



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

Studio dell'influenza delle condizioni di tornitura sulla resistenza
alla corrosione e sulla qualità superficiale della lega di magnesio
AZ31 per applicazioni biomedicali

Laureanda
Traverso Giada
Matricola: 1100052

Relatore
Ch.ma Prof. Ing. Bruschi Stefania

Correlatore
Ing. Bertolini Rachele

*Dio,
donami la Serenità
di accettare le cose che non posso cambiare,
il Coraggio
di cambiare quelle che posso cambiare,
e la Saggezza
per capirne la differenza*

(Reinhold Niebuhr)

*Bisogna avere in sé il Caos,
per partorire una stella che danzi.*

(Friedrich Nietzsche)

Ringraziamenti

Al termine di questo mio importante percorso di vita, di formazione professionale e di crescita personale vorrei ringraziare le persone che mi sono state vicine e che mi hanno sostenuta.

Vorrei innanzitutto ringraziare la Professoressa Ing. Stefania Bruschi per avermi dato la possibilità di lavorare a questo progetto, per la sua disponibilità e per le conoscenze trasmesse.

Accanto a lei vorrei ringraziare l'Ing. Rachele Bertolini, per me Rachele, che oltre ad essere stata guida in ambito professionale, lo è stata anche dal punto di vista umano. Grazie per aver risposto a tutte le mie domande, e per avermene fatte altrettante; grazie per l'amicizia, per l'ansia e per le risate, grazie per tutto quello che abbiamo condiviso in questi sette mesi.

Ringrazio anche tutti i ragazzi del Laboratorio di Ingegneria Meccanica, in cui si è svolta la mia tesi, per la disponibilità sempre dimostratami, e perché il Mac alla fine dei conti, lo ammetto, non lo sapevo usare prima di conoscere loro.

Un grazie di cuore va a tutti i miei amici e le mie amiche, che sono per me la seconda Famiglia che ho scelto di avere. Grazie per le mille avventure assieme, per essere orgogliosi di me e dei miei risultati, per aver gioito delle mie vittorie e per avermi aiutata a cacciare i pensieri negativi quando venivano le sconfitte.

Grazie soprattutto ad Olivia ed Enrica, sempre e per sempre accanto a me, per aver saputo dare all'Amicizia la forma e le sfumature che ho sempre desiderato. Grazie per il sostegno durante questo percorso di studi, per le emozioni, i giorni belli e quelli brutti, grazie perché anche nei momenti difficili non hanno mai lasciato la mia mano. Grazie per così tante cose che queste righe non bastano di certo.

Grazie a Manu e Roby, per il bene sincero che ci vogliamo, per tutto quello che condividiamo, per ciò che sono sempre riuscite a dirmi nel momento giusto, per le cose “da grandi” che mi spiegano e per quelle da ventenni che per fortuna continueremo a fare insieme. Un grazie profondo dal cuore.

Grazie ad Andre, per me come un fratello, e anche se forse non lo sa, mi ha insegnato davvero molte cose, perché nella tavolozza della vita lui è per me l'esempio di chi sa mescolare al meglio tutti i colori. Oltre che per le cose “serie”, lo ringrazio per come riusciamo ad essere quando siamo insieme, per come comprende e sa valorizzare la mia energia, per le idee senza senso che ci sono venute e per quelle che verranno.

Grazie a Matteo e Renato, i miei Amici “grandi”, sui quali posso contare, che conoscono la mia scorza, ma anche la mia sostanza. Grazie perché siete per me un punto di riferimento, grazie per le mille risate, per i consigli, e per la differenza d'età che non si sente, perché siamo amici, e abbiamo imparato a trovarci a metà strada. Grazie a Cesare, Niko ed Emy, che oltre ad essere i miei “capi”, sono riusciti ad entrare nel mio cuore. Grazie per aver fatto parte della quotidianità di questo mio ultimo anno, per averla resa più leggera, spensierata e colorata. Grazie per essere per me “casa”, per avermi coinvolta nelle loro vite, per le risate, gli scherzi, le prese in giro, e pure le scommesse.

Grazie ad Elena l'inseparabile amica di questi cinque anni universitari, e grazie a Rinaldo, Filippo, Nicola, Marco, Federico, Gianluca ed Eleonora per il vicendevole sostegno, le risate, e le mille volte che “queste cose non ci serviranno mai nella vita...” (e invece).

Grazie a tutte le persone che ho incontrato nel mio cammino, grazie a chi ha creduto in me ed anche a chi non lo ha fatto.

Grazie a chi è qui con me oggi e anche a chi non c'è ma vorrei (o vorrebbe).

Grazie a chiunque mi abbia fatta emozionare, ridere piangere, sognare.

Grazie a Viviana che ha conosciuto il caos del mio mondo e mi ha insegnato a viverci, ma soprattutto grazie per avermi aiutata a creare la Me stessa che sono oggi, nel bene e nel male.

Grazie a Vivi, l'amica di mamma, che mi ha sempre accolta come una figlia, consigliandomi sinceramente ed incoraggiandomi in ogni mia decisione.

Vorrei ora ringraziare la mia vera Famiglia, una delle mie più belle certezze, e anche se siamo un po' "sperduti", nel mio cuore cerco sempre di tenerci tutti assieme.

Grazie alla mia Nonnina, allo Zio Franco e alle zie Luisella e Federica per avermi sempre fatta sentire importante, per aver tifato per me durante ogni mia sfida, per l'affetto donatomi.

Grazie a Paolo per tutto quello che fa per noi, e Grazie a mia sorella Nicole, che sempre di più mi sta insegnando che non siamo fatti tutti come me (per fortuna!), ma che il mondo è bello proprio perché è così.

Un grazie che non sarà mai abbastanza alla mia Mamma. Per tutto quello che ha fatto per me e per Nicole, per saperci felici, per affrontare tutto senza fermarsi. Grazie per avermi sostenuta in questo cammino, per aver capito quanto per me sia stato difficile, e quanto per me questo giorno sia estremamente sentito ed importante. Grazie per come mi vorrebbe e mi aiuta ad essere, per avermi insegnato a non avere paura, a cambiare ciò che non mi va bene e a tenermi stretto ciò a cui tengo. Grazie per avermi mostrato le cose belle e brutte della vita, senza nascondermi nulla, per avermi insegnato che conta il viaggio e non sempre la meta.

Grazie infine a chi ha voluto questo giorno e questa laurea almeno tanto quanto me, lo Zio Luciano. Qualsiasi cosa io scriva non sarà sufficiente per esprimere quanto io voglia ringraziarlo per quello che ha sempre fatto, per quello che sta facendo e che farà. Grazie per essere stato, sin da quando ero piccola, luce e bussola del mio cammino, grazie per la capacità di capire cosa voglio e

cosa no, per quella di riconosce i miei sguardi e tutte le emozioni che so provare, belle e brutte che siano. Grazie per avermi sempre protetta pur lasciandomi libera, libera di fare, di crescere, di scegliere e anche di sbagliare. Grazie per essere l'approvazione e lo stimolo che cercherò sempre anche solo guardandoci negli occhi, specialmente oggi.

Grazie veramente di cuore, a tutti.

Padova,
16 settembre 2016

Riassunto

L'obiettivo della tesi è lo studio delle migliori condizioni di tornitura, sia in termini di parametri di taglio che di lubrificazione, della lega di magnesio AZ31 da impiegare nell'ambito del biomedicale per la realizzazione di protesi umane o parti di esse, al fine di ottenere elevata qualità superficiale e resistenza alla corrosione.

Nella prima fase si è caratterizzato il materiale tal quale per comprenderne la natura sia in termini microstrutturali che prestazionali, e si è osservata una marcata disomogeneità nella dimensione del grano; successivamente si è proceduto con la selezione dei parametri di taglio da adottare per eseguire il machining, sperimentando tre metodi di lubrificazione: i tradizionali a secco e con oli, e, più innovativo, l'azoto liquido (criogenico). Anche i campioni torniti sono stati caratterizzati, in un primo momento, per quanto riguarda la loro microstruttura.

La seconda fase si è articolata in una serie di test e prove messe in atto al fine di evidenziare in primis la presenza o meno di vantaggi, dall'utilizzo del criogenico, e poi per osservare i risultati della lavorazione. Si sono eseguite prove di durezza, scansioni al profilometro, prove di bagnabilità, prove di corrosione e prove di immersione. Si sono riscontrati complessivamente vantaggi più o meno marcati, a seconda della caratteristica osservata, dovuti all'utilizzo della lubrificazione criogenica.

La terza parte, nonché ultima ha previsto invece lo sviluppo di attività secondarie, idee nate come conseguenza delle criticità riscontrate nel corso delle precedenti fasi. Prima tra queste l'esecuzione di un trattamento termico: si è effettuata ricottura sul materiale tal quale per omogeneizzarne la microstruttura, e si sono evidenziati i cambiamenti. Tutte le prove hanno dato esito positivo, si sono osservati miglioramenti in termini di grana e durezza, mentre la situazione è rimasta identica in termini di bagnabilità.

La seconda attività intrapresa ha riguardato lo studio dell'effetto loto: si è cercato di ricreare sulla superficie metallica, agendo sui parametri di machining, il profilo e la morfologia della foglia del fiore di loto, super idrofobica ed autopulente. Ottenendo queste condizioni di non bagnabilità il magnesio resisterebbe di più alla corrosione. Gli esiti di queste prove, realizzate in modo parziale rispetto al discorso nella sua totalità, hanno portato a risultati molto positivi in termini di surface integrity, espressa come rugosità, morfologia superficiale, e indirettamente come bagnabilità.

Indice

1. Introduzione	1
2. Il magnesio nel settore biomedicale.....	5
2.1 Introduzione	5
2.2 Il magnesio.....	5
2.2.1 Proprietà del magnesio	6
2.2.2 Leghe di magnesio.....	9
2.3 Viti per protesi realizzate in magnesio.....	11
2.3.1 Stato dell'arte.....	11
2.3.2 Innovazione ed obiettivi	12
2.4 Il meccanismo di corrosione	13
2.5 Influenza della qualità superficiale	16
2.6 Influenza della dimensione del grano	17
2.7 Influenza della bagnabilità.....	17
2.8 Lavorazione meccanica	18
2.8.1 Criogenia in tornitura	19
2.9 Il caso in esame.....	21
3. Caratterizzazione AZ31.....	23
3.1 Introduzione	23
3.2 Microstruttura	23
3.2.1 Lucidatura e attacco chimico.....	24
3.2.2 Microscopio Ottico.....	25
3.3 Calcolo della dimensione grano.....	31
3.4 Microdurezza Vickers	33
3.5 Osservazioni e considerazioni.....	36
4. Campagna prove preliminare.....	39
4.1 Individuazione parametri di tornitura	39
4.1.1. Ricerca bibliografica	40
4.1.2 Scelta utensile per la tornitura	41
4.1.3 Scelta parametri di tornitura	42
4.2 Tornitura dei campioni	44

4.3 Analisi dei campioni	44
4.3.1 Microstruttura	44
4.3.2 Microdurezza Vickers	50
4.4 Osservazioni e considerazioni.....	51
5. Tornitura finale e caratterizzazione del materiale	
.....	53
5.1 Introduzione	53
5.2 Realizzazione campioni	53
5.3 Microstruttura	55
5.3.1 Lucidatura e attacco chimico.....	55
5.3.2 Microscopio Ottico.....	55
5.4 Misura spessore layer incrudito	70
5.5 Microdurezza Vickers	71
5.6 Osservazioni e considerazioni.....	77
6. Determinazione della rugosità superficiale	79
6.1 Introduzione	79
6.2 Rugosità e profilometro.....	80
6.3 Risultati.....	83
6.4 Osservazioni e considerazioni.....	94
7. Prove di Bagnabilità	97
7.1 Introduzione	97
7.2 Calcolo dell'angolo di contatto	98
7.2.1 Spreading Wettability	99
7.3 Esecuzione della prova	100
7.3.1 Realizzazione banco di prova.....	102
7.3.2 Prova in H ₂ O	111
7.3.3 Prova in Simulated Body Fluid	112
7.4 Risultati.....	113
7.4.1 Acqua distillata.....	113
7.4.2 Simulated Body Fluid.....	118
7.4.3 Analisi dei dati.....	122
7.4.4 Confronto con rugosità	123
7.5 Osservazioni e considerazioni.....	130

8. Prove di Corrosione e Test di immersione in SBF	133
.....	
8.1 Introduzione	133
8.2 Corrosione e curve di polarizzazione	134
8.2.1 Corrosione elettrochimica	134
8.2.2 Potenziale di equilibrio	136
8.2.3 Diagrammi potenziale vs corrente	137
8.2.4 Passivazione dei metalli e protezione dalla corrosione	138
8.2.5 Morfologie di corrosione	139
8.3 Risultati prova di corrosione	140
8.4 Test di immersione in SBF	143
8.5 Risultati	145
8.5.1 Misura della variazione di peso	145
8.5.2 Analisi dei prodotti di corrosione attraverso SEM-EDS	149
8.6 Osservazioni e considerazioni	164
9. Ulteriori Attività	167
9.1 Introduzione	167
9.2 Trattamento termico	168
9.2.1 Ricottura AZ31	169
9.2.2 Caratterizzazione campione ricotto	170
9.2.3 Determinazione della rugosità superficiale	176
9.2.4 Prove di bagnabilità	178
9.2.5 Osservazioni e considerazioni	180
9.3 Effetto Loto e super-idrofobicità	180
9.3.1 Campagna di tornitura	187
9.3.2 Determinazione della rugosità superficiale	188
9.3.3 Prove di bagnabilità	194
9.3.4 Osservazioni e considerazioni	201
10. Conclusioni	203
Bibliografia	209

Capitolo 1

1. Introduzione

Il magnesio rappresenta oggi uno dei materiali di maggiore interesse nell'ambito della ricerca, per i suoi noti vantaggi in termini di impatto ambientale e di riduzione delle emissioni tossiche in sede di riciclaggio. Già in passato detto materiale veniva ampiamente impiegato in ambiti industriali quali quello militare, quello automobilistico, motociclistico ed aeronautico per le sue caratteristiche proprietà fisiche, termiche, meccaniche e di lavorabilità.

È 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.

Tra i vari ambiti di interesse ai quali ci si rivolge per l'adozione del magnesio, c'è quello biomedicale, per la realizzazione di protesi umane di anca o componenti delle stesse, come ad esempio viti e stent.

Per favorire lo sviluppo e la crescita dell'utilizzo del magnesio in questo settore è stato creato un network di imprese, denominato MG12, tutte addette alla lavorazione del Mg e delle sue leghe, al quale fa capo il Dott. Enzo Strazzi, il quale parla di magnesio come «[...] *un elemento essenziale per la vita degli organismi sia vegetali che animali. Nell'uomo, il fabbisogno nutrizionale di magnesio si aggira attorno ai 300-400 mg/giorno [...] e se a questo associamo la relativa facilità con cui il magnesio, e alcune sue leghe specifiche, si disciolgono in fluidi biologici, diventa evidente la sua importanza nelle protesi e nella impiantistica biodegradabile nell'organismo. Per quanto riguarda le strutture permanenti, il magnesio, eventualmente rivestito, ha una migliore biocompatibilità rispetto al titanio*». Tradizionalmente

infatti, l'industria biomedicale ha adottato il titanio e le sue leghe per la realizzazione di impianti, seppur esso non sia in grado di adempiere a tutte le funzionalità e prestazioni richieste per la realizzazione di un prodotto ad hoc. Ed è proprio qui che l'avanzamento del magnesio si è fatto spazio, riuscendo ad andare incontro ad alcune esigenze non soddisfatte dal titanio, prima tra tutte la bioassorbibilità.

La possibilità di realizzare parti (ad esempio viti, sistemi di fissaggio...) in magnesio le quali biodegradano nel tempo all'interno dell'organismo rappresenterebbe un enorme passo avanti, consentendo di eliminare la necessità di intervenire sul paziente post operazione per la rimozione delle stesse. Gli studi si stanno quindi focalizzando sulla effettiva possibilità di realizzare ciò e sul superamento dei limiti che questa soluzione pone, ovvero cercando di rallentare i tempi di dissoluzione dell'apparecchiatura per consentire il giusto risanamento della parte organica. Essendo l'eccessiva velocità di dissoluzione il problema principale, si ipotizza la possibilità di intervenire con trattamenti termici, meccanici o con rivestimenti in grado di ridurre la velocità di corrosione/dissoluzione.

Il presente lavoro ha avuto quindi come oggetto degli studi la messa a punto di un processo di lavorazione del magnesio tale da consentirne l'applicazione per la realizzazione di componenti per protesi, quali ad esempio le viti.

Difatti, come anticipato, la realizzazione di parti in titanio comporta la necessità di sottoporre il paziente ad un'ulteriore operazione post impianto, per la rimozione delle viti di fissaggio della protesi una volta che il tessuto umano ha legato con essa. L'adozione del magnesio, nel caso specifico la lega AZ31, opportunamente lavorato e rifinito, consentirebbe l'eliminazione di questo step, grazie alla già enunciata bioassorbibilità.

L'obiettivo principale del progetto è stato quello di individuare le migliori condizioni di tornitura del materiale per l'ottenimento di una qualità superficiale tale da minimizzare la velocità di corrosione. I parametri

in gioco sono stati individuati e confrontati, al fine di individuare una correlazione tra gli stessi, testando e valutando varie formulazioni, differenziate soprattutto per quanto riguarda il metodo di lubrificazione, evidenziando in particolare la presenza o meno di vantaggi nell'utilizzo del criogenico. Una volta caratterizzati i vari campioni e la relativa qualità superficiale (rugosità, bagnabilità, resistenza alla corrosione...), si sono formulate delle ipotesi e si sono proposte soluzioni migliorative.

Lo sviluppo si è articolato in tre momenti: una iniziale ricerca riguardante le informazioni sul magnesio e la sua applicabilità in ambito biomedicale; un successivo studio del processo di tornitura più adatto, con ricerca dei parametri di processo e condizioni di lavorazione migliori e infine una fase di caratterizzazione dei campioni di materiale tornito, la quale ha permesso di verificare quanto precedentemente fatto.

Per la realizzazione di ciò si è lavorato in collaborazione con il laboratorio Te.Si di Rovigo, per quanto riguarda principalmente la parte di tornitura e di caratterizzazione attraverso profilometro e SEM, e con i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Industriale per la determinazione della microstruttura, della resistenza alla corrosione e della bagnabilità dei campioni ottenuti. Inoltre, all'interno del laboratorio chimico si è testato il comportamento del materiale "in vivo", utilizzando una soluzione in grado di riprodurre l'ambiente generato dai fluidi corporei.

Capitolo 2

2. Il magnesio nel settore biomedicale

2.1 Introduzione

Il magnesio, e in particolare le leghe di magnesio, nel corso degli ultimi dieci anni sono state individuate come idonee, grazie alle loro caratteristiche e proprietà, all'utilizzo in ambito biomedicale per la realizzazione di protesi, viti o stent.

Ciò che fa del magnesio un materiale interessante per applicazioni in questo ambito, è la combinazione di buone proprietà meccaniche e biocompatibilità. Infatti, le leghe di magnesio hanno la capacità di degradare a ioni magnesio se immerse nei fluidi biologici e quella di disciogliersi o, in alternativa, essere espulsi, all'interno dell'organismo umano. Alla luce di ciò è evidente come gli aspetti sui quali si focalizza la ricerca odierna siano gli studi sui meccanismi di corrosione e quelli sull'effettiva biocompatibilità, attraverso l'individuazione delle leghe più prestazionali.

Accanto a ciò è quindi necessario studiare ed individuare le migliori condizioni per la lavorazione del materiale, in termini di tornitura, essendo stata verificata l'influenza della microstruttura e della qualità superficiale nel favorire la resistenza alla corrosione e la biocompatibilità (Berend Denkena Fritz Thorey, Hazibullah Waizy, Nina Angrisani, Andrea Meyer-Liedenberg, 2010).

2.2 Il magnesio

2.2.1 Proprietà del magnesio

Il magnesio è il dodicesimo elemento della tavola periodica, e tra i metalli di uso strutturale è il più leggero con una densità di soli $1,739 \text{ g/cm}^3$ alla temperatura di $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (è circa un terzo più leggero dell'alluminio). In passato ad ostacolarne l'impiego erano le sue svantaggiose caratteristiche come la ridotta resistenza alla corrosione, la spiccata reattività allo stato liquido o di polvere e, non ultimo, il costo della materia prima e della sua trasformazione (la produzione di magnesio metallico richiede una grossa quantità di energia data la sua alta reattività).

Gli altri pregi del magnesio e delle sue leghe, a parte l'evidente bassa densità, 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. Ulteriori caratteristiche fisiche di interesse sono l'amagnetività ed il basso punto di fusione ($650 \text{ }^\circ\text{C}$) e, tra quelle tecnologiche, l'ottima colabilità, la buona lavorabilità alle macchine utensili e la buona possibilità di riciclo del metallo. Il magnesio può infatti essere lavorato alla massima velocità ottenibile dall'utensile e sostanzialmente con meno potenza di quella richiesta dagli altri metalli. Importanti sono anche l'eccezionale stabilità dimensionale e l'alta resistenza a impatto e ad ammaccature. Il magnesio ha inoltre eccellenti capacità di assorbimento vibrazionale e per la sua bassa inerzia rappresenta una valida scelta per la realizzazione di 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.

Un altro motivo non secondario per il quale risulta vantaggiosa la scelta del magnesio è la facilità con cui esso può essere saldato con metodi tradizionali e con una efficacia superiore al 95% con metalli.

Nelle leghe di magnesio meno aggiornate la resistenza

alla corrosione atmosferica risultava penalizzante; 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; difatti gli 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.

Le caratteristiche fisiche del magnesio permettono di classificarlo come ottimo metallo da fonderia. Le leghe di magnesio possono essere lavorate per colata, estrusione, forgiatura ecc. Può essere unito tramite rivetti oppure con i più comuni metodi di saldatura.

Tra i vari processi impiegabili, la pressocolata rappresenta attualmente uno dei più attraenti per la produzione di getti in magnesio per grandi serie. Il basso contenuto di calore per unità di volume permette una velocità di pressocolata che è frequentemente 1,5 volte più alta di quella del alluminio. Il magnesio è dotato di alta stabilità dimensionale a motivo della sua velocità di ritiro costante, inoltre la colata e le tolleranze della lavorazione alle macchine utensili possono essere ottenute senza stress di ritiro.

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

dei getti e di limitare i carichi termici sulle forme metalliche.

Il magnesio fuso deve essere protetto dal contatto con l'atmosfera per prevenire reazioni chimiche con l'ossigeno e l'azoto presenti nell'aria.

Tra le proprietà meno favorevoli del magnesio si trova prima fra tutte la forte reattività che si traduce nella tendenza ad infiammarsi (si ossida con una cinetica molto rapida) quando portato allo stato liquido o presente allo stato solido nella forma finemente dispersa (polveri o trucioli di lavorazione molto fini). Queste problematiche rendono necessarie alcune precauzioni da tenersi durante le lavorazioni in fonderia o alle macchine utensili; in nessun caso comunque comportano delle vere e proprie limitazioni tecnologiche sul prodotto finito, ma sicuramente determinano degli oneri aggiuntivi. Se per l'asportazione di truciolo gli accorgimenti sono semplici, nel caso della fonderia si rendono necessari provvedimenti specifici per evitare il contatto diretto del magnesio fuso con l'ossigeno atmosferico.

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

Tabella 2.1. Caratteristiche del magnesio.

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.

2.2.2 Leghe di magnesio

Le leghe di magnesio più diffuse attualmente in commercio presentano una composizione nella quale compare: più del 9% di alluminio, più del 2% di zinco e piccole quantità di manganese. Generalmente le leghe con ridotta quantità di alluminio vengono usate per la produzione di pezzi lavorati plasticamente, mentre quelle a più alta percentuale sono principalmente usate per la colata.

Storicamente le leghe di magnesio hanno trovato impiego nell'industria automobilistica ma grazie allo sviluppo tecnologico e agli studi effettuati, il suo utilizzo si è esteso anche ad altri numerosi settori. Tra questi, il magnesio trova applicazione nell'industria aeronautica ed aerospaziale grazie alla sua bassa densità, caratteristica fondamentale in questo campo: le scatole dei cambi per elicotteri, telai per i tettucci dei posti di pilotaggio, convogliatori d'aria, telai per motori e freni per le alte velocità.

Oltre a ciò, negli ultimi dieci anni le leghe di magnesio hanno riscosso interesse anche nel settore biomedicale in quanto rispondenti alle stringenti richieste che vengono avanzate da questo tipo di applicazioni.

Nome della lega	Additivi	Uso	Caratteristiche
AZ91	9.0% Al 0.7% Zn 0.13% Mn	Leghe per colate normali	Buona colabilità e buone prestazioni meccaniche sotto i 150°C
AM60	6.0% Al 0.15% Mn	Leghe per pressocolata ad alta pressione	Grande tenacità, resistenza leggermente minore del AZ91. Preferita per applicazioni strutturali in campo automobilistico

AZ31	3.0% Al 1.0% Zn 0.2% Mn	Prodotti di magnesio per lavorazioni plastiche	Buona estrusione
ZE41	4.2% Zn 1.2% RE 0.7% Zr	Leghe per colate specialistiche	Le terre rare migliorano la resistenza a creep alle alte temperature
AS41	4.2% Al 1.0% Si	Leghe per colate normali	Migliore resistenza a creep della AZ91 alle alte temperature, ma minore resistenza meccanica

Tabella 2.2. Principali leghe di magnesio in commercio e relative caratteristiche di composizione ed impiego.

Il lavoro in esame, volto all'individuazioni delle migliori condizioni di lavorazione per materiali per la realizzazione di componenti per protesi, quali le viti di fissaggio, ha previsto l'utilizzo della lega di magnesio AZ31.

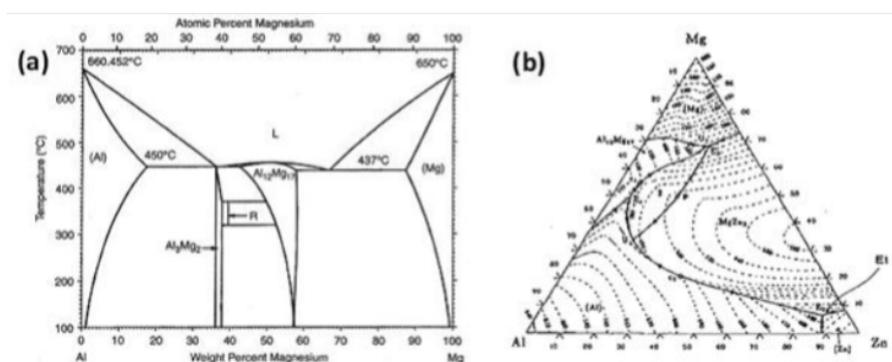


Figura 2.1. Diagramma di fase Mg-Al (a) e Mg-Al-Zn (b).

Si riporta di seguito un confronto tra le proprietà del magnesio commercialmente puro e la lega AZ31:

	Mg puro	AZ31
Densità	1739 g/cm ³	1775 g/cm ³
Modulo E	45 GPa	45 GPa
Limite elastico	82 MPa	155 MPa
Deformazione	16%	10%

Modulo Poisson	0,29	0,30
Durezza Vickers	25 – 50 HV	50 – 65 HV
Punto di fusione	650 °C	600 °C
T° max esercizio	150-210°C	180-210°C

Tabella 2.3. Confronto tra le proprietà del magnesio puro e della lega AZ31 utilizzata nel seguente progetto. I valori inseriti fanno riferimento a valori medi delle specifiche proprietà.

2.3 Viti per protesi realizzate in magnesio

2.3.1 Stato dell'arte

Tipicamente gli impianti non degradabili che vengono utilizzati in ambito biomedicale sono realizzati in acciaio o in titanio, entrambe soluzioni che riescono a conferire massima stabilità ed affidabilità. Ciò nonostante essi presentano delle problematiche legate alla loro interferenza con radiazioni X e al fatto che richiedono una seconda operazione per la rimozione delle parti dell'impianto che non vanno a calcificare con i tessuti corporei, quali le viti o in generale i sistemi di fissaggio. Inoltre le proprietà meccaniche di acciaio e titanio sono ben differenti rispetto a quelle del materiale osseo, il che può nei casi peggiori tradursi nella generazione di stress e tensioni non omogenee che possono ritardare anche il processo di guarigione del paziente. Proprio per questo sarebbe più opportuno l'utilizzo di un materiale il cui modulo di Young sia più simile a quello delle ossa.

Per quanto riguarda invece gli impianti degradabili che vengono realizzati, e che quindi non richiedono il secondo intervento per la rimozione di viti o altri componenti aggiuntivi, essi sono di materiale a base polimerica. I limiti della tecnica in questo caso si collegano alle deboli proprietà meccaniche e all'elevato rischio di rigetto che essi possono causare a contatto con i tessuti corporei, a maggior ragione nel momento della dissoluzione (Windhagen et al., 2013).

Alla luce di tutto ciò l'attenzione degli studiosi operanti in questo campo, nel corso del ventesimo secolo, si è rivolta, tra i vari materiali, verso il magnesio. Le prime prove ed i primi studi effettuati, realizzando componenti in magnesio, portarono a risultati poco soddisfacenti in quanto si erano verificati problemi di cavitazione da gas e di ridotta stabilità meccanica.

2.3.2 Innovazione ed obiettivi

Recentemente però, alla luce di approfondimenti e ricerche, si sono riuscite ad implementare ed ottimizzare quelle caratteristiche del magnesio che ne impedivano un'affidabile applicabilità, come la resistenza alla corrosione e le proprietà meccaniche. Si sono così iniziati a realizzare i primi prodotti per uso biomedicale, come stent e viti, i quali hanno superato in modo positivo i test clinici condotti (Windhagen et al., 2013).

La Syntellix, nota azienda biomedicale con sede ad Hannover, in Germania, è riuscita a mettere a punto una lega di magnesio, commercialmente denominata Magnezix, e protetta da brevetto industriale, la quale riesce a soddisfare tutte le esigenze del caso specifico in termini di biocompatibilità. Magnezix è una lega di magnesio esente da alluminio, classificata con la sigla MgYREZr, nella cui composizione sono presenti, tra i vari elementi, alcune terre rare.

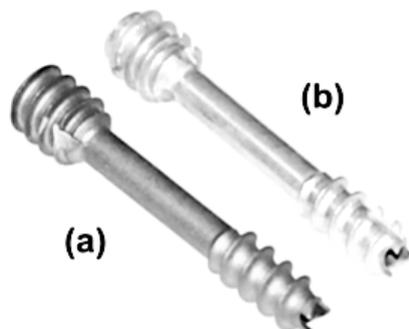


Figura 2.2. a) Vite per applicazioni biomedicali realizzata in titanio. b) Vite realizzata dalla Syntellix in MgYREXr.

La soluzione formulata dalla casa produttrice tedesca è sicuramente di elevato valore tecnico e prestazionale, ma dal punto di vista commerciale risulta essere fortemente limitante in quanto protetta da royalty industriale. Proprio per questo gli studi si stanno rivolgendo ora all'individuazione di una soluzione alternativa, ma che consenta di raggiungere le medesime prestazioni. I principali problemi che devono essere superati sono legati a vari aspetti: prima di tutto il materiale deve rispettare le richieste di biocompatibilità e biodegradabilità; dopodiché ci si deve rivolgere all'individuazione delle migliori condizioni di lavorazione del materiale, al fine di poter rispettare le tolleranze dimensionali e ottenere una qualità superficiale in linea con le richieste di resistenza alla corrosione e facilità di interazione con i tessuti ossei ed organici; infine è di fondamentale importanza il controllo da parte del materiale del rilascio di alluminio. Essendo esso nocivo per l'organismo umano, la soluzione da individuare deve essere caratterizzata da un tasso di rilascio di alluminio nel tempo ridotto al minimo per non incorrere in problematiche di incompatibilità, che potrebbero poi sfociare in forme di rigetto una volta che l'impianto è stato inserito all'interno dell'organismo. Per il raggiungimento di questo obiettivo gli studi si sono concentrati sulla possibilità di ottimizzare, attraverso la lavorazione meccanica, la qualità superficiale responsabile della resistenza alla corrosione assieme alla dimensione del grano e alla bagnabilità, o, in seconda battuta, sulla realizzazione di rivestimenti e features superficiali studiate ad hoc.

2.4 Il meccanismo di corrosione

Tra gli aspetti che devono essere considerati nell'affrontare questo tipo di studi e ricerche, di fondamentale importanza è la comprensione del meccanismo di corrosione che coinvolge le protesi

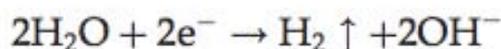
umane e i possibili interventi per ritardarne l'avanzamento.

Infatti il magnesio, quando immerso in mezzi fisiologici, tende a dissolvere lentamente in ioni, i quali vengono assorbiti dall'organismo umano. Questo meccanismo, nella pratica medica, consente l'eliminazione di una seconda operazione per la rimozione delle parti dell'impianto in eccesso, il che rappresenta un grosso vantaggio, rispetto a materiali come il titanio e l'acciaio inox che invece richiedono l'ulteriore intervento.

Studi recenti, hanno verificato l'effettiva biocompatibilità ed efficacia del meccanismo di dissoluzione degli ioni, il quale, si è verificato, non provoca infiammazioni (Zomorodian et al., 2015).

Ciò nonostante è necessario considerare anche gli effetti negativi di questo processo corrosivo, ovvero l'elevata velocità con cui esso tenderebbe naturalmente ad avvenire: una troppo rapida dissoluzione potrebbe infatti avvenire prima che il tessuto osseo abbia legato con la protesi, rendendo così l'impianto poco affidabile. Ciò è stato verificato effettuando delle prove di implantologia su animali, in particolare maiali, ai quali è stata inserita una protesi d'anca e ne è stato studiato il comportamento nel tempo: si è potuta constatare la ricrescita e ricostruzione dell'osso nell'arco di 18 settimane e si sono osservati i fenomeni di dissoluzione della protesi, i quali hanno mostrato la già ipotizzata effettiva velocità di corrosione (Witte et al., 2005).

Dal punto di vista chimico, il fenomeno di dissoluzione del magnesio avviene in soluzione acquosa a valori tipici di pH=11, e in condizioni fisiologiche la reazione che avviene è la seguente:



Il tipico prodotto di corrosione è l'idrossido di magnesio, il quale agisce passivando la superficie se ci si trova in acqua pura, mentre, in presenza di anioni di altro tipo, il

film viene distrutto e si formano composti solubili di Mg e la corrosione procede. Dal punto di vista biomedicale è importante tener conto anche dello sviluppo di gas di idrogeno e dell'incremento di alcalinità, entrambi conseguenti alla reazione di corrosione, i quali però se trascurati possono causare rischi per il paziente (Gray-Munro, Seguin, & Strong, 2009).

Generalmente, nelle leghe di magnesio la corrosione interessa l'interfaccia tra la "matrice" α -Mg e la fase intermetallica β Mg₁₇Al₁₂. 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. Anche la presenza di contaminanti come Ni e Cu, dato il loro ridotto limite di solubilità, e data la loro predisposizione a fungere da siti catodici, tendono ad accelerare la velocità di corrosione. La lega AZ31, 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 (Aung & Zhou, 2010).

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.

Per contrastare la degradazione, agendo su una riduzione della velocità di corrosione, le tecniche più comuni prevedono l'applicazione di un rivestimento protettivo in grado di ritardare (e non inibire) le reazioni.

Le soluzioni proposte fino ad ora dai ricercatori, per effettuare il rivestimento 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 detto rivestimento sul substrato di magnesio.

2.5 Influenza della qualità superficiale

I meccanismi di cedimento dei materiali metallici molto spesso hanno origine a partire dalla superficie del manufatto. Proprio per questo le performance dei prodotti possono essere notevolmente influenzate dall'integrità superficiale indotta dalle lavorazioni che vengono fatte, in particolare dalla tornitura, la quale interessa proprio la zona della superficie.

La resistenza alla corrosione delle leghe di magnesio dipende prevalentemente dalla loro qualità superficiale. Studi effettuati in passato infatti hanno dimostrato che lavorazioni come la tornitura riescono a portare ad un affinamento della grana fino a dimensioni nanometriche, inducono stress residui e una redistribuzione dei piani cristallografici, tutti fenomeni che influenzano la resistenza alla corrosione (Outeiro et al., 2013). Oltre a ciò va considerata la lavorazione che viene effettuata sul materiale, la quale va a condizionare la qualità superficiale del prodotto finale e quindi anche la sua rugosità, anch'esse in buona parte responsabili all'interno 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 superficiale (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.

2.6 Influenza della dimensione del grano

La dimensione ha anch'essa un'importante influenza sui meccanismi di corrosione delle leghe di magnesio, infatti studi moderni hanno dimostrato come una riduzione della dimensione del grano possa incrementare la resistenza alla corrosione in soluzione simulante i fluidi corporei (Alvarez-Lopez et al., 2010). Infatti i bordi grano della lega di magnesio AZ31 fungono da barriera fisica al fenomeno di corrosione, incrementando quindi la resistenza. Questa influenza, riscontratasi anche in molti altri materiali metallici come il titanio e l'acciaio inox, richiama per analogia la legge di Hall-Petch, che descrive invece la dipendenza della durezza del materiale dalla dimensione del grano (Zhengwen Pu, 2012).

2.7 Influenza della bagnabilità

Parlando di resistenza alla corrosione, non si può esimere dal prendere in considerazione la bagnabilità della superficie. Parlando di bagnabilità si fa riferimento all'affinità più o meno marcata tra la superficie ed i liquidi, convenzionalmente acqua, ma nel caso specifico risulta di interesse tenere in considerazione anche i fluidi corporei, essendo l'ambito applicativo il biomedicale.

Maggiore è l'affinità sopracitata, ovvero, 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 (Ratna Sunil et al., 2016).

2.8 Lavorazione meccanica

Nel corso del progetto in esame si è considerata ed osservata l'influenza della deformazione plastica, eseguendo sulla lega di magnesio lavorazioni di tornitura di finitura. Il piano di lavoro è stato studiato basandosi su due elementi, primo tra questi l'intenzione di studiare il caso di produzione di sistemi di fissaggio per il settore biomedicale sfruttando lavorazioni di tornitura in diverse condizioni di lubrificazione, e secondo la volontà di studiare l'influenza della stessa lavorazione sulla qualità superficiale, collegandola alle altre proprietà del materiale, quali la bagnabilità e la resistenza alla corrosione.

La scelta è stata fatta basandosi sui recenti orientamenti del settore di ricerca e sviluppo biomedicale, e sulla base di informazioni presenti in letteratura. Tra le informazioni acquisite durante la prima parte di studi e ricerche bibliografiche è risultato illuminante e di particolare interesse il discorso articolato attorno al fatto che si era potuto verificare il miglioramento della SI, a seguito della lavorazione di tornitura, grazie alla formazione di uno spessore adiacente alla superficie lavorata entro il quale il materiale risultava maggiormente duro, con presenza di stress residui di compressione e grana molto più fine rispetto al cuore (Guo, Saldana, Dale Compton, & Chandrasekar, 2011), il che aveva permesso di agire sull'entità in cui si manifestavano poi le reazioni di corrosione. Sulla base di queste nozioni, e di altre come citato nei paragrafi precedenti, si è articolato il progetto in esame, nel quale affianco all'interesse nello studiare la migliore topografia superficiale ottenibile da tornitura, al fine di ostacolare i fenomeni di corrosione, ci si è occupati anche di evidenziare il vantaggio o meno nell'utilizzare lubrificazione criogenica in alternativa ai tradizionali metodi a secco o con oli.

2.8.1 Criogenia in tornitura

Le tecnologie criogeniche prevedono l'utilizzo di azoto liquido (LN₂) e vengono impiegate laddove sia necessaria una fortissima azione di raffreddamento. Ad esempio sono impiegate nell'industria alimentare, nell'industria biomedica ecc.

A livello di tecnologia meccanica l'utilizzo di tecniche criogeniche è ancora in fase sperimentale e nel caso dell'asportazione di truciolo esistono due applicazioni principali:

- trattamento criogenico di inserti in HSS e WC;
- raffreddamento criogenico delle operazioni di taglio.

La prima ha come obiettivo principale quello di aumentare la resistenza ad usura dell'utensile e la durezza, ed il trattamento viene denominato DCT (deep cryogenic treatment).

La seconda invece, di interesse per il caso in esame, consiste nella sostituzione della tradizionale emulsione lubro-refrigerante con un getto di azoto liquido estremamente freddo (-196°C) indirizzato verso la zona di taglio. La soluzione di adduzione migliore è rappresentata da un doppio getto di azoto liquido indirizzato bidirezionalmente su petto e fianco dell'utensile.

I vantaggi assicurati dall'impiego del criogenico sono:

- riduzione della temperatura di lavorazione;
- eliminazione degli oli da taglio e relativi costi di smaltimento e filtraggio;
- produzione di truciolo pulito e asciutto;
- maggiore salubrità dell'ambiente di lavoro.

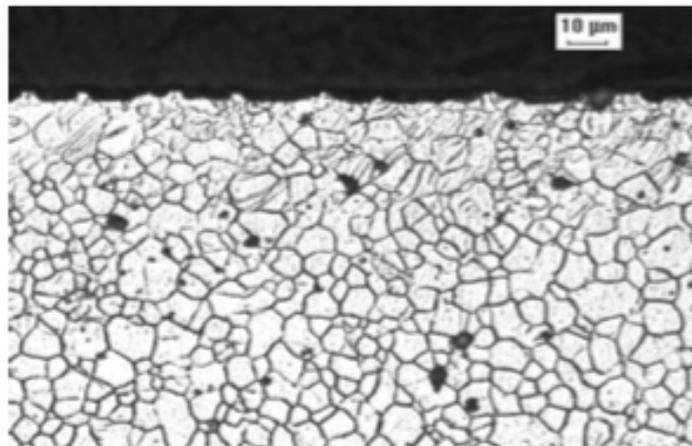
Per quanto riguarda il mondo del biomedicale, l'utilizzo del criogenico come lubrificante in tornitura è oggetto oggi di numerosi studi e ricerche (Zhengwen Pu, 2012), in virtù del fatto che si sono potuti riscontrare numerosi vantaggi. Infatti, l'adozione di azoto liquido ha mostrato la possibilità di ottenere risultati migliori soprattutto in termini di qualità superficiale, espressa come durezza,

finitura, resistenza alla corrosione e tensioni residue (Kheireddine et al., 2015).

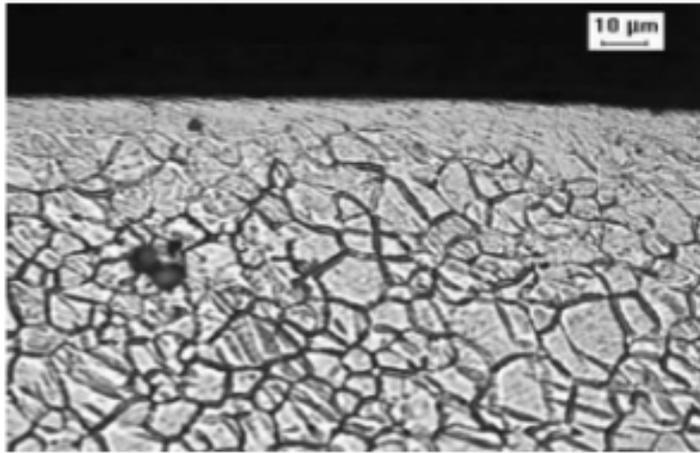
Gli studi e le prove quindi sono state sviluppate variando i parametri di tornitura contemporaneamente alle condizioni di lubrificazione, testando il caso a secco, lubrificato ed infine criogenico.

In aggiunta a ciò è stato comunque necessario tenere in considerazione il fatto che l'ottimizzazione della SI attraverso il controllo della qualità superficiale risulta essere indubbiamente vantaggioso ed influente sulle caratteristiche di corrosion resistance in ambiente come quello dei fluidi fisiologici, ma accanto ad essa è stato necessario considerare anche altri parametri, primo tra tutti la bagnabilità. Proprio alla luce di ciò gli studi effettuati si sono diramati al fine di ottenere una panoramica quanto più possibile complessiva riguardo a tutti gli aspetti coinvolti e determinanti nei meccanismi di corrosione.

Dal punto di vista storico-bibliografico, gli effetti della lavorazione con criogenico erano stati studiati e dimostrati da numerosi studiosi, tra i quali Jawahir et al. (Yang, Pu, Puleo, Dillon Jr., & Jawahir, 2011).



a)



b)

Figura 2.3 Le immagini derivano dagli studi effettuati da Jawahir et al. (Yang et al., 2011) a) Microstruttura AZ31 prima del processo di lavorazione con criogenico. b) Microstruttura AZ31 dopo tornitura criogenica, nella quale si può notare il cambiamento della microstruttura nel sottile strato adiacente alla superficie.

Per l'ottimizzazione della lavorazione meccanica è stato necessario prestare attenzione a tutti i parametri di lavorazione, non solo quelli di lubrificazione, a partire dalla scelta dell'utensile, fino a quella dei valori di velocità di avanzamento, feed rate e profondità di passata.

2.9 Il caso in esame

Riprendendo brevemente quanto già accennato, nel corso del seguente progetto di ricerca l'attenzione si è focalizzata sulla ricerca delle migliori condizioni di tornitura, sia come parametri di processo che come condizioni di lubrificazione, 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.

Gli studi quindi hanno rivolto l'attenzione a caratteristiche come la rugosità superficiale e la

bagnabilità della superficie tornita, e i risultati ottenuti sono stati messi in relazione con i gli esiti delle prove di corrosione effettuate in ambiente SBF, riprodotte i fluidi corporei, al fine di individuare una correlazione tra tutti questi elementi.

Capitolo 3

3. Caratterizzazione AZ31

3.1 Introduzione

L'utilizzo del magnesio in ambito biomedicale ha mostrato sin da subito i vantaggi ottenibili dall'utilizzo del materiale in forma di lega. Come accennato nel capitolo 2, le varie leghe esistenti in commercio sono molteplici, e tali sono quelle che vengono impiegate in ambito biomedicale.

Per i seguenti studi si è scelto di utilizzare la lega di magnesio AZ31, lega a base zinco nella quale compaiono anche manganese ed alluminio, ma quest'ultimo in quantità ridotta, coerentemente con la volontà di ridurre le contaminazioni che esso può causare all'interno dell'organismo.

Il materiale è stato fornito sotto forma di barra, di diametro 30mm, formata per estrusione e laminazione, dall'azienda Dynamic Metals di Padova. La caratterizzazione del materiale è stata svolta all'interno dei laboratori di metallurgia e di chimica di Padova e Rovigo, in quanto ha previsto le seguenti fasi: lucidatura e seguente attacco chimico, osservazione al microscopio ottico ed al SEM, calcolo della dimensione del grano e infine prove di microdurezza.

3.2 Microstruttura

Per la caratterizzazione microstrutturale si è campionato il materiale in cilindri dal diametro di 30mm, pari a quello della barra di partenza, e di altezza di 20mm.

3.2.1 Lucidatura e attacco chimico

La prima fase è stata quella di lucidatura, per ottenere una superficie a specchio, condizione necessaria per poter poi attaccare il campione e osservarlo.

Inizialmente si sono utilizzate le carte, precisamente, e nell'ordine di utilizzo, P320, P500, P800, P1200, P4000. Essendo il magnesio un materiale molto tenero la lucidatura ha richiesto molta attenzione, e l'utilizzo di acqua per ammorbidire l'azione delle carte abrasive.

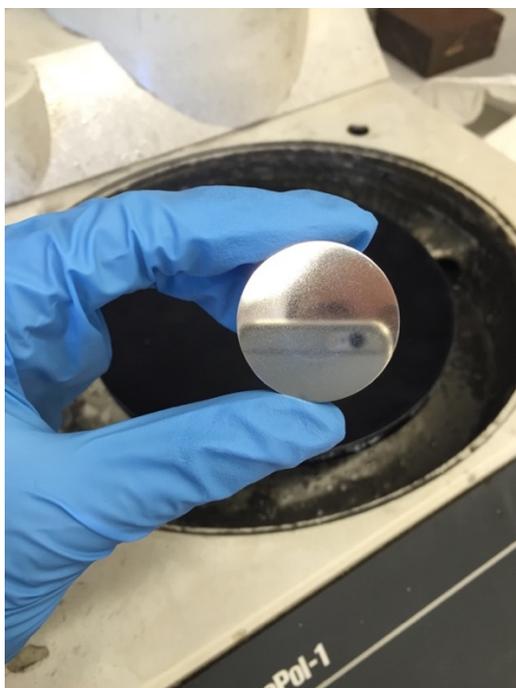


Figura 3.1 Foto scattata durante la lucidatura, prima del passaggio su panno con silice, la quale mostra la quasi speculare superficie ottenuta.

Una volta terminata questa sequenza il campione è stato ultimato utilizzando un panno bagnato di silice, il quale ha permesso l'eliminazione degli ultimi graffi.

Terminata la lucidatura si è passati alla fase di attacco chimico, il quale, in questo caso, aveva lo scopo di mettere in evidenza il bordo grano, per consentire poi di poter effettuare il calcolo della dimensione dei grani iniziali.

Per la scelta del tipo di attacco 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 e effetti ottenibili. In questo caso si voleva evidenziare il bordo grano per poter osservare la microstruttura ed effettuare poi i calcoli di grandezza del grano.

Per la selezione si sono effettuate varie prove, con diverse formulazioni, ed infine, quella dimostratasi più efficace, per gli obiettivi prefissati, è stata la seguente:

- 30ml acido acetico
- 15ml acqua
- 6g acido picrico
- 100ml alcohol

La modalità di applicazione consigliata prevedeva l'immersione del campione in soluzione per un tempo massimo di 10s, per evitare di incorrere nella bruciatura della superficie dovuta ad eccessivo attacco.



Figura 3.2 Foto scattata dopo aver effettuato l'attacco chimico. La parte speculare non è attaccata, mentre l'altra sì.

3.2.2 Microscopio Ottico

Una volta realizzato l'attacco chimico si è passati all'analisi della microstruttura, per la quale il campione è stato osservato al microscopio ottico.



Figura 3.3 Microscopio Ottico utilizzato per le analisi.

L'analisi al microscopio ottico ha permesso di osservare la microstruttura caratteristica del materiale, e di catturare alcune foto che, come illustrato di seguito, sono state utilizzate per il calcolo della dimensione del grano. Il campione è stato osservato nella sua metà attaccata chimicamente, a diversi ingrandimenti, e i risultati ottenuti sono:

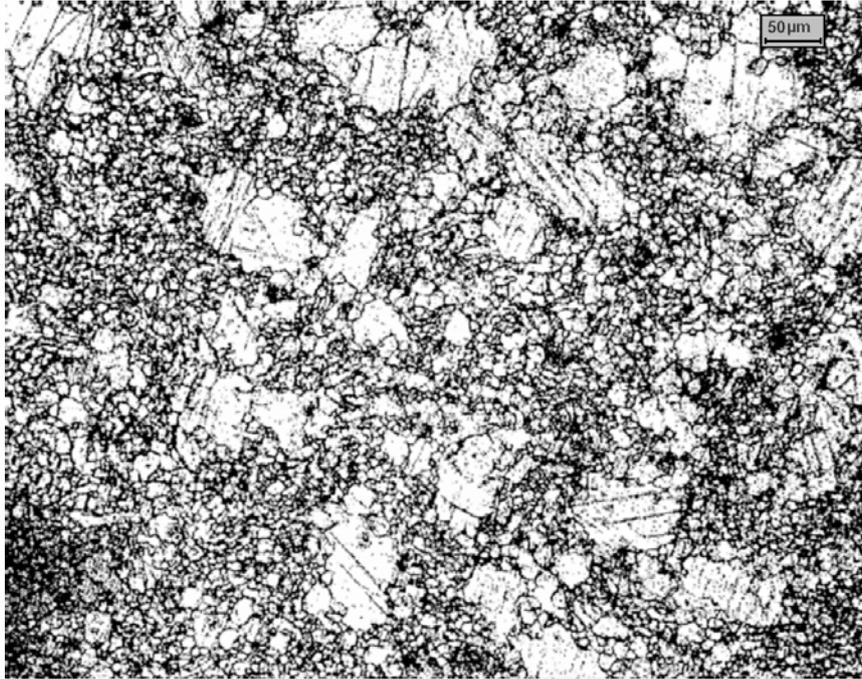


Figura 3.4 Microstruttura AZ31 prima della tornitura, ingrandimento 100x al microscopio ottico.

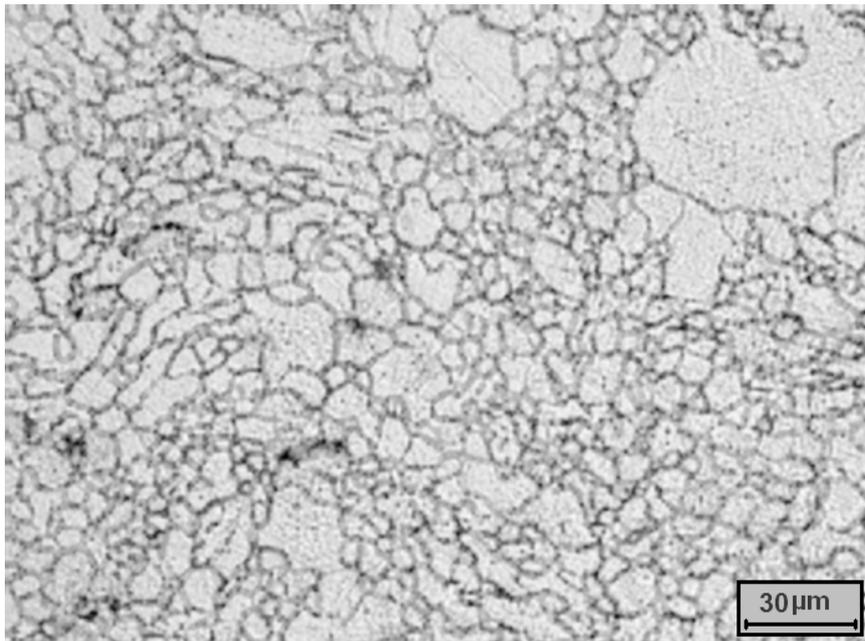


Figura 3.5 Microstruttura AZ31 prima della tornitura, ingrandimento 200x al microscopio ottico.

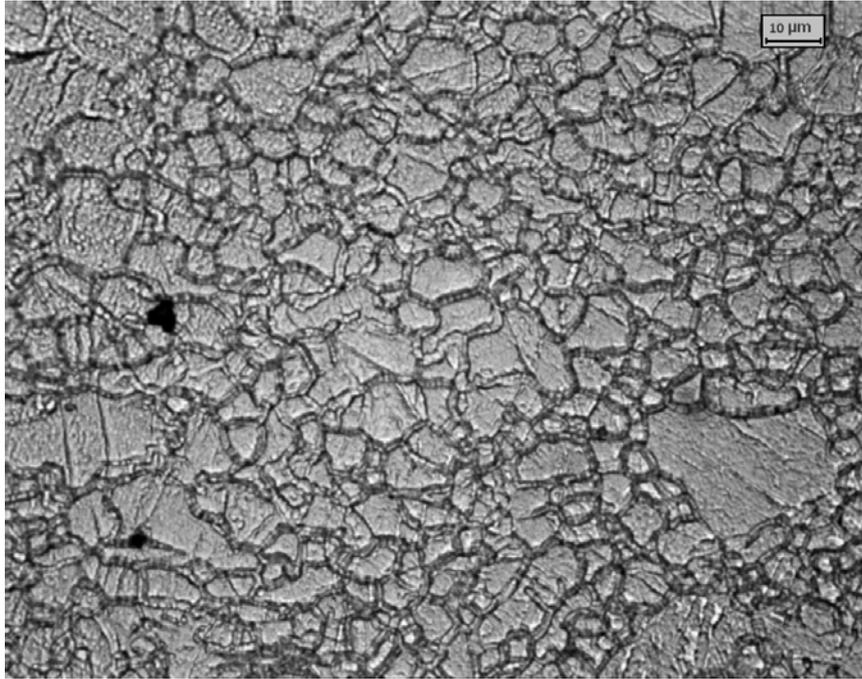


Figura 3.6 Microstruttura AZ31 prima della tornitura, ingrandimento 500x al microscopio ottico.



Figura 3.7 Microstruttura AZ31 prima della tornitura, ingrandimento 1000x al microscopio ottico.

Come si evince dalle figure 3.4 e 3.5, ovvero ad ingrandimenti ridotti, nelle quali si riesce ad avere una visione ampia della superficie, la microstruttura caratteristica della barra di AZ31 iniziale non è uniforme

ed omogenea, ma presenta zone nelle quali ho grani di dimensioni ridotte, ed altre invece in cui la dimensione è maggiore.

La spiegazione a tutto ciò probabilmente è da ricercarsi nel tipo di processo produttivo che ha portato alla realizzazione della barra. Tipicamente infatti le leghe di magnesio, prodotte in barre, possono venir realizzate in due modi: colata, oppure deformazione plastica.

L'influenza del processo produttivo si ripercuote sulla microstruttura ottenibile in quanto si innescano fenomeni e stress interni che possono portare a risultati completamente differenti tra loro a seconda dei casi.

Il materiale considerato per il seguente progetto deriva da processi di deformazione plastica, presumibilmente estrusione e trafilatura, i quali hanno influito sulla qualità del prodotto finale. Difatti, le elevate velocità con cui avviene il processo di estrusione, soprattutto nella fase di iniezione, causano, durante la cristallizzazione, la generazione di una microstruttura irregolare e non controllata, e talvolta l'insorgere di porosità (Lee, Kang, & Kim, 2015).

Ad ulteriore conferma di ciò, si trovano in letteratura alcuni esempi nei quali si riporta la microstruttura della lega di Mg AZ31, e si riscontra la somiglianza con quanto ottenutosi nel presente caso:

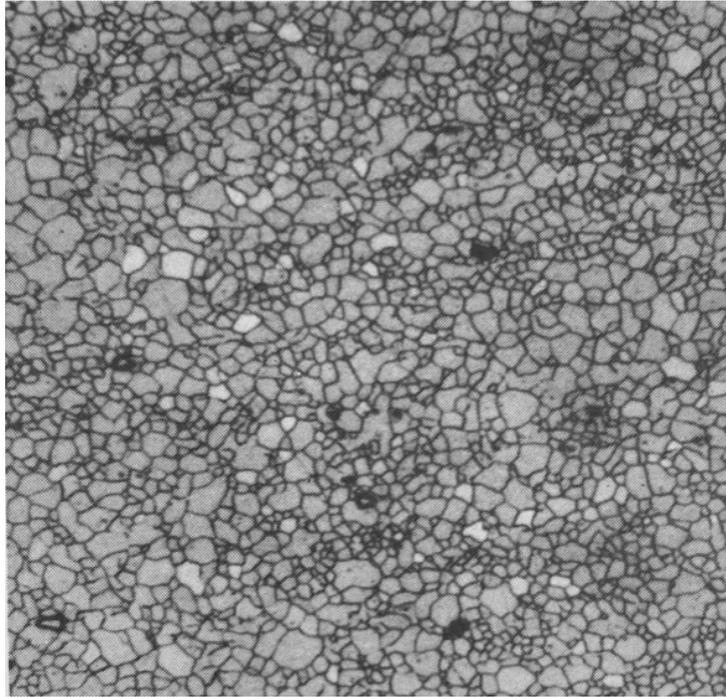


Figura 3.8 Microstruttura barra AZ31 dopo laminazione, ingrandimento 200x. (Melorose, Perroy, & Careas, 2015)

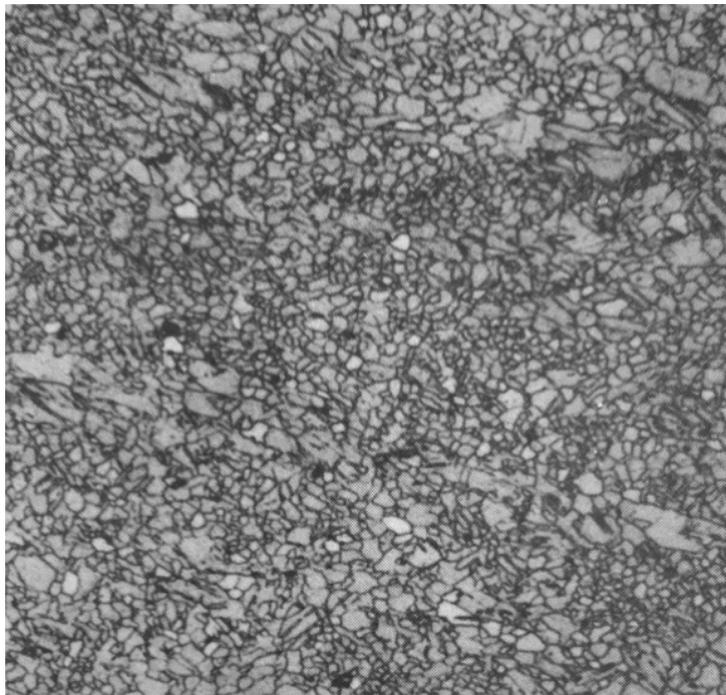


Figura 3.9 Microstruttura barra AZ31 dopo estrusione, ingrandimento 200x. (Melorose et al., 2015)

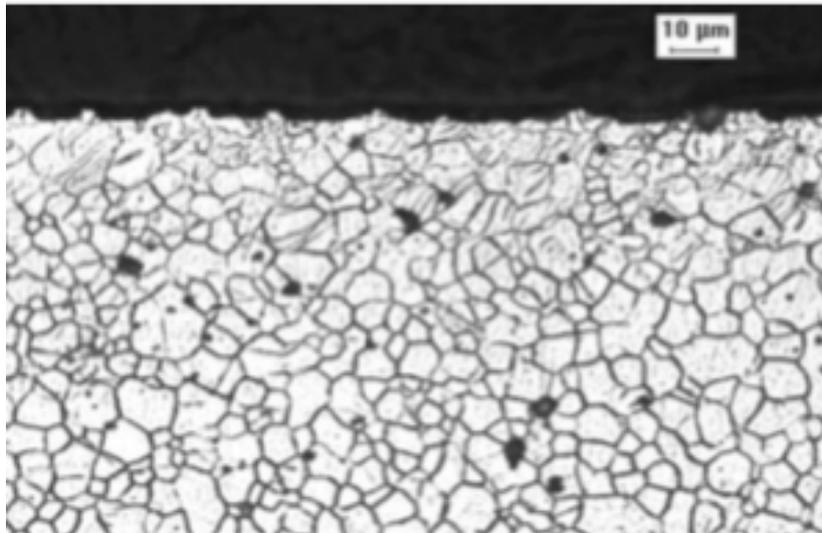


Figura 3.10 Microstruttura disco AZ31 prima della lavorazione di tornitura. (Yang et al., 2011)

3.3 Calcolo della dimensione grano

Per il calcolo della dimensione del grano si sono utilizzate le foto effettuate utilizzando il microscopio ottico. Essendo la microstruttura, come precedentemente accennato, molto disomogenea, si sono analizzate una zona in cui la grana risultava più fine e una in cui era invece più grossolana, in modo da ottenere un valore medio che rendesse conto di questo aspetto.

I calcoli sono stati eseguiti utilizzando Linecut per Matlab, una funzione supplementare da richiamare all'interno del programma di calcolo, che consente di effettuare la misura della dimensione del grano a partire dalla micrografia.

Si è utilizzata una micrografia ad ingrandimento 1000x nella quale risultava ben visibile il bordo grano:



Figura 3.11 Micrografia a 1000x utilizzata per il calcolo della dimensione del grano del campione vergine.

Dall'analisi dell'immagine attraverso Linecut si è ottenuto un grafico raffigurante la distribuzione di valori di dimensione grano:

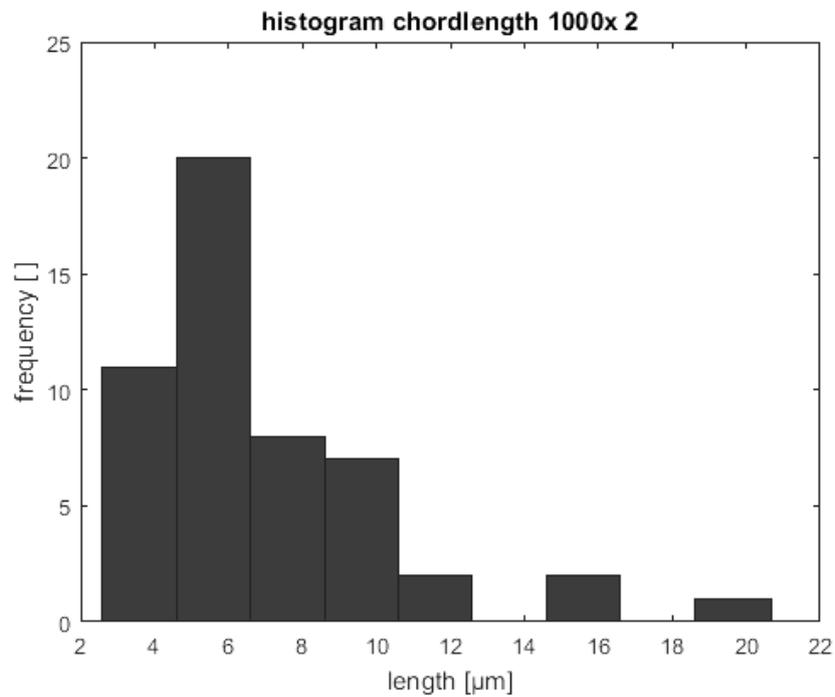


Grafico 3.1 Istogramma dei valori di dimensione grano rilevati da Linecut per Matlab.

Una volta ottenuto il grafico si è generata automaticamente una tabella nella quale vengono riportati i valori numerici:

Grandezza	Valore numerico [μm]
Valore min	2,5950
Valore max	20,6790
Valore medio	7,0060
Deviazione standard	3,4743

Tabella 3.1 Valori ottenuti dal calcolo della dimensione del grano effettuata utilizzando il programma Linecut. Si riportano i valori minimo e massimo, il valor medio

Tra i valori riportati in tabella 3.1 quello di maggiore interesse è il valore medio.

3.4 Microdurezza Vickers

Dopo la caratterizzazione della dimensione del grano si è passati alle prove di microdurezza Vickers.

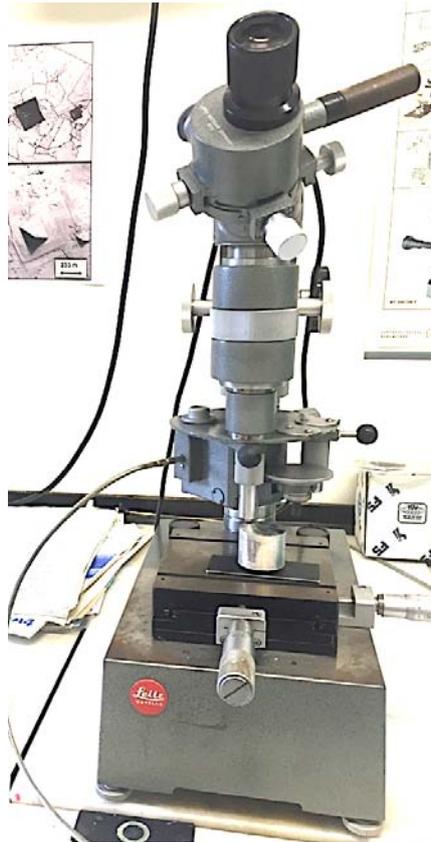


Figura 3.12 Apparecchiatura per la micro indentazione utilizzata per effettuare le prove di microdurezza Vickers.

Le prove di microdurezza effettuate sul campione tal quale hanno permesso di ottenere dei valori di HV che verranno poi utilizzati come riferimento per essere confrontati con quelli dei campioni torniti. Infatti, tra i parametri oggetto dell'indagine, per evidenziare i differenti risultati ottenibili tornendo in diverse condizioni, è stata considerata anche la microdurezza del materiale.

Le prove sono state eseguite secondo le prescrizioni della normativa europea (UNI_EN_ISO_6507-1, 2006), utilizzando il carico 50P, corrispondente a 470 mN e l'applicazione è stata fatta in modo automatico; ciascuna prova ha avuto la durata di 30s, 15 dei quali di penetrazione della punta nel materiale e 15 di mantenimento. Il tempo di applicazione del carico è stato regolato automaticamente in modo da avere condizioni rigorosamente costanti e riproducibili nel corso di tutte le prove.

Trattandosi di prove di tipo Vickers l'indentatore utilizzato ha forma romboidale, come riportato in figura 3.11.

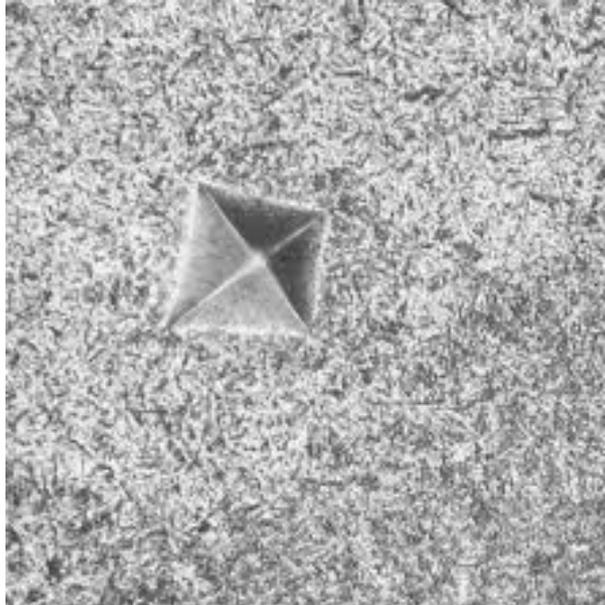


Figura 3.13 Tipica impronta ottenibile da prove di microdurezza Vickers.

L'impronta di piccole dimensioni che si ottiene sul pezzo viene misurata grazie alla presenza, sull'apparecchiatura di lenti da microscopio: nell'ottica si sovrappone una scala graduata all'esatta posizione di uno dei vertici dell'impronta, nel caso specifico quello inferiore, scelto come riferimento per la misura, quindi ci si muove lungo la verticale fino a completare un percorso ottico lungo tutta la diagonale dell'impronta rombica. Il tutto deve essere accompagnato dalla regolazione della luminosità e dall'individuazione del corretto ingrandimento per la focalizzazione dell'impronta.

Ottenuto il valore di "d" lo si utilizza per la lettura di apposite tabelle abbinate all'apparecchio penetratore, attraverso le quali si risale al valore di durezza HV, ricavabile alternativamente anche con la formula matematica:

$$HV = 1,854 * \frac{F}{d^2}$$

La prova è stata eseguita con ripetibilità 3, e per ciascuna diagonale si sono rilevati quattro impronte (vale a dire quattro valori), a partire da una distanza di 30 μm dal bordo della superficie tornita, allontanandosi di volta in volta di 30 μm , e arrivando complessivamente ad una profondità di 120 μm .

I valori che si sono ottenuti per il materiale lega di magnesio AZ31 sono riportati in tabella:

	1^ (30 μm)				2^ (60 μm)			3^ (90 μm)			4^ (120 μm)		
Rip.	a [μm]	x [μm]	D= x+a [μm]	HV	x [μm]	D= x+a [μm]	HV	x [μm]	D= x+a [μm]	HV	x [μm]	D= x+a [μm]	HV
1	25	8,5	33,5	70,6	14,2	39,2	60,3	15,6	40,6	56,2	15,7	40,7	56
2	25	13,4	38,4	62,9	11,1	36,1	71,1	10,3	35,3	74,4	11,2	36,2	70,8
3	25	14,6	39,6	60,7	12	37	67,7	13,3	38,3	63,2	/	/	/
Media				64,74			66,37			64,60			63,4
Dev.std				9,99			5,52			8,18			10,46
Finale	64,77 HV												

Tabella 3.2 Valori ottenuti dal calcolo della durezza Vickers del campione di AZ31 da barra.

I valori di microdurezza ottenuti sono in linea con quanto presente in bibliografia (Kheireddine et al., 2015), riportato anche precedentemente in tabella 2.3.

3.5 Osservazioni e considerazioni

Dall'analisi della microstruttura del materiale iniziale, AZ31 da barra, utilizzato per effettuare le prove, si possono evincere alcune conclusioni le quali sono poi state tenute in considerazione per gli sviluppi successivi del progetto. Infatti i risultati ottenibili dalla lavorazione e dall'analisi dei campioni ottenuti in seguito, dipendono strettamente dalle caratteristiche del materiale di partenza, soprattutto per quanto riguarda la sua microstruttura.

Dall'osservazione al microscopio ottico è emersa la presenza di una grana piuttosto irregolare, nella quale grani di dimensione dell'ordine dei 5-10 μm si alternano, con distribuzione superficiale casuale, ad altri che arrivano fino ai 30 μm . Tale fenomeno è da attribuirsi ai processi che hanno portato alla produzione della barra, i quali hanno inevitabilmente portato ad una distribuzione disomogenea della dimensione dei grani, la quale non è stata poi inibita da alcun trattamento termico. Probabilmente se la barra fosse stata sottoposta a trattamenti di ricottura, si sarebbe ottenuta una microstruttura più regolare.

Per quanto riguarda invece i valori di microdurezza ottenuti, essi hanno mostrato un andamento regolare ed indipendente dalla distanza dalla superficie, analogamente a quanto previsto dalla teoria e dalla letteratura.

Una volta terminata la caratterizzazione del materiale di partenza, si è proseguito con la messa a punto della campagna di tornitura.

Capitolo 4

4. Campagna prove preliminare

4.1 Individuazione parametri di tornitura

Come già accennato, per la lavorazione dei campioni si è scelto di effettuare prove di tornitura adottando in particolare tre diverse condizioni, a parità di parametri di taglio: a secco, lubrificato e criogenico.

Detta scelta è da attribuirsi al fatto che, studi recenti hanno portato all'individuazione di notevoli vantaggi ottenibili dall'utilizzo del criogenico per lubro-refrigerare, in particolare per la lavorazione di materiali da utilizzare poi in ambito medicale. Infatti, le bassissime temperature raggiungibili in questo caso, si parla di $-195,82^{\circ}\text{C}$ nel caso specifico dell'azoto liquido, hanno mostrato la possibilità di inibire il fenomeno dell'accrescimento del grano, che tenderebbe a verificarsi durante le lavorazioni del magnesio, oltre al fatto che consentono di ottenere una qualità superficiale migliore rispetto al caso a secco o con tradizionale lubrificante a base di oli.

Da qui la scelta di adottare questa soluzione, per la quale il lavoro si è articolato in diversi momenti: in prima battuta si sono effettuate delle ricerche in letteratura per l'individuazione di un range di parametri di taglio all'interno dei quali muoversi, si è poi passati alla scelta dell'utensile, fatta in base al materiale da lavorare e alle velocità scelte come opportune; si è quindi proceduto con la campagna di tornitura e infine si sono analizzati i campioni realizzati, per la scelta dei migliori da portare in campagna prove definitiva.

4.1.1. Ricerca bibliografica

Le ricerche bibliografiche effettuate hanno permesso di individuare quelli che fossero i migliori parametri di taglio da utilizzare, all'interno di un range di velocità quanto più ristretto possibile, e adatto alla lavorazione di leghe di magnesio.

Le informazioni che si sono raccolte sono raccolte in tabella 4.1:

Materiale	Vc – cutting speed	a_p – cutting depth	f – feed rate	Articolo di riferimento
MgCa0.8 - MgCa3.0	100 m/min	0,2 mm	0.1mm/rev	Biocompatible Magnesium Alloys as Degradable Implant Materials - Machining Induced Surface and Subsurface Properties and Implant Performance.(Berend Denkena Fritz Thorey, Hazibullah Waizy, Nina Angrisani, Andrea Meyer-Liedenberg, 2010)
AZ31	100 m/min	-	0.01mm/rev	Cryogenic Processing of Biomaterials for Improved Surface Integrity and Product Sustainability.(Yang et al., 2011)
ZK60 Mg	60,90, 120 m/min	0,5mm	0.1 , 0.15 mm/rev	Effect of cryogenic cooling on machinability and surface quality of bio-degradable ZK60 Mg alloy (Dinesh, Senthilkumar, Asokan, & Arulkirubakaran, 2015)
MgYREZr-alloy	40, 75 m/min	0,25mm	0.3 mm/rev	Biomechanical characteristics of bioabsorbable magnesium-based MgYREZ alloy interference screws with different threads.(Ezechieli et al., 2014)
Elektron 219	800 rev/min	2mm	0,15 mm/rev	The influence of cutting conditions on surface integrity of a wrought magnesium alloy.(Wojtowicz, Danis,

				Monies, Lamesle, & Chieragati, 2013)
--	--	--	--	--------------------------------------

Tabella 4.1 Raccolta delle informazioni bibliografiche sui tradizionali parametri di tornitura utilizzati per le leghe di magnesio.

Ovviamente, nella scelta dei parametri da adottare, si sono tenute in considerazione le caratteristiche specifiche del materiale in esame e gli obiettivi che erano stati prefissati.

4.1.2 Scelta utensile per la tornitura

La lavorazione al tornio, di qualsiasi tipo essa sia, dipende strettamente dal tipo di utensile che viene utilizzato. In commercio sono infatti disponibili svariati modelli di utensile, i quali si differenziano tra di loro per vari aspetti: materiale, forma, rivestimento, e tra questi quello di maggiore influenza per la qualità superficiale ottenibile è il raggio della punta dell'utensile.

Nel caso in esame per la selezione dell'utensile più adatto alle operazioni di tornitura del magnesio, ci si è rivolti alla casa distributrice Sandvik Coromant.

La selezione è stata fatta sulla base del tipo di materiale da tornire, ovvero la lega di magnesio AZ31, per la quale è risultato compatibile l'utensile per leghe di alluminio o di magnesio classificato a catalogo Sandvik con il codice VCEX110301LF1125.

Si riportano di seguito le caratteristiche tecniche dell'utensile.

Misura e forma dell'inserto	ISO: VC1103
Diametro del cerchio inscritto	6,35 mm
Codice della forma dell'inserto	V
Lunghezza effettiva del tagliente	10,9709 mm

Raggio di punta	0,1 mm
a_p cutting depth	0,05 – 4 mm
f feed rate	0,01 – 0,3 mm/rev
V_c cutting speed	70 – 715 m/min

Tabella 4.2 Raccolta informazioni tecniche riguardanti l'utensile scelto per la lavorazione al tornio.



Figura 4.1 Schematizzazione dell'utensile utilizzato per la tornitura.

Per quanto riguarda i valori riportati in tabella 4.2, i range di a_p , V_c ed f sono stati vincolanti per la successiva scelta dei parametri da adottare; ciascun utensile difatti riesce a lavorare in modo efficace, garantendo la qualità della lavorazione, solamente all'interno della finestra di parametri prestabiliti dalla casa madre.

4.1.3 Scelta parametri di tornitura

Si è quindi impostata la prima campagna prove, dalla quale poi si sarebbero dovuti evidenziare i risultati migliori, da portare poi avanti nel corso delle ricerche successive.

Sulla base delle informazioni raccolte, e degli obiettivi specifici del progetto si sono quindi selezionati i seguenti parametri di taglio, con relative condizioni di lubrificazione (ciascuna prova è stata identificata con lettere e numeri per facilitare il riconoscimento dei campioni una volta ottenuti e rinominati):

Prova	V_c [m/min]	f [mm/rev]	Lubrificazione	a_p [mm]
A	100	0,1	secco	0,25

B	200	0,1	secco	0,25
C	100	0,2	secco	0,25
D	200	0,2	secco	0,25
E	200	0,1	crio	0,25
F	100	0,1	crio	0,25
G	100	0,2	crio	0,25
H	200	0,2	crio	0,25
1	100	0,1	oli	0,25
2	200	0,1	oli	0,25
3	100	0,1	secco	0,25
4	100	0,2	oli	0,25
5	200	0,1	secco	0,25
6	100	0,2	secco	0,25
7	200	0,2	oli	0,25
8	200	0,2	secco	0,25

Tabella 4.2 In tabella vengono riportati i dati relativi alla prima campagna prove.

I campioni sono stati torniti utilizzando l'utensile VCEX110301LF1125., le cui caratteristiche sono state riportate al paragrafo 4.1.2.

Come si evince dalla tabella 4.2 si è deciso di lavorare con due velocità di avanzamento, ovvero 100 m/min e 200 m/min; per quanto riguarda la profondità di passata invece si è scelto un valore unico di 0,25mm, e infine per il feed rate si è scelto di testare ciascuna condizioni sia a 0,1 mm/rev che a 0,2 mm/rev. Ogni serie di parametri è stata testata nelle tre condizioni di lubrificazione (secco; lubrificato; criogenico).

4.2 Tornitura dei campioni

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

Per questa prima campagna di prove, sulla base della quale si sarebbero poi selezionati i campioni migliori da portare avanti nel progetto, non si è eseguita ripetibilità, e quindi si è realizzato un unico esemplare per ciascun campione di quelli denominati da lettere e numeri elencati in tabella 4.2. Coerentemente con quanto riportato in quest'ultima, i campioni realizzati sono stati in totale 16, ciascuno di diametro finale di 25mm (si ricordano i 30mm iniziali della barra) e altezza 5mm.

Per la lavorazione a secco l'attenzione è stata rivolta prevalentemente al controllo del truciolo: il magnesio infatti essendo un materiale altamente infiammabile tende a dare problemi di questo tipo non tanto sul campione in lavorazione ma piuttosto sugli scarti di lavorazione, ovvero i trucioli. È stato quindi necessario ripulire con regolarità il vano del tornio in modo da evitare accumulo di trucioli, potenzialmente infiammabili.

La lavorazione lubrificata invece è stata effettuata utilizzando dei tradizionali oli emulsionati ad acqua.

Infine la lavorazione con lubro-refrigerazione criogenica è stata fatta utilizzando azoto liquido.

4.3 Analisi dei campioni

I campioni ottenuti, di diametro 25mm e spessore 5mm, sono stati quindi sottoposti a prove ed analisi per la caratterizzazione metallografica e la determinazione della microdurezza.

4.3.1 Microstruttura

Per l'analisi della microstruttura si è prelevato un campione di provino tornito (all'incirca un quarto) ed è stato inglobato in resina a freddo, per facilitarne la maneggiabilità nel corso delle prove.

La caratterizzazione si è svolta seguendo la tipica procedura, che prevede una fase iniziale di lucidatura a specchio del campione, seguita da attacco chimico e da osservazione al microscopio ottico della zona di campione attaccata.

La lucidatura è stata effettuata questa volta utilizzando una lucidatrice automatica, per via dell'elevato numero di campioni da analizzare, e la sequenza di carte utilizzata è stata 500, 800, 1200, 4000, per infine passare i campioni su panno con silice.

Per quanto riguarda l'attacco chimico non è stato possibile utilizzare il medesimo che era stato adottato durante la caratterizzazione del materiale tal quale, in quanto quello è risultato troppo aggressivo per i campioni torniti, e ne risultava una superficie bruciata anche per tempi di immersione molto brevi.

La ricetta utilizzata in questo caso è stata:

- 10ml acetic acid
- 5g picric acid
- 95ml alcohol

I campioni attaccati sono poi stati osservati al microscopio ottico. Dall'osservazione delle micrografie ottenute, a ingrandimenti differenti, si sono potuti selezionare i campioni migliori, e di questi si sono elaborate le prime osservazioni rispetto alla dimensione della grana, alla presenza di geminati e alla disomogeneità della microstruttura.

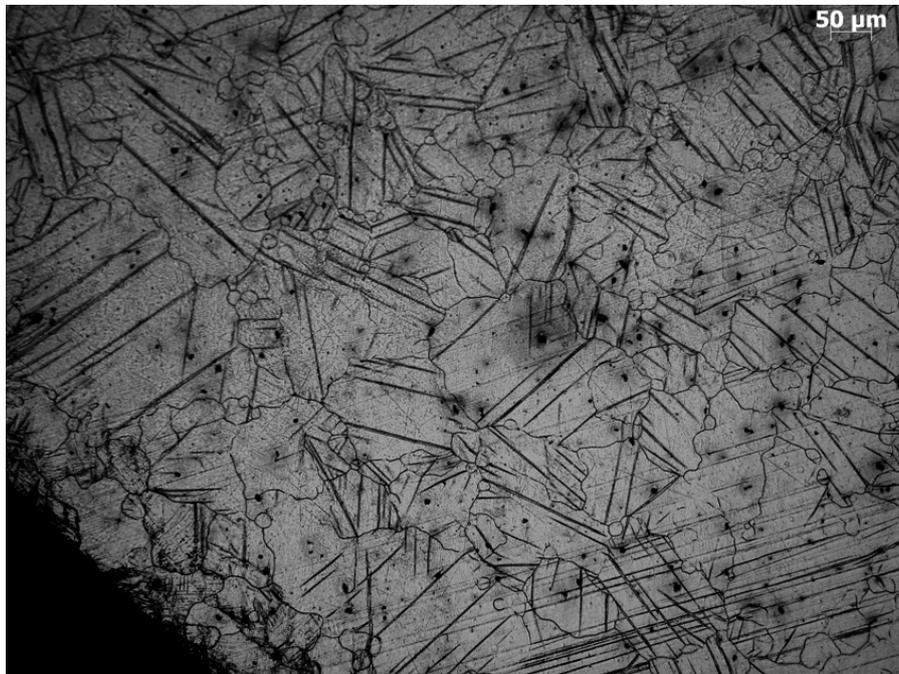
I campioni ritenuti più significativi, sui quali ci si è focalizzati per la deduzione di alcune parziali conclusioni sono:

Prova	Vc [m/min]	f [mm/rev]	Lubrificazione	a_p [mm]
F	100	0,1	Crio	0,25

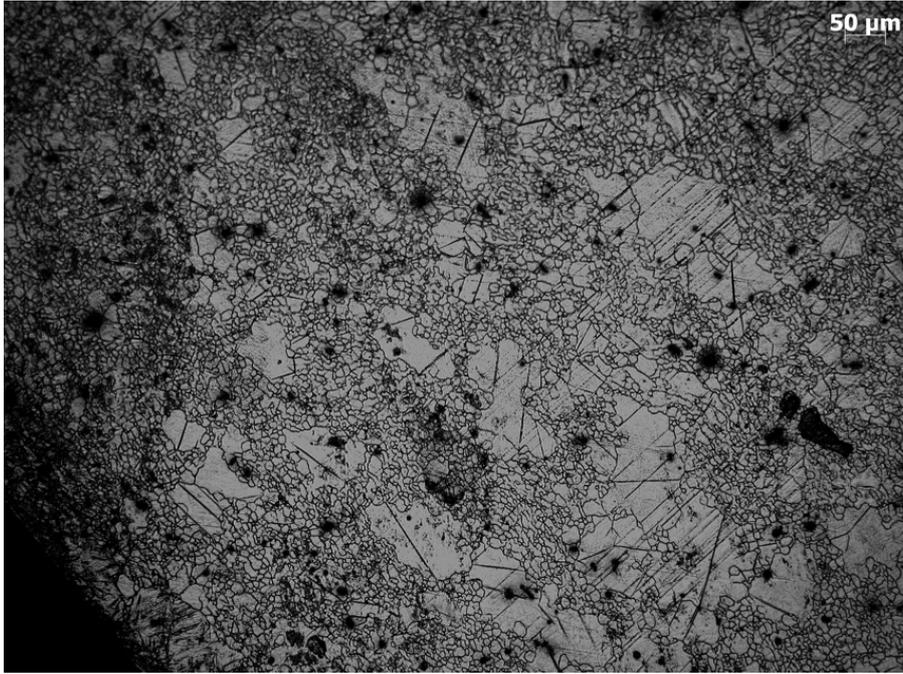
G	100	0,2	Crio	0,25
1	100	0,1	Oli	0,25
3	100	0,1	Secco	0,25
4	100	0,2	Oli	0,25
6	100	0,2	Secco	0,25

Tabella 4.3 In tabella vengono riportati i campioni appartenenti alla campagna prove preliminare scelti per il prosieguo del progetto.

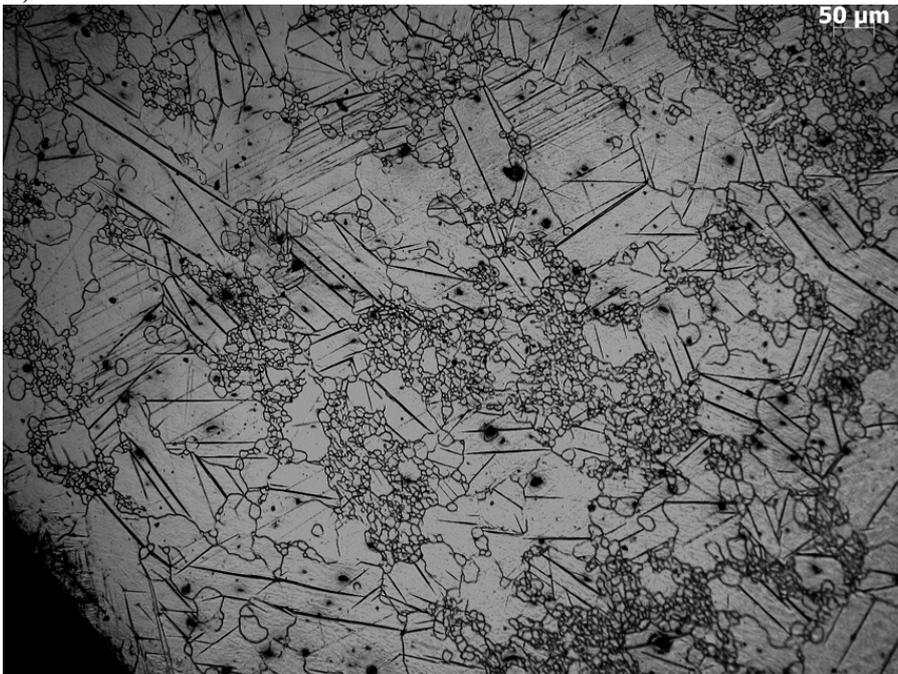
Le micrografie che si sono ottenute, per questi campioni sono riportate in figura 4.2:



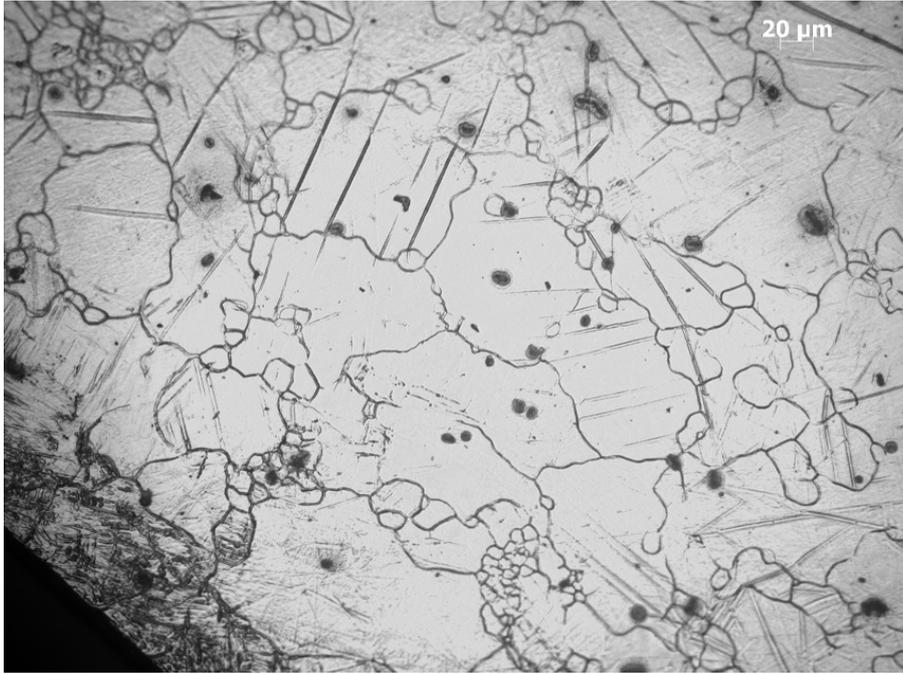
F)



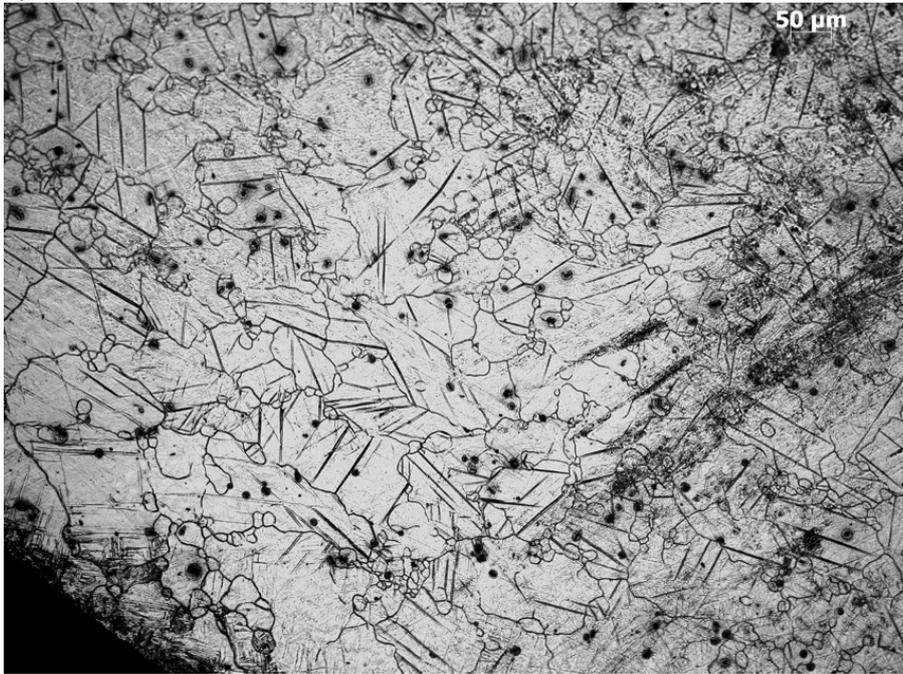
G)



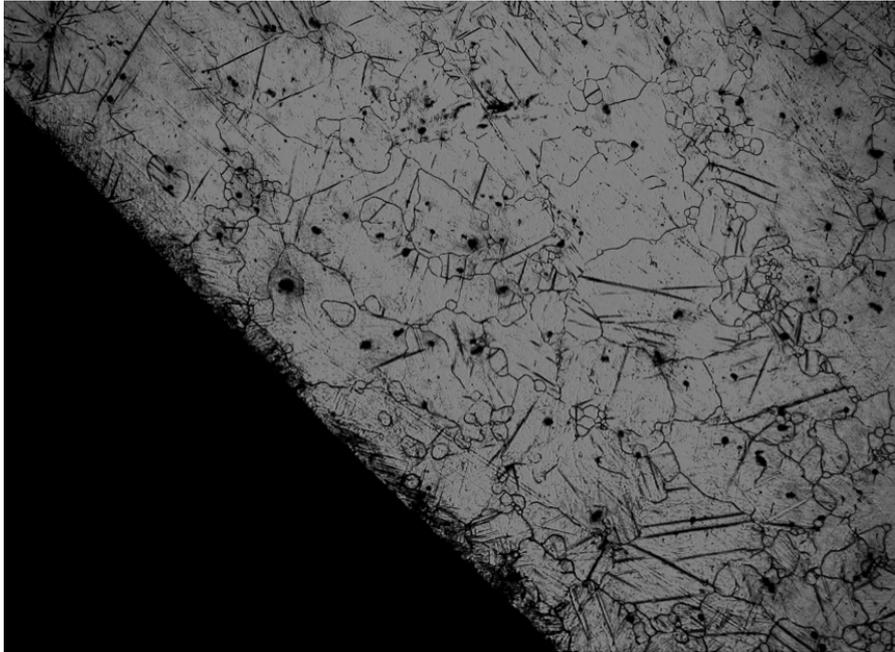
1)



3)



4)



6)

Figura 4.2 Micrografie dei campioni F, G, 1, 3, 4, 6 ottenuti durante la prima campagna prove.

Osservando le micrografie si nota sin da subito la disomogeneità della grana cristallina: zone a grana molto fine (dell'ordine dei 5-7 μm) sono distribuite casualmente e sono alternate ad altre dove invece il grano ha dimensione nettamente maggiore (si arriva anche a 40 μm). Tale disomogeneità è da attribuirsi probabilmente alle deformazioni che hanno portato all'ottenimento della barra, teoria confermata anche dalla presenza di uno strato, adiacente alla superficie, nel quale è evidente uno spessore di colorazione più scura (dovuto a possibili tensioni di compressione esercitate dalle lavorazioni).

Di interesse per l'analisi microstrutturale è la presenza, in tutte le micrografie dei campioni torniti, di geminati, i quali hanno l'aspetto di segni di forma allungata presenti sulla superficie. La formazione di geminati è un importante meccanismo di deformazione, che si innesca sotto l'azione di una sollecitazione esterna e si differenzia dai tradizionali fenomeni di scorrimento (Figura 4.3).

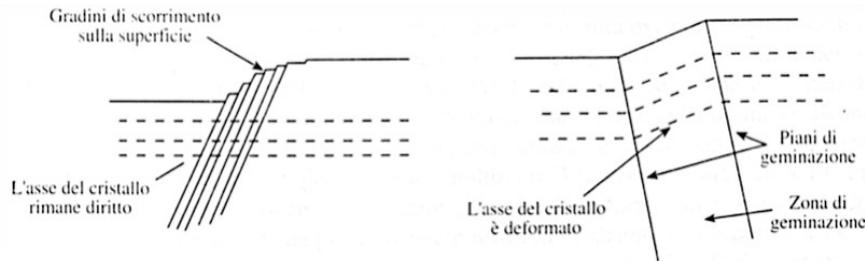


Figura 4.3 Illustrazione del meccanismo di deformazione per scorrimento a sinistra, e per geminazione a destra.

Nel processo di deformazione per geminazione, una parte del reticolo atomico si deforma in modo tale da formare un'immagine speculare del reticolo indeformato ad esso contiguo. Nello scorrimento gli atomi, da una parte del piano di scorrimento, subiscono tutti il medesimo spostamento, mentre nella geminazione gli atomi si muovono con distanze proporzionali alla loro distanza dal piano di geminazione; inoltre, i movimenti degli atomi sono di ampiezza molto minore della distanza interatomica. Pertanto l'importanza della geminazione non consiste tanto nella deformazione plastica che essa comporta, che è di per sé di entità ridotta, quanto nella variazione di orientamento di una zona del reticolo.

4.3.2 Microdurezza Vickers

Conclusasi la caratterizzazione microstrutturale dei campioni torniti, si sono eseguite delle prove di microdurezza Vickers, come fatto preliminarmente anche sul materiale tal quale.

Lo strumento utilizzato e la procedura adottata (secondo la normativa), sono i medesimi a cui si è fatto riferimento nel capitolo 3, al paragrafo 3.4.

I valori di microdurezza sono stati calcolati per tutti i sedici campioni torniti, per poter ulteriormente validare la selezione già effettuata sulla base della microstruttura, dei campioni migliori.

Si riportano in tabella 4.4 i risultati ottenuti.

Nome campione	1^impronta				2^impronta			3^impronta		
	a [μm]	x [μm]	d=a+x [μm]	HV	x [μm]	d=a+x [μm]	HV	x [μm]	d=a+x [μm]	HV
A	25	12,2	37,2	67	11,6	36,6	69,2	11	36	71,5
B	25	15,3	40,3	57,1	19,1	44,1	47	12,5	37,5	65,9
C	25	12,9	37,9	64,6	11,6	36,6	69,2	9,4	34,4	78,4
D	25	9	34	80,2	12	37	67,7	14,7	39,7	58,8
E	25	14,5	39,5	59,4	13,5	38,5	62,6	12,6	37,6	65,6
F	25	14,5	39,5	59,4	13	38	64,2	11	36	71,5
G	25	13,6	38,6	62,2	12	37	67,7	12,6	37,6	65,6
H	25	18,5	43,5	49	10,1	35,1	75,3	11,1	36,1	71,1
1	25	15,5	40,5	56,5	15,2	40,2	57,4	13	38	64,2
2	25	14,2	39,2	60,3	16	41	55,2	13,2	38,2	63,5
3	25	12,6	37,6	65,6	12	37	67,7	11	36	71,5
4	25	13,6	38,6	62,2	12,5	37,5	65,9	12	37	67,7
5	25	15,8	40,8	55,7	13,1	38,1	63,9	10,5	35,5	73,6
6	25	16,6	41,6	53,6	14,6	39,6	59,1	17,1	42,1	52,3
7	25	10,6	35,6	73,2	11,1	36,1	71,1	14,7	39,7	58,8
8	25	14,5	39,5	59,4	18,1	43,1	49,9	12,6	37,6	65,6

Tabella 4.4 Risultati prove di microdurezza Vickers effettuate sui campioni torniti con differenti parametri di taglio

4.4 Osservazioni e considerazioni

Sulla base dei risultati ottenuti si è deciso di selezionare i campioni migliori basandosi principalmente sulle microstrutture ottenute, per poi validare il tutto osservando anche i valori di microdurezza HV.

Si è deciso di focalizzare la scelta sulla base della microstruttura in quanto, come spiegato nel capitolo 2 (par. 2.5) la microstruttura ha un'influenza importante sul meccanismo di corrosione. Una superficie a grana fine, caratterizzata quindi da quantità elevata di bordo grano a parità di superficie, si è dimostrata vantaggiosa per il rallentamento della corrosione in quanto i bordi fungono da ostacolo all'avanzamento del fenomeno.

Le prove di microdurezza, per quanto riguarda i campioni a secco e ad oli hanno portato all'ottenimento di valori

molto simili a quelli che erano stati trovati per il campione di AZ31 tal quale. Per i campioni torniti con lubrificazione criogenica invece, si nota un incremento di HV dovuto all'affinamento della grana, specialmente nella zona adiacente la superficie. È opportuno tenere in considerazione il fatto che la prova è stata eseguita a partire da una distanza di 30 μ m dal bordo, il che significa che quanto presente prima di detta distanza non è stato esperibile.

In conclusione i parametri di processo che sono stati confermati, per la campagna prove definitiva sono:

V_c [m/min]	a_p [mm]	f [mm/rev]	Lubrificazione
100	0,25	0,1	Secco
100	0,25	0,2	Secco
100	0,25	0,1	Oli
100	0,25	0,2	Oli
100	0,25	0,1	Crio
100	0,25	0,2	Crio

Tabella 4.5 Parametri di tornitura selezionati per la campagna prove definitiva.

Si è deciso di scegliere i medesimi parametri per tutte e tre le condizioni di lubrificazione per poter ottenere, una volta eseguite tutte le prove previste dal progetto, dei risultati confrontabili tra loro.

Capitolo 5

5. Tornitura finale e caratterizzazione del materiale

5.1 Introduzione

Essendo l'obiettivo del progetto lo studio e l'analisi della superficie dei campioni torniti, al fine di individuare le condizioni di lavorazione migliori per garantire resistenza alla corrosione, una volta individuati i parametri di taglio si è proceduto con la realizzazione dei campioni definitivi, da sottoporre a tutte le prove previste.

Si è deciso di utilizzare per tutti i campioni la medesima velocità di taglio e profondità di passata, selezionando invece due differenti feed rate, e replicando il tutto nelle tre differenti condizioni di lubrificazione. Sulla base inoltre delle prove che si è deciso di fare, si è determinata la ripetibilità da eseguire.

5.2 Realizzazione campioni

Come già illustrato nel capitolo 4, la selezione dei campioni è avvenuta effettuando delle torniture di prova, testando vari parametri e condizioni, a partire dalle quali poi è stata osservata la microstruttura ed i valori di micro durezza.

Il piano di lavoro che si è messo a punto per la campagna di tornitura è stato il seguente:

Condizioni	Utensile	Rip.	Dim.	Utilizzo campioni
Secco, V_c 100 m/min, a_p 0,25 mm, f 0,1 mm/rev	VCEX110301LF1125	3	$h= 5\text{mm}$ $d= 25\text{mm}$	1x microstruttura e microdurezza 1x immersione in SBF 1x profilometro e bagnabilità
		1	$h= 40\text{mm}$ $d= 25\text{mm}$	1x prove di corrosione
Secco, V_c 100 m/min, a_p 0,25 mm, f 0,2 mm/rev	VCEX110301LF1125	3	$h= 5\text{mm}$ $d= 25\text{mm}$	1x microstruttura e microdurezza 1x immersione in SBF 1x profilometro e bagnabilità
		1	$h= 40\text{mm}$ $d= 25\text{mm}$	1x prove di corrosione
Oli, V_c 100 m/min, a_p 0,25 mm, f 0,1 mm/rev	VCEX110301LF1125	3	$h= 5\text{mm}$ $d= 25\text{mm}$	1x microstruttura e microdurezza 1x immersione in SBF 1x profilometro e bagnabilità
		1	$h= 40\text{mm}$ $d= 25\text{mm}$	1x prove di corrosione
Oli, V_c 100 m/min, a_p 0,25 mm, f 0,2 mm/rev	VCEX110301LF1125	3	$h= 5\text{mm}$ $d= 25\text{mm}$	1x microstruttura e microdurezza 1x immersione in SBF 1x profilometro e bagnabilità
		1	$h= 40\text{mm}$ $d= 25\text{mm}$	1x prove di corrosione
Crio, V_c 100 m/min, a_p 0,25 mm, f 0,1 mm/rev	VCEX110301LF1125	3	$h= 5\text{mm}$ $d= 25\text{mm}$	1x microstruttura e microdurezza 1x immersione in SBF 1x profilometro e bagnabilità
		1	$h= 40\text{mm}$ $d= 25\text{mm}$	1x prove di corrosione
Crio, V_c 100 m/min, a_p 0,25 mm, f 0,2 mm/rev	VCEX110301LF1125	3	$h= 5\text{mm}$ $d= 25\text{mm}$	1x microstruttura e microdurezza 1x immersione in SBF 1x profilometro e bagnabilità
		1	$h= 40\text{mm}$ $d= 25\text{mm}$	1x prove di corrosione

Tabella 5.1 Sintesi della campagna prove definitiva.

5.3 Microstruttura

La procedura per l'analisi microstrutturale ha replicato il protocollo già seguito per le precedenti caratterizzazioni: inglobatura a freddo in resina, lucidatura, attacco chimico. Dopodiché i campioni attaccati sono stati osservati al microscopio ottico.

5.3.1 Lucidatura e attacco chimico

Per la lucidatura, anche questa volta si è utilizzata la lucidatrice automatica, e la sequenza delle carte utilizzate è stata 500, 800, 1200, 4000, infine panno con silice.

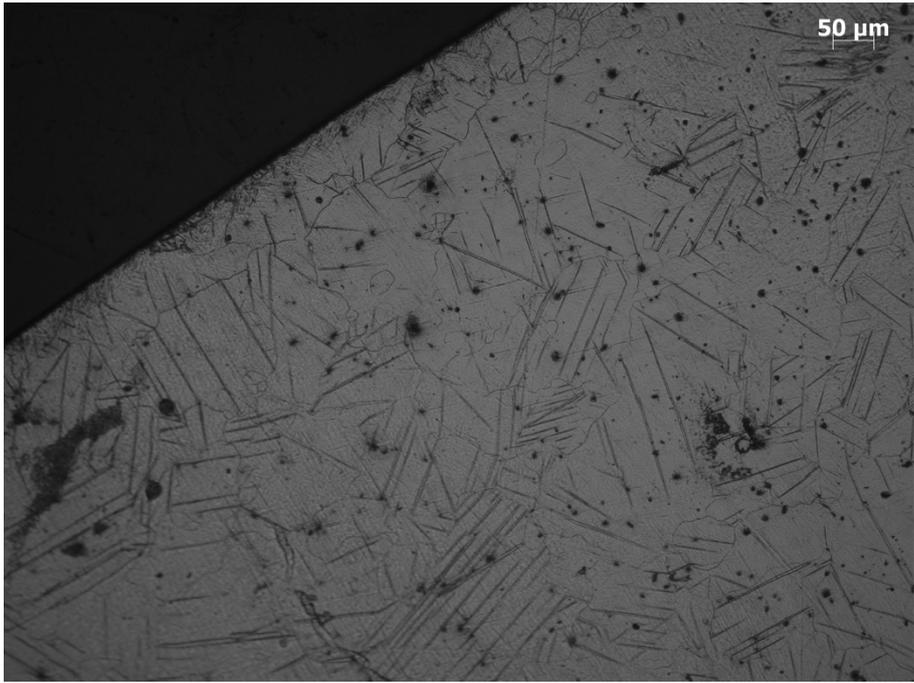
Per l'attacco chimico, come già nella campagna prove preliminare, la ricetta utilizzata è stata:

- 10ml acetic acid
- 5g picric acid
- 95ml alcohol

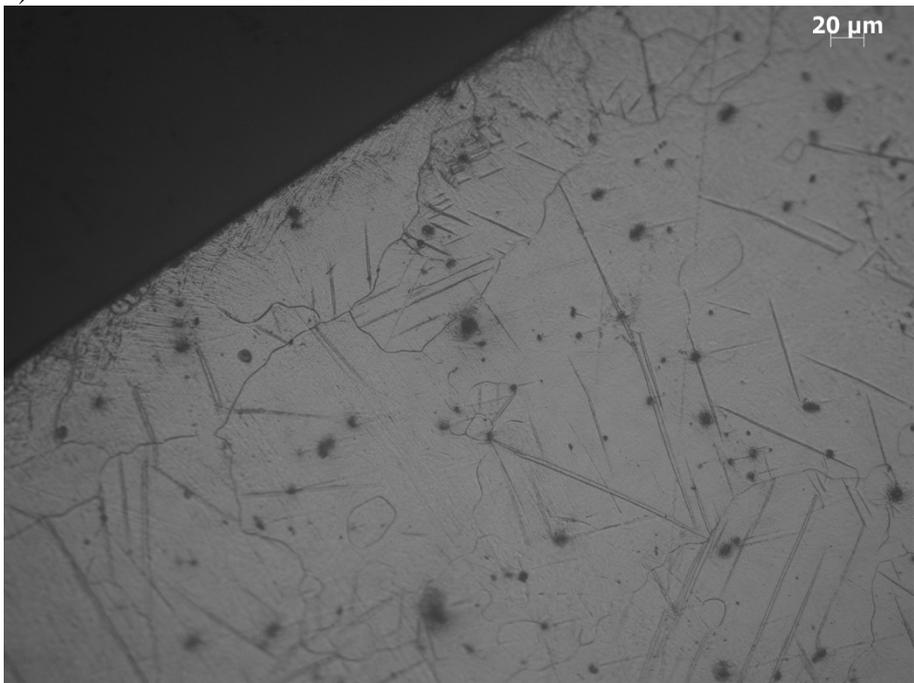
5.3.2 Microscopio Ottico

Ciascuno dei sei campioni (due feed rate per ognuna delle tre condizioni di lubrificazione) è stato osservato al microscopio ottico a differenti ingrandimenti.

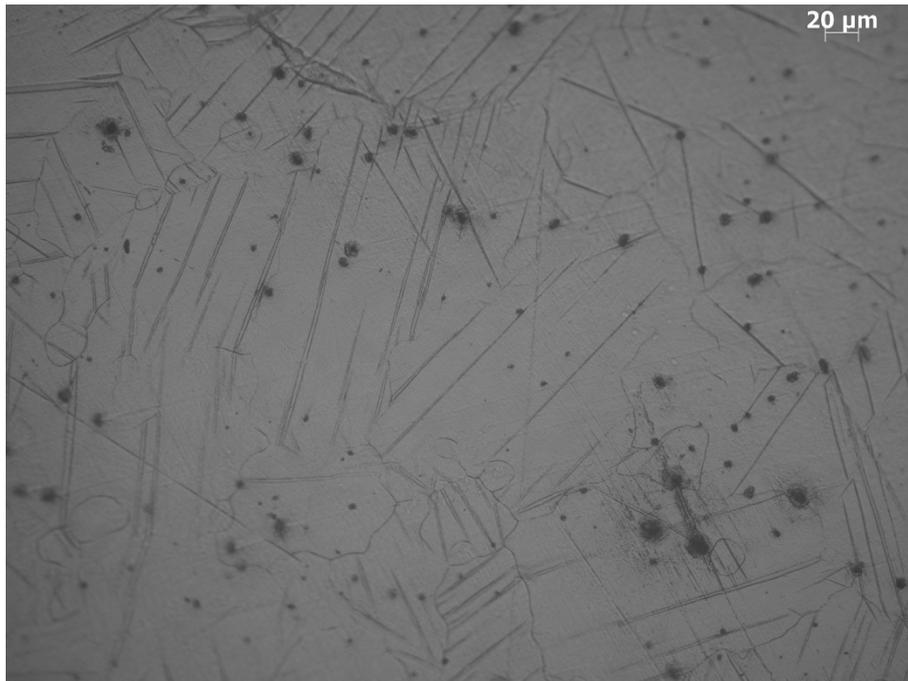
- Secco, $V_c=100$ m/min, $a_p=0,25$ mm, $f=0,1$ mm/rev



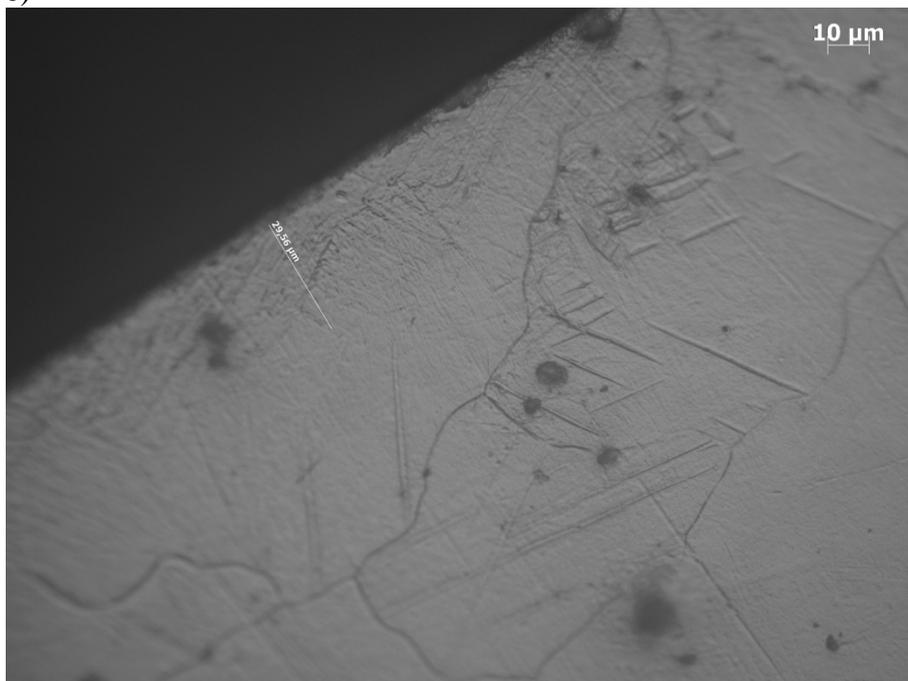
a)



b)



c)



d)

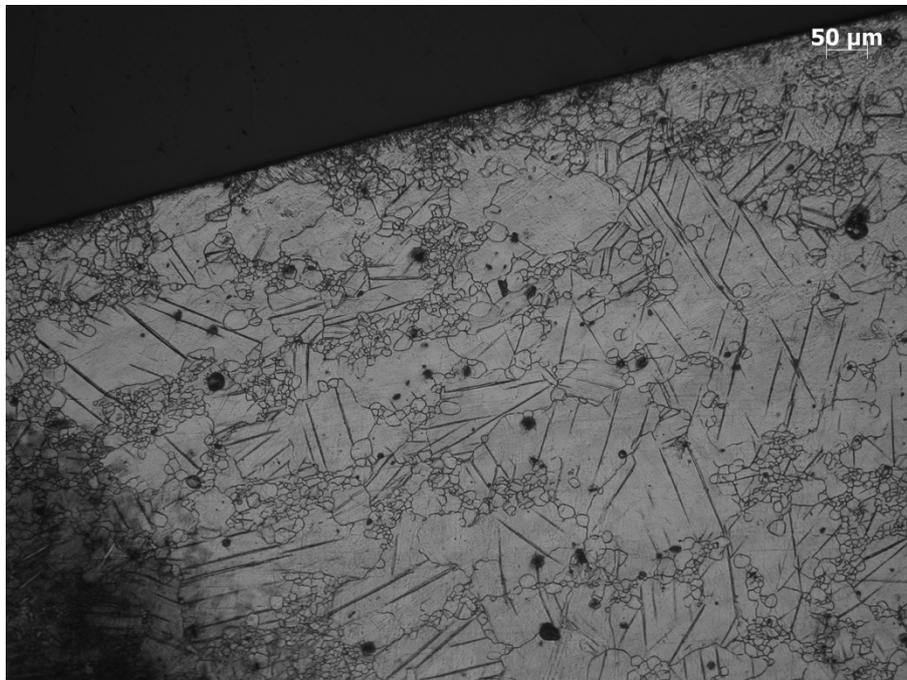
Figura 5.1 Micrografie campione tornito a secco con feed rate 0,1mm/rev: a) inquadratura 100x zona adiacente alla superficie tornita; b) inquadratura 200x zona adiacente alla superficie tornita; c) inquadratura 200x zona centrale del campione; d) inquadratura 500x zona adiacente alla superficie tornita.

Come si evince dalle foto scattate al microscopio ottico, le micrografie ottenute sono in linea con quelle della campagna prove iniziale. Si nota la presenza di geminati

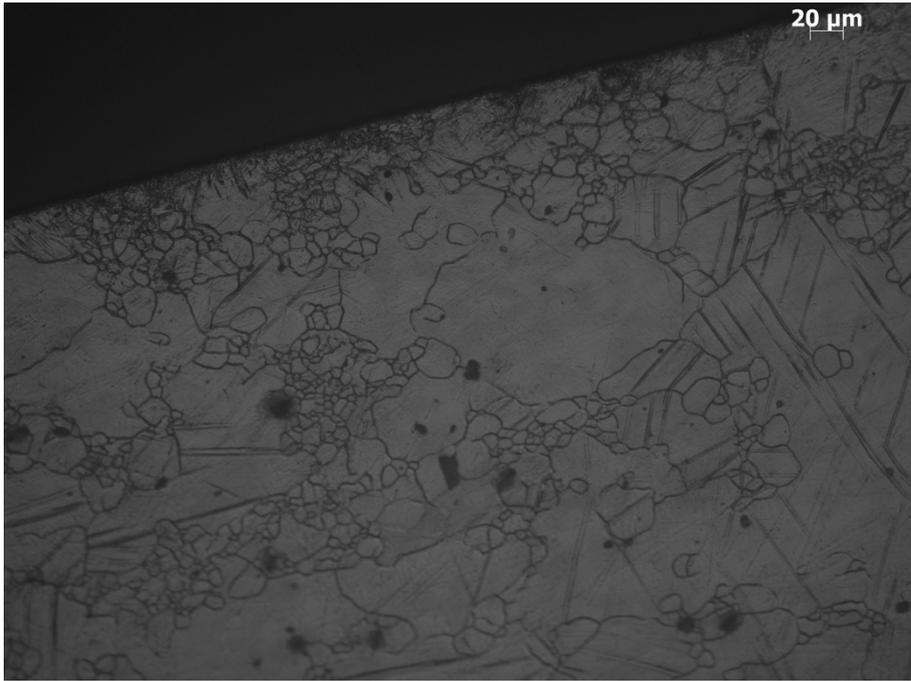
in tutta la zona adiacente alla superficie tornita, e in parte anche nella zona centrale del campione. La distribuzione della dimensione del grano è anche in questo caso disomogenea, e zona a grana fine si alternano ad altre dove invece è di dimensione molto maggiore, (probabilmente a causa della già iniziale disomogeneità della microstruttura del materiale tal quale).

Per quanto riguarda l'influenza del processo di tornitura, essa è evidente per uno spessore di $29,56 \mu\text{m}$ (figura 5.1d).

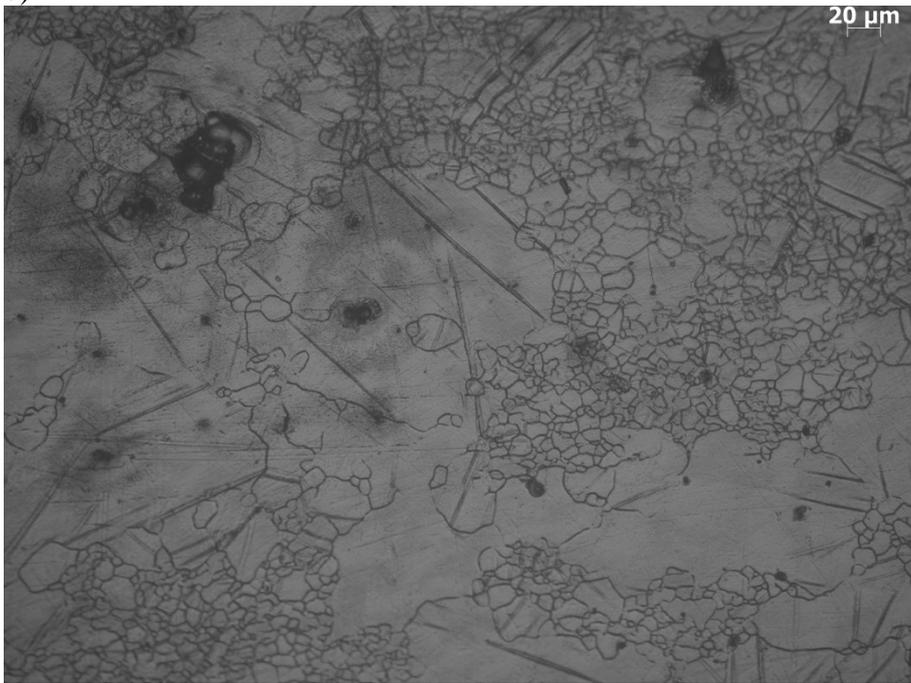
- Secco, $V_c=100 \text{ m/min}$, $a_p=0,25 \text{ mm}$, $f=0,2 \text{ mm/rev}$



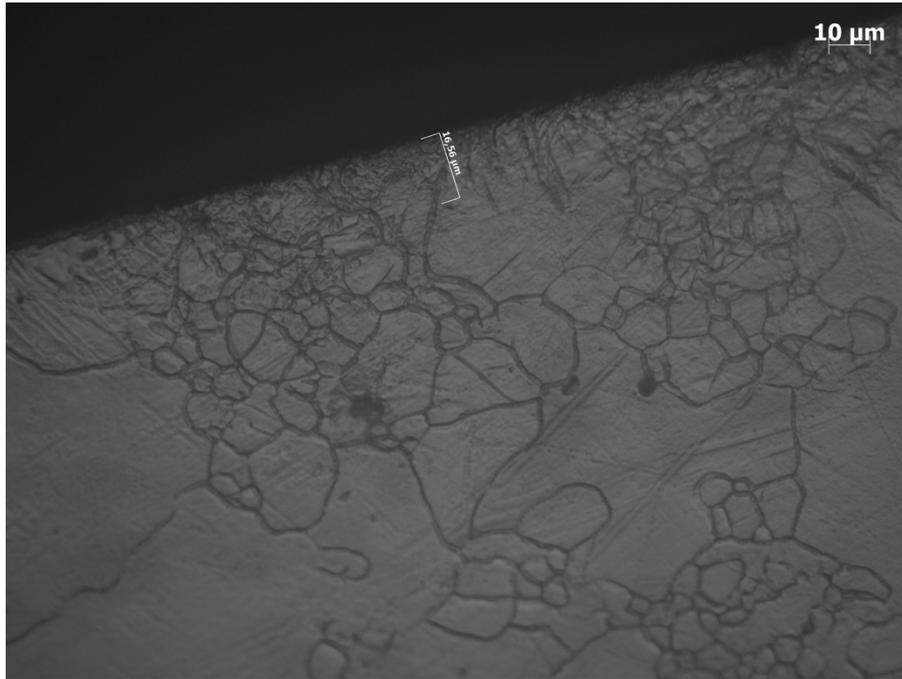
a)



b)



c)



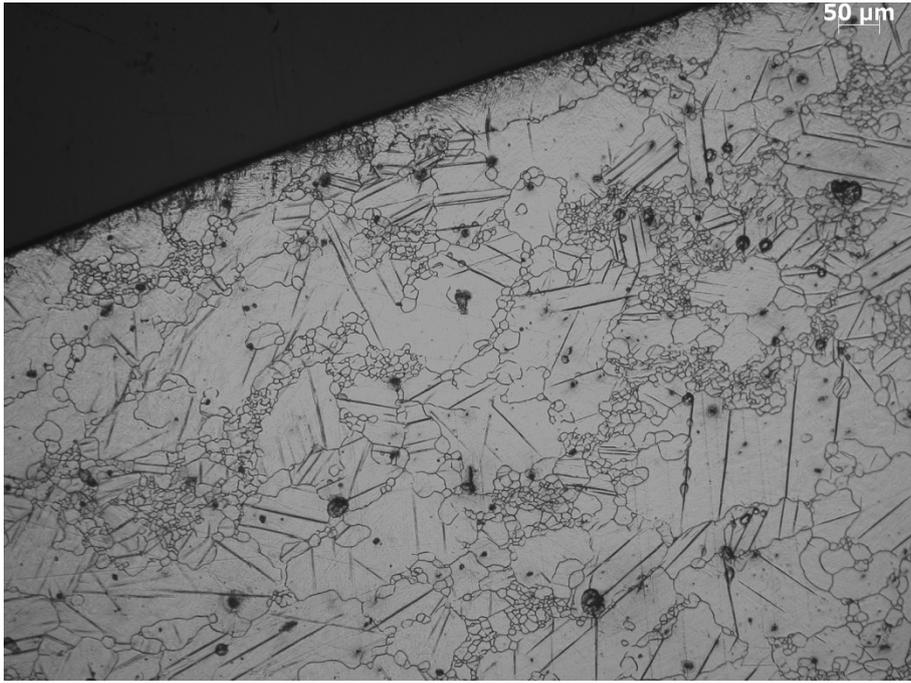
d)

Figura 5.2 Micrografie campione tornito a secco con feed rate 0,2mm/rev: a) inquadratura 100x zona adiacente alla superficie tornita; b) inquadratura 200x zona adiacente alla superficie tornita; c) inquadratura 200x zona centrale del campione; d) inquadratura 500x zona adiacente alla superficie tornita.

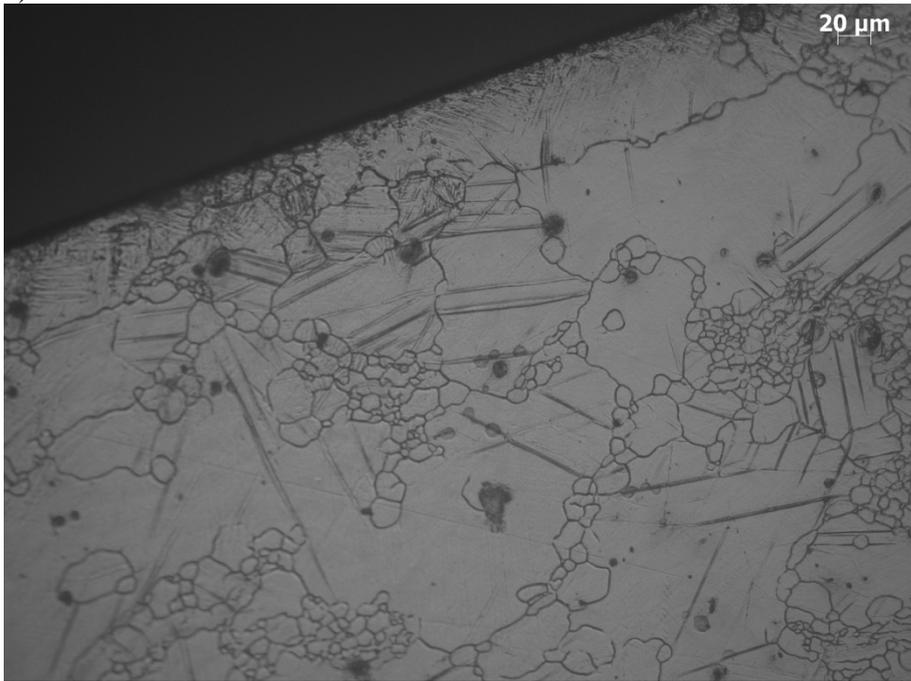
La microstruttura è molto simile a quella del campione precedente, con grano disuniforme e presenza di geminati; l'unica differenza è la presenza di zone in cui si osservano grani molto piccoli, di più rispetto al campione tornito a secco con $f=0,1\text{mm/rev}$, ma probabilmente la variabilità dipende dalla zona in cui viene scattata la foto.

In questo caso l'effetto della lavorazione di tornitura è evidente per uno spessore di $16,56\ \mu\text{m}$.

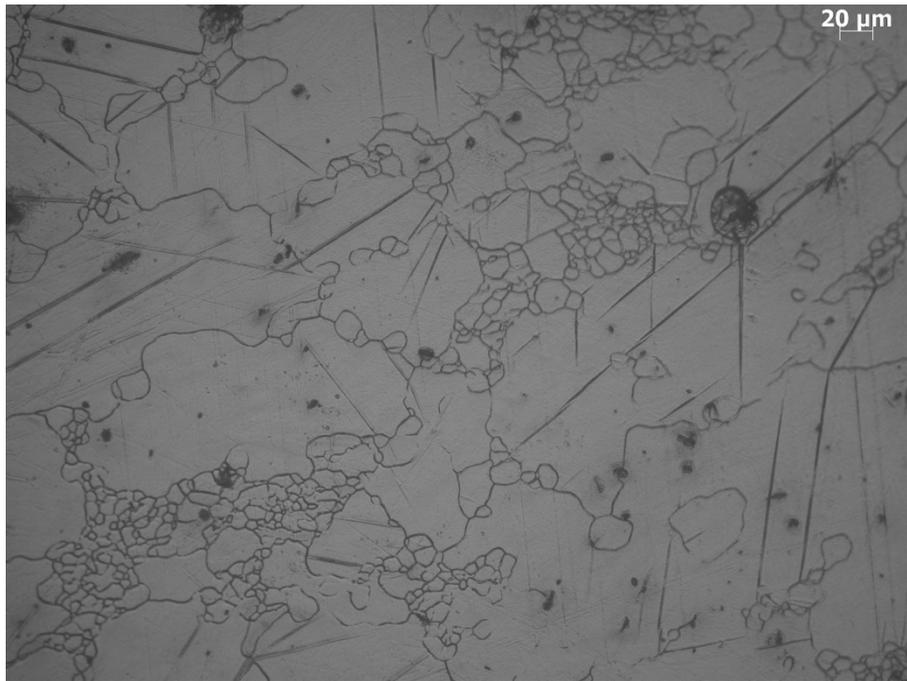
- Oli, $V_c=100\ \text{m/min}$, $a_p=0,25\ \text{mm}$, $f=0,1\text{mm/rev}$



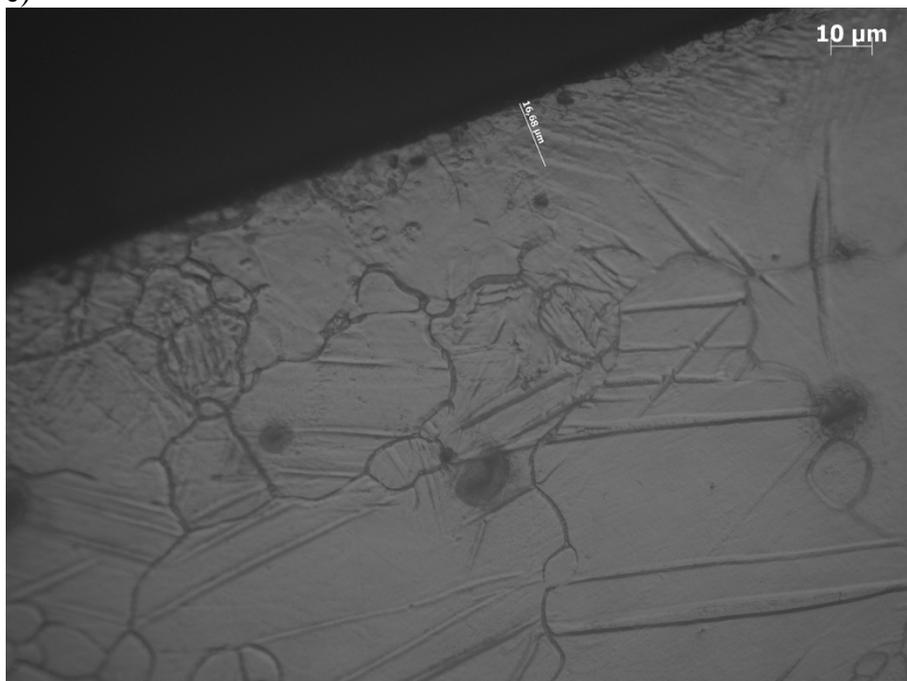
a)



b)



c)



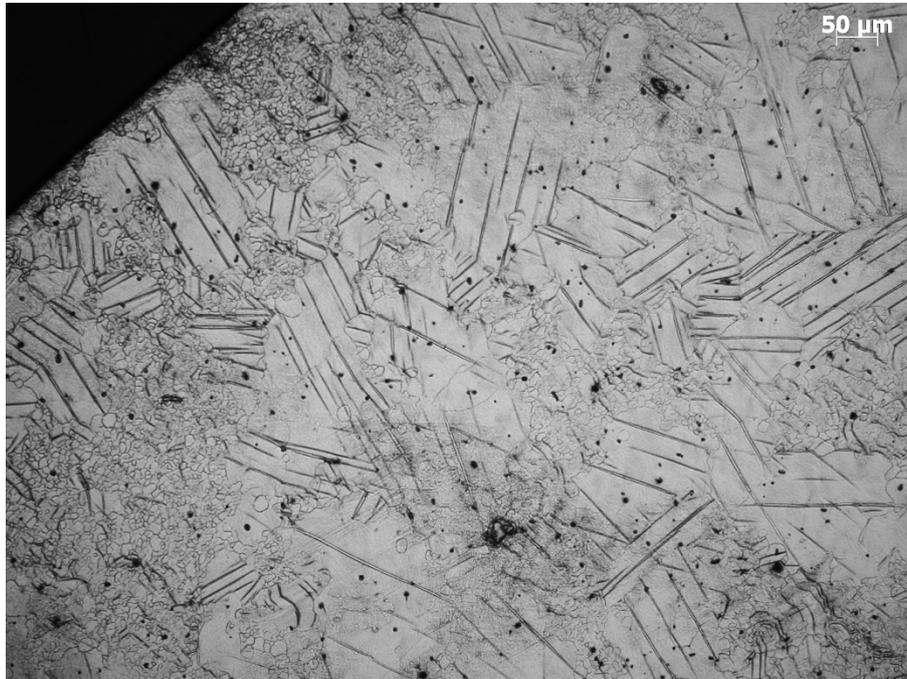
d)

Figura 5.3 Micrografie campione tornito con lubrificante con feed rate 0,1mm/rev: a) inquadratura 100x zona adiacente alla superficie tornita; b) inquadratura 200x zona adiacente alla superficie tornita; c) inquadratura 200x zona centrale del campione; d) inquadratura 500x zona adiacente alla superficie tornita.

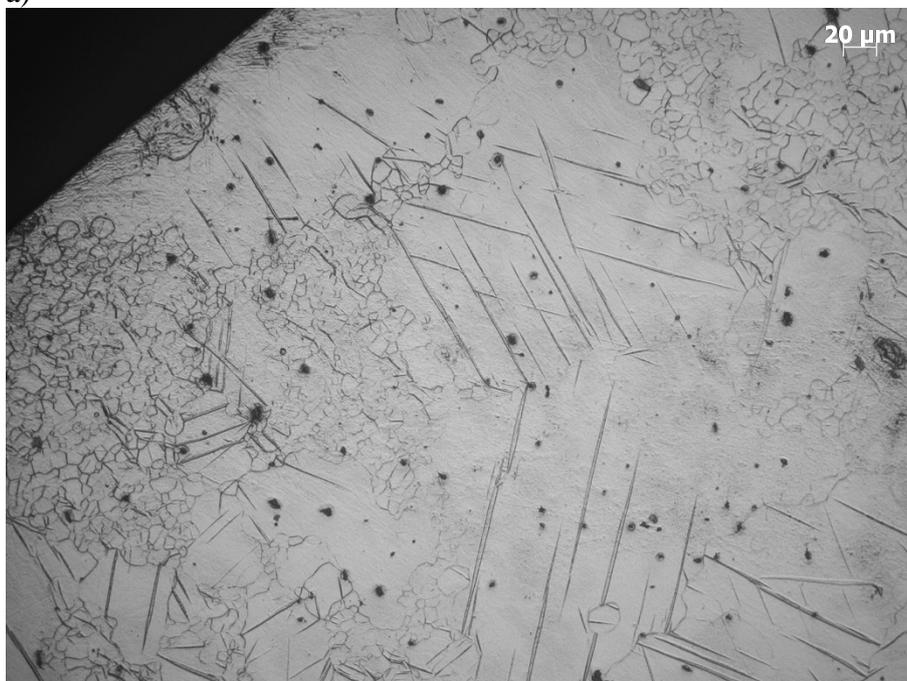
In figura 5.3 sono riportate le micrografie, a differenti ingrandimenti, dei campioni lavorati con lubrificante a base di olio emulsionato ad acqua. Si osservano: grana a

distribuzione dimensionale disomogenea, presenza di geminati e spessore di $16,48 \mu\text{m}$ nel quale si vede l'influenza della lavorazione di tornitura.

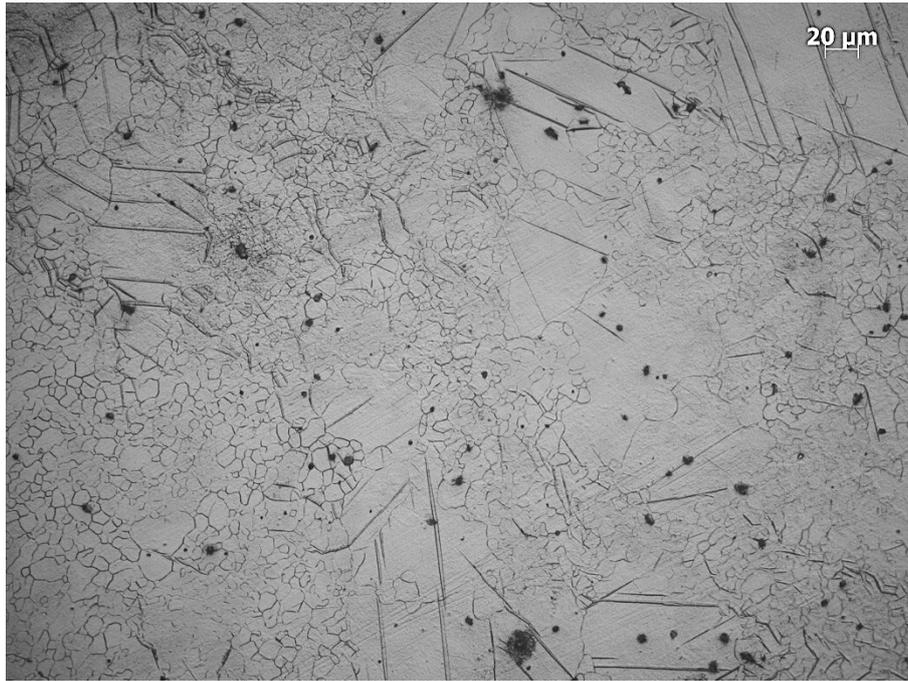
- Oli, $V_c=100 \text{ m/min}$, $a_p=0,25 \text{ mm}$, $f=0,2 \text{ mm/rev}$



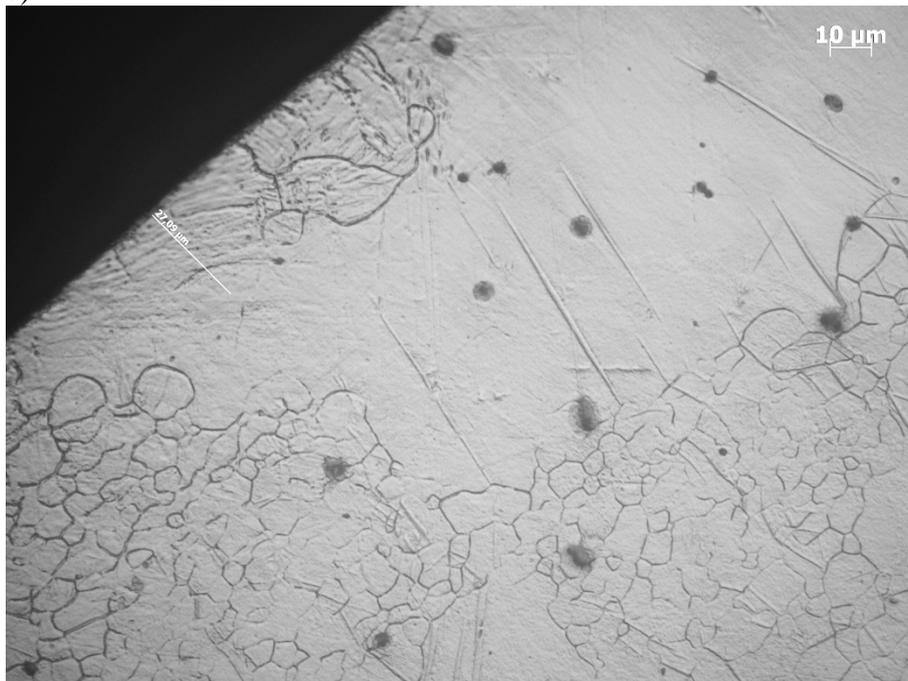
a)



b)



c)



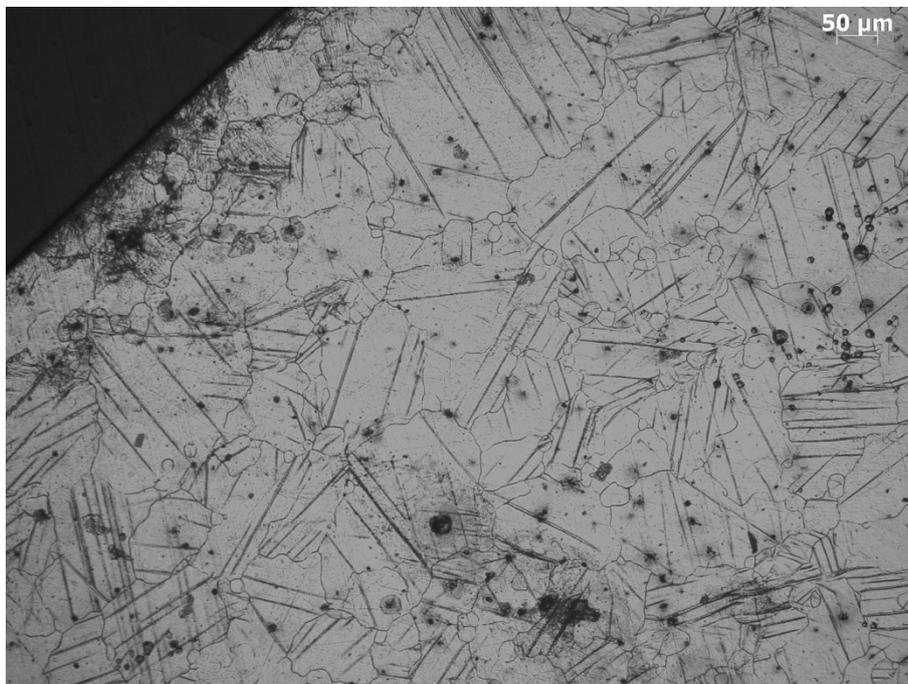
d)

Figura 5.4 Micrografie campione tornito con lubrificante con feed rate 0,2 mm/rev: a) inquadratura 100x zona adiacente alla superficie tornita; b) inquadratura 200x zona adiacente alla superficie tornita; c) inquadratura 200x zona centrale del campione; d) inquadratura 500x zona adiacente alla superficie tornita.

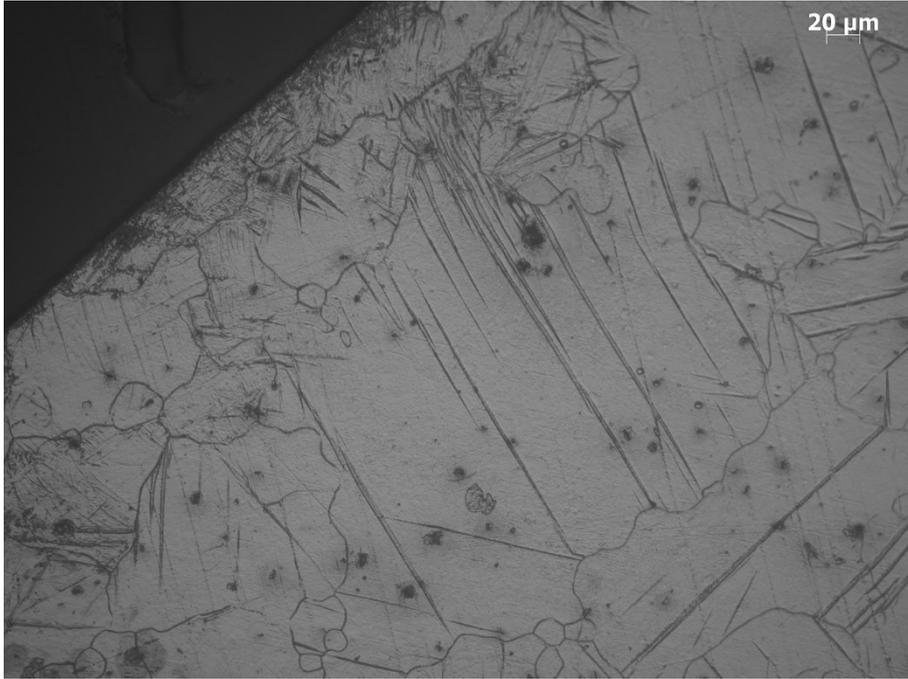
Si nota che anche nel caso lubrificato, nel passaggio da $f=0,1$ mm/rev a 0,2, si ha una diminuzione della dimensione del grano (limitatamente alle zone dove esso

è piccolo, in quelle a grana grossa essa rimane tal quale). Alla luce di ciò le considerazioni fattibili sono principalmente due: la lubrificazione migliora la lavorazione di tornitura, in quanto la variazione della dimensione del grano ha lo stesso andamento al variare del feed rate, ma la diminuzione è più accentuata nel caso ad oli; il fatto che ci siano dei grani di dimensione molto più grande potrebbe effettivamente essere dovuto alla scarsa qualità della microstruttura della barra di partenza. In questo caso la profondità di superficie nella quale è visibile l'effetto della lavorazione è di $27,09 \mu\text{m}$.

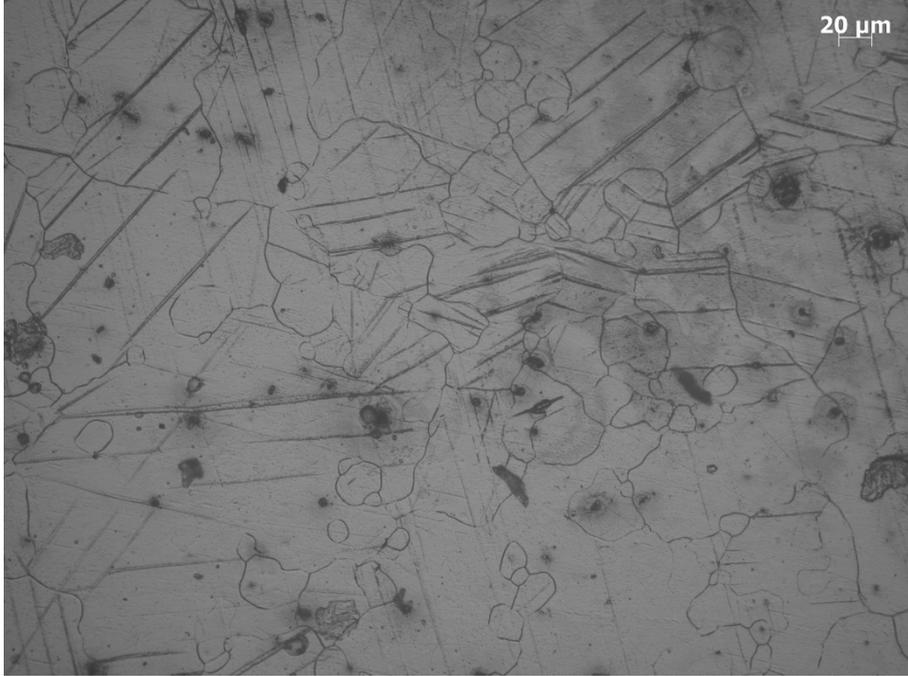
- Crio, $V_c=100 \text{ m/min}$, $a_p=0,25 \text{ mm}$, $f=0,1 \text{ mm/rev}$



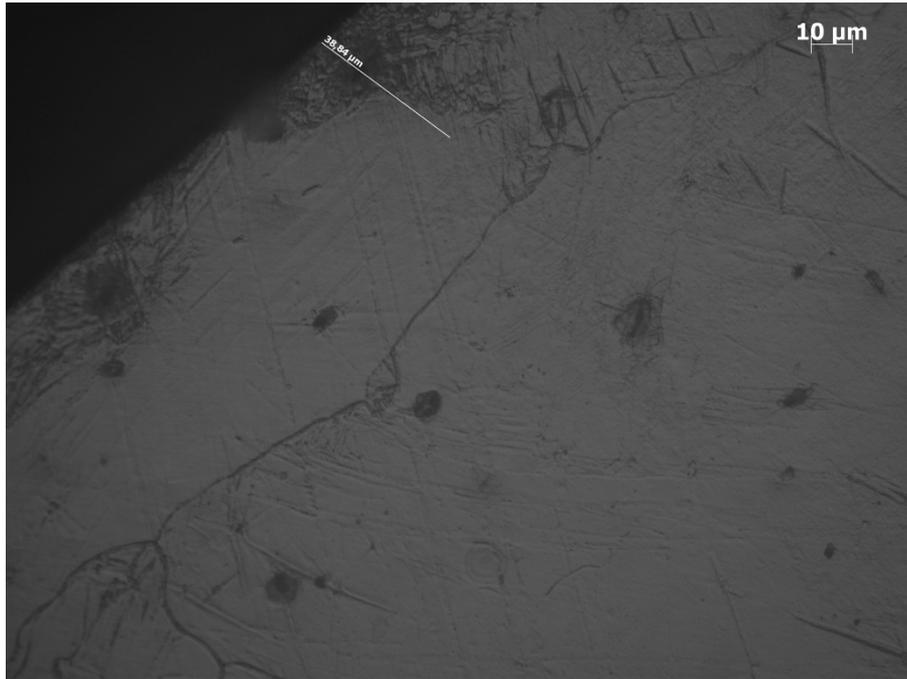
a)



b)



c)



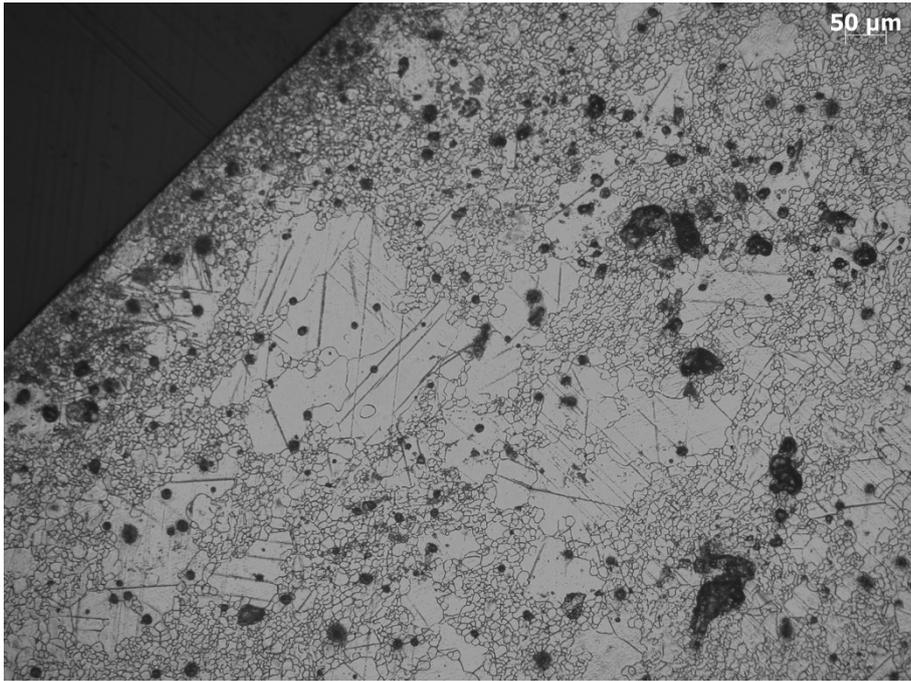
d)

Figura 5.5 Micrografie campione tornito con criogenico (azoto liquido) con feed rate 0,1 mm/rev: a) inquadratura 100x zona adiacente alla superficie tornita; b) inquadratura 200x zona adiacente alla superficie tornita; c) inquadratura 200x zona centrale del campione; d) inquadratura 500x zona adiacente alla superficie tornita.

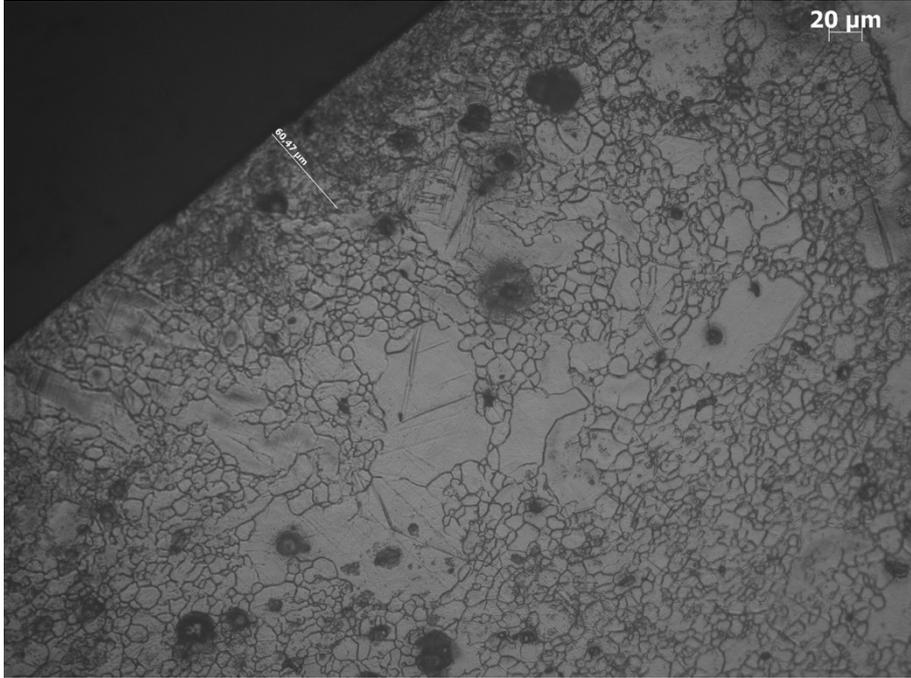
I campioni torniti con lubrificazione criogenica mostrano una maggiore profondità influenzata della lavorazione sulla superficie (38,84 µm), probabilmente a causa delle bassissime temperature di lavoro.

Per quanto riguarda la microstruttura, analogamente ai casi precedenti si denota disomogeneità e presenza di geminati.

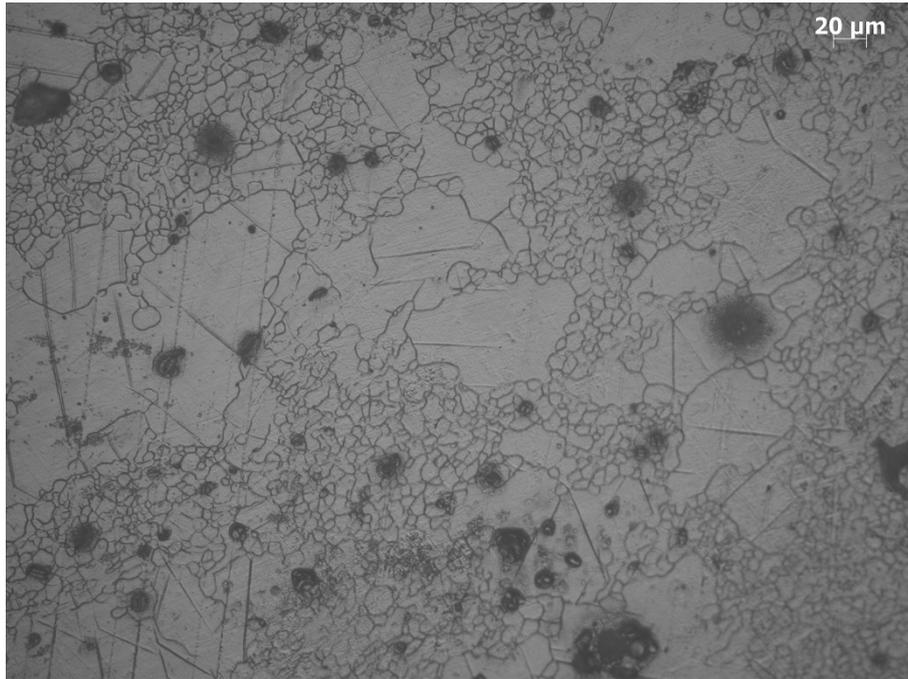
- Crio, $V_c=100$ m/min, $a_p=0,25$ mm, $f=0,2$ mm/rev



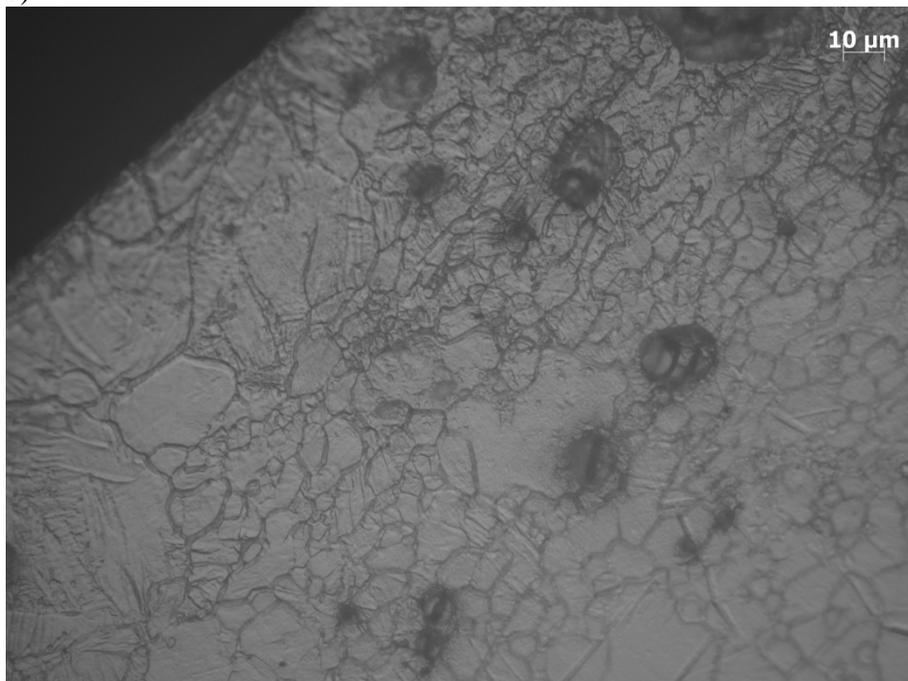
a)



b)



c)



d)

Figura 5.6 Micrografie campione tornito con criogenico (azoto liquido) con feed rate 0,1 mm/rev: a) inquadratura 100x zona adiacente alla superficie tornita; b) inquadratura 200x zona adiacente alla superficie tornita; c) inquadratura 200x zona centrale del campione; d) inquadratura 500x zona adiacente alla superficie tornita.

Le differenze in termini di dimensione del grano sono notevoli: si nota una minore disomogeneità e un affinamento rilevante rispetto al campione tornito con

$f=0,1\text{mm/rev}$ e rispetto a quelli realizzati in differenti condizioni di lubrificazione.

L'impatto del criogenico sullo strato adiacente alla superficie in questo caso si fa sentire ancor di più che nel precedente, con uno spessore di $60,47\mu\text{m}$.

5.4 Misura spessore layer incrudito

Ottenute le micrografie, esse sono state utilizzate per la misura del layer superficiale influenzato dalla lavorazione di tornitura. L'analisi è stata effettuata su tutti i campioni torniti, con l'obiettivo di evidenziare la differenza tra quelli lavorati a secco o con oli e quelli con criogenico.

L'obiettivo è stato quello di evidenziare due fenomeni che si verificano tipicamente a seguito della lavorazione di tornitura con criogenico:

- affinamento della grana in prossimità della superficie;
- incrudimento del layer superficiale

L'affinamento del grano in superficie a seguito della lavorazione criogenica è dovuto al fatto che la temperatura viene mantenuta molto bassa (l'azoto liquido si trova a -195°C circa), rispetto ad esempio ai casi ad olio e secco, e di conseguenza il grano a seguito della deformazione non ha il tempo per ingrossarsi e rimane "congelato" tanto da generare in alcuni casi una grana nanometrica (Dinesh et al., 2015).

L'aumento di durezza invece è da attribuirsi al fatto che la lavorazione induce sulla superficie degli stress e delle tensioni residue di compressione, che lavorando a temperature così basse non riescono a distendersi e a sparire. Il fatto di avere una superficie con stato tensionale residuo di compressione ha come effetto diretto un incremento di durezza entro i primi 100 micron.

Alla luce di queste osservazioni, e di quanto già scoperto nel corso di studi recenti (Guo et al., 2011), si sono quindi

misurati i valori di spessore del layer entro il quale si vedono gli effetti della lavorazione, e si sono correlati agli altri risultati.

Campione	Spessore layer [μm]
Secco Vc=100m/min, a=0,25mm, f=0,1mm/rev	29,56 \pm 1,78
Secco Vc=100m/min, a=0,25mm, f=0,2mm/rev	16,56 \pm 0,97
Oli Vc=100m/min, a=0,25mm, f=0,1mm/rev	16,68 \pm 1,03
Oli Vc=100m/min, a=0,25mm, f=0,2mm/rev	27,09 \pm 1,67
Crio Vc=100m/min, a=0,25mm, f=0,1mm/rev	38,84 \pm 1,47
Crio Vc=100m/min, a=0,25mm, f=0,2mm/rev	60,47 \pm 0,88

Tabella 5.8 Valori di spessore del layer entro cui si vede, dalle micrografie al microscopio ottico, l'influenza della lavorazione di tornitura.

Come visibile nelle figure 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5 e 5.6, e testimoniato dai dati di tabella 5.8, in tutti i campioni si osserva la presenza di un layer che presenta differenze visibili ad occhio nudo rispetto al cuore dei vari campioni. Questo fenomeno è più accentuato, come previsto, nei campioni lavorati con criogenico, nei quali oltre ad essere maggiore lo spessore, in termine di ampiezza, si osserva anche un affinamento della dimensione del grano. Per quanto riguarda le considerazioni rispetto all'aumento di durezza, esse vengono esposte al successivo paragrafo (par. 5.5).

5.5 Microdurezza Vickers

Per completare la caratterizzazione microstrutturale dei campioni torniti si sono eseguite prove di microdurezza

con indentatore Vickers. La procedura operativa adottata, è la medesima esposta al capitolo 3 (par. 3.4). I valori di microdurezza ottenuti sono riportati in tabella 5.9.

Campione	1^impronta			2^impronta			3^impronta			4^impronta			
	a [μm]	x [μm]	d=a+x [μm]	HV	x [μm]	d=a+x [μm]	HV	x [μm]	d=a+x [μm]	HV	x [μm]	d=a+x [μm]	HV
100m/min f=0,1mm/rev a=0,25mm	25	14,9	39,9	58,2	15,7	40,7	56,0	16,6	41,6	53,6	16,6	41,6	53,6
		12	37	67,7	12,2	12,2	67,0	12,5	37,5	65,9	13,2	38,2	63,5
media		10,9	46,8	71,9	12,5	12,5	65,9	11	36	71,1	13,1	38,1	63,9
				65,93			62,97			63,53			60,33
dev. Std				7,02			6,06			8,99			5,83
100m/min f=0,2mm/rev a=0,25mm	25	12,5	37,5	65,9	13	38	64,2	13	38	64,2	13,6	38,6	62,2
		13,2	38,2	63,5	12,6	37,6	65,6	12	37	67,7	15	40	58,0
media		13,1	38,1	63,9	13,8	38,8	61,6	15,6	40,6	56,2	13,5	38,5	62,6
				64,43			63,80			62,70			60,93
dev. std				1,29			2,03			5,89			2,55
100m/min f=0,1mm/rev a=0,25mm oli	25	13	38	64,2	13,4	38,4	62,9	14,2	39,2	60,3	14	39	61
		14,1	39,1	60,6	15	40	58,0	12	37	67,7	12	37	67,7
media		11,9	36,9	68,1	12	37	67,7	11,9	36,9	68,1	12	37	67,7
				64,30			62,87			65,37			65,47
dev. std				3,75			4,85			4,39			3,87
100m/min f=0,2mm/rev a=0,25mm oli	25	13,7	38,7	61,9	14,3	39,3	60,0	15	40	58,0	14,4	39,4	59,7
		12,4	37,4	66,3	11,5	36,5	69,6	13,6	38,6	62,2	12,8	37,8	64,9
media		13,2	38,2	63,5	13,7	38,7	61,9	11,8	36,8	68,5	13,6	38,6	62,2
				63,90			63,83			62,90			62,27
dev. std				2,23			5,08			5,28			2,60
100m/min f=0,2mm/rev a=0,25mm erio	25	9	34	80,2	12	37	67,7	14,7	39,7	58,8	15	40	58
		9,7	34,7	77,0	10,9	35,9	71,9	11,5	36,5	69,6	13,6	38,6	62,2
media		9,2	34,2	79,3	11,1	36,1	71,1	11,8	36,8	68,5	15,1	40,1	57,7
				78,83			70,23			65,63			59,30
dev. std				1,65			2,23			5,94			2,52
100m/min f=0,2mm/rev a=0,25mm erio	25	10,6	35,6	73,2	11,1	36,1	71,1	14,7	39,7	58,8	14,9	39,9	58,2
		10,7	35,7	72,8	11,5	36,5	69,6	13,6	38,6	62,2	12,8	37,8	64,9
media		11	38,2	71,5	11	38,2	71,5	11,8	36,8	68,5	13,6	38,6	62,2
				72,50			70,73			63,17			61,77
dev. std				0,89			1,00			4,92			3,37

Tabella 5.9 Calcolo microdurezza dei campioni torniti nelle tre differenti condizioni di lubrificazione.

Inserendo in un grafico i valori numerici ottenuti si osserva l'andamento in funzione della distanza dalla superficie.

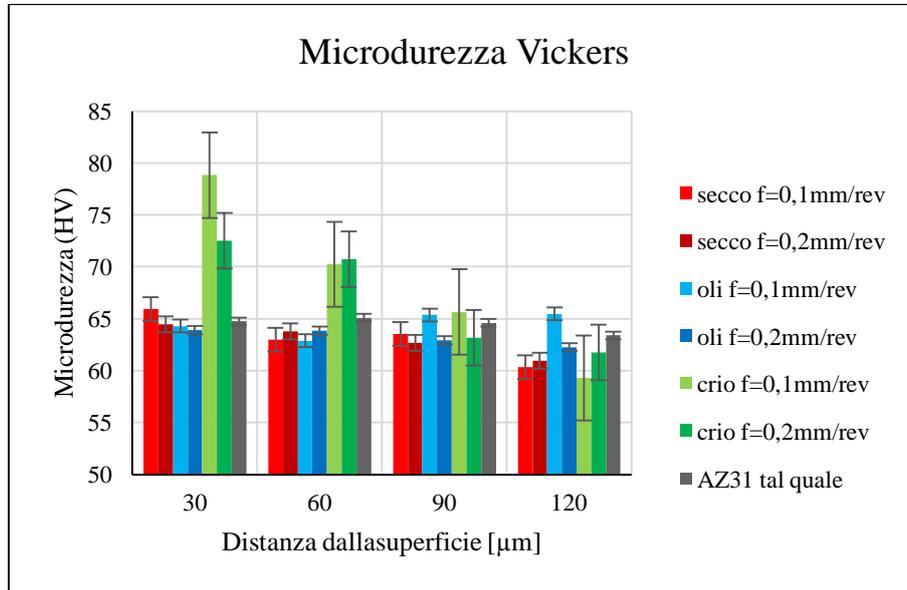
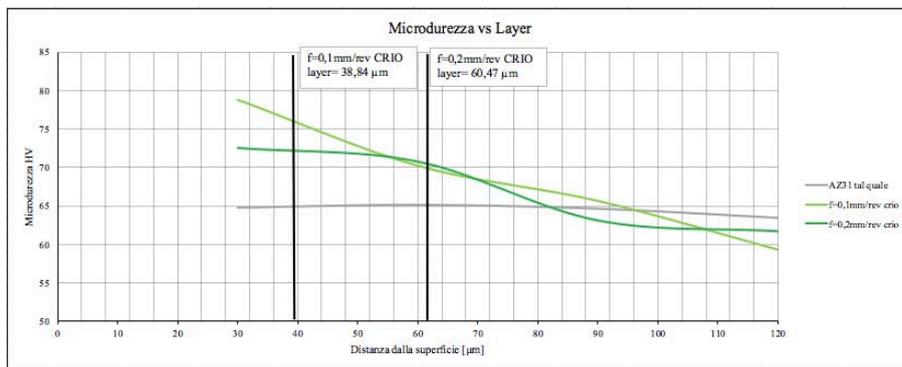


Grafico 5.7 Istogramma rappresentativo dei valori di microdurezza. Si illustra l'andamento della durezza via via che ci si allontana dalla superficie tornita.

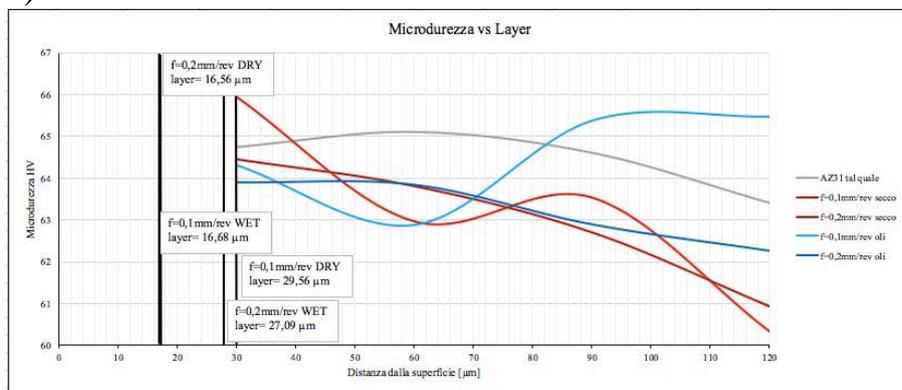
Come si può osservare (grafico 5.7), l'andamento della durezza per il campione tal quale e per i campioni torniti con le tradizionali tecniche, a secco e lubro-refrigerato ad olio, risulta praticamente indipendente dalla distanza dalla superficie, e i valori rimangono costanti attorno a 60-65 HV. Se invece si analizzano i campioni torniti con criogenico, si nota che entro i primi 60μm a partire dalla superficie tornita, la durezza è maggiore rispetto alla zona più centrale, nella quale i valori di HV tornano ad essere in linea con quelli degli altri campioni. L'incremento di durezza dovuto alla lavorazione con azoto liquido è di circa 30% rispetto al tal quale, ed è evidente in entrambi i campioni criogenici: nel campione lavorato a $f=0,1\text{mm/rev}$ si sfiorano gli 80HV entro i primi 30 μm, mentre per quello lavorato con $f=0,2\text{mm/rev}$ la durezza è di 72HV entro i primi 60 μm. Detto incremento è dovuto al fatto che, in condizioni criogeniche di lavorazione, il materiale viene raffreddato a velocità

molto elevate, generando così fenomeni di indurimento della zona adiacente alla superficie lavorata (Dinesh et al., 2015). Le ripercussioni che ciò ha sulle prestazioni del materiale sono di varia natura, proprio per questo questi risultati sono correlabili ad altri: in primis un incremento di durezza è legato alla generazione di tensioni di compressione superficiali, le quali sono favorevoli sia per la resistenza alla corrosione, sia per la resistenza ad usura, sebbene nel caso specifico quest'ultima non sia di particolare interesse (Takakuwa & Soyama, 2015). Proprio per questo, come verrà illustrato nei successivi capitoli, dall'analisi delle curve di polarizzazione ottenuti dalle prove di corrosione, si possono trarre conclusioni collegate indirettamente anche a tale incremento di durezza.

Oltre a ciò è interessante confrontare i valori di microdurezza con i valori di spessore del layer entro cui si manifesta l'influenza della lavorazione meccanica, ricavati dalle micrografie.



a)



b)

Grafico 5.8 a) Variazione dei valori di microdurezza in funzione della distanza dalla superficie per i campioni torniti con lubrificazione

criogenica. Le linee nere identificano il limite entro il quale dalle micrografie si è evidenziata l'influenza della lavorazione meccanica.
b) Variazione dei valori di microdurezza in funzione della distanza dalla superficie per i campioni torniti a secco e con lubrificazione a base di olii emulsionati ad acqua.

In entrambi i casi viene riportato anche l'andamento della durezza per il materiale tal quale.

Osservando il grafico 5.8 a) relativo ai campioni torniti con criogenico, è evidente l'incremento di durezza rispetto al materiale AZ31 tal quale. Ciò che è particolarmente interessante è il confronto appunto con il layer modificato dalla lavorazione: per il campione $f=0,1$ mm/rev il maggiore incremento di durezza si nota entro i primi 30 μm , coerentemente con il fatto che lo spessore di layer misurato è di 38,84 μm . Per il campione crio con $f=0,2$ mm/rev, analogamente, si vede che l'incremento di HV interessa principalmente i primi 60 μm , e lo spessore del layer è appunto di 60,47 μm . Questi fattori permettono di dare forza a quanto già immaginato nel paragrafo precedente (par. 5.4), ovvero il fatto che la presenza di questo layer non riguarda solamente fattori legati alla microstruttura ed al fatto che in questa zona la grana risulta affinata, ma ha delle ripercussioni soprattutto su proprietà del materiale come la durezza. Se invece si osserva il grafico 5.8 b) riguardante i campioni torniti a secco o con lubrificazione tradizionale, si ha ulteriore conferma del fatto che la durezza in questi campioni non mostra differenze rispetto al tal quale. Se però si osservano i valori di spessore del layer ottenuti, è evidente come essi siano tutti inferiori a 30 μm , mentre le rilevazioni di durezza sono state eseguite a partire dai 30 μm , in quanto la procedura di prova e le condizioni dello strumento prevedevano e consentivano ciò. Non è possibile avanzare quindi conclusioni che vanno oltre, ma è comunque presumibile che, visti i dati ottenuti, anche nella zona più adiacente al bordo la situazione sia analoga a quella che si è invece potuta analizzare.

5.6 Osservazioni e considerazioni

La caratterizzazione dei campioni torniti realizzati ha permesso di evidenziare le prime differenze dovute alle differenti condizioni di tornitura.

La microstruttura è risultata molto simile per i campioni torniti a secco e per quelli ad oli, mentre ha mostrato alcuni scostamenti nel caso dei criogenici. Si osserva infatti in tutti i campioni la disomogeneità della dimensione del grano, che si era riscontrata anche nel campione tal quale, ma nei campioni torniti con criogenico si individuano in prossimità della superficie tornita delle zone in cui si sono innescati fenomeni di affinamento della grana. Questo tipo di comportamento era già stato notato da Jawahir nel corso dei suoi studi (Yang et al., 2011), ma anche da molti altri studiosi che si erano occupati di machining con raffreddamento criogenico (Outeiro et al., 2013).

L'affinamento della grana infatti, è un fenomeno che interessa tipicamente il layer adiacente alla superficie, nel quale l'effetto della bassa temperatura si fa sentire in modo più marcato rispetto al centro; nelle immagini riportate in figura 5.5 e 5.6 ciò è visibile, soprattutto in fig.5.6, dove l'affinamento risulta così marcato da rendere difficoltosa la misura della dimensione del grano entro i primi 50 micron dal bordo. Il fatto che si sia assistito ad un affinamento della grana nei campioni criogenici e in particolar modo nella zona prossima alla superficie tornita, è stato poi considerato nella valutazione dei dati di microdurezza e verrà tenuto a mente durante l'analisi delle curve di polarizzazione della prova di corrosione. Alcuni studi passati avevano infatti permesso di collegare una grana più fine ad una maggiore durezza e maggiore resistenza alla corrosione (Z. Pu et al., 2011).

I valori di microdurezza Vickers ottenuti portano alle seguenti considerazioni: i dati che si sono ottenuti sono in linea con le aspettative, in quanto nei campioni a secco e ad oli l'andamento è sovrapponibile a quello del tal quale, mentre per i criogenici si evidenzia entro i primi

50-60 μm l'incremento di durezza tipico della lavorazione criogenica, osservato anche nel corso di studi passati i cui risultati sono consultabili in letteratura (Yang et al., 2011).

Come accennato qualche riga sopra, i valori di microdurezza sono stati poi confrontati con gli spessori del layer in cui si nota l'effetto del machining, e per i campioni criogenici si sono avuti riscontri positivi che hanno portato ad ipotizzare che la lavorazione meccanica possa influire sulla durezza del campione incrementandola, a causa dell'insorgere di tensioni residue di compressione (Outeiro, Umbrello, & M'Saoubi, 2006). Queste considerazioni ed osservazioni verranno poi riproposte in sede di valutazione della resistenza alla corrosione.

Capitolo 6

6. Determinazione della rugosità superficiale

6.1 Introduzione

La valutazione della rugosità superficiale è un aspetto di fondamentale importanza per il progetto in esame, in quanto la considerazione degli effetti della lavorazione meccanica è inscindibile dall'analisi del tipo di superficie da essa indotta (Z. Pu et al., 2012).

La qualità superficiale del materiale risulta essere vincolante se considerata in relazione alle sue performance, anche all'interno del settore applicativo biomedicale. La superficie del componente infatti è responsabile dell'interazione con l'ambiente entro cui si trova ad operare, e dell'integrazione con i tessuti corporei. Nel caso presente, trattandosi di viti e/o sistemi di fissaggio, non interessa tanto l'aspetto relativo alla calcificazione con i tessuti (che riguarda le parti strutturali della protesi), bensì quello riguardante il comportamento a contatto con l'ambiente, ovvero i fluidi corporei.

Obiettivo di questo tipo di analisi è quindi quello di osservare profili superficiali e topografie dei campioni torniti nelle tre differenti condizioni di tornitura, analizzarne i dati numerici confrontandoli con quelli riportati in letteratura, e provando infine ad ottimizzare i parametri di taglio della lavorazione al fine di ottenere una superficie quanto più possibile favorevole alla resistenza del materiale in ambienti corrosivi. È infatti necessario tenere a mente che l'obiettivo è stato quello di ottenere una superficie resistente alla corrosione, ovvero

poco bagnabile, ed è altresì noto come questi elementi siano inevitabilmente collegati ai parametri di rugosità. Test eseguiti in laboratorio permettono di affermare che la surface integrity è vincolante nel comportamento del materiale a contatto con l'ambiente esterno, e inoltre, se consideriamo l'obiettivo del progetto nella sua globalità, studi passati hanno permesso di evidenziare l'effetto di riduzione della rugosità (R_a) grazie all'impiego della lubrificazione criogenica (Zhengwen Pu, 2012), ed il conseguente aumento della resistenza alla corrosione. Le informazioni relative alla rugosità superficiale risultano quindi molto interessanti se poi correlate alla resistenza alla corrosione e ai risultati ottenuti dalle prove di immersione in SBF, come verrà infatti fatto nei capitoli a venire (si veda capitolo 8). La caratterizzazione dei materiali per quanto riguarda la valutazione della rugosità è avvenuta attraverso scansione al profilometro.

6.2 Rugosità e profilometro

Tutte le superfici che hanno subito lavorazione sono caratterizzate da una determinata rugosità superficiale: essa fondamentalemente corrisponde all'irregolarità della superficie rispetto alla superficie teorica. Nella lavorazione di tornitura, come in altre lavorazioni di asportazione, l'utensile lascia dei solchi a spirale sulla superficie lavorata, in corrispondenza del suo moto di taglio rispetto al pezzo. Tradizionalmente tali solchi risultano tanto più pronunciati quanto maggiore è l'avanzamento f e minore è il raggio dell'utensile R , come mostrato anche dalla formula empirica successivamente riportata, a definire il significato di R_t . La rugosità viene definita e misurata immaginando di sezionare la superficie con un piano ad essa ortogonale. Questo piano, detto "piano di rilievo", intersecando la superficie definisce il "profilo reale" come intersezione nello spazio delle due superfici. Normalmente la rugosità

si indica con il simbolo R_a e si misura in μm , ma tale parametro non è sufficiente a conferire una visione completa dello stato della superficie. Il rilievo della rugosità viene eseguito su una certa lunghezza L_n detta lunghezza di valutazione, essa è 5 volte la lunghezza di base L che a sua volta dipende dal valore previsto della rugosità. Nel caso in esame la rugosità attesa è compresa tra lo 0,1 ed i 0,5 μm , a seconda del tipo di lubrificazione, la lunghezza di base scelta è pari a 0,8 e la lunghezza di valutazione di conseguenza è pari a circa 4 mm.

Per la determinazione della rugosità R_a viene presa come riferimento la linea media del profilo, che è la linea per la quale è minima la somma delle distanze al quadrato dei punti del profilo dalla linea stessa.

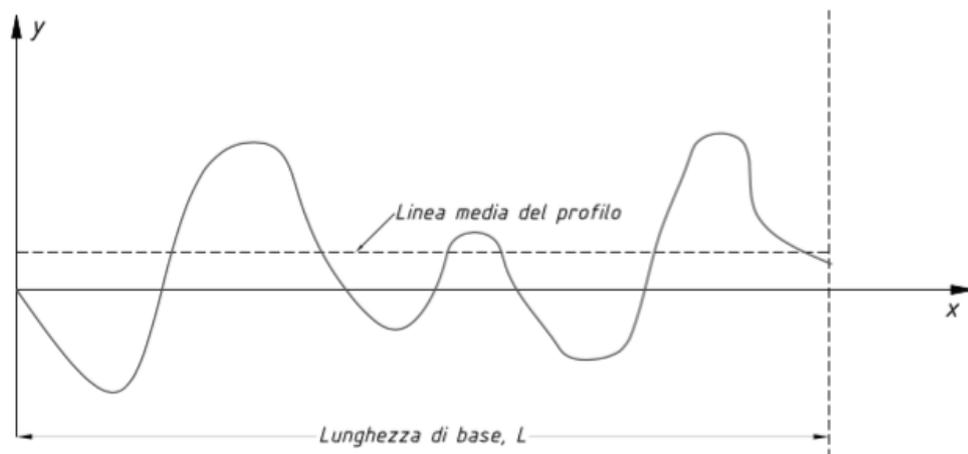


Figura 6.1 Determinazione della linea media di riferimento.

Assunta la linea media come asse delle ascisse, si definisce la rugosità R_a come il valore medio delle ordinate y (prese in valore assoluto) del profilo stesso. Quindi R_a è la media aritmetica delle distanze dei punti del profilo dalla linea media di riferimento espressa in μm .

R_a risulta pertanto definita come:

$$R_a = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^n |y_i|$$

Il valore della rugosità così definito è quindi un valore medio che non dà informazioni riguardo al tipo di irregolarità. È stato deciso dunque di considerare un ulteriore criterio al fine di capire meglio lo stato della superficie, denominato R_t .

Il parametro R_t è definito come la somma del picco più alto e dell'altezza della valle più profonda nella lunghezza di base L . Tale parametro è indice della profondità di materiale che deve essere asportato per ottenere una superficie liscia. In un'operazione di tornitura, l'altezza totale del profilo di rugosità, R_t , può essere espressa come:

$$R_t = \frac{f^2}{8R}$$

dove f è l'avanzamento ed R è il raggio di punta dell'utensile. Un utensile poco affilato è caratterizzato da raggi di raccordo ampi lungo i suoi taglienti e dunque influenza negativamente la rugosità. Conseguentemente avanzamenti minori comportano rugosità inferiori.

Nel caso in esame sono state condotte misure di rugosità su tutti e sei i campioni, ovvero nelle tre differenti condizioni di lubrificazione. Tali misure sono state effettuate con il profilometro ottico PLU neox presente nel laboratorio TeSi di Rovigo. Tale strumento permette di caratterizzare le superfici con risoluzione sub-nanometrica senza alcuna preparazione del campione.



Figura 6.2 Profilometro ottico PLU neox.

6.3 Risultati

I risultati numerici di Ra ed Rt ottenuti dalle analisi al profilometro dei sei campioni torniti sono i seguenti:

	Ra [μm]	Rt [μm]
f=0,1 mm/rev secco	0,328	1,515
	0,336	1,603
	0,344	1,751
	0,339	1,734
	0,329	1,779
	0,335	1,622
media	0,335	1,689
Dev. Std	0,00553	0,110
f=0,2 mm/rev secco	0,454	2,366
	0,525	2,703
	0,492	2,404
	0,476	2,432
	0,525	2,985

	0,471	2,306
	0,554	3,380
media	0,500	2,654
Dev. Std	0,0360	0,399
f=0,1 mm/rev oli	0,321	1,864
	0,346	1,995
	0,347	2,068
	0,347	1,900
	0,35	2,061
	0,353	2,034
media	0,345	1,986
Dev. Std	0,0111	0,0786
f=0,2 mm/rev oli	0,493	3,419
	0,485	2,426
	0,525	3,292
	0,499	2,471
	0,496	3,281
	0,498	0,655
media	0,502	2,673
Dev. Std	0,0142	0,977
f=0,1 mm/rev crio	0,315	2,266
	0,355	2,633
	0,344	3,338
	0,331	2,421
	0,314	2,925
	0,333	2,918
media	0,331	2,714
Dev. Std	0,0149	0,368
f=0,2 mm/rev crio	0,359	5,337
	0,323	3,515
	0,314	3,692
	0,343	3,418

	0,334	3,857
	0,412	4,912
	0,333	3,328
media	0,345	4,008
Dev. Std	0,0327	0,792

Tabella 6.1 Dati numerici ottenuti dalle prove di rugosità tramite scansione al profilometro delle superfici tornite.

Inserendo in un grafico i valori di Ra o di Rt ottenuti per ciascun campione è possibile evidenziare le analogie e le differenze, sia in termini di valori di rugosità, sia di andamento al variare del feed rate:

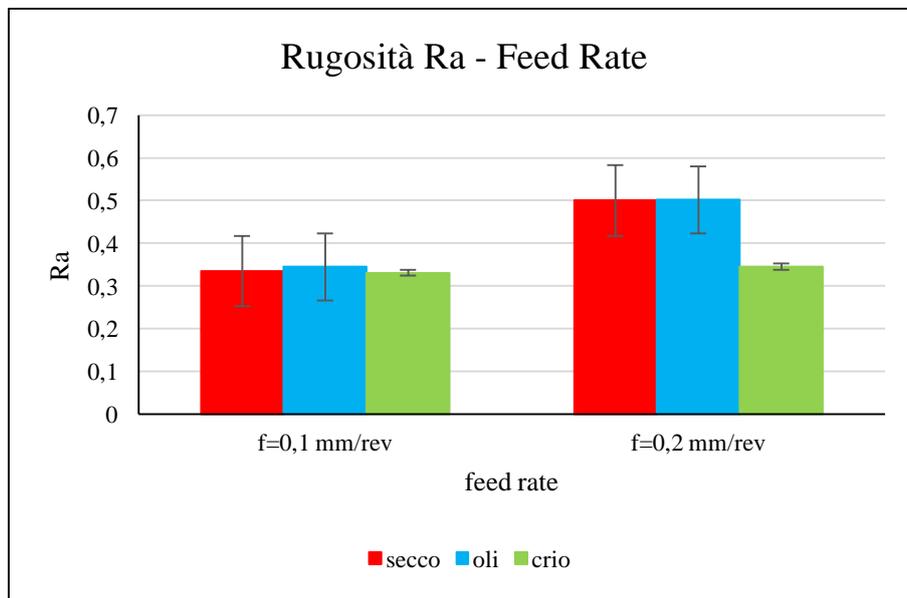


Grafico 6.1 Andamento di Ra al variare del feed rate nelle tre differenti condizioni di lubrificazione.

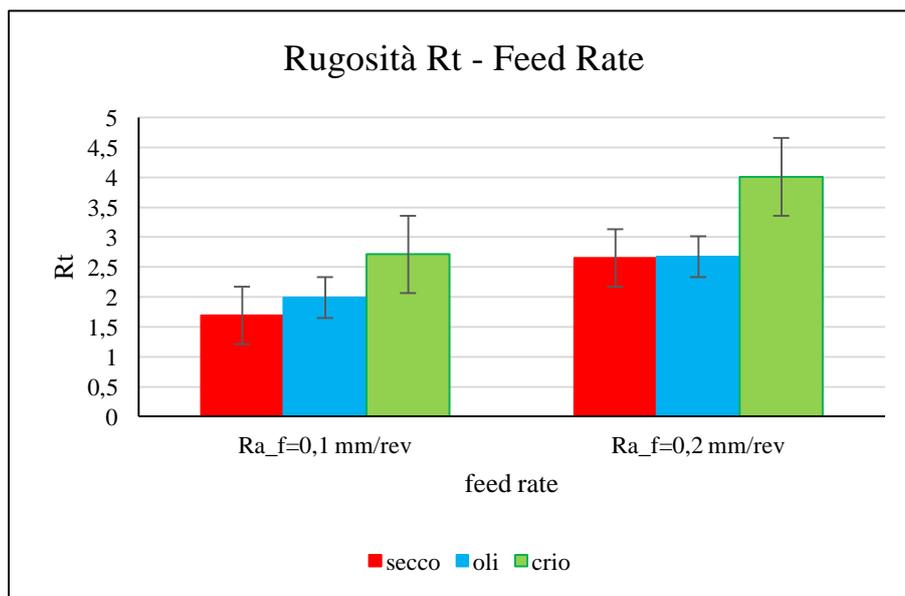


Grafico 6.2 Andamento di Rt al variare del feed rate nelle tre differenti condizioni di lubrificazione.

Per quanto riguarda il grafico 6.1, esso mette in evidenza i vantaggi, seppur ridotti, della lubro refrigerazione criogenica in termini di riduzione della rugosità, e di ottenimento quindi di una qualità superficiale superiore. Infatti, come si evince anche dai dati numerici, i valori di Ra, oltre ad essere inferiori rispetto ai casi a secco e lubrificato, risultano essere meno influenzati dalla variazione del feed rate. Non si osservano difatti grandi cambiamenti nel passaggio da $f=0,1\text{mm/rev}$ a $f=0,2\text{mm/rev}$, nonostante l'aumento di Ra al variare di f sia legato alla diversa quantità di materiale che viene rimosso ad ogni passata di lavorazione, la quale aumentando incrementa gli effetti di attrito tra utensile e pezzo.

La possibilità di ottenere superfici qualitativamente migliori, è legata anche al fatto che con il trattamento criogenico, come dimostrato al paragrafo 5.5, si riesce ad incrementare la durezza superficiale dei campioni lavorati, tesi supportata anche da Jawahir nel corso dei suoi numerosi studi (Kheireddine et al., 2015).

Se invece si analizza l'andamento di Rt (Grafico 6.2), coerentemente con la formula empirica a cui si fa riferimento sopra, esso cresce al crescere del feed rate in

tutte e tre le condizioni di lubrificazione, ma è marcatamente più elevato nel caso criogenico. Ciò è sostanzialmente dovuto al fatto che il profilo della superficie tornita con azoto liquido è molto frastagliato e irregolare.

6.3.1 Profili e topografie

A dimostrazione di ciò si riportano di seguito i profili e le topografie dei sei campioni torniti.

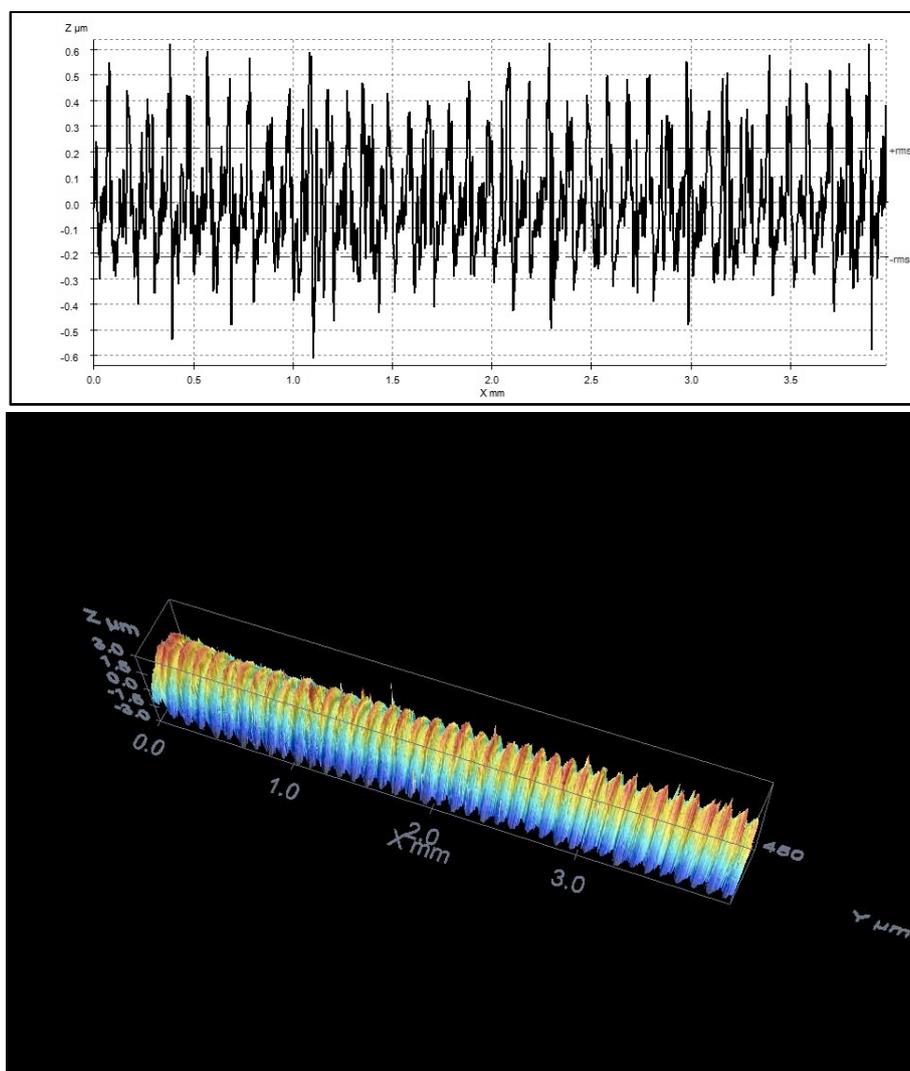


Figura 6.3 Profilo e topografia del campione $V_c=100\text{m/min}$, $a=0,25\text{mm}$, $f=0,1\text{mm/rev}$ secco.

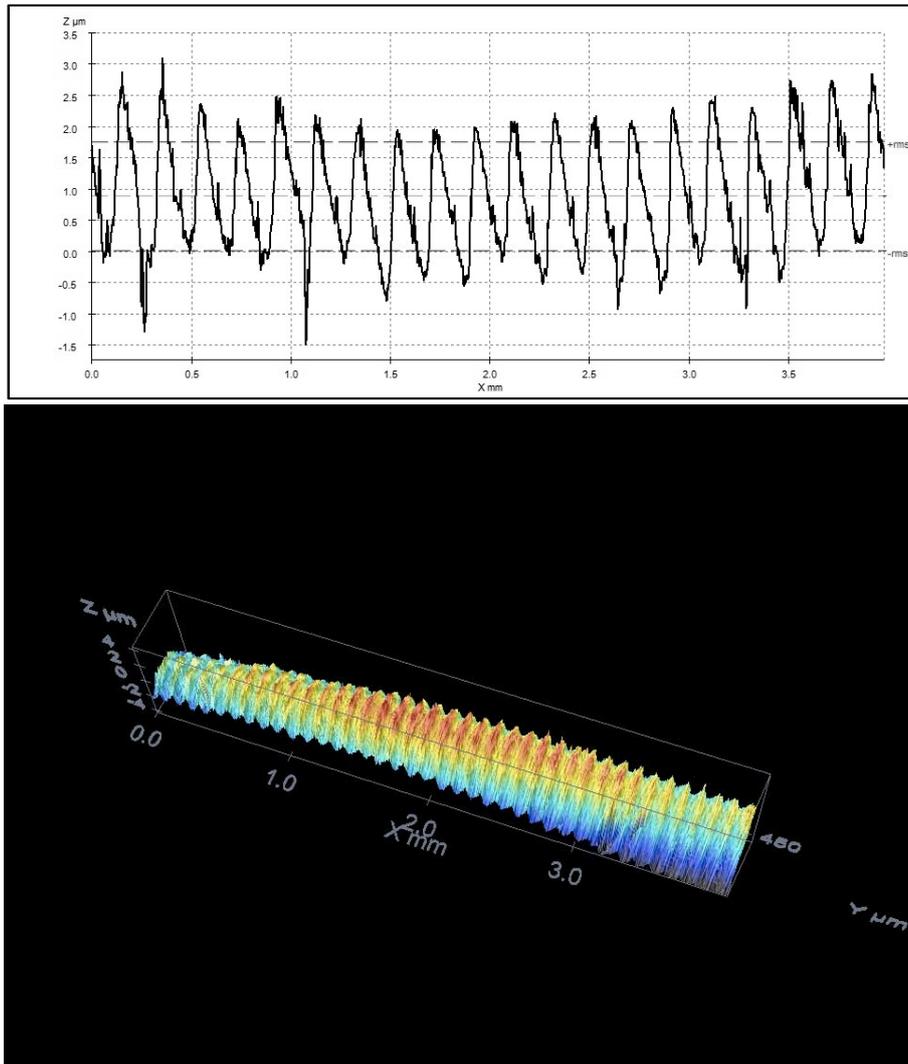


Figura 6.4 Profilo e topografia del campione $V_c=100\text{m/min}$,
 $a=0,25\text{mm}$, $f=0,2\text{mm/rev}$ secco.

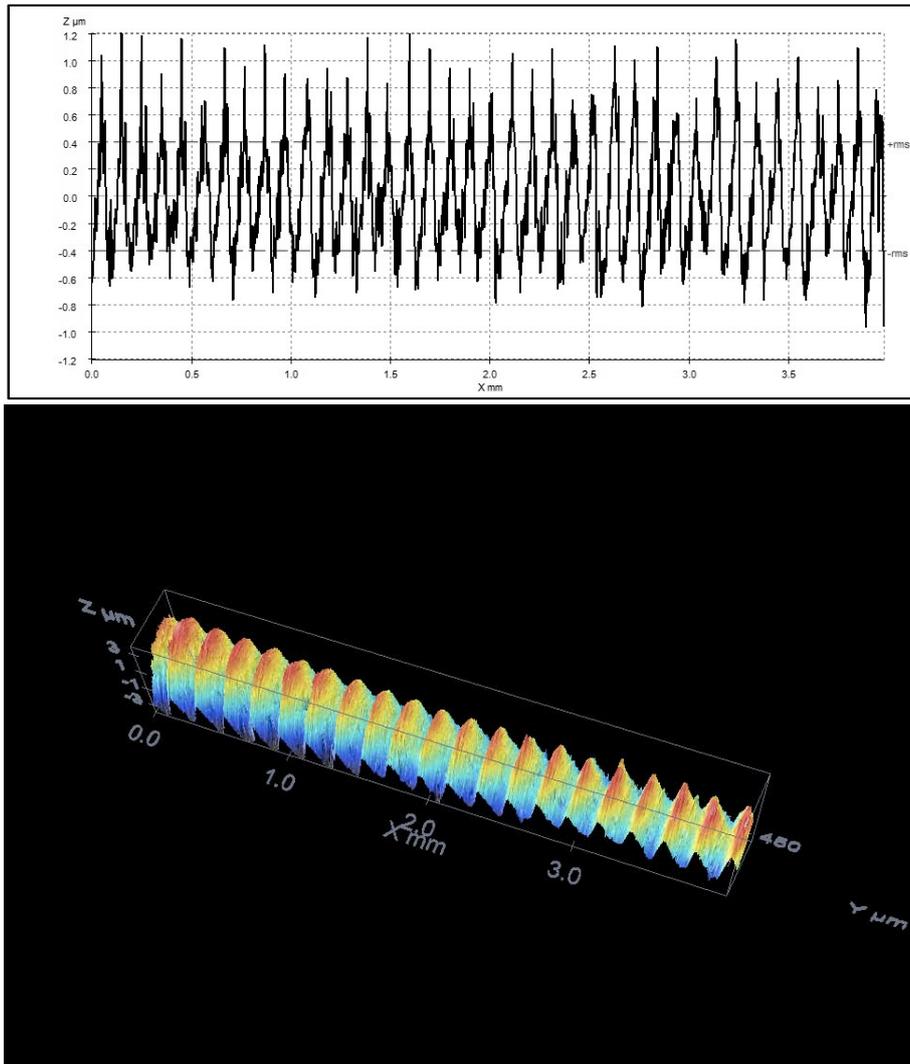


Figura 6.5 Profilo e topografia del campione $V_c=100\text{m/min}$,
 $a=0,25\text{mm}$, $f=0,1\text{mm/rev oli}$.

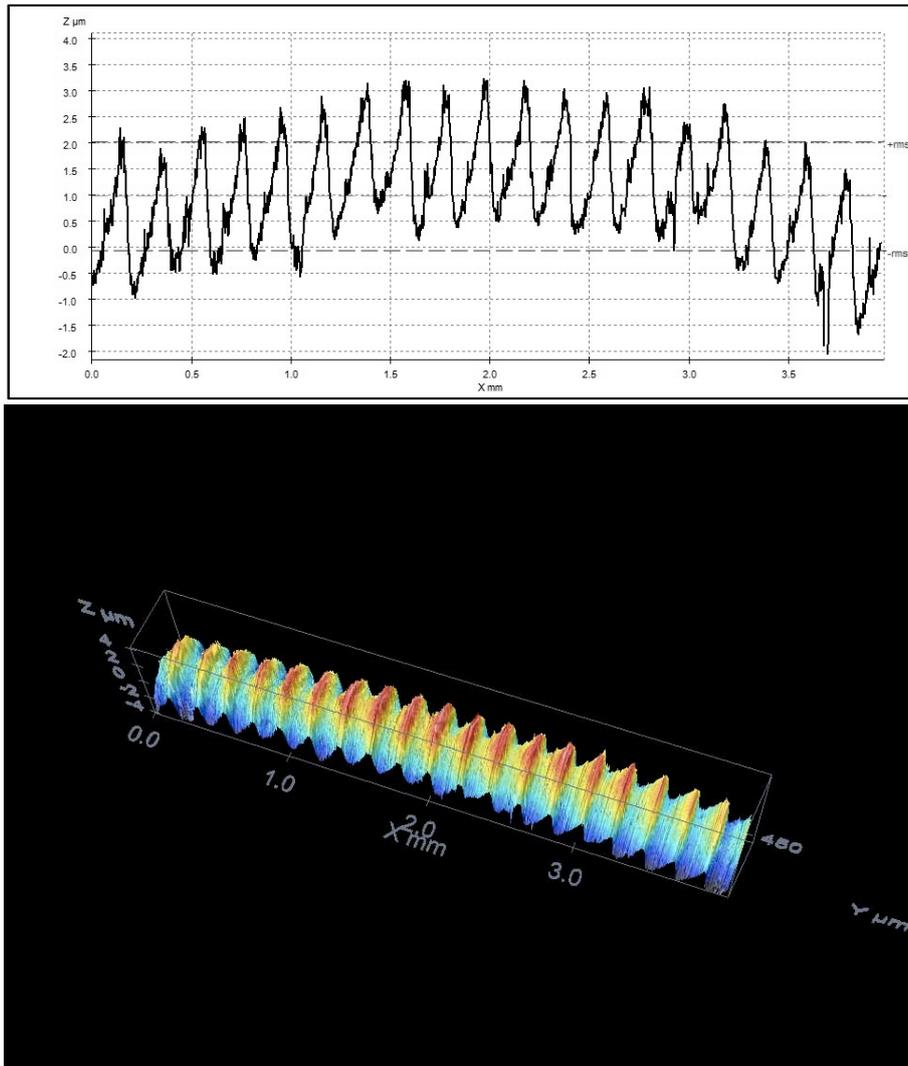


Figura 6.6 Profilo e topografia del campione $V_c=100\text{m/min}$,
 $a=0,25\text{mm}$, $f=0,2\text{mm/rev}$ oli.

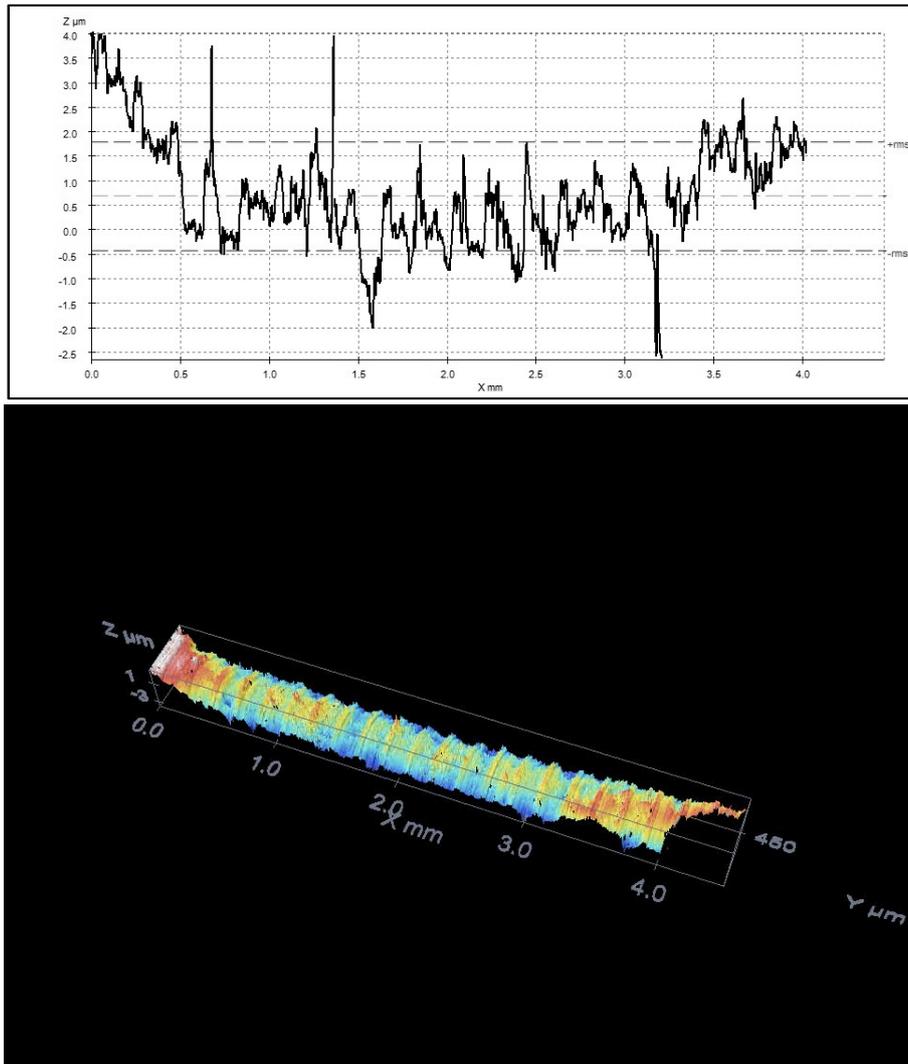


Figura 6.7 Profilo e topografia del campione $V_c=100\text{m/min}$,
 $a=0,25\text{mm}$, $f=0,1\text{mm/rev}$ crio.

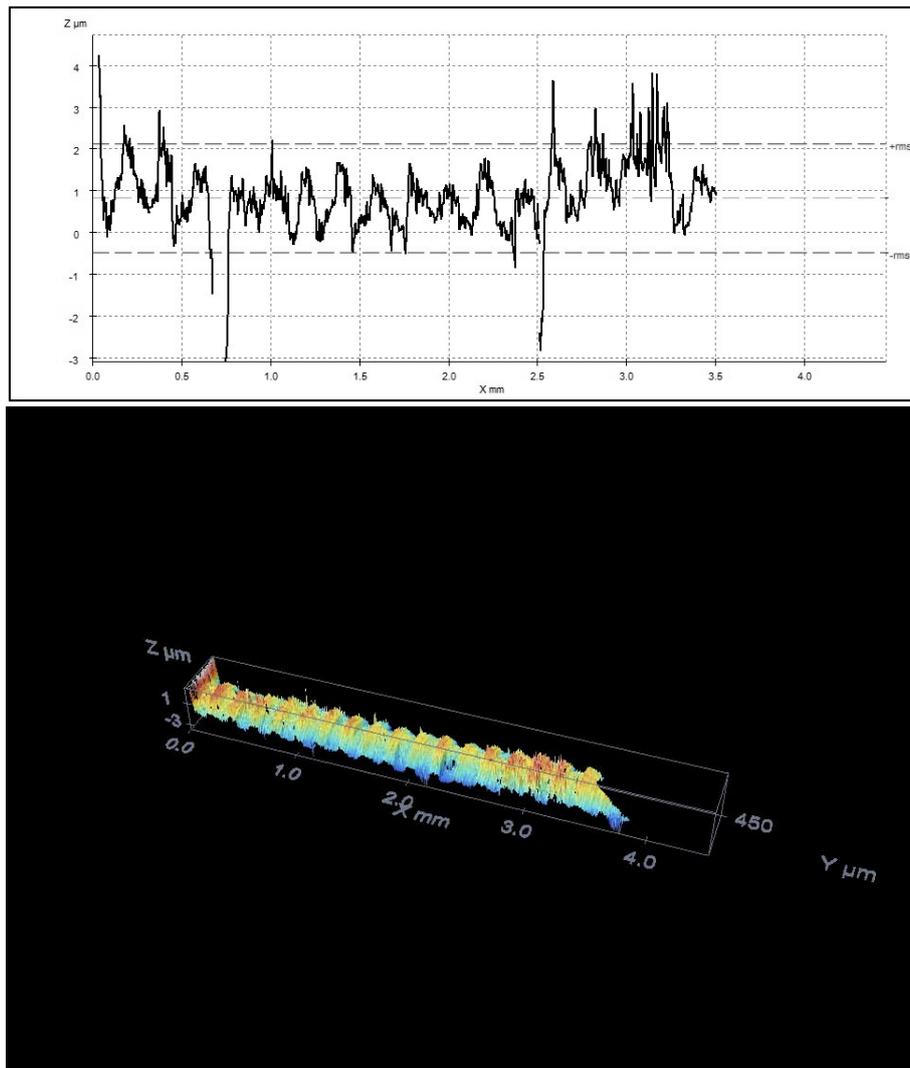


Figura 6.8 Profilo e topografia del campione $V_c=100\text{m/min}$,
 $a=0,25\text{mm}$, $f=0,2\text{mm/rev}$ crio.

Dall'osservazione dei profili in particolar modo, ma anche delle topografie, è evidente l'irregolarità delle superfici tornite con criogenico, rispetto a quelle tornite a secco o con oli. L'aver ottenuto una superficie molto frastagliata è legato probabilmente anche al raggio dell'utensile scelto per la lavorazione: essendo il magnesio un materiale facilmente lavorabile e duttile, anche variazioni minime al raggio dell'utensile possono essere determinanti nell'ottenimento della qualità superficiale ricercata, come mostrato dalla definizione stessa del parametro di rugosità R_t (par. 6.2). Oltre al raggio dell'utensile, l'irregolarità è dovuta alle molto basse temperature di lavorazione.

In aggiunta, dai profili dei campioni crio si osserva la presenza di un “doppio picco”: mentre nei campioni a secco e lubrificati ad oli si nota, oltre alla periodicità, la presenza di picchi unici ben definiti, nel caso dei crio invece si vede una vera e propria sdoppiatura. A dimostrazione di questa tesi, si sono realizzate “Material ratio Curves”, le quali illustrano la distribuzione di massa lungo il profilo del campione:

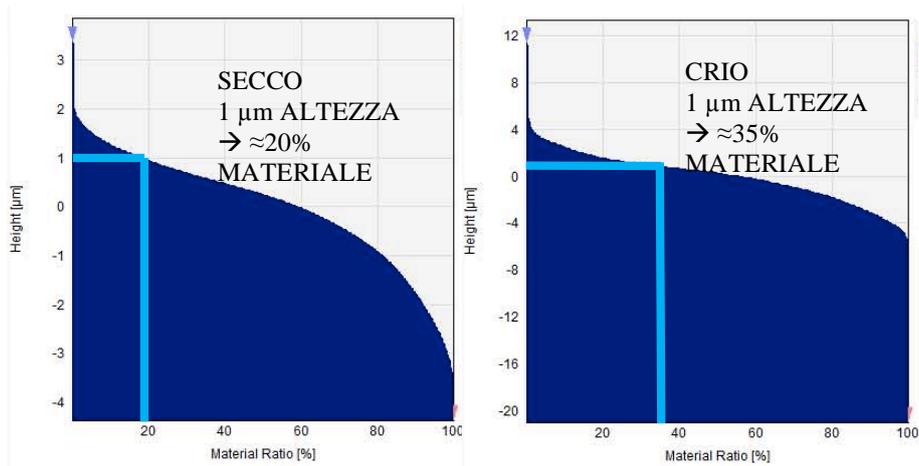


Figura 6.9 Material ratio curves: a sinistra si ripostala distribuzione del materiale lungo il profilo superficiale per il campione tornito a secco con feed rate 0,1mm/rev; a destra si riporta il medesimo grafico ma questa volta riferito al campione tornito con criogenico, sempre con $f=0,1\text{mm/rev}$.

Come si osserva in figura, nel campione tornito a secco, all'altezza di 1µm si rileva una minore presenza di materiale rispetto al caso lubrificato criogenicamente, considerando la stessa quota (si è scelta la quota sulla base dei valori medi di rugosità Ra individuati: ci si è quindi posizionati leggermente sopra questi ultimi, al fine di eliminare possibili interferenze dovute al “fondo” del materiale). La maggiore quantità di materiale sul picco del campione criogenico è da considerarsi quindi dovuta alla presenza di un picco, appunto, “doppio”. Dal punto di vista della rugosità quindi è difficile parlare di differenze sostanziali in termini numerici, ma piuttosto è utile esprimersi in termini di differente distribuzione del materiale. Se però si porta questo risultato a confronto con altre grandezze, come verrà fatto nei successivi

capitoli, esso è stato di interesse per gli studi di bagnabilità, in quanto influenza l'ergonomia tra la goccia e la superficie, e di conseguenza ha risolto anche in termini di resistenza alla corrosione.

6.4 Osservazioni e considerazioni

L'ottenimento di una Surface Integrity di qualità è stato uno degli obiettivi di maggior interesse per gli studi svolti. L'utilizzo stesso al cui i prodotti in esame sono destinati non permette di scindere la considerazione dei parametri di lavorazione da quella della superficie ottenibile.

Nel caso specifico, il fatto che il prodotto sia destinato alla realizzazione di protesi umane permette di collegarsi a due fattori: resistenza alla corrosione e interazione con i tessuti ossei. Trattandosi di componentistica per protesi (es. viti), l'osseointegrazione non è un elemento determinante, in quanto viene svolta unicamente la funzione di fissaggio, e sono destinate a biodegradare nel tempo, proprio per questo il fatto che R_t sia elevato e la superficie frastagliata non è influente in quanto appunto non si ricerca l'interazione con i tessuti corporei. Più interessante è invece il discorso a proposito della resistenza alla corrosione. L'aver ottenuto tramite la lavorazione criogenica un valore di R_a inferiore rispetto ai casi a secco e lubrificato è vantaggioso e ha permesso sin da subito di prevedere una maggiore resistenza alla corrosione. È noto infatti come una superficie meno rugosa sia meno propensa ad interagire con fluidi ed ambienti esterni aggressivi.

Complessivamente quindi, sulla base dei risultati ottenuti si può affermare che il machining con criogenico è leggermente vantaggioso in termini di rugosità R_a in quanto la riduce, ma se si osservano le topografie, i profili e quindi R_t , è evidente come l'utilizzo di azoto liquido, che ha un'azione raffreddante molto forte nei confronti del materiale, porti ad ottenere una superficie frastagliata ed irregolare dovuta non tanto ad una diversa rugosità ma

piuttosto ad una differente distribuzione di materiale, il che però non sminuisce le prestazioni del prodotto in considerazione.

Capitolo 7

7. Prove di Bagnabilità

7.1 Introduzione

L'impiego della lega di magnesio AZ31 oggetto del progetto in esame, impone di considerare l'ambiente e le condizioni nelle quali il materiale si troverà ad operare una volta in uso. Nel caso di viti per applicazioni biomedicali, il materiale operando all'interno del corpo umano si troverà poi a contatto con fluidi corporei e, vale a dire con ambienti corrosivi. Si ricorda inoltre che la scelta del magnesio in sostituzione al tradizionale titanio, si basa sulla possibilità di eliminare il "secondo intervento" di rimozioni di alcune parti della protesi, in quanto questo materiale essendo biocompatibile, può venir lasciato decomporre all'interno del corpo umano.

Alla luce di ciò, al fine di poter valutare correttamente l'applicabilità o meno di detto materiale per la realizzazione di viti di protesi, si è ritenuto necessario valutarne la natura idrofobica o idrofilica attraverso delle prove di bagnabilità.

Sudette prove consistono nel misurare l'angolo di contatto di una goccia che viene fatta cadere in modo controllato sulla superficie del campione: maggiore è l'angolo minore è l'affinità del materiale con il fluido, e quindi minore è l'aggressività con la quale il fluido corrode il materiale.

Nel caso specifico le prove sono state eseguite utilizzando come fluidi l'acqua distillata, la quale permette di ottenere risultati confrontabili ed in linea con quanto presente nella normativa che regola la prova, e una soluzione di Simulated body fluid, che invece consente di osservare il comportamento in vivo.

Come anche nel caso della rugosità, l'indagare aspetti della superficie del materiale come appunto anche la bagnabilità, è stato fatto per poter studiare in modo più approfondito il comportamento a corrosione (Wang, Liu, Zhang, Liao, & Liu, 2014). Studi condotti su vari materiali, comprese alcune leghe di magnesio, hanno infatti dimostrato come la resistenza alla corrosione sia legata anche all'angolo di bagnabilità, proprio per questo l'attenzione dei ricercatori si è posata su questo tipo di prove e sull'ottenimento di una superficie quanto più possibile idrofobica, attraverso rivestimenti oppure la realizzazione di pattern superficiali studiati ad hoc (Liu et al., 2016).

7.2 Calcolo dell'angolo di contatto

La bagnabilità di un solido rispetto ad un liquido viene quantificata con una grandezza nota come angolo di contatto. Si consideri dapprima un materiale solido ideale secondo la definizione di Chau et al. (Chau, 2009), quindi un solido liscio, piatto, omogeneo, inerte, non poroso: l'angolo di contatto in questo caso è presto determinato, ed è l'angolo che forma la superficie della goccia di liquido appoggiata al piano (Fig. 7.1).

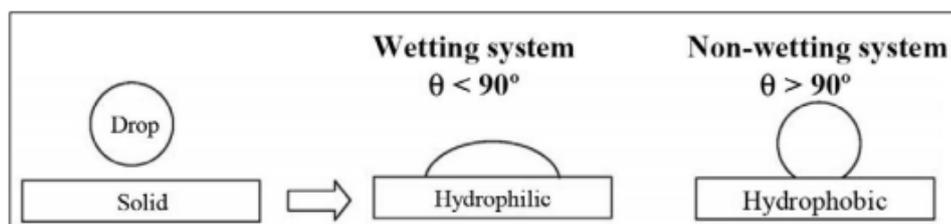


Figura 7.1 Angoli di contatto formati rispettivamente da un liquido bagnante e uno non bagnante.

Sulla base dell'angolo di contatto viene costruita una classificazione: un materiale si dice facilmente bagnabile (o idrofilico, se il liquido bagnante è l'acqua) quando l'angolo di contatto è compreso tra 0° e 90° ; è perfettamente bagnabile se l'angolo è, o rasenta, gli 0° ; è

difficilmente bagnabile (o idrofobico) se l'angolo è compreso tra i 90° e i 180° . La bagnatura di una superficie solida da parte di un liquido è diretta conseguenza delle fasi fisiche che vengono a contatto tra loro. Va quindi considerato che il liquido può respingere o assorbire il gas e si formano dei legami secondari tra molecola di liquido e molecola di solido, che macroscopicamente vengono intesi come forze di adesione. Per quanto detto, dunque, è abbastanza banale scoprire l'angolo di contatto esistente tra un solido ideale e un liquido. Tralasciando il semplice fatto che affinché un solido sia ideale devono essere vere delle ipotesi molto forti, esistono molti metodi per determinare θ . Nel caso in esame il metodo utilizzato è quello dello "spreading wettability", ovvero la bagnabilità per spandimento.

7.2.1 Spreading Wettability

Nota come "bagnabilità per spandimento", questa tecnica comprende i metodi come quello di cui sopra, quelli in cui una goccia di liquido viene appoggiata su di una superficie solida.

Il più diffuso ed utilizzato metodo di questo tipo è quello della goccia sessile. Se sono valide una serie di ipotesi, cioè quelle per cui il solido presenta una superficie planare orizzontale, è omogeneo chimicamente ed è liscio, allora esso è in equilibrio con la fase vapore. Quando viene depositata una goccia questa si spande sulla superficie: il liquido forma un "cap" con la fase solida, espandendosi lungo di essa lungo una linea nota come "linea trifase" e respingendo la fase vapore. Dopo un determinato periodo, la goccia sulla superficie smette di espandersi, poiché è stato raggiunto l'equilibrio tra le forze coesive interne al liquido e le adesive che favoriscono lo spandimento. L'angolo che si forma tra la goccia e la superficie è il ben noto angolo di contatto (fig.7.2).

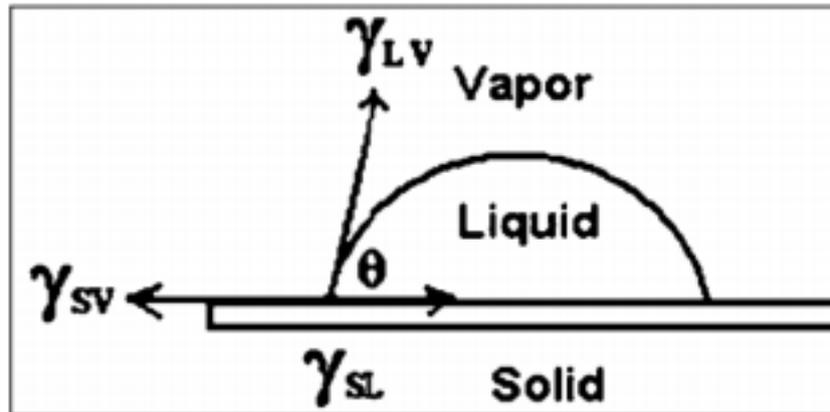


Figura 7.2 Vettori delle tensioni superficiali tra le fasi.

Tralasciando la forza gravitazionale, cosa che si può fare se la goccia è abbastanza piccola, l'angolo di contatto può essere espresso tramite le tensioni superficiali tra le fasi, secondo l'equazione di Young-Dupree, che coinvolge le tensioni superficiali, evidenziate anche in Fig. 1.2:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

Se la tensione superficiale tra liquido e vapore (γ_{LV}) è facilmente determinabile, lo stesso non si può dire per le altre due. Per questo motivo sono state sviluppate negli anni diverse relazioni con lo scopo di diminuire il numero delle variabili fisiche. Di seguito, ad esempio, è riportata la nota equazione di Berthelot e Antonow:

$$\cos \theta = -1 + 2 \gamma_{SV} \gamma_L$$

Nel caso in esame la determinazione dell'angolo di contatto è stata fatta a partire da un'immagine acquisita della goccia, rielaborata poi con un software di analisi per pc.

7.3 Esecuzione della prova

Non essendo presente nei laboratori universitari uno strumento apposito per la misura dell'angolo di contatto, si è proceduto prima di tutto con la progettazione e realizzazione di un banco prova ex novo, come verrà illustrato al par.7.3.1.

La prova è stata eseguita su tutti e sei i campioni torniti seguendo la medesima procedura operativa, e si sono utilizzati, come liquidi, sia l'acqua distillata che una soluzione SBF (Simulated Body Fluid). Tipicamente le prove di bagnabilità vengono eseguite in acqua distillata, quindi per rendere i risultati confrontabili con altri presenti in letteratura si è deciso di eseguire la prova in prima battuta in questo modo. Successivamente le prove sono state ripetute utilizzando SBF: essa è una soluzione che viene realizzata in laboratorio chimico, la quale riproduce il comportamento dei fluidi corporei presenti nell'ambiente umano nel quale andrà poi ad essere utilizzato il componente.

La ricetta della soluzione prevede la dissoluzione in 1l di acqua distillata dei seguenti reagenti (Vanzillotta, Sader, Bastos, & De Almeida Soares, 2006):

- 1,5881 g di NaCl
- 0,0709 g di NaHCO₃
- 0,0492 g di NaHPO₄7H₂O
- 0,0617 g di MgCl₂6H₂O
- 0,0746 g di KCl
- 0,0171 g di CaSO₄H₂O
- 0,0403 g di CaCl₂

L'eseguire le prove in ambiente simulante quello reale consente di avere una visione realistica del comportamento del materiale, il che non sarebbe possibile effettuando la prova solamente attraverso il tradizionale modus operandi adottato in laboratorio, in quanto l'acqua distillata rappresenta in qualche modo una condizione di idealità, difficilmente ottenibile in situazioni reali.

Questo tipo di ragionamento nel corso degli studi condotti, è stato adottato anche nel momento in cui si

sono eseguite le prove di corrosione e di immersione, come verrà spiegato nei successivi capitoli.

7.3.1 Realizzazione banco di prova

Le caratteristiche e componenti richieste dal banco prova erano funzionali all'esecuzione della prova, vale a dire:

- Possibilità di posizionamento e spostamento del campione in altezza e a destra/sinistra;
- Siringa graduata con portata massima di 100 μ l, in grado di fornire dosi da 10 μ l (come previsto per l'esecuzione di prove di bagnabilità);
- Stabilità del banco, per permettere alla goccia posizionata sul campione di restare immobile durante l'esecuzione della prova;
- Fotocamera e/o sistema di acquisizione di immagini per catturare foto e/o video della goccia sul campione;
- Luce polarizzata per facilitare l'acquisizione dell'immagine rendendo la goccia ben visibile e focalizzata, e quindi osservabile ed analizzabile attraverso il software da pc.

Alla luce di ciò è stato messo a punto il banco prova utilizzando il programma di disegno 3D per pc Creo Parametric. Accanto alla progettazione ed in contemporanea ad essa sono stati selezionati i vari componenti da acquistare o realizzare in officina per concretizzare l'assemblaggio.

Il progetto finale è illustrato in figura 7.3:

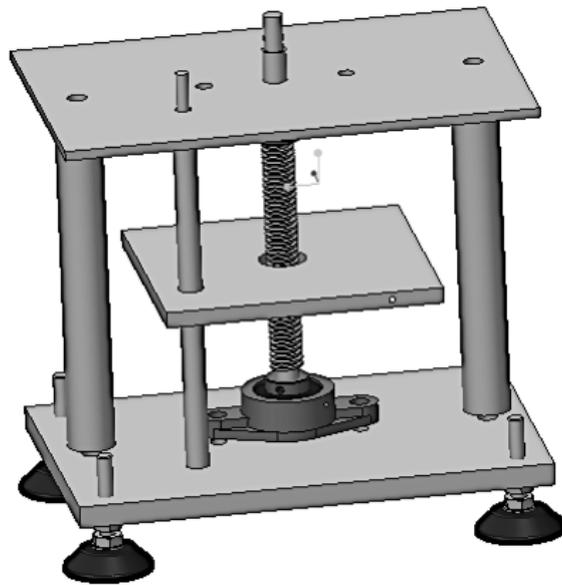


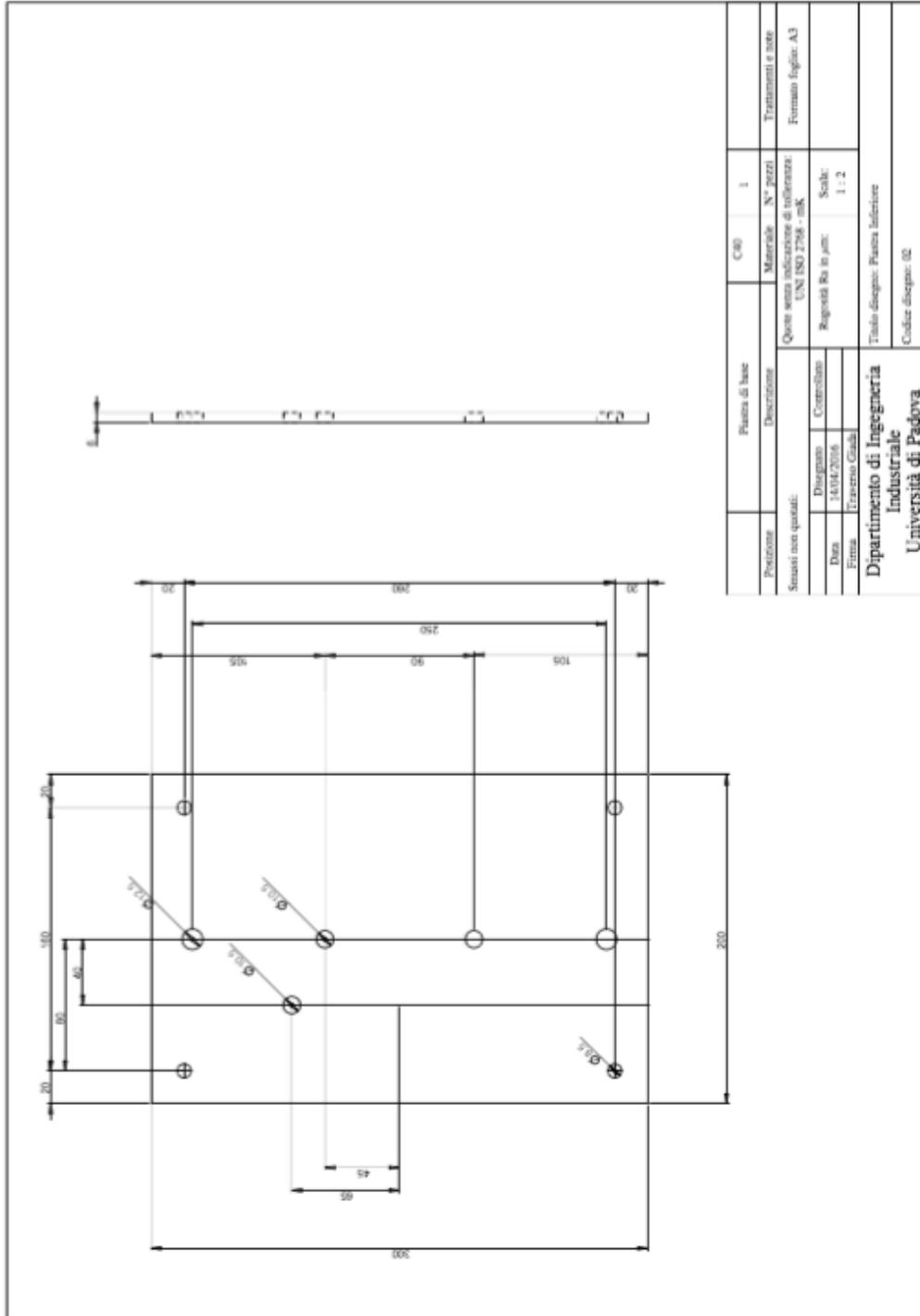
Figura 7.3 Disegno 3D del banco prova progettato per l'esecuzione di prove di bagnabilità.

I componenti che hanno costituito l'assemblaggio sono stati:

- Piastra inferiore
- Piastra intermedia
- Piastra superiore
- Vite senza fine
- Cilindro anti gioco
- Chiocciola per il fissaggio della piastra intermedia alla vite senza fine (non presente nell'illustrazione)
- Cuscinetti a sfere (2x)
- Piedini di appoggio
- Siringa (non presente nell'illustrazione)
- Volantino per la rotazione della vite senza fine fissato ad essa sulla sommità (non presente nell'illustrazione)

Le piastre, la vite senza fine ed il cilindro sono state disegnate ad hoc per l'applicazione specifica e sono state realizzate nell'officina del dipartimento di Ingegneria Meccanica, mentre le altre parti sono state acquistate.

Vengono riportate di seguito le tavole da disegno delle parti affidate da realizzare all'officina.



Posizione:	Piastra di base	CAD:	1	Titolazioni e note:
Senza:	Descrizione	Materiale:	N° pezzi	Formato foglio: A3
Senza:	Questo senza indicazione di tolleranza: UNI ISO 2768 - mK	Rappresentazione:	Scale:	
Senza:	Disegnato:	Controllo:	1 : 2	
Senza:	Data:	Firma:		
Dipartimento di Ingegneria Industriale Università di Padova				
Titolo disegno: Piastra inferiore Codice disegno: 02				

Tavola 7.1 Piastra di base.

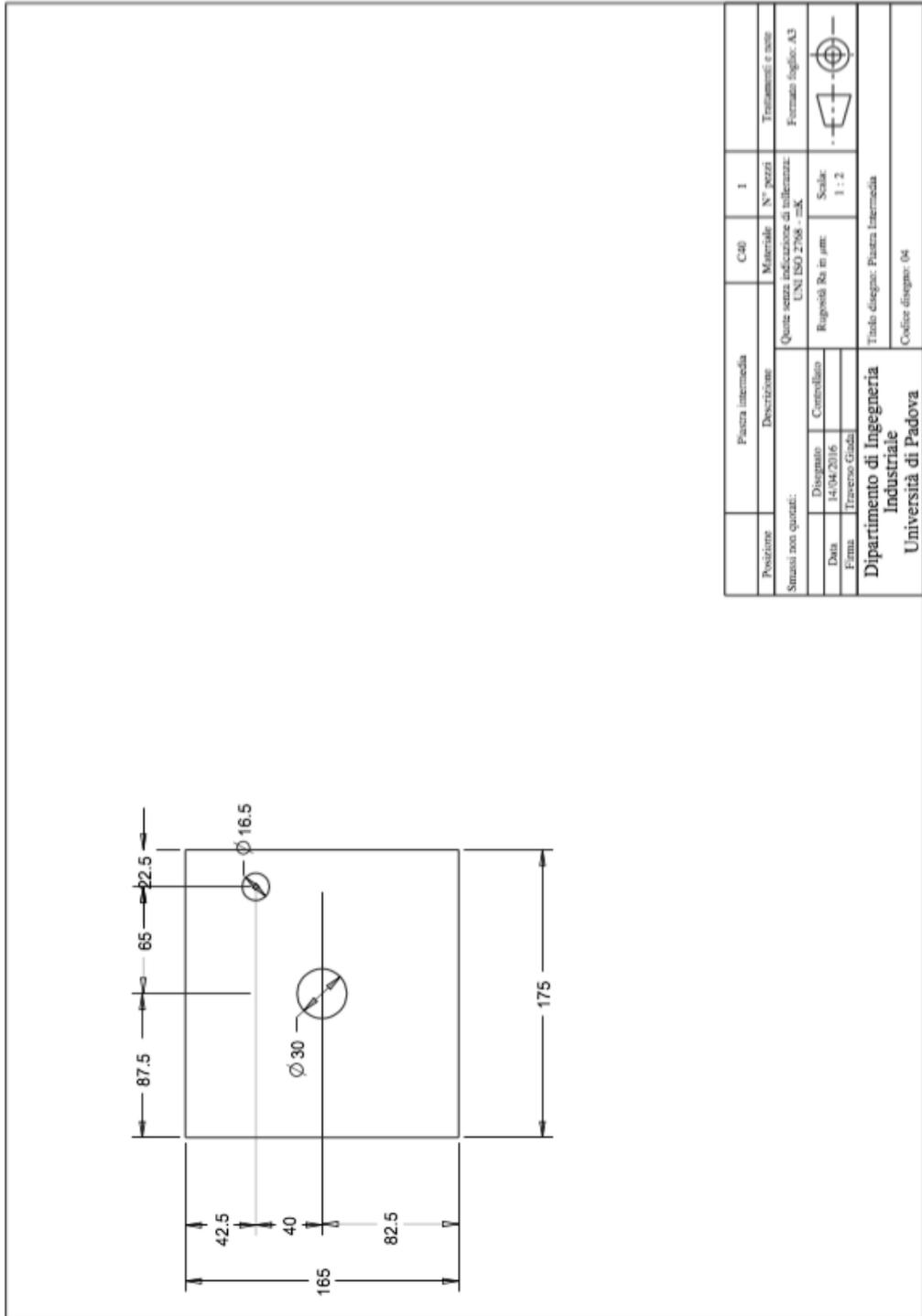


Tavola 7.2 Piastra intermedia.

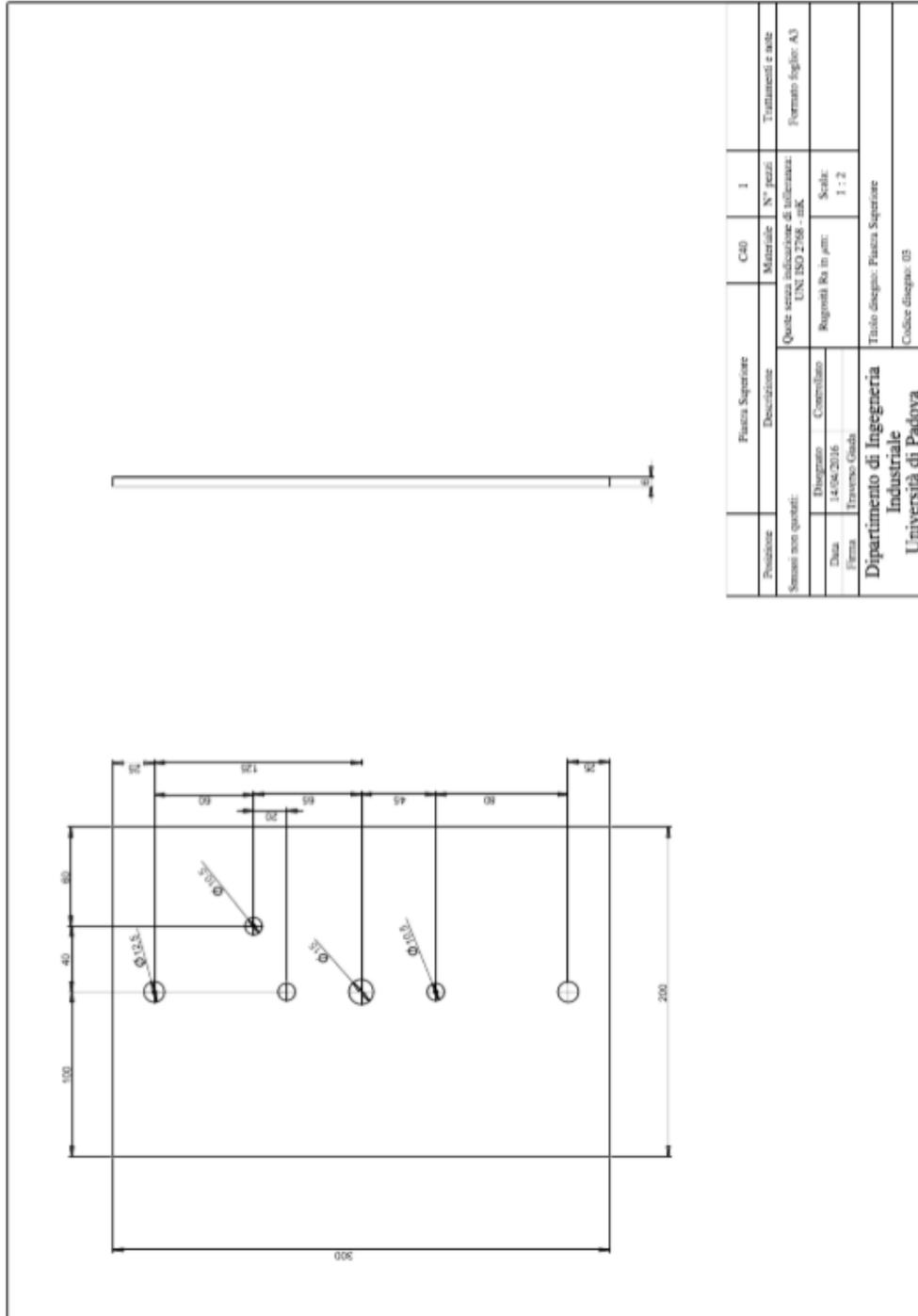


Tavola 7.3 Piastra superiore.

Piastra Superiore		C40	1	Treatments e note
Posizione	Descrizione	Materiale	N° pezzi	Treatments e note
Sensori non quotati:		Quote senza indicazione di tolleranza: UNI: ISO 2768 - mK		
Disegnato		Rappresenti in m/m:		Formato foglio: A3
Data		Scale:		
Firma		1 : 2		
Dipartimento di Ingegneria Industriale Università di Padova				
Titolato disegnatore: Piastra Superiore				
Codice disegno: 03				

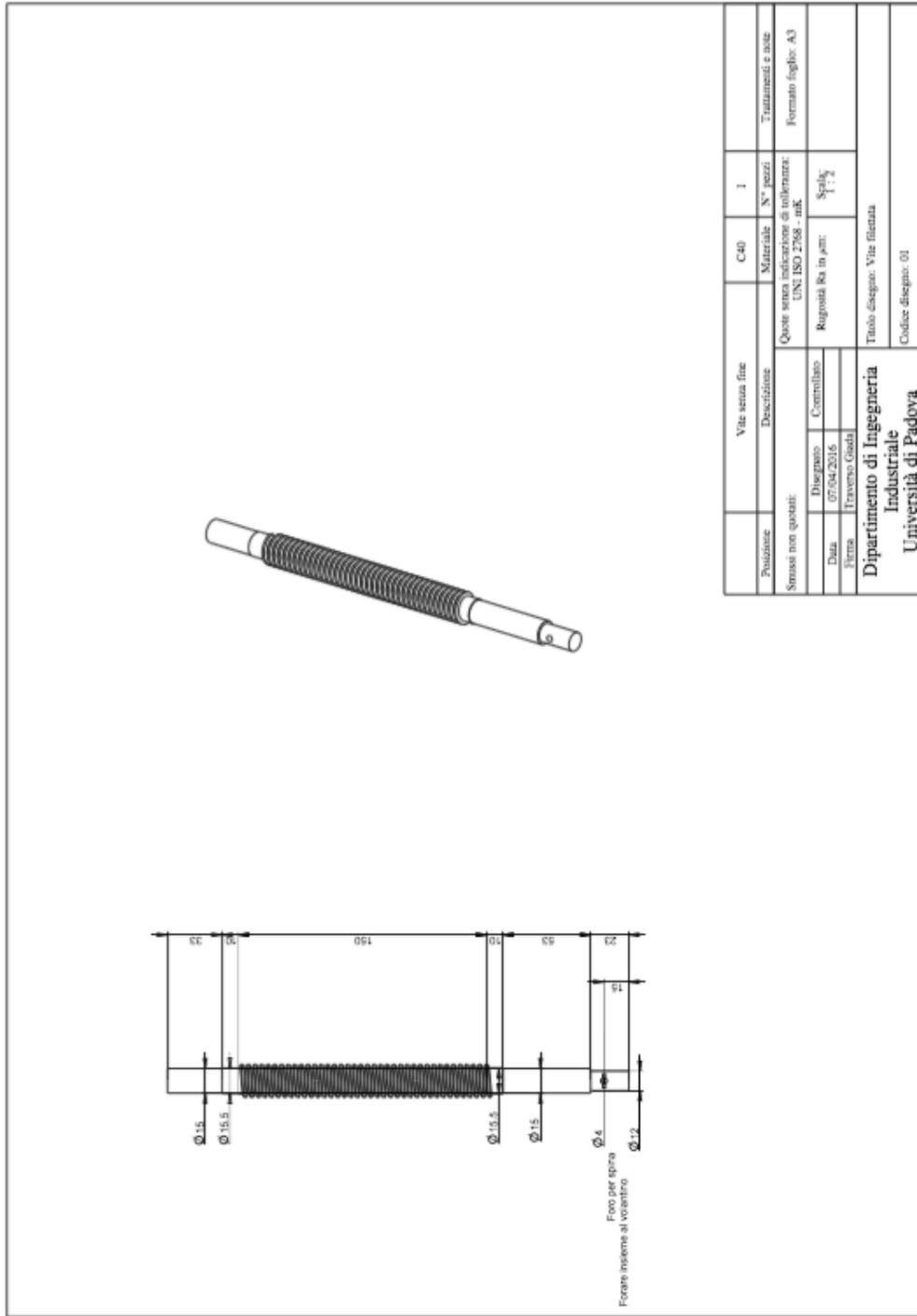


Tavola 7.4 Vite senza fine.

Posizione	Vite senza fine		C40	N° pezzi	Trattamenti e note
Senza note	Descrizione		Questo senza indicazione di tolleranza: UNI ISO 2768 - mK	1	Fornitura foglio: A3
	Disegno	Controllo	Rugosità Ra in µm:	Spigoli:	
	Data: 07/04/2016			1,75	
	Firma: Ervenno Gasda				
Dipartimento di Ingegneria Industriale Università di Padova					
Titolo disegno: Vite filettata Codice disegno: 01					

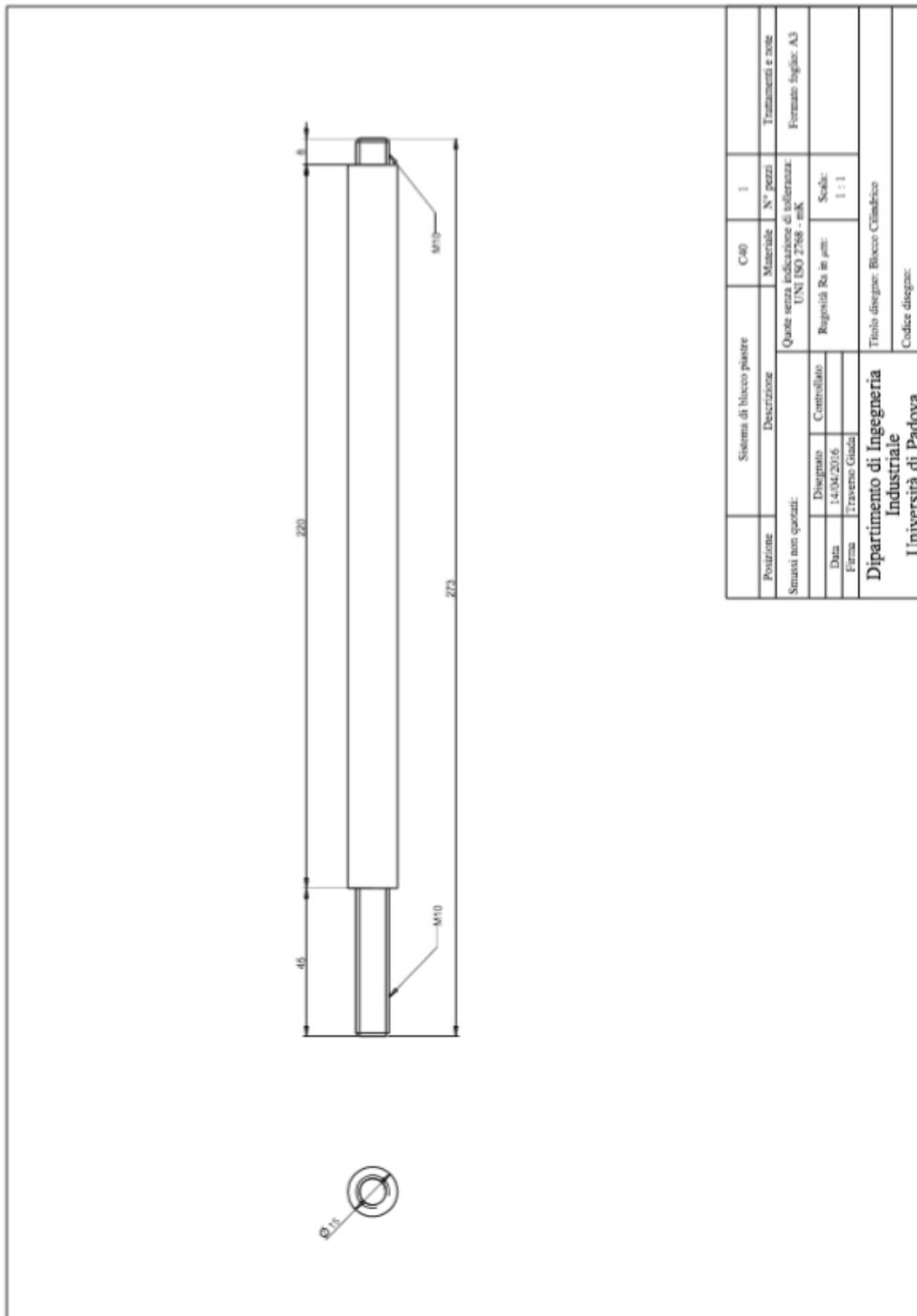
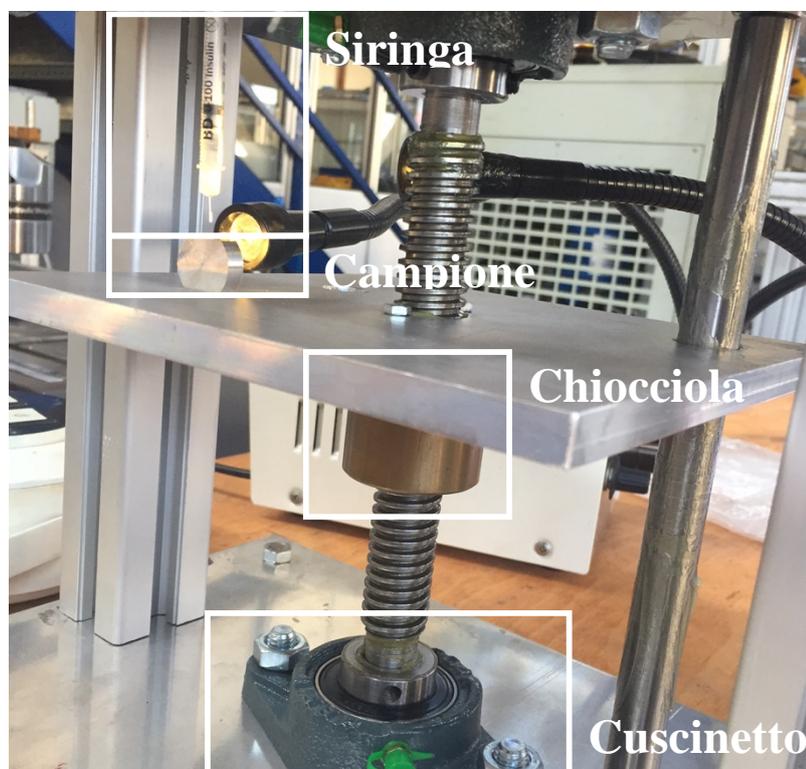


Tavola 7.5 Cilindro anti gioco.

La preparazione del banco prova, una volta assemblato, prevede solamente il riempimento della siringa con il liquido e il suo posizionamento: essa viene inserita in un apposito foro ricavato sulla piastra superiore, del diametro del corpo, attraverso il quale essa è passante solamente fino allo stantuffo, il che funge da bloccaggio della stessa (essendo il diametro maggiore del foro).

Una volta fatto ciò si passa al posizionamento del campione nella piastra intermedia circa all'altezza della siringa.

Per avvicinarlo all'ago (la normativa prevede che la superficie sulla quale poggia la goccia debba essere ad una distanza dall'ago inferiore al diametro della goccia) si utilizza il volantino il quale facendo ruotare la vite senza fine fa scorrere la chiocciola alla quale è fissata la piastra intermedia. Il posizionamento in altezza deve venir effettuato in contemporanea con quello della fotocamera e della luce polarizzata, in modo da ottenere sul pc un'immagine chiara e focalizzata della superficie del campione con appoggiata la goccia.



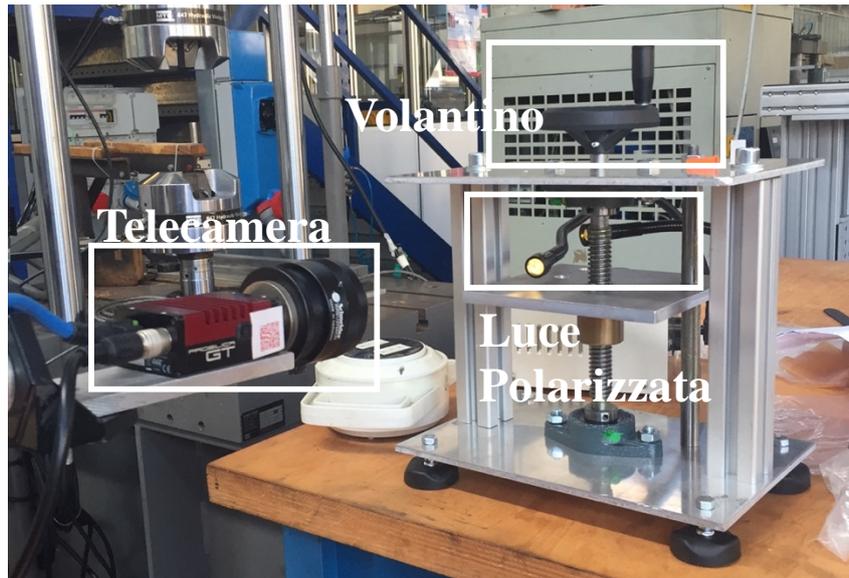


Figura 7.4 Foto reali del banco prova realizzato e assemblato in tutte le sue parti.



Figura 7.5 Siringa utilizzata per il dosaggio della goccia.

7.3.2 Prova in H₂O

Per l'esecuzione delle prove si sono utilizzati i 6 campioni torniti nelle tre differenti condizioni di lubrificazione, e si è presa in considerazione la superficie lavorata.

Inizialmente si era valutata la possibilità di effettuare le prove su campioni sfacciati, ma dopo alcune ricerche bibliografiche e osservazioni sull'effettiva validità dei risultati della prova si è deciso di utilizzare campioni cilindrici, nonostante fosse necessario fissare il campione

in modo tale che esso non si spostasse durante la prova (Lu, Guo, Pei, & Ehmann, 2014).

I campioni sono stati preparati e puliti attraverso lavaggio ad ultrasuoni, e maneggiati con cura evitando il contatto con le mani o altre sostanze che avrebbero potuto intaccare la superficie di grassi o sporcizia.

La procedura operativa ha previsto i seguenti step, i quali sono stati seguiti di volta in volta per rendere la prova ripetibile ed affidabile:

1. Posizionamento campione tenendo in considerazione il fatto che la distanza tra goccia e ago della siringa doveva essere inferiore al diametro della goccia;
2. Messa a fuoco della telecamera;
3. Dosaggio della goccia attraverso la siringa;
4. Attesa di 10s per permettere alla goccia di stabilizzarsi;
5. Cattura dell'immagine.

Le prove sono state eseguite con ripetibilità 7 in modo da poter poi avere un valore di angolo di contatto medio il più accurato possibile.

Una volta catturate le immagini, esse sono state modificate e messe in scala di grigi e, successivamente, per il calcolo vero e proprio dell'angolo di contatto si è utilizzato il programma di analisi dell'immagine ImageJ. Esso è appositamente dotato di un plug-in, DropSnake Analysis, il quale calcola autonomamente il valore dell'angolo di contatto, sia a destra che a sinistra, è sufficiente tracciare manualmente il profilo della goccia che si intende analizzare.

I valori numerici sono stati poi rielaborati e per ciascun campione si è arrivati ad ottenere un valore di c.a. (contact angle) medio.

7.3.3 Prova in Simulated Body Fluid

Per l'esecuzione della prova utilizzando la soluzione Simulated Body Fluid (SBF) è stata condotta seguendo la

medesima procedura operativa utilizzata per l'acqua distillata (par. 7.3.2).

L'unica differenza è stata che inizialmente si è osservato il comportamento del fluido, per evidenziare sin da subito differenze ed analogia con l'H₂O, al fine di verificare l'adattabilità della procedura, per quanto riguarda, ad esempio, fattori come il tempo di stabilizzazione della goccia.

7.4 Risultati

7.4.1 Acqua distillata

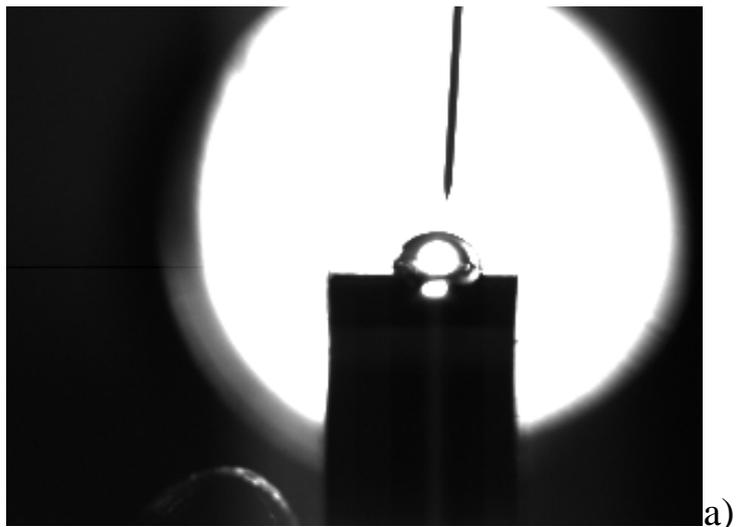
Per quanto riguarda le prove eseguite con acqua distillata, i valori di angolo di contatto ottenuti sono stati i seguenti:

Campione	Prova	θ left	θ right	Media totale	Dev. Std
f=0,1 mm/rev secco	1	76,723	74,658		
	2	76,723	74,658		
	3	76,548	73,901		
	4	77,126	74,537		
	5	78,382	72,779		
	6	74,910	75,264		
	7	74,867	75,112		
Media		76,468	74,416	75,442	1,452
Dev. Std		1,240	0,845		
f=0,2 mm/rev secco	1	66,319	69,610		
	2	64,192	64,178		
	3	64,076	66,158		
	4	67,113	63,278		
	5	64,847	62,887		
	6	64,847	62,887		
	7	64,484	64,789		
Media		65,125	64,827	64,976	0,211
Dev. Std		1,148	2,415		
f=0,1	1	73,073	74,498		
	2	73,613	75,071		

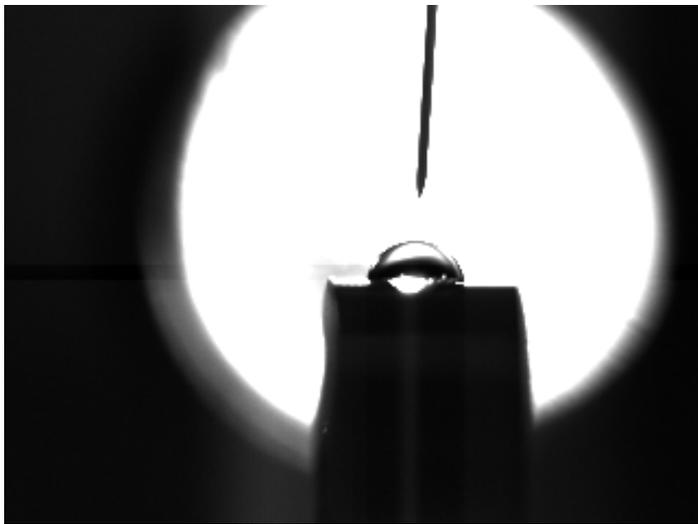
mm/rev oli	3	74,854	74,383		
	4	74,712	75,060		
	5	75,523	71,064		
	6	75,444	71,146		
	7	76,241	72,967		
media		74,780	73,456	74,118	0,937
Dev. Std		1,112	1,752		
f=0,2 mm/rev oli	1	67,458	68,980		
	2	68,522	61,890		
	3	68,369	65,148		
	4	68,369	65,148		
	5	66,057	66,274		
	6	67,736	62,085		
	7	69,540	67,926		
media		68,007	65,350	66,679	1,879
Dev. Std		1,084	2,689		
f=0,1 mm/rev crio	1	76,969	76,581		
	2	79,243	77,027		
	3	76,075	77,071		
	4	78,756	74,679		
	5	76,961	74,679		
	6	75,180	70,098		
	7	77,720	74,797		
media		77,272	74,990	76,131	1,613
Dev. Std		1,431	2,421		
f=0,2 mm/rev crio	1	73,839	75,027		
	2	75,236	69,982		
	3	79,267	71,465		
	4	78,077	71,530		
	5	78,189	76,572		
	6	78,237	76,589		
	7	76,675	76,461		
media		77,074	73,947	75,510	2,212
Dev. Std		1,933	2,860		

Tabella 7.1 Valori di angolo di contatto calcolati con ImageJ, per i test effettuati con acqua distillata.

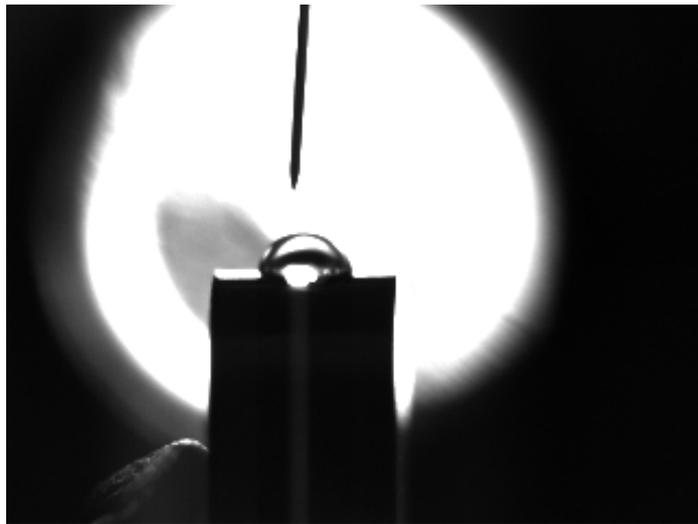
Si riportano anche alcune foto della goccia, catturate durante le prove.



a)



b)



c)

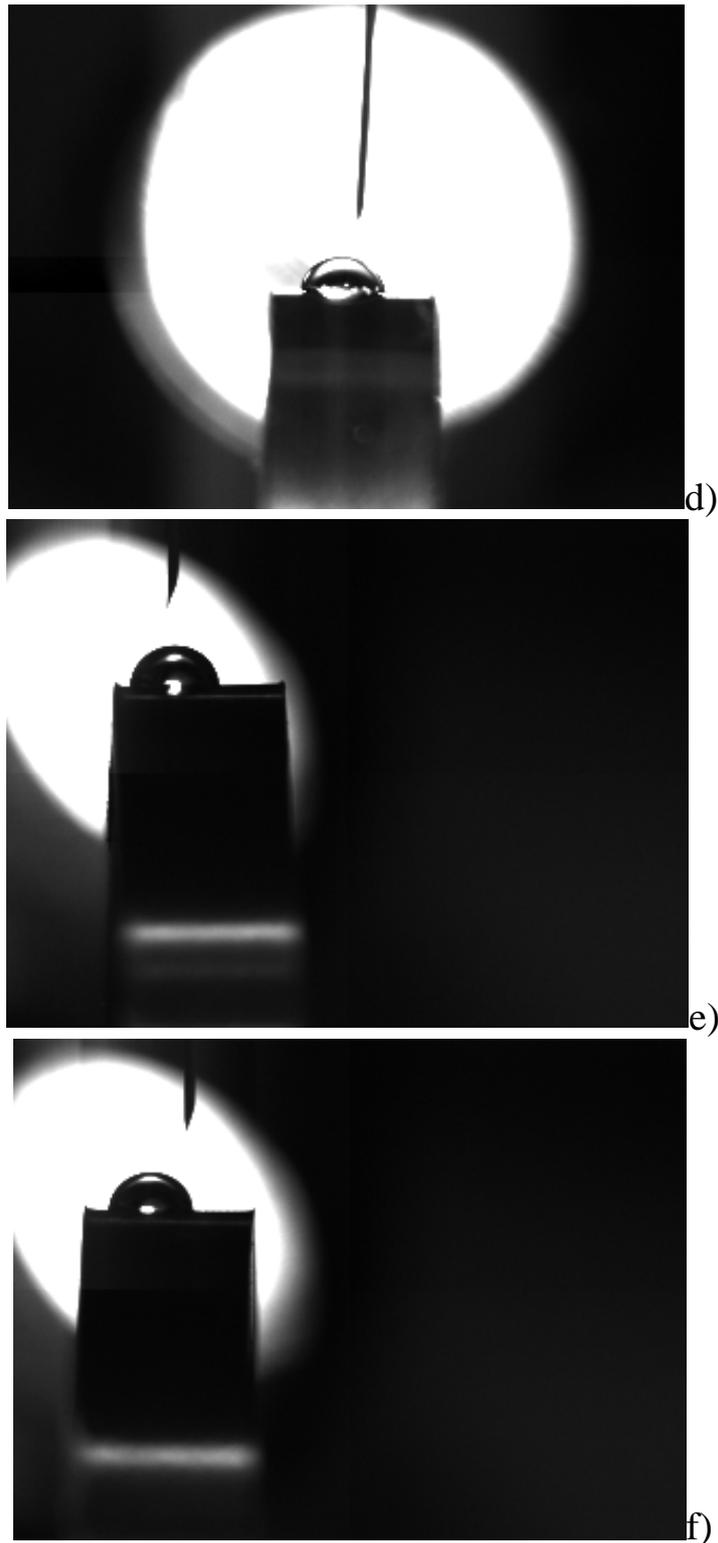
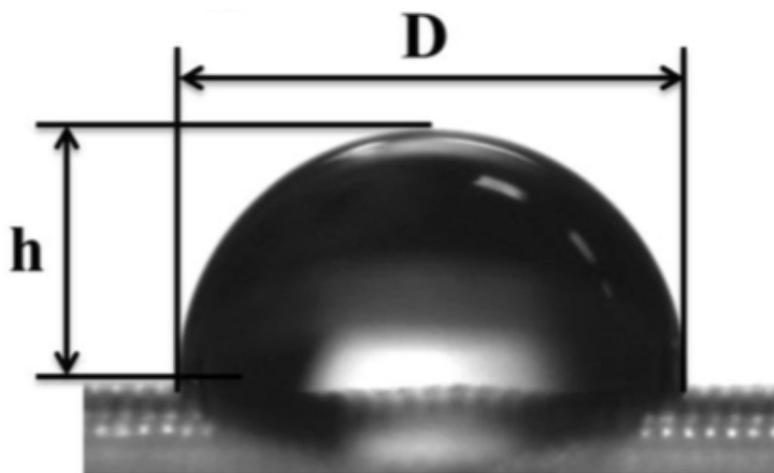


Figura 7.6 In ordine si riportano dall'alto verso il basso le foto della goccia di H₂O poggiata sulla superficie dei campioni torniti con i seguenti parametri di taglio: a) $v_c=100$ m/min, $a=0,25$ mm, $f=0,1$ mm/rev secco; b) $v_c=100$ m/min, $a=0,25$ mm, $f=0,2$ mm/rev secco; c) $v_c=100$ m/min, $a=0,25$ mm, $f=0,1$ mm/rev oli; d) $v_c=100$ m/min, $a=0,25$ mm, $f=0,2$ mm/rev oli; e) $v_c=100$ m/min, $a=0,25$ mm, $f=0,1$ mm/rev crio; f) $v_c=100$ m/min, $a=0,25$ mm, $f=0,2$ mm/rev crio.

Per le prove in acqua distillata è stato necessario inoltre verificare la confrontabilità delle prove e dei risultati ottenuti. Infatti per poter parlare di idrofilità e/o idrofobicità, la procedura operativa di prova prevede che la distanza tra l'ago della siringa (o comunque la fonte della goccia) e la goccia non sia maggiore del diametro della goccia stessa (Lu et al., 2014). Dalle immagini acquisite si sono quindi misurate le quote, ricordando che lo spessore del provino sul quale la goccia è stata fatta cadere è stato per tutte le prove di 5mm circa.



f=0,1mm/rev secco	mm
Diametro	2,5076
Provino	5,2466
Altezza	1,2345
Distanza	0,8680
f=0,2mm/rev secco	mm
Diametro	2,6843
Provino	5,1769
Altezza	1,1696
Distanza	1,2079
f=0,1mm/rev oli	mm
Diametro	2,6076
provino	4,9277
altezza	1,1696
distanza	1,1504

f=0,2mm/rev oli	mm
diametro	2,3584
provino	4,7934
altezza	0,9779
distanza	1,0354
f=0,1mm/rev crio	mm
diametro	2,5118
provino	4,9085
altezza	1,1696
distanza	1,0356
f=0,2mm/rev crio	mm
diametro	2,3775
provino	4,9468
altezza	1,0737
distanza	1,1314

Tabella 7.2 Valori calcolati di diametro della goccia, spessore del provino, altezza della goccia e distanza tra goccia e ago della siringa.

7.4.2 Simulated Body Fluid

Per quanto riguarda invece i test condotti con SBF:

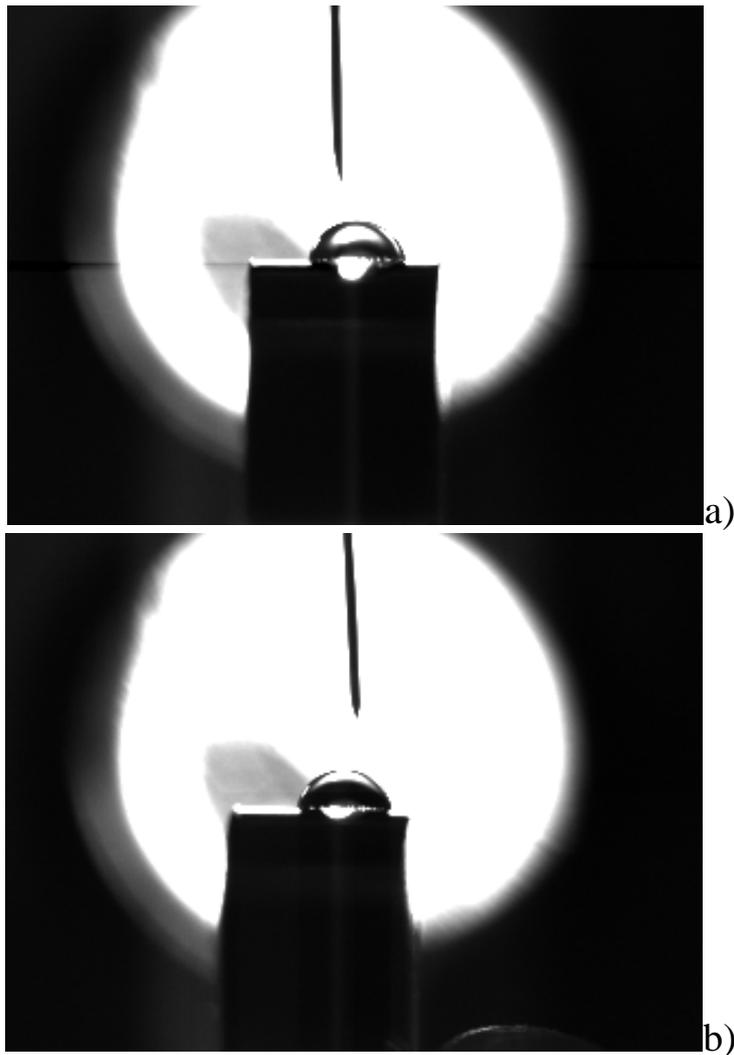
Campione	Prova	θ left	θ right	Media totale	Dev. Std
f=0,1 mm/rev secco	1	69,437	70,879		
	2	71,668	71,009		
	3	72,378	72,209		
	4	70,644	71,813		
	5	70,644	71,813		
	6	70,568	70,396		
	7	71,223	70,977		
media		70,937	71,299	71,118	0,256
Dev. Std		0,935	0,650		
f=0,2 mm/rev secco	1	70,079	69,120		
	2	70,079	69,120		
	3	65,104	66,311		
	4	69,454	69,995		

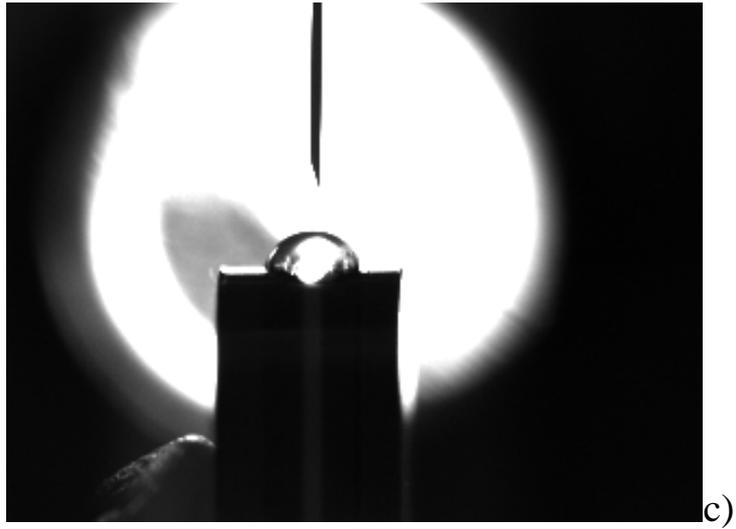
	5	71,484	69,996		
	6	63,668	57,181		
	7	63,008	65,138		
media		67,554	66,694	67,124	0,608
Dev. Std		3,502	4,594		
f=0,1 mm/rev oli	1	72,476	74,400		
	2	72,075	71,205		
	3	73,943	71,203		
	4	74,059	71,061		
	5	71,064	71,259		
	6	71,512	71,296		
	7	72,590	71,927		
media		72,531	71,764	72,148	0,542
Dev. Std		1,135	1,195		
f=0,2 mm/rev oli	1	66,268	63,669		
	2	64,481	65,230		
	3	64,469	67,312		
	4	64,404	64,995		
	5	64,408	63,149		
	6	64,302	69,235		
	7	64,169	63,102		
media		64,643	65,242	64,942	0,423
Dev. Std		0,725	2,299		
f=0,1 mm/rev crio	1	75,636	73,651		
	2	79,957	79,458		
	3	75,078	77,694		
	4	75,078	77,694		
	5	79,816	79,005		
	6	79,820	79,005		
	7	79,056	78,368		
media		77,777	77,839	77,808	0,044
Dev. std		2,376	1,966		
f=0,2 mm/rev crio	1	70,194	78,179		
	2	77,197	73,341		
	3	75,405	74,734		
	4	70,371	75,797		
	5	71,755	77,157		
	6	71,970	74,234		
	7	71,971	76,132		

media		72,695	75,653	74,174	2,092
Dev. Std		2,620	1,688		

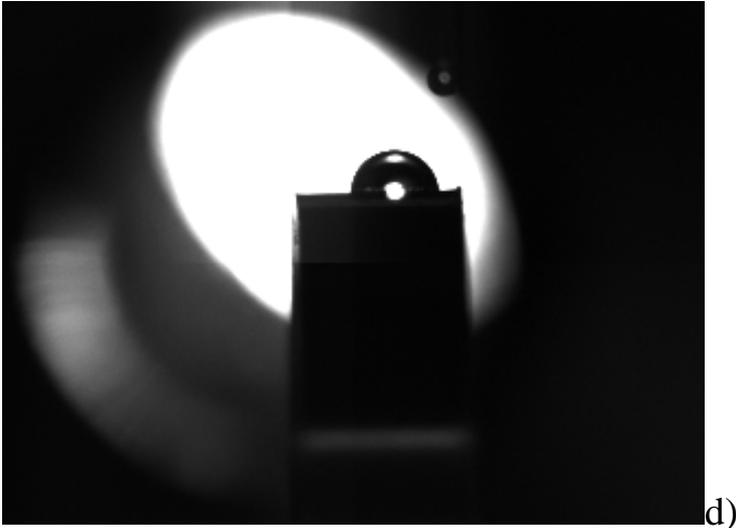
Tabella 7.3 Valori di angolo di contatto calcolati con ImageJ, per i test effettuati con soluzione SBF.

Si riportano anche alcune foto della goccia, catturate durante le prove.





c)



d)

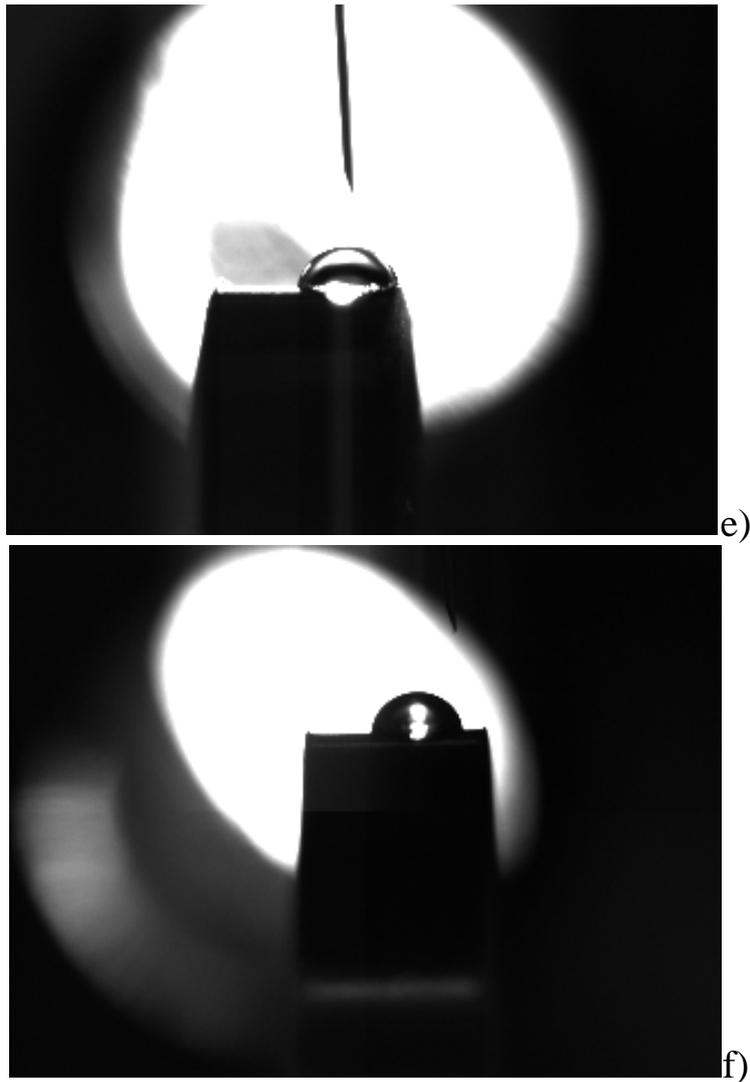


Figura 7.7 In ordine si riportano dall'alto verso il basso le foto della goccia di SBF poggiata sulla superficie dei campioni torniti con i seguenti parametri di taglio: a) $v_c=100$ m/min, $a=0,25$ mm, $f=0,1$ mm/rev secco; b) $v_c=100$ m/min, $a=0,25$ mm, $f=0,2$ mm/rev secco; c) $v_c=100$ m/min, $a=0,25$ mm, $f=0,1$ mm/rev oli; d) $v_c=100$ m/min, $a=0,25$ mm, $f=0,2$ mm/rev oli; e) $v_c=100$ m/min, $a=0,25$ mm, $f=0,1$ mm/rev crio; f) $v_c=100$ m/min, $a=0,25$ mm, $f=0,2$ mm/rev crio.

7.4.3 Analisi dei dati

Come si può evincere osservando i risultati ottenuti, non si può parlare di superfici idrofobiche, essendo l'angolo di contatto sempre minore di 90° , ma è comunque possibile evidenziare una minor bagnabilità di alcuni campioni rispetto ad altri.

In particolare, soprattutto nei campioni ad oli e secco, ma in parte anche nei criogenici, si osserva una diminuzione dell'angolo di contatto al crescere del feed rate. La spiegazione di ciò è prettamente fisica ed è comprensibile se si pensa che al crescere del feed rate, ovvero l'avanzamento, aumenta la distanza tra i due 'segni' lasciati dall'utensile che lavora il pezzo, in quanto appunto l'utensile si sposta di una quantità maggiore in avanti tra una rotazione e l'altra. Di conseguenza la goccia che poggia sulla superficie trovi "valli" più ampie tra un segno e l'altro e quindi più spazio per adagiarsi e quindi bagnare.

Un'altra osservazione che si può fare dai dati riportati nelle tabelle 7.1 e 7.3 riguarda le differenze tra le varie condizioni di lubrificazione. Gli angoli di contatto dei campioni crio sono più elevati rispetto ai lubrificati e a secco, e per spiegare meglio questo fenomeno si sono ripresi in considerazione i valori di rugosità che si erano ricavati dalle scansioni al profilometro.

7.4.4 Confronto con rugosità

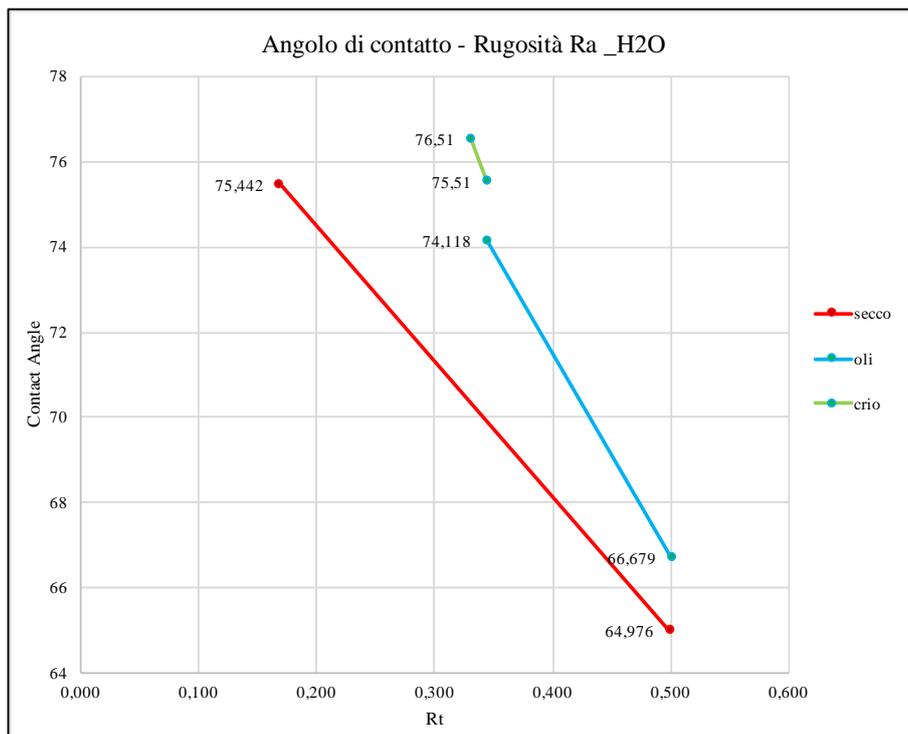
Alla luce degli obiettivi del progetto in esame e degli studi in letteratura condotti, si è ritenuto opportuno considerare la bagnabilità in relazione alla rugosità della superficie e alle caratteristiche di quest'ultima (Liu et al., 2016).

Studi effettuati sul calcolo dell'angolo di contatto hanno infatti permesso di determinare con certezza la dipendenza della bagnabilità di un materiale dal trattamento superficiale che esso ha subito, oltre che, intrinsecamente, dalla composizione chimica del materiale stesso (Trakol Mekayarajjanonth , Sheldon, 1999).

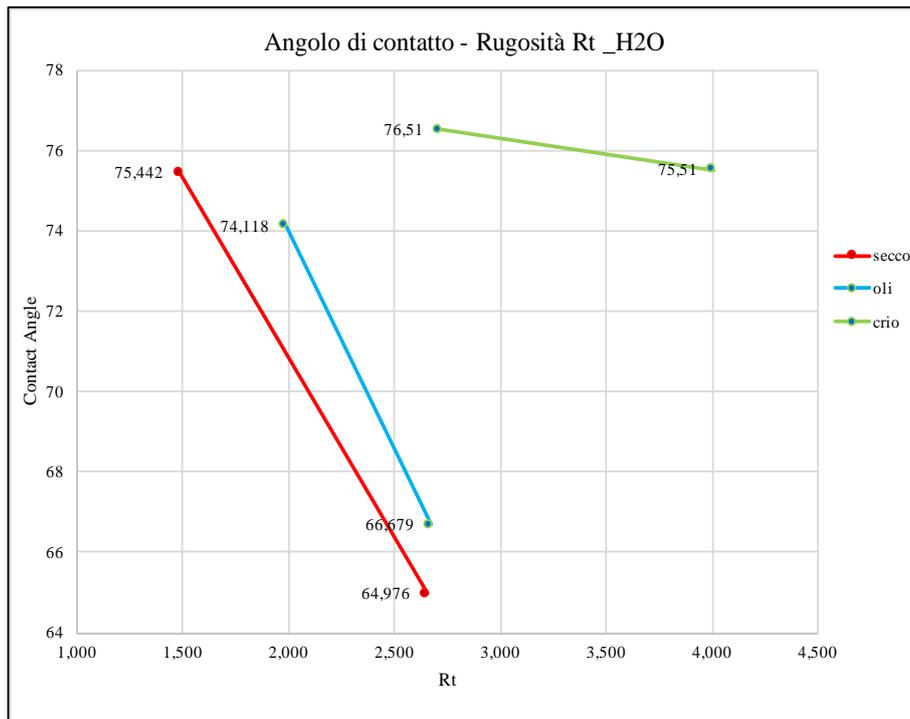
f=0,2 mm/rev crio	0,345	4,008	75,510	74,174
----------------------------------	-------	-------	--------	--------

Tabella 7.4 Dati di rugosità e di angolo di contatto a confronto.

Se si inseriscono poi i dati in un grafico, si riesce ad avere una visione più chiara delle relazioni presenti tra questi due aspetti delle superfici dei campioni torniti. Per maggior chiarezza si distinguono i valori criogenici da quelli a secco e con oli in due grafici separati. Inoltre, come anche in tabella 7.3, la rugosità viene espressa sia in termini di Ra che Rt, e si considerano sia le prove in H₂O sia quelle in SBF.

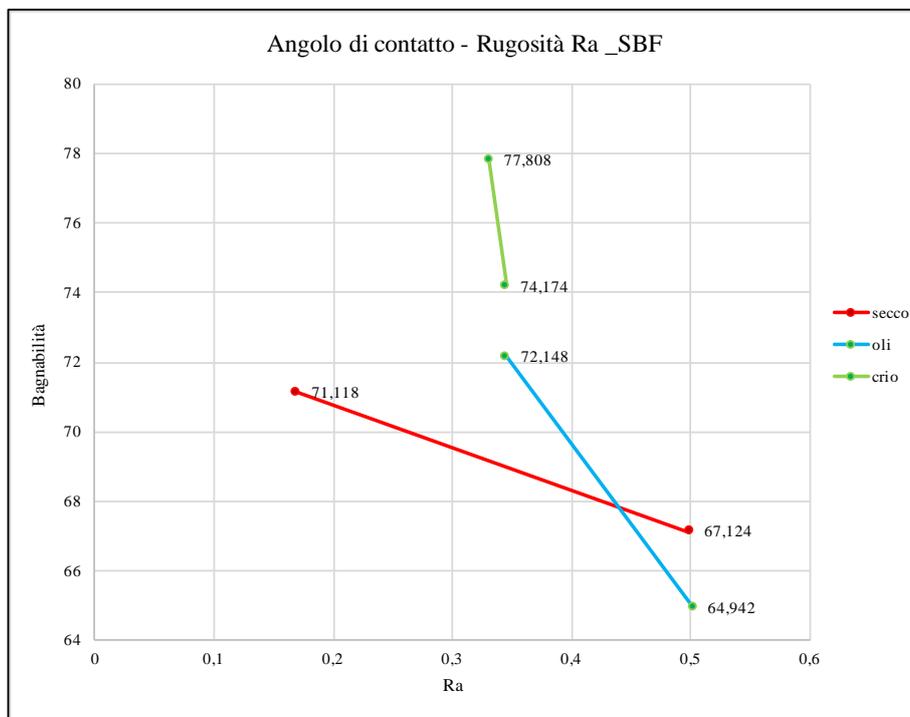


a)

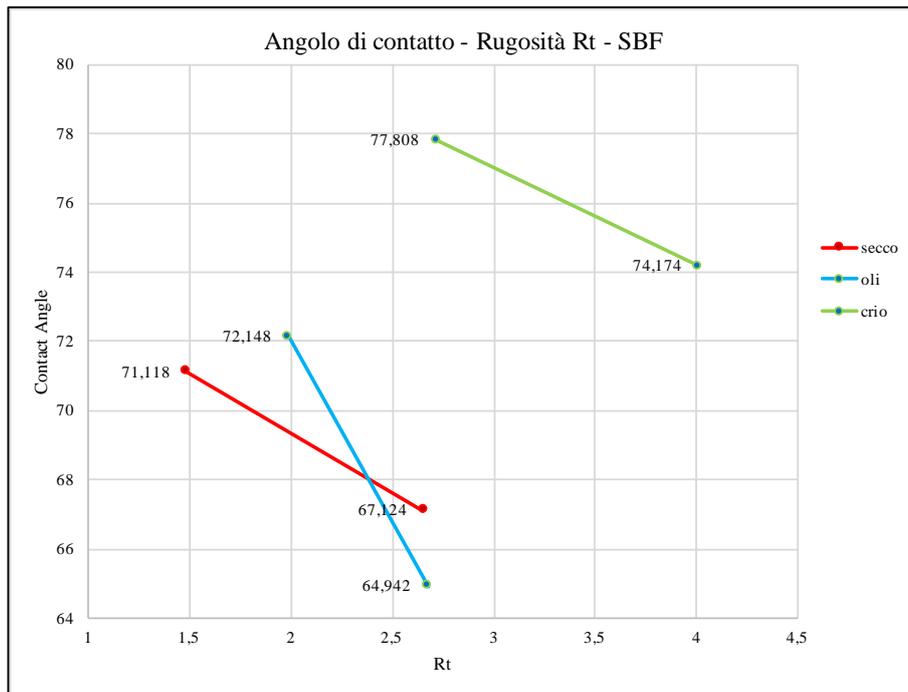


b)

Grafico 7.1 a) angolo di contatto vs rugosità Ra b) angolo di contatto vs rugosità Rt per campioni analizzati con acqua.



a)



b)

Grafico 7.2 a) angolo di contatto vs rugosità Ra b) angolo di contatto vs rugosità Rt per campioni analizzati con SBF.

Se si confrontano i grafici 7.1 a) e 7.2 a) si nota un andamento analogo dell'angolo di contatto al variare di Ra, solo che nel caso del criogenico ci si trova in una zona del grafico più in alto, ovvero a valori maggiori di c.a., ed il tutto avviene allo stesso modo sia per il caso dell'acqua distillata che per quello SBF. Analogamente avviene se si osservano i grafici b).

Se però si da un'occhiata alle topografie ed ai profili ottenuti, è quindi possibile trarre delle conclusioni più interessanti a riguardo.

Si riportano quindi i profili scansionati delle sei superfici tornite:

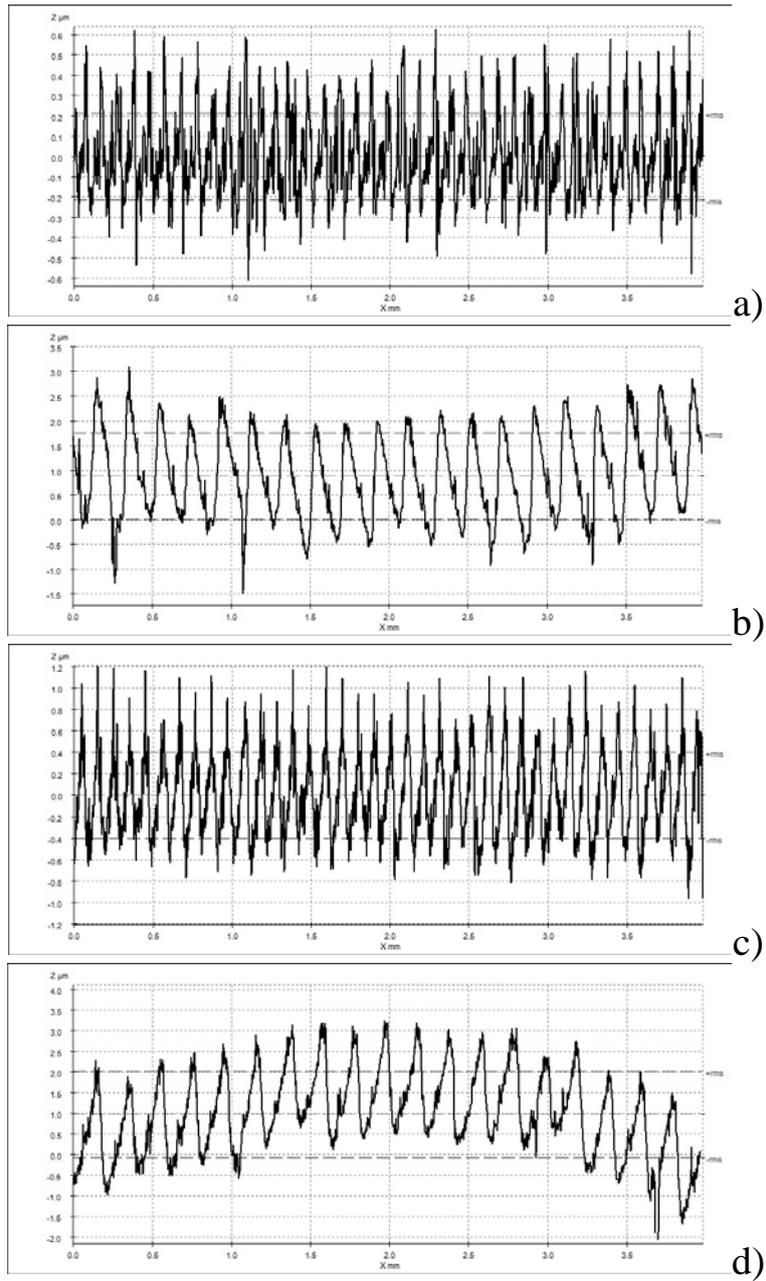


Figura 7.9 In ordine si riportano dall'alto verso il basso i profili dei campioni torniti con i seguenti parametri di taglio: a) $v_c=100$ m/min, $a=0,25$ mm, $f=0,1$ mm/rev secco; b) $v_c=100$ m/min, $a=0,25$ mm, $f=0,2$ mm/rev secco; c) $v_c=100$ m/min, $a=0,25$ mm, $f=0,1$ mm/rev oli; d) $v_c=100$ m/min, $a=0,25$ mm, $f=0,2$ mm/rev oli.

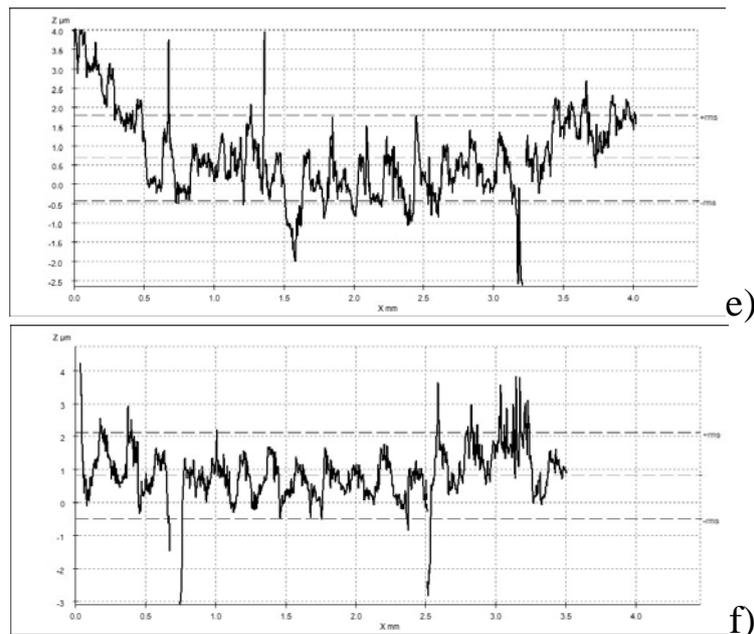


Figura 7.10 In ordine si riportano dall'alto verso il basso i profili dei campioni torniti con i seguenti parametri di taglio: e) $v_c=100$ m/min, $a=0,25$ mm, $f=0,1$ mm/rev crio; f) $v_c=100$ m/min, $a=0,25$ mm, $f=0,2$ mm/rev crio.

Come era già stato evidenziato durante l'analisi dei dati di rugosità ottenuti dalle scansioni al profilometro, i profili dei campioni a secco e con oli sono più regolari di quelli dei criogenici, i quali invece sono molto frastagliati, come anche avvalorato dai valori numerici di R_t ottenuti.

Se si pensa ora alla bagnabilità, e ai meccanismi di adesione della goccia alla superficie, si riesce ad ipotizzare le ragioni per cui i campioni criogenici hanno θ maggiori, e quindi bagnabilità minore. Infatti, se si osservano le figure 7.10 e) ed f), oltre alla maggior irregolarità si osserva anche la presenza del "doppio picco", già discusso in sede di considerazione della rugosità. Come noto infatti, ogni passata dell'utensile sul campione genera sul profilo un picco (come si vede in figura 7.9): nei campioni lavorati con criogenico si riesce ad individuare la periodicità, ma il picco compare sdoppiato, e quindi più largo. Questo fenomeno, che è in parte responsabile delle superfici frastagliate ottenute, e quindi anche dei valori elevati di R_t , si innesca solamente

nel caso dei campioni lavorati con azoto liquido, presumibilmente a causa delle basse temperature.

In questo caso quindi, la diversa bagnabilità dei campioni crio rispetto agli altri non deve essere giustificata appellandosi ad una diversa rugosità Ra, la quale come evidenziato non varia in modo significativo al cambiare della condizione di lubrificazione, ma piuttosto ad una differente distribuzione della massa, come rappresentato dalle curve di distribuzione del materiale di figura 6.9.

Come si era detto al paragrafo 7.2.1 l'angolo di contatto dipende anche dalla tensione superficiale tra la superficie e la fase vapore, ovvero l'aria atmosferica, la quale penetrando tra le asperità della superficie ostacola l'ingresso dell'acqua della goccia, fungendo quasi da barriera.

Accanto quindi alle osservazioni sul “doppio picco”, sulla base di alcune ricerche bibliografiche effettuate si è scoperto che superfici “complesse”, come quella in esame, tendono ad assorbire un quantitativo di aria maggiore rispetto a quelle con profilo regolare (fig. 7.9), riducendo così la bagnabilità (Bhushan & Jung, n.d.). Se si osservano i profili sopra riportati infatti, i quali analizzano tutti la medesima lunghezza, è evidente come lo spazio tra le asperità delle foto in figura 7.10 sia maggiore rispetto a quello di quelle in figura 7.9, apparentemente più “perfette”, permettendo di conseguenza all'aria di penetrare meglio tra i picchi, fungendo quindi da ostacolo all'ingresso di liquidi. Di qui un altro interessante possibile motivo per cui dalle prove effettuate la bagnabilità dei campioni criogenici risulta minore rispetto a quelli dei campioni lavorati a secco e con oli, caratterizzati da profilo regolare.

Questo concetto fa capo alla cosiddetta teoria dell'Effetto Loto, per la quale la superficie del fiore di loto rappresenta l'esempio perfetto di totale idrofobicità, della quale si parlerà al Capitolo 9.

7.5 Osservazioni e considerazioni

Le prove di bagnabilità che sono state effettuate hanno portato all'ottenimento di risultati in linea con le aspettative, e con quanto già descritto in letteratura, ovvero tutti i campioni hanno mostrato comportamento idrofilico (nel caso delle prove in H₂O) o comunque bagnabilità più o meno accentuata a seconda dei parametri di lavorazione (Ratna Sunil et al., 2016), essendo l'angolo di contatto compreso in ogni caso tra 0° e 90°.

Di particolare interesse invece sono risultate le considerazioni che si sono potute effettuare sulla base del confronto con i dati di rugosità. Dall'osservazione dei profili superficiali, e dalle ricerche in letteratura sulle superfici super idrofobiche esistenti, è stato infatti possibile collegare l'irregolarità dei profili dei campioni trattati criogenicamente, e la diversa distribuzione di materiale, con la loro minor bagnabilità, rispetto invece ai secco e lubrificato. Inoltre, a partire da queste considerazioni è stato possibile avvicinarsi alle teorie sull'effetto loto, le quali dall'osservazione della struttura biomimetica del fiore di loto consentono di studiare da molto vicino il problema della super idrofobicità, condizione ideale per ridurre al minimo i danni da corrosione dovuta a liquidi (si veda capitolo 9).

Essendo quindi i dati di bagnabilità migliori nel caso dei campioni torniti con azoto liquido, sulla base degli obiettivi del progetto è stato possibile prevedere un comportamento a corrosione migliore rispetto a quello dei pezzi lavorati con i tradizionali metodi a secco e ad olio, come verrà esposto nel capitolo 8.

Capitolo 8

8. Prove di Corrosione e Test di immersione in SBF

8.1 Introduzione

Per poter portare a compimento il ciclo di studi previsti dall'obiettivo del progetto si sono eseguite prove di corrosione al fine di ottenere curve di polarizzazione, e test di immersione in SBF, simulanti il comportamento del materiale nell'ambiente corporeo, tali da consentire di determinare la qualità delle viti realizzabili rispetto alla resistenza alla corrosione. Il magnesio infatti, come introdotto, risulta vantaggioso in termini di biocompatibilità e biodegradabilità, ma richiede di essere ottimizzato per quanto riguarda la velocità di corrosione, in quanto esso a contatto con il pH tipico del corpo umano (7.4 – 7.6) tende a dissolvere molto facilmente. Infatti, prima della dissoluzione della vite, la protesi deve riuscire ad integrarsi perfettamente con i tessuti corporei. Si ricorda che le condizioni di lavorazione, avendo diretta influenza sulla qualità superficiale ottenibile, possono avere un effetto determinante sulla resistenza alla corrosione del materiale, in primis poiché il machining introduce sullo strato superficiale del materiale delle tensioni residue di diverso tipo a seconda dei casi, e inoltre poiché essa dipende da numerose altre variabili/caratteristiche: dimensione del grano (Alvarez-Lopez et al., 2010), durezza superficiale, bagnabilità (Zomorodian et al., 2015).

I test per ottenere curve di polarizzazione e quelli di immersione sono stati condotti presso i laboratori del

Dipartimento di Ingegneria dei Materiali; entrambe le prove sono state eseguite in soluzione Simulated body fluid a 37°C (temperatura corporea standard).

8.2 Corrosione e curve di polarizzazione

8.2.1 Corrosione elettrochimica

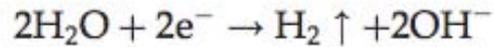
Quando posti a contatto con soluzioni aggressive, i materiali metallici subiscono, attraverso una serie di fenomeni chimici e fisici, un graduale degrado che viene denominato corrosione, il quale interviene negativamente oltre che sulle caratteristiche superficiali, anche su quelle prestazionali. Nel 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 degradazione dei biomateriali metallici può essere causata sia dall'erosione elettrochimica che dall'usura e molto spesso è il risultato di una combinazione sinergica delle due. I processi elettrochimici includono una corrosione generalizzata su tutta la superficie del metallo esposto all'ambiente corrosivo ma anche una forma di corrosione localizzata su quelle superfici dove si ha un accumulo della specie corrosiva (crevice corrosion e pitting). L'interazione di tutti questi fenomeni spesso porta ad una rottura prematura dell'impianto e/o al rilascio accelerato del metallo nell'ambiente.

Per quanto riguarda la chimica della reazione di corrosione del magnesio in acqua, essa è espressa dalle reazioni:



La reazione anodica porta all'ossidazione del metallo che si sta corrodendo e che rilascia quindi elettroni ($\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{2+} + 2\text{e}^-$) ovvero il magnesio, mentre la reazione catodica prevede l'acquisto da parte della specie che si sta riducendo, cioè l'agente aggressivo presente nell'elettrolita, degli elettroni in numero pari a quelli rilasciati dal metallo. Esistono diverse possibilità per quanto riguarda questo processo, a seconda della soluzione a contatto con il metallo:

- riduzione di idrogeno: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$
- riduzione di ossigeno: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$
in ambiente neutro o basico, $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ in ambiente acido
- riduzione di ioni metallici: $\text{Me}_z^+ + z\text{e}^- \rightarrow \text{Me}$

Il passaggio degli elettroni all'interno del metallo dall'anodo verso il catodo produce una corrente elettrica che per convenzione viene indicata in verso opposto, cioè dal catodo verso l'anodo. Nell'elettrolita invece il passaggio di corrente è dovuto al movimento degli ioni positivi dall'anodo verso il catodo 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, in quanto lo stato elettrico non deve essere modificato perché il sistema deve risultare elettricamente neutro. Si avrà quindi che l'intensità di corrente anodica sarà pari a quella catodica e il loro valore corrisponde a quello della corrente di corrosione:

$$I_{\text{an}} = -I_{\text{cat}} = I_{\text{corr}}$$

dove

$$I_{an} = A_{an} \cdot i_{an}$$

$$I_{cat} = A_{cat} \cdot i_{cat}$$

Non sono le densità di corrente ad essere uguali, perché spesso le due aree sono di ampiezza diversa.

8.2.2 Potenziale di equilibrio

Dal punto di vista termodinamico il fenomeno della corrosione può avvenire solo se si riescono a stabilire determinate condizioni, ovvero se l'energia libera del processo risulta minore di zero.

La driving force termodinamica è espressa dall'equazione:

$$\Delta G = -nF\Delta E$$

dove n è la valenza degli ioni, F è la costante di Faraday ed E la differenza di potenziale che si instaura all'interno della soluzione. Questo potenziale è una misura della reattività del materiale: più il potenziale è negativo tanto più il metallo risulterà reattivo se immerso in quella particolare soluzione.

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

$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M^{z+}]}{[M]}$$

Sulla superficie si ha la formazione di un piccolo condensatore, con le cariche negative nel metallo da una parte e gli ioni positivi rilasciati dal metallo nell'elettrolita dall'altra. Esso ha una certa tendenza a passare in soluzione, finché non raggiunge l'equilibrio dinamico perché ad un certo punto l'attrazione degli elettroni del metallo impedirà la fuoriuscita di altri ioni. Il potenziale che c'è nel micro condensatore è quindi il potenziale di equilibrio dato dall'equazione di Nernst. Noti i valori del potenziale, si può dire quindi che si avrà

ossidazione sull'elettrodo a potenziale minore (l'anodo) e riduzione in quello a potenziale maggiore (il catodo), o meglio che ci sarà corrosione quando il potenziale di equilibrio della reazione catodica è maggiore di quello della reazione anodica ($E_c - E_a > 0$). Per valori di potenziale maggiori di E_{eq} , il metallo sarà in condizioni di ossidazione e quindi di corrosione mentre se viene portato a valori inferiori sarà in condizioni di immunità, proteggendosi con i suoi ioni che si depositeranno sulla superficie. Poiché non è possibile calcolare sperimentalmente i valori del potenziale in presenza di un qualsiasi elettrolita, quello che si fa è misurarli facendo riferimento ad un secondo elettrodo. L'elettrodo a idrogeno è quello standard ed ha un valore di potenziale nullo per convenzione. In laboratorio, essendo questo elettrodo scomodo dal punto di vista pratico, ne vengono usati altri.

8.2.3 Diagrammi potenziale vs corrente

Per descrivere bene il fenomeno della corrosione è utile riportare i valori della corrente e del potenziale nei diagrammi proposti da Ulick Richardson Evans, per formare le curve anodica e catodica ottenute per via sperimentale 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 η : esso rappresenta il termine dissipativo speso al procedere della reazione e cresce all'aumentare della velocità di reazione seguendo un andamento logaritmico. Riportando sullo stesso grafico i due andamenti delle curve caratteristiche si possono individuare il potenziale di corrosione E_{corr} e la corrente di corrosione i_{corr} dati dal punto di intersezione delle due curve, come si vede in figura 8.1.

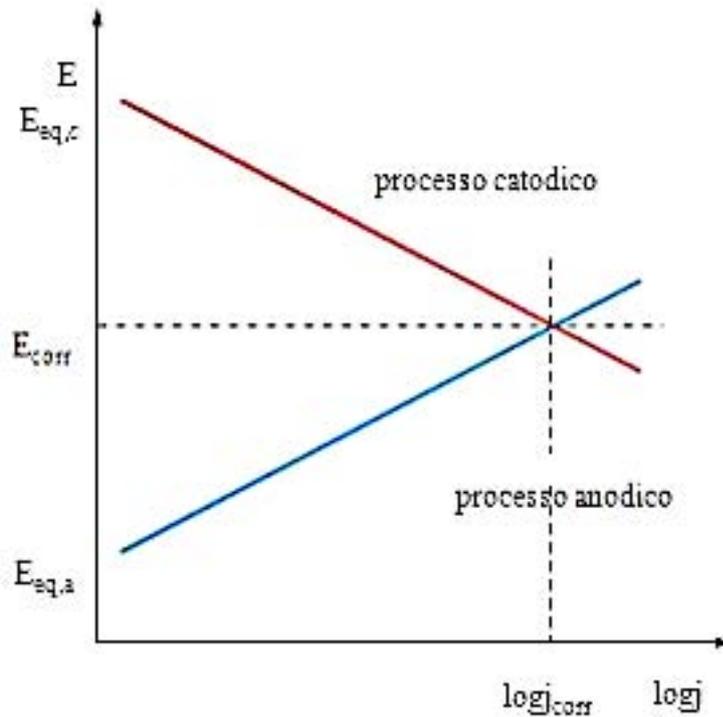


Figura 8.1 Diagramma di Evans

Il potenziale E_{corr} è direttamente misurabile. In generale i grafici sono di tipo semilogaritmico, cioè E vs $\log j$, per avere le caratteristiche lineari. La differenza tra $E_{eq,c}$ ed $E_{eq,a}$ dà l'energia totale dissipata per vincere la resistenza mentre vengono definite sovratensione anodica la quantità $E_{corr} - E_a$ e sovratensione catodica la quantità $E_{corr} - E_c$. Le sovratensioni anodiche hanno segno positivo e sono indicate con η_a , mentre quelle catodiche hanno segno negativo e sono indicate con η_c . Nei processi corrosivi esistono due tipi di sovratensione: la sovratensione di attivazione o di trasferimento di carica e la sovratensione di concentrazione.

8.2.4 Passivazione dei metalli e protezione dalla corrosione

Le tecniche per proteggere i metalli dalle reazioni di corrosione sono di vario tipo. Prima tra queste la passivazione, tipica di metalli che hanno la caratteristica

di formare in superficie uno strato di ossido che impedisce alla corrosione di procedere in profondità e che risulta quindi protettivo nei confronti del metallo sottostante: si dice in tal caso che il metallo si trova in condizioni di passività. Se lo strato viene in qualche modo danneggiato, esso si ricrea nuovamente. Metalli che presentano questo comportamento sono ad esempio nichel, cromo, alluminio, ferro, titanio. 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.

Nel caso del magnesio, per comprendere come esso reagisce alla corrosione, e cosa comporta l'avvenire della corrosione sulla superficie, si sono eseguite prove di immersione in SBF seguite da analisi al SEM ed EDS dei prodotti di corrosione. Nel fare ciò si sono comunque considerati gli studi ed esperimenti già fatti, in termini di protezione del magnesio dalla corrosione (Song, Shen, Liu, & Song, 2012), i quali hanno portato in molti casi alla realizzazione di rivestimenti ad hoc, in grado di proteggere il metallo dall'interazione chimica con l'ambiente circostante (Tański, Labisz, Lukaszewicz, Liwa, & Gołombek, 2014).

8.2.5 Morfologie di corrosione

Il modo in cui l'attacco corrosivo agisce sul metallo può assumere differenti forme, a seconda dei casi e a seconda del tipo di materiale che si sta trattando. Si possono quindi racchiudere queste differenti morfologie in due categorie:

- corrosione generalizzata;
- corrosione localizzata.

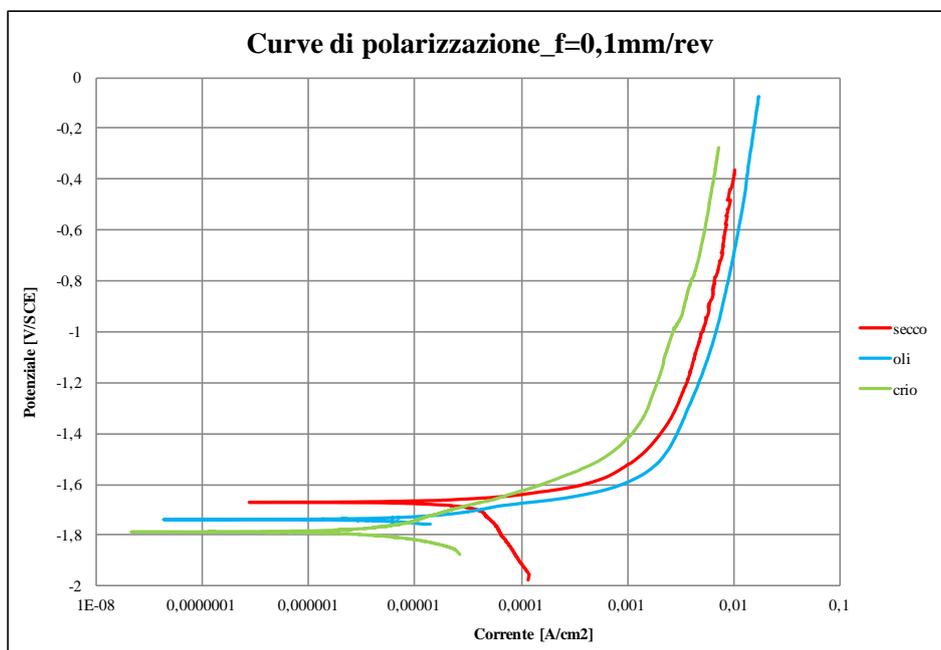
La prima può essere uniforme o disuniforme, ma in entrambi i casi essa coinvolge l'intera superficie del metallo: comporta il graduale assottigliamento del materiale ed è possibile calcolare la perdita in peso del metallo nel tempo. La seconda invece coinvolge solo piccole zone e può assumere diverse 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. Essa avviene in presenza di H₂S e cloruri in modo particolare. 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.

8.3 Risultati prova di corrosione

Le prove di corrosione per ottenere la curva di polarizzazione sono state eseguite utilizzando campioni torniti di altezza 40mm, per facilitarne il posizionamento ed il collegamento agli elettrodi, e come soluzione si è adoperata SBF simulante i fluidi corporei, ed a una temperatura di 37°C.

I risultati ottenuti vengono riportati in grafico 8.1:



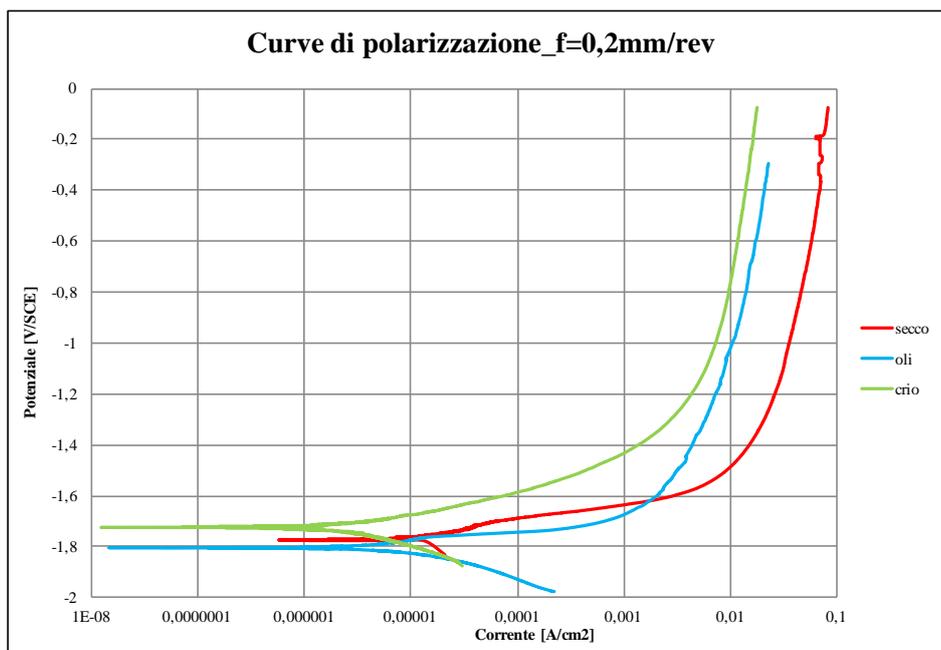


Grafico 8.1 Curve di polarizzazione ottenute per i sei campioni torniti nelle tre diverse condizioni di tornitura e lubrificazione.

Per meglio interpretare i risultati si riportano quindi i valori di corrente di corrosione (I_{corr}) e potenziale di corrosione (V_{corr}) rilevati:

Campione	I_{corr} [A]	V_{corr} [V]
Secco f=0.1mm/rev	2.0×10^{-5}	-1.68
Secco f=0.2mm,rev	1.0×10^{-5}	-1.76
Oli f=0.1mm/rev	5.0×10^{-6}	-1.74
Oli f=0.2mm/rev	5.5×10^{-6}	-1.80
Crio f=0.1mm/rev	1.5×10^{-6}	-1.77
Crio f=0.2mm/rev	1.5×10^{-6}	-1.72

Tabella 8.1 Corrente di corrosione e potenziale di corrosione per i campioni torniti.

Osservando i valori numerici è più facile interpretare i risultati ottenuti: per quanto riguarda i potenziali di corrosione, non si rilevano particolari differenze, o per lo meno, queste non sono abbastanza significative.

Se invece si considerano i valori di corrente di corrosione, essi risultano interessanti: si osserva che, prevedibilmente, i campioni lavorati con lubrificazione a secco presentano valori di I_{corr} più alti di quelli torniti

con oli, per poi scendere ulteriormente con quelli criogenici. Questi ultimi hanno Icorr minore di un ordine di grandezza, rispetto ad esempio al caso , il che sta a significare che la resistenza alla corrosione aumenta in modo rilevante.

Se si vuole parlare dell'influenza del feed rate, essa non è risultata di interesse in nessuno dei tre casi; si preferisce quindi esprimersi in termini di influenza della condizione di lubrificazione, come fattore determinante la resistenza alla corrosione.

Il fatto che la resistenza alla corrosione sia maggiore nei campioni torniti con azoto liquido, è un fenomeno collegabile a diversi elementi:

- microstruttura
- stress residui e microdurezza
- qualità superficiale

Per quanto riguarda la microstruttura, influisce molto la dimensione del grano: nel caso del criogenico difatti questa caratteristica si presenta in modo diverso rispetto ai casi a secco e lubrificato. Come si era già esposto al capitolo 5 infatti, sulla superficie dei campioni crio si è riscontrata la presenza di una layer in cui il grano si è affinato a seguito della lavorazione, fino a raggiungere quasi dimensioni nanometriche. Questo layer non è presente invece nei campioni a secco e olio-lubrificati, nei quali si evidenzia l'influenza della deformazione sulla superficie, ma non la grana nanometrica. Il vantaggio di avere grani molto piccoli, sta chiaramente nel fatto che sono presenti una quantità maggiore di bordi grano, a parità di superficie, i quali ostacolano l'avanzamento del fenomeno di corrosione sul materiale (Zhengwen Pu, 2012).

Per quanto riguarda invece gli stress residui, è appurato che la lavorazione meccanica induce sulla superficie delle tensioni di compressione, che in alcuni casi riescono poi a rilassarsi, in altri no (Takakuwa & Soyama, 2015). Nel caso del criogenico, a causa delle bassissime temperature di lavoro, questi stress si mantengono anche una volta terminata la lavorazione poiché il raffreddamento avviene ad una velocità tale da

non dar tempo alle tensioni di rilassarsi, e si concentrano prevalentemente in superficie, causando un incremento di durezza, come quello che si è potuto vedere nei campioni crio. Si ricorda infatti (capitolo 5, par. 5.5) che l'incremento di durezza Vickers, riscontratosi nei due campioni lavorati con azoto liquido entro i primi 60micron a partire dalla superficie, arrivava fino al 30%. Infine si possono fare delle considerazioni rispetto all'influenza della bagnabilità, e quindi della surface integrity. La bagnabilità di una superficie viene intesa come la tendenza di una goccia, ad espandersi su detta superficie. Maggiore è la bagnabilità e maggiore è la tendenza quindi dei liquidi di aderire alla superficie, e quindi di attaccarla, nel caso in cui fossero liquidi corrosivi. Al capitolo 7 si era parlato di bagnabilità e i risultati che si erano ottenuti sono in linea con quelli delle prove di corrosione: i campioni crio infatti avevano mostrato minore bagnabilità dei campioni ad oli e a secco, avendo angoli di contatto che non raggiungevano la condizione di idrofobicità (90°), ma erano comunque maggiori fino al 20% rispetto agli altri.

8.4 Test di immersione in SBF

In contemporanea alle prove di corrosione per ottenere le curve di polarizzazione, si sono eseguiti test di immersione in soluzione SBF. Si ricorda che la soluzione SBF (simulated body fluid) è in grado di riprodurre il comportamento dei fluidi corporei con i quali si trova ad interagire la protesi, e quindi la vite in AZ31, una volta che viene impiantata al paziente. L'eseguire questo tipo di prove consente di osservare il comportamento del materiale a contatto con i fluidi biologici, sia per quanto riguarda i fenomeni di degradazione, che quelli di rilascio di prodotti di corrosione.

Per la preparazione dei campioni si è utilizzato il lavaggio ad ultrasuoni, il quale ha permesso di rimuovere impurezze e residui di tornitura. Una volta lavati i

campioni sono stati pesati utilizzando una bilancia di precisione, in quanto l'obiettivo della prova prevedeva, oltre all'analisi dei prodotti di corrosione depositati, l'osservazione della variazione di peso.

I campioni sono poi stati immersi, all'interno di un becher, in 200ml di soluzione ed il tutto è stato posizionato all'interno di una camera riscaldante, al fine di effettuare la prova a 37°C, temperatura alla quale si troveranno ad operare le viti.

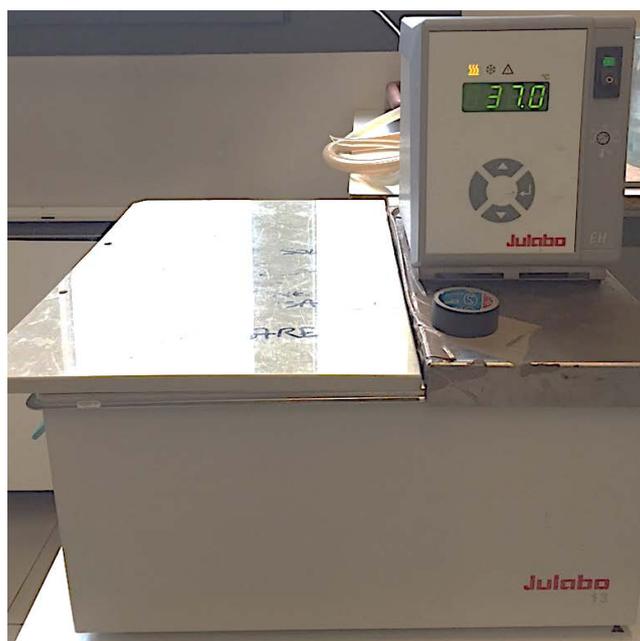


Figura 8.2 Sistema utilizzato per portare alla temperatura di 37°C il becher contenente i campioni immersi in SBF

La durata della prova è stata di 72h, scelta effettuata sulla base di quanto riportato da studi recenti i quali hanno permesso di verificare la validità della prova entro questo intervallo di tempo (Ratna Sunil et al., 2016). Una volta terminata la prova i campioni sono stati estratti e lavati in acqua distillata.

Inizialmente si era pensato di lavare i campioni in soluzione di acido cromico, purtroppo ciò non è stato possibile in quanto le recenti normative di sicurezza sui laboratori chimici proibiscono la conservazione di cromo esavalente, fatta eccezione di casi particolari. Per questo motivo come verrà esposto di seguito non è stato poi

possibile rimuovere i prodotti di corrosione depositatisi sulla superficie dei campioni, per la misura della perdita di peso.

8.5 Risultati

8.5.1 Misura della variazione di peso

Una volta concluse le prove e risciacquati i campioni in acqua distillata essi sono stati nuovamente pesati. I dati di massa raccolti ante e post immersione sono riportati in tabella 8.2 e 8.3:

	Massa [g]				Media [g]
f=0,1mm/rev secco	2,82617	2,82624	2,82623	2,82621	2,82621
f=0,2mm/rev secco	2,68638	2,68644	2,68646	2,68646	2,68643
f=0,1mm/rev oli	2,68619	2,68620	2,68624	2,68624	2,68621
f=0,2mm/rev oli	2,67711	2,67706	2,67707	2,67703	2,67707
f=0,1mm/rev crio	4,26977	4,26975	4,26973	4,26974	4,26975
f=0,2mm/rev crio	4,26298	4,26300	4,26297	4,26302	4,26299

Tabella 8.2 Massa dei campioni prima della prova di immersione in SBF.

	Massa [g]				Media [g]
f=0,1mm/rev secco	2,82657	2,82657	2,82655	2,82656	2,82656
f=0,2mm/rev secco	2,68670	2,68671	2,68671	2,68672	2,68671
f=0,1mm/rev oli	2,68649	2,68646	2,68644	2,68648	2,68647
f=0,2mm/rev oli	2,67738	2,67734	2,67731	2,67735	2,67734
f=0,1mm/rev crio	4,30198	4,30200	4,30197	4,30197	4,30198
f=0,2mm/rev crio	4,30057	4,30054	4,30049	4,30050	4,30053

Tabella 8.3 Massa dei campioni al termine della prova di immersione in SBF.

Come si nota dai dati raccolti nelle tabelle, a seguito delle prove di immersione si è registrato un incremento di peso, dovuto al deposito di prodotti di corrosione sulla superficie dei campioni. Non essendo possibile rimuovere questi ultimi, come accennato prima, a causa della non disponibilità della soluzione di acido cromico, non si è potuto misurare la perdita di peso, e quindi l'effetto più profondo della corrosione, ma ci si è limitati a valutare il delta peso dovuto ai prodotti di corrosione depositati.

	m iniziale [g]	Δm assoluto [g]
f=0,1mm/rev secco	2,82621	0,00012
f=0,2mm/rev secco	2,68644	0,00010
f=0,1mm/rev oli	2,68622	0,00009
f=0,2mm/rev oli	2,67707	0,00010
f=0,1mm/rev crio	4,26975	0,00755
f=0,2mm/rev crio	4,26299	0,00880

Tabella 8.4 Differenza di peso valutata sulla base del delta di massa assoluto $((m_{iniz}-m_{fin})/m_{iniz})$.

Quello che accade durante la corrosione in SBF è che il materiale reagisce con la soluzione generando prodotti di corrosione che una volta formati entrano in soluzione per poi ri-depositarsi sulla superficie del campione. L'effetto di questo fenomeno è stato visibile anche ad occhio nudo dall'osservazione dei campioni estratti, come riportato in fig.8.3.

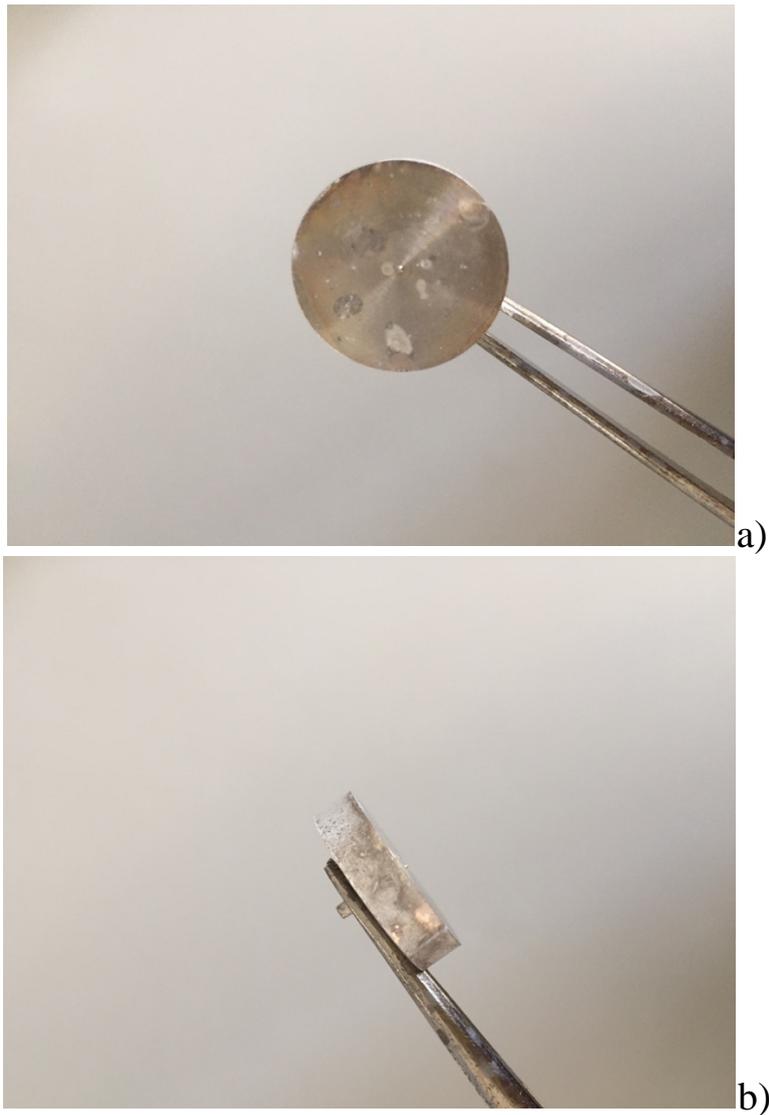


Figura 8.3 a) e b) Esempio di campione estratto dalla prova di immersione in SBF. Sono evidenti i segni della corrosione sia sulla superficie laterale che sulla faccia del campione.

Osservando i valori di delta massa si può affermare che il meccanismo di corrosione e di interazione con l'ambiente dei campioni criogenici è differente rispetto a quello dei lavorati a secco oppure con oli lubrificanti. In aggiunta a ciò, studi passati hanno potuto collegare gli esiti delle prove di immersione alla microstruttura del materiale, ed in particolare alla presenza di geminati (Aung & Zhou, 2010).

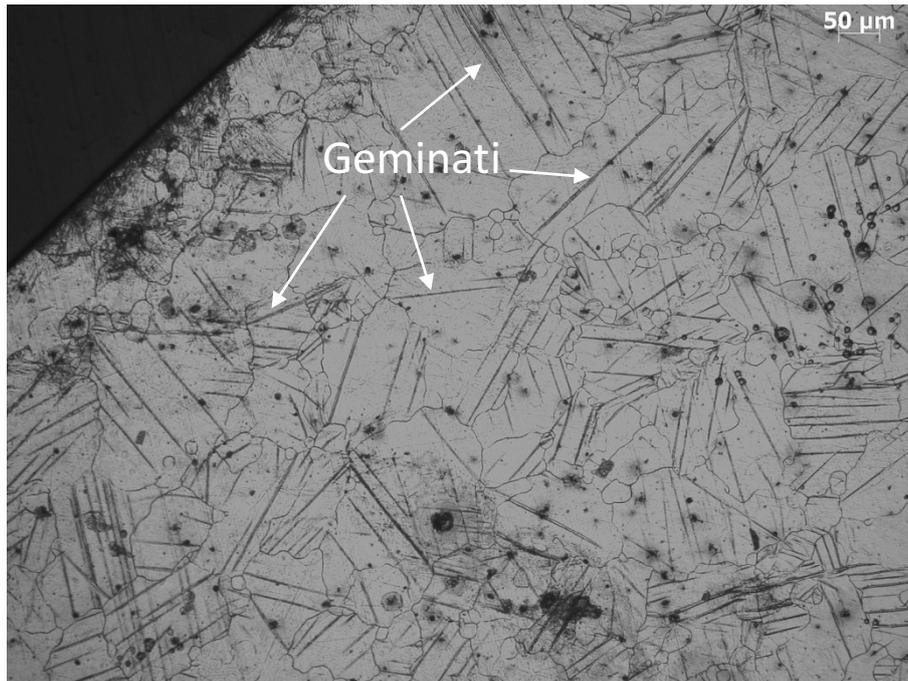


Figura 8.4 Esempio di micrografia, ottenuta per il campione lavorato con criogenico, $V_c=100\text{m/min}$, $f=0,1\text{mm/rev}$, $a=0,25\text{mm}$, nel quale vengono evidenziati i geminati.

Come visibile nell'esempio riportato in figura 8.4, estendibile poi a tutte le rappresentazioni di figura 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5 e 5.6, i campioni di AZ31 torniti sono caratterizzati dalla presenza di geminati (si veda anche par. 4.3.1). Essi sono presenti in diversa quantità al variare delle condizioni di tornitura, e quello che si è potuto osservare è una marcata presenza soprattutto nei campioni lavorati con criogenico. Probabilmente, le estreme condizioni di temperatura a cui viene portato il materiale, incrementano i fenomeni di deformazione, favorendo quindi la formazione di geminati. Proprio essi sarebbero responsabili della maggior attaccabilità di questi ultimi campioni da parte dei prodotti di corrosione, e quindi della loro maggior corrodibilità, come provato anche da Aung, N. N., & Zhou, W. in "Effect of grain size and twins on corrosion behaviour of AZ31B magnesium alloy" (2010).

8.5.2 Analisi dei prodotti di corrosione attraverso SEM-EDS

Per comprendere meglio questo effetto i campioni sono stati quindi osservati al SEM, per l'osservazione dei depositi formati, e successivamente analizzati attraverso EDS.

Il microscopio elettronico opera come un normale microscopio ottico qualora si usasse luce con lunghezza d'onda bassissima. Poiché però i normali dispositivi ottici non deviano gli elettroni, si ricorre a lenti elettrostatiche o a lenti magnetiche che, agendo sulla carica elettrica degli elettroni, ne provocano la deviazione. Il microscopio elettronico è essenzialmente composto da una sorgente elettronica di conveniente intensità (generalmente un filamento incandescente che emette elettroni per effetto termoelettronico) e da un dispositivo che imprime forti accelerazioni al fascio di elettroni emesso, sottoponendoli ad una elevata tensione in un range che va da 20 a 100 mila volt. Il fascio di elettroni accelerato attraversa un condensatore (elettrostatico o magnetico), incide sul 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. Naturalmente quanto descritto avviene nel vuoto ultra spinto assicurato da un sistema di pompe.

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.

Pur non raggiungendo i limiti teorici, il microscopio elettronico fornisce fino a 150.000–200.000 ingrandimenti, con un potere risolutivo dell'ordine del milionesimo di millimetro (millimicron).

Il microscopio elettronico a scansione, indicato con la sigla SEM (Scansion Electron Microscope), fornisce informazioni sull'aspetto, sulla natura e sulle proprietà di superfici e degli strati sottostanti di campioni solitamente

solidi, con risoluzione media di 2,5 nanometri (riferita al segnale “generato” dagli elettroni secondari).

Per ottenere un’immagine al microscopio elettronico, la superficie di un campione solido è percorsa lungo un tracciato a reticolo con un fascio elettronico finemente focalizzato. Un tracciato a reticolo è una forma di scansione simile a quella usata nei tubi a raggi catodici, in cui un raggio elettronico è fatto scorrere sulla superficie lungo una linea retta orizzontale, riportato alla posizione precedente e traslata verticalmente di un incremento fisso: questo processo è ripetuto finché non è stata indagata tutta l’area prescelta della superficie.

Quando una superficie è “investita” da elettroni ad elevata energia sono prodotti diversi tipi di segnali, alla base della microscopia elettronica a scansione sono principalmente due i segnali che interessano: gli elettroni secondari e quelli retrodiffusi (backscatterati).

Gli elettroni secondari, o segnale SE (Secondary Electron), sono definiti convenzionalmente come gli elettroni uscenti dal campione con energia minore o uguale a 50 eV. Essi provengono da una profondità di pochi nm (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; per rilevarli si fa uso di uno scintillatore/fototubo preceduto da uno stadio acceleratore. L’immagine fornita da tali elettroni appare in rilievo, come se l’osservatore fosse allo stesso livello del diaframma interno e guardasse l’oggetto illuminato da un’ipotetica sorgente situata in corrispondenza del rilevatore.

Gli elettroni retrodiffusi, o segnale BSE (Back-Scattered Electron), sono elettroni di energia maggiore di 50 eV che derivano principalmente dalle interazioni (singole a grande angolo o multiple, elastiche e non) del fascio primario con i nuclei degli atomi del campione. Gli BSE forniscono informazioni riguardo al numero atomico medio della zona di provenienza (circa qualche μm), alla topografia e alla struttura cristallina del campione.

I prodotti dell'interazione vengono raccolti da opportuni rivelatori ed i segnali ottenuti, vengono inviati a modulare l'intensità del fascio del tubo a raggi catodici. Il movimento di scansione della sonda e del pennello elettronico del tubo è controllato unicamente da un generatore, che ad ogni posizione della sonda sul preparato ne fa corrispondere una definita del pennello sullo schermo del tubo, la cui luminosità dipende quindi dall'intensità del segnale raccolto.

Gli elementi costituenti l'immagine finale prendono il nome di punti immagine o pixel (0.01 mm^2). L'ingrandimento ottenuto con un tale sistema ottico, è dato dal rapporto fra la larghezza dello schermo del tubo a raggi catodici e la lunghezza del corrispondente tratto percorso dalla sonda sulla superficie del campione. Il limite alla risoluzione (minima distanza alla quale due punti rimangono distinti) del SEM è dovuto alle dimensioni del diametro geometrico della sonda, migliorabile (a parità di intensità di corrente del fascio, che determina il contrasto) mediante l'uso di sorgenti di alta brillantezza e/o grandi angoli di apertura del cono di elettroni convergenti sulla superficie.

Il sistema ottico dello strumento è costituito da due lenti magnetiche: lente condensatrice e lente obiettivo. Le prime (costituite da una o più lenti) servono per il controllo del fascio elettronico che raggiunge l'obiettivo; le seconde determinano il fascio di elettroni incidente sulla superficie del campione.

La scansione è eseguita per mezzo di due coppie di bobine elettromagnetiche poste internamente alle lenti dell'obiettivo, queste muovono il pennello elettronico sulle coordinate cartesiane X e Y della superficie del campione tramite il segnale elettrico inviatogli. Tali segnali possono essere sia analogici che digitali; questi ultimi hanno il vantaggio di consentire un migliore movimento ed un eccellente posizionamento del fascio elettronico.

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.

La tecnica più diffusa, per ottenere immagini SEM da campioni non conduttori, consiste nel rivestire la superficie del campione di un sottile film metallico prodotto per sputtering o per evaporazione sotto vuoto. Risulta altresì più semplice rivestire la superficie del campione di un sottile strato di grafite.



Figura 8.5 apparecchiatura utilizzata per l'analisi al SEM ed EDS. La strumentazione si trova presso il laboratorio TeSi di Rovigo.

L'analisi EDS invece è una metodica analitica strumentale che sfrutta l'emissione di raggi X generati da un fascio elettronico accelerato incidente sul campione.

La strumentazione è la medesima che si è utilizzata per l'osservazione al SEM, presente al laboratorio TeSi di Rovigo. Schematicamente si può descrivere il principio di funzionamento nel seguente modo: un emettitore costituito da un filamento di tungsteno, o di esaboruro di lantanio, più costoso ma con migliore rendimento energetico con guadagno in termini di sensibilità, che viene portato oltre i 1000 °C per riscaldamento elettrico, funge da sorgente di elettroni per effetto termoionico. Il fascio elettronico così generato viene dapprima accelerato da una differenza di potenziale di 0,3-30 KV e quindi passa prima attraverso un collimatore elettromagnetico per essere deflesso, in modo da generare la scansione, e finalmente collimato verso il piatto contenente il campione in esame. Tutto ciò è svolto sotto vuoto, a circa 10⁻⁵ mbar, per aumentare il libero cammino medio degli elettroni ed evitare fenomeni di diffusioni a causa di interazioni aria-elettrone.

Il rivelatore, che è disposto in modo tale da ricevere il massimo livello di radiazione assorbibile, può essere del tipo a dispersione di lunghezza d'onda (WDS) o a dispersione di energia (EDS), ognuno con rispettivi pro e contro. Nel caso in esame si è lavorato con rivelatore EDS, il quale sfrutta l'interazione energetica tra i raggi X e un opportuno materiale. È caratteristicamente rappresentato da un monocristallo di silicio drogato con litio, rivestito alle due estremità con uno strato conduttivo in oro, mantenuto in alto vuoto e alla temperatura di -192 °C con azoto liquido. Il principio di funzionamento sfrutta la produzione di corrente elettrica, che viene sensibilmente amplificata, generata per interazione tra fotoni e cristallo. L'analisi EDX è una metodica non distruttiva e molto veloce che permette di analizzare campioni solidi conduttivi. Le applicazioni pratiche sono principalmente rivolte alla caratterizzazione qualitativa di sostanze solide e all'analisi elementare, con la possibilità di rilevare anche la presenza di elementi in tracce.

Dall'osservazione al SEM dei campioni si è potuto osservare la forma e la distribuzione dei prodotti di

corrosione. Una volta acquisite le immagini esse sono state confrontate con quelle presenti in letteratura.

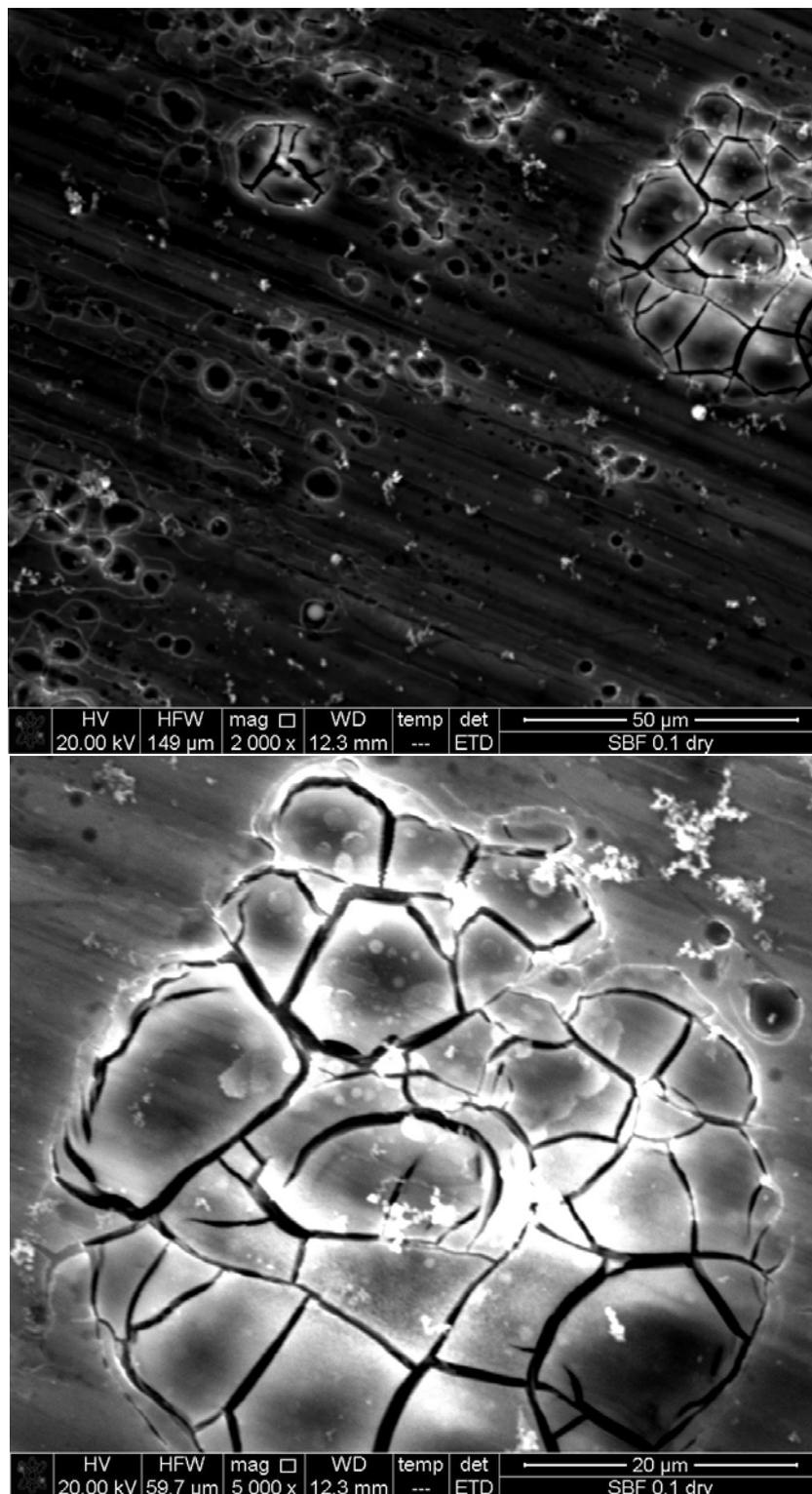


Figura 8.6 Immagini acquisite al SEM a 2000x e 5000x dei prodotti di corrosione depositatesi sul campione tornito con $V_c=100\text{m/min}$, $a=0,25\text{mm}$, $f=0.1\text{mm/rev}$ secco.

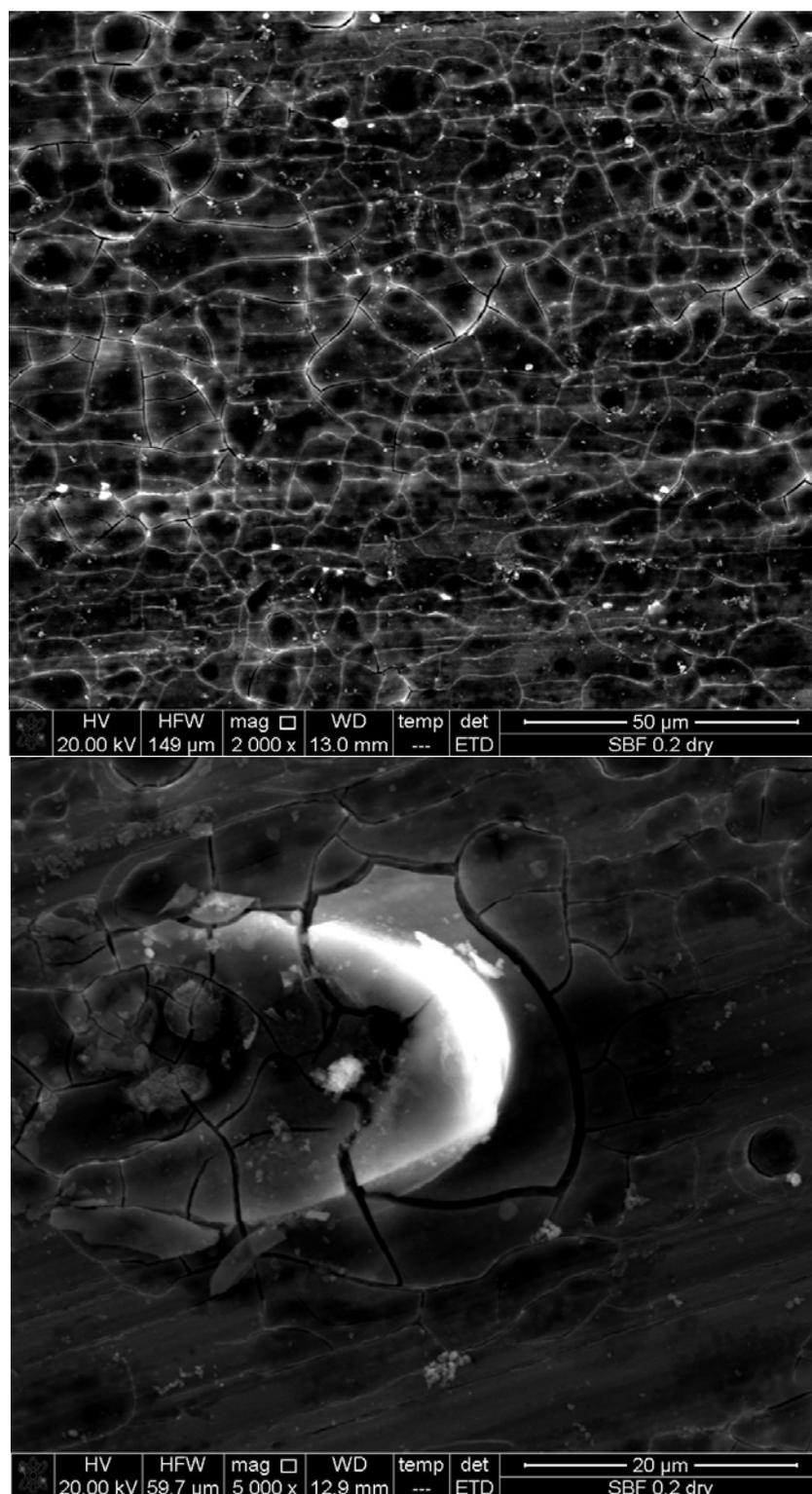


Figura 8.7 Immagini acquisite al SEM a 2000x e 5000x dei prodotti di corrosione depositatesi sul campione tornito con $V_c=100\text{m/min}$, $a=0,25\text{mm}$, $f=0.2\text{mm/rev}$ secco.

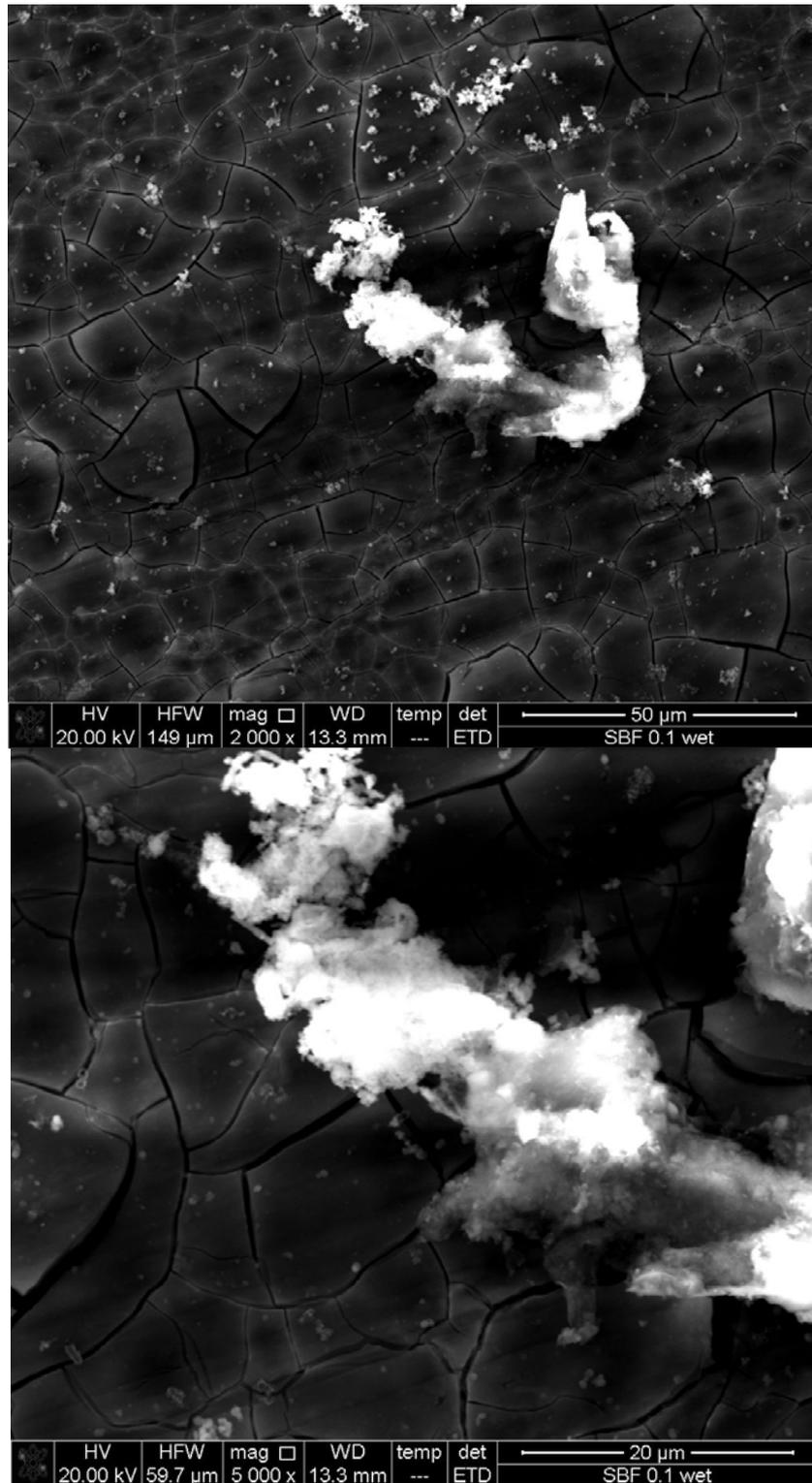


Figura 8.8 Immagini acquisite al SEM a 2000x e 5000x dei prodotti di corrosione depositatesi sul campione tornito con $V_c=100\text{m/min}$, $a=0,25\text{mm}$, $f=0.1\text{mm/rev}$ oli.

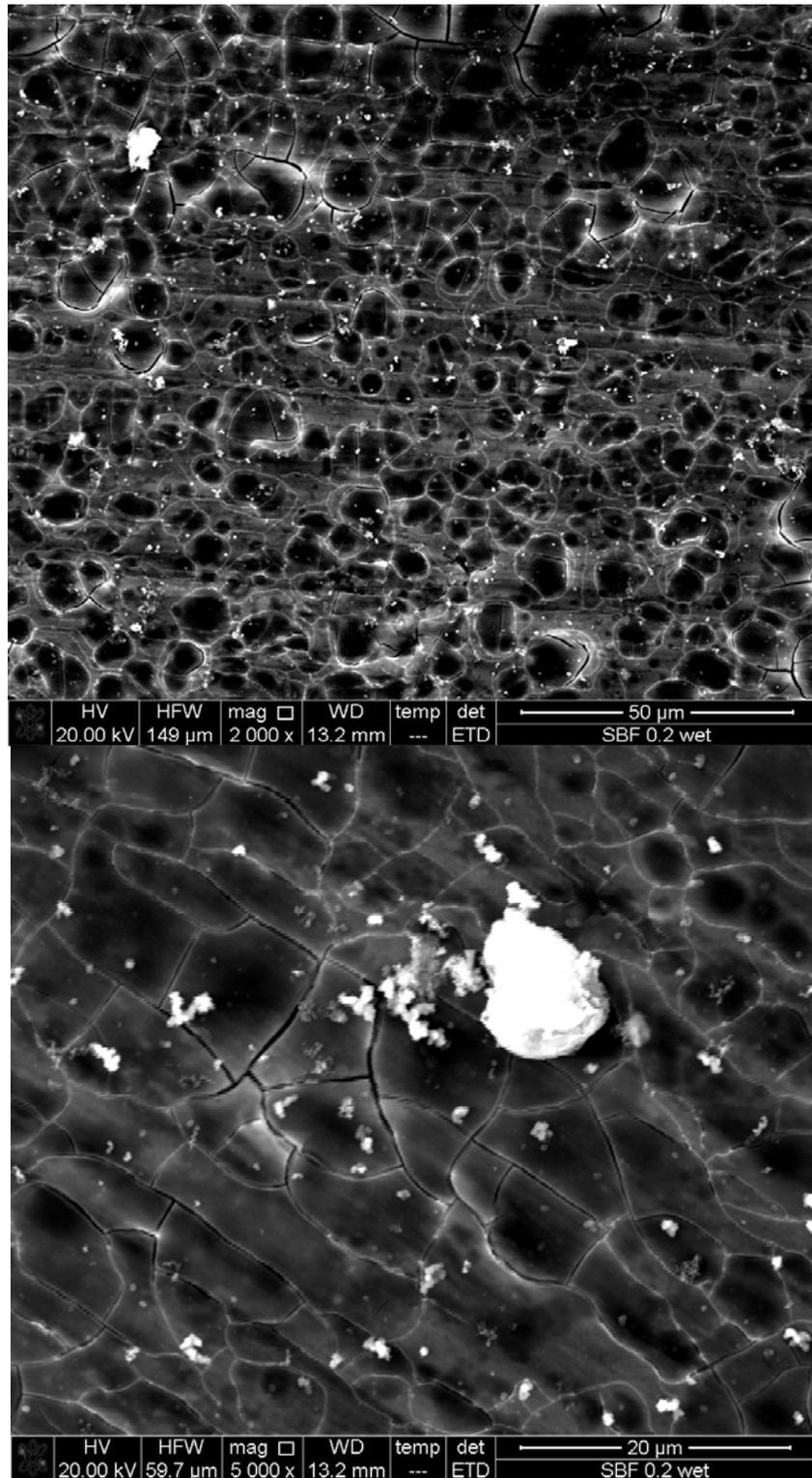


Figura 8.9 Immagini acquisite al SEM a 2000x e 5000x dei prodotti di corrosione depositatesi sul campione tornito con $V_c=100\text{m/min}$, $a=0,25\text{mm}$, $f=0.2\text{mm/rev}$ oli.

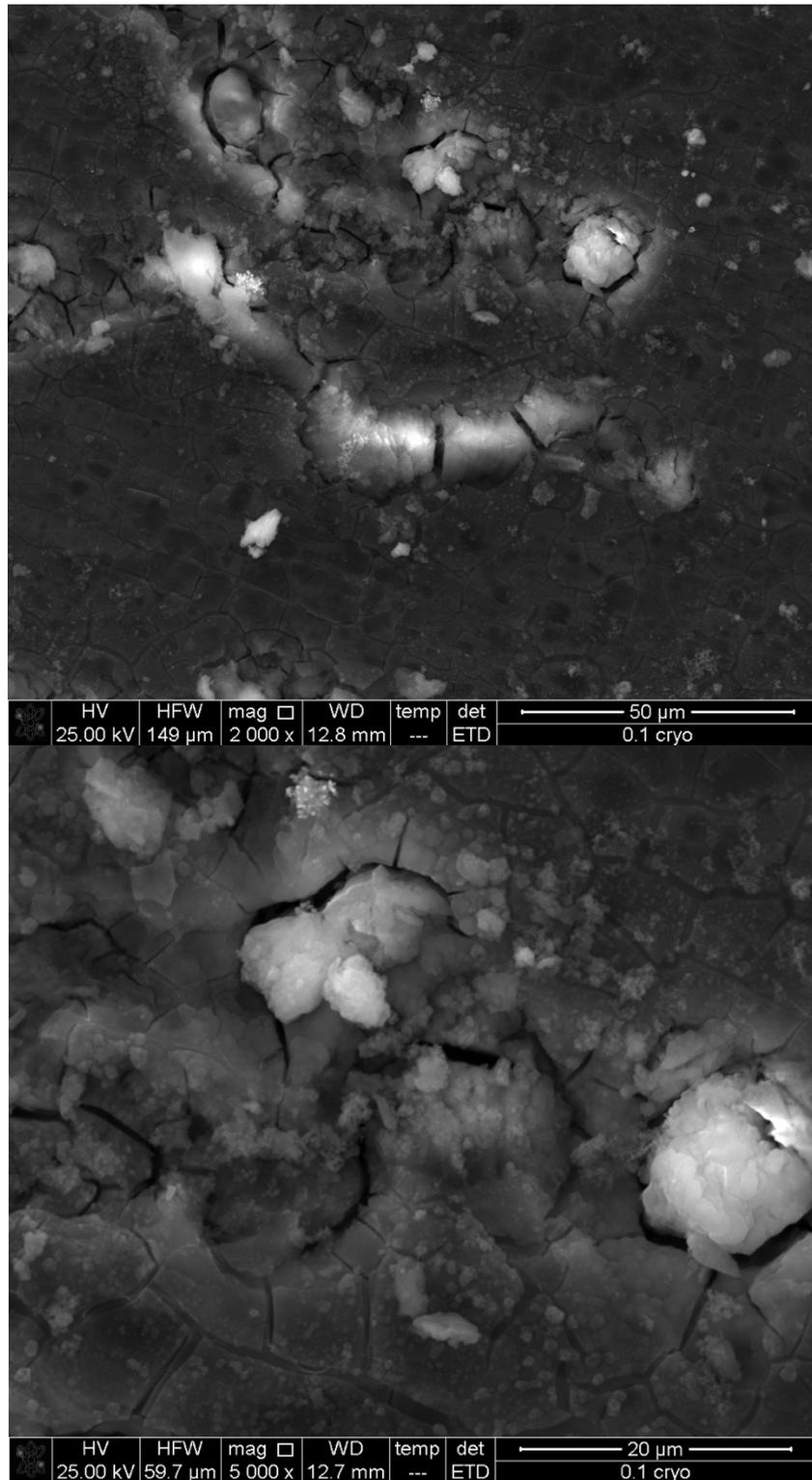


Figura 8.10 Immagini acquisite al SEM a 2000x e 5000x dei prodotti di corrosione depositatesi sul campione tornito con $V_c=100\text{m/min}$, $a=0,25\text{mm}$, $f=0.1\text{mm/rev}$ crio.

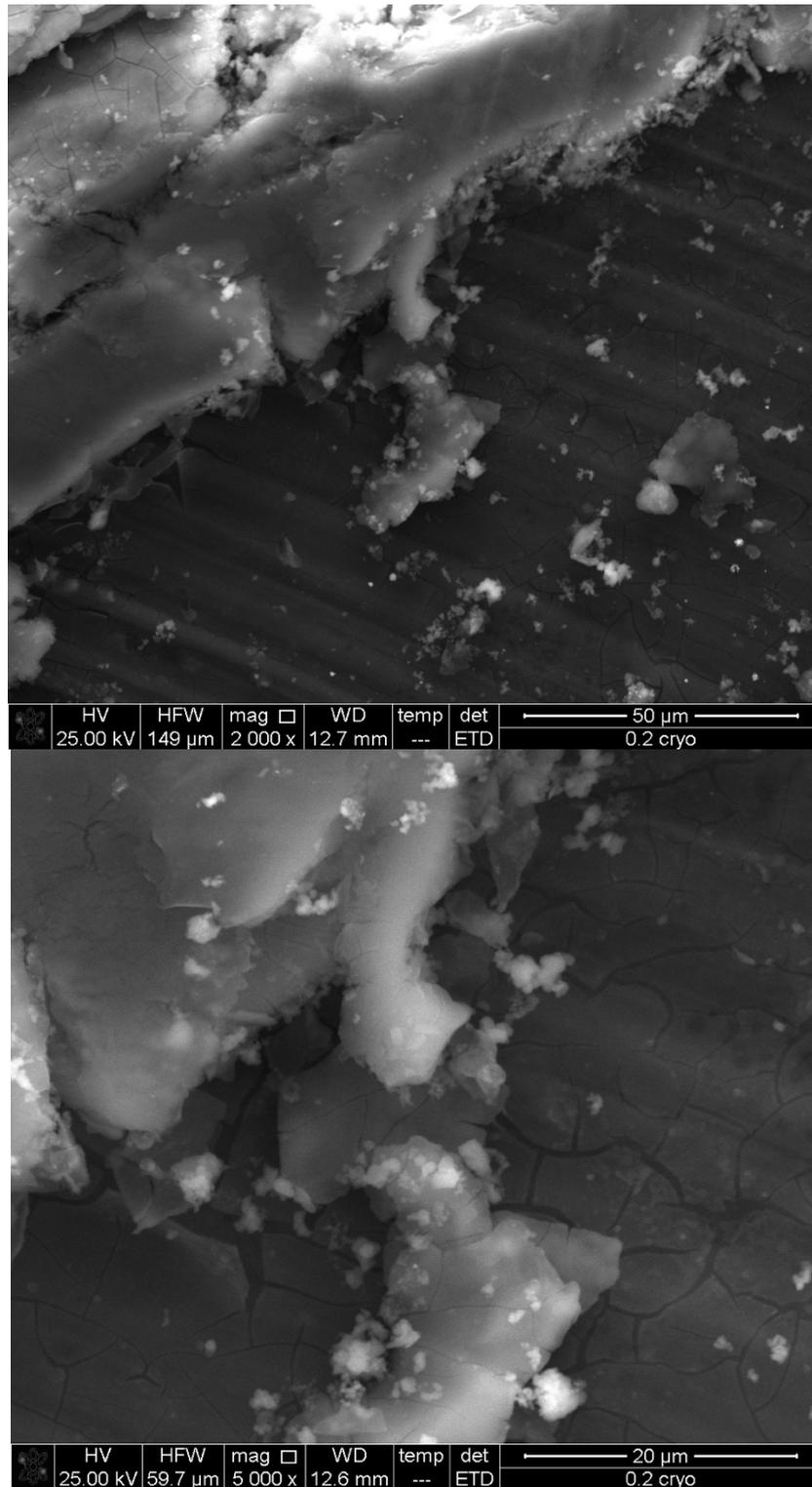


Figura 8.11 Immagini acquisite al SEM a 2000x e 5000x dei prodotti di corrosione depositatesi sul campione tornito con $V_c=100\text{m/min}$, $a=0,25\text{mm}$, $f=0.2\text{mm/rev}$ crio.

La morfologia dei prodotti di corrosione dei campioni a secco e ad oli mostra una distribuzione abbastanza uniforme di un sottile strato di deposito su tutto il campione, con zone localizzate in cui sono evidenti agglomerati. Dal confronto con quanto presente in letteratura, si è potuto affermare la regolarità di questo fenomeno (Ratna Sunil et al., 2016). Sono evidenti infatti in figura 8.6, 8.7, 8.8, 8.9 prodotti di corrosione depositati sotto forma di flakes e sfere, oltre alla presenza di rotture sul layer che riveste l'intera superficie. Se si osservano invece i campioni crio si può notare la differente dimensione e distribuzione dei prodotti di corrosione. Nei campioni lavorati con azoto liquido infatti, non è presente su tutta la superficie il layer di deposito, ma si hanno prevalentemente agglomerati di grosse dimensioni. Collegandosi a quanto detto nel paragrafo precedente a proposito dell'incremento di peso maggiore nei campioni crio rispetto ai "secco" e i lubrificati ad oli, si possono ora avanzare ulteriori considerazioni. La minor bagnabilità dei campioni crio infatti, impedisce il depositarsi di uno strato uniforme di soluzione liquida sulla superficie del campione, e favorisce piuttosto il deposito di goccioline, in zone localizzate. Ciò fa sì che ci siano aree più attaccate ed altre meno, il che ha come conseguenza il depositarsi dei prodotti di corrosione principalmente in alcune zone, possibilmente quelle attaccate dal liquido in precedenza. A favorire ulteriormente il depositarsi dei prodotti di corrosione sotto forma di flakes o agglomerati di forma irregolare, è poi il profilo superficiale frastagliato.

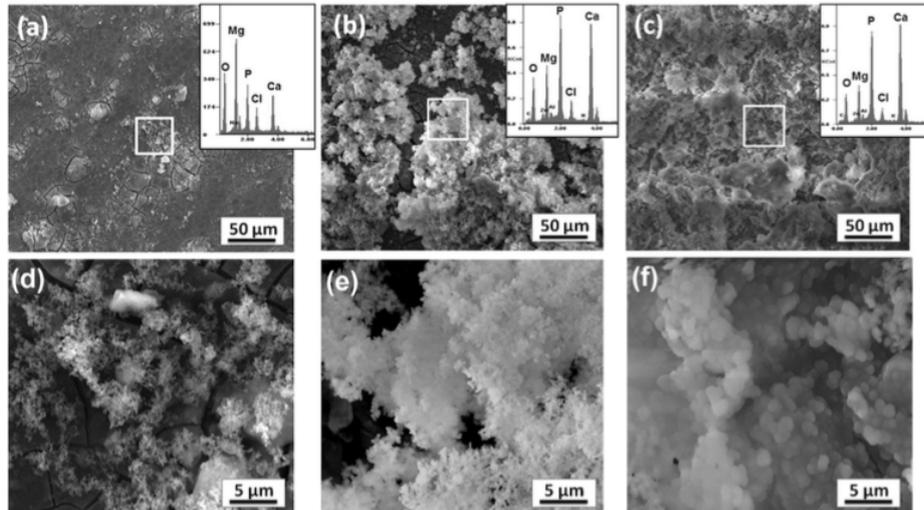


Figura 8.12 Immagini raccolte al SEM e risultati di analisi EDS tratte da *In vitro and in vivo studies of biodegradable fine grained AZ31 magnesium alloy produced by equal channel angular pressing B*. Ratna Sunil, T.S. Sampath Kumar, Uday Chakkingal, V. Nandakumar, Mukesh Doble, V. Devi Prasad, M. Raghunath.

Oltre alle analogie relative all'aspetto dei prodotti di corrosione, dall'analisi elementare EDS anche per quanto riguarda la composizione di detti prodotti i risultati sono stati in linea con le aspettative. Infatti secondo quanto presente in letteratura, ci si aspettava la presenza principalmente di P (fosforo) e Ca (calcio) (Ratna Sunil et al., 2016), dovuta alla formazione di fasi minerali Ca/P dopo l'immersione, le quali inoltre inibiscono la degradazione. È infatti possibile che, a contatto con la soluzione, il magnesio formi $Mg_3(PO_4)_2$, nonostante i picchi del fosforo non siano così evidenti. Oltre al fosfato di magnesio, quando Mg è immerso in soluzioni acquose, forma idrossido di magnesio $Mg(OH)_2$, a seguito della reazione di corrosione del magnesio, la quale agisce come barriera auto-protettiva del metallo, contro un'ulteriore corrosione. In presenza di ioni cloro però, la formazione di sali di $MgCl_2$ riesce a distruggere l'idrossido protettivo e ad incrementare la velocità di degradazione del magnesio. Questo fenomeno è particolarmente accentuato in soluzione SBF, in quanto gli ioni cloruro sono presenti in concentrazione elevata, visto l'elevato numero di sostanze a base Cl presenti in soluzione (capitolo 7, par. 7.3). Ciò nonostante

dall'analisi EDS non compare la presenza di Cl, probabilmente a causa del precario funzionamento dello strumento, il quale oltretutto non ha permesso di portare a termine tutte le prove (manca l'analisi dei campioni lavorati con criogenico). Confermata è invece la presenza di calcio e fosforo.

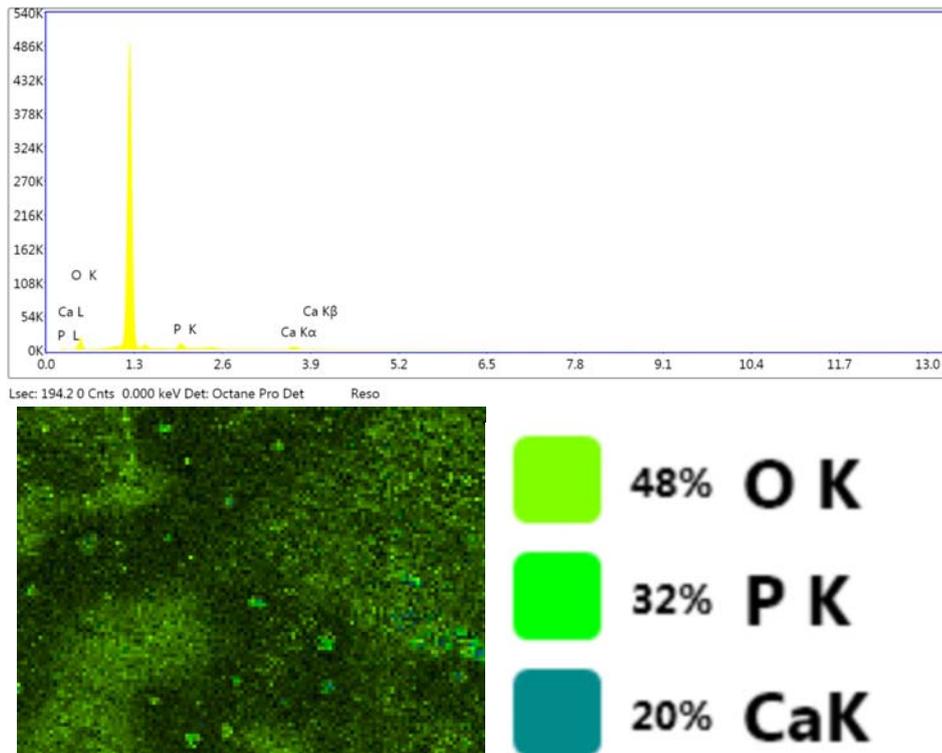
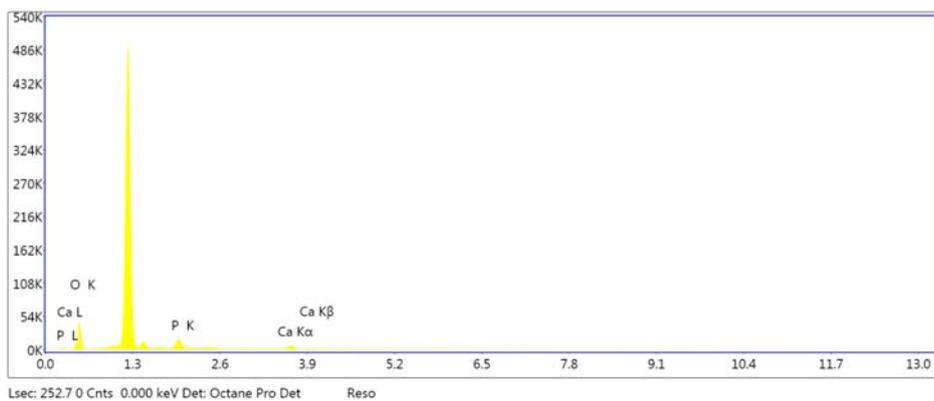


Figura 8.13 Risultati analisi EDS per il campione $f=0,1\text{mm/rev}$ secco.



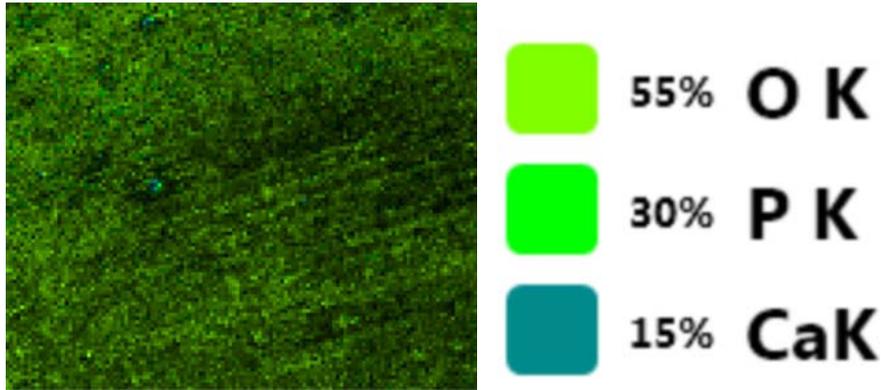


Figura 8.14 Risultati analisi EDS per il campione f=0,2mm/rev secco.

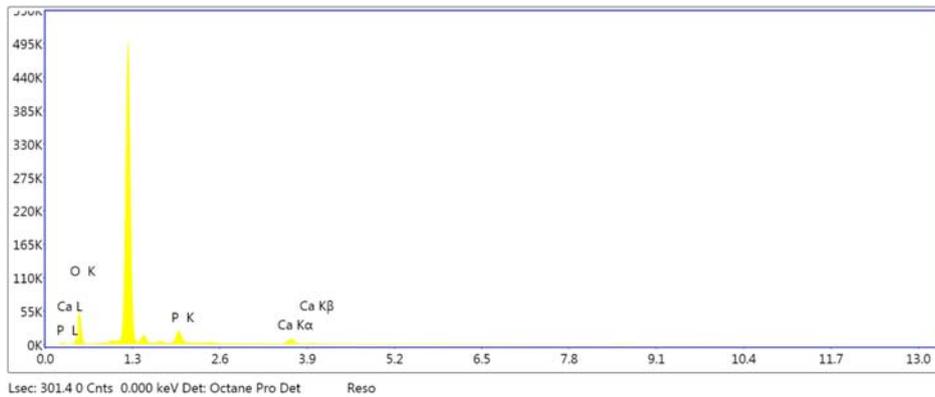
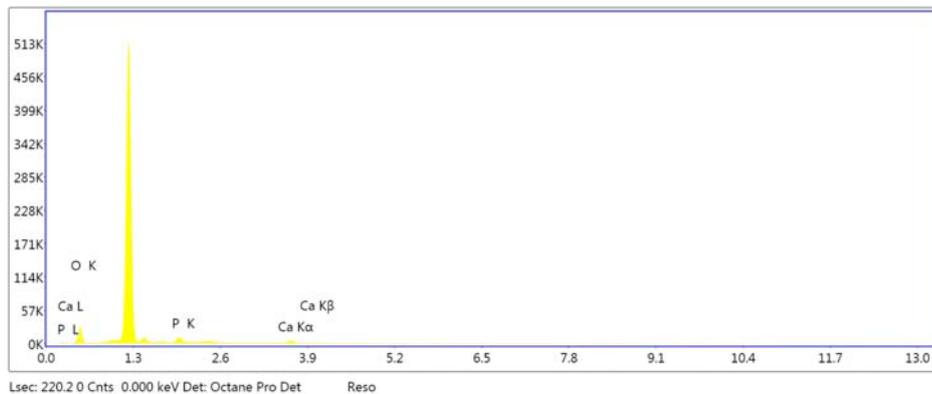


Figura 8.15 Risultati analisi EDS per il campione f=0,1mm/rev oli.



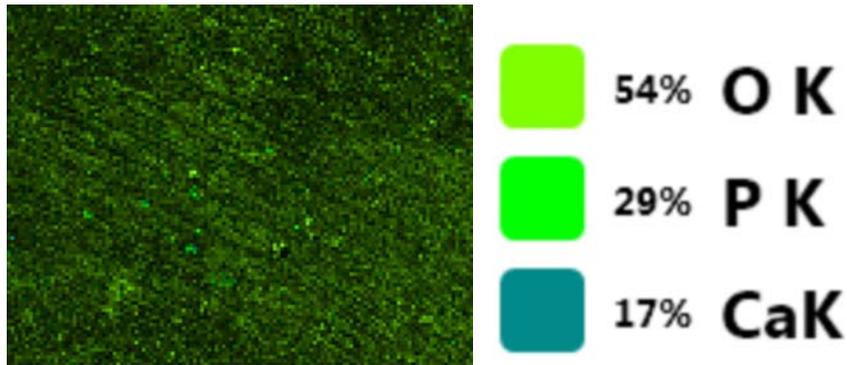


Figura 8.16 Risultati analisi EDS per il campione $f=0,2\text{mm/rev oli}$.

Come già annunciato dall'analisi SEM-EDS è emersa la presenza di P e Ca, oltre ovviamente all'ossigeno degli ossidi ed idrossidi. Dall'osservazione dei grafici inoltre si nota un picco maggiore di tutti gli altri, il quale indica ovviamente la presenza di Mg.

8.6 Osservazioni e considerazioni

Le prove di corrosione hanno portato ad ottenere le curve di polarizzazione dei sei campioni; da queste è stato quindi possibile ricavare i valori di I_{corr} e V_{corr} . Dall'analisi delle correnti di corrosione è emersa una maggiore resistenza dei campioni torniti con criogenico, piuttosto marcata, dovuta probabilmente alla coesistenza di una serie di condizioni favorevoli: microstruttura, stress residui, buona qualità superficiale. Complessivamente quindi si può affermare la superiorità del trattamento criogenico in termini di resistenza alla corrosione rispetto ai tradizionali metodi a secco e con olio-lubrificazione.

Per quanto riguarda invece i risultati delle prove di immersione in SBF, seppur non sia stato possibile eseguire i test al completo, prima per l'indisponibilità della soluzione a base di cromo, e poi per il guasto al dispositivo per l'analisi EDS, è comunque possibile trarre delle ipotesi. I campioni lavorati con criogenico, i quali presentano maggior deposito di materiale a causa della superficie molto frastagliata e della marcata presenza di geminati, hanno però manifestato il

fenomeno in modo localizzato. Ciò nonostante, alla luce dell'applicazione a cui sono destinate le viti realizzate con questa lega di AZ31, questo comportamento non è vantaggioso nel suo complesso. Per questo motivo se si deve pensare ad una soluzione, provvisoria, per questo tipo di problema, si potrebbe pensare alla realizzazione di rivestimenti utilizzando un materiale anch'esso biocompatibile, oppure in alternativa si può provare a migliorare la qualità della superficie, in termini di rugosità, profilo e quindi bagnabilità, come verrà illustrato nel seguente capitolo.

Capitolo 9

9. Ulteriori Attività

9.1 Introduzione

Per lo sviluppo del presente lavoro, oggetto di questa tesi di laurea, si sono seguite delle linee guida definite inizialmente, le quali hanno permesso di delineare l'obiettivo finale, ovvero lo studio dei parametri di lavorazione e la loro influenza sulla resistenza alla corrosione e sulla surface integrity della lega di magnesio AZ31, e la modalità per raggiungerlo. Accanto alle attività previste, però, nel corso degli studi, sulla base degli esiti positivi e anche negativi ottenuti dalle prove, si sono affiancate nuove idee e nuove possibilità di studio.

Per questo motivo, terminate le prove finora descritte, e formulate le parziali conclusioni, si è deciso di dedicarsi ad ulteriori studi, al fine di poter sperimentare, almeno parzialmente, ulteriori campi di interesse.

L'attenzione si è quindi rivolta verso due attività:

- trattamento termico: durante la caratterizzazione del materiale di partenza, AZ31 tal quale, dall'osservazione della microstruttura al microscopio ottico, e dalla misurazione della dimensione del grano, erano emersi problemi legati alla disomogeneità della grana cristallina. Detta problematica si è poi fatta sentire anche in sede di valutazione della microstruttura dei campioni torniti, in quanto la lavorazione meccanica, trattandosi di tornitura di semifinitura, non è riuscita a rigenerare il grano. Di conseguenza i risultati attesi, a proposito ad esempio della formazione di uno strato di grana nanometrica in prossimità della superficie tornita con criogenico

(Dinesh et al., 2015), non sono risultati così evidenti come previsto. Si è quindi deciso di provare ad effettuare un trattamento termico di ricottura su un pezzo di barra di AZ31, da sottoporre poi alla lavorazione di tornitura, per vedere se ciò avrebbe dato beneficio o meno alla microstruttura, essendo quest'ultima strettamente legata alla resistenza alla corrosione del materiale.

- Effetto loto e super-idrofobicità: scostandosi per un momento dal settore biomedicale, e concentrandosi sul problema della bagnabilità, si è giunti a conoscenza della cosiddetta teoria dell'effetto loto. Studi sui modelli biomimetici, ovvero di specie animali e vegetali presenti in natura, hanno portato ad identificare la superficie del fiore di loto come un esempio perfetto di superficie non bagnabile, grazie ad una determinata struttura gerarchica superficiale (Bhushan & Jung, n.d.). Rispetto al problema della realizzazione di viti in magnesio per applicazioni biomedicali, si è cercato di studiare la morfologia della superficie del fiore di loto, al fine di riprodurla, seppur con i limiti operativi del caso, sulla superficie dei campioni torniti. Accanto a ciò, essendo emersi evidenti limiti nel poter realizzare ciò in tutti i suoi aspetti, si è ipotizzata la realizzazione di un layer studiato ad hoc, il quale potrebbe quindi riprodurre esattamente la superficie del fiore di loto.

Questi studi hanno permesso di arrivare a risultati soddisfacenti, seppure non sia stato possibile effettuare tutto il ciclo di prove necessario per la formulazione di una teoria vera e propria.

9.2 Trattamento termico

Essendo lo scopo l'ottenimento di una grana cristallina più omogenea e fine, si è deciso di effettuare un trattamento termico di ricottura di omogeneizzazione, in

modo tale da uniformare e, se possibile, affinare la microstruttura.

La ricottura di omogeneizzazione viene eseguita portando la lega alle massime temperature consentite, prossime alla linea solidus, per tempi generalmente lunghi, comunque tali di portare in soluzione nel Mg le fasi precipitate, rendere omogenea la soluzione solida, e globulizzare eventuali impurezze insolubili. A questa permanenza dovrà seguire un raffreddamento lento tale da non creare tensioni e soluzioni soprassature. Il risultato della ricottura di omogeneizzazione è quindi essere una lega in equilibrio stabile, priva di tensioni con microstruttura costituita da soluzione solida omogenea, priva di liquazioni e segregazioni interdendritiche, nella quale sono finemente e uniformemente distribuite le fasi riprecipitate durante il raffreddamento lento. Tipicamente il trattamento di omogeneizzazione tende, per le leghe di Mg, ad essere assimilabile al trattamento di tempra di soluzione. Proprio per questo nella pratica industriale sui getti si esegue sempre la tempra di soluzione, mentre per le leghe di lavorazione plastica il trattamento di omogeneizzazione assume un significato diverso, in funzione della loro deformabilità che può avvenire esclusivamente a caldo (Elio, Termici, Gianotti, & Torino, 1990).

9.2.1 Ricottura AZ31

Per la scelta dei parametri di ricottura ci si è documentati in letteratura, considerando le prestazioni del forno disponibile per effettuare il trattamento e la dimensione del pezzo da riscaldare. Il forno utilizzato, presente all'interno del laboratorio del Dipartimento di Ingegneria Meccanica a Padova, prodotto ed acquistato presso l'azienda Prederi Vittorio presentava potenza 2,6 kW e temperatura massima raggiungibile 1200°C. Per la valutazione invece del tempo di trattamento, comprendente quindi riscaldamento, mantenimento e raffreddamento, si è inizialmente presa in considerazione la dimensione del pezzo da riscaldare, accanto alla

potenza del forno. Essendo però il pezzo di piccole dimensioni, diametro 30mm e lunghezza del cilindro 100mm, e la potenza del forno abbastanza elevata, si sono potuti trascurare i tempi di raggiungimento della temperatura in modo uniforme.

Si è quindi optato per una temperatura di trattamento di 340°C, e un tempo di mantenimento di 3h. Una volta terminata questa fase, si è fatto avvenire un raffreddamento lento in aria (la temperatura esterna era di circa 30 °C).

Completata l'esecuzione del trattamento il campione è stato sottoposto alla lavorazione meccanica di tornitura, al fine di vedere i risultati del trattamento direttamente sul prodotto lavorato.

I parametri di taglio che si sono scelti, al fine di rendere questa unica prova quanto più esemplificativa possibile sono stati: $V_c=100\text{m/min}$, $a=0,25\text{mm}$, $f=0,2\text{mm/rev}$ in condizioni di lubrificazione criogenica.

9.2.2 Caratterizzazione campione ricotto

Una volta tornito, il campione è stato portato nei laboratori di caratterizzazione metallografica dove è stato inglobato in resina a freddo, lucidato ed attaccato chimicamente. La procedura di lucidatura e di chemical etching è stata la medesima enunciata al capitolo 4 (par. 4.3). Il campione è stato quindi osservato al microscopio ottico, e sono state acquisite delle immagini, a diversi ingrandimenti, dalle quali è stato possibile confrontare la grana del campione ricotto con quella del non trattato. Si riporta quindi di seguito il confronto eseguito:

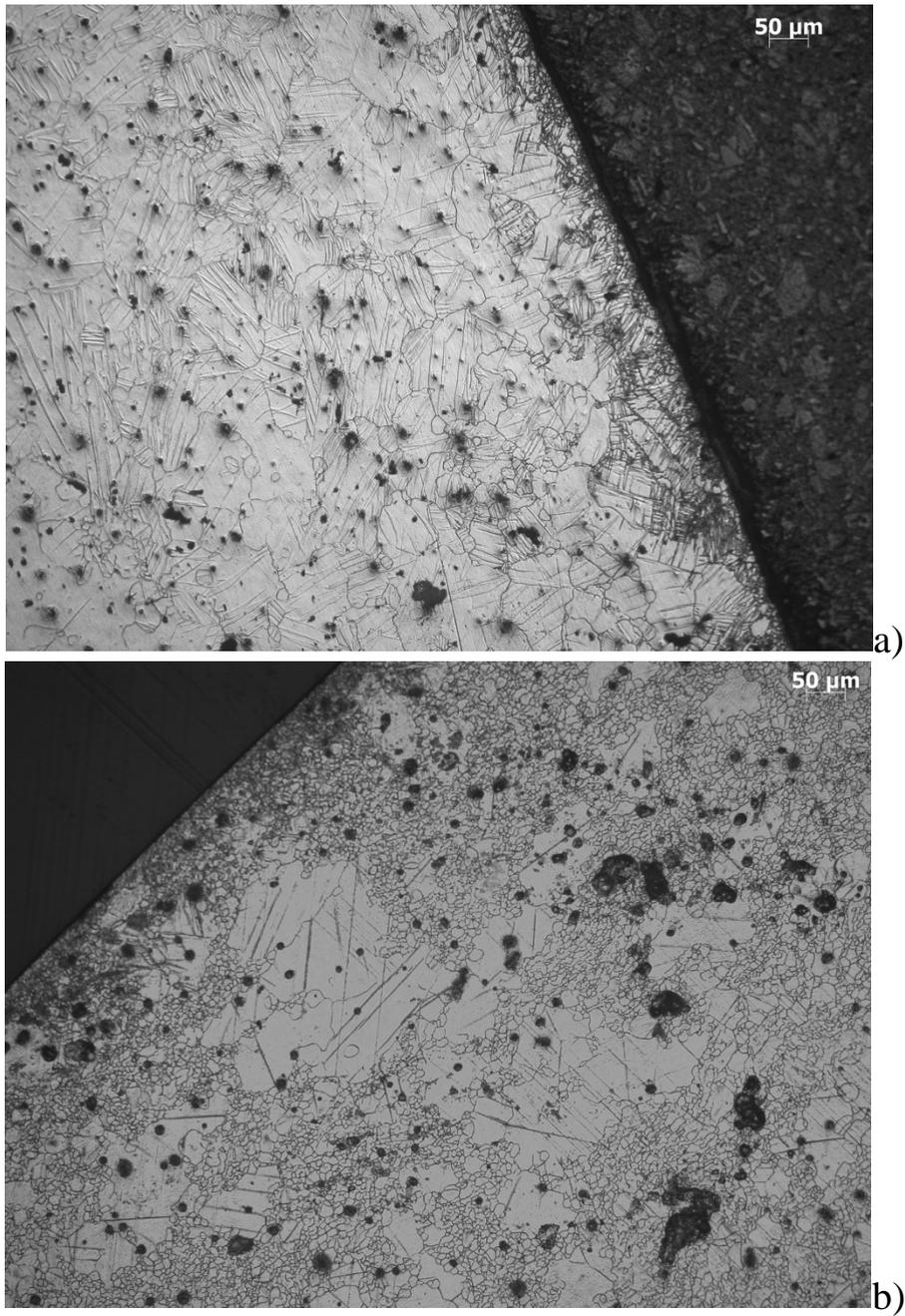


Figura 9.1 Immagini 100x: a) campione ricotto tornito con $V_c=100\text{m/min}$, $a=0,25\text{mm}$, $f=0,2\text{mm/rev}$ crio b) campione tornito con $V_c=100\text{m/min}$, $a=0,25\text{mm}$, $f=0,2\text{mm/rev}$ crio.

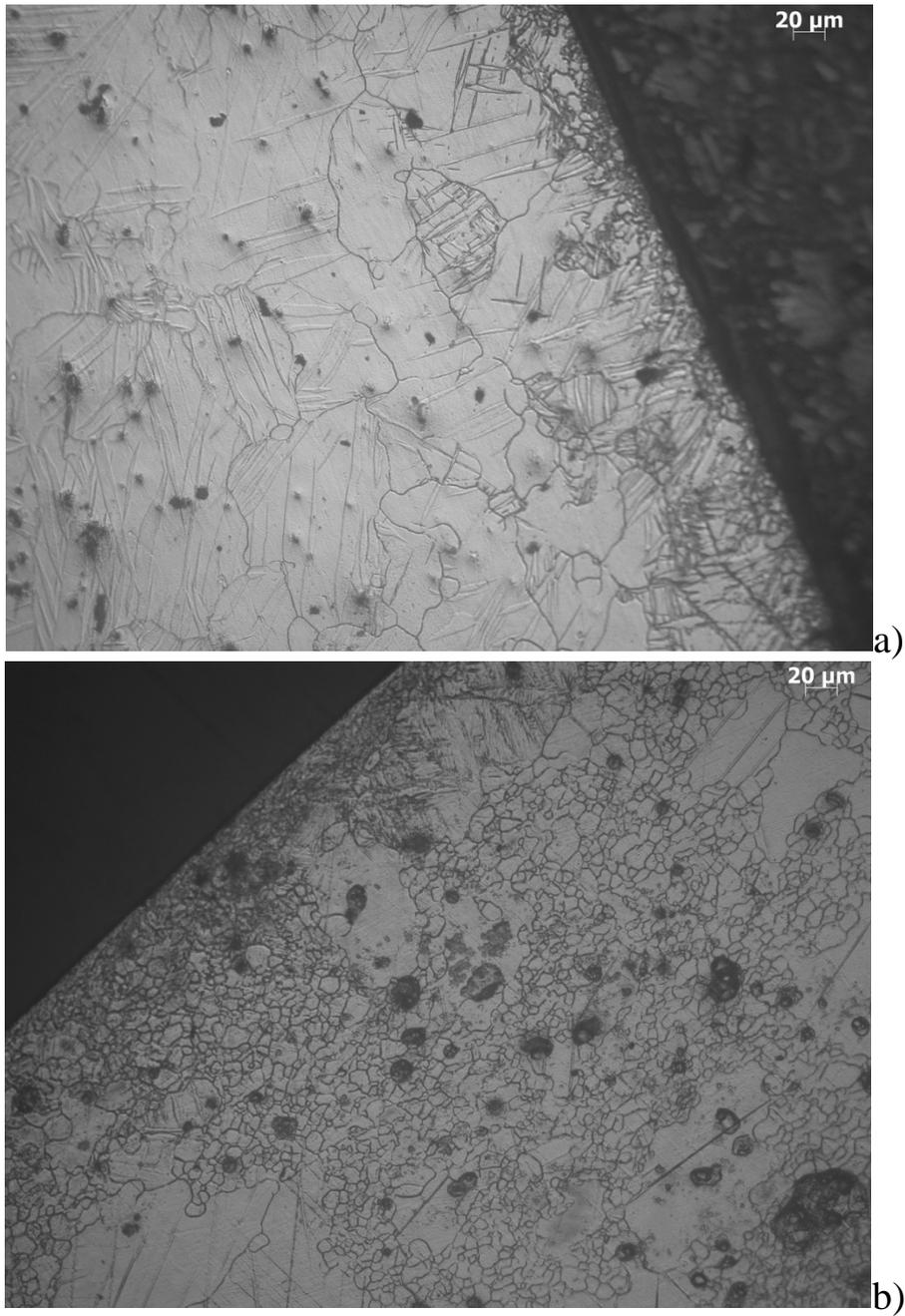


Figura 9.2 Immagini 200x: a) campione ricotto tornito con $V_c=100\text{m/min}$, $a=0,25\text{mm}$, $f=0,2\text{mm/rev}$ crio b) campione tornito con $V_c=100\text{m/min}$, $a=0,25\text{mm}$, $f=0,2\text{mm/rev}$ crio.

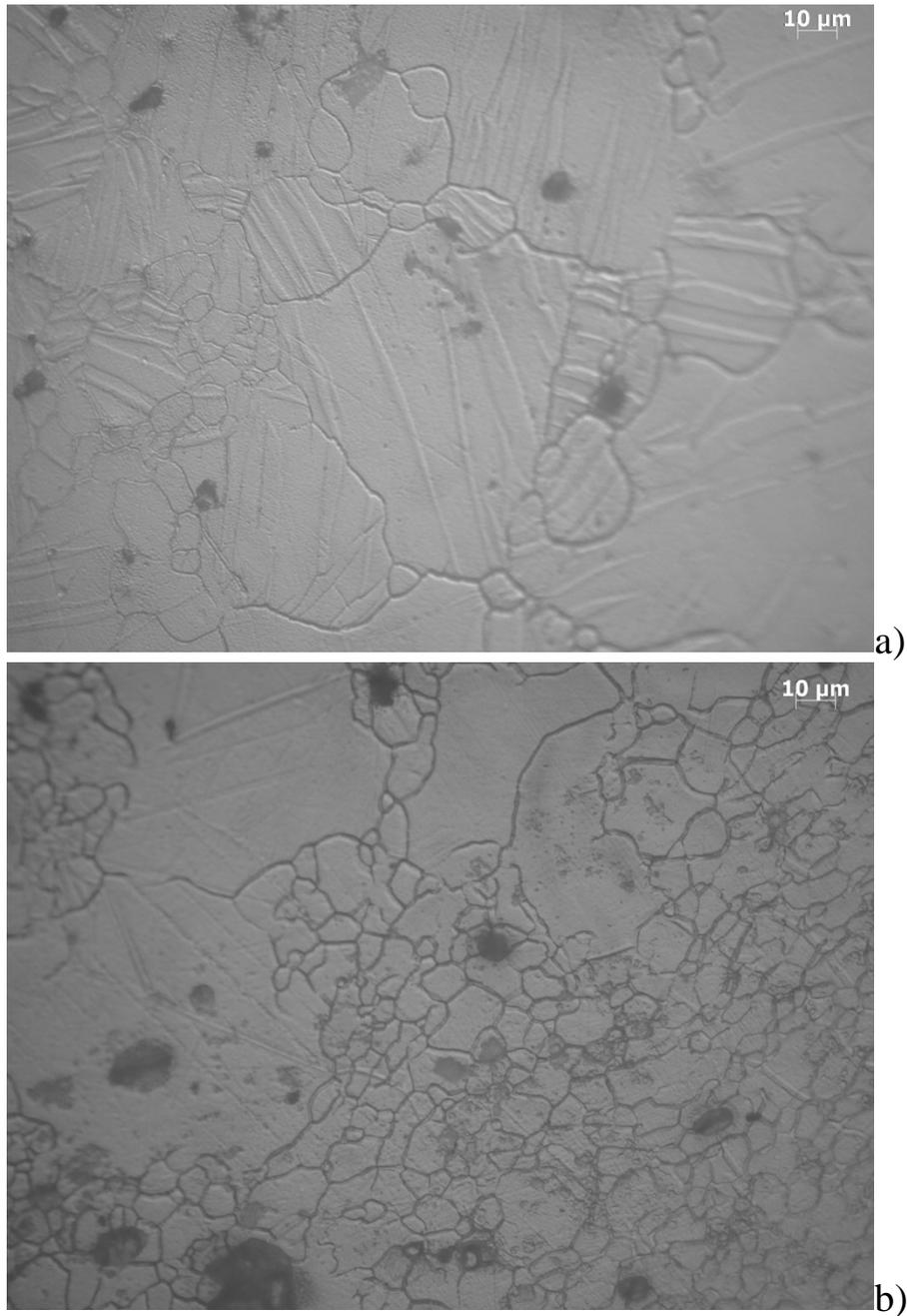


Figura 9.3 Immagini 500x: a) campione ricotto tornito con $V_c=100\text{m/min}$, $a=0,25\text{mm}$, $f=0,2\text{mm/rev}$ crio b) campione tornito con $V_c=100\text{m/min}$, $a=0,25\text{mm}$, $f=0,2\text{mm/rev}$ crio.

Osservando le immagini riportate in figura 9.1, 9.2, 9.3 si possono notare gli effetti del trattamento termico. A livello di affinamento della grana non si vedono grandi differenze, ma questo era secondario come obiettivo, in quanto numerosi studi hanno provato la difficoltà nel modificare la dimensione dei grani di un prodotto già

lavorato per deformazione plastica in lega di magnesio (Elio et al., 1990). Più interessante è invece notare come la ricottura abbia portato ad una maggiore omogeneizzazione. Si sono infatti notevolmente ridotte, e in alcune zone addirittura eliminati i grossi grani che invece si vedono nelle figure b) a ciascun ingrandimento. Per quanto riguarda il layer influenzato dalla tornitura criogenica non si osservano differenze di aspetto, rispetto a quello dei campioni non ricotti.

Se si vanno invece ad effettuare delle prove di microdurezza Vickers, eseguite secondo la procedura già esposta al capitolo 3 (par. 3.4), emergono differenze di notevole importanza. Infatti dalle misure dell'impronta emerge un incremento di durezza in prossimità della superficie tornita che arriva fino al 50% (95HV contro i 60HV del materiale di partenza), mentre invece con i campioni torniti non ricotti si arrivava solamente al 30%. L'incremento di durezza, si ricorda, è conseguente alle basse temperature raggiunte dalla superficie del campione a causa della lubrificazione criogenica, le quali dopo la deformazione dovuta al machining causano un spontaneo incrudimento (Dinesh et al., 2015).

Questo risultato, in relazione all'obiettivo del progetto in esame, consente di affermare l'effettiva efficacia del trattamento di ricottura, e la necessità quindi di utilizzare come prodotto di partenza, un AZ31 caratterizzato da una certa omogeneità microstrutturale. Tutto ciò va a confermare ulteriormente quanto già era stato osservato nel corso di studi passati, quando si era potuta osservare l'influenza della dimensione del grano nell'incremento di durezza, e quindi sulla generazione di stress residui in superficie, i quali rafforzano il materiale in termini di resistenza alla corrosione (Outeiro et al., 2006).

Campioni	a (µm)	1^impronta			2^impronta			3^impronta			4^impronta		
		x (µm)	d=a+x (µm)	HV	x (µm)	d=a+x (µm)	HV	x (µm)	d=a+x (µm)	HV	x (µm)	d=a+x (µm)	HV
100m/min	20	12,6	32,6	87,2	12	32	90,5	12,1	32,1	90	14,1	34,1	80,2
f=0,2mm/re		10	30	103	11,3	31,3	95,2	11,5	31,5	93,4	11,7	31,7	92,3
v a=0,25mm			20			20			20			20	
media						92,85				91,70			86,25
dev. Std						3,32				2,40			8,56

Tabella 9.1 Valori di microdurezza Vickers del campione ricotto e tornito con lubrificazione criogenica, Vc=100m/min, a=0,25, f=0,2.

9.2.3 Determinazione della rugosità superficiale

Una volta appurata la maggior durezza superficiale del campione ricotto, si è proceduto con l'esecuzione di una parte della campagna prove che ha permesso di studiarne la qualità superficiale.

La determinazione della rugosità superficiale è stata fatta attraverso scansioni al profilometro, analogamente a quanto già operato per i campioni non trattati termicamente.

I valori di Ra e di Rt ottenuti si riportano di seguito:

	Ra [μm]	Rt [μm]
f=0,2mm/rev crio ricotto	0,273	2,96
	0,259	2,209
	0,349	3,898
	0,203	1,849
	0,204	1,089
	0,200	1,412
	0,191	1,203
media	0,240	2,089
dev. Std	0,058	1,028

Tabella 9.2 Dati numerici ottenuti dalle prove di rugosità tramite scansione al profilometro delle superfici tornite dopo ricottura.

Per quanto riguarda la rugosità espressa in termini di Ra, si osserva una diminuzione, rispetto a quanto riscontrato per il campione tornito nelle medesime condizioni operative, ma senza trattamento termico. Infatti Ra assume ora un valore di 0,240 μm , contro i 0,345 μm del non ricotto, il che significa che si è ottenuta una superficie meno rugosa del 30%, e quindi una migliore qualità superficiale. Se si osserva invece il valore di Rt, esso risulta minore rispetto al caso non ricotto, dove si era trovato un Rt di 4,008 μm , e sembra invece assestarsi vicino ai valori che si erano trovati per i campioni a secco e lubrificati, che erano stati entrambi di circa 2,6 μm .

Se si considera poi il profilo e la topografia, illustrati in figura 9.4, si possono riconfermare le considerazioni fatte a proposito dell'effetto del criogenico, il quale tende a generare superfici dal profilo frastagliato, come visibile in figura 9.4.

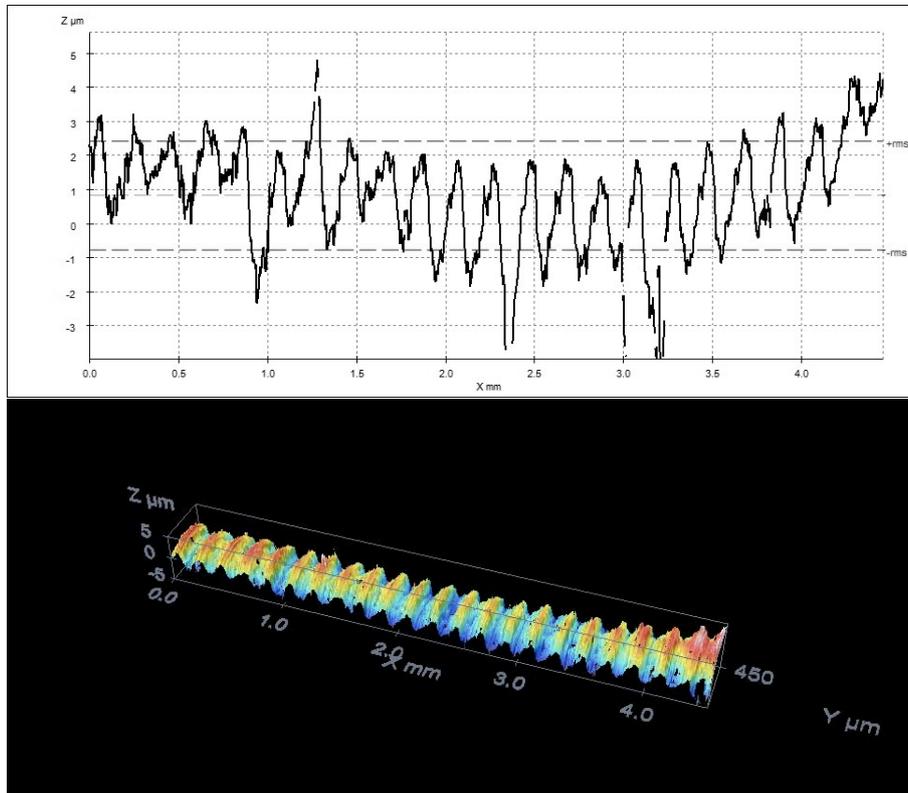


Figura 9.4 Profilo superficiale e topografia del campione ricotto e tornito con lubrificazione criogenica, $V_c=100\text{m/min}$, $a=0,25\text{mm}$, $f=0,2\text{mm/rev}$.

Il campione ricotto quindi, in termini di qualità superficiale ha mostrato un generale miglioramento, sia in termini di R_a che di R_t . Il primo di questi parametri influisce sulla qualità superficiale propriamente considerata, il secondo, per il quale si è osservato un miglioramento del 50%, sulla regolarità della superficie. Nonostante i miglioramenti numerici dei valori di rugosità il profilo e la topografia non si discostano, in quanto a morfologia, da quelle dei campioni non ricotti. La superficie è comunque frastagliata ed a tratti irregolare, ed è presente il già osservato “doppio picco”.

9.2.4 Prove di bagnabilità

Non essendo stato possibile effettuare prove di immersione in SBF e prove di corrosione, le prove per la caratterizzazione della qualità superficiale si sono focalizzate sulla determinazione dell'angolo di bagnabilità.

Il banco prova utilizzato, e la procedura operativa è identica a quella già illustrata al capitolo 7, al fine di rendere i dati di output confrontabili tra loro. Anche in questo caso le prove sono state fatte utilizzando prima acqua distillata e poi soluzione SBF.

Campione	Prova	θ left	θ right	Media totale	Dev. Std.
f=0,2 mm/rev crio ricotto	1	73,744	78,171		
	2	70,580	73,367		
	3	71,763	73,663		
	4	70,953	73,718		
	5	80,973	81,354		
	6	86,530	80,751		
	7	80,971	80,792		
m		76,502	77,402	76,952	0,637
Dev.std.		6,278	3,714		

Tabella 9.3 Valori di angolo di contatto per il campione ricotto, prova condotta con acqua distillata, calcolati rielaborando le immagini acquisite, con il programma ImageJ.

Campione	Prova	θ left	θ right	Media totale	Dev. Std.
f=0,2 mm/rev crio ricotto	1	69,856	70,342		
	2	68,899	71,213		
	3	70,567	69,004		
	4	70,344	70,789		
	5	71,134	71,002		
	6	72,650	72,554		
	7	70,432	69,788		

m		70,555	70,670	70,612	0,082
Dev.std.		1,156	1,128		

Tabella 9.4 Valori di angolo di contatto per il campione ricotto, prova condotta con simulated body fluid, calcolati rielaborando le immagini acquisite, con il programma ImageJ.



Figura 9.5 Immagine della goccia appoggiata sul campione ricotto e poi tornito, durante le prove con acqua distillata.

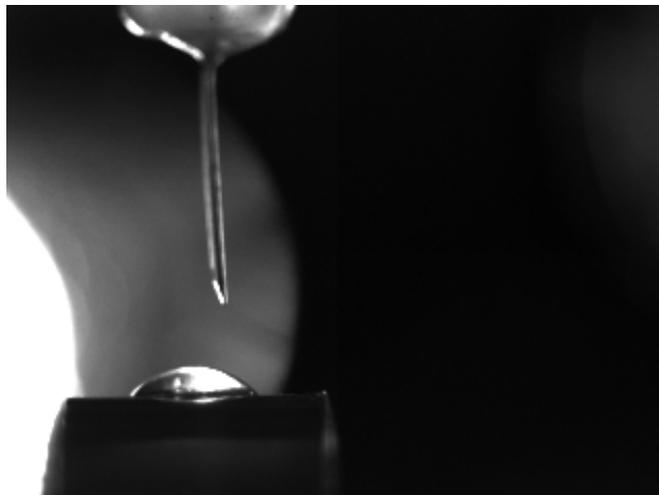


Figura 9.6 Immagine della goccia appoggiata sul campione ricotto e poi tornito, durante le prove con simulated body fluid.

Se si confrontano i dati ottenuti con il campione non ricotto, e lavorato con gli stessi parametri e condizioni di taglio non emergono differenze rilevanti. Si ricorda che i valori trovati, come esposto al capitolo 7, erano stati $75,51^\circ$ per la prova in H_2O , e $74,17^\circ$ per quella in SBF.

L'angolo di contatto è ancora una volta maggiore rispetto a quello dei campioni a secco e ad oli, il che riconferma la minor bagnabilità dei campioni torniti con criogenico, caratterizzati da una superficie frastagliata, la quale ostacola la propagazione della goccia tra le valli irregolari e numerose presenti tra i picchi principali.

9.2.5 Osservazioni e considerazioni

Il trattamento di ricottura effettuato ha portato all'ottenimento di parziali risultati positivi: infatti si sono osservati miglioramenti sia per quanto riguarda l'omogeneità della microstruttura (in particolar modo della dimensione del grano), sia per la rugosità, la quale è risultata minore, sia come Ra che come Rt, rispetto a quella dei campioni non trattati termicamente. In termini di bagnabilità invece non sono emerse differenze rilevanti, probabilmente in virtù del fatto che essa è influenzata dalla morfologia della superficie e quindi dal processo di lavorazione meccanica (utensile, feed rate, velocità di taglio, ...).

Sulla base di queste considerazioni, si evince la necessità di lavorare con materiali microstrutturalmente omogenei, oppure, nel caso in cui non fosse possibile, come successo nel corso di questi studi, il trattamento di ricottura rappresenta una soluzione ragionevole. Inoltre, essendosi sperimentato un unico ciclo di trattamento, non si esclude la possibilità di testare altri iter di ricottura, in termini di temperatura, durata e apparecchiatura utilizzata.

9.3 Effetto Loto e super-idrofobicità

Tecnicamente nelumbo Adans, è un genere di piante acquatiche, unico genere della famiglia delle Nelumbonaceae, comparse sulla terra 80 milioni di anni fa. Comprende due sole specie, originarie di America, Asia e Australia, con foglie molto decorative e

grandi fiori di colore bianco, rosa, giallo e rosso, note col nome di fior di loto.

Le proprietà caratteristiche delle foglie di questa pianta, idrorepellenza e capacità di autopulirsi, ispirano la progettazione e la produzione di materiali utili in diverse applicazioni tecnologiche. Queste caratteristiche sono dovute a una particolare topologia, o struttura geometrica, della superficie della foglia.

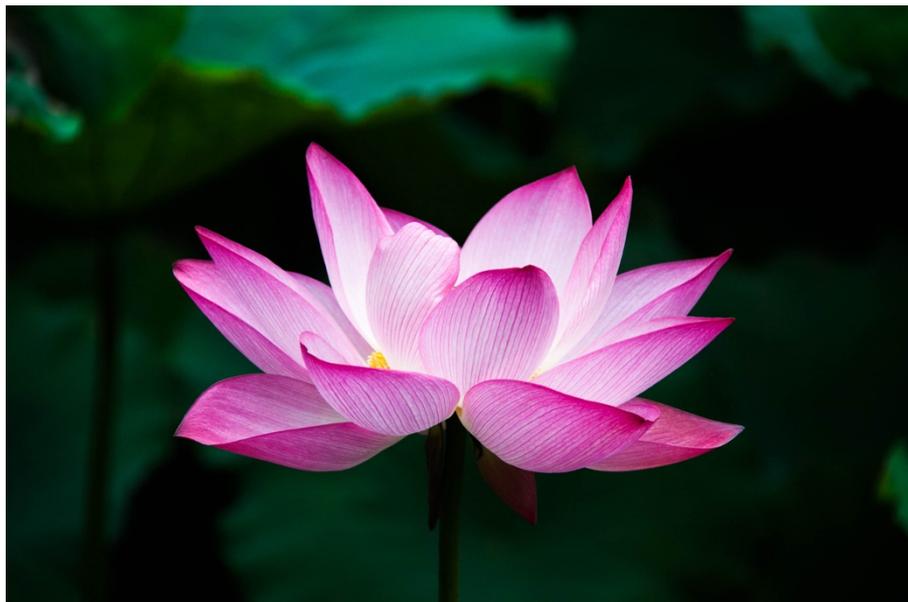


Figura 9.7 Esempio di fiore di loto asiatico.

Oggi conosciamo oltre 200 piante con caratteristiche simili a quelle del loto, ovvero piante che sono super-idrofobiche, vale a dire che repellono l'acqua, e sono autopulenti. Ma il loto è la più nota, tanto che si parla di «effetto loto» per descrivere questa capacità di autopulirsi: piccole gocce d'acqua sulla foglia assumono una forma quasi sferica e rotolano via rapidamente anche solo con basse inclinazioni della foglia, trascinando anche eventuali particelle di sporco presenti sulla superficie.

La bagnabilità di una superficie, come esposto al capitolo 7, si caratterizza principalmente tramite l'angolo di contatto di una gocciolina d'acqua, ovvero l'angolo che la tangente alla gocciolina nel punto di contatto forma con la superficie stessa. Angoli vicini a zero gradi sono

caratteristici di goccioline piatte e quindi superfici bagnabili ovvero altamente idrofiliche, mentre all'opposto angoli prossimi a 180 gradi denotano goccioline sferiche e quindi superfici idrorepellenti, ovvero altamente idrofobiche. Per convenzione si definisce una superficie idrofilica per angoli di contatto minori di 90 gradi e idrofobica quando l'angolo è maggiore di 90 gradi. Questo angolo, come noto, dipende ovviamente dalla composizione chimica della superficie e certamente i nanocristalli di cera idrofobica che si trovano sulla foglia tendono ad aumentarlo significativamente. Ma il segreto del loto non è banalmente questo. Una foglia di loto è infatti composta da un materiale che intrinsecamente ha un angolo di contatto attorno ai 100 gradi mentre l'angolo di contatto dell'intera struttura della foglia supera i 150 gradi. Il vero segreto è nella geometria stessa, che già con Einstein si è dimostrata più influente del previsto nel mondo fisico, e in particolare nella topologia superficiale della foglia (Pugno, 2013).

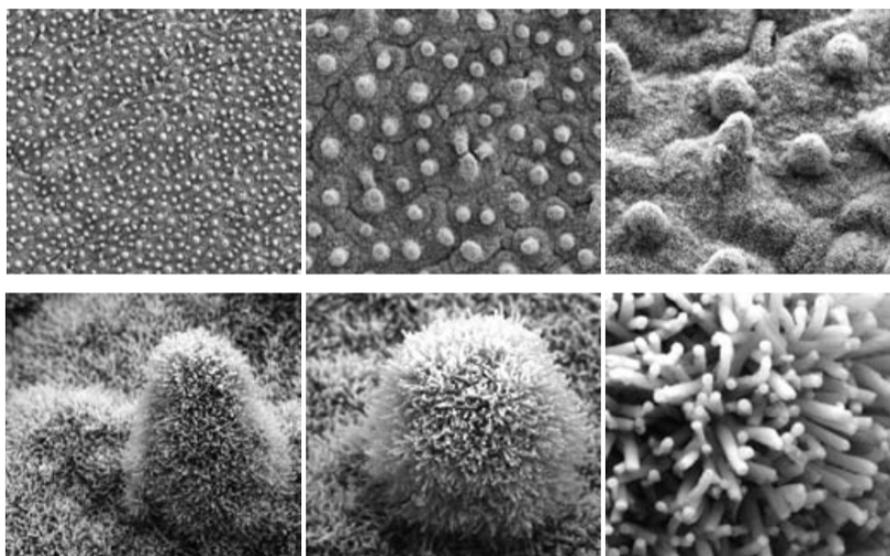


Figura 9.8 Immagini a ingrandimento crescente (da sinistra a destra) di una foglia di loto al microscopio a scansione elettronica, la superficie è composta da protuberanze distanti poche decine di micrometri l'una dall'altra e composte a loro volta da nanostrutture tubolari.

Una gocciolina su una superficie idrofobica liscia tende a scorrere più che a rotolare e solo nel caso di inclinazioni sufficientemente elevate della superficie, senza peraltro essere in grado di rimuovere le particelle di sporco. Se invece la stessa superficie è resa rugosa, quindi mantenendo invariato il materiale e modificando solo la topologia superficiale, la gocciolina tende a diventare sferica e a rotolare, più che a scorrere, anche per basse inclinazioni, rimuovendo le particelle di sporco dalla superficie che così diventa autopulente. Quindi si può far crescere l'angolo di contatto di una superficie idrofobica modificando la topologia della superficie, come era stato ipotizzando dall'osservazione dei dati di bagnabilità a confronto con le topografie superficiali ottenute dalle scansioni al profilometro.

Numerosi studi hanno dimostrato però che non basta però considerare una rugosità superficiale qualsiasi per ottenere l'effetto loto. La gocciolina per esempio potrebbe mostrare un angolo di contatto elevato ma scorrere solo per inclinazioni elevate della superficie. Questo è anche legato al fatto che una gocciolina su una superficie rugosa può disporsi in due stati diversi: uno conforme, per così dire, alla topologia superficiale, in cui cioè l'acqua penetra nelle valli della rugosità superficiale; l'altro in cui la gocciolina assume uno stato a «fachiro», nel senso che è poggiata solo sui picchi delle asperità, grazie a cuscinetti di aria intrappolati nelle valli. Entrambi gli stati aumentano l'angolo di contatto, ma lo stato a fachiro è più favorevole nel facilitare il rotolamento della gocciolina, dato che questa, non penetrando nelle valli della rugosità, è meno ancorata alla superficie. Questa teoria, studiata e approfondita da differenti ricercatori, ha permesso, nell'ambito del progetto in esame, di rafforzare le teorie che erano state valutate in sede di discussione della bagnabilità dei campioni torniti. Era infatti stata attribuita la maggior idrofobicità dei campioni criogenici al fatto che la superficie fosse molto frastagliata, tanto da consentire alla goccia di appoggiarsi sulla punta delle asperità, senza

penetrare tra le valli nelle quali giace invece l'acqua, nella qui definita posizione "a fachiro".

Occorre quindi progettare la superficie per favorire lo stato a fachiro delle goccioline; anche questo non è banale, dato che un aumento di pressione, anche di piccola entità, tende a fare penetrare la gocciolina nelle valli della rugosità e dunque a farla passare dallo stato a fachiro a quello conforme alla topologia superficiale.

Se si osserva al microscopio a scansione elettronica una foglia di una pianta super-idrofobica (figura 9.8), e in particolare il loto, emerge con chiarezza una superficie non liscia, costituita da protuberanze di dimensione caratteristica di pochi micrometri, distanziate tra loro di una decina di micrometri, sulle quali si ergono dei nanotubuli. Questa rugosità gerarchica (tipicamente a due livelli nelle foglie), da quanto emerso da studi recenti, sembra la chiave dell'effetto loto. L'importanza della gerarchia in natura, tra l'altro, è evidente, e si trova quasi ovunque, dalla scala nanometrica della topologia della foglia del loto, dalla strutturazione di un filo di seta di ragno (super-idrofobico anch'esso) o ancora di una zampetta di gecko (autopulente anch'essa malgrado la grande adesività).

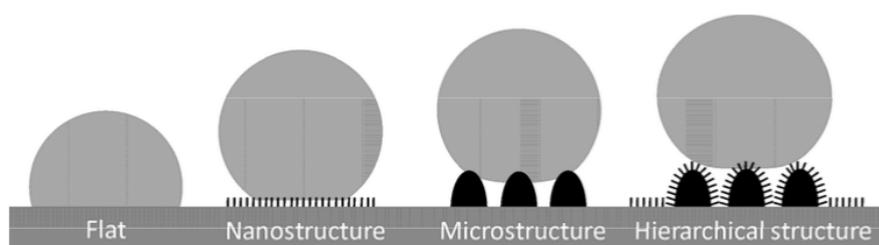


Figura 9.9 Differenti topologie superficiali, e diverso comportamento a contatto con la goccia.

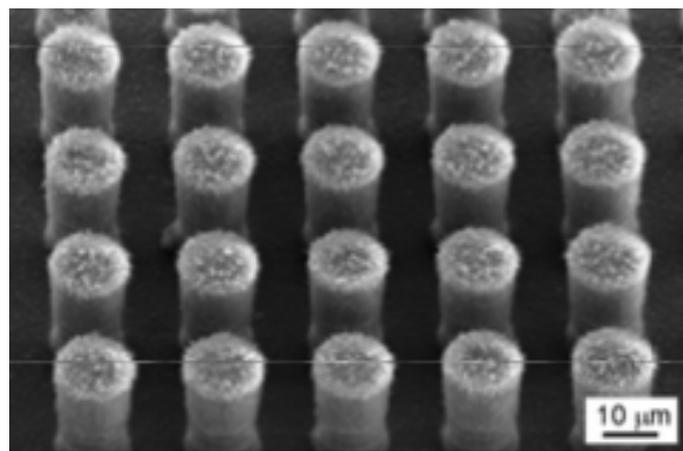
Alla luce di tutte queste considerazioni, e con l'intenzione di ridurre la bagnabilità della superficie della nostra lega di magnesio, al fine di inibirne l'interazione corrosiva con acqua e fluidi esterni, si è cercato di estendere le teorie classiche già esposte, che quantificano la variazione dell'angolo di contatto con la rugosità superficiale, al caso di superfici gerarchiche. Questo

approccio si è concretizzato nella ricerca al fine di modellare e progettare le superfici metalliche, in particolare AZ31, in modo tale da renderle quanto più possibile super-idrofobiche e autopulenti.

Essendo queste attività intraprese come ulteriore sviluppo di quanto già testato non è stato possibile portare a compimento l'opera, ma si è comunque riusciti ad ottenere risultati tali per cui ha senso continuare la ricerca e lo studio, in ambito di effetto loto.

I parametri sui quali si è deciso di intervenire sono stati quelli del machining, in particolare il feed rate, mentre si è deciso di conservare, come tecnica di lubrificazione, il criogenico, essendo le topografie ottenute più simili alle esigenze del caso. La struttura gerarchica che prende forma sulla superficie della foglia di loto infatti si avvicina di più alla superficie frastagliata e caratterizzata da “doppi picchi” del criogenico, piuttosto che a quella regolare e omogenea dei campioni a secco e ad oli.

Le attività e le teorie riportate al magnesio si sono concretizzate partire dallo studio della struttura gerarchica sopra enunciata, la quale è costituita da asperità distanti tra loro di circa $10\ \mu\text{m}$ sulle quali sono disposti nanotubi distanziati l'uno dall'altro di $100\ \text{nm}$ (figura 9.10).



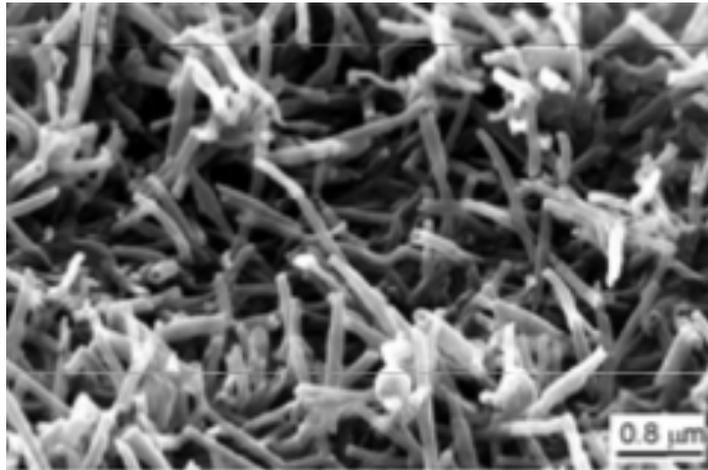


Figura 9.10 In alto rappresentazione del primo livello della struttura gerarchica del fiore di loto, ovvero asperità distanziate tra loro di circa 10 micron; in basso rappresentazione dei nanotubi che sorgono su ciascuna delle asperità appena citate, distanziati tra loro di circa 100 nm.

Dalle considerazioni formulate finora è più facile comprendere il meccanismo per cui l'aria riesce facilmente a penetrare tra queste strutture, nonostante le dimensioni nanometriche, mentre l'acqua è costretta a fermarsi in superficie, non bagnando la superficie e disponendosi quindi "a fachi-ro".

In virtù di tutte queste osservazioni si è deciso quindi di intervenire sul feed rate al fine di agire sulla morfologia della superficie con la lavorazione meccanica stessa e renderla quanto più possibile simile a quella del fiore di loto. La teoria che è stata formulata richiama il concetto teorico per cui la distanza tra due picchi, osservabile nei profili ottenuti al profilometro, è direttamente proporzionale al feed rate, ovvero l'avanzamento, utilizzato. Si è quindi deciso di lavorare il materiale con un feed rate dell'ordine dei 10 μm , ovvero 0,01mm: in questo modo sarebbe stato possibile ricreare una superficie, si frastagliata essendo utilizzato l'azoto liquido, ma con i picchi principali riproducenti, almeno in parte, il primo livello gerarchico della topologia della foglia di loto (come infatti già affermato in qualche riga precedente, le asperità sulle quali poi si ergono i nanotubi, sono tra loro distanziate di circa 10 micron). Per quanto riguarda invece il secondo livello, quello dei

nanotubi, non è stato possibile ovviamente elaborare una soluzione in tornitura, essendo che la lavorazione non può per ovvie ragioni lavorare a livello nanometrico. Si è quindi pensato ad un possibile rivestimento che sfrutta le moderne tecnologie di stampaggio e deposizione nanometrica, studiato ad hoc nella forma e nelle dimensioni, per riprodurre la struttura nano tubolare che ricopre le asperità presenti sulla foglia del fiore di loto. Per questa seconda parte quindi le teorie formulate non hanno trovato applicazione, ma non si esclude la possibilità di svilupparle in futuro.

9.3.1 Campagna di tornitura

Sulla base delle ricerche e delle teorie che si sono studiate, come esposto al paragrafo precedente, si è proceduto con la campagna di tornitura. Inizialmente si era deciso di testare, come feed rate, lo 0,01mm/rev, sulla essendo esso riconducibile direttamente alla struttura del fiore di loto. Successivamente si è disposto di effettuare la tornitura con quel feed rate, ma di estendere le prove anche a $f=0,02$ mm/rev e $f=0,05$ mm/rev.

Prima di eseguire le lavorazioni si è verificata la conformità dell'utensile ai parametri di taglio sopra enunciati.

Complessivamente quindi i campioni realizzati sono stati:

Condizioni	Utensile	Rip.	Dim.	Utilizzo campioni
Crio, V_c 100 m/min, a_p 0,25 mm, f 0,01 mm/rev	VCEX110301LF1125	1	$h= 5\text{mm}$ $d= 25\text{mm}$	1x profilometro e bagnabilità
Crio, V_c 100 m/min, a_p 0,25 mm, f 0,02 mm/rev	VCEX110301LF1125	1	$h= 5\text{mm}$ $d= 25\text{mm}$	1x profilometro e bagnabilità

Crio, V_c 100 m/min, a_p 0,25 mm, f 0,05 mm/rev	VCEX110301LF1125	1	$h= 5\text{mm}$ $d= 25\text{mm}$	1x profilometro e bagnabilità
---	------------------	---	-------------------------------------	----------------------------------

Tabella 9.5 Campagna prove di tornitura low feed rate.

I campioni sono stati torniti presso il laboratorio di Rovigo, utilizzando il medesimo tornio a controllo numerico che era stato utilizzato per le altre campagne prove.

9.3.2 Determinazione della rugosità superficiale

Essendo l'obiettivo di questa parte di progetto il tentare di ricostruire sulla superficie dei campioni condizioni quanto più possibili simili a quelle di super-idrofobicità, caratteristiche del fiore di loto, si sono effettuate scansioni al profilometro per osservare la rugosità ed il profilo superficiale.

Le scansioni sono state eseguite come già spiegato al capitolo 6, utilizzando la strumentazione presente nel laboratorio universitario di Rovigo.

I risultati numerici di R_a e R_t che si sono ottenuti vengono riportati in tabella 9.6.

	$R_a \mu\text{m}$	$R_t \mu\text{m}$
$f=0,01\text{mm/rev}$ crio	0,110	0,862
	0,115	0,957
	0,128	1,677
	0,129	1,407
	0,112	0,889
	0,124	1,902
	0,108	0,798
media	0,118	1,213
Dev. Std	0,009	0,446
	0,217	1,824

f=0,02mm/rev crio	0,166	0,998
	0,157	0,991
	0,157	0,920
	0,156	1,365
	0,154	1,147
	0,164	1,188
media	0,167	1,205
Dev. Std	0,022	0,312
f=0,05mm/rev crio	0,289	2,197
	0,296	1,957
	0,344	1,973
	0,247	1,575
	0,306	1,923
	0,248	2,271
media	0,292	1,698
Dev. Std	0,035	0,231

Tabella 9.6 Valori di rugosità Ra e Rt per i campioni torniti con low feed rate.

Per meglio inquadrare i risultati numerici si riporta un grafico in cui viene rappresentato l'andamento medio dei valori di Ra per ciascuno dei tre campioni:

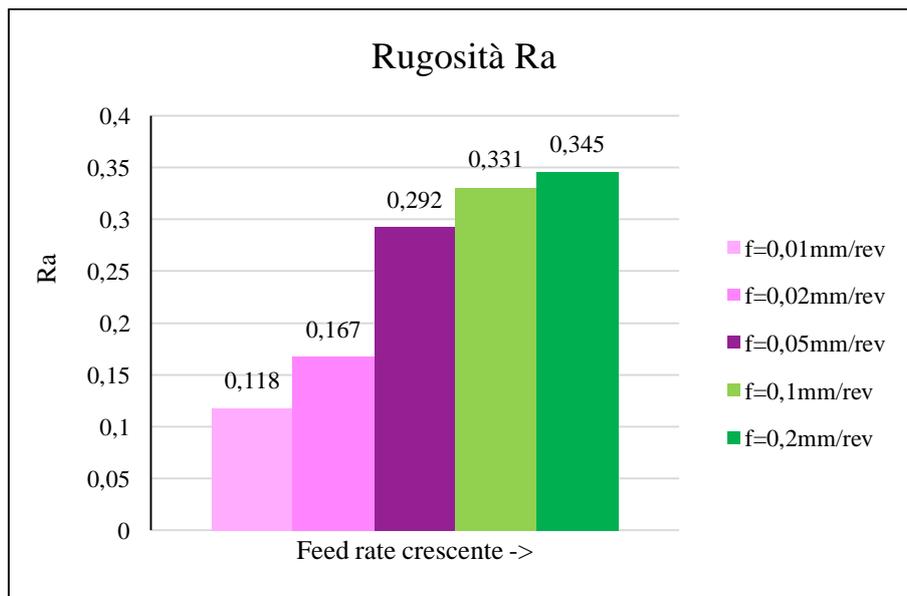


Grafico 9.1 Variazione della rugosità Ra al variare del feed rate. Come previsto al crescere del feed rate incrementa anche il valore di Ra

È evidente che la rugosità assume valori più elevati al crescere del feed rate, sebbene la variazione sia minima. Se si confrontano i dati di rugosità ottenuti con quelli dei campioni lavorati a $f=0,1$ mm/rev oppure $f=0,2$ mm/rev si può osservare un miglioramento di R_a : si erano infatti trovati valori di rugosità di $0,345 \mu\text{m}$ e $0,331 \mu\text{m}$ rispettivamente per il 0,1 e il 0,2 crio. La riduzione è tanto più marcata quanto più si scende con il valore di feed rate. Per quanto concerne R_t , si evidenzia anche in questo caso una riduzione dovuta alla variazione dei parametri di tornitura; inoltre l'andamento della rugosità al variare di f riprende il medesimo già incontrato, ed espresso dalla formula:

$$R_t = \frac{f^2}{8R}$$

ma in misura meno accentuata.

Si riportano quindi il profilo superficiale scansionato e la topografia ottenuta:

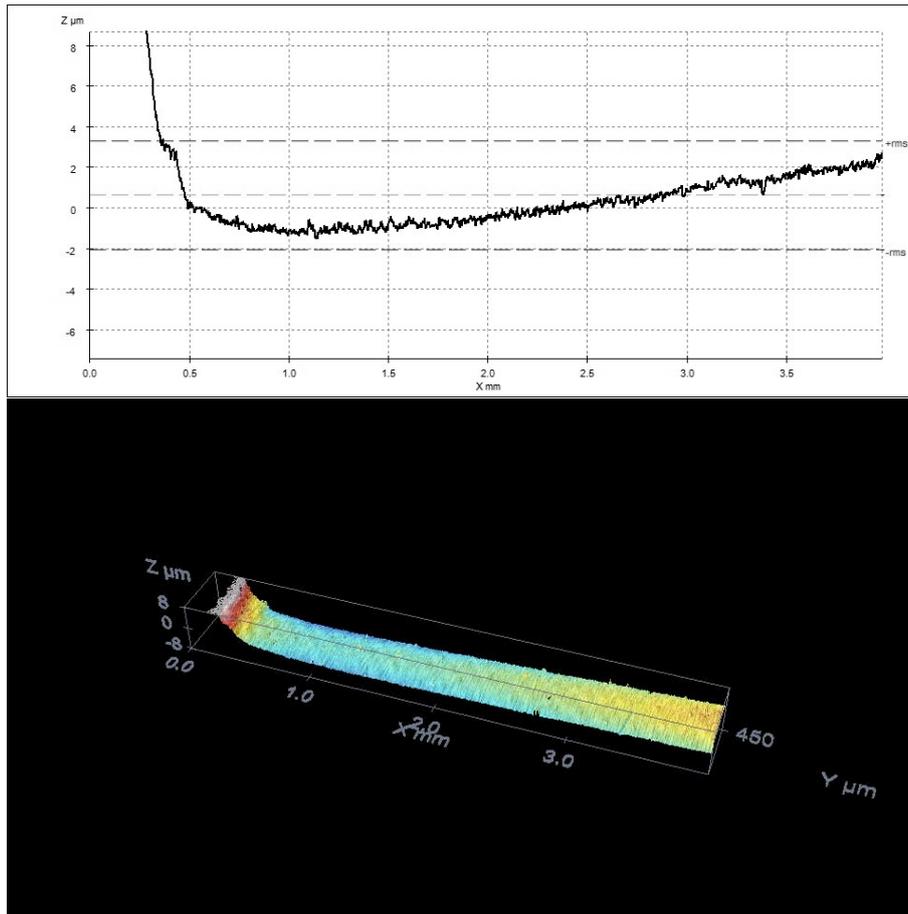


Figura 9.11 Profilo e topografia del campione tornito criogenicamente con $V_c=100\text{m/min}$, $a=0,25\text{mm}$, $f=0,01\text{mm/rev}$.

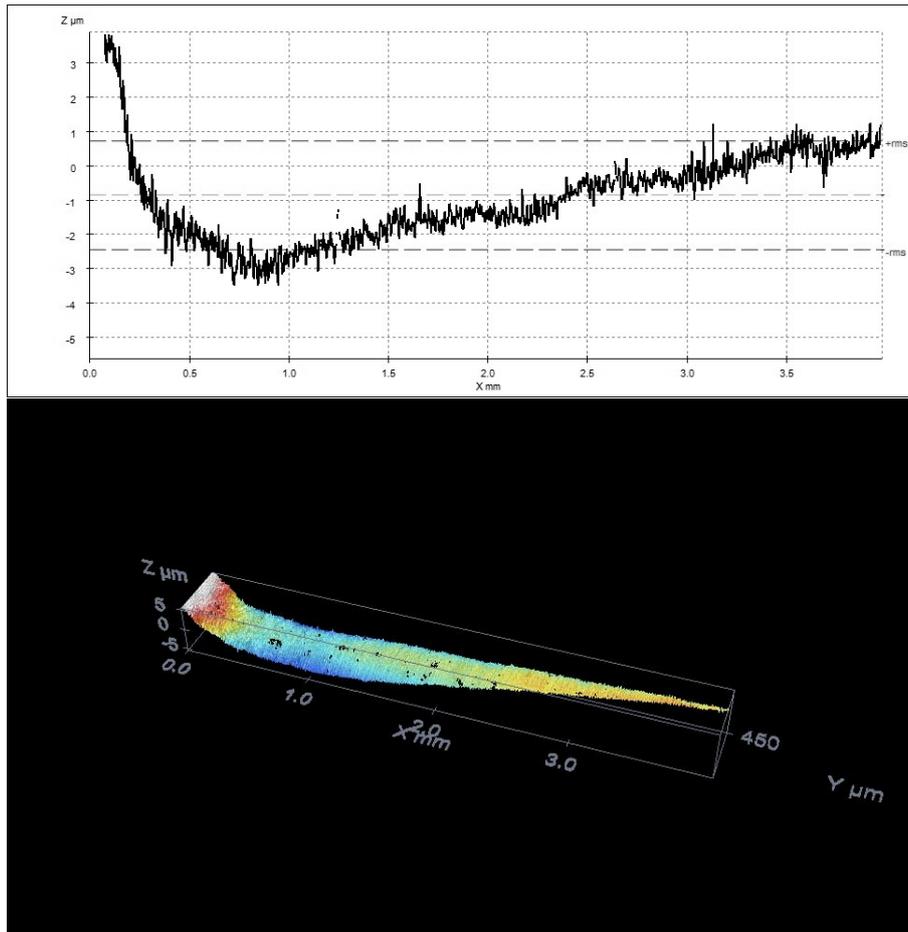


Figura 9.12 Profilo e topografia del campione tornito criogenicamente con $V_c=100\text{m/min}$, $a=0,25\text{mm}$, $f=0,02\text{mm/rev}$.

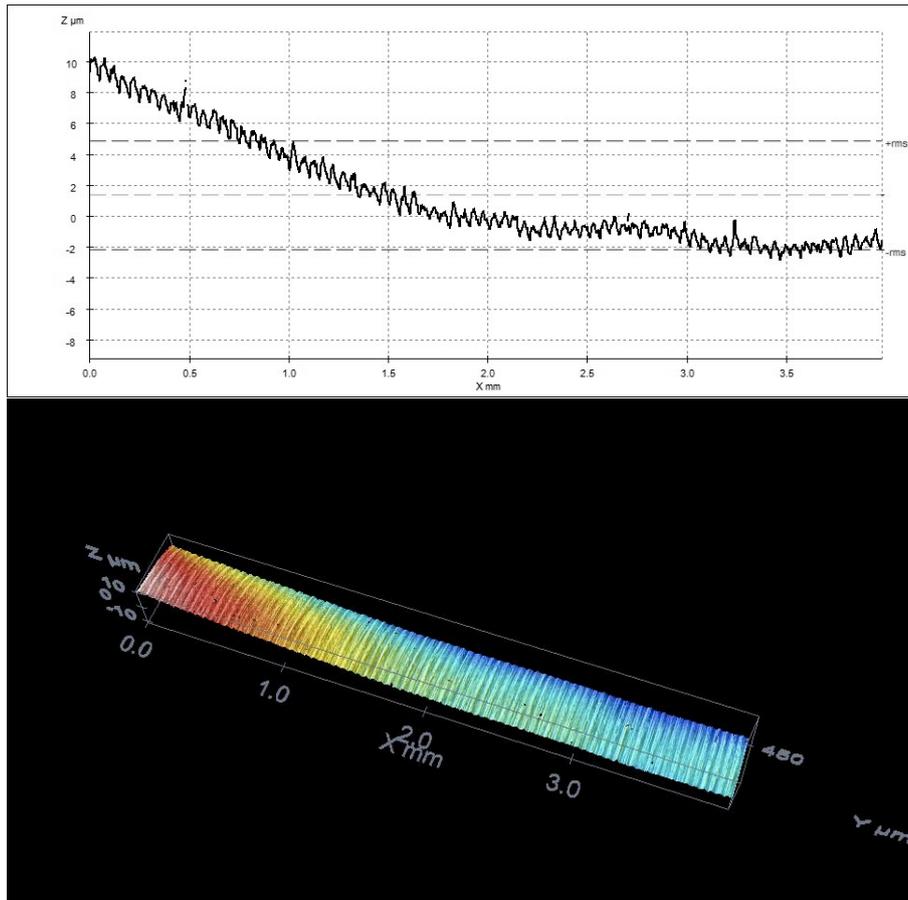


Figura 9.13 Profilo e topografia del campione tornito criogenicamente con $V_c=100\text{m/min}$, $a=0,25\text{mm}$, $f=0,05\text{mm/rev}$.

Dai tre profili si può notare la riduzione di R_a , essendo i profili più piatti. Per quanto riguarda l'andamento, si osserva una maggior regolarità dei picchi, anche se comunque, anche se di ampiezza minore, la superficie appare frastagliata e in alcuni casi si osserva ancora la presenza del doppio picco.

Come si era già ipotizzato, si può considerare positivo il fatto che la superficie compaia piuttosto frastagliata; ciò che avvalorava queste prove ed i risultati ottenuti è il fatto di essere riusciti a ridurre lo spazio che intercorre tra le asperità, coerentemente con quanto esposto nella teoria dell'effetto loto.

Per poter però parlare di miglioramento della superficie in relazione agli obiettivi del progetto, è stato necessario eseguire prove di bagnabilità.

9.3.3 Prove di bagnabilità

Essendo l'obiettivo principale di questo sub-attività l'ottenimento di una condizione superficiale tale da ricreare, almeno in parte, uno stato di super idrofobicità, queste prove sono le più significative.

Come già era stato fatto con i campioni a secco, ad oli e crio della campagna prove principale, anche per quelli lavorati al tornio con low feed rate le prove hanno previsto la misura dell'angolo di bagnabilità sulla superficie tornita. La strumentazione utilizzata (banco prova e software di analisi delle immagini al pc), e la procedura adottata sono le medesime citate e spiegate al capitolo 7. I valori di angolo di contatto che si sono ottenuti dall'analisi attraverso ImageJ delle immagini acquisite con la fotocamera vengono riportati di seguito, sia per la prova in acqua distillata, che per quella in SBF.

- H₂O distilled:

Campione	Prova	θ left	θ right	Media totale	Dev.std
f=0,01 mm/rev crio	1	74,837	78,799		
	2	88,498	86,423		
	3	89,717	85,678		
	4	89,514	85,218		
	5	89,705	83,066		
	6	89,402	83,066		
	7	89,965	81,756		
m		87,377	83,429	85,403	2,791
Dev.std		5,549	2,637		
f=0,02 mm/rev crio	1	86,819	79,887		
	2	84,431	80,205		
	3	83,688	82,217		
	4	89,232	82,226		
	5	82,545	83,789		
	6	89,561	81,058		
	7	88,393	83,270		

m		86,400	81,807	84,094	3,234
Dev.std		2,836	1,485		
f=0,05 mm/rev crio	1	74,867	80,360		
	2	76,413	83,665		
	3	77,719	81,509		
	4	74,622	80,473		
	5	83,939	81,588		
	6	85,338	83,313		
	7	84,361	84,546		
m		79,608	82,208	80,908	1,838
Dev.std		4,749	1,639		

Tabella 9.7 Valori di angolo di contatto ottenuti dalla rielaborazione con il sw ImageJ delle immagini acquisite durante la prova in H₂O.

Si riportano quindi le foto scattate alla goccia, sulla superficie dei vari campioni:



a)

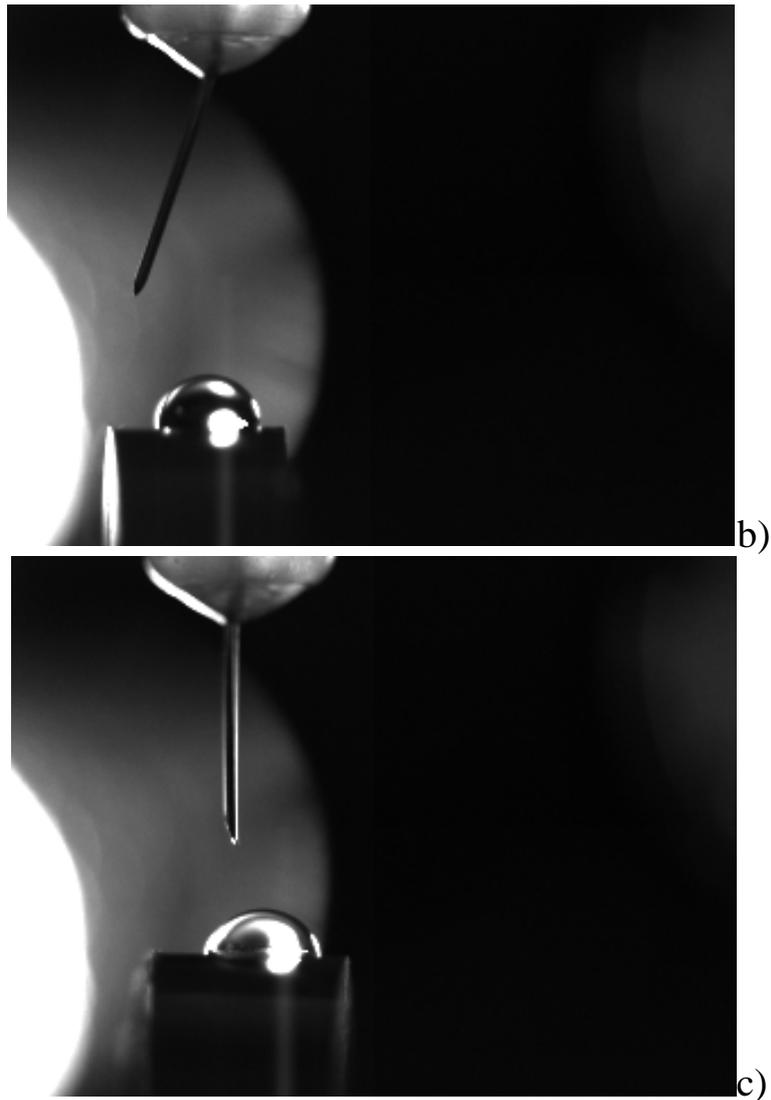


Figura 9.14 Immagini della goccia di H₂O poggiata sulla superficie dei campioni tornita con parametri di taglio a) V_c=100m/min, a=0,25mm, f=0,01mm/rev crio; b) V_c=100m/min, a=0,25mm, f=0,02mm/rev crio; c) V_c=100m/min, a=0,25mm, f=0,05mm/rev crio.

Per meglio osservare e confrontare i dati ottenuti con quelli già enunciati e commentati al capitolo 7, relativamente ai campioni torniti con criogenico, ma a valori di feed rate maggiori, si ricordano i valori numerici:

	Feed rate [mm/rev]	θ H₂O
Crio, V_c=100	0,01	85,403
	0,02	84,094
	0,05	80,908

m/min, a=0,25mm	0,1	76,131
	0,2	75,510

Tabella 9.8 Valori di angolo di contatto campioni torniti con feed rate tradizionale e campioni torniti con low feed rate.

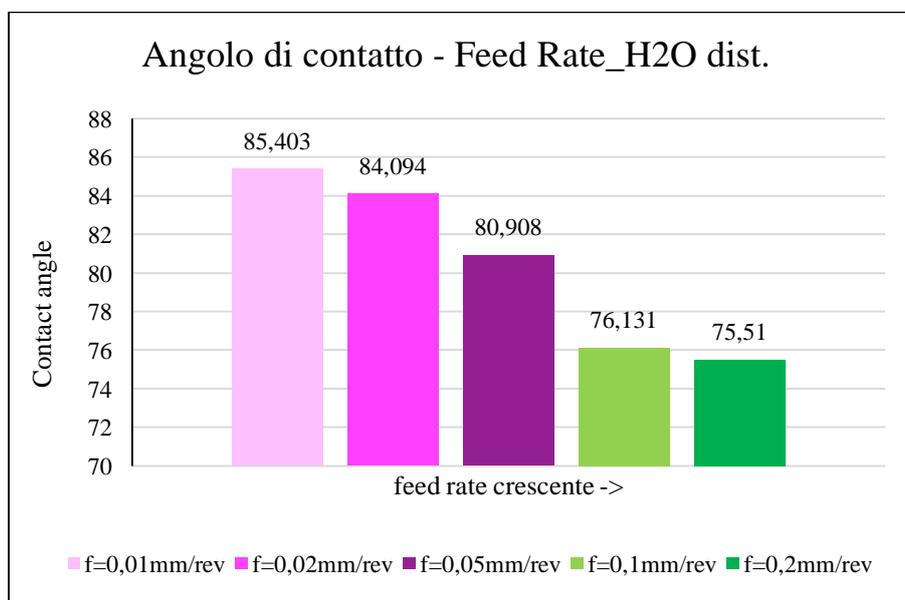


Grafico 9.2 Variazione dell'angolo di contatto al crescere del feed rate.

È evidente che al crescere del feed rate, ovvero dell'avanzamento, l'angolo di contatto diminuisce e la bagnabilità quindi aumenta. Come già spiegato, ciò è legato al fatto che il liquido, in questo caso l'acqua distillata, penetra più facilmente tra picchi di rugosità più distanti tra loro, dovuti quindi a feed rate maggiori, mentre tende a restare in posizione "a fachiro" quando i picchi sono vicini, e quindi il feed rate molto basso. La minor bagnabilità della superficie tornita con low feed rate è visibile anche se si confrontano le foto di Figura 9.14 con quelle riportate al capitolo 7, par. 7.4.1

- Simulated Body Fluid:

Campione	Prova	θ left	θ right	Media totale	Dev.std
	1	83,925	78,025		

f=0,01 mm/rev crio	2	85,205	77,136		
	3	86,413	84,325		
	4	83,486	81,003		
	5	85,357	80,079		
	6	89,792	82,189		
	7	84,588	81,776		
m		85,538	80,648	83,093	3,458
Dev.std		2,110	2,478		
f=0,02 mm/rev crio	1	76,223	79,658		
	2	84,000	83,790		
	3	81,570	79,459		
	4	83,466	82,911		
	5	82,353	79,902		
	6	80,478	77,394		
7	80,464	82,879			
m		81,222	80,856	81,039	0,259
Dev.std		2,591	2,353		
f=0,05 mm/rev crio	1	83,381	81,709		
	2	80,517	80,368		
	3	79,443	80,569		
	4	77,950	78,283		
	5	79,465	78,695		
	6	79,465	78,695		
7	79,426	85,421			
m		79,950	80,534	80,242	0,413
Dev.std		1,688	2,487		

Tabella 9.9 Valori di angolo di contatto ottenuti dalla rielaborazione con il sw ImageJ delle immagini acquisite durante la prova in SBF.

Si riportano quindi le foto scattate alla goccia, sulla superficie dei vari campioni:

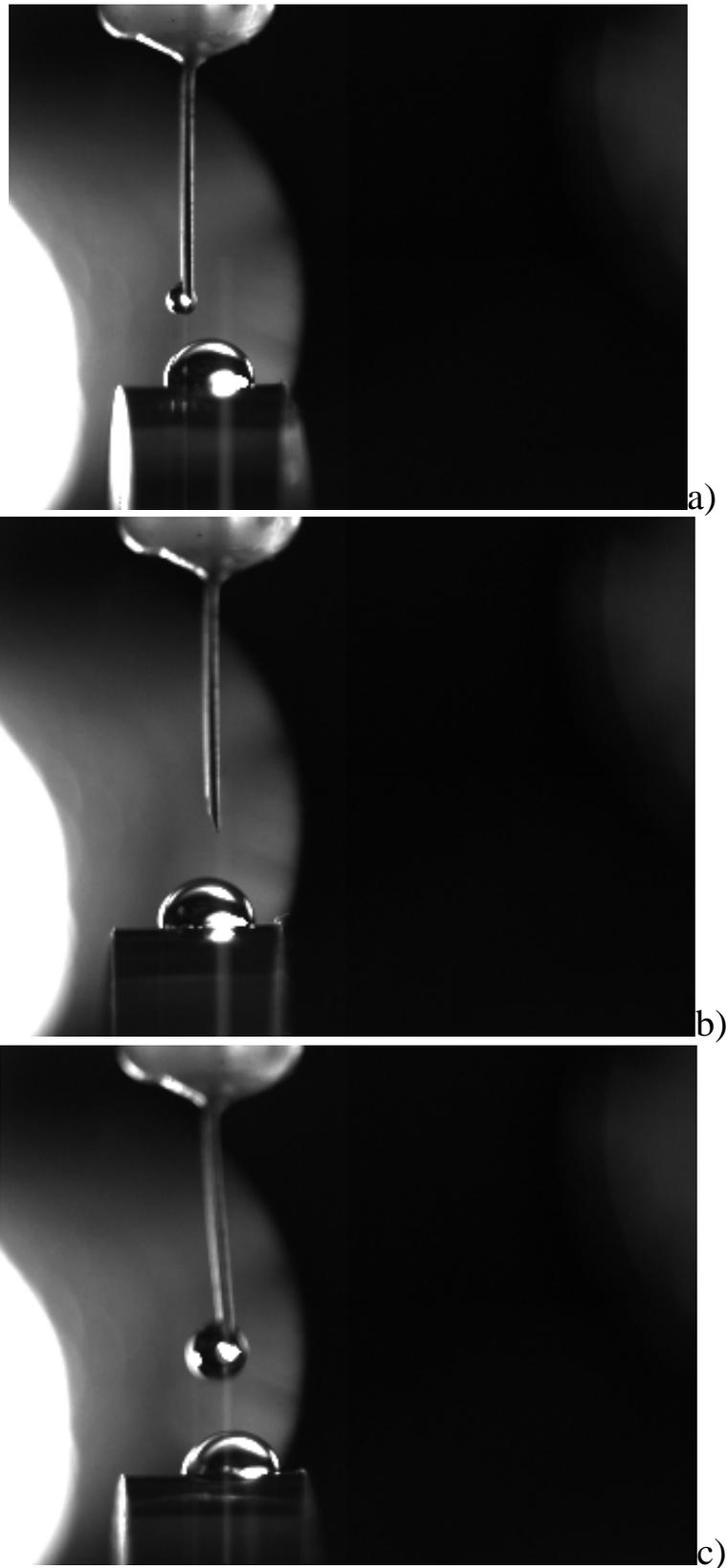


Figura 9.15 Immagini della goccia di SBF poggiata sulla superficie dei campioni tornita con parametri di taglio a) $V_c=100\text{m/min}$, $a=0,25\text{mm}$, $f=0,01\text{mm/rev}$ crio; b) $V_c=100\text{m/min}$, $a=0,25\text{mm}$, $f=0,02\text{mm/rev}$ crio; c) $V_c=100\text{m/min}$, $a=0,25\text{mm}$, $f=0,05\text{mm/rev}$ crio.

Anche in questo caso si riporta il confronto con i campioni torniti a $f=0,1\text{mm/rev}$ e $f=0,2\text{mm/rev}$:

	Feed rate [mm/rev]	θ SBF
Crio, Vc=100 m/min, a=0,25mm	0,01	83,093
	0,02	81,039
	0,05	80,242
	0,1	77,808
	0,2	74,174

Tabella 9.10 Valori di angolo di contatto campioni torniti con feed rate tradizionale e campioni torniti con low feed rate.

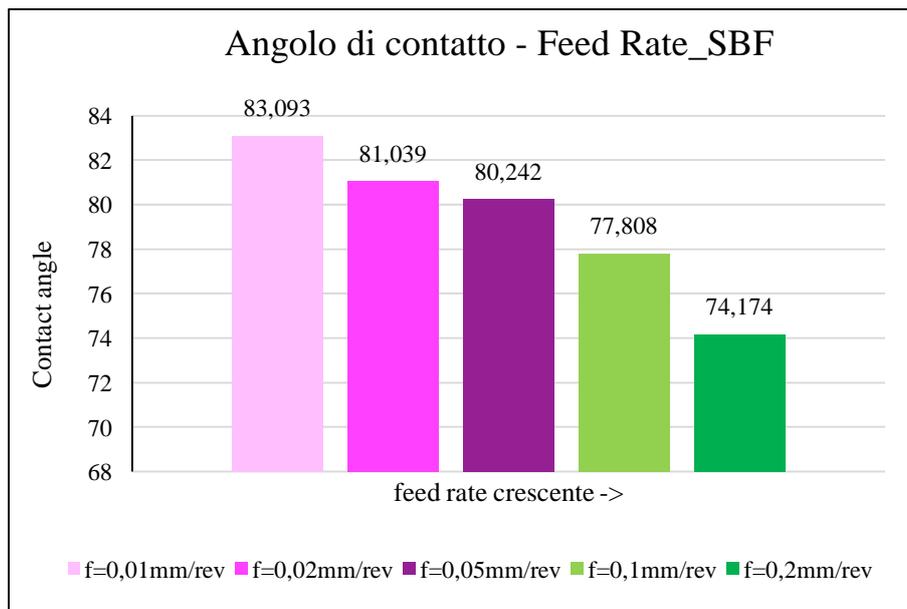


Grafico 9.3 Variazione dell'angolo di contatto al crescere del feed rate.

Anche nel caso delle prove eseguite utilizzando come fluido la soluzione simulante i fluidi corporei, si è riscontrata una diminuzione della bagnabilità via via che si riduce il feed rate, come si evince dai dati raccolti in grafico 9.3 e tabella 9.10.

9.3.4 Osservazioni e considerazioni

Le prove che sono state eseguite e gli studi che si sono intrapresi hanno avuto come obiettivo quello di riuscire a ricreare sulla superficie dei campioni in lega di magnesio AZ31 una morfologia simile a quella della foglia del fiore di loto, caratterizzata da super-idrofobicità e capacità autopulente. Avendo deciso di operare, in questa prima fase, sul machining, al fine di ottimizzare il profilo superficiale attraverso la lavorazione stessa, si è cercato di riprodurre il primo livello gerarchico della struttura del fiore di loto, agendo sulla diminuzione del feed rate. I risultati ottenuti sono complessivamente positivi: come infatti esposto nel paragrafo precedente, in termini di rugosità si è assistito ad una diminuzione di Ra che arriva al 70% per il campione lavorato con $f=0,01$ mm/rev, e di Rt fino al 60%, mentre il profilo si è mantenuto frastagliato (per effetto del crio). Questi fattori hanno poi inevitabilmente contribuito alla buona riuscita delle prove di bagnabilità, i cui esiti sono stati molto positivi. L'angolo di contatto dei campioni "low feed rate" tocca gli 85° (valore medio, se si analizzano i singoli dati si arriva anche a 90°) con il campione 0,01, e valori che scendono al massimo fino ad 80° negli altri due casi: ci si è quindi avvicinati alla condizione di idrofobicità ricercata ($\theta \geq 90^\circ$), la quale fa sì che la goccia inizi ad assumere, sulla superficie, la nota posizione "a fakhiro". Sulla base di questi risultati, complessivamente si può affermare che agendo sui parametri di lavorazione ricreando il primo livello della struttura gerarchica della foglia di loto, si è riusciti ad arrivare quasi ad una condizione di idrofobicità, o per lo meno si è assistito ad un importante incremento dell'angolo di contatto. Alla luce di ciò si è ritenuto sensato ipotizzare possibili sviluppi di questo ramo del progetto in esame, visti i pretesti piuttosto interessanti. Si sono quindi effettuate delle ricerche in letteratura, su tecniche di deposizione, di rivestimento o di creazione vera e propria di layer superficiali, e si è giunti alla conclusione che per riuscire a ricreare il secondo livello della struttura della foglia del

fiore di loto potrebbe essere determinante l'impiego delle più recenti nanotecnologie di stampaggio 3D, le quali consentono di riprodurre profili e strutture tridimensionali precedentemente elaborate e disegnate. In questo modo sarebbe quindi forse possibile ricreare sulle asperità già presenti sulla superficie (ottenute con la lavorazione) i nanotubi che sembrerebbero responsabili della super-idrofobicità tipica dell'effetto loto.

In conclusione, non si esclude la possibilità che il progetto possa proseguire, sviluppando ulteriormente questa teoria, la quale se verificata porterebbe il mondo del biomedicale ad un grande passo avanti, rendendo altamente vantaggioso l'utilizzo di viti in magnesio così lavorate, per il fissaggio delle protesi d'anca.

Capitolo 10

10. Conclusioni

L'obiettivo di questo lavoro è stato lo studio e la definizione delle migliori condizioni di tornitura, sia in termini di parametri di taglio che di lubro-refrigerazione, per la realizzazione di componenti di protesi umane in lega di magnesio AZ31. Accanto a ciò si è voluto agire massimizzando caratteristiche come la resistenza alla corrosione e la qualità superficiale.

Le attività si sono svolte all'interno dei laboratori dell'Università di Padova, uno tra i quali in sede staccata a Rovigo, e ci si è appoggiati al Dipartimento di Ingegneria Meccanica ed al Dipartimento di Ingegneria dei Materiali.

Le attività hanno preso forma a partire dallo studio del materiale vergine, presente sotto forma di barra cilindrica, e dall'individuazione, attraverso ricerche bibliografiche, dei parametri di tornitura da testare. Sono quindi state sperimentate varie combinazioni, in termini di velocità di taglio, profondità di passata e feed rate, e si sono identificate quelle che dal punto di vista microstrutturale hanno portato a risultati migliori. Per quanto riguarda la lubrificazione, tutte le campagne di tornitura hanno previsto l'utilizzo di tre condizioni: secco, lubrificato con oli emulsionati ad acqua, criogenico con azoto liquido. Essendo il criogenico molto recente come tecnica, si sono voluti osservare i diversi effetti che esso causa, evidenziandone vantaggi e svantaggi.

Sulla base della selezione di parametri, che ha portato a scegliere $V_c=100\text{m/min}$, $a_p=0,25\text{mm}$, $f=0,1\text{mm/rev}$ - $f=0,2\text{mm/rev}$, si è eseguita la lavorazione presso il laboratorio TeSi di Rovigo, dove è presente un tornio a controllo numerico. I campioni sono quindi stati

caratterizzati: microstruttura, microdurezza, rugosità superficiale, bagnabilità e resistenza alla corrosione.

L'analisi microstrutturale ha permesso di osservare una grana disuniforme in termini di dimensione, la presenza di geminati e la precipitazione di fasi secondarie Al-Fe-Mn. Si è inoltre rilevata la presenza, sui campioni criogenici di un layer superficiale caratterizzato da grana nanometrica.

Le misure di microdurezza Vickers hanno permesso di evidenziare le differenze tra le varie condizioni di lubrificazione, mostrando un incremento di durezza dei campioni criogenici, nella zona corrispondente al layer nanostrutturato. Anche per i campioni a secco e ad oli si è segnalato un leggero incremento di durezza in superficie, ma legato alle tensioni di compressione indotte dalla lavorazione.

Le scansioni al profilometro per la misura della rugosità superficiale hanno dimostrato la riduzione di Ra grazie all'utilizzo di azoto liquido, il quale ha portato dall'altra parte a Rt molto elevati e quindi ad una superficie dal profilo molto frastagliato ed irregolare, caratterizzato inoltre da un "doppio picco".

Le prove di bagnabilità sono state eseguite a partire dalla progettazione e realizzazione di un banco prova; si è scelto di effettuare le prove sia in acqua distillata che in soluzione SBF simulante i fluidi corporei, rispettivamente per garantire confrontabilità ai risultati rispetto agli standard, e per vedere il comportamento in vivo. Dai risultati in termini di angolo di contatto si è evidenziata una minore bagnabilità dei campioni criogenici. Ciò è probabilmente legato alla differente morfologia superficiale dei profili criogenici, la quale ostacola la propagazione ed adesione della goccia.

Per quanto riguarda le prove di corrosione si sono articolate in due momenti: ottenimento curve di polarizzazione e test di immersione in SBF. Le prime hanno permesso di confermare quanto già ipotizzato come conseguenza dei dati di bagnabilità ottenuti, ovvero la maggiore resistenza a corrosione dei campioni criogenici, essendo essi meno bagnabili. Le seconde si

sono rivelate interessanti in quanto hanno permesso di osservare al SEM ed analizzare all'EDS l'aspetto e la composizione dei prodotti di corrosione che si formano e depositano sui campioni durante le prove di immersione in simulated body fluid.

Terminate le prove previste dal piano di progetto iniziale, si sono riconsiderate alcune tra le criticità incontrate, in relazione agli obiettivi del progetto, e si sono svolte due ulteriori attività.

Si è effettuato un trattamento di ricottura esemplificativo su una piccola parte di barra di lega di magnesio, prima di sottoporla ad un'unica tornitura criogenica ($f=0,2\text{mm/rev}$), al fine di omogeneizzare la grana, la quale era apparsa disuniforme sia nel tal quale che nel materiale tornito. Il trattamento termico ha permesso di ottenere notevoli miglioramenti in termini di omogeneità microstrutturale e di microdurezza. L'incremento in HV sul layer nanostrutturato si è mostrato attorno al 50% rispetto a quello del tornito non ricotto. Anche le scansioni al profilometro sono state complessivamente positive, mostrando miglioramenti sia in termini di Ra che di Rt, pur mantenendo la presenza del doppio picco. Dopodiché ci si è concentrati sugli studi relativi alla bagnabilità: è stata approfondita quindi la teoria dell'effetto loto, per la quale la superficie del fiore di loto presenta una morfologia ed una struttura gerarchica tale da renderla super-idrofobica ed auto-pulente. Attraverso la tornitura si è simulato il primo livello gerarchico, utilizzando feed rate dell'ordine della decina di micron, ottenendo risultati molto soddisfacenti sia in termini di rugosità superficiale, la quale si è ridimensionata pur mantenendo il profilo frastagliato e caratterizzato da doppi picchi, che di bagnabilità, la quale è diminuita vertiginosamente fino quasi ad una condizione di idrofobicità. Per la realizzazione del secondo livello gerarchico non si sono condotte prove pratiche ma si è ipotizzato di utilizzare alcune tra le più recenti nanotecnologie per la deposizione di un layer studiato ad hoc.

Sulla base di tutti i risultati raccolti non si esclude che il progetto possa avere un prosieguo, come utilizzo della tecnica di lubrificazione criogenica in alternativa alle tradizionali, essendosi dimostrata vantaggiosa sotto differenti punti di vista, come ulteriore miglioramento della resistenza alla corrosione, agendo sulla microstruttura, e come evoluzione della teoria sull'effetto loto. Visti i già soddisfacenti risultati essa potrebbe rappresentare la corretta strada per il raggiungimento e la realizzazione di superfici super-idrofobiche in grado di auto-protegersi in ambienti corrosivi come quello corporeo.

Bibliografia

- Alvarez-Lopez, M., Pereda, M. D., Del Valle, J. A., Fernandez-Lorenzo, M., Garcia-Alonso, M. C., Ruano, O. A., & Escudero, M. L. (2010). Corrosion behaviour of AZ31 magnesium alloy with different grain sizes in simulated biological fluids. *Acta Biomaterialia*, 6(5), 1763–1771.
<http://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.04.041>
- Aung, N. N., & Zhou, W. (2010). Effect of grain size and twins on corrosion behaviour of AZ31B magnesium alloy. *Corrosion Science*, 52(2), 589–594. <http://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.10.018>
- Berend Denkena Fritz Thorey, Hazibullah Waizy, Nina Angrisani, Andrea Meyer-Liedenberg, A. L. (2010). Biocompatible Magnesium Alloys as Degradable Implant Materials - Machining Induced Surface and Subsurface Properties and Implant Performance. *Special Issues on Magnesium Alloy*, 19.
<http://doi.org/18851>
- Bhushan, P. B., & Jung, Y. C. (n.d.). Lotus Effect : Surfaces with Roughness- y y Self-Cleaning g Induced Superhydrophobicity , and Low Adhesion Prof Bharat Bhushan Biomimetics- examples from nature.
- Chau, T. T. (2009). A review of techniques for measurement of contact angles and their applicability on mineral surfaces. *Minerals Engineering*, 22(3), 213–219.
<http://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.07.009>
- Dinesh, S., Senthilkumar, V., Asokan, P., & Arulkirubakaran, D. (2015). Effect of cryogenic cooling on machinability and surface quality of bio-degradable ZK60 Mg alloy. *Materials and Design*, 87, 1030–1036.
<http://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.08.099>
- Elio, G., Termici, T., Gianotti, S., & Torino, A. (1990). MAGNESIO e LEGHE ULTRALEGGERE

Classificazioni e trattamenti termici.

- Ezechieli, M., Ettinger, M., König, C., Weizbauer, A., Helmecke, P., Schavan, R., ... Becher, C. (2014). Biomechanical characteristics of bioabsorbable magnesium-based (MgYREZr-alloy) interference screws with different threads. *Knee Surgery, Sports Traumatology, Arthroscopy*.
<http://doi.org/10.1007/s00167-014-3325-6>
- Gray-Munro, J. E., Seguin, C., & Strong, M. (2009). Influence of surface modification on the in vitro corrosion rate of magnesium alloy AZ31. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, 91(1), 221–230. <http://doi.org/10.1002/jbm.a.32205>
- Guo, Y., Saldana, C., Dale Compton, W., & Chandrasekar, S. (2011). Controlling deformation and microstructure on machined surfaces. *Acta Materialia*, 59(11), 4538–4547.
<http://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.03.076>
- Kheireddine, A. H., Ammouri, A. H., Lu, T., Dillon, O. W., Hamade, R. F., & Jawahir, I. S. (2015). An experimental and numerical study of the effect of cryogenic cooling on the surface integrity of drilled holes in AZ31B Mg alloy. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 78(1-4), 269–279. <http://doi.org/10.1007/s00170-014-6650-5>
- Lee, K., Kang, C., & Kim, K. (2015). Effect of hot working on the damping capacity and mechanical properties of AZ31 magnesium alloy. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 82, 012114.
<http://doi.org/10.1088/1757-899X/82/1/012114>
- 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), 1–9.
<http://doi.org/10.1002/admi.201500723>
- Lu, Y., Guo, P., Pei, P., & Ehmann, K. F. (2014). Experimental studies of wettability control on cylindrical surfaces by elliptical vibration texturing.

- International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 76(9-12), 1807–1817.
<http://doi.org/10.1007/s00170-014-6384-4>
- Melrose, J., Perroy, R., & Careas, S. (2015). *Essential Readings in Magnesium Technology. Statewide Agricultural Land Use Baseline 2015* (Vol. 1).
<http://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Outeiro, J. C., Rossi, F., Fromentin, G., Poulachon, G., Germain, G., & Batista, A. C. (2013). Process mechanics and surface integrity induced by dry and cryogenic machining of AZ31B-O magnesium alloy. *Procedia CIRP*, 8, 487–492.
<http://doi.org/10.1016/j.procir.2013.06.138>
- Outeiro, J. C., Umbrello, D., & M'Saoubi, R. (2006). Experimental and numerical modelling of the residual stresses induced in orthogonal cutting of AISI 316L steel. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 46(14), 1786–1794.
<http://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2005.11.013>
- Pu, Z. (2012). Cryogenic Machining And Burnishing Of Az31b Magnesium alloy For Enhanced Surface Integrity And Functional Performance. *Theses and Dissertations--Mechanical Engineering*. Retrieved from http://works.bepress.com/zhengwen_pu/1/
- Pu, Z., Outeiro, J. C., Batista, A. C., Dillon, O. W., Puleo, D. A., & Jawahir, I. S. (2011). Surface integrity in dry and cryogenic machining of AZ31B Mg alloy with varying cutting edge radius tools. *Procedia Engineering*, 19, 282–287.
<http://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.11.113>
- Pu, Z., Outeiro, J. C., Batista, A. C., Dillon, O. W., Puleo, D. A., & Jawahir, I. S. (2012). Enhanced surface integrity of AZ31B Mg alloy by cryogenic machining towards improved functional performance of machined components. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 56, 17–27.
<http://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2011.12.006>
- Pugno, N. (2013). Effetto loto, 59–61.
- Ratna Sunil, B., Sampath Kumar, T. S., Chakkingal, U.,

- Nandakumar, V., Doble, M., Devi Prasad, V., & Raghunath, M. (2016). In vitro and in vivo studies of biodegradable fine grained AZ31 magnesium alloy produced by equal channel angular pressing. *Materials Science and Engineering C*, 59, 356–367. <http://doi.org/10.1016/j.msec.2015.10.028>
- Song, S., Shen, W. D., Liu, M. H., & Song, G.-L. (2012). Corrosion study of new surface treatment/coating for AZ31B magnesium alloy. *Surface Engineering*, 28(7), 486–490. <http://doi.org/10.1179/1743294411Y.0000000056>
- Takakuwa, O., & Soyama, H. (2015). Effect of Residual Stress on the Corrosion Behavior of Austenitic Stainless Steel, (January), 62–71.
- Tański, T., Labisz, K., Lukaszewicz, K., Ćiwa, A., & Gołombek, K. (2014). Characterisation and properties of hybrid coatings deposited onto magnesium alloys. *Surface Engineering*, 30(12), 927–932. <http://doi.org/10.1179/1743294413Y.0000000194>
- Trakol Mekayarajananonth, Sheldon, W. (1999). Contact angle measurement on dental implant biomaterials, XXV.
- UNI_EN_ISO_6507-1. (2006). Metallic materials Vickers hardness test Part 1: Test method.
- Vanzillotta, P. S., Sader, M. S., Bastos, I. N., & De Almeida Soares, G. (2006). Improvement of in vitro titanium bioactivity by three different surface treatments. *Dental Materials*, 22(3), 275–282. <http://doi.org/10.1016/j.dental.2005.03.012>
- Wang, S., Liu, Y., Zhang, C., Liao, Z., & Liu, W. (2014). The improvement of wettability, biotribological behavior and corrosion resistance of titanium alloy pretreated by thermal oxidation. *Tribology International*, 79, 174–182. <http://doi.org/10.1016/j.triboint.2014.06.008>
- Windhagen, H., Radtke, K., Weizbauer, A., Diekmann, J., Noll, Y., Kreimeyer, U., ... Waizy, H. (2013). Biodegradable magnesium-based screw clinically equivalent to titanium screw in hallux valgus

- surgery: short term results of the first prospective, randomized, controlled clinical pilot study. *Biomedical Engineering Online*, 12(1), 62.
<http://doi.org/10.1186/1475-925X-12-62>
- Witte, F., Kaese, V., Haferkamp, H., Switzer, E., Meyer-Lindenberg, A., Wirth, C. J., & Windhagen, H. (2005). In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response. *Biomaterials*, 26(17), 3557–3563.
<http://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.09.049>
- Wojtowicz, N., Danis, I., Monies, F., Lamesle, P., & Chieragati, R. (2013). The influence of cutting conditions on surface integrity of a wrought magnesium alloy. *Procedia Engineering*, 63, 20–28.
<http://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.08.212>
- Yang, S., Pu, Z., Puleo, D. A., Dillon Jr., O. W., & Jawahir, I. S. (2011). Cryogenic Processing of Biomaterials for Improved Surface Integrity and Product Sustainability. *Advances in Sustainable Manufacturing SE - 26*, 177–182.
http://doi.org/10.1007/978-3-642-20183-7_26
- Zomorodian, A., Santos, C., Carmezim, M. J., Silva, T. M. E., Fernandes, J. C. S., & Montemor, M. F. (2015). “In-vitro” corrosion behaviour of the magnesium alloy with Al and Zn (AZ31) protected with a biodegradable polycaprolactone coating loaded with hydroxyapatite and cephalexin. *Electrochimica Acta*, 179, 431–440.
<http://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.04.013>