



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE  
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in  
Ingegneria dei Materiali**

**TORNITURA ASSISTITA DA VIBRAZIONE ULTRASONICA  
(UVT) DELLA LEGA DI MAGNESIO AZ31 PER  
APPLICAZIONI BIOMEDICALI**

*Relatrice: Prof.ssa Stefania Bruschi*

*Co-relatrice: Dr. Rachele Bertolini*

*Studente: MARTINA BERNARDI*

ANNO ACCADEMICO 2017/2018







## SOMMARIO

L'obiettivo di questa tesi è quello di ottenere un miglioramento nella resistenza a corrosione della lega di magnesio AZ31 impiegata nell'ambito biomedicale. In particolare la sua applicazione è legata alla realizzazione di parti di protesi umane impiantabili e quindi a contatto con i tessuti corporei. Questa peculiarità, fa sì che l'attenzione venga focalizzata principalmente sulla superficie ottenuta con diversi metodi di tornitura: Tornitura Convenzionale (CT, Conventional Turning) e Tornitura con Vibrazione Ultrasonica (UVT, Ultrasonic Vibration Turning); coniugando parallelamente uno studio anche in termini di parametri di taglio utilizzati e il loro effetto sulla topografia. Una volta uscito dalla lavorazione, il pezzo verrà innanzitutto trattato termicamente eseguendo una ricottura, per poi essere caratterizzato sia dal punto di vista microstrutturale che da quello prestazionale. Ci si soffermerà inizialmente sui profili di rugosità per estendere poi il discorso a prove di bagnabilità vere e proprie per valutare l'effettiva influenza della lavorazione sulla superficie. Una seconda fase prevede una serie di test di micro e nano durezza e prove di corrosione messi in atto al fine di valutare anche in questo caso la presenza o meno di vantaggi utilizzando l'uno o l'altro metodo di tornitura. La lavorazione finale, figlia delle varie fasi e problematiche riscontrate durante il percorso, ha portato alla scelta di un rivestito sol-gel tramite sistema ad immersione, scelta obbligata anche dal fatto che il campione presenta una forma cilindrica. Complessivamente si sono rilevati vantaggi più o meno marcati, a seconda di cosa si andava ad osservare, grazie all'utilizzo di una Tornitura a Vibrazione Ultrasonica; l'esito positivo è rimarcato in termini di rugosità, di bagnabilità e quindi di corrosione, rimanendo invece invariato in termini di durezza.



## **ABSTRACT**

The aim of this thesis is to obtain an improvement in the corrosion resistance of the magnesium alloy AZ31 used in the biomedical field. In particular, its application is linked to the realization of implantable human prosthesis parts and therefore in contact with body tissues. This peculiarity means that the attention is mainly focused on the surface obtained with different turning methods: Conventional Turning (CT) and Ultrasonic Vibration Turning (UVT); in parallel combining a study also in terms of cutting parameters used and their effect on topography. Once out of the processing, the piece will first be heat treated and annealed, to be characterized both from a microstructural and a performance point of view. We will focus initially on roughness profiles to then extend the discussion to real wetness tests to evaluate the effective influence of surface processing. A second phase involves a series of tests of micro and nano hardness and corrosion tests carried out in order to evaluate also in this case the presence or not of advantages using one or the other turning method. The final processing, daughter of the various phases and problems encountered during the course, led to the choice of a coated sol-gel through an immersion system, a choice also required by the fact that the sample has a cylindrical shape. Overall there were more or less marked advantages, depending on what was observed, thanks to the use of Ultrasonic Vibration Turning; the positive result is marked in terms of roughness, wettability and therefore corrosion, while remaining unchanged in terms of hardness.





## INDICE

|  |    |
|--|----|
| <b>SOMMARIO</b> .....  | 5  |
| <b>ABSTRACT</b> .....  | 7  |
| <b>Capitolo 1</b> .....  | 13 |
| <b>Il Magnesio e le sue leghe</b> .....                              | 13 |
| 1.1 Introduzione .....   | 13 |
| 1.2 Generalità sul Magnesio .....                                    | 14 |
| 1.2.1 Proprietà fisiche .....  | 15 |
| 1.2.2 Proprietà Tecnologiche .....                                   | 16 |
| 1.3 Leghe di Magnesio .....  | 17 |
| 1.3.1 Classificazione delle leghe .....                              | 18 |
| <b>Capitolo 2</b> .....  | 21 |
| <b>Il Magnesio nel Biomedicale</b> .....                             | 21 |
| 2.1 Introduzione .....   | 21 |
| 2.2 Lega AZ31 .....  | 22 |
| 2.2.1 Composizione e principali proprietà .....                      | 22 |
| 2.3 Comportamento a Corrosione .....                                 | 23 |
| 2.3.1 Chimica della corrosione .....                                 | 24 |
| 2.3.1.1 Corrosione elettrochimica .....                              | 24 |
| 2.3.1.2 Potenziale di equilibrio .....                               | 25 |
| 2.3.1.3 Diagrammi potenziale vs Corrente .....                       | 26 |
| 2.3.1.4 Morfologie di corrosione .....                               | 27 |
| 2.3.1.5 Passivazione dei metalli e protezione dalla corrosione ..... | 27 |
| 2.4 Rivestimenti .....   | 28 |
| 2.4.1 Rivestimenti organici biomedicali .....                        | 30 |
| 2.4.1.1 Rivestimento Ca e P .....                                    | 30 |
| 2.4.2 Metodo Sol-gel .....   | 31 |
| 2.5 Bagnabilità .....  | 31 |
| <b>Capitolo 3</b> .....  | 35 |
| <b>Tornitura a vibrazione ultrasonica</b> .....                      | 35 |
| 3.1 Introduzione .....   | 35 |
| 3.2 Tornitura a Vibrazione Ultrasonica (UVT) .....                   | 35 |
| 3.2.1 Riepilogo sui diversi tipi di UVT .....                        | 36 |
| 3.2.2 Lavorazione assistita da vibrazione monodimensionale .....     | 39 |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 3.3      | Influenza della lavorazione sulla qualità superficiale .....    | 41        |
| 3.4      | Influenza della lavorazione sulla bagnabilità.....              | 42        |
|          | <b>Capitolo 4</b> .....   | <b>43</b> |
|          | <b>Piano Sperimentale</b> .....                                 | <b>43</b> |
| 4.1      | Trattamenti termici .....                                       | 43        |
| 4.2      | Lavorazione .....   | 43        |
| 4.3      | Profilometrie .....   | 45        |
| 4.3.1    | Valutazione rugosità superficiale .....                         | 49        |
| 4.3.1.1  | Parametri di rugosità superficiale .....                        | 50        |
| 4.4      | Misure di bagnabilità .....                                     | 55        |
| 4.5      | Troncatura e inglobatura.....                                   | 59        |
| 4.6      | Spianatura, lucidatura e attacco acido.....                     | 61        |
| 4.6.1    | Microscopio Ottico .....  | 64        |
| 4.7      | Misure di Microdurezza.....                                     | 67        |
| 4.7.1    | Microdurometro.....   | 68        |
| 4.8      | Misure di nano-durezza.....                                     | 70        |
| 4.8.1    | Nanodurometro.....  | 72        |
| 4.9      | Prove di corrosione .....                                       | 74        |
| 4.9.1    | Polarizzazione anodica .....                                    | 75        |
| 4.10     | Rivestimento sol-gel biomedicale .....                          | 78        |
| 4.10.1   | Preparazione campioni.....                                      | 78        |
| 4.10.2   | Dip coater .....  | 79        |
| 4.10.3   | Caratterizzazione rivestimento sol-gel biomedicale .....        | 80        |
| 4.10.3.1 | SEM (Microscopio Elettronico a Scansione).....                  | 82        |
|          | <b>Capitolo 5</b> .....   | <b>85</b> |
|          | <b>Campagna prove</b> .....                                     | <b>85</b> |
| 5.1      | Introduzione .....  | 85        |
| 5.2      | Parametri di tornitura .....                                    | 86        |
| 5.3      | Superfici di tornitura a confronto (CT e UVT).....              | 87        |
| 5.3.1    | Topografie UVT a confronto.....                                 | 90        |
| 5.4      | L'impatto di UVT sulla bagnabilità: confronto tra CT e UVT..... | 93        |
| 5.4.1    | Risultati e analisi dei dati.....                               | 93        |
| 5.5      | Risultati nano-durezze.....                                     | 96        |
| 5.6      | Prove di Corrosione .....                                       | 97        |
| 5.6.1    | <i>Risultati prova di corrosione</i> .....                      | 98        |

|   |            |
|---|------------|
| 5.7 Caratteristiche rivestimento Sol-gel..... | 100        |
| <b>6. CONCLUSIONI</b> .....                   | <b>107</b> |
| <b>7 BIBLIOGRAFIA</b> .....                   | <b>109</b> |



# Capitolo 1

## Il Magnesio e le sue leghe

### 1.1 Introduzione

Il concetto di impianto con materiali biodegradabili non è nuovo, e lo sviluppo di metalli biodegradabili è diventato un oggetto di ricerche degli ultimi 10 anni, per la loro buona combinazione di proprietà meccaniche e biocompatibilità. Molti studi riguardano in particolare le leghe biomedicali del magnesio sottolineando essenzialmente due aspetti: valutazione della corrosione e biocompatibilità delle leghe commerciali. Le leghe di magnesio possono degradare a ioni magnesio nei fluidi biologici e possono essere assorbiti /escreti dal corpo umano. Il degrado / corrosione di queste leghe è promettente per applicazioni ortopediche e cardiovascolari, dal momento che non c'è alcun bisogno di un'operazione chirurgica per la loro rimozione. Grazie al fatto di essere biodegradabile e bioassorbibile quest'ultimo è considerato un ottimo sostituto a vari materiali; l'elevata resistenza e le proprietà meccaniche più vicine a quelle dell'osso naturale (il modulo elastico è di 41-46 GPa), fanno sì che il magnesio sia circa 2,6 e 4,6 volte meno rigido di titanio e acciaio inossidabile rispettivamente e può con ciò contrastare i problemi di schermatura da stress durante trattamenti di frattura ed essere una potenziale alternativa di questi ultimi in un impianto ortopedico convenzionale. L'utilizzo di materiali come questo è stato recentemente intensificato per questo tipo di applicazioni mediche; diversi studi hanno esaminato il comportamento di varie leghe ad ottenere una migliore comprensione di questo materiale e della sua biocompatibilità, caratteristiche di corrosione, tassi di degradazione o citotossicità. Il problema fondamentale è infatti la sua eccessiva velocità di dissoluzione; ecco perché in questa tesi si interverrà con uno specifico rivestimento organico in grado di ridurre la velocità di corrosione dovuta ai fluidi corporei. Lo sviluppo dell'elaborato, si è quindi articolato in tre momenti; Il primo riguarda uno studio iniziale di ricerca sulle caratteristiche del magnesio e la sua applicabilità in ambito biomedicale, seguito da una relativa scelta di parametri di processo per la lavorazione di tornitura. La fase più importante è stata sicuramente quella di caratterizzazione poiché dai risultati ottenuti, quindi al grado di bagnabilità del campione, si è poi potuti passare a quella finale di rivestimento. In

generale le prove sono state eseguite in collaborazione con il laboratorio Te.Si di Rovigo (per quanto riguarda principalmente la parte di tornitura e di caratterizzazione attraverso profilometro, nanoindentatore e SEM) e con i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Industriale (per le prove di bagnabilità, per la determinazione della microstruttura, i test di corrosione ed il rivestimento).

## **1.2 Generalità sul Magnesio**

Le nuove opportunità del magnesio stanno determinando il suo sviluppo soprattutto nel mondo industriale, rispetto alla situazione dei decenni passati quando un più esteso impiego del magnesio era frenato dalla sua scarsa resistenza alla corrosione, dalla spiccata reattività allo stato liquido o di polvere e, non ultimo, dal fattore costo della materia prima e della sua trasformazione (la produzione di magnesio metallico richiede una grossa quantità di energia data la sua alta reattività). Ora è considerato il metallo del futuro per i consistenti vantaggi che può offrire in termini di impatto ambientale e di riduzione delle emissioni tossiche in atmosfera nei processi di riciclaggio, ma in passato ha avuto estesi utilizzi solo in settori particolari quali quello aerospaziale, delle attrezzature sportive e in particolare per organi di veicoli da competizione. Infatti il magnesio non ha avuto stagioni particolarmente favorevoli fino alla metà degli anni '80 quando i maggiori produttori di leghe furono in grado di mettere a punto processi per la fabbricazione di leghe "iperpure" con resistenza alla corrosione significativamente migliorata. Parallelamente l'industria della trasformazione sviluppò interessanti processi di fonderia, essenzialmente di pressocolata, in grado di contenere i costi di produzione. Grazie a queste innovazioni si sono potuti progettare nuovi componenti strutturali in lega di magnesio in grado di sostituire convenientemente le tradizionali parti costruite in acciaio o in alluminio; i vantaggi ottenibili sono legati alle possibilità di sfruttare efficacemente le eccezionali proprietà fisiche che rendono possibile la produzione di pezzi complessi integrando diverse funzioni ed evitando al tempo stesso la necessità di onerosi assemblaggi di più parti; non è da sottovalutare l'opportunità di ridurre significativamente la massa delle strutture con tutti i vantaggi legati alle minori sollecitazioni dinamiche degli organi meccanici.

### 1.2.1 Proprietà fisiche

Tabella 1.1 Proprietà fisiche del magnesio.

|                              |                                |
|------------------------------|--------------------------------|
| <b>Numero atomico</b>        | 12                             |
| <b>Massa atomica</b>         | 24.31                          |
| <b>Colore</b>                | Grigio argentato               |
| <b>Densità</b>               | 1.739 g/cm <sup>3</sup> a 20°C |
| <b>Punto di fusione</b>      | 650 °C                         |
| <b>Punto di ebollizione</b>  | 1103°C                         |
| <b>Struttura cristallina</b> | Esagonale compatta             |
| <b>Calore di combustione</b> | 25020 kJ/kg                    |
| <b>Calore di fusione</b>     | 368 kJ/kg                      |
| <b>Calore specifico</b>      | 1025 J/(kg·K) a 20°C           |
| <b>Valenza di stato</b>      | Mg <sup>2+</sup>               |

È il dodicesimo elemento della tavola periodica, e tra i metalli di uso strutturale è considerato quello più leggero in assoluto, con una densità di soli 1,74 kg/dm<sup>3</sup> alla temperatura di 20 °C (è circa un terzo più leggero dell'alluminio); inoltre, a parità di volume, ha costi di trasporto inferiori proprio perché meno pesante. Oltre alla leggerezza e alla inesauribilità, essendo tra gli elementi più diffusi sulla superficie terrestre, ha altre interessanti caratteristiche: la resistenza alla forza dinamica e statica; il carico di snervamento analogo alle leghe di alluminio; l'ottima capacità di smorzare le vibrazioni, di assorbire urti, di schermare le onde elettromagnetiche, di dissipare il calore (conducibilità termica più alta della plastica). Il magnesio, inoltre, per la sua bassa inerzia rappresenta una valida scelta per quelle parti meccaniche che subiscono frequenti e improvvisi cambi di direzione del moto ad alta velocità. Inoltre non è soggetto a stiramento, ovvero al danneggiamento superficiale per spostamento, dovuto ad attrito e causato dalla fusione locale di due punti, quindi non si cricca. Ulteriori caratteristiche fisiche di interesse sono l'amagnetività ed il basso punto di fusione a 650 °C. Inoltre, è riciclabile al 100%, senza alcun degrado delle proprietà fisiche, e con costi energetici di riciclaggio inferiori rispetto agli altri metalli. Quest'ultima caratteristica riduce l'impatto ambientale relativo alla sua produzione rendendolo ben più "ecologico" rispetto ad altri materiali. Gli altri pregi del magnesio e delle sue leghe, sono le interessanti proprietà meccaniche che consentono di ottenere componenti con resistenza meccanica e rigidità specifica (rapportate alla massa) tra le più vantaggiose fra i vari metalli strutturali.

### ***1.2.2 Proprietà Tecnologiche***

Il magnesio ha una ricca storia in campo automobilistico, motociclistico e militare/aeronautico. Può essere lavorato più facilmente rispetto ad altri materiali, in quanto garantisce:

- bassa resistenza agli utensili da taglio;
- possibilità quindi di essere lavorato ad alte velocità di taglio (può infatti essere lavorato alla massima velocità ottenibile dall'utensile e sostanzialmente con meno potenza di quella richiesta dagli altri metalli);
- ottima colabilità (nel processo di pressocolata, il basso contenuto di calore per unità di volume permette una velocità di colata che è frequentemente 1,5 volte più alta di quella del alluminio);
- ottima saldabilità senza perdita di resistenza con metodi tradizionali e con una efficacia superiore al 95% con metalli (in atmosfera controllata);
- buona resistenza alla corrosione (solo con agenti leganti) e all'invecchiamento.

Le caratteristiche fisiche del magnesio permettono di classificarlo come ottimo metallo da fonderia. Le sue leghe possono essere lavorate per colata, estrusione, forgiatura ecc. Importanti sono anche l'eccezionale stabilità dimensionale e l'alta resistenza a impatto e ad ammaccature. Queste caratteristiche lo rendono interessante per l'industria, nonostante alcune precauzioni da osservare trattandosi di un materiale incendiabile più facilmente di altri. Al già citato basso punto di fusione si affianca l'elevata fluidità allo stato liquido, che consente di produrre getti di forma complessa a pareti sottili, e il basso calore specifico, che permette di accelerare il raffreddamento. Il processo tecnologico maggiormente utilizzato è quello di presso-fusione, soprattutto per l'elevata produttività, l'alta precisione, l'elevata qualità e finitura superficiale, la possibilità di ottenere microstrutture fini, anche su pareti sottili e in geometrie complesse, l'elevata fluidità della fusione e i possibili incrementi di velocità del processo fusorio sino al 50%. Infatti, grazie alla buona stabilità dimensionale, il ritiro è costante durante tutto il processo di solidificazione e lo stress da ritiro è praticamente assente. Per quanto riguarda infine la lavorazione per asportazione di truciolo, il magnesio e le sue leghe possono essere lavorati anche a velocità di taglio elevate e con grandi spessori di truciolo, per una ridotta usura degli utensili, con la possibilità inoltre di ottenere ottima finitura superficiale e rugosità fino a 0,1  $\mu\text{m}$ . Dall'altro lato però, il forte potenziale galvanico del magnesio e un'ossidazione superficiale debole, crea un comportamento corrosivo importante a contatto con l'ossigeno e l'azoto



presenti nell'aria . Fortunatamente, un buon design e misure preventive sono disponibili per migliorare il degrado dovuto all'ambiente; i componenti esposti all'umidità e agli agenti atmosferici necessitavano di rivestimenti superficiali quali: anodizzazione, cromatazione o verniciatura con resine epossidiche con evidenti aggravii sui costi di produzione. Ultimamente è stato appurato l'effetto deleterio di impurezze quali Ni, Cu, Fe sulla resistenza alla corrosione; l'intermetallici che si formano instaurano con la matrice circostante celle microgalvaniche in cui la soluzione solida ricca di magnesio, agendo da anodo, si corrode. Un forte miglioramento della resistenza alla corrosione si è avuta con l'impiego di leghe iperpure nelle quali i tenori di nichel e rame sono mantenuti a livelli massimi rispettivamente di 10 e 300 ppm. Anche per il ferro si è verificata la necessità di ottenere livelli di pochi ppm nelle leghe. Con le leghe iperpure, a tenore di impurezze controllato, è attualmente possibile arrivare a discrete proprietà di resistenza alla corrosione atmosferica ottenendo prestazioni a livelli comparabili a molte comuni leghe di alluminio.

### **1.3 Leghe di Magnesio**

In natura, per la sua elevata reattività allo stato liquido o di polvere, si trova combinato con altri elementi, questo è un grande vantaggio poiché richiede una grande quantità di energia per essere prodotto e quindi il costo della materia prima e della sua trasformazione non è da sottovalutare. Grazie a tutti i vantaggi che se ne traggono, il magnesio è quindi ampiamente utilizzato come lega, tipicamente ad elevata purezza, assieme ad elementi come l'alluminio, lo zinco, il rame ed il manganese, i quali ne potenziano le già espresse proprietà. Quelle più diffuse attualmente in commercio sono alligate alle seguenti quantità di altri metalli: più del 9% di alluminio, più del 2% di zinco e piccole quantità di manganese. La quantità massima di elementi in lega è limitata alla solubilità allo stato liquido dell'elemento nel metallo fuso. Generalmente le leghe con una bassa quantità di alluminio sono usate per la produzione di pezzi lavorati plasticamente, mentre quelle a più alta percentuale sono principalmente usate per la colata. L'alluminio ne aumenta la resistenza meccanica, lo zinco migliora tenacità e colabilità, il manganese migliora la resistenza alla corrosione; in alcuni casi si trovano anche alligati con lo zirconio il quale ne affina la grana, il rame che aumenta la fluidità ed il calcio ne diminuisce la densità. L'agente legante più comune e utilizzato di questo metallo alcalino terroso rimane di fatto l'alluminio da cui nasce la lega alluminio-magnesio. Sono in via di sviluppo anche particolari le leghe "rinforzate" da altri elementi, che rientrano nella categoria dei materiali compositi e si

prefiggono un aumento del modulo elastico e un incremento della resistenza sia alla corrosione che al creep. Queste caratteristiche, fanno del magnesio e delle sue leghe, materiali appetibili per l'industria dei trasporti.

### ***1.3.1 Classificazione delle leghe***

Il magnesio è caratterizzato da un reticolo cristallino esagonale compatto che rende difficoltosa la deformazione plastica a temperatura ambiente, in quanto sono disponibili solo tre piani principali di scorrimento, per questa ragione è sempre necessario usare tecniche di deformazione plastica a caldo. Le leghe di magnesio si suddividono in:

- leghe per deformazione plastica, principalmente nella forma di lamiere, lastre, profilati e forgiati;
- leghe da fonderia.

Le prime sono:

1) Mg-Al-Zn

2) Mg-Th-Zr

3) Mg-Th-Mn

4) Mg-Zn-Zr

Quelle da fonderia:

1) Mg-Al-Mn

2) Mg-Al-Zn

3) Mg-Zn-Zr

4) Mg-Terre rare-Zn-Zr

5) Mg-Terre rare-Ag-Zr e/o Th

6) Mg-Th-Zr e/o Zn.

La designazione e la composizione chimica cui si fa riferimento, per le leghe di magnesio è quella ASTM fissata nella ASTM B 275. Le leghe di magnesio vengono solitamente designate da due lettere maiuscole seguite da due o tre numeri. Le lettere indicano i due più importanti elementi di lega presenti: la prima sta per l'elemento in concentrazione più alta e la seconda per l'elemento con la concentrazione immediatamente più bassa; il primo numero che segue le lettere indica la percentuale in peso dell'elemento della prima lettera e il secondo indica la percentuale in peso dell'elemento della seconda lettera (se ci sono solo due numeri). Una eventuale ulteriore lettera indica che la lega ha subito una particolare modifica.

*Tabella 1.2 Classificazione delle leghe di magnesio più comuni.*

| <b>NOME DELLA LEGA</b> | <b>ADDITIVI</b>                | <b>USI</b>                                     | <b>CARATTERISTICHE</b>  |
|------------------------|--------------------------------|--|---|
| <b>AZ91</b>            | 9.0% Al<br>0.7% Zn<br>0.13% Mn | Leghe per colate normali                       | Buona colabilità e buone prestazioni meccaniche sotto i 150°C   |
| <b>AM60</b>            | 6.0% Al<br>0.15% Mn            | Leghe per pressocolata ad alta pressione       | Grande tenacità, resistenza legg.nte minore del AZ91. Preferita per applicazioni strutturali in campo automobilistico |
| <b>AZ31</b>            | 3.0% Al<br>1.0% Zn<br>0.2% Mn  | Prodotti di magnesio per lavorazioni plastiche | Buona estrusione  |
| <b>ZE41</b>            | 4.2% Zn<br>1.2% RE<br>0.7% Zr  | Leghe per colate specialistiche                | Le terre rare migliorano la resistenza a creep alle alte temperature  |
| <b>AS41</b>            | 4.2% Al<br>1.0% Si             | Leghe per colate normali                       | Migliore resistenza a creep della AZ91 alle alte temperature, ma minore resistenza meccanica                          |

Leghe speciali contenenti zinco, zirconio, argento, ittrio e terre rare sono usate per componenti operanti a temperature superiori ai 300°C per notevoli periodi di tempo.

Le lettere seguenti vengono utilizzate per indicare gli elementi di lega nel magnesio:

|               |                |             |              |             |
|---------------|----------------|-------------|--------------|-------------|
| A = alluminio | E = terre rare | H = torio   | K = zirconio | Q = argento |
| Z = zinco     | M = manganese  | S = silicio | T = stagno   |             |

Inoltre per le leghe da fonderia è fondamentale tener conto che il magnesio, per la sua estrema ossidabilità, si infiamma spontaneamente in presenza di ossigeno atmosferico o anche di acqua; in quest'ultimo caso, data la contemporanea liberazione di idrogeno, possono verificarsi delle vere e proprie esplosioni. Da qui la necessità di operare sotto vuoto, in atmosfera inerte o più convenientemente ricoprendo il metallo fuso di "flussi di copertura" costituiti da cloruri di magnesio, calcio, sodio e potassio, che, disponendosi sul bagno liquido di metallo, lo isolano dall'ambiente esterno.

L' alluminio e lo zinco, presenti in tenori non superiori al 10 e 3%, le rendono trattabili termicamente ed hanno un effetto particolarmente benefico migliorando contemporaneamente il carico di rottura e di snervamento. Queste leghe, pur presentando un carico di rottura sufficientemente elevato ed una buona plasticità, hanno alcune limitazioni dovute a:

- carico di snervamento modesto rispetto a quello di rottura;
- difficoltà di ottenere getti sani per una tendenza a dare difetti di fusione, specialmente per forme complicate e di spessore elevato;
- impossibilità di operare a temperature superiori a 130°C perchè la resistenza meccanica decade rapidamente con la temperatura.

Quindi, queste leghe sono caratterizzate da un basso limite di snervamento ed è importante notare come ad un aumento anche lieve della resistenza, corrisponda una forte riduzione dell'allungamento percentuale e di conseguenza una notevole fragilizzazione del materiale ed una riduzione della tenacità a frattura. Il raggiungimento di maggiori caratteristiche meccaniche comporta più alti tenori di Al e Zn che però non superano globalmente l'11%, oltre il quale le leghe risultano eccessivamente fragili. Il lavoro in esame, volto all'individuazioni delle migliori condizioni di lavorazione per materiali per la realizzazione di componenti per protesi, ha previsto l'utilizzo della lega di magnesio AZ31.

# Capitolo 2

## Il Magnesio nel Biomedicale

### 2.1 Introduzione

Il ruolo degli impianti biodegradabili è quello di sostenere la rigenerazione dei tessuti, sanare il trauma specifico e scomparire infine attraverso la degradazione dell'ambiente biologico. Negli ultimi anni, il magnesio (Mg) e le sue leghe stanno dimostrando un grande potenziale da utilizzare come nuova classe di materiali e stanno attirando molta attenzione grazie alle loro caratteristiche di biodegradazione. Nel 2013, la Syntellix Co. in Germania ha ottenuto il marchio CE su una vite in lega di Mg biodegradabile. Dalle applicazioni cliniche fino ad oggi, possiamo vedere che il Mg in forma di viti venivano utilizzate principalmente nelle posizioni di scarico, come le fratture dell'alluce, della mano e del polso e la fissazione dell'innesto osseo della testa femorale. È stato dimostrato (Windhagen et al 2013) che le viti degradabili a base di magnesio sono equivalenti al titanio. Dopo l'impianto, le viti devono fissare la frattura e aumentare la resistenza al taglio dell'osso, quindi per le viti in lega Mg, durante la degradazione in vivo la fissazione meccanica è ancora necessaria per soddisfare il processo di guarigione dell'osso spezzato. Pertanto, la proprietà e l'integrità meccanica degli impianti in lega Mg nell'ambiente fisiologico sono di importanza vitale per le fratture ossee e le lesioni cardiovascolari. Il corpo umano contiene naturalmente ~ 24 g di magnesio, di cui il 60-70% si trova nelle ossa. Poiché i reni regolano il contenuto di magnesio per mantenere l'equilibrio ionico nel corpo umano, gli ioni di magnesio rilasciati durante la degradazione dell'impianto probabilmente non causeranno reazioni dannose. Pertanto, l'uso di dispositivi di fissazione a base di magnesio biodegradabili potrebbe non solo rivelarsi utili per la guarigione dell'osso, ma anche ridurre i costi dell'assistenza sanitaria e avvantaggiare il paziente poiché un secondo intervento chirurgico per rimuovere l'impianto può essere evitato.

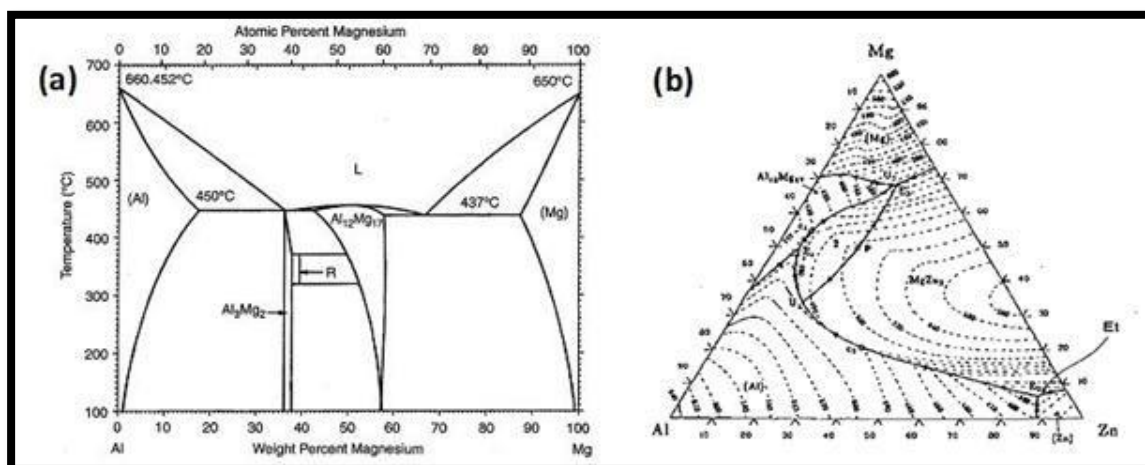
## 2.2 Lega AZ31

Le leghe di magnesio stanno emergendo come potenziali candidati per gli impianti temporanei degradabili grazie alle loro proprietà meccaniche più vicine a quelle dell'osso umano rispetto ad altri metalli, la loro buona biocompatibilità, non tossicità e biodegradabilità.

Tuttavia, una volta posizionati nel corpo umano, tendono a corrodersi troppo rapidamente, allentando la loro stabilità strutturale prima della fine del periodo di completa guarigione. Pertanto, il rapido degrado in ambiente fisiologico limita in larga misura le applicazioni cliniche di queste leghe. Negli ultimi anni, gli studi di ricerca relativi alle applicazioni cliniche delle leghe di magnesio si sono principalmente preoccupati di ridurre il loro tasso di degradazione dovuto alla corrosione.

### 2.2.1 Composizione e principali proprietà

La lega di magnesio AZ31, presenta un 3% di Alluminio e un 1% di Zinco. La massima solubilità dell'alluminio nel magnesio è del 12,7% a 437°C, come si vede nel diagramma di fase in *Figura 2.1*.



*Figura 2.1* Diagramma di fase Mg-Al (a) e Mg-Al-Zn (b).

La lega AZ31 combina un'elevata duttilità a caldo a prestazioni meccaniche di alto livello, la contemporanea presenza di entrambe le caratteristiche non è comune nei metalli (infatti si ricorre a post-trattamenti per migliorarne le caratteristiche), e nonostante ciò quest'ultime risulteranno sempre più pesanti. Ecco perché queste leghe ricadono nella categoria di quelle

lavorabili per deformazione plastica (anche dovuto al così detto comportamento “superplastico” che si presenta alle alte temperature). Tale lega è quindi lavorata per formatura, estrusione, saldatura e sono inoltre in corso di sperimentazione processi di taglio laser. Tuttavia, solo pochi studi erano finalizzati a indagare l'effetto della microstruttura indotta dalla lavorazione sul comportamento alla corrosione. A tal fine, l'obiettivo del presente lavoro è quello di studiare l'effetto di diversi parametri di lavorazione, ovvero la strategia di tornitura sul comportamento di degradazione e bagnabilità della lega di magnesio AZ31; in particolare la strategia sarà quella di aumentare la bagnabilità per ostacolare i fenomeni di degradazione. Un aumento di bagnabilità corrisponde alla presenza di più picchi sulla superficie del campione, punti sopra i quali la goccia poggerà più facilmente; questo comporterà la possibilità di effettuare un rivestimento molto più resistente. I risultati ottenuti hanno, infatti, chiaramente dimostrato che l'attenta scelta dei parametri del processo ha promosso un effetto sinergico che può essere sfruttato per aumentare la durata di servizio degli impianti biodegradabili al magnesio.

*Tabella 2.1 Valori di proprietà a confronto tra mg puro e lega AZ31.*

| <b>Proprietà</b>         | <b>Mg puro</b>         | <b>AZ31</b>            |
|--------------------------|------------------------|------------------------|
| <b>Modulo di Poisson</b> | 0.29                   | 0.30                   |
| <b>Durezza Vickers</b>   | 25-50 HV               | 50-65 HV               |
| <b>Punto di fusione</b>  | 650 °C                 | 600°C                  |
| <b>T° max esercizio</b>  | 150-210°C              | 180-210°C              |
| <b>Densità</b>           | 1739 g/cm <sup>3</sup> | 1775 g/cm <sup>3</sup> |
| <b>Modulo E</b>          | 45 GPa                 | 45 GPa                 |
| <b>Limite elastico</b>   | 82 MPa                 | 155 MPa                |
| <b>Deformazione</b>      | 16 %                   | 10 %                   |

### **2.3 Comportamento a Corrosione**

Una volta posizionato nel corpo umano, la lega di magnesio tende a corrodersi troppo rapidamente, allentando la sua stabilità strutturale prima della fine del periodo di completa guarigione. Pertanto, il rapido degrado in ambiente fisiologico limita in larga misura le applicazioni cliniche di queste leghe. La principale limitazione all'applicazione di queste leghe è appunto il loro comportamento corrosivo. La rapida e non omogenea corrosione può essere anche causa di una degradazione localizzata tipica delle leghe di Mg. Un altro problema è la formazione di idrogeno durante la corrosione: se l'evoluzione del gas è troppo rapida non può

essere assorbita e si verifica un effetto a palloncino. Oltre alla liberazione del gas durante la corrosione della lega Mg, si ha uno spostamento del pH alcalino nelle vicinanze della superficie corrosiva. Negli ultimi anni, gli studi di ricerca relativi a queste applicazioni, si sono principalmente preoccupati di ridurre il tasso di degradazione della corrosione. Le caratteristiche superficiali dell'impianto, in particolare, giocano un ruolo fondamentale nel governare la resistenza alla corrosione e possono essere opportunamente modificate attraverso i processi Severe Plastic Deformation (SPD). È bene che il magnesio da impiegare nei dispositivi di fissazione ossea, presenti una velocità di corrosione, nel fluido corporeo simulato (SBF) a 37 °C, di 0,5 mm/anno insieme a resistenza e allungamento maggiore di 200 MPa e 10%, rispettivamente. Per poter utilizzare con successo le leghe di magnesio come impianti metallici biorassorbibili, il periodo di tempo di degradazione dovrebbe essere sufficiente da consentire agli osteoblasti di iniziare una nuova mineralizzazione ossea e depositare una matrice extracellulare per il proprio supporto prima che l'integrità meccanica dell'impianto venga persa. Generalmente, nelle leghe di magnesio la corrosione interessa l'interfaccia tra la "matrice"  $\alpha$ -Mg e la fase intermetallica  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>. Quest'ultima funge da barriera nelle zone in cui si ha una dimensione grano ridotta, ma allo stesso tempo accelera il fenomeno di corrosione della matrice generando una sorta di micro cella galvanica.

### ***2.3.1 Chimica della corrosione***

I materiali metallici posti a contatto con soluzioni aggressive subiscono, attraverso una serie di fenomeni chimici e fisici, un graduale degrado che viene denominato corrosione, il quale interviene negativamente oltre che sulle caratteristiche superficiali, anche su quelle prestazionali.

#### **2.3.1.1 Corrosione elettrochimica**

Nel caso del magnesio per utilizzo in ambito biomedicale risulta di maggior interesse il caso della corrosione elettrochimica, in particolare a umido.

La corrosione elettrochimica è un fenomeno che avviene sulla superficie metallica dei componenti degli impianti di protesi. Essa rappresenta un pericolo principalmente per due ragioni:



- il processo degradativo riduce l'integrità strutturale dell'impianto;
- il rilascio dei prodotti di degradazione nell'ambiente è potenzialmente tossico per l'ospite.

La combinazione sinergica di erosione elettrochimica e usura, è molto spesso la causa della degradazione dei biomateriali metallici; in particolare questi processi includono una corrosione generalizzata su tutta la superficie del metallo esposto all'ambiente corrosivo, ma anche una forma localizzata dove si ha accumulo della specie corrosiva. Tutto ciò porta ad una rottura prematura dell'impianto e/o al rilascio accelerato del metallo nell'ambiente. Nell'elettrolita il passaggio di corrente è dovuto al movimento degli ioni positivi dall'anodo verso il catodo, mentre nel metallo il passaggio di elettroni crea una corrente elettrica che va dal catodo all'anodo e in questo modo il circuito si chiude. L'insieme di anodo, catodo, elettrolita e conduttore metallico costituisce una cella di corrosione. È ovvio che tutti gli elettroni rilasciati dal metallo devono essere consumati dalla specie riducente poiché il sistema deve risultare elettricamente neutro, quindi l'intensità di corrente anodica risulterà pari a quella catodica e il loro valore corrisponde a quello della corrente di corrosione come da Equazione (2.1):

$$I_{an} = -I_{cat} = I_{corr} \quad (2.1)$$

### 2.3.1.2 Potenziale di equilibrio

L'Equazione (2.2) è la spiegazione dal punto di vista termodinamico del perché il fenomeno corrosivo possa avvenire solo nella condizione in cui l'energia libera del sistema sia minore di zero:

$$\Delta G = -NF\Delta E \quad (2.2)$$

con N valenza degli ioni, F è la costante di Faraday ed E la differenza di potenziale che si instaura all'interno della soluzione.

Attraverso questo potenziale si misura la reattività del materiale il quale risulterà tanto più reattivo quanto più il potenziale sarà negativo.

Quando un metallo è immerso in una soluzione contenente i suoi ioni si stabilisce una condizione di equilibrio secondo la seguente Equazione (2.3) di Nernst:

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M^{2+}]}{[M]} \quad (2.3)$$

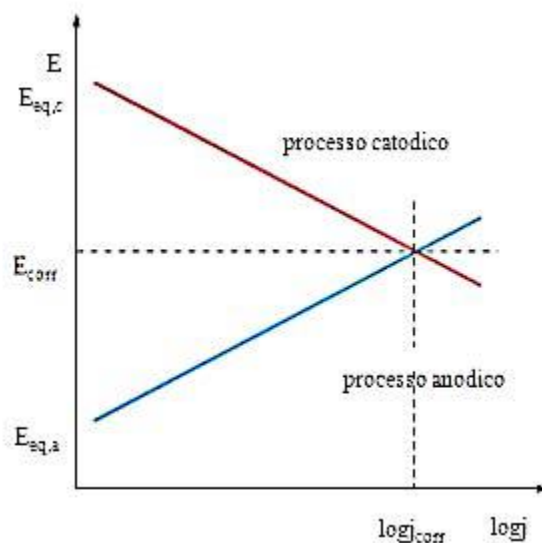
Il condensatore che si forma sulla superficie, con cariche negative nel metallo e ioni positivi rilasciati da esso nell'elettrolita dalla parte opposta, tende a passare in soluzione fino al raggiungimento dell'equilibrio dinamico. Il potenziale che c'è nel micro condensatore è quindi il potenziale di equilibrio dato dall'equazione di Nernst.

### 2.3.1.3 Diagrammi potenziale vs Corrente

In **Figura 2.2** viene riportato il diagramma di Ulick Richardson Evans dal quale, in funzione di corrente e potenziale, si ricavano le curve anodica e catodica ottenute sperimentalmente a partire dal potenziale di equilibrio della reazione.

All'aumentare della corrente il potenziale anodico e catodico si discostano da quello di equilibrio di un valore detto sovratensione e indicato con  $\eta$ . Questo termine sta ad indicare la dissipazione e cresce all'aumentare della velocità di reazione in modo logaritmico.

Dall'intersezione delle due curve caratteristiche si individuano inoltre il potenziale ( $E_{corr}$ ) e la corrente di corrosione ( $i_{corr}$ ).



**Figura 2.2** Rappresentazione delle curve di Evans Potenziale-Corrente.

Il potenziale  $E_{\text{corr}}$  è direttamente misurabile.

Le sovratensioni anodiche hanno segno positivo e sono indicate con  $\eta_a$ , mentre quelle catodiche hanno segno negativo e sono indicate con  $\eta_c$ . Nei processi corrosivi esistono due tipi di sovratensione: la sovratensione di attivazione o di trasferimento di carica e la sovratensione di concentrazione.

#### 2.3.1.4 Morfologie di corrosione

Esistono diverse morfologie di corrosione sui metalli, che dipendono dalla forma e soprattutto dal materiale che si sta trattando. Le due principali morfologie assunte si dividono in:

- corrosione generalizzata;
- corrosione localizzata.

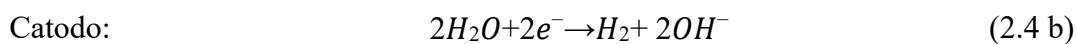
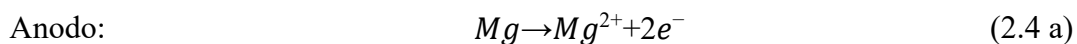
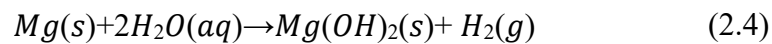
La prima può essere uniforme o disuniforme, ma in entrambi i casi essa coinvolge l'intera superficie del metallo: comporta il graduale assottigliamento del materiale ed è possibile calcolarne la perdita in peso nel tempo. La seconda invece coinvolge solo piccole zone e può assumere diverse morfologie in base alla forma del difetto che provoca: questo tipo di corrosione è molto pericoloso perché può portare alla rottura di un pezzo prima ancora di aver avuto una perdita in peso apprezzabile. In base alla morfologia del danno, la corrosione localizzata assume nomi diversi: ci sono le cricche (transgranulari o intergranulari), la vaiolatura o pitting (penetrante o cavernizzante) e le ulcere.

#### 2.3.1.5 Passivazione dei metalli e protezione dalla corrosione

La passivazione è una tipica tecnica di protezione del metallo, grazie al fatto che si viene a creare uno strato di ossido superficiale che impedisce alla corrosione di raggiungere zone più profonde; in tal caso il metallo si trova in condizioni di passività e se lo strato in qualsiasi modo si danneggia, esso si ricrea nuovamente.

Non è sempre così, perché spesso lo strato è poroso o comunque non ricopre totalmente il metallo e quindi in questi casi lo strato non è protettivo. Considerazioni che non valgono però per il magnesio, con il quale sono state invece eseguite delle prove di immersione in SBF a 37°C seguite da analisi al SEM.

A causa dell'elevata reattività del magnesio puro dovuto al suo potenziale di corrosione altamente negativo (-2,37 V rispetto allo Standard Hydrogen Electrode (SHE)), allo stato attuale le modifiche superficiali ed i trattamenti termici sono serviti a facilitare una corrosione lenta ed uniforme in ambiente acquoso. Da Equazione (2.4) si legge la reazione di degradazione del Mg:



Se la reazione elettrochimica data dall' Equazione 2.4 viene suddivisa nelle sue reazioni anodiche e catodiche, allora sull'anodo il magnesio metallico si sta ossidando nella sua forma ionica rilasciando due elettroni. L'Equazione (2.4 c) mostra la formazione di film di idrossido di magnesio sulla superficie, un ossido passivo che impedisce l'ulteriore corrosione del materiale sottostante. Ciò potrebbe accadere quando l'impianto a base di magnesio si corrode ad una velocità sufficientemente lenta permettendo il tempo per la diffusione delle bolle di gas. Inoltre, la predisposizione di contaminanti come Ni e Cu a fungere da siti catodici, fa sì che si tenda ad accelerare la velocità di corrosione. La lega AZ31 in particolare, contenendo anche un certo quantitativo di Mn, risentirà della formazione di composti secondari come Al-Mn e Al-Mn-Fe, anch'essi responsabili di una maggiore corrodibilità. D'altro canto si è però potuto verificare che, l'impiego di leghe di Mg e non il materiale puro, per quanto riguarda il settore biomedicale, presenta un rallentamento nel fenomeno, rispetto a quello che caratterizzerebbe invece il materiale puro grazie alla presenza di fasi secondarie e gli intermetallici della lega che promuovono la corrosione microgalvanica agendo come siti catodici rispetto alla matrice Mg (sito anodico).

## 2.4 Rivestimenti

La capacità di accelerare la rigenerazione di ossa gravemente ferite, le particolari proprietà meccaniche e la non più necessaria rimozione dell'impianto post intervento, fanno sì che le

applicazioni di materiali metallici biodegradabili siano sempre più in rapida crescita e che vengano introdotti come pionieri per impianti biomedici nei traumi ortopedici. Inoltre, liberarsi di un ulteriore intervento chirurgico, rende questi materiali ottimi sostituti ai convenzionali impianti biomedici come l'acciaio inossidabile e leghe di titanio. Recentemente, il magnesio e le sue leghe hanno suscitato grande interesse per le applicazioni biomediche; esse sono infatti considerate la nuova generazione di materiali ortopedici biodegradabili e biorisorbibili poiché è stato dimostrato negli ultimi anni che il Mg è uno dei principali minerali necessari e vitali per il metabolismo umano, infatti si trova in gran parte nel tessuto osseo. Alcuni studi hanno anche dimostrato che gli ioni di magnesio disciolti possono promuovere l'attaccamento delle cellule ossee e la crescita dei tessuti sugli impianti. Molti ricercatori hanno riportato la biocompatibilità in vitro e in vivo e la biodegradabilità delle leghe a base di magnesio. Tuttavia, la sua applicazione clinica è limitata a causa dell'alto tasso di degradazione in soluzioni fisiologiche dovute alla presenza di ioni cloruro. Inoltre, la corrosione veloce in ambiente fisiologico, specialmente nella fase iniziale dell'impianto, di solito induce una rapida riduzione del supporto meccanico per l'osso rotto prima della guarigione ossea danneggiata. Ci sono generalmente due modi possibili per migliorare la corrosione comportamento delle leghe di Mg:

- personalizzare la composizione e la microstruttura, inclusa la granulometria e tessitura del materiale di base, non solo attraverso la lega ma anche attraverso lo sviluppo di metodi di produzione ottimizzati e la disponibilità di materie prime adatte;
- effettuare trattamenti superficiali o rivestimenti, che producono strati protettivi in ceramica, polimero o compositi.

Poiché la lega di Mg è impegnativa a causa della bassa solubilità di molti elementi nel Mg, i rivestimenti sono di grande importanza e un modo molto attraente per migliorare la resistenza alla corrosione anche nel campo biomedicale. Possono essere suddivisi in due classi: *rivestimenti a conversione* e *rivestimenti depositati*. I rivestimenti di *conversione* sono in situ e sono formati da reazioni specifiche tra il materiale di base e l'ambiente. Tipicamente le superfici del substrato metallico vengono convertite durante un processo chimico o elettrochimico in uno strato di ossido. Relativamente alla superficie metallica originale, lo strato di ossido cresce verso l'interno e verso l'esterno allo stesso modo. I rivestimenti *depositati*, invece, consistono principalmente di materiali a base organica. Per le leghe di Mg tuttavia, a causa dell'alta alcalinità superficiale, prima dell'applicazione di un rivestimento organico è necessario uno speciale trattamento superficiale il quale porta

solitamente ad un livello di conversione. Per le applicazioni biomediche i rivestimenti dovrebbero possedere, oltre alla protezione da corrosione, altre funzioni come un miglioramento della biocompatibilità (o osteointegrazione nel caso di ortopedia), bioattività, capacità antibiotica o capacità di somministrazione locale di farmaci.

### ***2.4.1 Rivestimenti organici biomedicali***

Le tecniche più comuni per contrastare il tasso iniziale di biodegradazione iniziale e mantenere le proprietà meccaniche desiderate, prevedono l'applicazione di un rivestimento protettivo a base organica in grado di ritardare (e non inibire) le reazioni. Il metodo più applicato a ottenere questi rivestimenti è di semplice immersione in una soluzione a base organica. I sistemi compositi possono essere sviluppati con l'uso di pre-trattamenti inorganici. Lo spessore dei rivestimenti a base organica può variare da diversi nanometri nel caso di autoassemblati mostrati fino a diverse centinaia di micron. Le proposte dei ricercatori sulla modifica della superficie delle leghe di Mg, sono di varia natura, a partire dai ceramici inorganici, materiali ibridi oppure organici, ma ciò che ne limita l'applicabilità effettiva è la richiesta di biodegradabilità, oltre alle ovvie proprietà meccaniche per evitare cricature o crepe una volta applicato sul substrato di magnesio. L'obiettivo è quindi di stabilire un'armonia tra le necessità del corpo del paziente e la velocità di degradazione degli impianti.

#### **2.4.1.1 Rivestimento Ca e P**

L'analisi della letteratura ha dimostrato che molti studi si sono concentrati su rivestimenti di fosfato di calcio prodotti utilizzando la conversione o la deposizione, metodi che sono stati sviluppati per applicazioni ortopediche; questi composti sono risultati buoni candidati per applicazioni su impianti in lega di magnesio migliorandone la resistenza a corrosione e aumentandone la biocompatibilità. Tra i composti Ca e P, l'idrossiapatite (HA), è la principale componente minerale dell'osso e risulta avere la stessa composizione chimica e struttura di fase dell'osso umano, potendo quindi formare un legame chimico con il tessuto osseo. I rivestimenti di fosfato di calcio mostrano il vantaggio di migliorare la biocompatibilità degli impianti metallici ed aumentare la crescita ossea nel sito di impianto, pertanto sono state adottate molte

tecniche di trattamento superficiale tra cui la conversione chimica, l'elettrodeposizione e il metodo sol-gel.

### **2.4.2 Metodo Sol-gel**

Tra queste tecnologie, il metodo sol-gel ha ricevuto sempre più attenzione in quanto è una tecnica economica, comoda ed eco-compatibile. Il processo prevede la sintesi di soluzioni colloidali (particelle di diametro comprese tra 1 nm e 1 µm sospese in liquido) che costituiscono i precursori per la successiva formazione di un *gel* (un reticolo inorganico continuo contenente una fase liquida interconnessa) attraverso reazioni di idrolisi e condensazione. Post-trattamenti termici di essiccamento e solidificazione vengono generalmente impiegati per eliminare la fase liquida dal gel, promuovere ulteriore condensazione ed incrementare le proprietà meccaniche.

I suoi numerosi vantaggi, includono anche l'elevata purezza del prodotto, composizione omogenea, e bassa temperatura di sintesi. Può controllare la composizione chimica, la microstruttura dei rivestimenti e preparare rivestimenti omogenei. In questo lavoro presente, il fosfato di calcio è stato usato come protezione sul magnesio AZ31 mediante metodo sol-gel ad immersione, al fine di controllare il tasso di degradazione e al tempo stesso di migliorare la forza di adesione tra il rivestimento e il substrato di magnesio. Il problema riscontrato è attribuibile alla difficoltà del fosfato di calcio nel formare legami chimici con il substrato di magnesio all'interfaccia, a causa della diversa struttura reticolare. Si prevede che lo strato di fosfato di calcio aumenti la bioattività e l'osteconduttività durante la fase iniziale successiva all'impiantazione, agendo come uno strato di rivestimento esterno. Poiché la resistenza di adesione dei rivestimenti di fosfato di calcio su Mg è stata segnalata essere relativamente bassa, il miglioramento delle proprietà adesive del rivestimento di fosfato di calcio sul substrato di Mg è essenziale per il suo uso come impianti. Per lo studio finale dell'adesione (resistenza adesiva), sono state fatte caratterizzazioni tramite microscopia ottica a scansione (SEM) hanno delineato le variazioni di spessore e quindi l'adesione migliore al substrato metallico.

### **2.5 Bagnabilità**

La bagnabilità indica la capacità di una goccia (in fase liquida) di mantenere un contatto attraverso interazioni intermolecolari con una superficie solida, su cui è adagiata, in presenza di una fase gassosa. Il grado di bagnabilità viene determinato dall'equilibrio tra le forze di coesione e di adesione che si formano su una superficie considerata "ideale" (ossia rigida, liscia

ed omogenea); se le prime prevalgono sulle ultime, il liquido bagna la superficie del solido, al contrario, se le forze di coesione all' interno del liquido prevalgono su quelle di adesione il liquido non bagna il solido.

Tipicamente si studia la bagnabilità delle superfici in funzione dell'angolo di contatto  $\theta$ , ossia l'angolo che forma la goccia di liquido appoggiata sulla superficie solida. Attraverso esso sarà possibile determinare il grado di idrofobicità e idrofilicità del substrato:

- $\theta < 90^\circ$ , allora la superficie è idrofilica;
- $90^\circ < \theta < 140^\circ$ , allora la superficie è idrofobica;
- $\theta > 140^\circ$ , allora la superficie è super idrofobica.

Per una superficie isotropica, la goccia d'acqua tende a rimanere di forma sferica a causa del suo stato energetico minimo, in questo caso, nessuna particolare direzione è favorita. Nel caso di superficie anisotropa, la goccia d'acqua tende ad allungarsi nella direzione del canale, formando un ellissoide, e quindi dando un angolo di contatto più piccolo rispetto all'angolo di contatto perpendicolare. La differenza tra questi due angoli è una quantità rappresentativa che caratterizza la bagnabilità anisotropica della superficie. La bagnatura anisotropa è osservata in natura su molte superfici biologiche. Le loro strutture gerarchiche sono uno dei fattori chiave per ottenere una elevata bagnatura anisotropa. Le microtessiture con schemi appropriati hanno un'influenza importante sulle prestazioni della superficie funzionale dei prodotti, tra cui variazione della bagnabilità della superficie per diversi ambienti di applicazione. Il comportamento della bagnabilità dipende da due fattori:

- il primo fattore è il livello di energia superficiale che dipende dalla composizione della sostanza chimica in superficie. Materiali con superficie elevata l'energia crea più idrofilia (come la superficie di questi materiali ha bisogno di più energia per rompere i legami molecolari tra la superficie e il liquido in contatto con esso). Al contrario, i materiali con bassa energia superficiale causano più idrofobicità nelle superfici create da quei materiali. Considerazioni termodinamiche presentate da Young, mettono in relazione la tensione superficiale  $\gamma$  tra solido e vapore ( $\gamma_{SG}$ ), tra solido e liquido ( $\gamma_{SL}$ ) e tra liquido e vapore ( $\gamma_{LG}$ ) con l'angolo di contatto  $\theta$ . In termini di forza di interazione



all'interfaccia, ossia di tensione interfacciale si può pertanto esprimere l'equilibrio con la seguente Equazione (2.5):

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cdot \cos(\theta) \quad (2.5)$$

Se non si rientra però nello specifico caso ideale, come appunto nel nostro caso, è preferibile ricorrere al modello di Wenzel, il quale partendo dall'equazione di Young, tiene conto della rugosità data dalla porosità tramite il parametro  $r$ . La Teoria di Wenzel afferma che l'angolo di contatto reale viene misurato e considerato come l'angolo di contatto tangente all'interfaccia liquido-vapore e la superficie orizzontale del campione.

$$\cos(\theta_m) = r \cdot \cos(\theta_y) \quad (2.6)$$

Dove  $r$  è il rapporto di rugosità,  $\theta_m$  è un angolo di contatto misurato, e  $\theta_y$  è l'angolo di contatto corrispondente alla superficie ideale. In particolare si ha che l'angolo di contatto calcolato con l'equazione di Wenzel è minore per superfici idrofiliche e maggiore per superfici idrofobiche, in quanto a causa della rugosità si ha una maggiore area effettiva nella stessa area geometrica.

- Il secondo fattore è la rugosità e la topografia della superficie. La creazione di superfici microtesturate possono aumentare sia l'idrofilia che idrofobicità.

In questa ricerca, per stimare il livello di superficie bagnabilità, è stato utilizzato il criterio del valore dell'angolo di contatto ( $\theta$ ) e l'angolo di contatto è stato misurato in due direzioni di taglio velocità ( $\theta_c$ ) e velocità di avanzamento ( $\theta_f$ ). Come già affermato, va notato che per aumentare l'idrofilia o l'idrofobicità, possono anche essere usati diversi tipi di rivestimento che tuttavia cambiano la chimica della superficie e non possono essere usati come soluzione stabile e a lungo termine (a causa della necessità di rinnovare il rivestimento). D'ora in avanti si indagherà sull'impatto di superfici microtexturate, create da tornitura con vibrazione ultrasonica (UVT), sulla bagnabilità della superficie.



# Capitolo 3

## Tornitura a vibrazione ultrasonica

### 3.1 Introduzione

I meccanismi di cedimento dei materiali metallici hanno origine molto spesso a partire dalla superficie del manufatto ed è proprio per questo che le performance dei prodotti possono essere notevolmente influenzate dall'integrità superficiale indotta dalle lavorazioni. La resistenza alla corrosione delle leghe di magnesio dipende prevalentemente dalla loro qualità superficiale. Uno degli obiettivi principali è la creazione di trame sulle superfici ispirati alla natura, in modo tale da raggiungere proprietà di notevole spessore. Trame speciali, per esempio ispirate alla pelle degli squali in modo da ridurre la resistenza aerodinamica o ispirate ai piedi di un gecko i quali provocano una sorta di reversibile adesione. Attratti da tali caratteristiche naturali, molti ricercatori negli ultimi anni hanno cercato di creare superfici speciali utilizzando diversi metodi di lavorazione; la creazione di micro / nano trame su le superfici modificano in primis il comportamento tribologico, la bagnabilità, l'adesione, il comportamento ottico e portano ad un miglioramento del trasferimento di calore.

### 3.2 Tornitura a Vibrazione Ultrasonica (UVT)

L'UVT è una tecnologia di lavorazione ancora oggi in via di esplorazione e viene utilizzata con lo scopo di ingegnerizzare le superfici. Con questa tecnica, il movimento alternato ad alta frequenza imposto all'inserto di tornitura, ha importanti conseguenze sia sulla superficie strutturata che sul processo di taglio stesso. È inoltre possibile lavorare materiali fragili quali vetro e ceramica o materiali difficili come il titanio con il vantaggio di aumentare il tempo di vita dell'utensile grazie al fatto che lavora in vibrazione quindi non rimane in contatto in modo prolungato con il materiale. Oltre a diminuire le temperature in gioco, è possibile anche raggiungere miglioramenti nelle proprietà meccaniche e ottiche. Il modello di superficie dato dall' UVT ha riscontrato un grande interesse nei sistemi tribologici, dove le superfici hanno un ruolo chiave. Infatti, le micro-fossette create dopo l'asportazione di materiale dato dalla lavorazione, possono fungere da serbatoio di lubrificante e in questo modo sfruttare la maggior

bagnabilità per creare rivestimenti. Nel corso di questo progetto di ricerca, l'attenzione si è focalizzata sulla ricerca delle migliori condizioni di tornitura come parametri di processo, utilizzando come materiale una barra di AZ31. La principale intenzione è stata quella del miglioramento della qualità superficiale, per incrementare la resistenza alla corrosione del materiale ed accanto ad esso anche tutte le altre proprietà che contribuiscono a renderlo adatto all'applicazione in ambito biomedicale, per la realizzazione di protesi. Per l'ottimizzazione della lavorazione meccanica è stato necessario prestare attenzione a tutti i parametri di lavorazione a partire dalla scelta dell'utensile, fino a quella dei valori di velocità di taglio, velocità di avanzamento, e profondità di passata.

### ***3.2.1 Riepilogo sui diversi tipi di UVT***

In UVT il processo di taglio convenzionale è combinato con vibrazioni ad alta frequenza e bassa ampiezza per raggiungere i miglioramenti già indicati. Le frequenze vanno da pochi kilohertz a 40 kHz con una predominanza di sistemi che lavorano intorno a 20 kHz, mentre le ampiezze variano all'interno di alcune unità di micrometri fino a 100  $\mu\text{m}$ .

La lavorazione assistita da vibrazioni si può suddividere in due modelli a seconda della frequenza di vibrazione:

- *Sistemi risonanti*; se un trasduttore piezoelettrico genera vibrazioni corrispondenti alla frequenza naturale di un sonotrodo a cui è collegato;
- *Sistemi non risonanti*; in cui i segnali di tensione sinusoidali fanno vibrare il trasduttore ad una frequenza inferiore a quella naturale del sistema.

I sistemi risonanti offrono solo frequenze discrete, inoltre la torretta produce ampiezze di spostamento inferiori a 6  $\mu\text{m}$ , cento volte inferiori a quelle prodotte dalle torrette dei sistemi non risonanti.

Un'ulteriore suddivisione di queste due classi, può essere fatta a seconda del movimento dell'utensile vibrante:

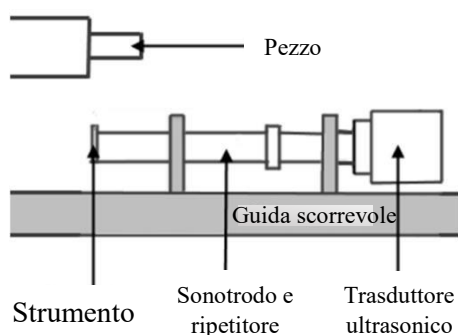
- movimento lineare (1D, lavorazione monodimensionale), in questo caso il sistema lavora su un piano parallelo rispetto al substrato del pezzo, nella stessa direzione della forza di taglio.

- movimento ellittico (2D, lavorazione bidirezionale); in questo caso, l'asse maggiore dell'ellisse è in linea con la forza di taglio e il minore in linea con la forza di spinta. In questo caso l'ampiezza della vibrazione nelle due direzioni può o meno corrispondere.

| Tipo di vibrazione         | Vibrazione in direzione di taglio | Vibrazione in direzione normale | Vibrazione in direzione di taglio/normale | Vibrazione ellittica |
|----------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|---|----------------------|
| Traiettoria punta utensile |                                   |                                 |   |                      |
| Movimento punta utensile   | <b>Sistema 1D</b>                 |                                 |   | <b>Sistema 2D</b>    |

*Figura 3.1 Schematizzazione dei differenti tipi di sistemi di taglio e rispettive traiettorie.*

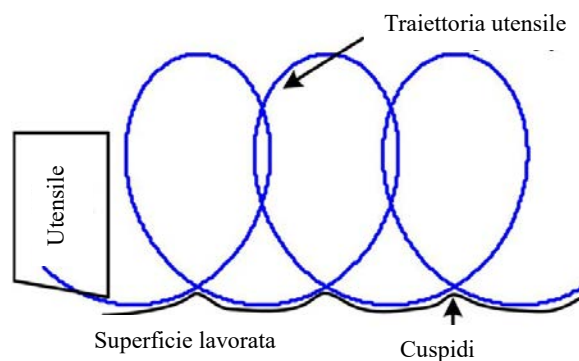
In **Figura 3.2** viene mostrata la torretta utilizzata per la lavorazione con vibrazione assistita 1D. In questo tipo di progettazione, un trasduttore piezoelettrico genera inizialmente delle vibrazioni longitudinali a 40 Hz di frequenza; questo viene poi collegato ad un corno di amplificazione attraverso un sonotrodo. L'energia ultrasonica in input, genera una risonanza longitudinale nel ripetitore dovuta al design specifico del sonotrodo, che causa un aumento di ampiezza della vibrazione. Questa disposizione consente uno spostamento sinusoidale di  $\pm 5 \mu\text{m}$  dell'attrezzo.



**Figura 3.2** Schematizzazione torretta per lavorazione UVT 1D.

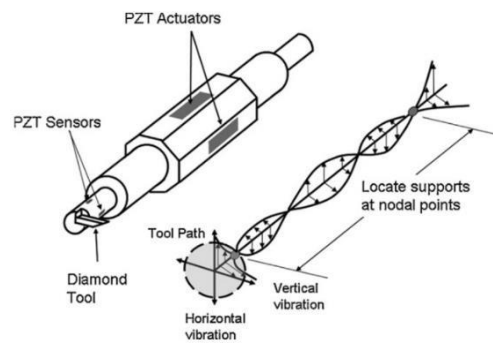
Si è successivamente scoperto che, una decentralizzazione della punta dell'utensile produce un percorso ellittico dello strumento stesso. La vibrazione dell'utensile deriva dall'accoppiamento tra un convertitore piezoelettrico ed un generatore di ultrasuoni a 40 kHz. In questo caso l'ampiezza generata dal complesso sonotrodo-ripetitore si sviluppa verticalmente ed è pari a 6 $\mu$ m. Infine è stata ottenuta una risonanza a flessione posizionando la punta dell'utensile sull'asse del sonotrodo. Il percorso ellittico dello strumento sarà quindi dato dalla somma degli spostamenti verticali e orizzontali della punta dell'utensile.

Torrette non risonanti sono state progettate utilizzando due attuatori piezoelettrici orientati ad angolo retto l'uno rispetto all'altro in parallelo alle direzioni di salita. Per limitare l'interferenza tra le due direzioni, la flessione ha un foro interno a forma di croce. L'utensile è posizionato sul lato opposto degli attuatori. La torretta funziona a 1 kHz con assi ellittici di massimo 5 $\mu$ m.



**Figura 3.3** Movimento ellittico dato dall'utensile.

In **Figura 3.4** è mostrata una torretta 2D risonante implementata da Moriwaki e Shamoto dove una struttura di travi supporta due attuatori piezoelettrici. Alla fine dello strumento viene posizionata la punta dell'utensile. L'unione delle due vibrazioni di flessione ad angoli di 90° fa muovere lo strumento in modo ellittico. Questo sistema può funzionare a frequenze comprese tra 20 e 40 kHz.



**Figura 3.4** Schematizzazione torretta risonante 2D.

### **3.2.2 Lavorazione assistita da vibrazione monodimensionale**

La metodologia UVT 1D è accompagnata da un sistema di coordinate che prevede l'asse X normale rispetto la superficie del pezzo e giace lungo la direzione della profondità di taglio DoC e di vibrazione dell'utensile al contempo. L'asse Y si trova nella direzione di taglio principale, ed infine l'asse Z coincide con la direzione di avanzamento.

Lo strumento vibra armonicamente in una traiettoria lineare, lungo la direzione di taglio nell'asse Y. Una volta fissata la frequenza di vibrazione  $f$ , è possibile delineare una velocità definita velocità critica di taglio. Lo spostamento della punta dello strumento in funzione del tempo può essere descritto dalla seguente Equazione (3.1):

$$y(t) = A \sin(\omega t) + Vt \quad (3.1)$$

Dove  $A$  è l'ampiezza della vibrazione,  $V$  è la velocità di taglio del pezzo e  $\omega$  la frequenza angolare, correlata alla frequenza della vibrazione  $f$  di  $\omega = 2\pi f$ . Per ottenere la velocità dell'utensile, l'Equazione (3.1) che descrive la posizione è derivata come segue:

$$y'(t) = \omega A \cos(\omega t) + V \quad (3.2)$$

Dall'Equazione (3.2) è possibile ottenere la formulazione della velocità di taglio critica precedentemente definita  $V_{crit}$ :

$$V_{crit} = 2\pi f A \quad (3.3)$$

La rottura intermittente del taglio si verifica ad una data frequenza  $f$ , se  $V < V_{crit}$ .

Se il contrario verifica ( $V \geq V_{crit}$ ), l'utensile taglia continuamente il materiale mentre si verifica una variazione armonica della velocità relativa tra l'utensile e il pezzo. Il taglio intermittente ha dimostrato i suoi vantaggi nella lavorazione di materiali duri e fragili. UVT infatti, con il suo peculiare movimento alternato ad alta frequenza, limita l'usura dello strumento da taglio durante la lavorazione. Inoltre, il movimento oscillante della punta abbassa la forza di taglio e aumenta la rimozione del calore. Allo stesso tempo, UVT induce sulla superficie del pezzo una strutturata distintiva che potrebbe migliorare sia le proprietà meccaniche che quelle biologiche e ottiche. L'incremento della distanza ( $d_{cutt}$ ), espressa in millimetri, tra due spazi successivi sulla trama superficiale nella direzione di taglio, può essere calcolata come:

$$d_{cutt} = \frac{V}{60f} \quad (3.4)$$

dove la velocità di taglio e la frequenza sono rispettivamente espresse in m / min e Hz.

Un altro parametro per caratterizzare il ciclo di lavorazione assistito da vibrazioni è il rapporto di velocità orizzontale HSR, ovvero il rapporto tra la velocità del pezzo e la velocità dell'utensile:

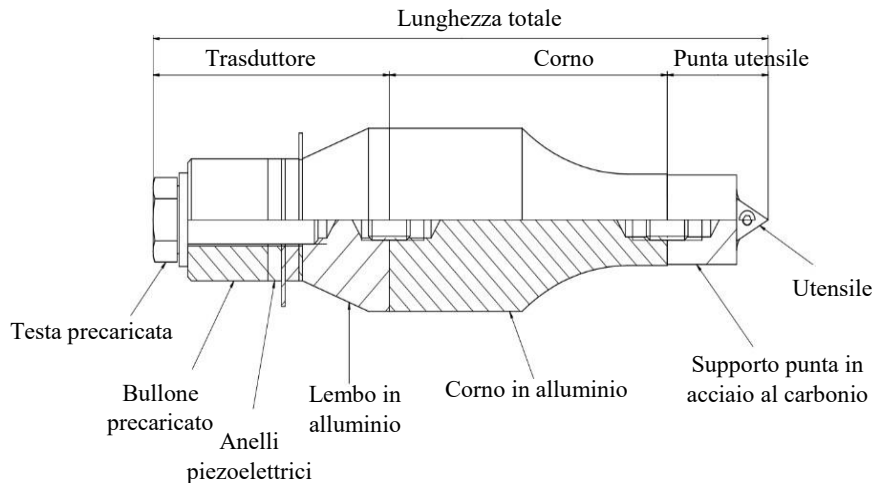
$$HSR = \frac{V}{2\pi f A} \quad (3.5)$$

Per la lavorazione non interrotta il valore HSR è pari o superiore ad uno ( $HSR \geq 1$ ).

Non ci si soffermerà ulteriormente sulle modalità di vibrazione ultrasonica assistita bi-dimensionale in quanto, come già affermato, il sistema adottato in questo lavoro è quello 1D, con lo strumento di taglio che vibra lungo la direzione radiale, perpendicolare a quella di avanzamento. Con questa configurazione è possibile ottenere superfici microstrutturate in cui è possibile calcolare la distanza tra due gap successivi  $d_{cutt}$  usando l'Equazione (3.4).



In **Figura 3.6** viene mostrato il sistema UVT progettato da Di Iorio presso l'Università di Padova, che è stato utilizzato per la sezione sperimentale di questo lavoro.



**Figure 3.6** Design della torretta implementata da Di Iorio presso l'università di Padova.

Aggiungendo la vibrazione ultrasonica lineare al processo, si è dimostrato un miglioramento della resistenza a corrosione e ulteriori benefici come la creazione di superfici di alta qualità con rugosità inferiore ad  $0,1 \mu\text{m}$  e generazione di uno specchio ottico di qualità della superficie. In questo contesto, l'azione di uno strumento ultrasonico può essere utile per creare una superficie meno incline ad essere attaccato dai fluidi corporei senza compromettere la biocompatibilità della lega.

### 3.3 Influenza della lavorazione sulla qualità superficiale

Esistono diversi metodi per la creazione di micro-trame che includono in questo specifico caso la tornitura a vibrazione ultrasonica. La lavorazione effettuata sul materiale, va infatti a condizionare la qualità superficiale del prodotto finito e quindi anche la sua rugosità, responsabile in buona parte anch'essa del processo di dissoluzione / corrosione. Alla luce di ciò gli studi che sono stati condotti sulla lega di magnesio AZ31 non hanno potuto prescindere da considerazioni inerenti alla qualità superficiale, in particolare all'integrità (SI, surface integrity), essendo inoltre verificato che il controllo della corrosione attraverso il miglioramento di SI è economico ed effettivamente valido. Le tecniche di approccio consolidate per agire in questo senso sono di vario tipo, e le tre maggiormente valorizzate sono: alligazione del

materiale con elementi noti per la loro resistenza alla corrosione; applicazione di rivestimenti di vario tipo i quali fungendo da barriera rallentano la cinetica delle reazioni; l'ottimizzazione di processi di deformazione plastica severa, come ad esempio le lavorazioni alle macchine utensili.

### **3.4 Influenza della lavorazione sulla bagnabilità**

Superfici micro-strutturate con modelli e forme appropriate, sono ampiamente utilizzate per migliorare le prestazioni funzionali di parti. In molte applicazioni biomediche e industriali, il metodo di modifica delle microstrutture di superfici per cambiare la proprietà di bagnabilità è diventato importante nel modo di fabbricare parti superidrofobiche o idrofiliche. Parlando di resistenza alla corrosione, non si può esimere dal prendere in considerazione la bagnabilità della superficie. Questa è definita come il processo che porta a contatto un liquido ed una superficie solida. Maggiore è l'affinità tra essi, maggiore è la facilità con cui una goccia tende ad espandersi sulla superficie, maggiore sarà quindi la tendenza del materiale ad essere bagnato, e, per conseguenza logica, a corrodere, in quanto maggiormente esposto ad attacchi da parte dei fluidi esterni. Alla luce di tutto ciò gli studi sulla resistenza alla corrosione sono affiancati da prove di bagnabilità, i cui risultati sono legati non solo al materiale, ma soprattutto alla lavorazione da esso subita e quindi al profilo di rugosità e alla topografia superficiale.

# Capitolo 4

## Piano Sperimentale

### 4.1 Trattamenti termici

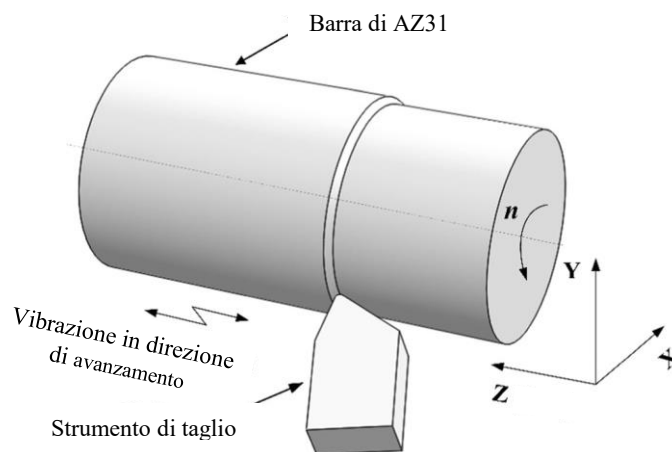
La barra in lega metallica AZ31, prima di passare alla lavorazione al tornio, subisce una ricottura in forno a 340°C per 3 ore, seguita da un raffreddamento lento a temperatura ambiente. In questo modo si garantisce:

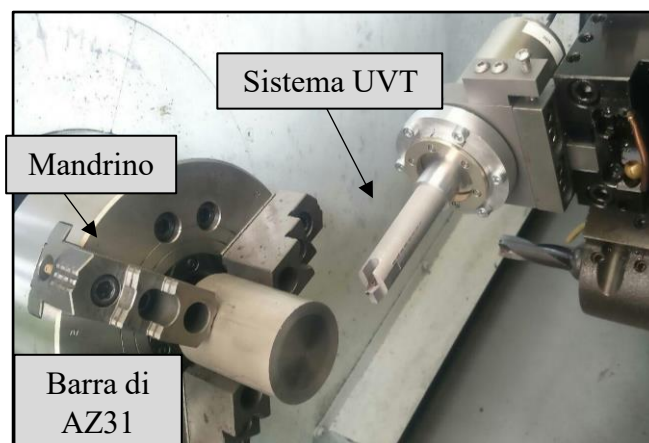
- equilibrio strutturale: trasformazione delle fasi metastabili;
- equilibrio meccanico: riduzione delle tensioni residue interne, incrudimento compreso.

Questo accorgimento sarà utile per prepararli alle fasi successive della lavorazione, rendendo il materiale più dolce e omogeneo, grazie all'alterazione microstrutturale di esso, quale la rimozione dei difetti della struttura cristallina.

### 4.2 Lavorazione

La lega di magnesio AZ31 (trattata in maniera specifica nel capitolo 2) è stato fornito sotto forma di barra di 30 mm di diametro, formata per estrusione e laminazione dall'azienda Dynamic Metals di Padova. Su un tornio (Mori Seiki<sup>TM</sup> NL-1500 CNC) munito di una struttura in acciaio per contenere il sistema UVT, vengono fatti i test di lavorazione; in **Figura 4.1** viene mostrata la direzione del movimento del Sistema UVT durante il taglio.





*Figura 4.1* Principali direzioni di vibrazione durante la tornitura assistita da vibrazione ultrasonica (sopra), foto scattata al tornio del laboratorio Te.Si di Rovigo (sotto).

L'impostazione UVT sperimentale consiste fondamentalmente in un trasduttore piezoelettrico, un sonotrodo, una punta dell'utensile, una configurazione meccanica per adattarsi alla torretta del tornio ed una guida elettronica. Come si può vedere dallo schema della **Figura 4.1**, lo strumento vibra perpendicolarmente alla direzione di avanzamento. Maggiori dettagli si trovano nel paragrafo 3.2.1 relativo ai sistemi UVT. La frequenza di vibrazione, pari a 30 kHz, è stata mantenuta fissa per tutti i test.

Per la lavorazione è stato utilizzato un inserto in carburo di tungsteno rivestito DCGT 11 T3 08-UM GC1105, fornito da Sandvik Coromant<sup>TM</sup>. Per ogni prova è stato adottato un nuovo tagliente, al fine di evitare l'influenza dell'usura dell'utensile sulle caratteristiche della superficie lavorata.

Prima della UVT, le barre di AZ31 sono state preparate con una passata di finitura di tornitura convenzionale per ottenere un diametro di 27 mm, utilizzando lo stesso sistema UVT in cui è stata disattivata la vibrazione ultrasonica. Successivamente, la vibrazione ultrasonica ha assistito a una passata di finitura, in cui una profondità di taglio pari a 0,05 mm è stata impostata per raggiungere un diametro finale di 26.5 mm. Al fine di valutare l'effetto della forma delle fossette sulla bagnabilità della lega, sono state adottate diverse velocità di taglio, cioè 100 m / min e 200 m / min e profondità di passata, 0,05 mm e 0,1 mm, mentre l'avanzamento è stato mantenuto fisso e pari a 0,05 mm / giro.

### 4.3 Profilometrie

La topografia superficiale dei cilindri lavorati è stata ispezionata utilizzando un Sensofar™ Profilometro ottico PLu-Neox con ingrandimento 20x Nikon™ confocale obbiettivo.

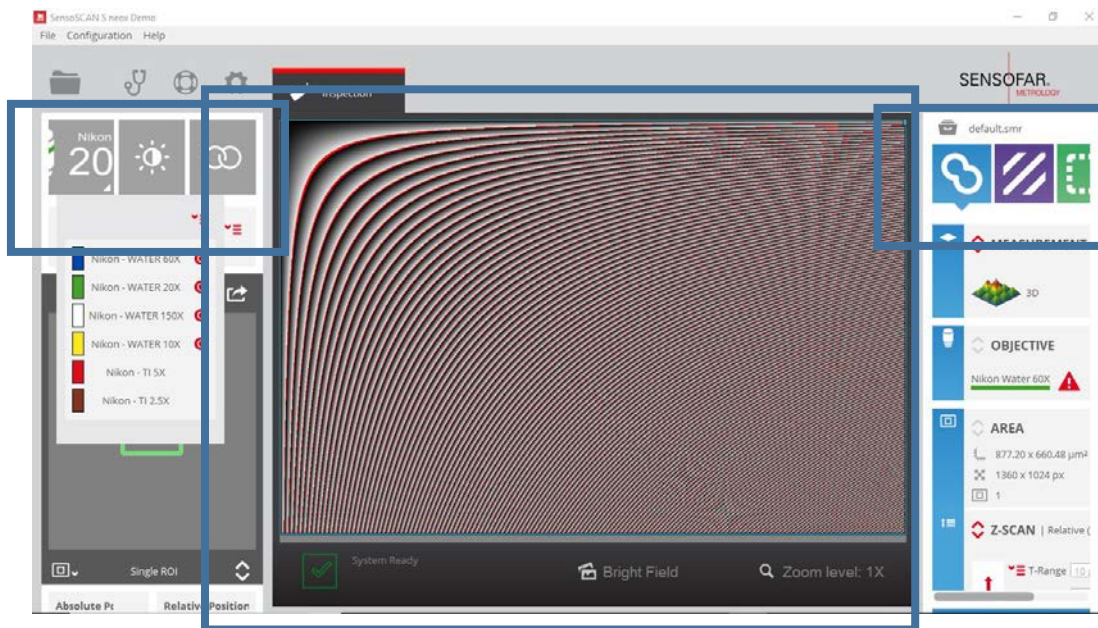
Molto generalmente, sia le superfici naturali che quelle manifatturiere comprendono una forma o una topografia con vari gradi di struttura, ondulazione e rugosità (2D / 3D). Tutte queste caratteristiche di superficie contribuiranno e l'importanza relativa di questi è determinata dall'applicazione. L'obiettivo di una misurazione è valutare - qualificare e quantificare - i diversi contributi, sia a supporto di una ricerca scientifica di base, sia per quanto riguarda un'applicazione industriale di destinazione. A seconda del campo o dell'applicazione, i contributi di struttura, ondulazione e rugosità possono essere classificati come finitura, tattile, texture, difetti, segni, micro-usura e molto altro. In alternativa, l'utente potrebbe cercare di determinare le dimensioni critiche, l'altezza del gradino, il picco-valle, il volume o la pendenza, o anche lo spessore del rivestimento della mappa e altre caratteristiche della superficie. In questo caso in particolare, l'obiettivo è quello di determinare la texture superficiale areale (3D) quindi lo studio sarà legato alla lettura e alle caratteristiche dei picchi e delle valli nonché dei parametri di rugosità che restituisce in output il software. I risultati sono infatti rigorosamente legati ai parametri appropriati come definito dallo standard ISO 25178 sempre più diffuso. La vastità della superficie 3D e le attività di metrologia del profilo 2D in così tante applicazioni scientifiche e industriali puntano direttamente alla pura praticità dell'approccio di Sensofar Metrology. In questo studio, le analisi superficiali sui campioni torniti sono, quindi, state effettuate tramite un profilometro ottico 3D Sensofar™ Plu Neox nel laboratorio TE.SI di Rovigo (*Figura 4.2*), funzionante sia tramite microscopia confocale che per interferometria.



*Figura 4.2 Foto del profilometro ottico 3D Sensofar™ Plu Neox scattata nel laboratorio TE.SI di Rovigo.*

Lo strumento fornisce un'immagine in 3D della superficie con risoluzione nanometrica nella direzione perpendicolare alla superficie (ovvero per quanto riguarda la misura delle rugosità) e micrometrica nelle altre due direzioni. Trattandosi di uno studio dedicato principalmente alla tribologia, tale strumento è risultato particolarmente utile non solo per le misure quantitative effettuate sui campioni ma anche per osservare le variazioni di morfologia della goccia appoggiata sulle diverse trame dei campioni lavorati. È stato così possibile osservare dall'alto il comportamento della goccia sulla superficie di tornitura. A tutto ciò, ci si può interfacciare tramite software SensoSCAN dal quale è possibile eseguire facilmente qualsiasi misura ed è inoltre munito un set di strumenti di base per la visualizzazione e l'analisi dei dati. Per quanto riguarda la parte quantitativa, si parla di profilometria dei campioni UVT e CT; in questo caso il programma ci ha restituito non solo i valori dei parametri di rugosità ( $S_a$ ,  $S_{pk}$ ,  $S_{vk}$ ...), ma anche i profili di rugosità cioè l'andamento dei picchi e delle valli presenti sulla superficie di ogni provino. Possono essere infatti estratti profili reali e superfici sotto forma di file, di punti e ed altre misure. Lo strumento è dotato di tre obiettivi a diverso ingrandimento che vengono monitorati sempre tramite software da un PC; ogni volta che si cambia ingrandimento, bisogna a sua volta modificarlo anche sul programma.

La schermata principale che appare è la seguente:



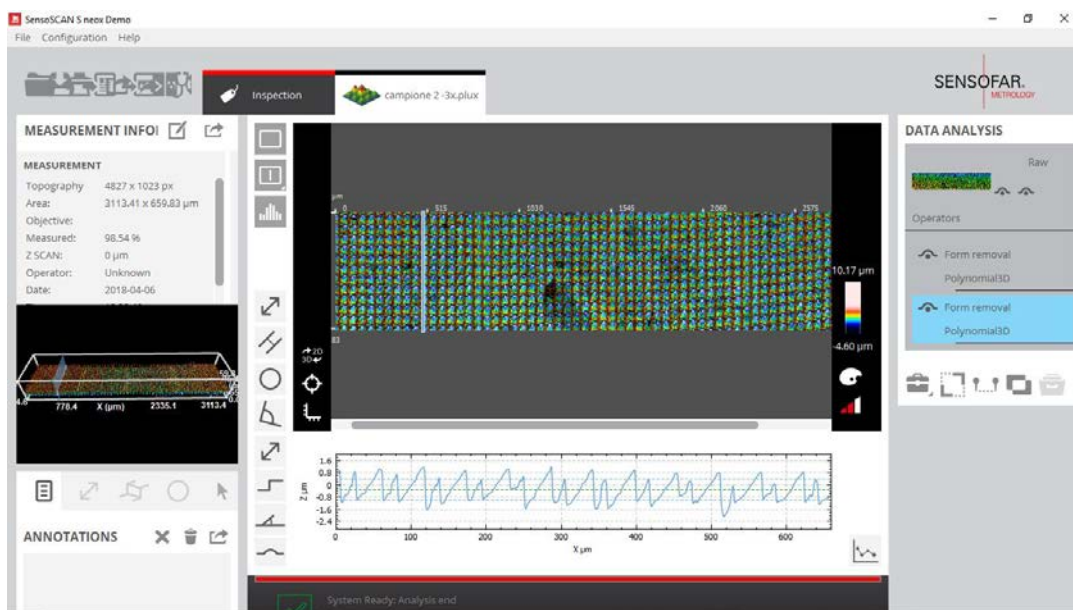
*Figura 4.3* Schermata principale del Software SensoSCAN.

Nella parte sinistra della schermata si individuano i comandi relativi all'immagine in particolare la scelta dell'obiettivo e la messa a fuoco. Il riquadro centrale è quello dove comparirà la zona del campione che si sta esaminando; in questo caso la superficie cilindrica; è bene che il campione, oltre ad essere pulito, sia ben fissato alla base mobile dello strumento, poiché una superficie non perfettamente in piano può risultare non completamente a fuoco. Infine, la parte destra mostra le 3 tecnologie di Sensofar: Confocal, Interferometry e Focus Variation. Quella che verrà utilizzata per questo tipo di lavoro è la scansione confocale, una tecnica di imaging al microscopio che utilizza un'apertura sul piano confocale dell'obiettivo. La luce sfocata viene quindi impedita dall'entrare nel sistema di immagine e viene catturato solo il piano di messa a fuoco sul campione. Le immagini catturate saranno quelle di superfici 3D visibili chiaramente da *Figura 4.4*.



*Figura 4.4 Profilo 3D di un campione tornito.*

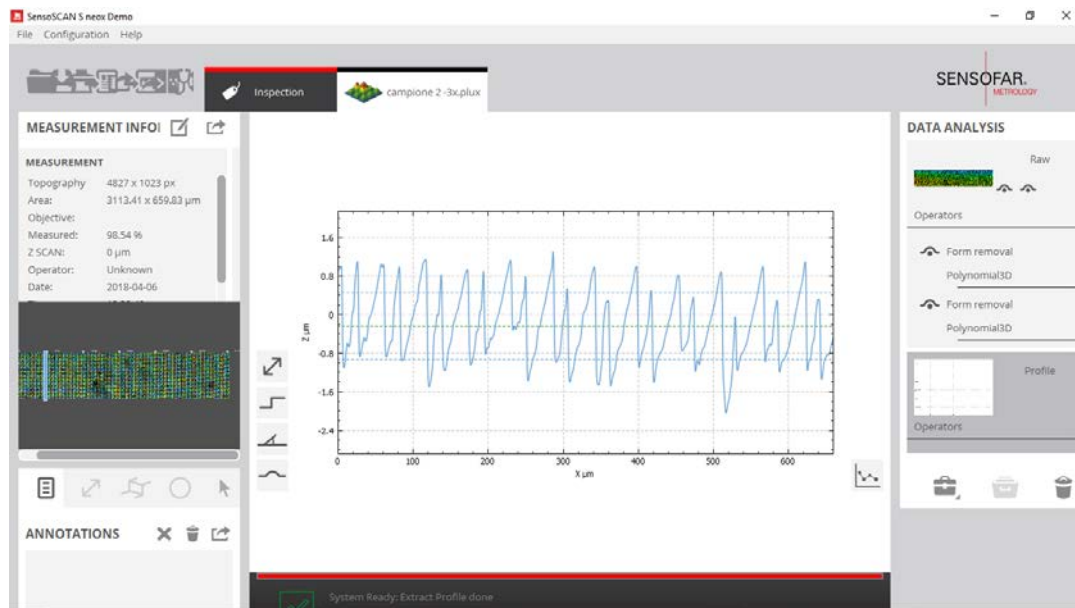
In **Figura 4.5** è stata scattata la schermata dalla quale è possibile valutare il profilo della zona interessata, muovendosi su di essa tramite apposito cursore.



*Figura 4.5 Profilo 2D di un campione tornito.*

Il profilo potrà poi essere estratto (**Figura 4.6**) e da qui lavorare sulle distanze tra picchi e valli e parametri di interesse (tramite Excel).

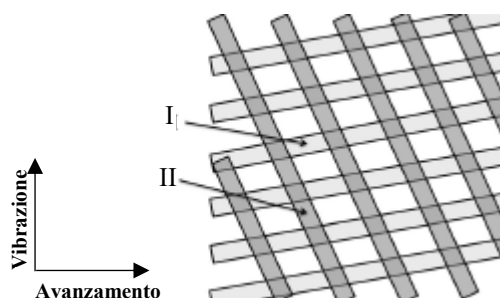




*Figura 4.6 Esempio di profilo estratto dal campione in esame.*

### ***4.3.1 Valutazione rugosità superficiale***

Le superfici dei campioni sono molto spesso affette da irregolarità microgeometriche che possono risultare casuali ovvero seguire un andamento preferenziale, soprattutto quando i pezzi sono sottoposti a lavorazioni con le macchine utensili. In questo progetto, il fatto di lavorare con UVT la lega AZ31, fa sì, quindi, che si creino due direzioni preferenziali sulla superficie del campione; una in direzione dell'avanzamento ed una nella direzione dell'utensile da taglio (ben rappresentato in *Figura 4.7*).



*Figura 4.7 Esempio di trama indotta da lavorazione UVT.*

C'è anche da considerare però il caso CT, dove la direzione preferenziale delle buche sarà solo quella dovuta all'utensile da taglio.

La valutazione della rugosità indotta superficialmente è quindi un aspetto fondamentale, in quanto appunto è inscindibile questo discorso dal considerare gli effetti della lavorazione.

Anche all'interno di questo settore applicativo che è la biomedica, la qualità superficiale risulta vincolante poiché è attraverso essa che il materiale interagisce con l'ambiente fisiologico nel quale si trova. La caratterizzazione dei materiali per quanto concerne in questo ambito, avverrà attraverso la scansione al profilometro ottico PLu-Neox Sensofar™ con obiettivo confocale Nikon™ da 20 ingrandimenti. Tale strumento, già trattato nel paragrafo precedente, permette di caratterizzare le superfici con risoluzione subnanometrica senza alcuna preparazione del campione.

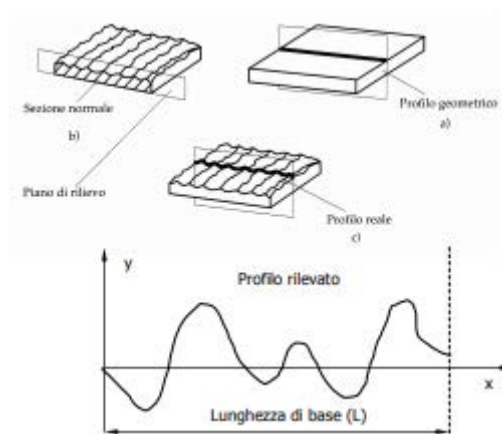
#### 4.3.1.1 Parametri di rugosità superficiale

La maggior parte dei componenti ingegneristici ha la sua funzionalità influenzata dalla finitura superficiale.

Nella lavorazione di tornitura, come in altre lavorazioni di asportazione, il moto di taglio dell'utensile rispetto al pezzo fa sì che si generino dei solchi a spirale sulla superficie lavorata. Tali solchi risultano tanto più pronunciati quanto maggiore è l'avanzamento  $f$  e minore è il raggio di punta dell'utensile  $R$ .

L'elaborazione dei dati, il filtraggio e la valutazione dei parametri della tessitura superficiale sono stati eseguiti secondo la serie ISO 25178.

La rugosità viene definita e misurata immaginando di sezionare la superficie con un piano ad essa ortogonale (**Figura 4.8**).



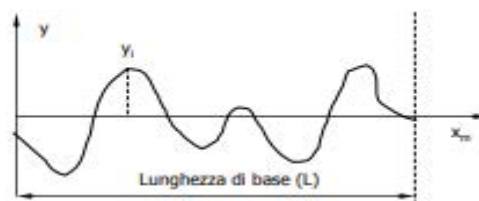
**Figura 4.8** Profilo superficiale visto in sezione.

Quando si parla di rugosità in termini di superficie, il simbolo utilizzato è  $S_a$  e si misura in  $\mu\text{m}$ . Tale valore non è però sufficiente a conferire una visione completa dello stato superficiale; esistono infatti una serie di parametri che definiscono bene il profilo di rugosità, in questo lavoro sono stati presi in considerazione i seguenti, suddivisi come riportato in **Tabella 4.1**:

**Tabella 4.1** Parametri di rugosità considerati.

|                   |   |
|-------------------|---|
| <b>Altezza</b>    | $S_a$ (Altezza media aritmetica)          |
|                   | $S_{sk}$ (Asimmetria)                     |
|                   | $S_{ku}$ (Kurtosis)                       |
| <b>Funzionale</b> | $S_{pk}$ (Altezza del picco ridotta)      |
|                   | $S_{vk}$ (Profondità della valle ridotta) |

- Assunto come asse  $x_m$  la linea media del profilo, si definisce il parametro di rugosità  $S_a$  come il valore medio delle ordinate ( $y_1, y_2, \dots, y_n$ ) del profilo rispetto alla sua linea media.



La rugosità  $S_a$  fornisce un valore di finitura superficiale medio che non discrimina però il tipo di irregolarità; un piano ingegneristico è complesso e non può essere descritto da un singolo parametro perché ognuno di essi rappresenta solo un aspetto della topografia di superficie.

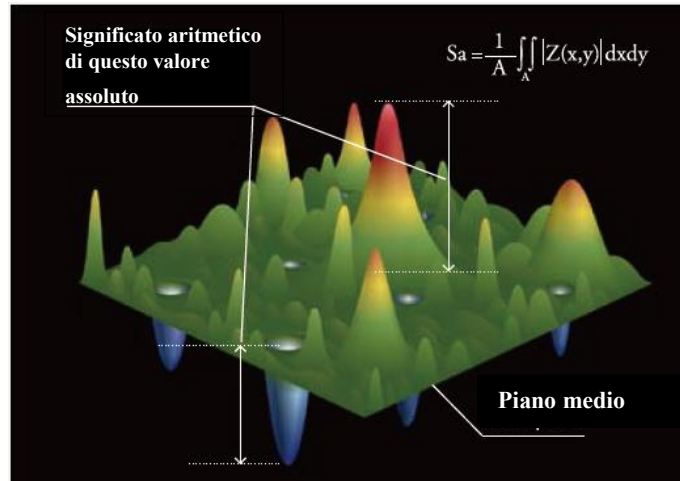


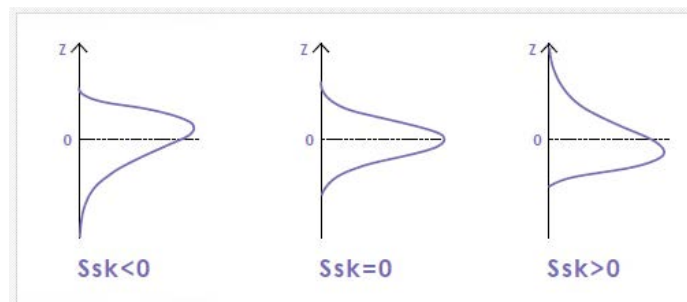
Figura 4.9 Definizione grafica di  $S_a$ .

- $S_{sk}$  (Asimmetria del profilo valutato), mostra se una superficie è dominata da picchi o valli, misurando così il grado di simmetria del profilo rispetto alla linea media.

$S_{sk} < 0$ : la distribuzione dell'altezza è disallineata rispetto al piano medio.

$S_{sk} = 0$ : la distribuzione dell'altezza (picchi e pozzi) è simmetrica attorno al piano medio.

$S_{sk} > 0$ : la distribuzione dell'altezza è inclinata sotto il piano medio.



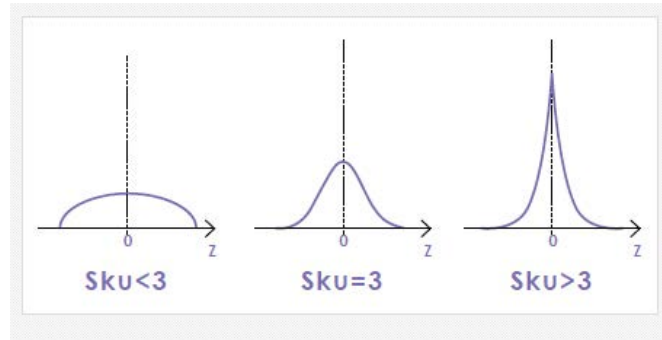
- $S_{ku}$  (Fattore di appiattimento del profilo valutato, kurtosi) è una misura della nitidezza del profilo di rugosità.

$S_{ku} < 3$ : la distribuzione dell'altezza è disallineata rispetto al piano medio.

$S_{ku} = 3$ : la distribuzione dell'altezza è normale. (Parti affiancate e porzioni rientrate)

coesistono.)

$S_{ku} > 3$ : La distribuzione dell'altezza è addizionata.



- $S_{pk}$  ed  $S_{vk}$  (famiglia  $S_k$ ). I parametri della famiglia  $S_k$  derivano dalla curva Abbot-Firestone per una superficie 3D.

$S_{pk}$  (altezza del picco ridotta) rappresenta l'altezza media dei picchi sopra la superficie del nucleo. È un parametro che fornisce informazioni sulle parti superiori dannose della superficie che influenzano lo scorrimento iniziale durante le prove di usura quando i picchi sono gradualmente consumati.

$S_{vk}$  (profondità della valle ridotta). Essenzialmente, questa è una misura della profondità della valle al di sotto della rugosità del nucleo. Ciò indica la profondità dell'area in cui si accumula il fluido applicato alla superficie, che è un'informazione che può essere utilizzata per migliorare le proprietà lubrificanti della superficie stessa.

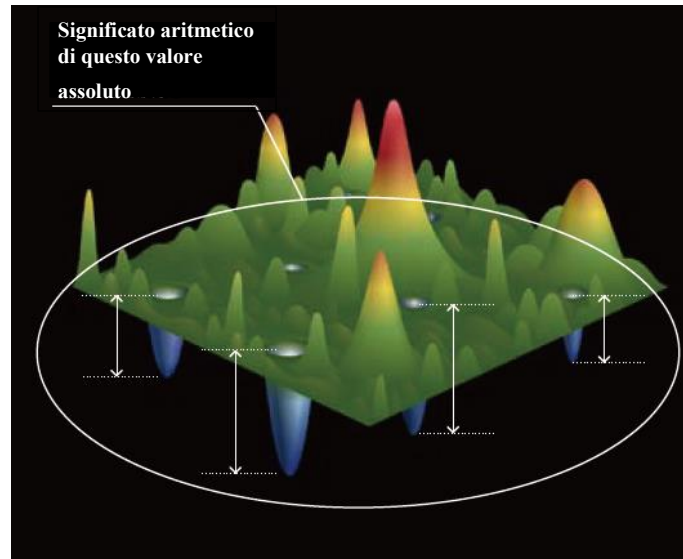


Figura 4.10 Definizione grafica di  $S_{vk}$ .

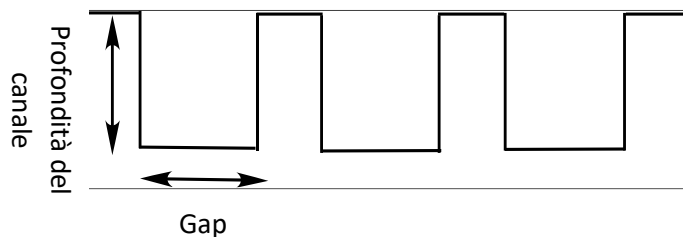
Oltre ai suddetti parametri di tessitura superficiale, è stato preso in considerazione un indicatore aggiuntivo ovvero l'Aspect Ratio (AR) delle fossette, con lo scopo di caratterizzare la trama indotta da UVT.

- **AR** si riferisce al rapporto tra la profondità delle fossette e il diametro medio. La profondità media delle fossette è stata calcolata sulla base di tre misure di profondità eseguite sul profilo 2D, che è stato estratto dalla topografia 3D della superficie lavorata a sei coordinate fisse. Per questo calcolo sono state considerate tre diverse topografie per ogni condizione di taglio.

Il diametro delle fossette  $d_{Gap}$  è considerato uguale alla distanza tra due fossette successive, definito nell'Equazione (5.1):

$$d_{Gap} = \frac{Vc}{60*f} \text{ [mm]} \quad (5.1)$$

Il  $d_{Gap}$  è stato assunto fisso ed è espresso in mm,  $Vc$  è la velocità di taglio in m / min, e  $f$  la frequenza di vibrazione ultrasonica in Hz (30000 Hz). La topografia progettata in termini di distanza tra due picchi successivi, schematizzata banalmente nell'immagine che segue, è regolata dall'Equazione (5.1):



#### 4.4 Misure di bagnabilità

Uno dei principali fattori di biocompatibilità di un impianto è la sua qualità superficiale; l'interazione che si crea tra esso e i tessuti corporei fa sì che l'alto tasso corrosivo dei fluidi umani degradi l'impianto prima del previsto. Si ricorda infatti che la lega di magnesio AZ31 è conosciuta per la sua bassa resistenza a corrosione ma sostituisce materiali come il titanio grazie al fatto che, essendo biocompatibile, può essere lasciato decomporre all'interno del corpo eliminando il "secondo intervento" di rimozioni di alcune parti della protesi.

La qualità della superficie dell'impianto, nel nostro caso lo chiameremo campione, dipenderà dalle proprietà topografiche, fisiche, chimiche e meccaniche e verrà analizzata tramite profilometro dopo una serie di test di bagnabilità. Lo scopo di questi test è di determinare l'idrofilicità o idrofobicità del campione confrontando le condizioni UVT e CT per i diversi parametri di taglio utilizzati. Ovviamente, essendo il fine quello di creare un rivestimento che aumenti la resistenza a corrosione del provino, si considereranno migliori i campioni che prediligono angoli di contatto maggiori e che quindi risultano più bagnabili.

La misura dell'angolo di contatto per valutare la bagnabilità della lega AZ31 sui cilindri lavorati, sono state eseguite applicando una tecnica di caduta statica.

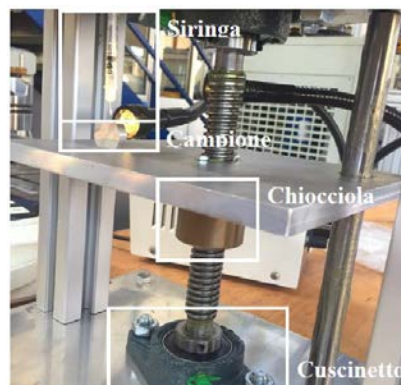
Per permettere una buona esecuzione del test, è necessario che il campione sia posizionato su un piano mobile che può essere regolato in direzione verticale e allo stesso tempo il banco di prova sia stabile per permettere la goccia di restare immobile durante l'acquisizione dell'immagine. Il liquido, acqua distillata, verrà fatto cadere dall'alto tramite una siringa (micrometrica) graduata con portata massima di 100 $\mu$ l in grado di fornire dosi da 10  $\mu$ l (come previsto per l'esecuzione di prove di bagnabilità e come osservabile in **Figura 4.11**).



**Figura 4.11** Siringa utilizzata per il dosaggio della goccia.

È necessario inoltre di munirsi di fotocamera per catturare la foto della goccia sul campione; questa è accompagnata da una sorgente luminosa alogena e ad intensità regolabile per illuminare il campione facilitando la messa a fuoco e rendendo la goccia definita e ben visibile nelle immagini che verranno analizzate attraverso il software Imagej da PC.

Una volta preparata la strumentazione utile, si passa al posizionamento del campione nella piastra intermedia. Per avvicinarlo all'ago si utilizza il volantino il quale, facendo ruotare la vite senza fine, fa scorrere la chiocciola alla quale è fissata la piastra (**Figura 4.12**).



**Figura 4.12** Foto del banco prova utilizzato per i test di bagnabilità.

Una volta arrivati alla distanza desiderata, si passa al posizionamento della fotocamera e della sorgente luminosa. La fotocamera Prosilica GT™ è collegata ad un Pc tramite cavo, e viene monitorata da schermo tramite il software LabView, da dove verrà inoltre catturata la foto nel momento stesso in cui la goccia tocca la superficie del campione; ecco perché è necessario che per questo tipo di test siano presenti due addetti, uno che faccia cadere la goccia ed un secondo che acquisisca l'immagine.





*Figura 4.13 Foto del banco prova assemblato.*

La prova è stata eseguita su tutti e otto i campioni torniti seguendo la medesima procedura operativa; sono stati preparati e puliti in ultrasuoni per 15 minuti e maneggiati con cura evitando il contatto con le mani o altre sostanze che avrebbero potuto intaccare la superficie di grasso o sporcizia.

Essendo i campioni cilindrici, l'immagine verrà acquisita posizionando il campione lateralmente e non frontalmente, in modo tale da permettere il calcolo dell'angolo di contatto e apprezzare così la tessitura creata dalla lavorazione.

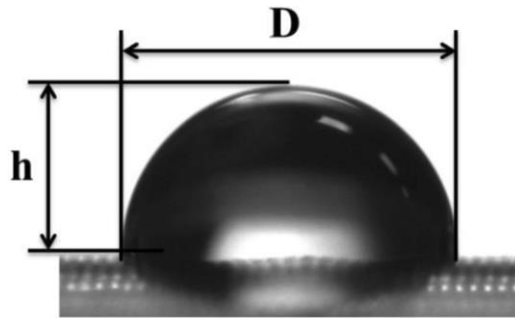
La procedura operativa è stata condotta a temperatura ambiente (25°C) ed ha previsto gli step sopra citati, i quali sono stati seguiti con ripetibilità 8 in modo da poter poi avere un valore di angolo di contatto medio il più accurato possibile.

Una volta procurate le immagini, si è passati al calcolo vero e proprio dell'angolo di contatto tramite il software open source di analisi dell'immagine denominato ImageJ.

Ci serviamo di questo programma per avere una misura dettagliata dell'angolo di contatto, utilizzando la già nota Equazione (4.1):

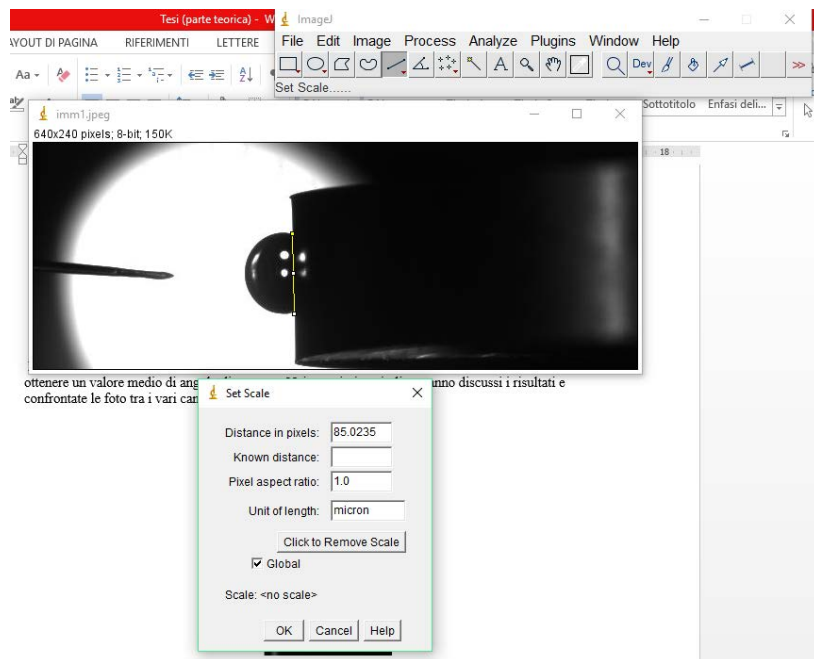
$$\theta = 2 \operatorname{arctg} \left( \frac{2h}{D} \right) \quad (4.1)$$

Dove  $h$  è altezza goccia e  $D$  corrisponde al diametro. Come si può anche vedere in **Figura 4.14**:



**Figura 4.14** Parametri identificativi della goccia.

Il software permette di prendere le dimensioni di diametro e altezza della goccia, grazie ad un Set Scale attraverso il quale si possono trasformare i pixel in un'altra scala di misura nota (micron per esempio), avendo sull'immagine una lunghezza nota.



**Figura 4.15** Schermata rappresentativa del software ImageJ.

Il procedimento prevede i seguenti passaggi: Analyze → SetScale → Immettere la distanza nota → Definire l'unità di lunghezza → Global → Ok.

I valori numerici sono stati poi rielaborati tramite tabelle Excel e per ciascun campione si è arrivati ad ottenere un valore medio di angolo di contatto. Nei prossimi capitoli verranno discussi i risultati e confrontate le foto tra i vari campioni.

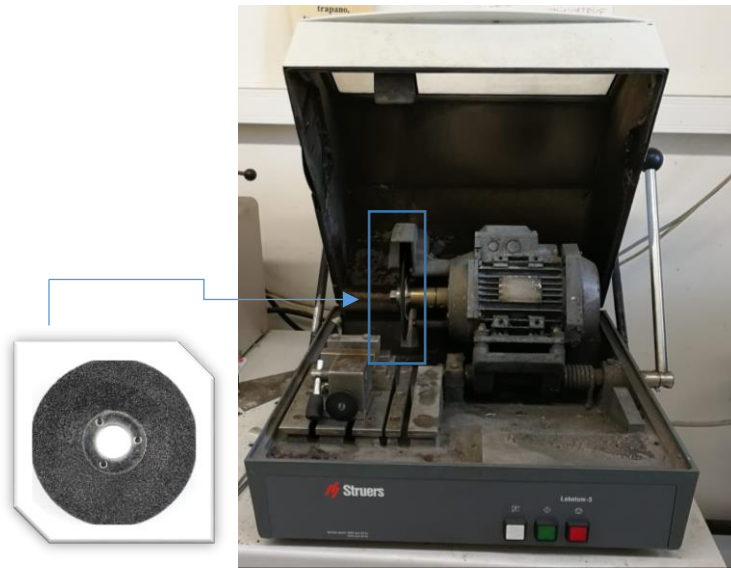
## 4.5 Troncatura e inglobatura

Prima di procedere con la lucidatura vera e propria, il campione già sotto forma di cilindretto, deve essere tagliato e inglobato. *Figura 4.16* mostra lo strumento di troncatura, oggetto di un'operazione molto importante nella prospettiva di un esame metallografico, determina infatti la zona esatta che dovrà essere controllata. Durante la fase di troncatura è importantissimo non deteriorare né alterare la struttura del materiale da prendere in esame. Ecco perché la scelta del disco di troncatura non è casuale ma dipende dal tipo di materiale che si va a tagliare; una regola generale per la scelta più appropriata è che:

Campione duro- Disco dolce

Campione dolce- Disco duro.

Normalmente un disco duro assicurerà un taglio impeccabile per ogni tipo di materiale. In questo caso particolare, essendo il magnesio un materiale tenero, ci si è serviti di un disco in corindone. Il taglio viene fatto lungo circa il diametro del campione, il quale è posizionato accuratamente tra due ganasce. Il disco che andrà a tagliare viene manipolato tramite una leva esterna che, a macchinario chiuso e acceso tramite pulsante verde, viene abbassata fino a tagliare tutto il pezzo desiderato (l'avanzamento della leva è tanto più lento quanto più duro è il materiale). Dopo di che la leva si rialza, la troncatrice viene spenta tramite pulsante rosso e riaperta. Durante la procedura è importante non permettere il riscaldamento del provino, motivo per cui la troncatrice è predisposta per operare con considerevole flusso di fluido di taglio. A questo punto il pezzo è pronto per essere inglobato.



**Figura 4.16** Foto scattata alla troncatrice presente nel laboratorio dell'Università di Padova.

L'inglobatura del campione metallografico in resina viene utilizzata:

- per facilitare la presa del campione;
- per riunire più campioni all'interno di un porta-campioni in condizioni ottimali di serraggio.

Essa permette di limitare gli effetti di bordo in fase di lucidatura, dal momento che la scelta di una resina adatta alla durezza del materiale da lucidare renderà possibile l'esame periferico del campione. Nel caso del magnesio, viene utilizzata la resina epossidica a freddo a causa del basso punto di fusione a 650°C. L'inglobamento a caldo non sarebbe stata una strada percorribile poiché il campione solubilizzato sarebbe stata sottoposto a temperature troppo elevate da rendere probabile la riprecipitazione di alcuni composti, rendendo così inutile il trattamento termico stesso. La resina, in forma liquida e trasparente, per indurire deve essere addizionata e miscelata ad un induritore nel preciso rapporto di peso 10:2 (o 20:4 a seconda delle esigenze).



*Figura 4.17* Campioni inglobati nella resina epossidica.

Si tratta pertanto di una “colata” per cui si utilizza uno stampo “a perdere” di plastica dove il campione è posizionato con la faccia da lavorare verso il basso, in modo tale che una volta indurita la resina (dopo circa 24 ore), sia libera la zona da caratterizzare come si vede in *Figura 4.17*. Tutto questo procedimento deve essere fatto sotto cappa.

#### **4.6 Spianatura, lucidatura e attacco acido**

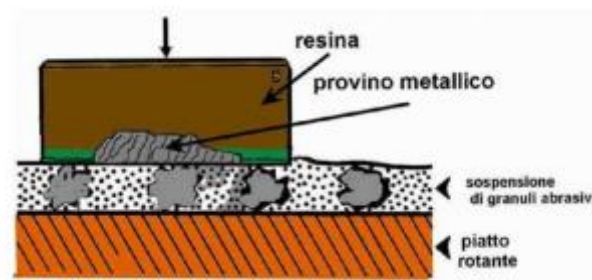
La condizione necessaria per poter osservare la microstruttura del campione al microscopio ottico, è quella di ottenere una superficie a specchio per poi essere attaccata con acido. La spianatura iniziale si esegue con macchine utensili dette levigatrici: consiste in una serie di passaggi su carte abrasive in carburo di silice di granulometria controllata decrescente P500, P800, P1200, P 4000. Ogni carta avrà il compito di eliminare eventuali graffi provocati dalla carta precedente; lavorazione quindi molto delicata se si pensa che il magnesio è un materiale molto tenero. Ecco perché si devono prendere diversi accorgimenti:

- assicurarsi che le carte siano nuove o pulirle con acqua e sapone per garantire che non ci siano residui di altri materiali;
- lavare il provino accuratamente con acqua e sapone ogni volta che si cambia carta; passare dell’etanolo e se possibile fare un passaggio in ultrasuoni.

Durante la procedura, è sempre richiesto l'utilizzo di acqua per ammorbidire l'azione delle carte abrasive.

Il campione viene tenuto fermo su ogni carta per pochi minuti, su ognuna viene applicata una rotazione del provino di 90° fino a completare il giro in modo tale da avere una lucidatura uniforme.

Una volta terminata questa sequenza, si passa alla lucidatura vera e propria. Essa avviene mediante macchine "lappatrici" a piatti rotanti facilmente intercambiabili che sostengono dischi di tessuto sui quali vengono spruzzate soluzioni acquose facilmente volatili di polveri abrasive a base di allumina/pasta diamantata (6  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ ) come da **Figura 4.18**. L'ultimo passo, se necessario, è fatto utilizzando un panno bagnato di silice, il quale ha permesso l'eliminazione degli ultimi graffi.



**Figura 4.18** Schema del campione durante il processo di lucidatura.

Durante la procedura il provino non viene mai tenuto in posizione fissa (come sulle carte) ma si fanno leggere rotazioni in modo da distribuire le rigature, qui molto più fini, in tutte le direzioni.

Anche in questo caso è fondamentale il lavaggio onde evitare contaminazioni, quindi si procede sempre al lavaggio con acqua, sapone ed etanolo. Anche i campioni devono essere delicatamente lavati allo stesso modo tra un panno e l'altro. Dopo la lucidatura, la superficie piana del campione, si presenta già ad occhio nudo speculare. Lo scopo dell'attacco chimico è quello di evidenziare la struttura, ossia di permettere selettivamente la differenziazione dei vari componenti cristallini della lega. Una volta che il reattivo chimico entra in contatto con la superficie lucidata si creano sulla superficie, originariamente piana, dei dislivelli e differenze di colorazione oltre che di orientamento. La superficie non è completamente speculare; solo alcuni cristalli (quelli "attivi" rispetto il reagente di attacco) rifletteranno la luce proveniente dal microscopio in varie direzioni con

diversa dispersione e diverso assorbimento e quindi si osservano allo strumento zone caratterizzate da diversa luminosità e colorazione. Inoltre il reattivo è più attivo nei giunti dei grani, il cui contorno risulta fortemente evidenziato, e ciò sia per lo stato di dispersione colloidale, sia per lo stato di tensione dovuto all'addensarsi delle dislocazioni proprio in corrispondenza dei giunti. È bene che prima dell'attacco la superficie sia ben sgrassata. Per la scelta del reattivo più adatto al caso specifico ci si avvale di appositi elenchi nei quali viene fornita la composizione chimica dell'attacco, con alcune annotazioni sul metodo di applicazione ed effetti ottenibili; come si può vedere dalla seguente **Tabella 4.2** viene usato:

*Tabella 4.2* Panoramica generale del reattivo utilizzato come attacco acido sulla lega AZ31.

| <b>Denominazione</b> | <b>Composizione</b>  | <b>Attacco</b> | <b>Impiego</b>   |
|----------------------|--|----------------|--|
| Picral               | 30mL acido acetico<br>15mL H <sub>2</sub> O<br>6g Acido picrico<br>100 ml di Alcol | Durata 10-20s  | Mette in evidenza le strutture fini.<br>Evidenzia i vari componenti strutturali e la disposizione dei grani. |

Il campione viene accuratamente ricoperto (con abbondante scotch) lasciando fuori solo la parte interessata all'attacco il quale viene eseguito a freddo cioè con il reattivo a temperatura ambiente. Generalmente si fa per immersione ma in questo caso per facilitare il lavoro viene utilizzata una pipetta dalla quale vengono fatte cadere delle gocce di acido esclusivamente sulla zona desiderata per qualche secondo.

Generalmente si arresta l'attacco non appena si nota una diminuzione sensibile della lucentezza della superficie da osservare; tempi troppo brevi non permettono un sufficiente contrasto tra le fasi, tempi troppo prolungati inducono corrosioni eccessive soprattutto ai bordi grano causando erronee interpretazioni sulla natura dei cristalli.

Per stoppare quindi l'avanzare dell'azione corrosiva, si pone la superficie attaccata sotto getto d'acqua corrente e si effettua l'asciugatura con flusso di aria calda.



*Figura 4.19* Foto del campione subito dopo l'attacco.

#### **4.6.1 Microscopio Ottico**

L'esame macroscopico dei campioni, preceduto da attacco chimico è eseguito con lo scopo di rivelare la macrostruttura del materiale, nonché la presenza di eterogeneità chimiche (segregazioni). La verifica permette inoltre di esaltare l'eterogeneità fisiche quali fessurazioni e/o porosità. Il reagente chimico agisce, come già descritto, attraverso una dissoluzione preferenziale, creando così differenze d'attacco che permettono la successiva osservazione.

Le componenti principali del microscopio ottico sono:

- **Sorgente di illuminazione.** La luce proveniente dalla lampada, viene resa coassiale con l'obiettivo mediante l'uso di illuminatori verticali (costituiti da uno specchio semitrasparente o da un prisma). Inoltre è importante che l'illuminazione sia intensa e uniforme sulla parte del campione da analizzare. Ciò viene fatto sempre dagli illuminatori;
- **Obiettivo.** L'obiettivo è un sistema costituito da lenti convergenti al fine di formare l'immagine reale ingrandita;
- **Filtri.** Necessari per eliminare le componenti luminose indesiderate (rosso), per non abbassare il potere risolutivo;
- **Oculare.** Sistema di lenti necessario per compiere un'osservazione diretta. Rende quasi paralleli i raggi provenienti dall'obiettivo (per garantire l'osservazione), ingrandisce l'immagine e compensa alcune aberrazioni residue. Uno schema del microscopio è presentato in *Figura 4.20*:



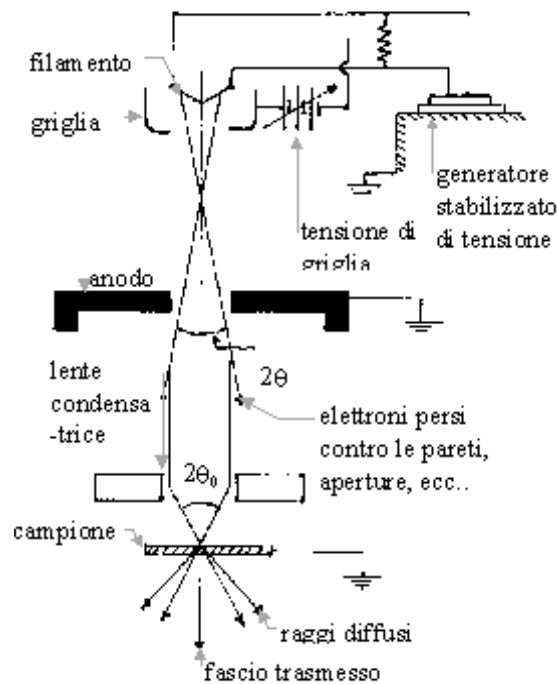


Figura 4.20 Rappresentazione schematica del microscopio ottico.

Nel microscopio ottico l'ingrandimento è definito come il rapporto fra la distanza tra due punti dell'immagine e la distanza tra gli stessi due punti nel campione. Altri parametri sono:

- **Apertura angolare  $\alpha$ .** È l'angolo di apertura delle lente, ossia il semiangolo del cono luminoso che dal campione va verso la lente. I valori tipi sono  $10^\circ < 2\alpha < 140^\circ$ ;
- **Apertura numerica NA della lente.** È definita dall'Equazione (4.2):

$$NA = n \cdot \sin\alpha \quad (4.2)$$

dove  $\alpha$  è l'apertura angolare ed  $n$  l'indice di rifrazione del mezzo posto tra l'oggetto e la lente (0.95 in aria – 1.40 in olio);

- **Potere risolutivo.** È la minima distanza tra due punti dell'oggetto distinguibili, e viene calcolato come da Equazione (4.3):

$$d = 0.61 \cdot \frac{\lambda}{NA} \quad (4.3)$$

Nella formula  $\lambda$  è la lunghezza d'onda della luce incidente: variandola si può cambiare il potere risolutivo.

Inoltre il potere risolutivo è tanto maggiore quanto minore è la distanza fra due punti adiacenti distinguibili. Poiché

il potere risolutivo dell'occhio è pari a 0.2 mm e quello del microscopio ottico è di 200 nm, allora il massimo ingrandimento ottenibile è dato da  $I_{\max} = 0.2\text{mm}/200\text{nm} = 1000$ ;

• **Profondità di campo.** È la distanza massima tra due punti dell'oggetto, paralleli alla direzione di osservazione, che siano contemporaneamente a fuoco. È data dall' Equazione (4.4):

$$PC = \frac{K}{I * NA} \quad (4.4)$$

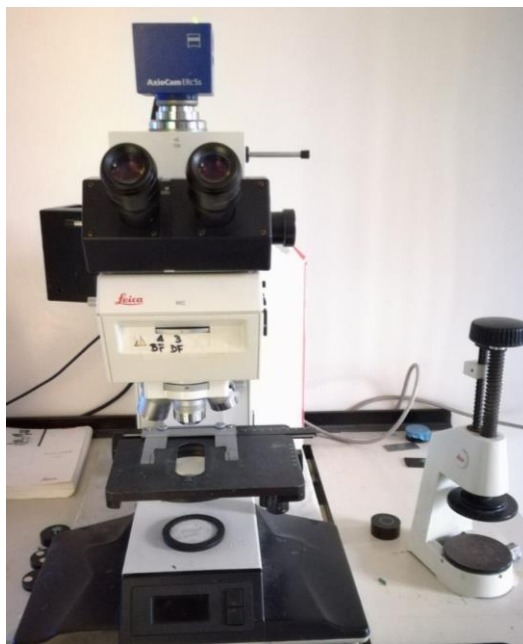
con K costante;

• **Aberrazioni ottiche.** Sono dei difetti di un sistema ottico legati alla rifrazione e riflessione della luce sul campione. Non dipendono da come sono costruite le lenti.

Limiti dei microscopi ottici sono, invece:

- Scarso potere risolutivo, non inferiore a 0.2 micron;
- Impossibilità di mettere a fuoco i dettagli posti su piani differenti (profondità di campo).

È importante infatti che il campione sia posto sulla superficie più piana possibile.



*Figura 4.21* Fotografia del microscopio ottico dei laboratori dell'Università di Padova.

Nel paragrafi successivi verranno messe a confronto le immagini scattate relative alla microstruttura caratteristica del materiale osservato, solo nella zona attaccata chimicamente a diversi ingrandimenti.

#### **4.7 Misure di Microdurezza**

Il metodo utilizzato per le misure di microdurezza di questa tesi, si basa sull'incisione di un'impronta sulla superficie metallica comprimendovi contro un penetratore costituito da un corpo più duro mediante l'applicazione di un carico. Il materiale del penetratore, nominalmente indeformabile (diamante) è caratterizzato da una forma piramidale. Le misure dell'impronta, forniscono un criterio di valutazione sclerometrica del materiale, infatti, il metodo di determinazione di durezza deriva appunto dal rapporto del carico applicato con le dimensioni dell'impronta ottenuta sulla superficie del campione metallico.

Esistono due tipi di prove per la penetrazione statica (macro durezza e micro durezza) ed in questo caso la più valida per questo studio risulta essere la prova di microdurezza.

*Tabella 4.3 Elenco con le varie prove di macrodurezza.*

| Metodo di prova | Carichi massimi | Materiale e geometria del penetratore                                    | Abbreviazioni normalizzate |
|-----------------|-----------------|--|----------------------------|
| VICKERS         | 30 daN          | Piramide in diamante (angolo penetrazione $136^{\circ}\pm 0.5^{\circ}$ ) | HV                         |

Le prove di *microdurezza* interessa una piccolissima parte del volume di materiale o addirittura un solo grano cristallino. L'impronta è visibile soltanto tramite un microscopio ed il carico applicato sul penetratore è di pochissimi Newton. Il basso valore del carico rende "non trascurabile" il ritorno elastico del materiale, pertanto le prove di microdurezza non sono normalizzate ed i valori ottenuti hanno validità solamente come dato di confronto.

#### **4.7.1 Microdurometro**

Tra i più comuni metodi di misura della durezza, il test di microdurezza Vickers risulta il più accurato in termini di precisione e ripetibilità. Sul campione in lega di magnesio di questo elaborato, si sono quindi condotte prove di microdurezza che hanno permesso di ottenere dei valori di durezza Vickers (HV) utilizzati poi come riferimento per essere confrontati con quelli dei campioni torniti. Infatti, tra i parametri oggetto dell'indagine, per evidenziare i differenti risultati ottenibili tornendo con diversi parametri di taglio, è stata considerata anche la microdurezza del materiale.

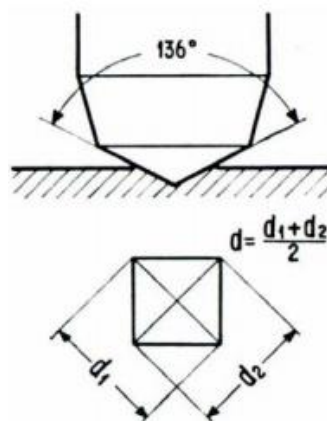
Lo strumento utilizzato è il microdurometro DURIMET Leitz (Wetzlan) in **Figura 4.22**; esso è dotato di lenti da microscopio a diverso ingrandimento. Il primo step comprende il posizionamento del campione nell'apposito ripiano e la messa a fuoco, dopo di che si cambia lente e si procede con l'ingrandimento.

Avendo un campione cilindrico tagliato lungo il diametro, si andrà ad osservare e lavorare nella zona lungo la circonferenza partendo dalla superficie e spostandoci verso il cuore. A seconda di come è tarato lo strumento, nell'ottica si sovrappone una scala graduata da 0 a 120 micron a intervalli di 20 micron ed una retta verticale che le interseca; il punto di intersezione della retta a 20 micron con la verticale ci darà l'indentazione. Verranno fatte 10 indentazioni partendo ad una distanza di 20 micron dalla superficie tornita e andando verso il cuore a determinata distanza l'una dall'altra. Il tutto è stato eseguito con ripetibilità 3 e deve essere accompagnato da una necessaria regolazione di luminosità.



**Figura 4.22** Foto del microdurometro DURIMET Leitz scattata nel laboratorio dell'Università di Padova.

L'impronta prodotta, essendo un test di durezza Vickers, risulta avere la forma di diamante piramidale a base quadrata con angolo al vertice fra due lati di  $136^{\circ} \pm 0,5^{\circ}$  (**Figura 4.23**) e le diagonali nominalmente uguali.



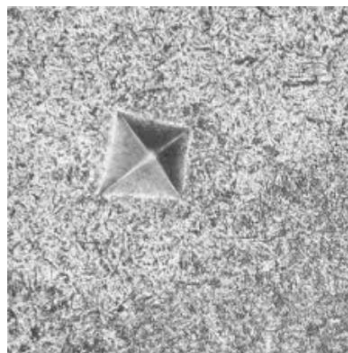
**Figura 4.23** Schematizzazione dell'impronta Vickers.

Ottenuto il valore di "d" e utilizzando le apposite tabelle abbinate all'apparecchio penetratore, si risale al valore di microdurezza Vickers, ricavabile alternativamente anche con la formula matematica:

$$HV \left( \frac{Kg}{mm^2} \right) = 1854,4 \cdot \frac{P}{d^2} \quad (4.5)$$

dove P rappresenta il carico in kg e d la lunghezza in mm della diagonale (oppure la media fra la lunghezza delle due diagonali); essendo una lega di Magnesio, il carico utilizzato è di 10 p corrispondente a 250mN.

La **Figura 4.24** rappresenta la tipica impronta lasciata da una prova Vickers; la sua profondità rappresenta circa 1/7 della misura della diagonale e lo spessore minimo del provino, o dello strato superficiale, di cui si vuole misurare la microdurezza non dovrà essere inferiore a 1,5 volte la diagonale d'impronta.



**Figura 4.24** Tipica impronta lasciata da una prova di microdurezza Vickers.

Le prove sono state eseguite secondo le prescrizioni della normativa europea UNI EN ISO 6507-1, 2006.

#### **4.8 Misure di nano-durezza**

Le prove di durezza si sono dimostrate le più adatte a rilevare in modo non-distruttivo le proprietà meccaniche del materiale. Un importante aspetto di questo processo di miniaturizzazione è stata la progressiva riduzione delle dimensioni assolute dell'impronta, mantenendone però inalterata la geometria, con l'evidente vantaggio di poter ottenere misure su diverse scale dimensionali confrontabili tra loro. A differenza dagli altri test di durezza, nella nano-indentazione il carico e la profondità di penetrazione sono registrati di continuo dalla fase

di carico a quella di scarico, dando luogo così ad un diagramma carico-profondità di penetrazione che rivela la “storia” della deformazione elastica e plastica al variare del carico e permette di determinare la durezza e il modulo di Young in funzione della profondità di penetrazione.

La nano-indentazione, oltre a darci una misura di proprietà meccaniche su scale molto piccole (vale anche per rivestimenti sottili), si adatta bene anche allo studio dei materiali massivi (bulk).

La misura della nano-durezza è quella di un'impronta lasciata dall'indentatore a forma piramidale in diamante (del tipo usato per la misura Vickers), che penetra la superficie dei campioni per pochi nm. Dopo aver raggiunto un carico massimo predeterminato (o una profondità massima) lo stesso viene ridotto e la profondità di penetrazione decresce dal momento che il materiale recupera elasticità. Dalla pendenza della curva di scarico si determinano le proprietà elastiche mentre la durezza è derivata dalla profondità residua della medesima curva. La nano-durezza si misura in GPa e si ricava dalla seguente formula:

$$HIT = \frac{F}{A(hc)} \quad (4.6)$$

Dove  $A(hc)$  è l'area dell'impronta permanente, cioè quella che rimane dopo il rilascio del carico  $F$ .

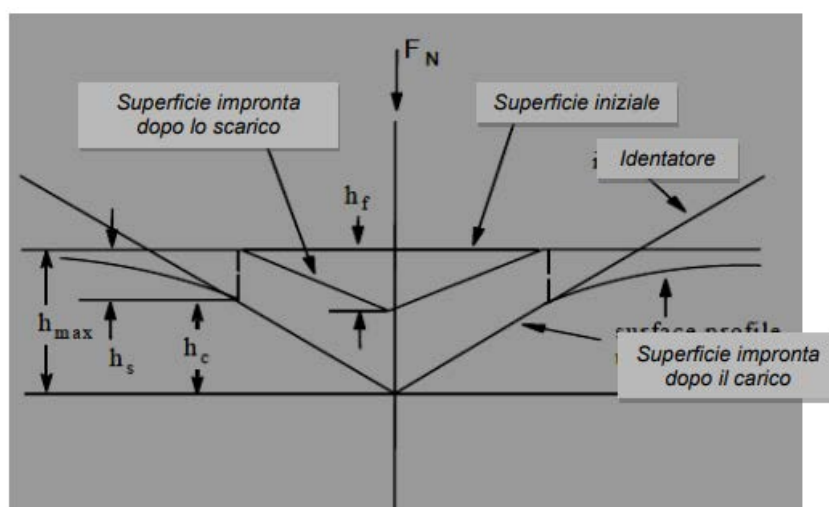


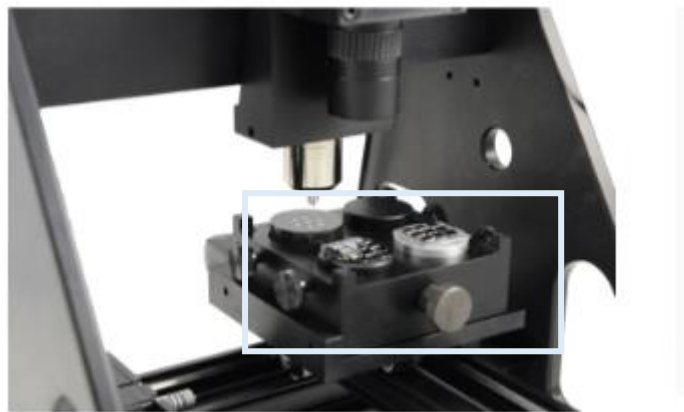
Figura 4.25 Schema controllo nanodurezza.

In **Figura 4.25** sono schematizzate:  $F_N$ , componente normale della forza applicata;  $h_{max}$ , profondità massima raggiunta dall'indentatore durante una misura;  $h_f$ , profondità dell'impronta permanente dopo ogni misura;  $h_c$ , altezza per la quale il materiale segue la forma dell'indentatore.

#### **4.8.1 Nanodurometro**

I test di nano-durezza sono stati effettuati mediante nano-indentatore iNano® Nanomechanics, Inc.

Prima di iniziare la misura vera e propria, la superficie dei campioni torniti è stata preparata con le comuni tecniche metallografiche e poi attaccata chimicamente; inoltre il campione deve essere inglobato per poter essere osservato dal macchinario il quale contiene al suo interno un apposito stand portacampioni facilmente estraibile. A quest'ultimo, il campione deve essere ben agganciato tramite serraggio di una vite (**Figura 4.26**) già insita nell'attrezzatura.



**Figura 4.26** Immagini scattate al porta campioni del nano-indentatore iNano® presente nel laboratorio TE.SI di Rovigo.

L'accorgimento necessario da tener presente è che il campione deve essere posizionato ad un'altezza massima che non superi quella del portacampioni, in modo tale da non rischiare di andare a sbattere con il resto del macchinario e comprometterne il funzionamento. Il programma utilizzato, NanoBlitz 3D, esegue un test della mappa 3D su materiali con E alta (> 3GPa) e con punta Berkovich. NanoBlitz utilizza un metodo costante di velocità di deformazione ed è dotato di funzionalità di visualizzazione e gestione dei dati. Il primo comando di fondamentale importanza è "GO TO LOAD SAMPLE", questo infatti permette di sfilare il portacampioni e montare il provino da analizzare assicurandosi di predisporlo in



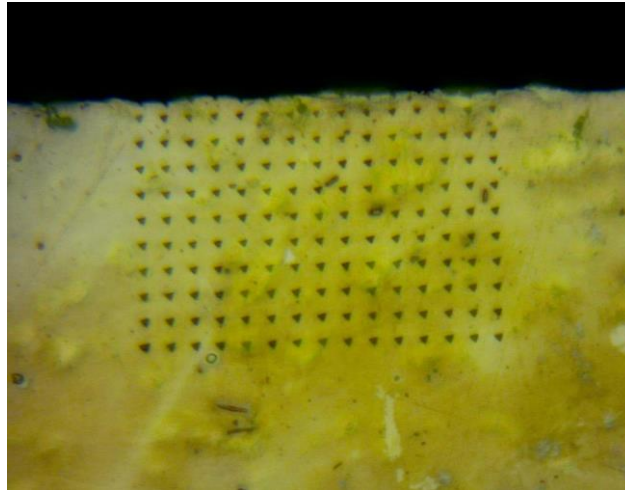
maniera consona ad essere poi visualizzata facilmente la zona interessata (in questo caso quella tornita). Una volta eseguito questo passaggio, si chiude il macchinario e si clicca “GO TO PUCK1”; in pochi secondi comparirà la schermata con la superficie del campione in scala nanometrica. La zona che viene presa in esame comprenderà anche una piccola parte di resina, che ci sarà utile in una fase successiva di confronto. In **Tabella 4.4** sono catalogati i comandi da immettere quali: carico da applicare (target load), altezza alla quale sale il punzone dopo ogni indentazione (feature height; questo valore non può andare mai a zero altrimenti la punta striscia sul campione), decremento di carico (target decrement), array entro cui farò tali misure (valori di X e Y).

Essendo in questa esperienza la lega di magnesio AZ31, questi sono i valori utilizzati durante le prove:

**Tabella 4.4** Comandi da immettere nel caso della lega AZ31.

|   |  |
|---|--|
| v (coefficiente di Poisson dei metalli) | 0.35                                       |
| Target load                             | 10 mN                                      |
| Feature Height                          | 3500 nm                                    |
| Target Decrement                        | 0 mN (voglio sempre lo stesso carico)      |
| Array (200x200 suddiviso in 15 celle)   | X=200 $\mu\text{m}$<br>Y= 15 $\mu\text{m}$ |

A questo punto, si dà il nome al test e si può far partire. Dopo qualche minuto i risultati saranno accessibili tramite un secondo programma “In View”. L’immagine in **Figura 4.27** mostra come si presenta la superficie del campione dopo una prova di nano-durezza; una sequenza di impronte che formano la matrice (array) data in input.

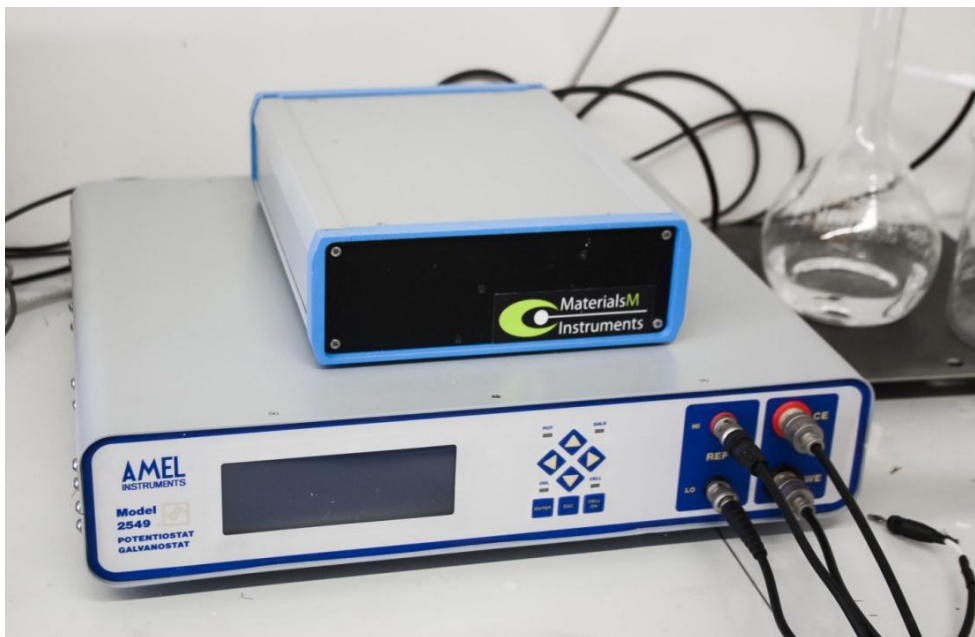


*Figura 4.27* Immagine della superficie del campione dopo una prova di nano-durezza.

I dati ottenuti sono rappresentati tramite dei grafici di Modulo Elastico e Durezza dai quali è possibile estrapolare i valori E ed H rispettivamente nelle diverse posizioni x e y presenti sul grafico.

#### **4.9 Prove di corrosione**

Tra tutti i metodi per testare la resistenza a corrosione, con la prova di polarizzazione anodica si ottiene una visione più completa e precisa sulla qualità della lega AZ31 presa in esame. Questi test di polarizzazione potenziodinamici sono stati eseguiti utilizzando un potenziostato AMEL 2549; la configurazione sperimentale utilizzata per i test di corrosione può essere osservata in *Figura 4.28*.



*Figura 4.28* Potenziostato utilizzato per i test di polarizzazione potenziodinamici.

#### **4.9.1 Polarizzazione anodica**

Le curve di polarizzazione permettono di ricavare il comportamento della lega in funzione del potenziale a cui è sottoposto quando è immerso nell'ambiente di prova che in questo caso è un fluido che simula quello corporeo (SBF- Simulated Body Fluid) alla temperatura di 37°C.

Le prove si eseguono ponendo il metallo (collegato all'elettrodo di lavoro) in un sistema elettrochimico costituito da un contro elettrodo inerte (una gabbia di platino) e da una soluzione elettrolitica che simula l'ambiente in cui il componente in AZ31 sarà posto in opera. Il potenziale imposto (espresso in millivolt) varia in modo controllato mediante un potenziostato: viene impostata, una legge temporale di incremento, il valore minimo da raggiungere, il massimo, ecc. Simultaneamente si misura la corrente (espressa in mA) che fluisce tra il campione ed il contro-elettrodo. In questo modo il potenziale viene valutato sulla base dell'elettrodo di riferimento mentre il contro-elettrodo chiude il circuito. È inoltre presente un terzo elettrodo immerso nella soluzione, il calomelano, il quale sarà attaccato all'elettrodo di riferimento e rispetto al quale i potenziali di polarizzazione (a cui il campione è sottoposto) vengono misurati con maggiore precisione, non essendo direttamente coinvolto nel passaggio di corrente.

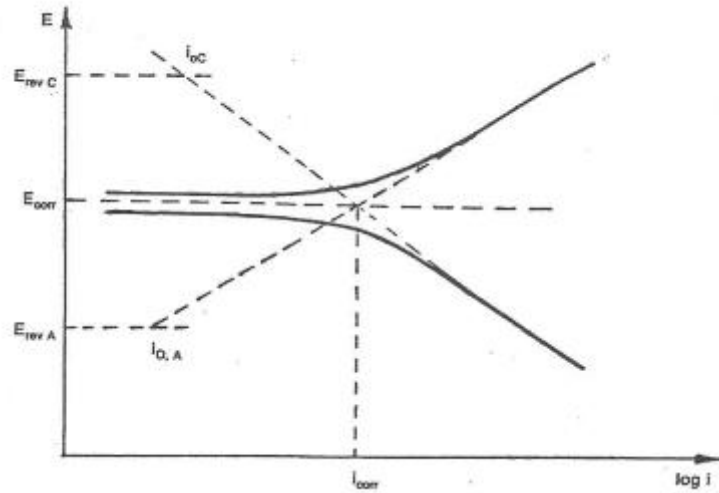
La strumentazione utilizzata è riportata in **Figura 4.29**.



*Figura 4.29* Foto rappresentante la strumentazione utilizzata per le prove di corrosione nel laboratorio dell'Università di Padova.

La tecnica prevede di determinare inizialmente il potenziale di libera corrosione, cioè il potenziale che viene misurato a cella aperta, senza passaggio di corrente. Successivamente, una volta chiuso il circuito, un potenziostato varia la corrente in modo tale che il potenziale aumenti linearmente con una velocità di scansione impostabile manualmente. Attraverso un opportuno software vengono poi registrati, durante la prova, i dati del potenziale e della corrente. Questi nella fase di elaborazione dei dati vengono riportati in un diagramma  $E$  vs  $\text{Log}|i|$  ottenendo le così dette curve di Tafel. La legge di Tafel teorica rappresentata nel diagramma di **Figura 4.30**, è descritta da una coppia di rette che si intersecano nel punto  $(E_{\text{rev}}, i_0)$ . La retta con pendenza negativa è detta ramo catodico, quella con pendenza positiva ramo anodico. Tuttavia la cinetica di un processo ossido-riduttivo (quindi di un processo corrosivo) spesso non è rappresentata dalle semplici rette di Tafel: per le reazioni di riduzione dell'ossigeno entrano ad esempio in gioco fenomeni diffusivi che controllano la cinetica del processo, mentre per il metallo che si

corrode si possono avere, come detto, fenomeni di passivazione. Di conseguenza per ogni reazione redox si parla non di rette di Tafel bensì di curve di Tafel. Da queste curve si possono però chiaramente estrapolare le rette, come illustrato nel seguente grafico:



**Figura 4.30** Diagramma con le curve di Tafel e le rette estrapolate.

I dati importanti che si ricavano dalla costruzione di questi diagrammi sono  $E_{corr}$  e  $i_{corr}$  (dalla quale poi si può ricavare la velocità di corrosione secondo la legge di Faraday). Infatti secondo la teoria dell'elettrodo misto una superficie metallica che sta corrodendosi assume un potenziale  $E_{corr}$  intermedio tra il potenziale reversibile della reazione catodica  $E_{cat}$  e quello della reazione anodica  $E_{an}$ . Questo valore intermedio si ottiene intersecando le rette estrapolate dal ramo catodico e da quello anodico della curva. L'ascissa del punto di intersezione è la  $i_{corr}$ . La tecnica consente di valutare il comportamento del sistema in condizioni operative quasi stazionarie in quanto ci si sposta lentamente a partire dal potenziale di libera corrosione verso potenziali anodici oppure catodici. Sostanzialmente si fanno delle misure di tipo voltametrico utilizzando delle velocità di scansione molto basse, nel nostro caso 1 mV/s. Poiché la velocità di variazione del potenziale imposto è molto bassa, si può pensare che la curva ottenuta sia, punto per punto, la registrazione di corrente stazionaria relativa ai vari potenziali. Come detto il potenziostato applica tra l'elettrodo di riferimento e l'elettrodo di lavoro un potenziale che viene via via modificato in modo tale che la differenza di potenziale tra i due elettrodi vari in modo lineare nel tempo secondo la velocità impostata. Contemporaneamente viene registrata la corrente che passa nel circuito con il contro elettrodo al Pt. Se al variare del potenziale applicato non si evidenzia un netto aumento della corrente questo sta ad indicare che i fenomeni corrosivi di

maggior entità non sono ancora cominciati. Nel nostro caso l'inizio di tali fenomeni coincide con la rottura dello strato di ossido superficiale.

#### **4.10 Rivestimento sol-gel biomedicale**

Il grande utilizzo negli ultimi anni delle leghe di magnesio è, come già detto, dovuto alla loro biocompatibilità, biodegradabilità e alle loro proprietà meccaniche estremamente simili alle ossa naturali. Tuttavia, il tasso di corrosione rapida e il conseguente rilascio rapido di bolle di idrogeno limita la loro applicazione clinica. Pertanto, la modifica della superficie è necessaria ed è riconosciuto come metodo molto efficace per controllare il degrado iniziale e mantenere le proprietà meccaniche desiderate. In particolare, il rivestimento che più recentemente ha attirato attenzione è quello caratterizzato da composti di fosfato di calcio (Ca e P). Nel presente lavoro, per rallentare il tasso di biodegradazione iniziale della lega di magnesio, sono stati preparati rivestimenti di fosfato di calcio con una tecnica sol-gel.

##### ***4.10.1 Preparazione campioni***

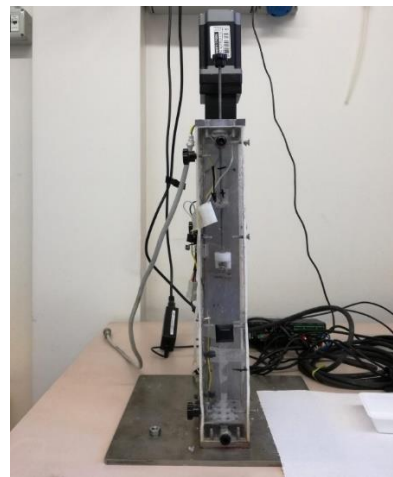
I campioni vengono inizialmente sottoposti al processo di lucidatura (descritto nel paragrafo 4.1.4) e successivamente passati in bagno ultrasonico. 9.85 g di nitrato di Calcio ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) e 1.78 g di pentossido di fosforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) sono stati selezionati come precursori di Ca e P e disciolti separatamente in 25 ml di ammoniaca. Il precursore di Ca viene aggiunto successivamente goccia a goccia nel precursore di P e insieme verranno sottoposti a miscelazione per circa 30 minuti. Il pH della soluzione finale dovrà necessariamente essere pari a 6 quindi verrà aggiunta ammoniaca (quanto basta) per aggiustare la soluzione al valore desiderato. La miscela è stata poi lasciata a temperatura ambiente per 24 ore al fine di ottenere una soluzione trasparente. Successivamente si può passare all'immersione del substrato di AZ31 nella soluzione preparata con un importante accorgimento: ogni campione verrà immerso due volte nella soluzione contenuta nel baker, quindi è necessario cambiare baker per ogni campione. Così facendo si favorisce la qualità del rivestimento che aderisce sulla superficie del campione.

### 4.10.2 Dip coater

**Figura 4.31** mostra il ripiano mobile sul quale è appoggiato il baker contenente la soluzione di Ca e P preparata con i reagenti sopraelencati. Lo strumento viene monitorato da remoto tramite Pc, da esso si possono infatti regolare due tipi di velocità:

- di immersione;
- di estrazione.

La prima viene impostata a 200 Hz, poiché non richiede particolare attenzione mentre la velocità di estrazione deve essere tale da non inficiare sul gel appena aderito alla superficie; perciò viene impostata a 2 cm/min. Una volta che il campione è completamente uscito dalla soluzione, si può infine impostare una velocità più elevata. Il tempo di immersione richiesto per ogni campione all'interno della soluzione è di qualche secondo.



*Figura 4.31* Foto rappresentativa del campione che sta per essere immerso nella soluzione contenuta nel baker (sinistra). Foto integrale del Dip-coater presente nel laboratorio dell'Università di Padova (destra).

I campioni vengono poi messi in forno, per promuovere l'essiccazione, a 300°C per 30 minuti e lasciati raffreddare molto lentamente al suo interno (24 ore circa).

Una volta pronti, lo step successivo sarà quello di dorare la superficie interessata (**Figura 4.32**), inglobare e lucidare i provini per poi ripetere nuovamente la doratura; quest'ultima servirà come protezione del materiale quando andrà ad essere osservato al microscopio elettronico. A questo punto i campioni saranno pronti ad essere osservati al SEM.



*Figura 4.32* Foto della macchina utilizzata per la doratura dei campioni.

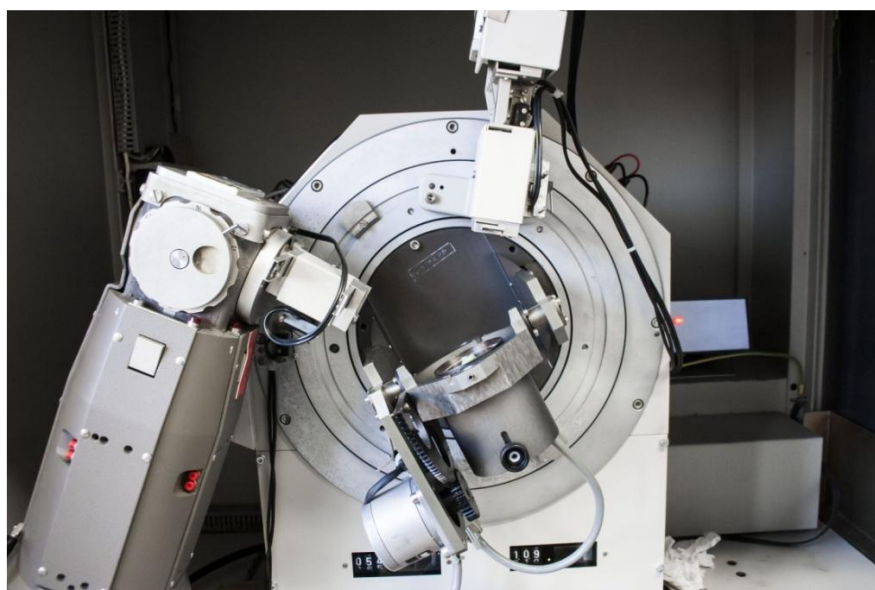
### ***4.10.3 Caratterizzazione rivestimento sol-gel biomedicale***

La caratterizzazione delle sezioni trasversali sulla quale è visibile il rivestimento dei vari campioni è stata eseguita principalmente con un microscopio elettronico a scansione Stereoscan 440 (SEM), dotato di un Philips PV9800 EDS (*Figura 4.33*) e un D500 Diffrattometro a raggi X (XRD) usando la radiazione  $\text{Cu K}\alpha$  (*Figura 4.34*). Con l'analisi SEM-EDS è possibile studiare lo spessore e la composizione dello strato protettivo. Inoltre dall'analisi superficiale si può valutare anche la morfologia e in particolare la porosità e la presenza di microfessurazioni. L'analisi XRD consente di valutare le diverse fasi presenti nei rivestimenti Sol-gel, in particolare è stato studiato l'effetto dell'influenza della composizione elettrolitica su queste fasi. La presenza di diverse fasi potrebbe anche produrre variazioni nelle proprietà meccaniche dei rivestimenti.





*Figura 4.33* Microscopio elettronico a scansione (SEM) utilizzato per la caratterizzazione dei campioni.



*Figura 4.34* Diffrattometro a raggi-X per la caratterizzazione del rivestimento Sol-gel sui campioni.

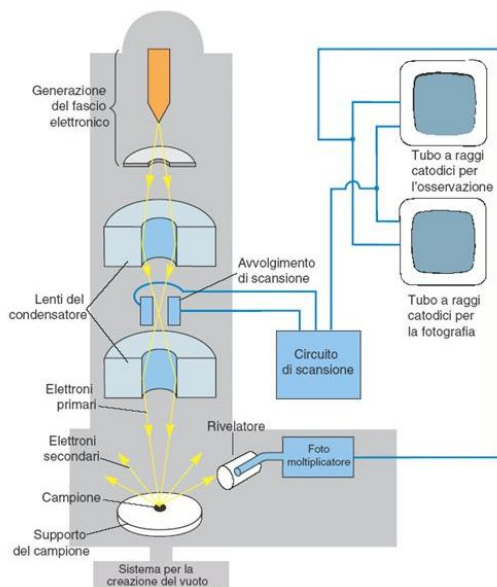
#### 4.10.3.1 SEM (Microscopio Elettronico a Scansione)

Il SEM, consiste in uno strumento attraverso il quale è possibile condurre un'indagine di tipo non distruttivo grazie all'interazione tra un fascio di elettroni ed il campione, oggetto in esame. Pur non raggiungendo i limiti teorici, il microscopio elettronico fornisce fino a 150.000–200.000 ingrandimenti e fornisce informazioni sull'aspetto, sulla natura e sulle proprietà di superfici e degli strati sottostanti di campioni con risoluzione media di 2,5 nm. Opera come un normale microscopio ottico con la differenza però che, anziché utilizzare fotoni come i normali dispositivi ottici, si ricorre a lenti elettrostatiche o a lenti magnetiche che, agendo sulla carica elettrica degli elettroni, ne provocano la deviazione. Questo perché i fotoni che compongono un raggio di luce possiedono una lunghezza d'onda maggiore rispetto a quella degli elettroni e dato che il potere risolutivo di un microscopio è inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda della radiazione che esso utilizza, usando un fascio di elettroni è possibile raggiungere una risoluzione parecchi ordini di grandezza superiore.

Il microscopio elettronico a scansione ci permette di ottenere informazioni di tipo morfologico e strutturale, grazie alla presenza di uno spettrometro a raggi X, anche importanti informazioni relative alla natura chimica del campione analizzato.

**Figura 4.35** mostra la schematizzazione del SEM; la sorgente elettronica di cui è composto, un filamento riscaldato, produce un fascio di elettroni che viene accelerato da un campo elettrico e focalizzato da una serie di lenti elettro-magnetiche. Questo fascio attraversa un condensatore (elettrostatico o magnetico), incide sulla superficie del campione, viene raccolto su un obiettivo (elettrostatico o magnetico) e passando attraverso un oculare va a colpire, o uno schermo fluorescente o una lastra fotografica formando l'immagine per l'osservazione visiva. La differenza di potenziale che si crea può raggiungere energie comprese tra 500eV e 30keV. Tutto l'apparato descritto lavora nel vuoto ultra spinto assicurato da un sistema di pompe ( $p=10^{-6}$  torr).

In queste condizioni, la lunghezza d'onda degli elettroni va da 0.1 a 0.005 Å in modo da risultare alcune decine di migliaia di volte più piccola della luce visibile.



**il campione viene fissato e rivestito da uno strato metallico**

**una sonda effettua una scansione del campione tramite un fascio molto sottile di elettroni**

**quando il fascio di elettroni colpisce il campione, gli atomi di superficie liberano elettroni**

*Figura 4.35 Schematizzazione semplificata sul funzionamento del SEM.*

Quando il fascio di elettroni ad elevata energia investe la superficie del campione, vengono prodotti diversi tipi di segnale, quelli più importanti nella microscopia elettronica a scansione sono: elettroni secondari ed elettroni elettrodiffusi.

Gli elettroni secondari (SE), sono definiti convenzionalmente come gli elettroni uscenti dal campione con energia minore o uguale a 50 eV. Essi provengono da una profondità di pochi nanometri e scaturiscono dal fascio primario e dall'interazione degli elettroni retrodiffusi con gli elettroni di valenza (del campione). Gli SE forniscono informazioni sulla topografia delle superfici e sulla presenza e distribuzione di campi magnetici o elettrici.

Gli elettroni retrodiffusi, sono elettroni di energia maggiore di 50 eV che derivano principalmente dalle interazioni del fascio primario con i nuclei degli atomi del campione. Forniscono informazioni riguardo al numero atomico medio della zona di provenienza (circa qualche  $\mu\text{m}$ ), alla topografia ed alla struttura cristallina del campione.

Gli elementi costituenti l'immagine finale prendono il nome di punti immagine o pixel (0.01 mm). Per ottenere delle buone immagini, è opportuno che il campione (che viene bombardato da elettroni e quindi da particelle cariche), venga ricoperto da un sottile strato metallico (oro solitamente). Rendere conduttrice la superficie del campione evita che si abbiano accumuli di carica sul campione stesso e quindi un'immagine disturbata.

La progettazione delle camere porta campioni è realizzata in modo da facilitare lo scambio dei campioni facendo variare di poco la pressione da quella ambientale a quella di esercizio. Il porta campioni inoltre può variare nelle direzioni X, Y e Z, ruotando intorno ad essi, per esaminare

il campione in ogni punto. Per i campioni conduttori di elettricità lo studio si presenta più facile, poiché il flusso di elettroni a terra non è ostacolato riducendo al minimo gli inconvenienti dovuti all'accumulo di cariche. Inoltre essendo dei buoni conduttori di calore, la degradazione termica è minima. Due coppie di bobine elettromagnetiche poste internamente alle lenti dell'obiettivo permettono di muovere il pennello elettronico sulle coordinate cartesiane X e Y della superficie del campione tramite il segnale elettrico inviatogli, promuovendo la scansione.

# Capitolo 5

## Campagna prove

### 5.1 Introduzione

Il movimento alternato ad alta frequenza dato dall'utensile da taglio dell'UVT è un importante vantaggio nella lavorazione di materiali tenaci e fragili. Questa peculiarità fa sì che sulla superficie del pezzo si crei una struttura distintiva tale da poter migliorare le proprietà meccaniche, biologiche e ottiche.

In questo lavoro, si va a creare sulla lega di magnesio AZ31 una superficie con struttura testurizzata grazie al movimento ultrasonico applicato allo strumento di tornitura. Come già appurato però, un problema delle leghe di magnesio a scopo biomedicale è la loro scarsa resistenza a corrosione in ambiente fisiologico; ecco perché l'azione dello strumento ultrasonico sarà utile a creare un modello meno incline ad essere attaccato dai fluidi corporei senza compromettere la biocompatibilità della lega.

Ecco allora che per la lavorazione dei campioni si sono effettuate prove di tornitura adottando due diverse condizioni a parità di parametri di taglio: CT (Tornitura Convenzionale) e UVT (Tornitura a Vibrazione Ultrasonica). Una volta percorsa questa soluzione, il lavoro si è poi incentrato inizialmente sulla ricerca bibliografica e scelta dei test di caratterizzazione opportuni sulla lega, per poi passare alla campagna prove vera e propria, realizzata con i parametri di taglio studiati in letteratura.

## 5.2 Parametri di tornitura

Per l'esecuzione della campagna di tornitura ci si è rivolti al laboratorio Te.Si. di Rovigo, nel quale è presente un tornio a controllo Mori Seiki NL1500.

Gli 8 campioni, presentano diametro finale di 26 mm (si ricordano i 31 mm iniziali della barra) e altezza 5 mm.

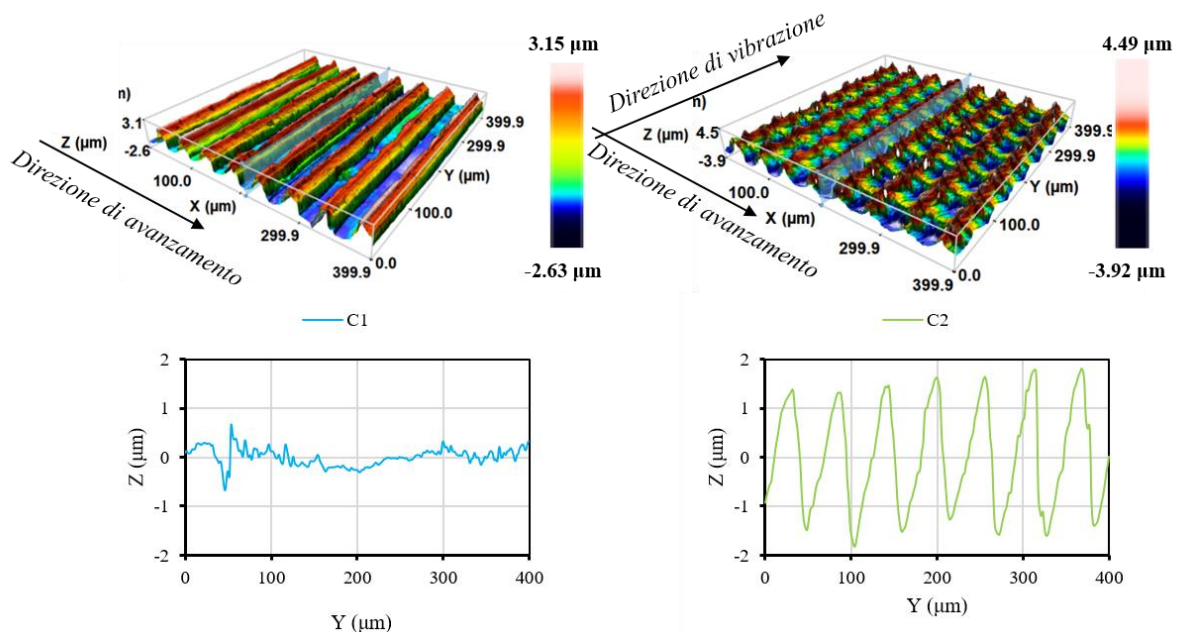
Come si evince da **Tabella 5.1** con la campagna prove definitiva, si è deciso di lavorare con un'unica velocità di avanzamento ( $f$ ) a 0.05 mm/rev, due velocità di taglio ( $V_c$ ) ovvero 100 m/min e 200 m/min e lo stesso per quanto riguarda la profondità di passata ( $DoC$ ) che varia tra 0.05 mm e 0.1 mm. Il raggio di punta dell'utensile è mantenuto fisso e pari a 0.1 mm. I parametri, studiati in varie combinazioni, sono stati testati sia CT che UVT.

*Tabella 5.1 Campioni utilizzati nella campagna prove definitiva.*

| <b>Campioni</b>   | <b>Lavorazione di tornitura</b> | <b>Profondità di passata <math>DoC</math> (mm)</b> | <b>Velocità di taglio <math>V_c</math> (m/min)</b> |
|-------------------|---------------------------------|--|--|
| <b>Campione 1</b> | CT                              | 0.05   | 100  |
| <b>Campione 2</b> | UVT                             | 0.05   | 100  |
| <b>Campione 3</b> | CT                              | 0.05   | 200  |
| <b>Campione 4</b> | UVT                             | 0.05   | 200  |
| <b>Campione 5</b> | CT                              | 0.1  | 100  |
| <b>Campione 6</b> | UVT                             | 0.1  | 100  |
| <b>Campione 7</b> | CT                              | 0.1  | 200  |
| <b>Campione 8</b> | UVT                             | 0.1  | 200  |

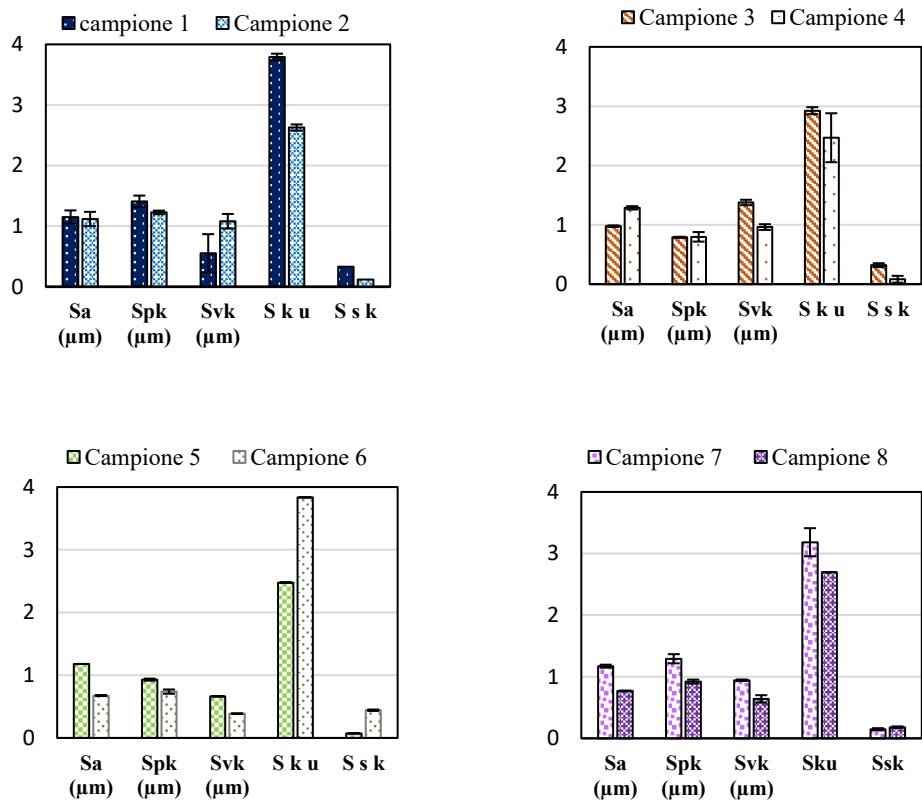
### 5.3 Superfici di tornitura a confronto (CT e UVT)

La **Figura 5.1** mostra i profili parziali delle superfici in lega di magnesio AZ31 misurati dopo la lavorazione per evidenziare le differenze topografiche tra lavorazione convenzionale e a vibrazione ultrasonica. Da una prima osservazione è evidente che sulle superfici tornite con UVT si crea una trama; questa, come già affermato, è dovuta sia al movimento vibratorio dell'utensile, che al movimento in direzione dell'avanzamento il quale genera dei solchi nella direzione opposta. Durante la lavorazione infatti, l'utensile da taglio vibra con una certa ampiezza a frequenza ultrasonica inducendo un contatto intermittente con il pezzo. Quindi, la forma regolare che va a creare ed il fatto che il modello si ripeta periodicamente, dimostrano che vengono rispettati i requisiti di design imposti dal sistema UVT stesso.



**Figura 5.1** Topografie 3D e relativi profili 2D dei campioni 1 (sinistra) e 2 (destra).

Il fatto che non venga mantenuta una tendenza tra i parametri di rugosità degli otto campioni presi in esame, è del tutto in linea con le aspettative, in quanto essi dipendono anche dai parametri di taglio adottati (come viene confermato anche dai risultati statistici elaborati durante lo studio). Come si osserva in **Figura 5.2**, non si può dare un giudizio che valga in generale sull'andamento dei parametri di taglio adottati, ma vale la pena comunque notare come si comporta  $S_a$ , essendo in generale il parametro più importante.



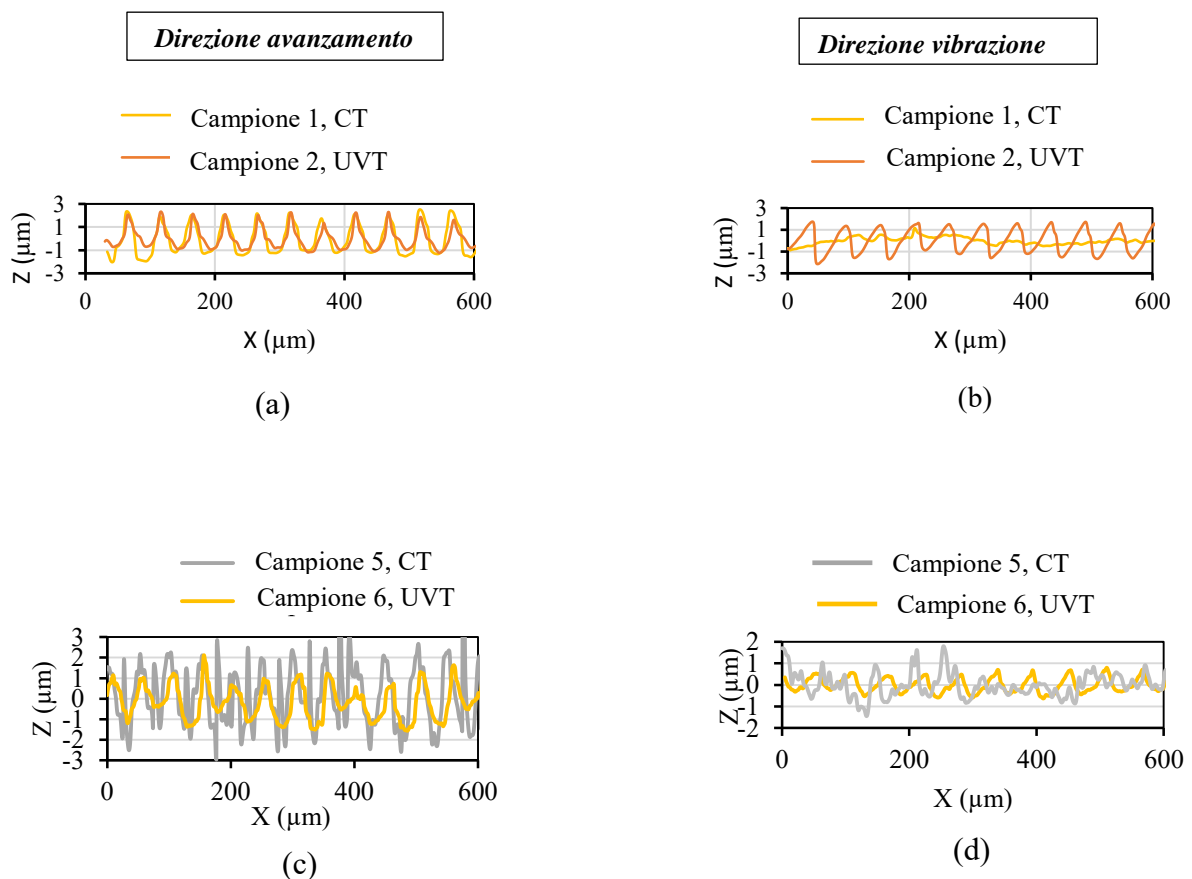
*Figura 5.2 Parametri di rugosità superficiale degli 8 campioni CT e UVT.*

Esso ha l'attitudine a diminuire quando si adotta una DoC pari a 0,1 mm indipendentemente dalla velocità di taglio adottata mentre, a profondità di passata più basse, non è stata riscontrata una chiara tendenza. La riduzione massima di  $S_a$  compare nel caso del campione 6 rispetto al 5 e ciò può essere attribuito al fatto che, contrariamente all'approccio UVT, l'utensile da taglio e il pezzo da lavorare sono sempre in contatto durante la lavorazione CT. Questo può indurre la generazione di difetti come spaccature spesse e irregolari nonché lo sviluppo di elevate forze di taglio e calore di attrito, che possono deteriorare la superficie lavorata rendendola più ruvida. Al contrario, grazie al limitato contatto tra utensile e pezzo, l'UVT è caratterizzato da forze di taglio e calore di attrito ridotte, che hanno minore influenza sulla superficie lavorata. Stessa identica considerazione può essere fatta anche per i parametri funzionali  $S_{pk}$  ed  $S_{vk}$ ; l'UVT è caratterizzato per lo più nell'aver picchi meno pronunciati e valli meno profonde, dando nell'insieme, un valore di rugosità ( $S_a$ ) più basso. Fenomeno osservabile anche in questo caso per profondità di passata più elevate.



I parametri  $S_{sk}$  ed  $S_{ku}$  non riscontrano invece una tendenza in nessun caso, conseguenza dell'UVT.

Il fatto che non venga mantenuta una tendenza tra i parametri di rugosità degli otto campioni presi in esame, è del tutto in linea con le aspettative, in quanto essi dipendono anche dai parametri di taglio adottati (come viene confermato anche dai risultati statistici elaborati durante lo studio). Inoltre, studiando i profili e quindi la geometria dei picchi e delle valli, **Figura 5.3**, si vede che i parametri considerati descrivono bene il comportamento lungo la direzione dell'avanzamento, ma non tengono conto del fatto che si sia creato un altro profilo indotto dalla vibrazione dello strumento. Da ciò si deduce che i parametri considerati non siano ottimali per descrivere quanto è stato generato dall'UVT.

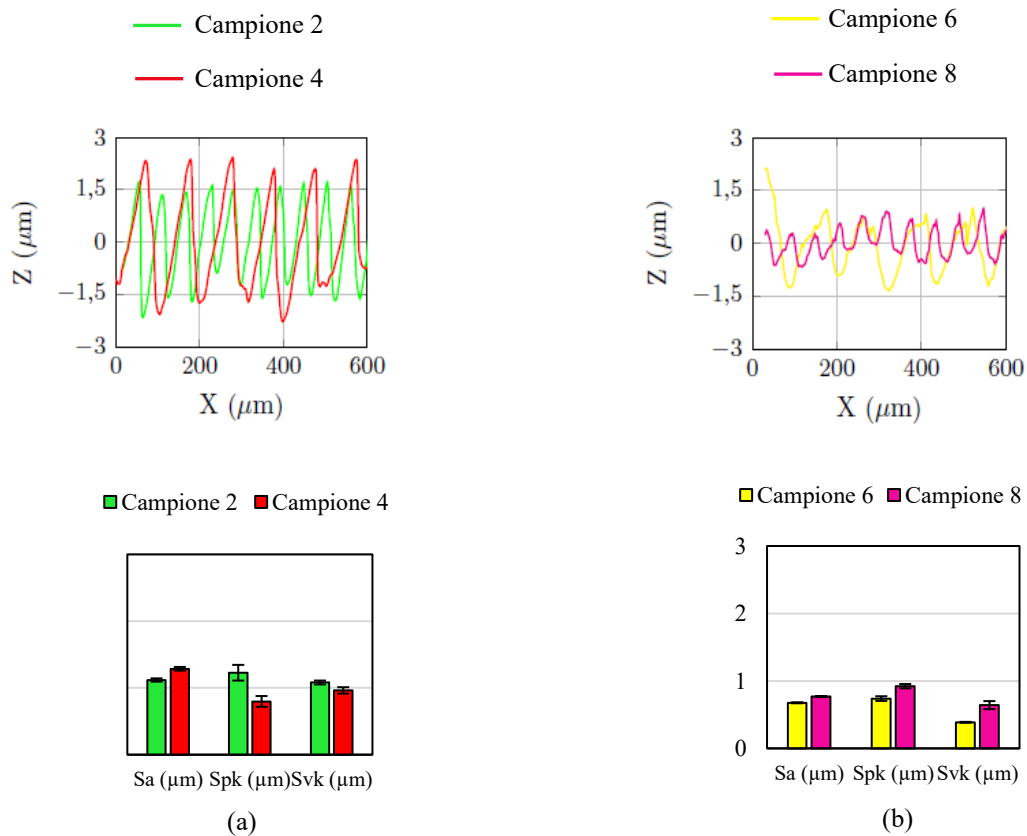


**Figura 5.3** Profili sovrapposti dei campioni 1-2 e 5-6 in direzione dell'avanzamento (a-c) e nella direzione di vibrazione (b-d)

Quindi considerando il profilo nella direzione di avanzamento del campione UVT, si riduce la profondità delle valli mentre l'altezza dei picchi rimane pressoché costante (a). Un risultato più "anomalo" è constatabile dal grafico (b) cioè lungo la direzione perpendicolare dove l'andamento del campione UVT rimane regolare mentre risulta casuale per quello lavorato con CT. Tutto questo succede al variare della velocità di taglio. Considerando infine il grafico (c), dove la DoC è pari a 0,1 mm il profilo lungo l'avanzamento risulta influenzato e questo è ben riflesso dai parametri di rugosità superficiale. Se però si porta questo risultato a confronto con altre grandezze, come verrà fatto successivamente, esso risulta interessante per gli studi di bagnabilità, in quanto influenza l'ergonomia tra la goccia e la superficie, e di conseguenza ha risvolti anche in termini di resistenza alla corrosione.

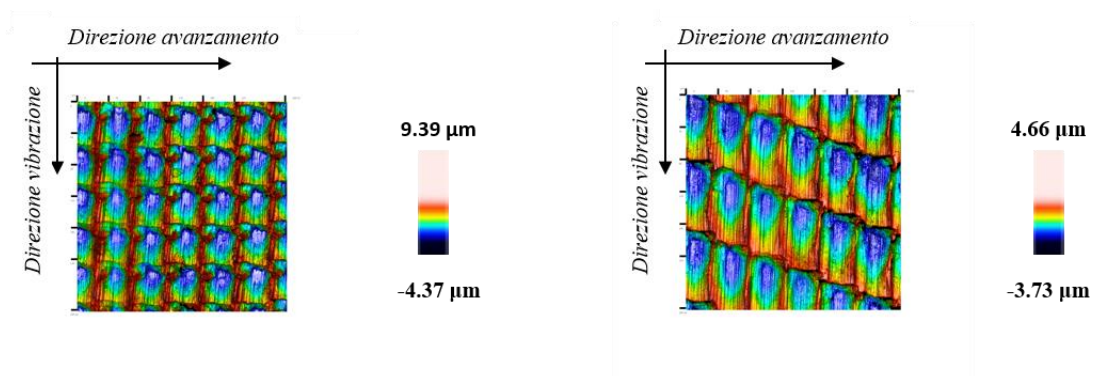
### ***5.3.1 Topografie UVT a confronto***

Da *Figura 5.4* è possibile vedere come l'aumento della velocità di taglio (mantenendo la DoC costante), non contribuisca a modificare in maniera univoca la forma dei picchi che comunque passano dall'essere fitti in (a) a radi e viceversa in (b) variando la velocità di taglio da 100 m/min a 200 m/min. Il suo effetto principale risulta quello di influenzare la distanza tra due picchi successivi, contribuendo alla generazione di diverse forme di fossette nel caso della massima profondità di taglio. Mettendo a confronto i profili con i parametri di rugosità inoltre, si vede come nel caso (a) i picchi e la profondità delle valli diminuiscono passando da 100 m/min a 200 m/min, mentre nel caso (b) aumentano entrambi all'aumentare della velocità di taglio. Questo implica che la velocità di taglio ha un effetto sulla geometria del profilo che risulta più marcata nel caso di profondità di passata basse.



**Figura 5.4** Profili 2D e relativi parametri di rugosità superficiale dei campioni 2,4, 6 e 8.

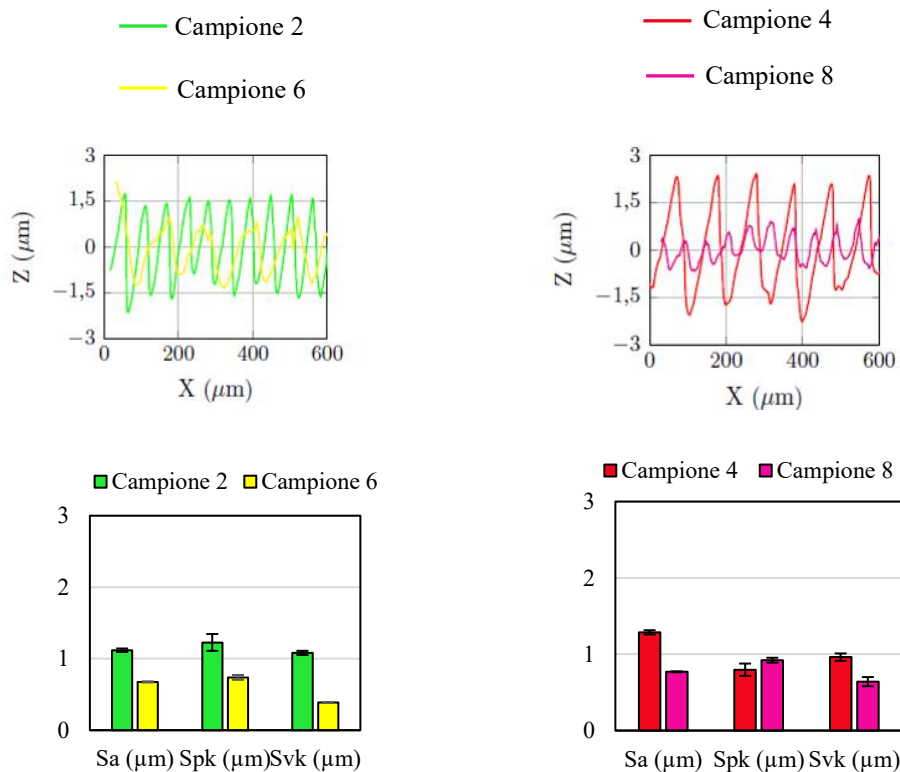
Dal punto di vista morfologico, **Figura 5.5**, esaminando i campioni 2 e 4 la tessitura superficiale risulta regolare ed il modello si ripete periodicamente confermando la proporzionalità diretta tra velocità di taglio e distanza tra le fossette. Di conseguenza, non è possibile identificare una chiara tendenza delle fossette con la velocità di taglio; al contrario, con profondità di passata esse vengono influenzate in modo inequivocabile (vedi **Tabella 5.2**).



**Figura 5.5** Topografie 2D dei campioni 2 e 4.

Mettendo a confronto campioni con diversa profondità di passata, **Figura 5.6**, si dimostra come a DoC di 0.05 mm il profilo risulta più snello contrariamente a quanto accade a profondità di passata di 0.1 mm dove si nota la presenza di un profilo più tozzo e frastagliato. Dagli istogrammi inoltre, si vede come all'aumentare della DoC, i parametri di rugosità quali: l'altezza dei picchi, la profondità delle valli ed Sa si riducono. Considerando che l'effetto di questi parametri (Sa, Svk ed Spk) rimane inalterato per le due diverse velocità di taglio, si può confermare che la profondità di passata ha un effetto molto marcato sulla microstruttura data dall'UVT.

In realtà, poiché la profondità di taglio determina la quantità di materiale rimosso durante il taglio, il suo effetto è accoppiato a quello dato dall'ampiezza della vibrazione: tale effetto sinergico provoca le suddette differenze nei profili di rugosità.



**Figura 5.6** Profili 2D e relativi parametri di rugosità superficiale dei campioni 2,6, 4 e 8.

*Tabella 5.2 Valori di profondità media, lunghezza media e AR delle fossette indotte da UVT.*

| <b>Campioni</b>   | <b>Profondità media (µm)</b> | <b>Lunghezza media (µm)</b> | <b>Aspect ratio</b> |
|-------------------|------------------------------|-----------------------------|---------------------|
| <b>Campione 2</b> | 3.1 ± 0.3                    | 55                          | 0.06                |
| <b>Campione 4</b> | 4.4 ± 0.2                    | 111                         | 0.04                |
| <b>Campione 6</b> | 0.6 ± 0.3                    | 55                          | 0.01                |
| <b>Campione 8</b> | 2.1 ± 0.3                    | 111                         | 0.02                |

#### **5.4 L'impatto di UVT sulla bagnabilità: confronto tra CT e UVT**

Alla luce di quanto detto in principio sulla biocompatibilità della lega di magnesio AZ31, per poter valutare correttamente l'applicabilità o meno di tale materiale nella realizzazione di viti per protesi si è ritenuto necessario valutarne la natura idrofobica o idrofilica attraverso delle prove di bagnabilità. Il comportamento della bagnabilità dipende principalmente da due fattori, vale a dire l'energia superficiale che, a sua volta, dipende dalla composizione chimica e dalle caratteristiche topografiche superficiali. I materiali caratterizzati da un'elevata energia superficiale sono più idrofili (poiché la loro superficie ha bisogno di più energia per rompere i legami molecolari tra la superficie e il liquido in contatto).

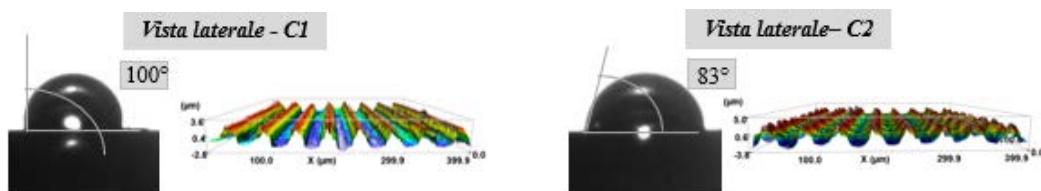
Tuttavia il ruolo più importante in questo contesto viene svolto dalla topografia; grazie alla creazione di superfici micro-strutturate si andrà ad aumentare l'idrofilia del materiale rendendo più bagnabili i campioni lavorati UVT.

##### **5.4.1 Risultati e analisi dei dati**

Attraverso i dati numerici ottenuti con Software ImageJ, è stata misurata la lunghezza (D) e l'altezza (h) della goccia. La bagnabilità delle superfici cilindriche è stata valutata mediante misurazione dell'angolo di contatto nella direzione di avanzamento attraverso la seguente Equazione (5.2):

$$\theta = 2 \arctg (2h/D) \quad (5.2)$$

La velocità di avanzamento (f) e la profondità di passata (DoC) vengono presi come parametri di controllo per questo studio. La velocità dello strumento, altro parametro di processo, determina principalmente le “fossette” o “buche” nella direzione di taglio, quindi ha un impatto limitato sull'angolo di contatto nella direzione dell'avanzamento.



**Figura 5.7** Vista laterale della goccia fatta cadere sul campione 1 e 2 e relative topografie.

**Figura 5.7** mostra le gocce d'acqua fatte cadere sulle superfici cilindriche del campione lavorato CT (Campione 1) e UVT (Campione 2).

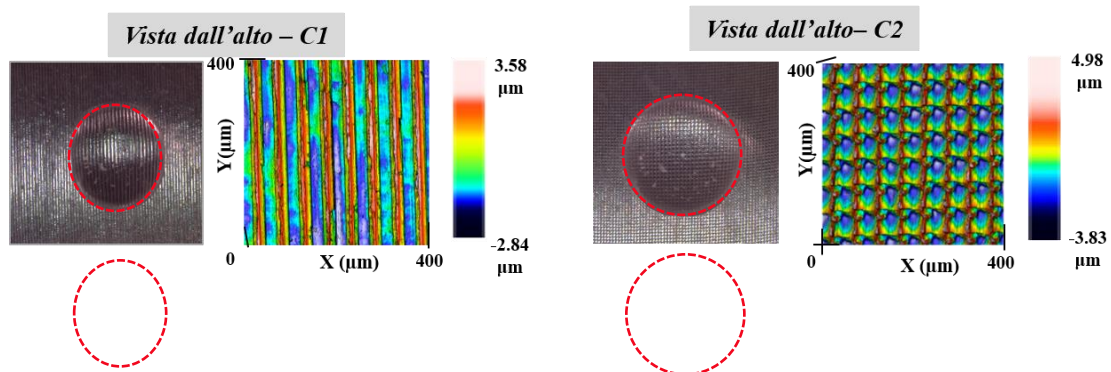
I risultati ottenuti mostrano che l'angolo di contatto è strettamente influenzato dalla topografia, quindi si può affermare che UVT modifica le caratteristiche di bagnabilità della lega AZ31.

Come si evince infatti dalla **Tabella 5.3**, che gli angoli di contatto dei campioni lavorati con tornitura convenzionale risultano sempre maggiori rispetto quelli lavorati con vibrazione ultrasonica, delineando una superficie più bagnabile (circa 17% in più) in quest' ultimo caso, indipendentemente dai parametri di taglio adottati.

Inoltre si possono apprezzare differenze anche tra gli stessi campioni UVT e ciò si ricollega nuovamente al discorso delle fossette poiché la velocità di taglio crea queste buche lungo la direzione di avanzamento. Ciò può essere ascritto al fatto che l'UVT introduce una trama perpendicolare alla direzione di avanzamento, ma, per eseguire misurazioni di bagnabilità su superfici cilindriche, gli angoli di contatto sono misurati parallelamente all'asse del campione, e quindi il contributo della trama UVT può essere solo leggermente apprezzato.

**Tabella 5.3** Valori degli angoli di contatto e deviazioni standard dei quattro campioni UVT.

| Campioni               | Campione 2 | Campione 4 | Campione 6 | Campione 8 |
|------------------------|------------|------------|------------|------------|
| Angolo di contatto (°) | 83         | 90         | 95         | 83         |
| Dev. St.               | 2.4        | 1.8        | 1.4        | 1.9        |



**Figura 5.8** Vista dall'alto della goccia fatta cadere sul campione 1 e 2 e relative topografie.

In **Figura 5.8**, le foto dall'alto delle gocce sembrano spiegare bene il motivo per cui la superficie UVT sia più bagnabile; la sua forma, banalmente replicata, risulta perfettamente sferica per i campioni UVT e ovale per i campioni CT. La sfericità è sinonimo di isotropia, infatti la goccia si espande e copre in modo completamente omogeneo la superficie lungo la direzione di taglio. Si possono quindi distinguere i due casi:

- Se il materiale è stato sottoposto a UVT, la goccia risulta simmetrica sia lungo la direzione di avanzamento che lungo quella di vibrazione dello strumento non seguendo quindi una direzione preferenziale come nel primo caso;
- Se il materiale è stato sottoposto a CT, essa risulta allungata lungo l'asse maggiore nella direzione dell'avanzamento.

Nel primo caso la goccia d'acqua si diffonde più facilmente in entrambe le direzioni di tornitura, il che tende a far diminuire l'angolo di contatto complessivo.

Su di una superficie isotropica infatti, la goccia d'acqua tende a rimanere di forma sferica a causa del suo stato energetico minimo, dove nessuna particolare direzione è favorita.

Nel secondo caso le buche, tutte parallele le une alle altre, causano una bagnabilità anisotropa della superficie, portando la goccia d'acqua ad allungarsi verso una direzione preferenziale che è quella lungo il canale formando un ellissoide, mentre rimane bloccata lungo la direzione perpendicolare.

La spiegazione di ciò è prettamente fisica ed è legata agli array di “fossette” che si vengono a creare sulla superficie cilindrica per mezzo dell'utensile da taglio. Lo scarto tra ogni fossetta

aumenta con l'aumentare della velocità di avanzamento, portando ad una diminuzione di esse per unità superficie. Ciò comporta a sua volta una diminuzione della frazione di area di contatto solido-liquido, che, secondo il modello Cassie-Baxter, diminuisce l'angolo di contatto delle gocce d'acqua.

Di conseguenza la goccia che poggia sulla superficie trova “valli” più ampie tra una buca e l'altra e quindi più spazio per adattarsi e bagnare.

La forma di questi micro-canali e la disposizione sulla superficie cilindrica hanno quindi un impatto significativo sul rendimento di bagnabilità, maggiore rispetto a quello della rugosità; ecco spiegato perché i parametri di rugosità scelti non rispecchiano bene il comportamento della lega superficialmente.

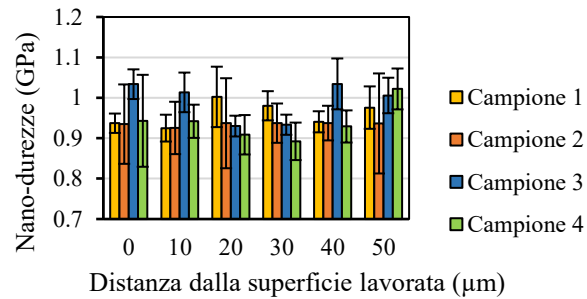
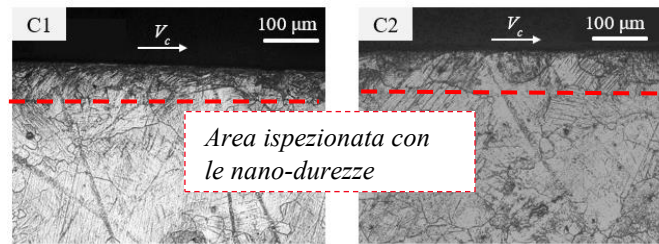
Le prove di bagnabilità effettuate hanno comunque portato ad ottenere i risultati attesi ed in linea con quanto descritto in letteratura; tutti i campioni lavorati UVT hanno mostrato comportamento più o meno idrofilico (a seconda dei parametri di lavorazione) a differenza di quelli lavorati CT.

Questa condizione verrà sfruttata per poter creare un rivestimento biomedicale in grado di aderire in maniera ottimale sulla superficie della lega e proteggerla dai possibili attacchi corrosivi.

## **5.5 Risultati nano-durezze**

Data l'elevata sensibilità del magnesio all'ossidazione ed alla corrosione (acidi deboli) è difficile trovare un attacco metallografico che risulti poco aggressivo, capita spesso infatti che si generino evidenti danni sulla superficie del campione non permettendo una perfetta analisi microstrutturale. Le micrografie ottiche in **Figura 5.9**, mostrano il comportamento della lega AZ31 nella zona a diretto contatto con la lavorazione; in particolare, la zona evidenziata è quella studiata alle nano-durezze. Tale spessore non sembra aver subito alcun effetto di incrudimento dalla lavorazione di tornitura. Questo può essere collegato alle temperature raggiunte durante le lavorazioni meccaniche le quali non sono state sufficienti per indurre alcun tipo di trasformazione della lega. Cosa confermata anche dal grafico in funzione della distanza dalla superficie.





**Figura 5.9** Microstrutture dei campioni 1 e 2 (in alto). Grafico rappresentante le nanodurezze dei campioni CT e UVT lavorati a profondità di passata pari a 0.05 mm (in basso).

Non sono state riscontrate significative differenze di nano-durezza tra i campioni CT e UVT, risultato dovuto ancora una volta all'assenza di cambiamenti nella microstruttura in termini di dimensioni o fasi. L'assenza di un indurimento ce la si aspettava nel campione con tornitura convenzionale, come ci si aspettava un incrudimento più significativo nell'UVT ma ciò può essere spiegato dal bilanciamento tra effetto meccanico e termico. Se il secondo tende a prevalere sul primo, all'aumento della temperatura dovuto al movimento vibratorio dello strumento, si genera un addolcimento del campione, soprattutto a profondità di passata basse come in questo caso.

## 5.6 Prove di Corrosione

A completamento del ciclo di caratterizzazioni previsto dal lavoro, si sono eseguite le prove di corrosione al fine di ottenere le curve di polarizzazione, attraverso le quali è possibile determinare la reale resistenza a corrosione post lavorazione. Si ricorda che la soluzione utilizzata per immergere il campione con gli elettrodi è la SBF (Simulated Body Fluid), soluzione che presenta una concentrazione di ioni vicina a quella del plasma sanguigno umano, mantenuta in condizioni miti di pH e identica temperatura fisiologica (37°C). In **Tabella 5.4** sono elencati gli elementi che la compongono:

**Tabella 5.4** Concentrazione degli elementi che costituiscono la soluzione SBF.

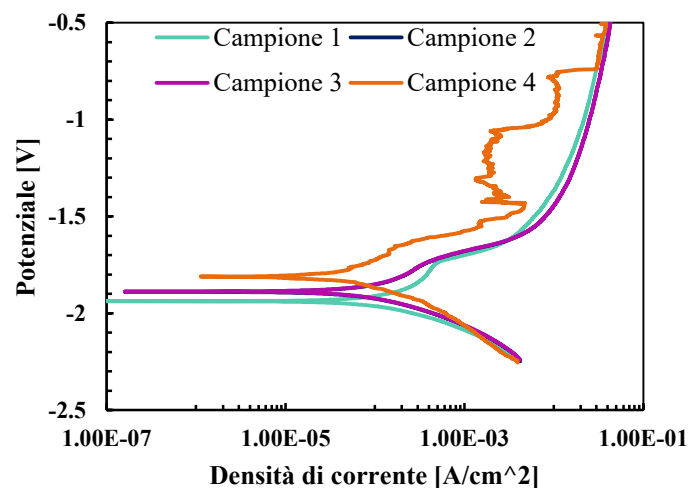
| Sali                             | Concentrazione in g/l |
|----------------------------------|-----------------------|
| NaCl                             | 6.8                   |
| CaCl <sub>2</sub>                | 0.2                   |
| KCl                              | 0.4                   |
| MgSO <sub>4</sub>                | 0.1                   |
| NaHCO <sub>3</sub>               | 2.2                   |
| Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> | 0.13                  |
| NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 0.026                 |

Essa viene utilizzata per simulare i fluidi corporei, ed è quindi in grado di riprodurre il loro comportamento nel quale andrà poi ad interagire la protesi.

Le prove vengono fatte su 4 campioni (C1-2-3-4) valutando quindi sia l'effetto della lavorazione che quello della velocità di taglio, facendola variare da 100 a 200 m/min. I test sono stati condotti nei laboratori dell'Università di Padova.

### 5.6.1 Risultati prova di corrosione

Le correnti ed i potenziali di corrosione, ottenuti interpolando le curve per ottenere le rette di Tafel e intersecando poi queste ultime sono ben visibili in **Figura 5.10**:



**Figura 5.10** Mostra le curve di corrosione dei campioni CT e UVT lavorati a profondità di passata di 0.05 mm.

Osservando i risultati numerici in **Tabella 5.5**, il campione 2 e il campione 3 sono perfettamente sovrapposti in termini di comportamento. Densità di corrente e potenziale di corrosione

risultano dello stesso ordine di grandezza, non si ha quindi in questo caso un miglioramento in termini di resistenza a corrosione passando da UVT a CT. Il campione 1 è molto simile come attitudine ai campioni 2 e 3 l'unica differenza è una lieve variazione nel potenziale di corrosione che risulta essere più basso. Per il campione 4 la differenza più marcata rispetto gli altri risulta essere in termini di densità di corrente, ma in generale non ci sono sostanziali variazioni dal momento che l'ordine di grandezza rimane lo stesso per tutti i provini.

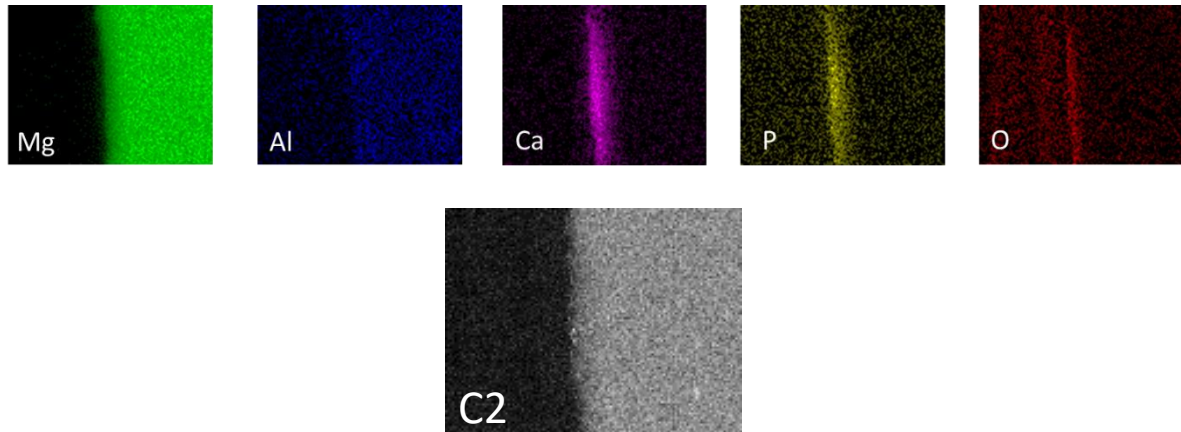
*Tabella 5.5 Valori di Potenziale di corrosione e Densità di corrente dei campioni CT e UVT lavorati a profondità di passata di 0.05 mm.*

| <b>Campioni</b>   | <b>Campione 1</b>   | <b>Campione 2</b>   | <b>Campione 3</b>   | <b>Campione 4</b>   |
|---|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| <b>Potenziale di corrosione, <math>V_{\text{corr}}</math> [V]</b>           | -1.94               | -1.89               | -1.89               | -1.81               |
| <b>Densità di corrente, <math>I_{\text{corr}}</math> [A/cm<sup>2</sup>]</b> | $5.5 \cdot 10^{-5}$ | $6.0 \cdot 10^{-5}$ | $6.0 \cdot 10^{-5}$ | $4.0 \cdot 10^{-5}$ |

Dall'analisi dei dati e del diagramma sopra riportati si può vedere come la lavorazione a vibrazione ultrasonica, non porti di fatto nessun peggioramento ma allo stesso tempo non si hanno miglioramenti rispetto alla lavorazione convenzionale, proprio perché dal punto di vista meccanico non ci sono grosse differenze. Questo di per se non influisce sui risultati aspettati in quanto lo scopo principale è stato quello di studiare la topografia e sfruttarla in termini di bagnabilità. Essendo il campione UVT più bagnabile, a parità di resistenza a corrosione, si è deciso così di passare ad un rivestimento biocompatibile che allo stesso tempo aumentasse la resistenza all'ambiente ossidativo.

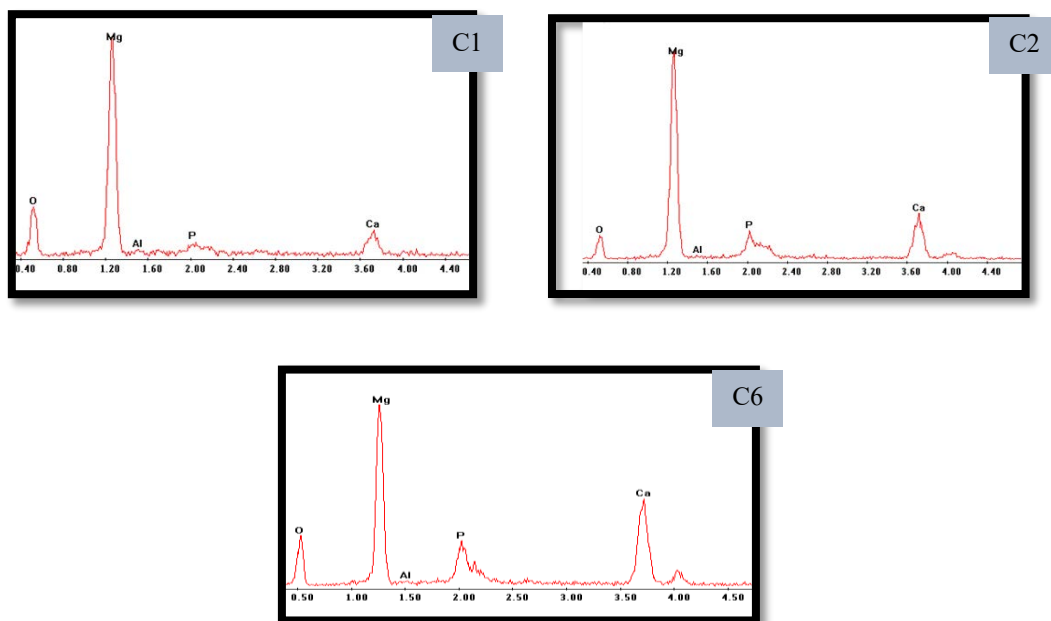
## 5.7 Caratteristiche rivestimento Sol-gel

**Figura 5.11** mostra le mappature EDS della sezione trasversale del campione 2 mostrato nell'immagine sottostante. Esse raffigurano la distribuzione degli elementi nel rivestimento, non che la presenza di Mg, Al, O, Ca e P.



*Figura 5.11* Mappe dei singoli elementi presenti nel rivestimento sol-gel elaborate all'EDS.

I picchi risultanti dalle analisi EDS puntuali, in **Figura 5.12**, confermano l'evidente presenza di Ca e P nel rivestimento che aumenta nel caso UVT ed in particolar modo passando a profondità di passata di 0,1 mm (Campione 6). In particolare in **Tabella 5.6** sono catalogate le percentuali in peso e peso atomico ottenute dall'analisi quantitativa di ogni elemento.

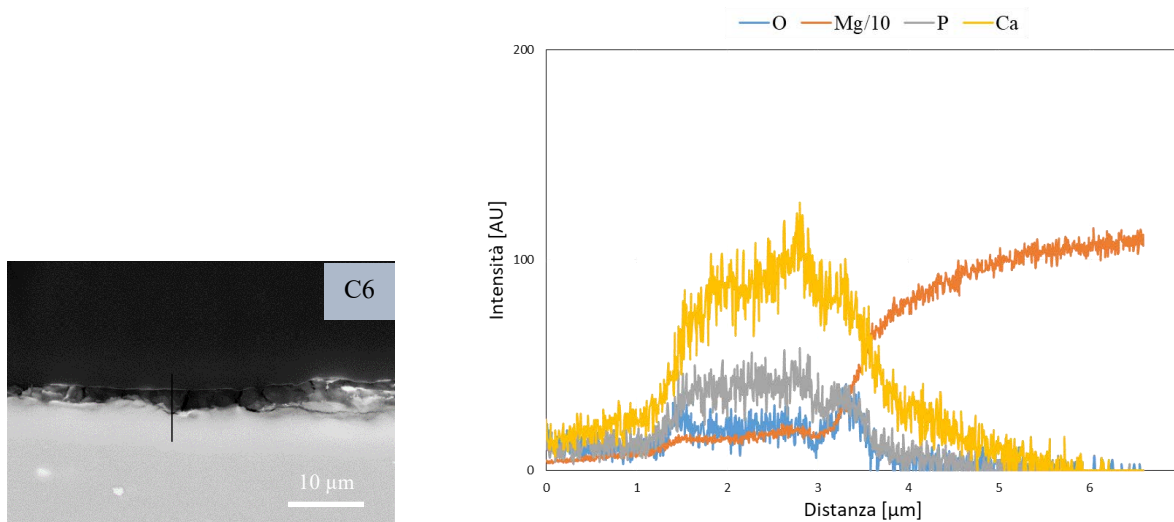


*Figura 5.12* Picchi relativi agli elementi presenti in corrispondenza del rivestimento.

**Tabella 5.6** Analisi quantitativa degli elementi presenti nel rivestimento sol-gel.

| Elementi | Wt%  | At%  |
|----------|------|------|
| O        | 41.1 | 54.8 |
| Mg       | 36.0 | 31.6 |
| Al       | 0.6  | 0.5  |
| P        | 8.2  | 5.7  |
| Ca       | 14   | 7.5  |

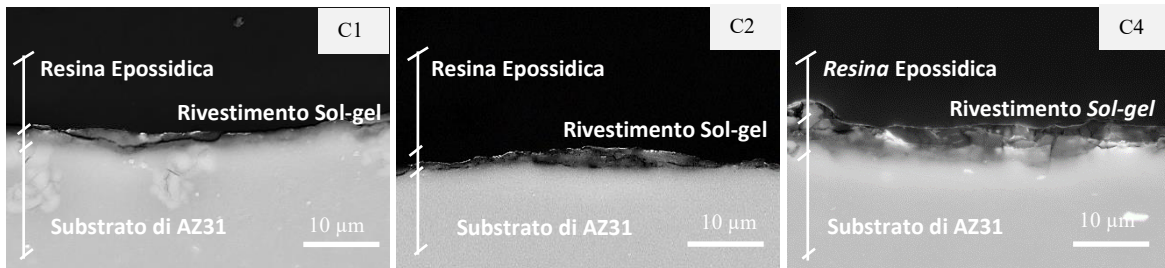
Il grafico mostra l'andamento della composizione del rivestimento in funzione della distanza della superficie in corrispondenza della linea presente in **Figura 5.13**. Si possono ben notare i picchi di Ca e P tipici del sol-gel, che vanno via via diminuendo man mano che ci si avvicina all'interfaccia dove si ha un aumento repentino del Mg quando si giunge in contatto con la superficie del campione.



**Figura 5.13** Analisi di linea del campione 6.

In **Figura 5.14** vengono messi a confronto i rivestimenti fatti su campioni lavorati con entrambe le tecniche di tornitura C1, C2 e C4. Il campione 1 (CT) è stato analizzato con lo scopo di comparare lo spessore con quello degli altri campioni UVT. Dall'immagine si può vedere come il rivestimento copra uniformemente la superficie del substrato dei campioni UVT mentre mostra un comportamento opposto nel campione CT nel quale l'adesione non risulta invece perfetta. La presenza di crepe è comune nel rivestimento sol-gel e potrebbe essere attribuita alla sollecitazione prodotta risultante dalla differenza del coefficiente di dilatazione termica (CTE)

tra il rivestimento e il substrato. La quantità e la dimensione delle crepe nel rivestimento può dipendere inoltre da molti fattori come la velocità di riscaldamento o raffreddamento nella reticolazione, la dimensione delle particelle di HA, lo spessore e la compattezza dello strato.



*Figura 5.14 Sezione trasversale dei campioni rivestiti.*

Non essendoci evidenti delaminazioni all'interfaccia, le immagini suggeriscono una forte adesione tra il rivestimento e il substrato.

Generalmente, la formazione di fessure è evitabile per un rivestimento fragile con una moderata compattezza e spessore su un substrato metallico a causa del requisito del rilascio di stress interno. Le incrinature superficiali osservate nel nostro studio potrebbero diminuire di dimensioni passando attraverso lo strato di HA e raggiungere infine il substrato di Mg.

Si possono osservare alcune macro crepe che penetrano attraverso lo strato e ci sono sicuramente alcune micro crepe nello strato interno o all'interfaccia. Quelle fessure fungeranno da passaggio per ioni corrosivi. Quindi, il miglioramento della corrosione di questi sol-gel sarà notevole nei campioni UVT cioè dove la presenza di crepe è quasi assente.

La differenza sostanziale che si va ad investigare sui vari campioni tramite SEM, sta nello spessore (*Tabella 5.7*); esso tende ad incrementare nel momento in cui viene introdotta una trama superficiale, passando da 2.1 µm nel caso CT, aumentando del 35% nel caso C2 e del 60% in C4. Tutto ciò è da attribuire ancora una volta alla presenza delle fossette che generano la trama le quali, fungono da “riserve” per la conservazione di liquido. In particolare per quanto riguarda l'UVT, aumentando la velocità di taglio lo strato di rivestimento risulta più spesso indipendentemente dalla velocità di passata adottata. Alla massima velocità di taglio e profondità di taglio più bassa (campione C4), le fossette si diffondono meno lungo la direzione di vibrazione, ma, allo stesso tempo, possono immagazzinare una quantità maggiore di soluzione liquida (vedere *Tabella 5.2*).

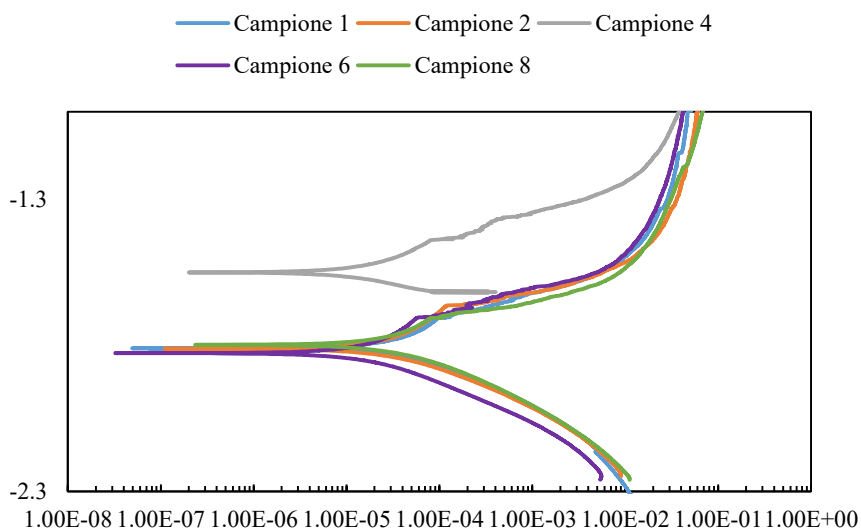
Nel caso invece di profondità di passata più elevate, l'aumento di spessore è più moderato (come si legge dai dati numerici in *Tabella 5.7*) e ciò comporta inoltre un'importante riduzione della profondità delle fossette. A sua volta la quantità di soluzione immagazzinata sarà minore e lo spessore del rivestimento più sottile.

*Tabella 5.7 Valori di spessore dei rivestimenti.*

| <b>Campioni</b> | <b>Spessore rivestimento<br/>(<math>\mu\text{m}</math>)</b> |
|-----------------|---|
| <b>C1</b>       | $2.1 \pm 0.5$   |
| <b>C2</b>       | $3.2 \pm 0.2$   |
| <b>C4</b>       | $4.8 \pm 0.4$   |
| <b>C6</b>       | $5.2 \pm 0.2$   |
| <b>C8</b>       | $3.4 \pm 0.4$   |

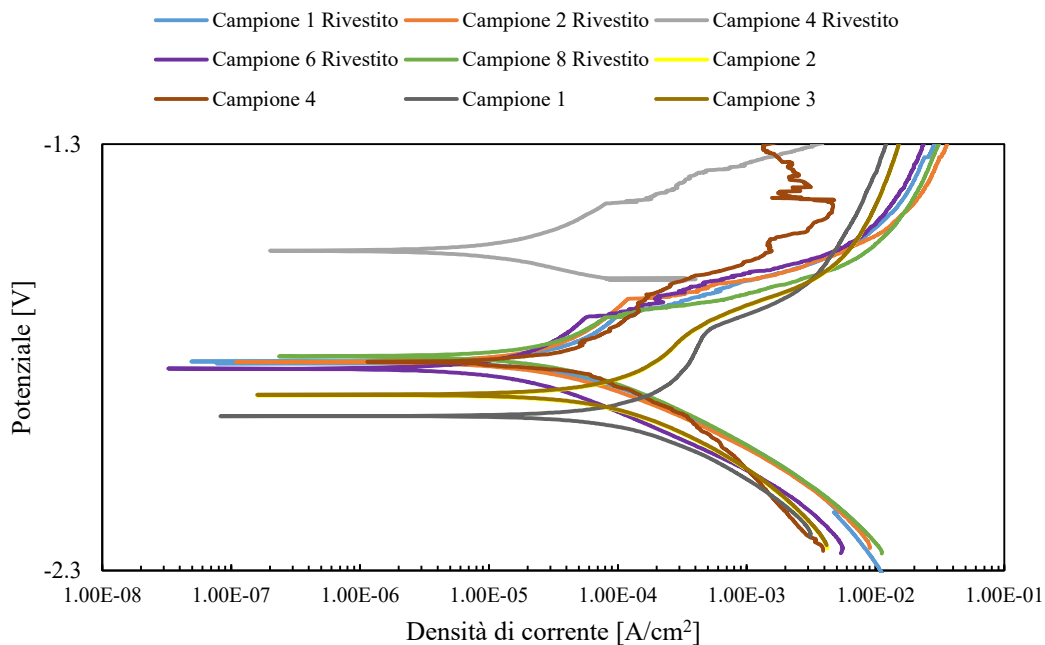
Si può quindi concludere che il parametro che più influenza le qualità del rivestimento è la velocità di taglio e ciò è confermato anche alla massima profondità di passata; vale a dire: maggiore è la velocità di taglio, maggiore è lo spessore del rivestimento, anche se tale miglioramento è più contenuto rispetto a quello rilevato alla profondità di passata più bassa.

In *Figura 5.15*, come ulteriore indagine, ci si è serviti nuovamente delle prove potenzio dinamiche di polarizzazione anodica con le quali vengono messi a confronto i quattro campioni UVT ed il campione 1 (CT) post trattamento.



**Figura 5.15** Curve di polarizzazione dei campioni rivestiti con sol-gel.

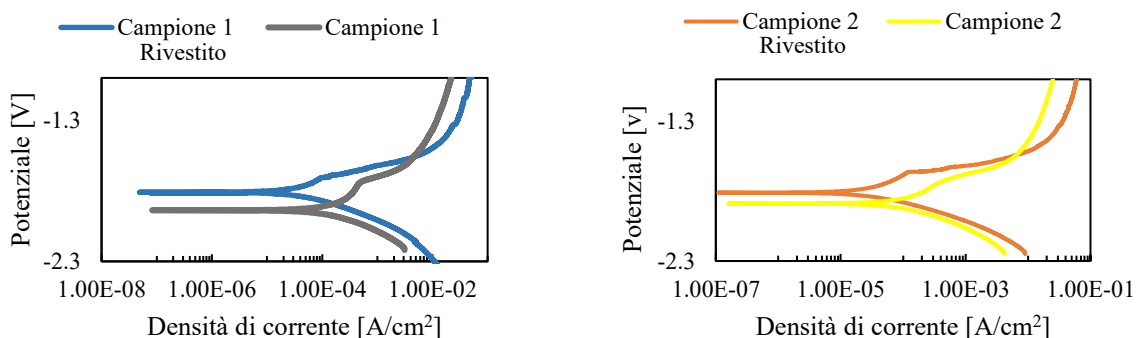
Come si evince dal grafico, la differenza tra il campione CT ed i campioni UVT sono minime in termini di potenziale e densità di corrente. Se si vanno però a confrontare con le curve di polarizzazione dei campioni prima del rivestimento, si possono fare altre considerazioni.



**Figura 5.16** Curve relative alle prove potenziometriche di polarizzazione anodica dei campioni non rivestiti e rivestiti messi a confronto.



In **Figura 5.16** sono state sovrapposte le curve di tutti i campioni UVT rivestiti e in assenza di sol-gel; raggruppandole separatamente (**Figura 5.17**) si può osservare come ci sia un leggero miglioramento in termini di resistenza a corrosione in tutti i campioni rivestiti rispetto quelli non trattati. Le immagini sottostanti descrivono in modo esemplificativo alcuni dei confronti fatti:



**Figura 5.17** Curve potenzio dinamiche di polarizzazione anodica dei campioni rivestiti e non rivestiti.

Il rivestimento sol-gel dà un miglioramento della resistenza a corrosione rispetto i campioni non trattati; in termini di densità di corrente gli ordini di grandezza rimangono pressoché gli stessi, anche se si ha una leggera diminuzione nei campioni UVT. In **Tabella 5.8** sono riportati i valori numerici dei campioni rivestiti che confermano quanto detto:

**Tabella 5.8** Valori numeri estrapolati dai test di polarizzazione.

|   | Campione<br>1     | Campione<br>2       | Campione<br>4        | Campione<br>6        | Campione<br>8     |
|---|-------------------|---------------------|----------------------|----------------------|-------------------|
| <b>Potenziale<br/>di<br/>corrosione<br/>[V]</b> | -1.81             | -1.81               | -1.55                | -1.83                | -1.79             |
| <b>Densità di<br/>corrente<br/>[A/cm²]</b>      | $3 \cdot 10^{-5}$ | $2.5 \cdot 10^{-5}$ | $1.05 \cdot 10^{-5}$ | $1.08 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-5}$ |



## 6. CONCLUSIONI

Quello proposto, come riscontrato dai risultati, è quindi un metodo che ben dimostra come una lavorazione UVT possa migliorare le prestazioni della lega AZ31 in termini di miglior adesione da parte di rivestimenti biomedicali sulla superficie di lavorazione. Si dimostra infatti che una tornitura a vibrazione ultrasonica (UVT) è una tecnica promettente per la creazione di impianti protesici come nel caso di viti.

Nel presente studio, è stato valutato l'effetto della tessitura superficiale come metodo per preparare la superficie per una successiva deposizione di un rivestimento.

Le fossette presenti sulla superficie della lega ottenute sfruttando la tecnica di tornitura a vibrazione ultrasonica (UVT), cambiano la loro forma al variare sia della velocità di taglio che della profondità di passata al fine di modificarne la loro disposizione superficiale. Come confronto si è tenuto sempre conto di superfici ottenute invece con il metodo di tornitura convenzionale (CT).

Ogni campione lavorato è stato caratterizzato in termini di proprietà meccaniche, di superficie e di bagnabilità, prima dell'applicazione di un rivestimento sol-gel.

Di seguito i principali risultati ottenuti:

- La profondità di taglio è risultato il parametro di taglio più efficace nel condizionare i parametri di rugosità della trama  $S_a$ ,  $S_{pk}$  ed  $S_{vk}$ . Questo è ben spiegato dalla struttura superficiale ottenuta tramite vibrazione ultrasonica la quale risulta completamente diversa da quella ottenuta convenzionalmente.
- Inoltre se da un lato la velocità di taglio influenza la densità delle fossette, la profondità di passata dall'altro caratterizza notevolmente l'aspect ratio.
- Indipendentemente dai parametri adottati, la trama indotta dall'UVT ha contribuito ad aumentare la bagnabilità superficiale di circa 17% rispetto il caso CT. L'influenza della lavorazione si riscontra anche nella geometria della goccia che risulta più isotropica quando a contatto con superfici strutturate UVT. Queste infatti presentano uno schema regolare che si sviluppa ortogonalmente alla direzione dell'avanzamento seguendo quella di vibrazione dell'utensile.
- In termini di microstruttura, come di nano-durezza, non si riscontra invece alcuna influenza data dalla lavorazione.
- Applicando un rivestimento sol-gel, questo risulta avere maggior spessore ed essere aderito meglio quando applicato a superfici UVT, indipendentemente dai parametri di

taglio adottati. Tuttavia, la profondità di taglio più bassa e la più alta velocità di taglio hanno contribuito a generare fossette più profonde e, pertanto, aumentato l'efficienza della deposizione del rivestimento.

- Le prove potenzio dinamiche di polarizzazione fatte infine sui campioni trattati sol-gel hanno confermato che il rivestimento biomedicale gode di una maggiore (anche se minima) resistenza a corrosione nei campioni lavorati UVT rispetto quelli CT.

Su queste basi si può quindi affermare che la tornitura a vibrazione ultrasonica (UVT) può rappresentare un metodo valido ed efficiente per la lavorazione di superfici in lega di magnesio AZ31 che devono essere successivamente rivestite per aumentare le loro prestazioni di corrosione a contatto con i tessuti biologici.

## 7 BIBLIOGRAFIA

1. Kraemer, M., Schilling, M., Eifler, R., Hering, B., Reifenrath, J., Besdo, S., ... & Weizbauer, A. (2016). Corrosion behavior, biocompatibility and biomechanical stability of a prototype magnesium-based biodegradable intramedullary nailing system. *Materials Science and Engineering: C*, 59, 129-135.
2. Divyansh Patel, V.K.Jain, J.Ramkumar, "Surface Texturing for Inducing Hydrophobicity" Manufacturing Science Lab, Department of Mechanical Engineering, IIT Kanpur.
3. Tharumarajah, A., & Koltun, P. (2007). Is there an environmental advantage of using magnesium components for light-weighting cars. *Journal of Cleaner Production*, 15(11-12), 1007-1013.
4. Mahesh, N. (2015). Investigating the in vitro corrosion behaviour of four as-cast magnesium-zinc alloys for orthopaedic applications in Simulated Body Fluid (Doctoral dissertation, University of British Columbia).
5. Patel, D., Jain, V. K., & Ramkumar, J. (2015). Surface texturing for inducing hydrophobicity.
6. Di Iorio, E., Bertolini, R., Bruschi, S., & Ghiotti, A. (2018). Design and development of an ultrasonic vibration assisted turning system for machining bioabsorbable magnesium alloys. *Procedia CIRP*, 77, 324-327.
7. Bertolini, R., Bruschi, S., & Ghiotti, A. (2018). Large Strain Extrusion Machining under Cryogenic Cooling to Enhance Corrosion Resistance of Magnesium Alloys for Biomedical Applications. *Procedia Manufacturing*, 26, 217-227.
8. Ahmed, N., Mitrofanov, A. V., Babitsky, V. I., & Silberschmidt, V. V. (2006). Analysis of material response to ultrasonic vibration loading in turning Inconel 718. *Materials Science and Engineering: A*, 424(1-2), 318-325.
9. Amini, S., Hosseinabadi, H. N., & Sajjady, S. A. (2016). Experimental study on effect of micro textured surfaces generated by ultrasonic vibration assisted face turning on friction and wear performance. *Applied Surface Science*, 390, 633-648.
10. Liu, X., Wu, D., & Zhang, J. (2018). Fabrication of micro-textured surface using feed-direction ultrasonic vibration-assisted turning. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 1-9.
11. Hosseinabadi, H. N., Sajjady, S. A., & Amini, S. (2018). Creating micro textured surfaces for the improvement of surface wettability through ultrasonic vibration assisted turning. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 1-15.
12. Guo, P., Lu, Y., Ehmann, K. F., & Cao, J. (2014). Generation of hierarchical micro-structures for anisotropic wetting by elliptical vibration cutting. *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, 63(1), 553-556.
13. Wagner, H. D. (1990). Spreading of liquid droplets on cylindrical surfaces: accurate determination of contact angle. *Journal of Applied Physics*, 67(3), 1352-1355.
14. Dumitrascu, N., & Borcia, C. (2006). Determining the contact angle between liquids and cylindrical surfaces. *Journal of colloid and interface science*, 294(2), 418-422.
15. Silberschmidt, V. V., Mahdy, S. M., Gouda, M. A., Naseer, A., Maurotto, A., & Roy, A. (2014). Surface-roughness improvement in ultrasonically assisted turning. *Procedia CIRP*, 13, 49-54.
16. Paital, S. R., Cao, Z., He, W., & Dahotre, N. B. (2010). Wetting effects on in vitro bioactivity and in vitro biocompatibility of laser micro-textured Ca-P coating. *Biofabrication*, 2(2), 025001.

17. Lu, Y., Guo, P., Pei, P., & Ehmann, K. F. (2015). Experimental studies of wettability control on cylindrical surfaces by elliptical vibration texturing. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 76(9-12), 1807-1817.
18. Bhushan, B., Jung, Y. C., & Nosonovsky, M. (2010). Lotus effect: surfaces with roughness-induced superhydrophobicity, self-cleaning, and low adhesion. In *Springer Handbook of Nanotechnology* (pp. 1437-1524). Springer, Berlin, Heidelberg.
19. Zhang, L. L., Li, H. J., Li, K. Z., Zhang, Y. L., Lu, J. H., Cao, S., ... & He, Z. B. (2013). Improved surface wettability of water by applying SiC/Ti6Al4V coatings on carbon/carbon composites. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2013.
20. Liu, Y., Yao, W., Yin, X., Wang, H., Han, Z., & Ren, L. (2016). Controlling Wettability for Improved Corrosion Inhibition on Magnesium Alloy as Biomedical Implant Materials. *Advanced Materials Interfaces*, 3(8), 1500723.
21. Mekayarajjananonth, T., & Winkler, S. (1999). Contact angle measurement on dental implant biomaterials. *Journal of Oral Implantology*, 25(4), 230-236.
22. Thirumalaikumarasamy, D., Shanmugam, K., & Balasubramanian, V. (2014). Corrosion performance of atmospheric plasma sprayed alumina coatings on AZ31B magnesium alloy under immersion environment. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2(4), 403-415.
23. Ma, J., Thompson, M., Zhao, N., & Zhu, D. (2014). Similarities and differences in coatings for magnesium-based stents and orthopaedic implants. *Journal of orthopaedic translation*, 2(3), 118-130.
24. Niu, B., Shi, P., Wei, D., Shanshan, E., Li, Q., & Chen, Y. (2016). Effects of sintering temperature on the corrosion behavior of AZ31 alloy with Ca-P sol-gel coating. *Journal of Alloys and Compounds*, 665, 435-442.