risposta perfettamente in fase alla perturbazione; nel caso in cui vi sia invece un cerchio, la risposta sarà fuori fase di 90° . Se invece notiamo la presenza di cerchi irregolari, possiamo dedurre di avere un sistema che non risponde linearmente alla sollecitazione (fig. 1.6) [42].

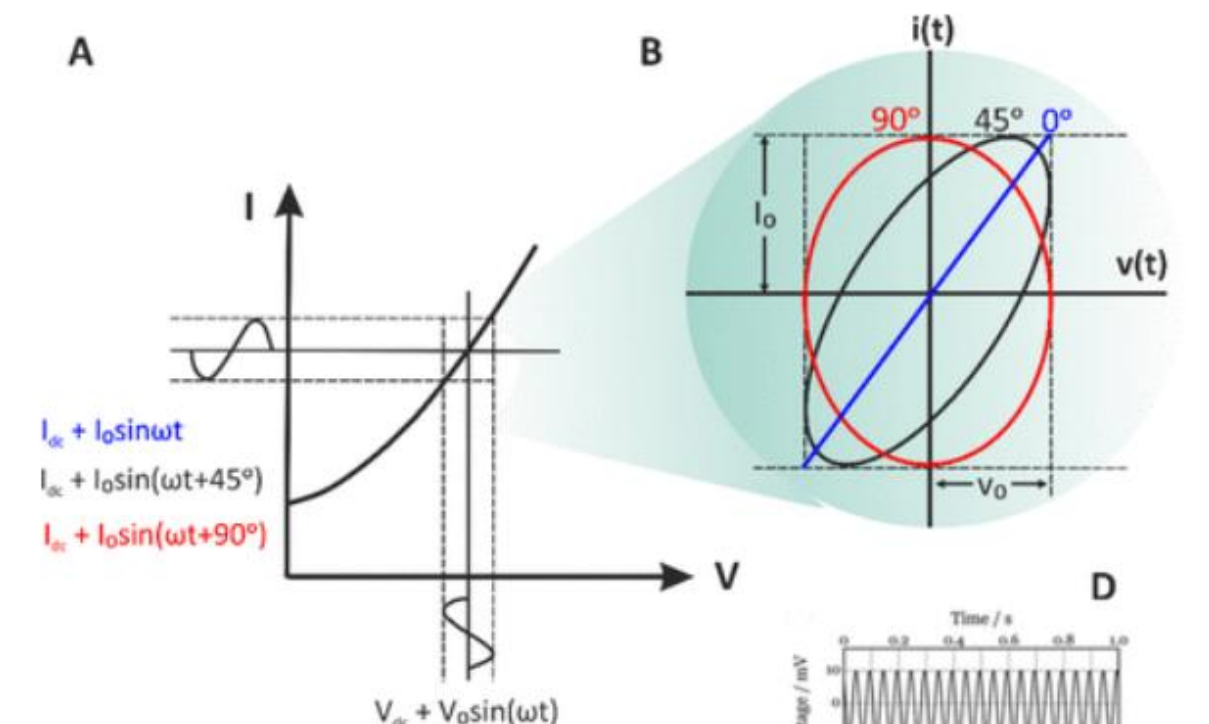


Figura 1.6. Raffigurazione diagramma di Lissajous.

Oltre all'analisi dei diagrammi di Lissajous, uno dei grafici che permette di rappresentare la misura d'impedenza è il diagramma di Nyquist, che raffigura la relazione che vi è tra la parte reale dell'impedenza Z' , nelle ascisse, e l'opposto della sua parte immaginaria $-Z''$, nelle ordinate.

Sempre dal diagramma di Nyquist, inoltre, è possibile talvolta identificare dei semicerchi, legati ai fenomeni di trasferimento di carica. Genericamente questi vengono modellizzati tramite un parallelo di resistenza e capacità. Nel caso di superfici eterogenee e rugose, spesso presenti dopo la formazione di nanotubi, la capacità viene spesso considerata non ideale, introducendo un elemento detto "constant phase element" (CPE). La presenza di più semicerchi indica processi multipli che possono avvenire nel sistema; questa indica diverse costanti di tempo, caratteristiche dei diversi fenomeni; generalmente più costanti di tempo vengono modellizzate tramite la serie di più RC in parallelo [43, 44].

In alternativa all'analisi del diagramma di Nyquist, alcuni di questi fenomeni è possibile notarli anche tramite il diagramma di Bode dell'impedenza. Una fase tendente a 0° infatti è tipica dei processi puramente resistivi, quali la resistenza dell'elettrolita, che troviamo spesso come elemento iniziale dei circuiti equivalenti. Di contro, la presenza

di una fase vicina a -90° indica un comportamento tipicamente capacitivo. Infine, se a basse frequenze si nota la presenza di una fase costante a circa -45° , è indicativa di fenomeni diffusivi, ovvero di impedenze di Warburg.

Nel caso di superfici nanotubolari di titanio, questi fenomeni appena descritti sono in genere dovuti alla formazione di un doppio strato elettrico tra la parete del nanotubo e la soluzione, al trasferimento di carica, soprattutto durante i fenomeni di corrosione, alla diffusione ionica, spesso ostacolata dalla geometria della superficie, e all'accumulo dei prodotti derivanti da fenomeni ossidativi.

2. Materiali e metodi

Da delle lamine di titanio commercialmente puro (*SigmaAldrich*, 267481, spessore 0.25 mm, purezza 99.99%) sono state ottenute delle placchette di 1.4 cm². Queste sono state lucidate tramite carta abrasiva P800, e dopodiché sciacquate con acqua deionizzata per rimuovere i residui. Ai campioni è stato incollato un cavo in rame per permettere il passaggio di corrente e le misurazioni di natura elettrochimica. Per permettere le successive fasi, è stato necessario inglobare i campioni in una resina bicomponente a presa rapida (*TEC-TRASP*, *Hitech Europe S.r.l.*; codice prodotto *TD-T01P* e *TD-T005L*). La composizione della resina era di due parti in polvere e una parte liquida. Dopo avere aspettato una giornata, si è potuto procedere alla fase di anodizzazione. Per ogni prova sono stati realizzati due campioni, uno con morfologia dei nanotubi continua, denominati da ora in poi “*campioni a corrente continua*”, e un secondo con morfologia dei nanotubi a forma di bambù, ottenuta tramite anodizzazione dinamica in controllo di corrente, che prendono il nome di “*campioni bamboo shaped*”.

Il set up sperimentale per l'anodizzazione prevedeva, in entrambi i casi, un elettrodo in grafite come catodo e il campione di titanio inglobato come anodo. Catodo e anodo sono stati collegati, oltre che ad un voltmetro e amperometro per misurare la tensione e il passaggio effettivo di corrente, e a un generatore di tensione per applicare la tensione desiderata, anche ad una scheda realizzata appositamente per l'impostazione dei parametri di controllo. Il tutto è stato possibile grazie ad un'interfaccia grafica su computer apposita che permetteva di poter inserire i valori di corrente, tensione e tempo di mantenimento, così da poter variare la forma d'onda in base alle specifiche che si volevano trasmettere al campione. Come elettrolita in cui immergere i campioni è stata utilizzata una soluzione contenente 97 ml di C₂H₆O₂ (glicole etilenico), 0.5 mg di NH₄F (fluoruro d'ammonio) e 3 ml di acqua deionizzata. Prima di immergere i campioni si è messa in agitazione la soluzione per cinque minuti. Successivamente sono stati immersi e sono quindi stati mantenuti per diverso tempo; nel caso del campione a corrente continua, la durata della prova è stata di 15 minuti, con un valore di corrente continua di 15 mA. Questo ha portato alla configurazione dei nanotubi con morfologia continua e regolare. La seconda tipologia, invece, è stata

realizzata tramite anodizzazione dinamica, impostando una corrente più bassa pari a 1 mA per 135 secondi, mentre la corrente maggiore, pari a 15 mA veniva mantenuta per circa 675 secondi (tab. 2.1). Nel caso dei campioni bamboo shaped, nella prima prova abbiamo impostato il valore di corrente di partenza pari al minimo, mentre nella seconda prova abbiamo impostato come valore di partenza il valore massimo di corrente. Nella terza e quarta prova abbiamo ripetuto la procedura, potendo così analizzare la variazione sia nella morfologia dei campioni che nel loro diverso comportamento corrosivo. (fig. 2.1).

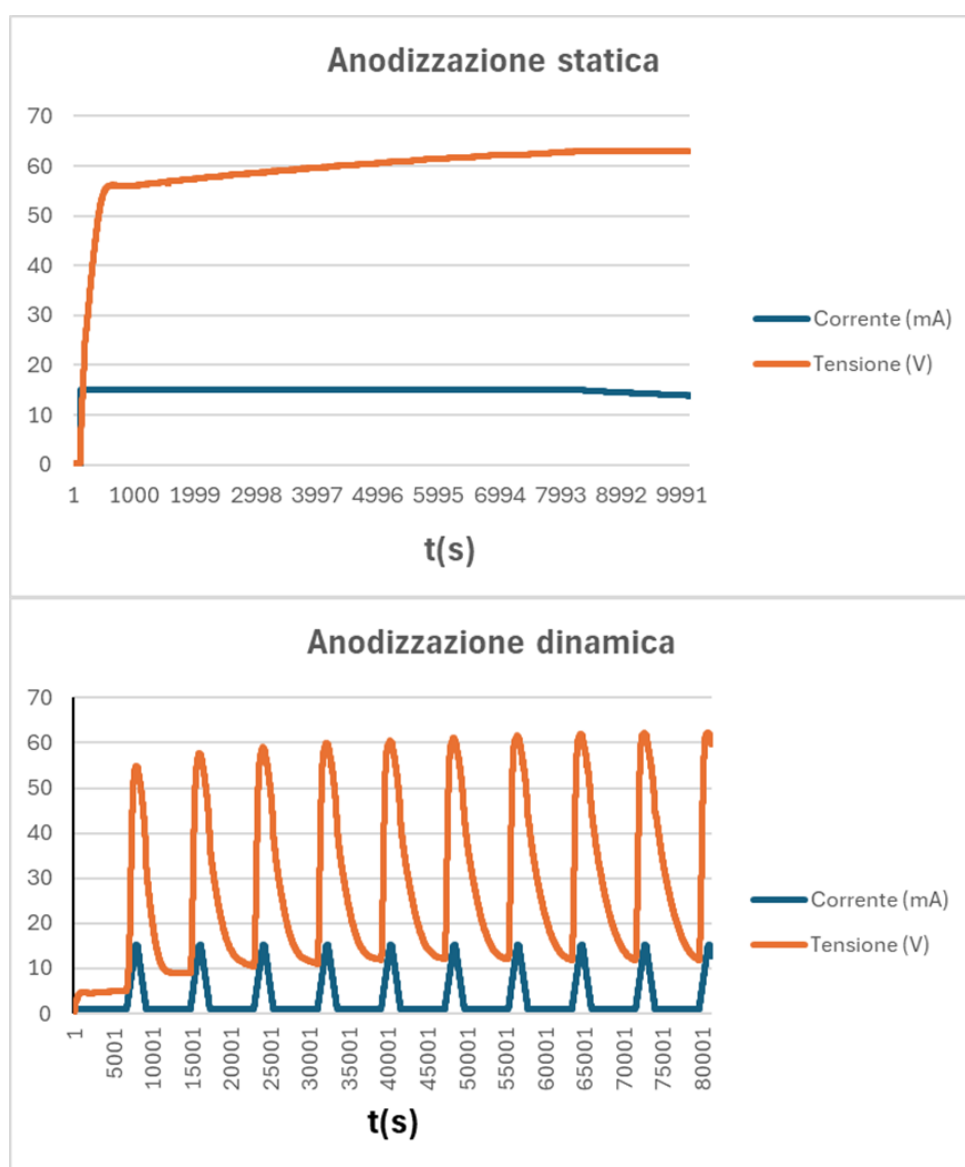


Figura 2.1. Parametri anodizzazione dinamica nel caso di valore di partenza di corrente minore (1 mA) (a) e valore di partenza di corrente maggiore (15 mA) (b).

	VALORE (mA)	DURATA (s)
Massimo valore di corrente	15	675
Minimo valore di corrente	1	135

Tabella 1.1. Parametri anodizzazione campione bamboo shaped.

Dopo la fase di anodizzazione, i campioni sono stati sciacquati in acqua deionizzata, e successivamente immersi nella soluzione di Ringer. La composizione della soluzione è stata presa da uno standard specifico, ovvero lo standard BS EN ISO 8199/2018 [45]. La soluzione si componeva di NaCl (9 g/l), KCl (0.42 g/l), NaHCO₃ (0.2 g/l), CaCl (0.318 g/l). Sono state effettuate quattro prove: le prime due in assenza di perossido di idrogeno, mentre le ultime due con H₂O₂ con concentrazione pari a 50mM inserito al secondo giorno, per simulare un ambiente più aggressivo, tipico dei processi infiammatori. Nelle prime due prove i campioni sono stati mantenuti rispettivamente 10 e 11 giorni, mentre nelle successive due prove la durata è stata rispettivamente di 9 e 10 giorni. I campioni immersi in soluzione sono stati inseriti in una camera climatica per mantenere la temperatura costante e pari a 37°C, così da simulare una situazione quanto più realistica possibile.

Durante l'immersione del campione sono state acquisite misure di spettroscopia d'impedenza elettrochimica tramite il modello PalmSens4 (Palmsens, CL Houten, Paesi Bassi). Questa è stata fatta impostando i valori riportati in tabella 2.2. Sono quindi state analizzate 71 frequenze diverse, da un valore massimo di 10⁵ Hz fino a un minimo di 0.01 Hz. È stato inoltre analizzato il valore del potenziale di equilibrio del campione tramite una misura del potenziale di circuito aperto (OCP). È stata effettuata un'analisi ogni 24 ore, sia per il campione bamboo shaped che per il campione a corrente continua.

Numero frequenze	71
Massima frequenza	100000 Hz
Minima frequenza	0,01 Hz
Tempo OCP	120 s

Tabella 2.2. Valori di misura per il calcolo dell'impedenza a diverse frequenze, tramite PSTrace.

Tramite lo stesso programma è stato possibile modellizzare il comportamento elettrochimico del sistema tramite circuito elettrico equivalente.

Infine, una volta rimossi i campioni dalla soluzione, è stata rimossa la resina; questa fase è stata fatta in seguito all'applicazione di una semplice sollecitazione meccanica che portasse la resina a rompersi. Dopodiché, i campioni sono stati sciacquati con acqua deionizzata e asciugati. Infine, il campione è stato analizzato al FESEM Supra 40 (Zeiss) per valutare l'effettiva crescita dei nanotubi e l'effetto della soluzione su questi. È stata impostata una tensione di accelerazione pari a 10 kV e un'apertura del diaframma pari a 30 μm . Il campione è stato quindi ancorato al supporto, inciso per poter analizzare meglio la morfologia dello strato superficiale, e analizzato.

3. Risultati

Il processo di anodizzazione, in tutte e quattro le prove, ha portato alla preparazione di due campioni per prova in cui lunghezza complessiva finale dei nanotubi era di circa 6 μm .

Analizzando la prima prova, possiamo notare in figura 3.1 l'andamento del modulo dell'impedenza alla frequenza di 0,01 Hz in funzione dei giorni di immersione. Notiamo un andamento di questo valore crescente nel tempo, in entrambi i casi. Inoltre, il valore di questo parametro nel campione a corrente continua è risultato essere decisamente minore rispetto al campione bamboo shaped (fig. 3.1).

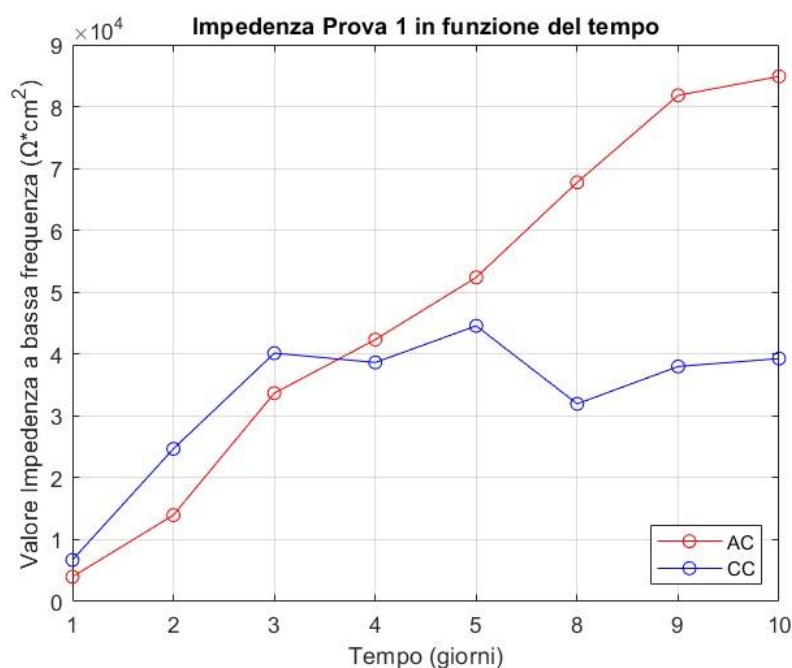


Figura 3.1. Prova I. Andamento del modulo dell'impedenza dei due campioni a frequenza 0,01 Hz in funzione dei giorni di immersione.

Analizzando il comportamento a diverse frequenze, notiamo un andamento simile nei due casi: è possibile, infatti, notare un andamento crescente con il diminuire di queste. Infine, dal diagramma della fase di entrambi i campioni possiamo notare la presenza di una sola costante di tempo, elemento importante durante la fase di modellizzazione del sistema (fig.3.2).

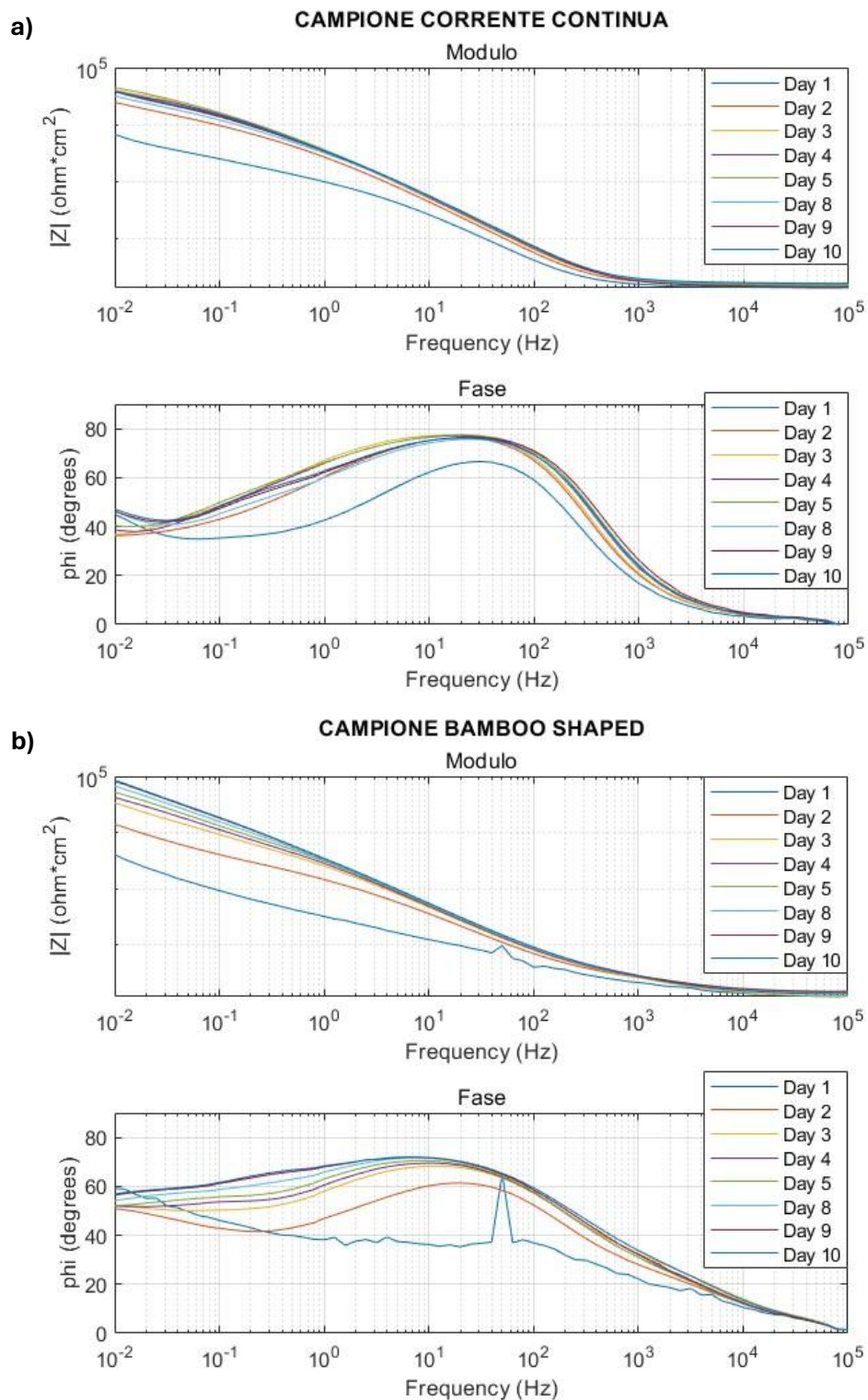


Figura 3.2. Prova I. Modulo e fase di impedenza in funzione della frequenza nel campione a corrente continua (a), e nel campione bamboo shaped (b).

Analizzando invece il grafico di Nyquist di entrambi i campioni, notiamo a basse frequenze una retta con andamento lineare e pendenza di circa 45° rispetto all'asse delle ascisse, da cui è possibile ipotizzare la presenza di un elemento di Warburg nella fase di modellizzazione del circuito. Inoltre, notiamo come a frequenze più alte è possibile notare un semicerchio, seppur molto appiattito, tipico invece del parallelo RC, che troveremo sempre nei modelli (fig. 3.3).

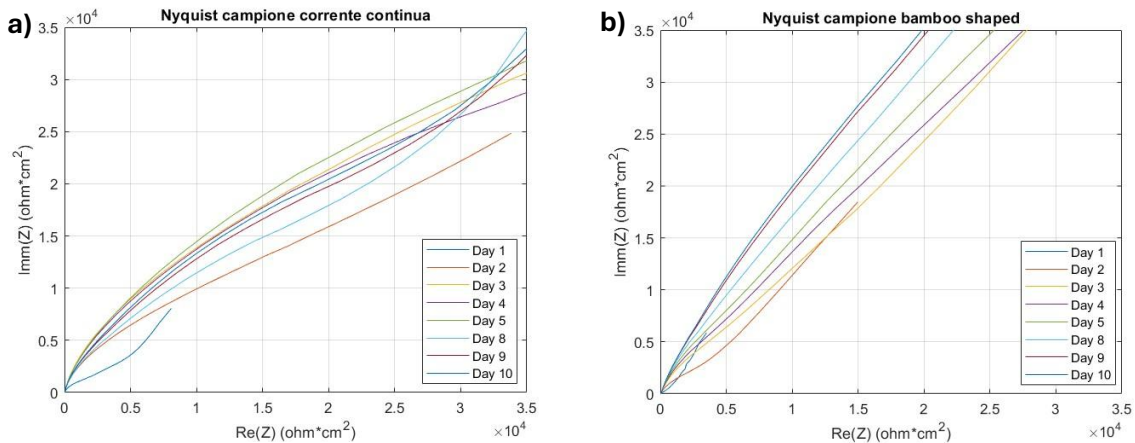


Figura 3.3. Prova I. Grafico di Nyquist per il campione a corrente continua (a) e bamboo shaped (b).

Per quanto concerne la seconda prova, questa è stata effettuata partendo dal valore di corrente di 15 mA, al contrario di quanto avvenuto nella prima prova. Confrontando i due campioni, notiamo un andamento analogo a quanto visto nella precedente prova, con valori di modulo di impedenza leggermente inferiori rispetto a prima; il valore massimo si riscontra nel campione bamboo shaped, dopo 11 giorni di immersione, ed è inferiore al valore di $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ riscontrato precedentemente. Inoltre, è possibile notare nel grafico della fase un doppio massimo locale, che ci indica come possa essere presente una seconda costante di tempo, elemento evidente soprattutto nel caso del campione bamboo shaped (fig. 3.4). Abbiamo comunque riscontrato, come nella precedente prova, un incremento del modulo d'impedenza nel corso della prova, ad eccezione del giorno 11 per il campione a corrente continua (fig. 3.5).

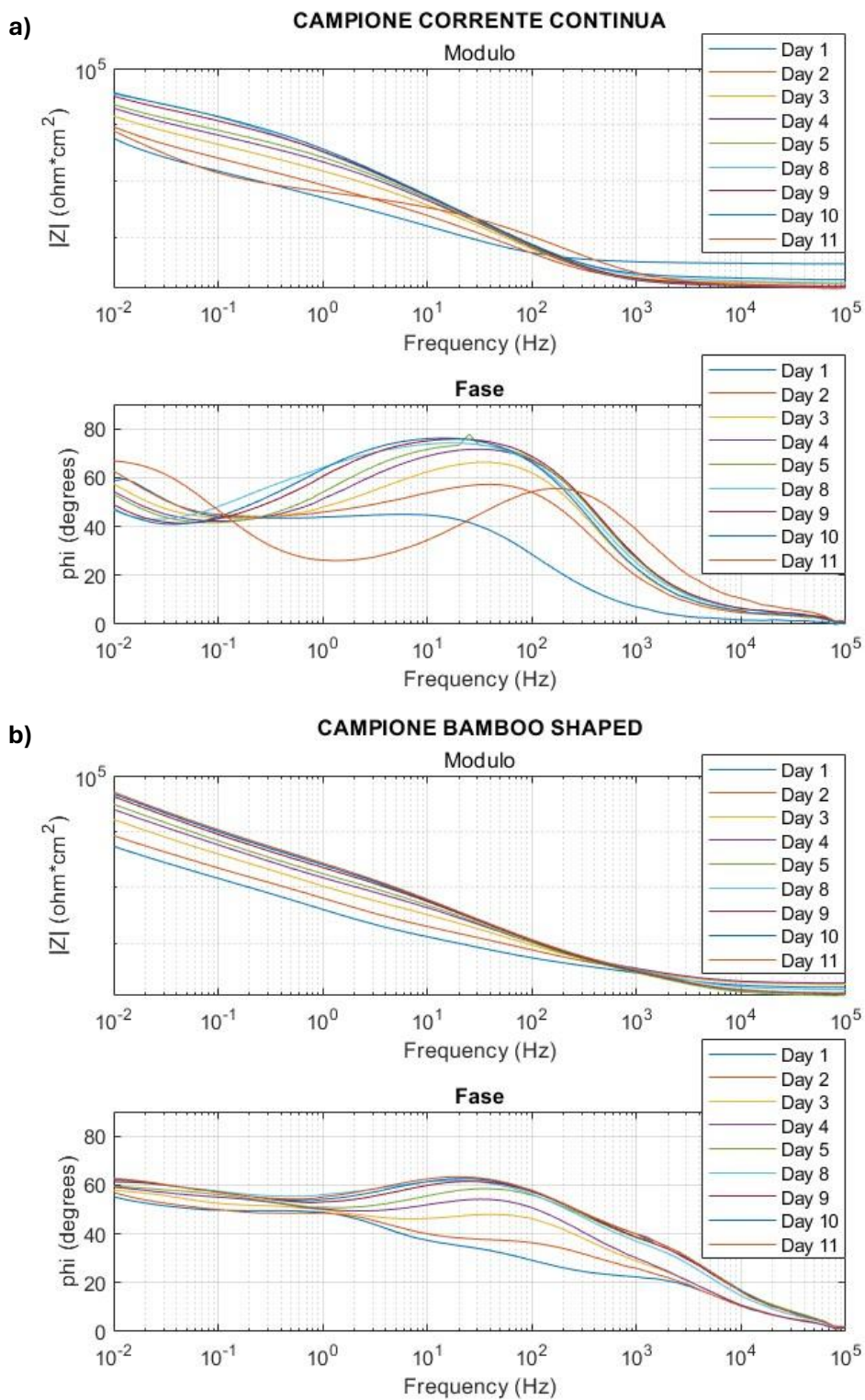


Figura 3.4. Prova II. Modulo e fase di impedenza in funzione della frequenza nel campione a corrente continua (a), e nel campione bamboo shaped (b).

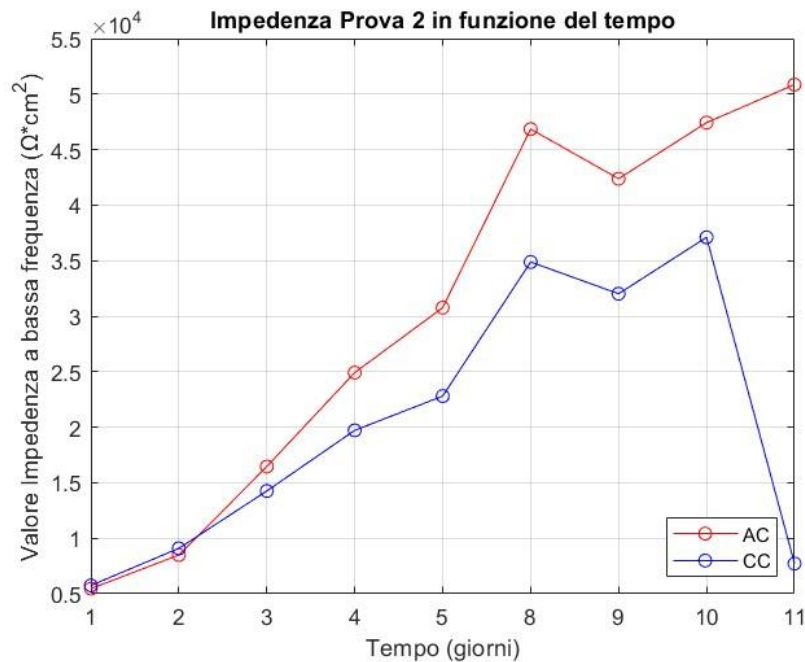


Figura 3.5. Prova II. Andamento del modulo dell'impedenza dei due campioni a basse frequenze in funzione dei giorni di immersione.

Nella terza prova, l'aggiunta di perossido di idrogeno al secondo giorno presupponeva un decremento del valore d'impedenza a basse frequenze, cosa che invece non è stata riscontrata. Notiamo, infatti, dai grafici come il valore di questa sia in entrambi i casi maggiore di $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, raggiungendo un picco di quasi $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ nel caso del campione a corrente continua (fig. 3.6). L'elemento più importante però risulta essere l'aggiunta della seconda costante di tempo anche nel caso del campione a corrente continua. Quest'elemento, che rivedremo durante la fase di modellizzazione indica come l'aggiunta del perossido di idrogeno renda effettivamente la soluzione più aggressiva, simulando bene gli stati infiammatori presenti in ambiente fisiologico.

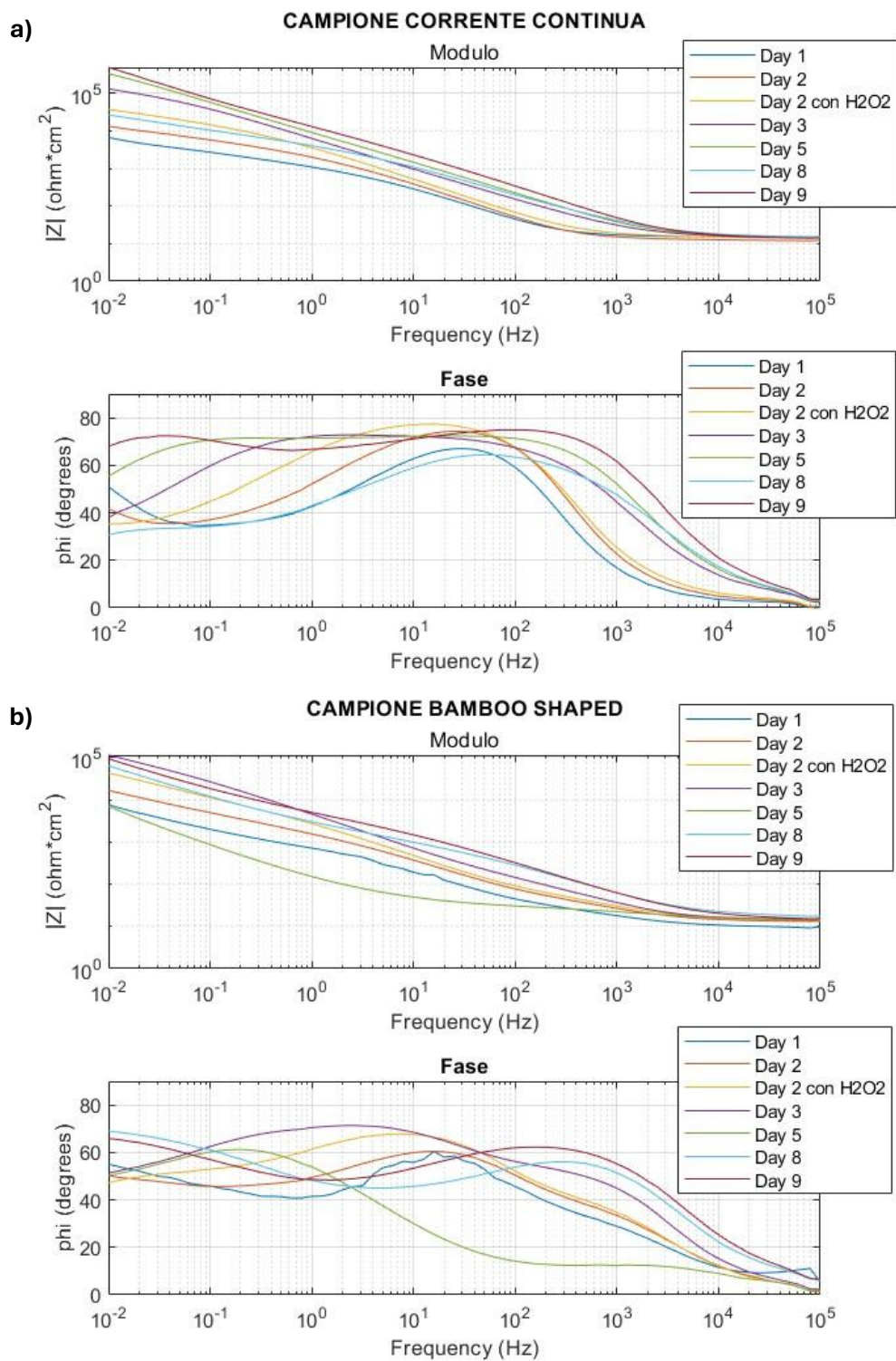


Figura 3.6. Prova III. Modulo e fase di impedenza in funzione della frequenza nel campione a corrente continua (a), e nel campione bamboo shaped (b).

La differenza maggiore, oltre all'andamento del valore del modulo di impedenza in funzione della frequenza di analisi, la troviamo analizzando l'impedenza a basse frequenze. Se nelle scorse prove il campione bamboo shaped risultava avere un'impedenza maggiore rispetto al campione a corrente continua, in questo caso il trend si inverte; il campione a corrente continua risulta avere un valore di $5 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, in confronto a $1 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ del campione bamboo shaped (fig. 3.7).

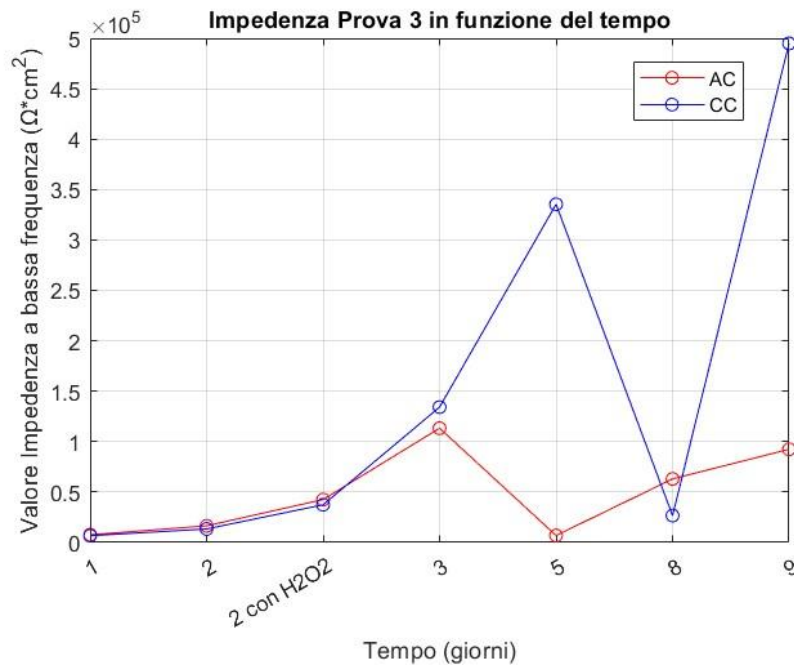


Figura 3.7. Prova III. Andamento del modulo dell'impedenza dei due campioni a basse frequenze in funzione dei giorni di immersione.

L'ultima prova conferma quanto notato precedentemente. Il campione con il modulo d'impedenza maggiore continua ad essere il campione a corrente continua. Anche in questo caso è possibile notare la doppia costante di tempo, come avvenuto durante la terza prova (fig.3.8).

L'andamento continua ad essere crescente con il passare dei giorni a basse frequenze, raggiungendo un picco di $7 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ per il campione a corrente continua, e di $3 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ nel caso del campione bamboo shaped (fig. 3.9).

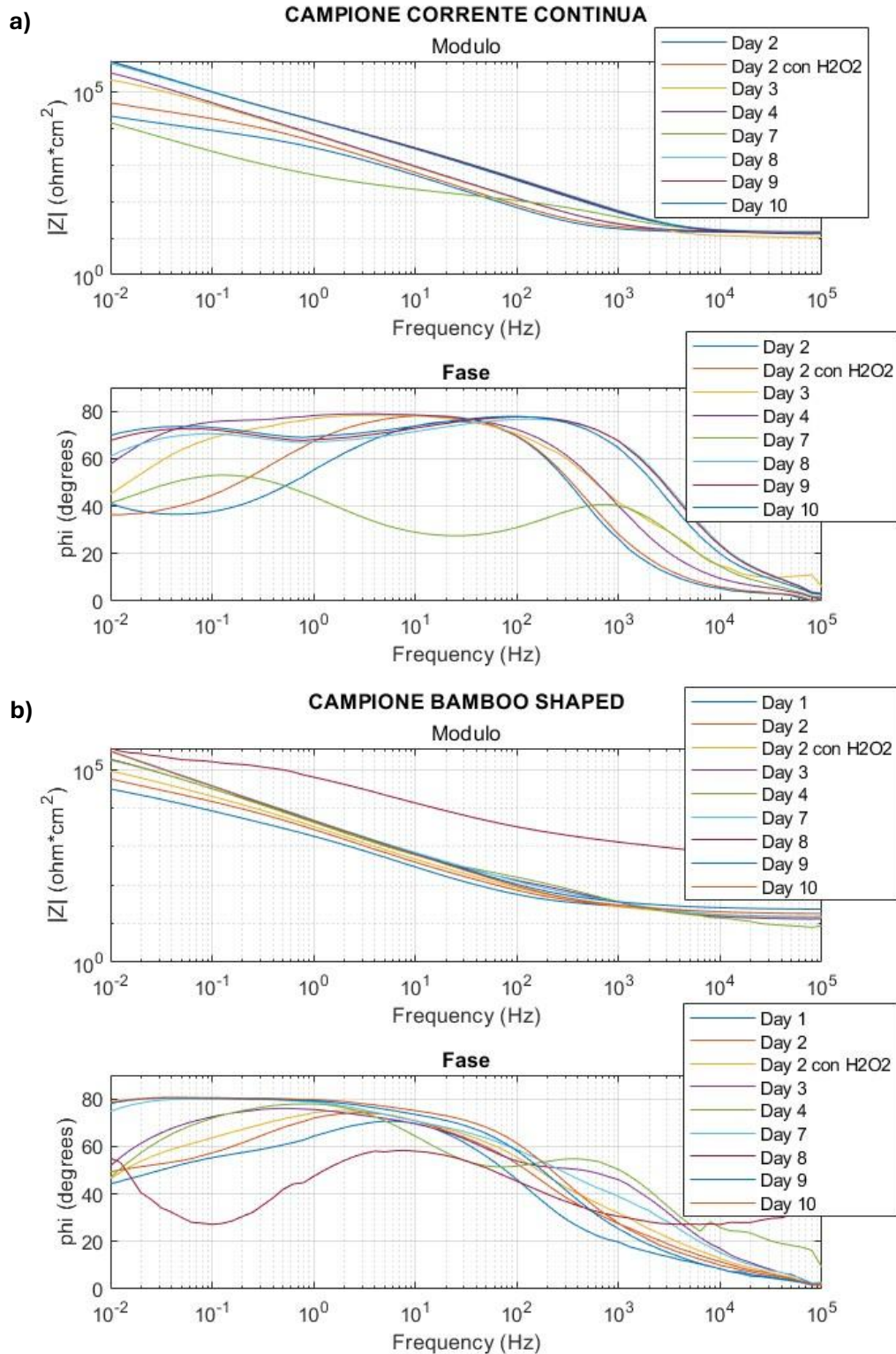


Figura 3.8. Prova IV. Modulo e fase di impedenza in funzione della frequenza nel campione a corrente continua (a), e nel campione bamboo shaped (b).

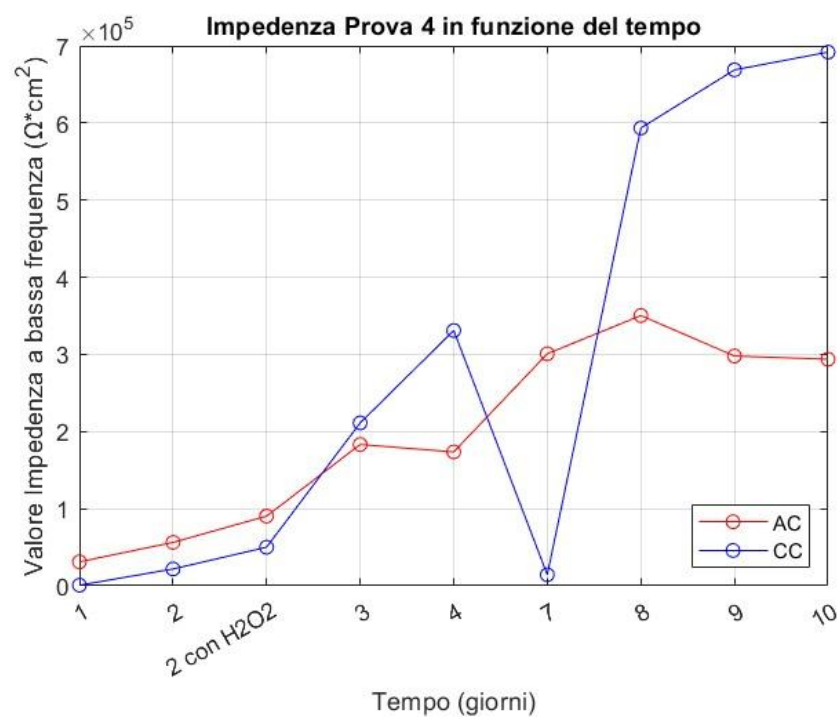


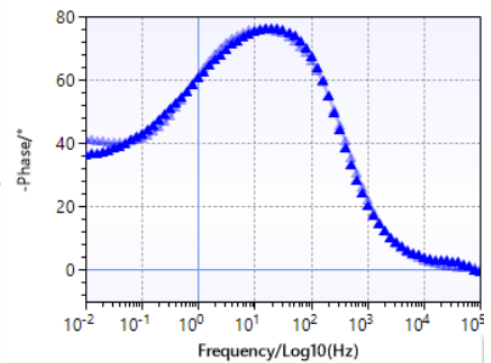
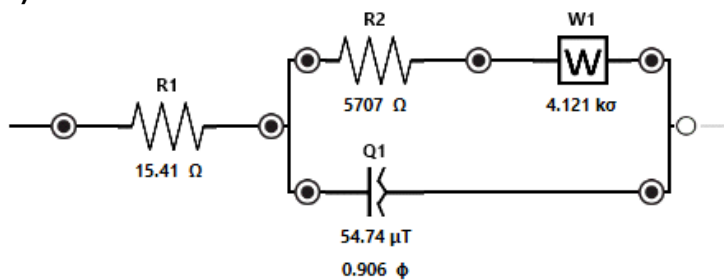
Figura 3.9. Prova IV. Andamento del modulo dell'impedenza dei due campioni a basse frequenze in funzione dei giorni di immersione.

Successivamente, abbiamo modellizzato il fenomeno tramite circuiti elettrici equivalenti. Come previsto, gli elementi caratteristici del circuito risultano essere un primo resistore, che modella la resistenza della soluzione, e un parallelo di resistore e capacitore, che modellano invece la resistenza e la capacità dello strato di nanotubi. A causa della morfologia non uniforme della superficie, la capacità non è ideale, venendo quindi rappresentata da una CPE, utile a modellizzare quelle superfici che hanno un comportamento capacitivo-resistivo. Inoltre, nei modelli è sempre presente un elemento di Warburg, che modella i fenomeni diffusivi all'interno dei nanotubi.

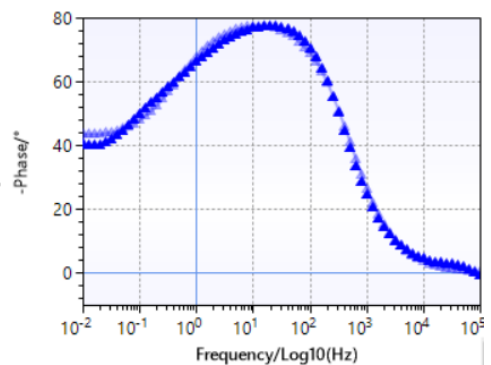
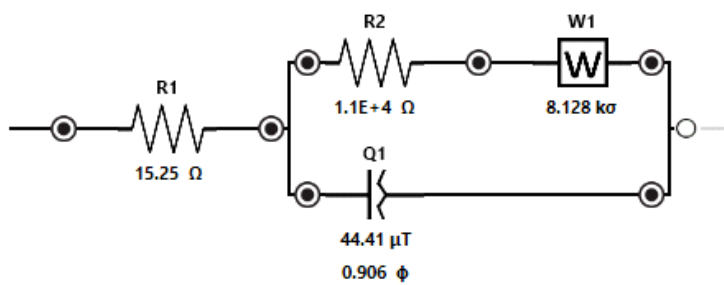
Analizzando il campione a corrente continua nella prima prova, è possibile notare come sia presente una sola costante di tempo, elemento che si può notare sia dai modelli, essendo presente un solo RC in parallelo, sia dal grafico della fase dell'impedenza, dove notiamo un solo massimo locale, una sola curva. Durante il corso della prova, il valore dell'elemento di Warburg tende ad aumentare, indicando un lento riempimento dei nanotubi. Inoltre, aumenta leggermente anche il valore della resistenza (fig. 3.10).

Analizzando il campione bamboo shaped, anche in questo caso è risultata esserci una sola costante di tempo per tutta la durata della prova, indicando l'assenza di deposito superficiale dei prodotti di corrosione, ma notiamo anche un comportamento meno ideale della capacità (valore della fase più basso), e un valore dell'elemento di Warburg maggiore. Questi due elementi concordano fisicamente con l'aumento di resistenza alla diffusione, a causa della morfologia a strati dei nanotubi, che ostacolano gli ioni e le molecole all'interno degli stessi. Infine, notiamo nel complesso una resistenza maggiore rispetto al campione a corrente continua (fig. 3.11). La presenza dei nanotubi, sia a corrente continua che bamboo shaped, e l'assenza di deposito superficiale è confermata anche dalle immagini al SEM, dove è possibile notare le dimensioni dei nanotubi che risultano simili in lunghezza complessiva dello strato; i diametri risultano invece diversi nelle due configurazioni, in quanto nel campione a corrente continua il diametro è costante, al contrario del campione bamboo shaped che, come previsto, presenta una variazione continua dei diametri dei nanotubi in funzione del fatto che si trovino nel tratto più lungo o nello strato meno spesso (fig. 3.12).

a)



b)



c)

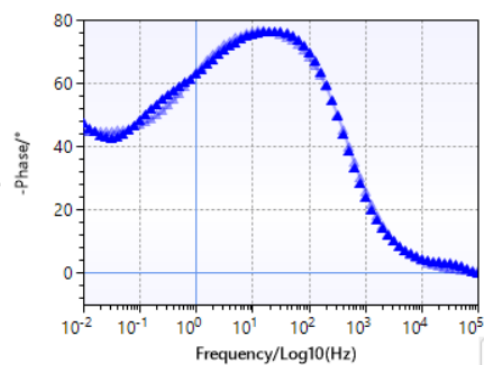
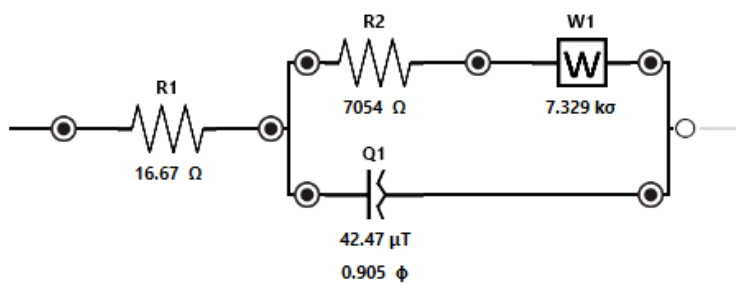


Figura 3.10. Circuiti equivalenti del campione a corrente continua della prima prova presi al giorno 2 (a), al giorno 5 (b), e al giorno 10 (c).

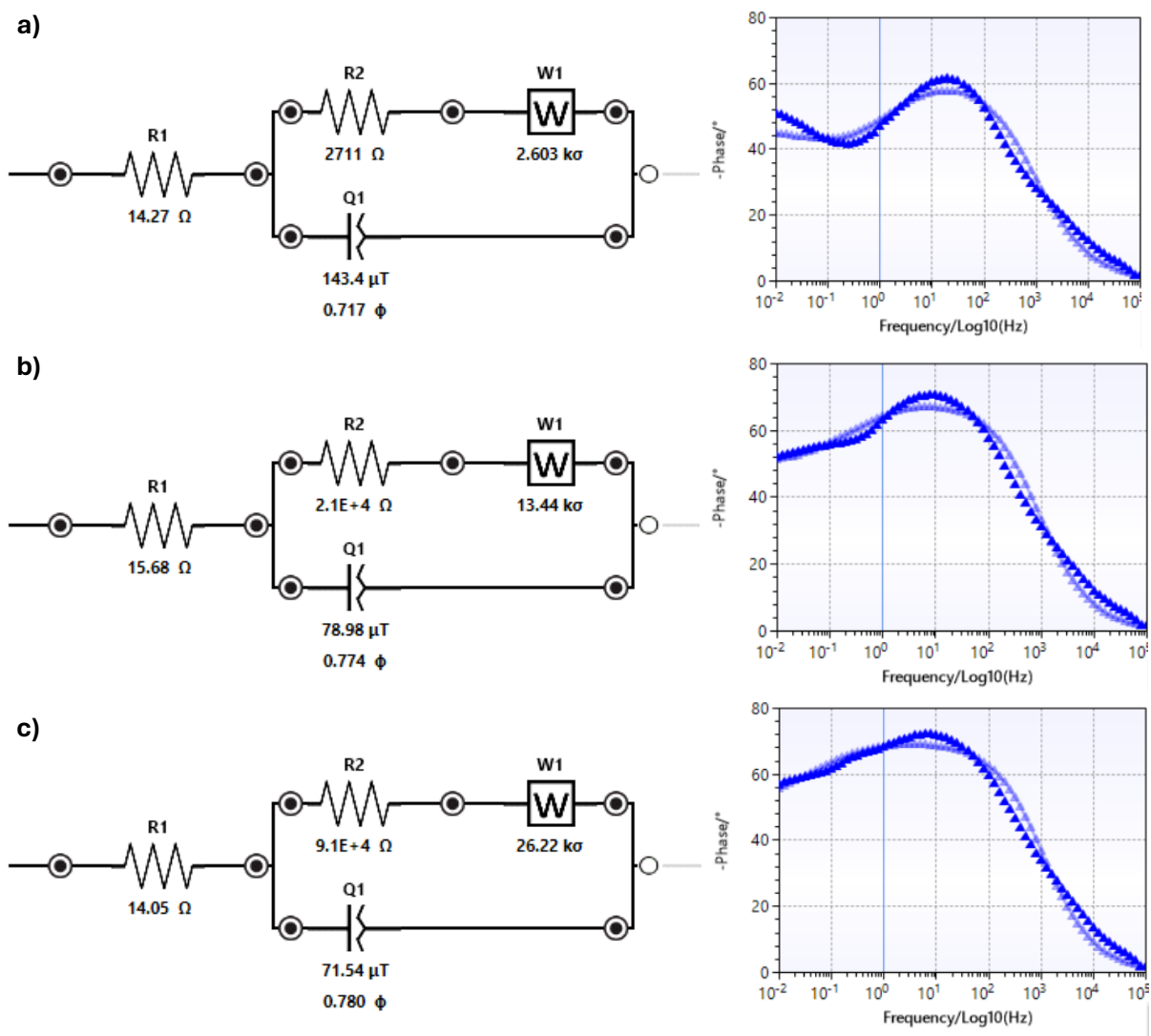


Figura 3.11. Circuiti equivalenti del campione bamboo shaped della prima prova presi al giorno 2 (a), al giorno 5 (b), e al giorno 10 (c).

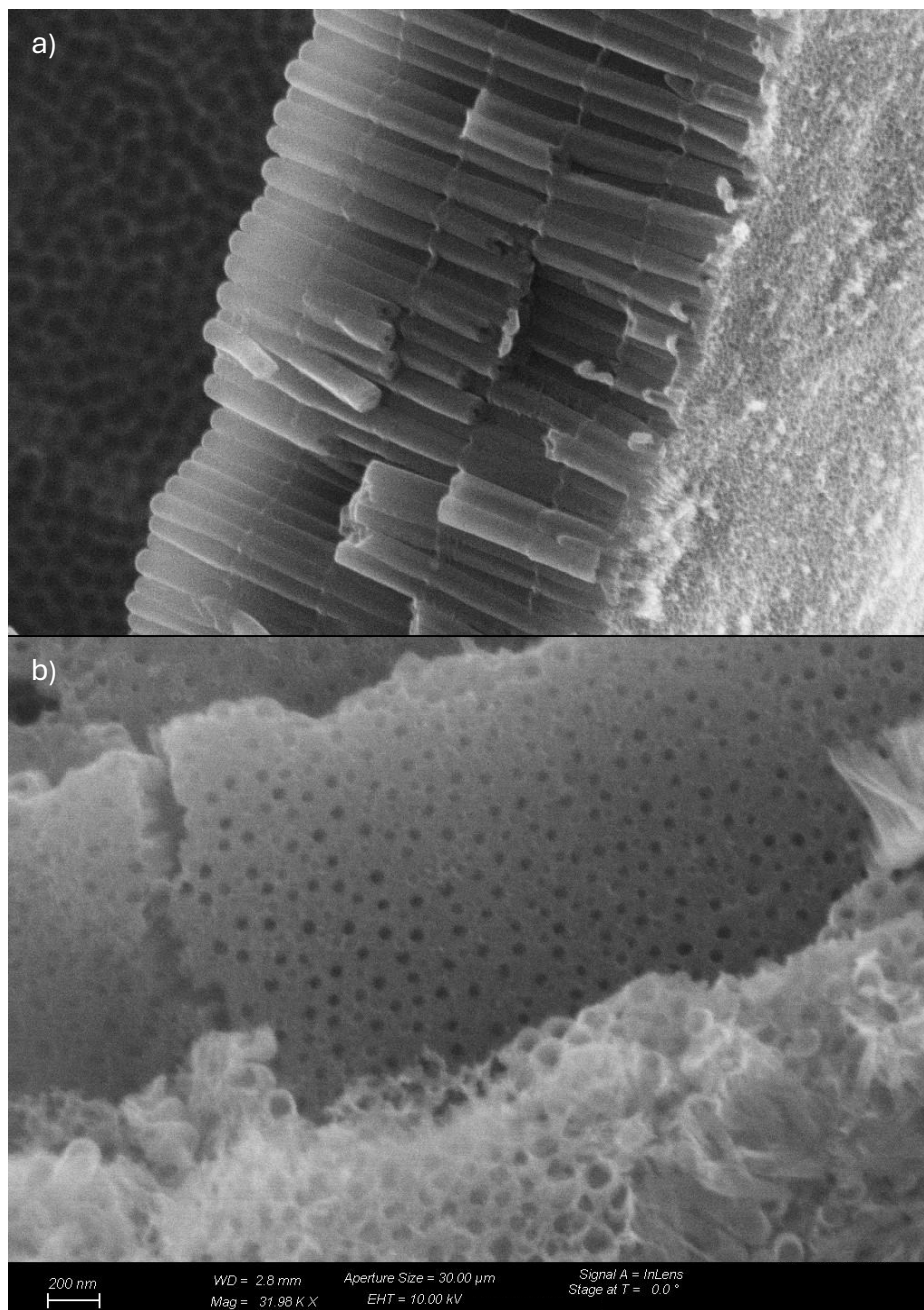


Figura 3.12. Immagini SEM del campione bamboo shaped vista in sezione laterale (a) e vista superiore (b).

Analizzando la seconda prova, è stato evidenziato, come ipotizzato a causa delle condizioni di prova analoghe alle precedenti, un comportamento simile del campione a corrente continua (fig. 3.13). Si ha sempre una costante di tempo singola e dei valori molto simili a quelli riscontrati nella prova precedente. Risulta invece diverso il comportamento del campione bamboo shaped, dove è possibile notare la presenza di una seconda costante di tempo (fig. 3.14). Sono infatti presenti due diversi massimi locali nel grafico della fase, che verranno modellizzati nella fase successiva tramite l'aggiunta di un secondo blocco composto da un parallelo RC. Questo può essere

dovuto al deposito di materiale proveniente dalla corrosione sulla superficie, o dal deposito di altro materiale dovuto a una non perfetta pulizia del campione. Inoltre, la presenza di questo deposito si ipotizza essere molto compatto, a causa del valore elevato delle capacità e del suo valore della fase del secondo blocco all'ultimo giorno, che essendo quasi pari a 1 indica un comportamento quasi del tutto capacitivo dello strato, tipico dei layer compatti. Questo comportamento è possibile vederlo anche tramite analisi al FEM, dove effettivamente risulta essere presente questo strato che ricopre i nanotubi bamboo shaped (fig. 3.15).

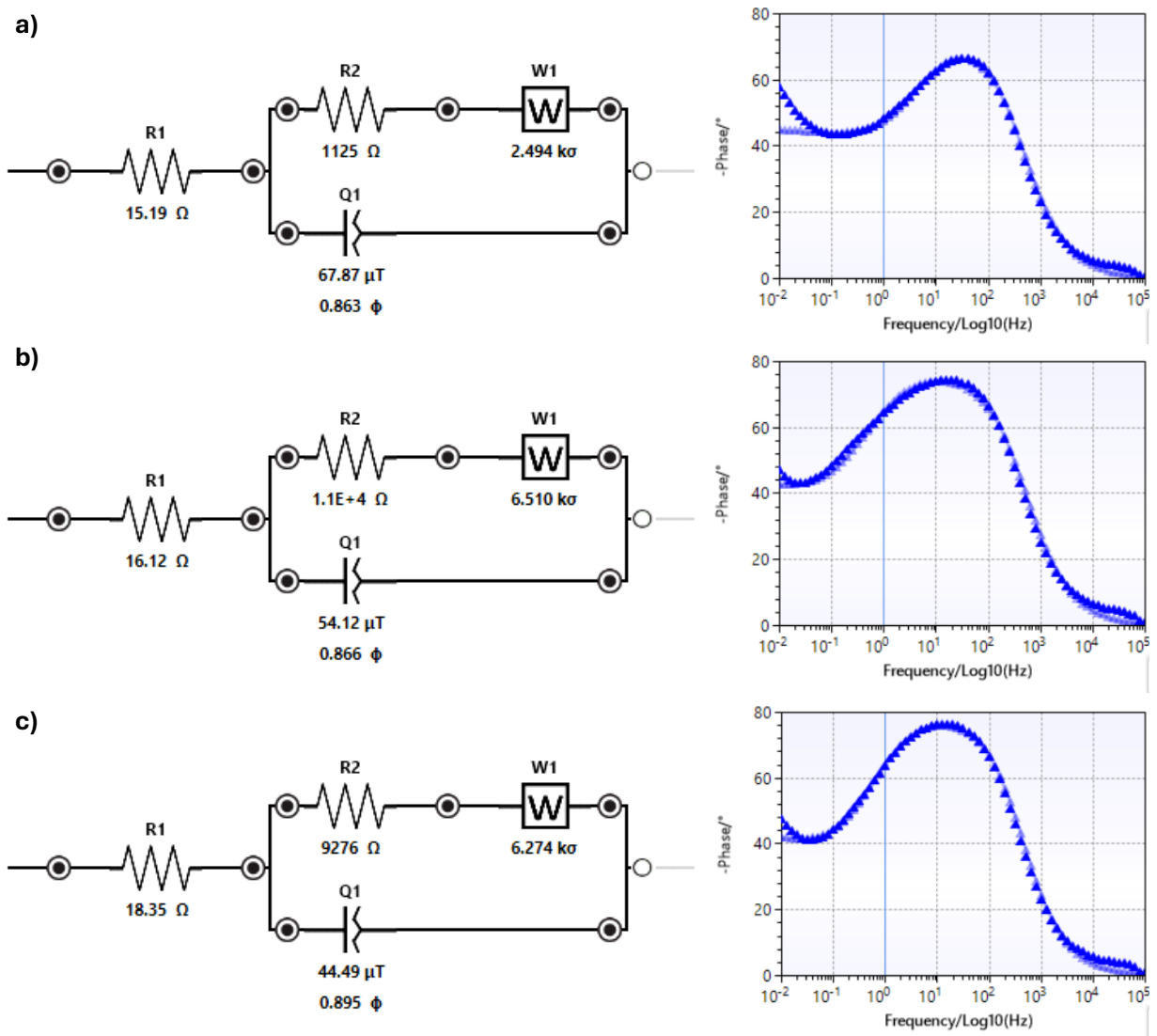


Figura 3.13. Circuiti equivalenti del campione a corrente continua della seconda prova presi al giorno 3 (a), al giorno 8 (b), e al giorno 10 (c).

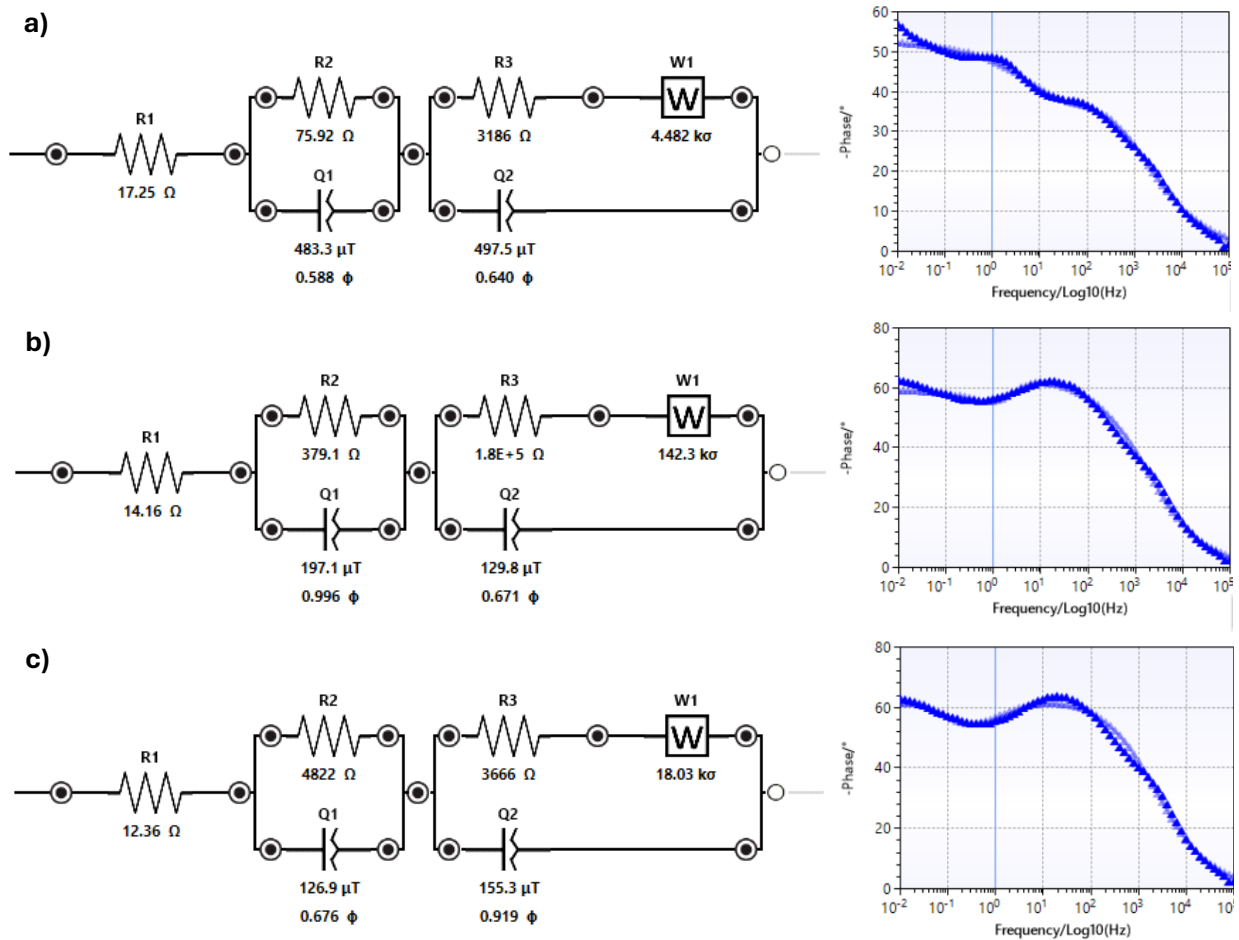


Figura 3.14. Circuiti equivalenti del campione bamboo shaped della seconda prova presi al giorno 2 (a), al giorno 8 (b), e al giorno 11 (c).

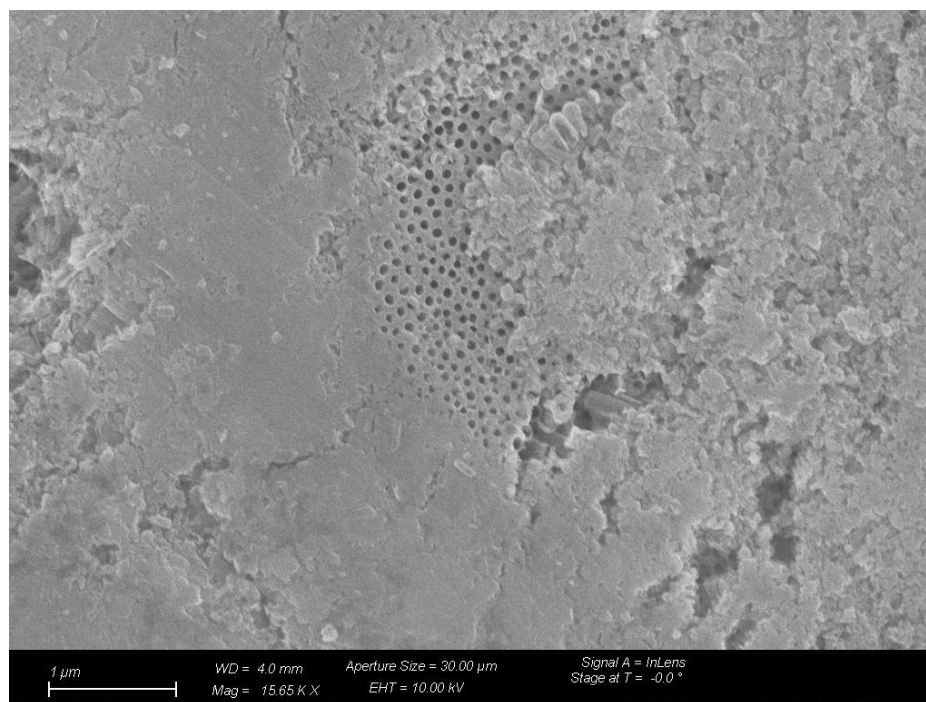


Figura 3.15. Vista superiore del campione bamboo shaped. Si può notare lo strato superficiale compatto che ostacola la diffusione.

Nella terza prova, probabilmente a causa dell'aggiunta del perossido di idrogeno, vengono evidenziate delle differenze importanti. Nel campione a corrente continua ai primi giorni è presente solo una costante di tempo. Durante l'avanzare della prova, notiamo come diventa sempre più evidente la presenza di una seconda costante di tempo; questo lo si può vedere non solo nei grafici, ma anche nei modelli, in quanto al primo giorno il circuito risulta avere un solo parallelo RC; al giorno 9 invece risulta essere evidente la presenza della seconda costante, con un parallelo RC con un valore resistivo che supera i 5 k Ω (fig. 3.16). Questo fa presumere che sia avvenuto un deposito di materiale dovuto alla precipitazione di composti dalla soluzione salina sulla superficie dei nanotubi. La stessa cosa è stata riscontrata nel campione bamboo shaped, con la differenza che la seconda costante di tempo risulta essere presente già dal secondo giorno, con un valore della resistenza del primo blocco RC crescente nel tempo.

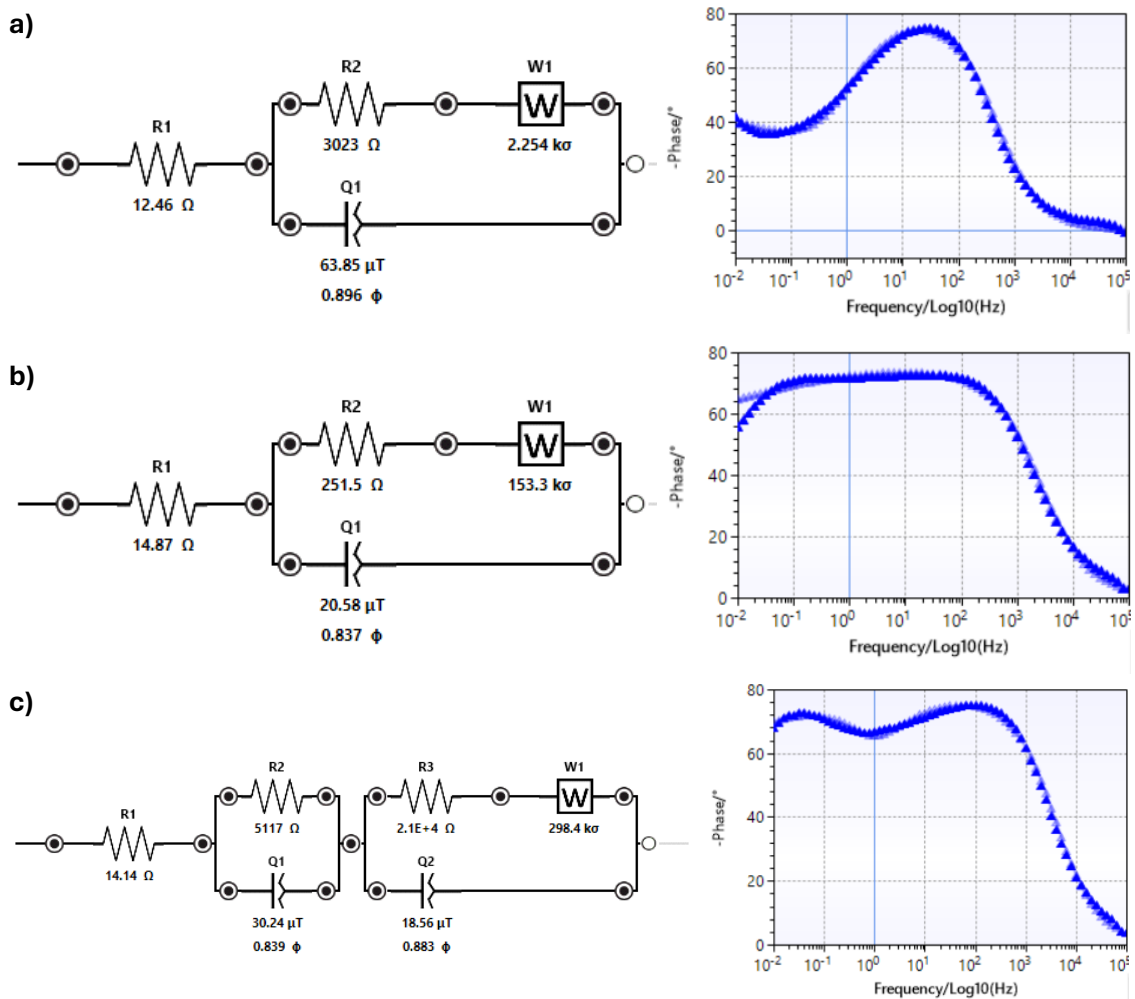


Figura 3.16. Circuiti equivalenti del campione a corrente continua della terza prova presi al giorno 2 (a), al giorno 5 (b), e al giorno 9 (c).

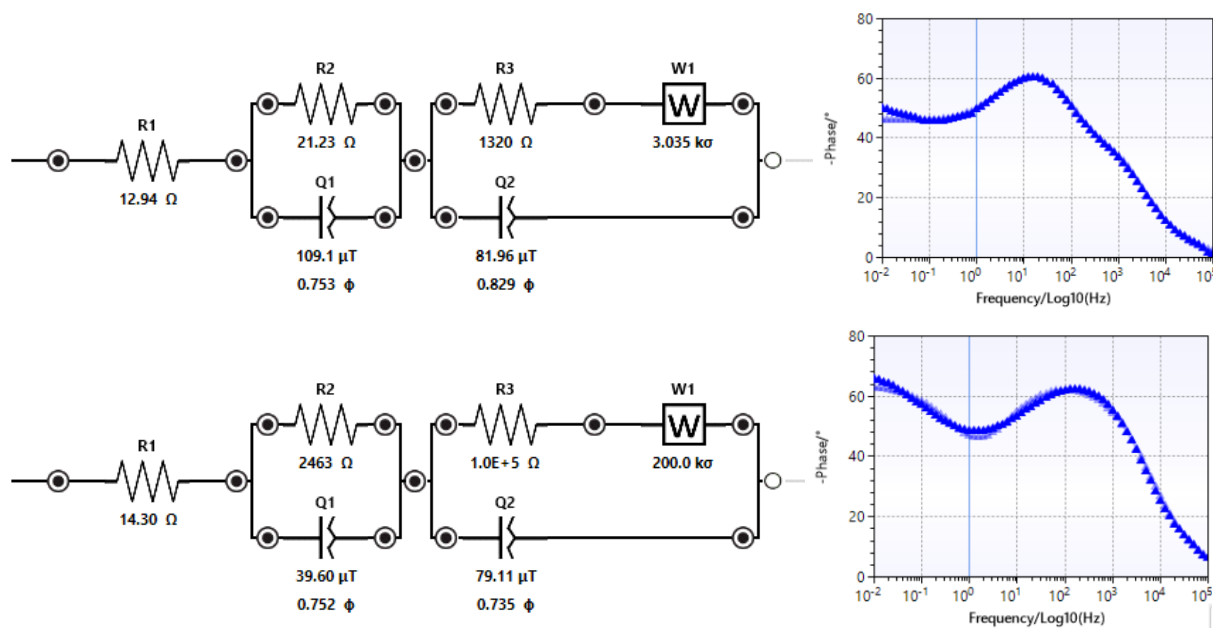


Figura 3.17. Circuiti equivalenti del campione bamboo shaped della terza prova presi al giorno 2 (a) e giorno 9 (c).

Infine, nella quarta prova, non sono state riscontrate differenze nel campione a corrente continua. Di contro, nel caso del campione bamboo shaped possono essere evidenziate delle differenze. È sempre presente la seconda costante di tempo, indicativa del deposito di materiale sulla superficie, ma in aggiunta a questo è possibile notare un valore dell'elemento di Warburg molto più elevato dei precedenti. Questo indica una maggior resistenza al flusso diffusivo all'interno dei nanotubi, compatibile con la presenza di uno strato compatto superficiale, come quello riscontrato precedentemente. Inoltre, abbiamo una fase che raggiunge quasi il valore di 80° a basse frequenze, indicativo di un comportamento capacitivo quasi ideale, che concorderebbe con l'ipotesi di uno strato compatto superficiale. Questo potrebbe essersi formato per precipitazione di composti dalla soluzione salina a contatto con il campione (fig. 3.18).

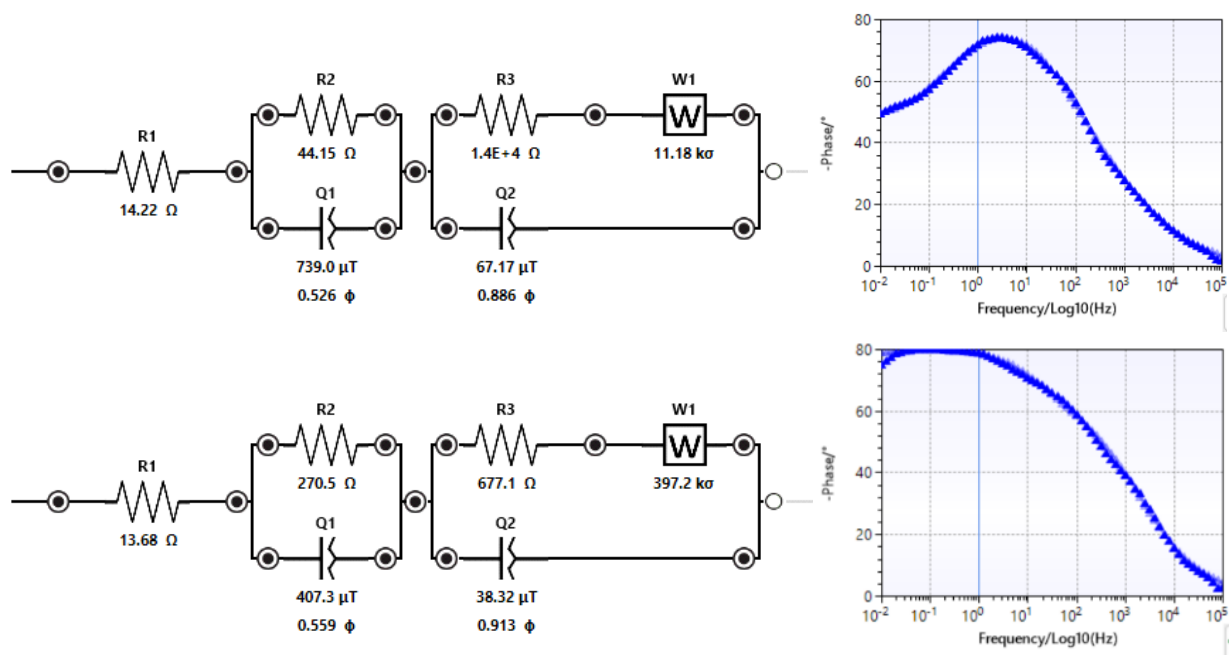


Figura 3.18. Circuiti equivalenti del campione bamboo shaped della quarta prova presi al giorno 2 (a) e giorno 9 (c).

4. Conclusioni

Questo studio ha analizzato l'effetto dell'anodizzazione nella creazione dei nanotubi di biossido di titanio e il loro comportamento in una soluzione acquosa. Lo studio si è concentrato nel capire i processi che si innescano tra le superfici di titanio funzionalizzate e la soluzione stessa, con l'obiettivo di determinare una minore o maggiore resistenza a corrosione del titanio, finalizzata a sua volta al comprendere e quindi ridurre il più possibile questo fenomeno, ad oggi ancora una delle principali cause di fallimento delle protesi metalliche. È stato nello specifico analizzato il comportamento di due diverse tipologie di nanotubi, una detta a corrente continua e una denominata bamboo shaped. È stato dimostrato quindi innanzitutto come le condizioni di anodizzazione hanno portato alla formazione di entrambe le morfologie dei nanotubi di biossido di titanio.

È stato inoltre evidenziato il comportamento dinamico del film nanotubulare in funzione della soluzione nella quale sono immersi i campioni. Questi hanno presentato infatti una variazione evidente di diverse variabili e un'aggiunta di costanti di tempo, indicative di depositi superficiali sui materiali. Uno dei parametri che più subisce questa dinamicità è sicuramente l'elemento di Warburg, che in tutte le prove è aumentato con il passare dei giorni di immersione, indicando un riempimento progressivo dei nanotubi, che può essere indicativo di una maggiore resistenza al flusso diffusivo dalla soluzione verso la superficie del materiale; il riempimento dei nanotubi porta infatti un più lento flusso dell'elettrolita all'interno di questi, portando il materiale a resistere maggiormente.

L'analisi degli spettri di impedenza effettuati tramite EIS, ha dimostrato come, con il passare dei giorni, in tutte le condizioni di prova, il valore del modulo di impedenza a basse frequenze tende ad aumentare. Inoltre, l'analisi della fase è risultata fondamentale nell'interpretazione dei risultati e nella fase di modellizzazione tramite circuiti elettrici equivalenti. La presenza del perossido di idrogeno non ha dimostrato elementi rilevabili nell'analisi dei grafici, ma la sua aggressività è risultata molto evidente invece nei circuiti equivalenti, portando a una variazione notevole del valore dei parametri. Nello specifico, notiamo come l'elemento di Warburg nella terza e quarta prova riporta valori superiori ai 200 $k\Omega$, in contrapposizione con le precedenti prove,

dove il valore si assestava molto al di sotto dei 50 k Ω . Inoltre, nella quarta prova il valore della resistenza del campione bamboo shaped scende al di sotto dei 700 Ω , indicando una superficie degradata e che si oppone poco al passaggio di ioni.

Paragonando le due morfologie dei nanotubi, anche in questo caso i risultati più evidenti possono essere riscontrati nella modellizzazione tramite circuiti elettrici equivalenti. Abbiamo potuto infatti notare come i campioni a corrente continua presentano nelle prime due prove una buona resistenza a corrosione, elemento che è confermato dalla variabilità ridotta dei suoi parametri nei modelli, e dall'assenza della seconda costante di tempo. Nella terza e quarta prova, la presenza del perossido di idrogeno porta la soluzione ad essere più aggressiva, simulando i fenomeni infiammatori fisiologici in cui si può trovare la protesi, soprattutto in fase di post-impianto. In questo caso, l'analisi del campione a corrente continua ha evidenziato una seconda costante di tempo, che, in aggiunta ai valori di capacità e resistenza aumentati, porta a ipotizzare la formazione di uno strato compatto superficiale, che rallenta la cinetica di corrosione sul substrato.

Analizzando invece il comportamento del campione bamboo shaped, nel caso di analisi fatta in assenza di perossido di idrogeno, abbiamo riscontrato due comportamenti diversi in funzione dei parametri di anodizzazione. Nel caso di anodizzazione effettuata partendo da un valore di corrente pari a 1 mA, il comportamento è risultato simile al campione a corrente costante, con assenza della seconda costante di tempo e valori di Warburg crescenti nel tempo. Nello specifico, questi risultano essere maggiori del campione a corrente costante, raggiungendo un valore di circa 30 k Ω . Questo indica una resistenza maggiore al flusso di ioni all'interno dei nanotubi, elemento importante nel determinare una maggiore resistenza a corrosione di questi.

Nel caso di anodizzazione effettuata con un valore di partenza della corrente pari a 15 mA, invece, il comportamento è risultato diverso. È stata riscontrata infatti la presenza di una seconda costante di tempo, che lascia ipotizzare la formazione di uno strato superficiale, elemento che è stato riscontrato anche tramite analisi al SEM.

Il diverso comportamento dei campioni bamboo shaped in funzione del valore di partenza della corrente di anodizzazione è stato riscontrato anche nel caso di analisi con perossido di idrogeno. Nel primo caso (partenza con un valore di corrente pari a 1

mA), il campione presenta due costanti di tempo sin dai primi giorni, con un valore dell'elemento di Warburg molto maggiore rispetto alle precedenti prove. La presenza di due costanti di tempo è risultata evidente anche nel caso di corrente di partenza pari a 15 mA, con la differenza che il valore dell'elemento di Warburg risulta essere molto maggiore, così come la fase della capacità. Di contro, la resistenza del layer risulta essere più bassa di un ordine di grandezza, indicando una scarsa resistenza del film al passaggio di ioni. Questo comportamento lascia ipotizzare una resistenza del film meno efficiente nei confronti della corrosione.

Potendo analizzare tutti i campioni e i valori dei vari elementi dei circuiti, possiamo quindi dedurre innanzitutto come la presenza del perossido di idrogeno ha portato a una crescita dei valori, presumibilmente a causa della formazione dello strato superficiale tipico delle leghe a base di titanio. Questo strato ha quindi comportato sia la nascita di una seconda costante di tempo, sia la crescita dei parametri di resistenza e capacità. Nello specifico, nel caso del campione bamboo shaped della terza prova è stato riscontrato un maggiore valore della resistenza e della capacità; questo ci permette di ipotizzare la nascita di un layer compatto più resistente al passaggio di ioni, che porta a una resistenza maggiore nei confronti dei fenomeni corrosivi.

In conclusione, la corrosione risulta, come detto, un fenomeno altamente dannoso negli impianti a lungo termine, con delle difficoltà insite nel fatto che spesso i materiali devono anche garantire il soddisfacimento di alcuni requisiti meccanici stringenti. Per questo motivo nel corso degli ultimi anni si è pensato a delle modifiche superficiali invece che delle modifiche di bulk; queste, infatti, possono non solo portare a un miglioramento della resistenza a corrosione, ma anche a una migliore e più efficiente osteointegrazione, portando nel tempo a una diminuzione dei fallimenti protesici. Per questo motivo e per quanto evidenziato in letteratura, i nanotubi si pongono come una scoperta innovativa e potenzialmente ottimale per la risoluzione di molti di questi problemi.

Nel complesso l'anodizzazione delle leghe a base di titanio risulta quindi una strada promettente non solo nell'aumentare l'integrazione delle protesi, ma anche nel limitare i fenomeni corrosivi. I risultati ottenuti quindi, seppur di natura preliminare ed esplorativa, aprono la strada a ulteriori studi e approfondimenti, quali l'analisi dello strato superficiale formatosi, o l'applicazione di parametri di anodizzazione che comportano una stabilizzazione del film più efficace e rapida.

Bibliografia

- [1] Lodata E, Kaplan W. Osteoarthritis. In: Priority Medicines for Europe and the World: 2013 Update Report. Geneva: World Health Organization; 2013. pp. 68–74.
- [2] Grässel, S., & Muschter, D. (2020). Recent advances in the treatment of osteoarthritis. *F1000Research*, 9, 325. <https://doi.org/10.12688/f1000research.22115.1>.
- [3] Evans, J. T., Evans, J. P., Walker, R. W., Blom, A. W., Whitehouse, M. R., & Sayers, A. (2019). How long does a hip replacement last? A systematic review and meta-analysis of case series and national registry reports with more than 15 years of follow-up. *The Lancet*, 393(10172), 647–654. [https://doi.org/10.1016/s0140-6736\(18\)31665-9](https://doi.org/10.1016/s0140-6736(18)31665-9).
- [4] Jennison, T., MacGregor, A., & Goldberg, A. (2023). Hip arthroplasty practice across the Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) over the last decade. *Annals of the Royal College of Surgeons of England*, 105(7), 645–652. <https://doi.org/10.1308/rcsann.2022.0101>.
- [5] Guo, L., Naghavi, S. A., Wang, Z., Varma, S. N., Han, Z., Yao, Z., Wang, L., Wang, L., & Liu, C. (2022). On the design evolution of hip implants: A review. *Materials & Design*, 216, 110552. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110552>.
- [6] Pande, S., & Dhattrak, P. (2021). Recent developments and advancements in knee implants materials, manufacturing: A review. *Materials Today Proceedings*, 46, 756–762. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.465>.
- [7] Jimenez-Marcos, C., Mirza-Rosca, J. C., Baltatu, M. S., & Vizureanu, P. (2022). Experimental research on new developed titanium alloys for biomedical applications. *Bioengineering*, 9(11), 686. <https://doi.org/10.3390/bioengineering9110686>.
- [8] Basketter, D. A., Briatico-Vangosa, G., Kaestner, W., Lally, C., & Bontinck, W. J. (1993). Nickel, cobalt and chromium in consumer products: a role in allergic contact dermatitis? *Contact Dermatitis*, 28(1), 15–25. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0536.1993.tb03318.x>.
- [9] Niinomi, M., Nakai, M., & Hieda, J. (2012). Development of new metallic alloys for biomedical applications. *Acta Biomaterialia*, 8(11), 3888–3903. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.06.037>.
- [10] Stohs, S. (1995). Oxidative mechanisms in the toxicity of metal ions. *Free Radical Biology and Medicine*, 18(2), 321–336. [https://doi.org/10.1016/0891-5849\(94\)00159-h](https://doi.org/10.1016/0891-5849(94)00159-h).
- [11] Zavanelli, R. A., Henriques, G. E. P., Ferreira, I., & De Almeida Rollo, J. M. (2000). Corrosion-fatigue life of commercially pure titanium and Ti-6Al-4V alloys in different storage environments. *Journal of Prosthetic Dentistry*, 84(3), 274–279. <https://doi.org/10.1067/mpr.2000.108758>.
- [12] Savio, D., & Bagno, A. (2022). When the total Hip Replacement fails: A review on the Stress-Shielding Effect. *Processes*, 10(3), 612. <https://doi.org/10.3390/pr10030612>.

- [13] Haydar, H. J., Al-Deen, J., AbidAli, A. K., & Mahmoud, A. A. (2021). Improved performance of Ti6Al4V alloy in Biomedical applications - Review. *Journal of Physics Conference Series*, 1973(1), 012146. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1973/1/012146>.
- [14] Van Noort, R. (1987). Titanium: The implant material of today. *Journal of Materials Science*, 22(11), 3801–3811. <https://doi.org/10.1007/bf01133326>.
- [15] Senopati, G., Rashid, R. a. R., Kartika, I., & Palanisamy, S. (2023). Recent development of Low-Cost B-Ti alloys for biomedical applications: A review. *Metals*, 13(2), 194. <https://doi.org/10.3390/met13020194>.
- [16] Eliaz, N. (2019). Corrosion of Metallic Biomaterials: A Review. *Materials*, 12(3), 407. <https://doi.org/10.3390/ma12030407>.
- [17] Bocchetta, P., Chen, L., Tardelli, J. D. C., Reis, A. C. D., Almeraya-Calderón, F., & Leo, P. (2021). Passive layers and corrosion resistance of biomedical Ti-6Al-4V and B-Ti alloys. *Coatings*, 11(5), 487. <https://doi.org/10.3390/coatings11050487>.
- [18] Khorasani, A. M., Goldberg, M., Doeven, E. H., & Littlefair, G. (2015). Titanium in Biomedical Applications—Properties and Fabrication: A review. *Journal of Biomaterials and Tissue Engineering*, 5(8), 593–619. <https://doi.org/10.1166/jbte.2015.1361>.
- [19] Ho, W. (2007). A comparison of tensile properties and corrosion behavior of cast Ti–7.5Mo with c.p. Ti, Ti–15Mo and Ti–6Al–4V alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 464(1–2), 580–583. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.10.054>.
- [20] Wang, Y., & Zheng, Y. (2009). Corrosion behaviour and biocompatibility evaluation of low modulus Ti–16Nb shape memory alloy as potential biomaterial. *Materials Letters*, 63(15), 1293–1295. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.02.062>.
- [21] Yang, J., Song, Y., Dong, K., & Han, E. (2022). Research progress on the corrosion behavior of titanium alloys. *Corrosion Reviews*, 41(1), 5–20. <https://doi.org/10.1515/corrrev-2022-0031>.
- [22] Rajendran, N., & Nishimura, T. (2007). Crevice corrosion monitoring of titanium and its alloys using microelectrodes. *Materials and Corrosion*, 58(5), 334–339. <https://doi.org/10.1002/maco.200604022>.
- [23] Cao, S., Lim, C. V. S., Hinton, B., & Wu, X. (2016b). Effects of microtexture and Ti3Al (α_2) precipitates on stress-corrosion cracking properties of a Ti-8Al-1Mo-1V alloy. *Corrosion Science*, 116, 22–33. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.12.012>.
- [24] Jesus, J., Borrego, L., Ferreira, J., Costa, J., & Capela, C. (2020). Fatigue crack growth under corrosive environments of Ti-6Al-4V specimens produced by SLM. *Engineering Failure Analysis*, 118, 104852. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2020.104852>.
- [25] Mavrogenis, A. F., Dimitriou, R., Parvizi, J., & Babis, G. C. (2009). Biology of implant osseointegration. *PubMed*, 9(2), 61–71. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19516081>.
- [26] Butt, A., Hamlekhan, A., Patel, S., Royhman, D., Sukotjo, C., Mathew, M. T., Shokuhfar, T., & Takoudis, C. (2014). A novel investigation of the formation of titanium oxide nanotubes on thermally formed oxide of Ti-6Al-4V. *Journal of Oral Implantology*, 41(5), 523–531. <https://doi.org/10.1563/aaid-joi-d-13-00340>.

- [27] Azhang Hamlekhan, Christos Takoudis, Cortino Sukotjo, et al. *Journal of Nanotechnology and Smart Materials. Recent Progress toward Surface Modification of Bone/Dental Implants with Titanium and Zirconia Dioxide Nanotubes*, 2014.
- [28] Cheng, Y., Yang, H., Yang, Y., Huang, J., Wu, K., Chen, Z., Wang, X., Lin, C., & Lai, Y. (2018). Progress in TiO₂ nanotube coatings for biomedical applications: a review. *Journal of Materials Chemistry B*, 6(13), 1862–1886. <https://doi.org/10.1039/c8tb00149a>.
- [29] Fu, Y., & Mo, A. (2018). A review on the electrochemically self-organized Titania nanotube arrays: synthesis, modifications, and biomedical applications. *Nanoscale Research Letters*, 13(1). <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2597-z>.
- [30] Mor, G. K., Varghese, O. K., Paulose, M., Shankar, K., & Grimes, C. A. (2006). A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(14), 2011–2075. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.04.007>.
- [31] Yang, L., Luo, S., Cai, Q., & Yao, S. (2010). A review on TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, properties, and sensing applications. *Chinese Science Bulletin*, 55(4–5), 331–338. <https://doi.org/10.1007/s11434-009-0712-3>.
- [32] Yu, H., Chen, J., Zhang, S., Yu, Y., Wang, S., & Ye, M. (2022). Effects of electrolyte composition on the growth and properties of titanium oxide nanotubes. *Electrochemistry Communications*, 135, 107217. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2022.107217>.
- [33] Mohan, L., Dennis, C., Padmapriya, N., Anandan, C., & Rajendran, N. (2020). Effect of electrolyte temperature and anodization time on formation of TiO₂ nanotubes for biomedical applications. *Materials Today Communications*, 23, 101103. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101103>.
- [34] David, T. M., Dev, P. R., Wilson, P., Sagayaraj, P., & Mathews, T. (2021). A critical review on the variations in anodization parameters toward microstructural formation of TiO₂ nanotubes. *Electrochemical Science Advances*, 2(4). <https://doi.org/10.1002/elsa.202100083>.
- [35] Yaseen, Z. A., & Yiseen, G. A. (2016). Morphology of Porous Silicon Nanostructures in p-type Silicon Based on Novel Comparison between Two Electrochemical Cells Design. *International Journal of Electrochemical Science*, 11(3), 2473–2485. [https://doi.org/10.1016/s1452-3981\(23\)16118-9](https://doi.org/10.1016/s1452-3981(23)16118-9).
- [36] Allam, N. K., Shankar, K., & Grimes, C. A. (2008). Photoelectrochemical and water photoelectrolysis properties of ordered TiO₂ nanotubes fabricated by Ti anodization in fluoride-free HCl electrolytes. *Journal of Materials Chemistry*, 18(20), 2341. <https://doi.org/10.1039/b718580d>.
- [37] Chen, X., Schriver, M., Suen, T., & Mao, S. S. (2007). Fabrication of 10 nm diameter TiO₂ nanotube arrays by titanium anodization. *Thin Solid Films*, 515(24), 8511–8514. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.03.110>.
- [38] Frayret, J., Pointeau, R., & Caprani, A. (1981). Anodic behaviour of titanium in acidic chloride containing media (HCl–NaCl). Influence of the constituents of the medium—I. Study of the stationary current. Calculation of the overall reaction orders. *Electrochimica Acta*, 26(12), 1783–1788. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(81\)85164-x](https://doi.org/10.1016/0013-4686(81)85164-x).

- [39] Valota, A., LeClere, D. J., Hashimoto, T., Skeldon, P., Thompson, G. E., Berger, S., Kunze, J., & Schmuki, P. (2008). The efficiency of nanotube formation on titanium anodized under voltage and current control in fluoride/glycerol electrolyte. *Nanotechnology*, 19(35), 355701. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/35/355701>.
- [40] Kaneco, S., Chen, Y., Westerhoff, P., & Crittenden, J. C. (2006). Fabrication of uniform size titanium oxide nanotubes: Impact of current density and solution conditions. *Scripta Materialia*, 56(5), 373–376. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.11.001>.
- [41] Luan X, Guan D, Wang Y. Facile Synthesis and Morphology Control of Bamboo-Type TiO₂ Nanotube Arrays for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells. *J Phys Chem C* 2012; 116: 14257–14263.
- [42] Lazanas, A. C., & Prodromidis, M. I. (2023). Electrochemical Impedance Spectroscopy—A tutorial. *ACS Measurement Science Au*, 3(3), 162–193. <https://doi.org/10.1021/acsmeasuresciau.2c00070>.
- [43] Yang, Z., & Wu, H. (2001). The electrochemical impedance measurements of carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 343(3–4), 235–240. [https://doi.org/10.1016/s0009-2614\(01\)00710-2](https://doi.org/10.1016/s0009-2614(01)00710-2).
- [44] Say, W. C., Chen, C. C., & Shiu, Y. H. (2009). Monitoring the effects of growing titania nanotubes on titanium substrate by electrochemical impedance spectroscopy measurement. *Japanese Journal of Applied Physics*, 48(3R), 035004. <https://doi.org/10.1143/jjap.48.035004>.
- [45] International Organization for Standardization. (2018). ISO 8199:2018 – Water quality: General requirements and guidance for microbiological examinations by culture. Geneva, Switzerland: ISO.

Ringraziamenti

Ai miei relatori, per avermi dato questa possibilità e per avermi seguito lungo tutto il percorso di stesura della tesi. Un ringraziamento speciale al prof. Leonardo Iannucci, per la sua comprensione, gentilezza e disponibilità nei miei confronti.

A tutti coloro che sono stati presenti durante questo percorso, per il supporto e l'aiuto datomi in ogni circostanza.

A tutti coloro che mi sono stati vicini e hanno permesso questo traguardo.