



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA



DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA DELL'INFORMAZIONE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN BIOINGEGNERIA

**EFFETTO DEI PARAMETRI DI STAMPA E DEL TRATTAMENTO
TERMICO SULLE STRUTTURE TRABECOLARI IN NITINOL PER
APPLICAZIONI BIOMEDICALI**

Relatrice: Prof.ssa Rachele Bertolini

Laureanda: Anna Vallotto

ANNO ACCADEMICO 2024 – 2025

Data di laurea 15 luglio 2025

INDICE

INDICE DELLE FIGURE.....	4
INDICE DELLE TABELLE.....	7
ABSTRACT	8
CAPITOLO 1: INTRODUZIONE	9
1.1 Il Nitinol	9
1.1.1 Caratteristiche e proprietà.....	9
1.1.2 Applicazioni.....	11
1.2 Metodi di fabbricazione.....	16
1.2.1 Produzione convenzionale.....	16
1.2.2 Produzione additiva	17
1.3 Strutture trabecolari	19
1.4 Caso studio	21
CAPITOLO 2: MATERIALI E METODI.....	24
2.1 Stampa dei campioni	24
2.2 Trattamenti termici	28
2.3 Caratterizzazione dei campioni	29
2.3.1 Taglio dei campioni	29
2.3.2 Microscopio digitale.....	30
2.3.3 Microscopio a scansione elettronica <i>SEM</i>	31
2.3.4 Spettroscopia a dispersione di energia <i>EDS</i>	32
2.3.5 Calorimetria a scansione differenziale <i>DSC</i>	34
2.3.6 Profilometro ottico.....	36
2.3.7 Numero di particelle in superficie	38
2.3.8 Diametro e area dei pori	39
2.3.9 Densità	40
2.3.10 Porosità	42
2.3.11 Prove di compressione.....	43

CAPITOLO 3: RISULTATI SPERIMENTALI E DISCUSSIONE	46
3.1 Introduzione	46
3.2 Caratterizzazione geometrica e delle proprietà fisiche dei campioni non trattati termicamente.....	46
3.2.1 Numero di particelle in superficie.....	46
3.2.2 Diametro e area dei pori.....	49
3.3.3 Densità	52
3.3.4 Porosità.....	52
3.3 Caratterizzazione geometrica e delle proprietà fisiche dei campioni trattati termicamente	54
3.3.1 Numero di particelle in superficie.....	54
3.3.2 Diametro e area dei pori.....	56
3.3.3 Densità	57
3.3.4 Porosità.....	59
3.4 Caratterizzazione della composizione, delle proprietà termiche e della morfologia superficiale dei campioni non trattati termicamente	60
3.4.1 Analisi <i>EDS</i>	60
3.4.2 Analisi <i>DSC</i>	62
3.4.3 Profilometrie	63
3.5 Caratterizzazione della composizione, delle proprietà termiche e della morfologia superficiale dei campioni trattati termicamente	69
3.5.1 Analisi <i>EDS</i>	69
3.5.2 Analisi <i>DSC</i>	70
3.5.3 Profilometrie	74
3.6 Caratterizzazione meccanica tramite prove di compressione	79
3.6.1 Introduzione	79
3.6.2 Prove di compressione sui campioni non trattati termicamente	80
3.6.3 Prove di compressione sui campioni trattati termicamente	84
CAPITOLO 4: CONCLUSIONI.....	90

BIBLIOGRAFIA.....	93
-------------------	----

INDICE DELLE FIGURE

Figura 1.1 Effetto memoria di forma e superelasticità di una lega SMA [4]	10
Figura 1.2 Possibili applicazioni del Nitinol [8]	12
Figura 1.3 a) Modello del sistema di fissaggio e dell'osso mandibolare; b) geometria porosa del sistema di fissaggio [7]	13
Figura 1.4 Curve tensione-deformazione dell'acciaio inossidabile, del NiTi e dell'osso [5] ...	14
Figura 1.5 Stent prodotti tramite Additive Manufacturing [10]	15
Figura 1.6 Graffa ortopedica in NiTi mostrata a sinistra nella configurazione aperta e a destra nella configurazione chiusa finale dopo il completo recupero della forma [11]	15
Figura 1.7 Metodi di produzione del Nitinol [1]	16
Figura 1.8 Rappresentazione schematica del processo LPBF [12]	18
Figura 1.9 Celle unitarie strut-based: A) BCC; B) BCCZ; C) FCC; D) FCCZ; E) cubica; F) ottaedro troncato; G) diamante [15]	20
Figura 1.10 Celle unitarie sheet-based: (a) skeletal gyroid; (b) skeletal diamond; (c) skeletal IWP; (d) sheet gyroid; (e) sheet diamond; (f) sheet IWP; (g) Schwarz primitive; (h) FRD; (i) Neovius [15]	20
Figura 1.11 (a) Anatomia dell'articolazione della caviglia, con astragalo evidenziato in verde; (b) immagine radiografica specifica del paziente utilizzata per la ricostruzione dell'astragalo; (c) modello CAD dell'osso ricostruito (a sinistra) e isolamento di una porzione patologica idealizzata (a destra); (d) modello CAD della protes; (e) campione della protesi stampato in 3D. Le dimensioni sono riportate in mm [16]	22
Figura 2.1 CAD della struttura trabecolare con cella unitaria BCC ottenuta tramite Autodesk Fusion; le dimensioni sono riportate in mm	24
Figura 2.2 Diversi parametri di processo per il bordo (border) e le zone interne (hatching) [2]	26
Figura 2.3 Camera della stampante durante il processo di stampa dei campioni in Nitinol	27
Figura 2.4 a) Campioni di Nitinol appena concluso il processo di stampa; b) campioni di Nitinol separati dalla piattaforma di costruzione	28
Figura 2.5 a) Troncatrice Metkon Micracut 200-S; b) campione ammorsato e pronto per essere tagliato	30
Figura 2.6 Microscopio digitale Keyence Serie VHX-X1	30
Figura 2.7 Immagini SEM delle polveri utilizzate nel processo LPBF, con a) ingrandimento 80x e b) ingrandimento 700x	32
Figura 2.8 Spettro di massa EDS della polvere di Nitinol	33

Figura 2.9 a) Immagine SEM con ingrandimento 700x; b) spettro puntuale della particella indicata con il numero 11; c) spettro puntuale della particella indicata con il numero 12	33
Figura 2.10 Configurazione TA Instrumet Q200 DSC	35
Figura 2.11 Apparato strumentale del profilometro Sensofar Metrology™ S Neox 3D optical profiler	36
Figura 2.12 Interfaccia del software MountainsMap utilizzato per calcolare il numero di particelle in superficie	39
Figura 2.13 a) Misura del diametro delle trabecole del campione HTS; b) misura dell'area del poro del campione HTS.....	40
Figura 2.14 Apparato sperimentale per la misura della densità.....	41
Figura 2.15 Apparato sperimentale per le prove di compressione	43
Figura 2.16 a) CAD della base, vista dall'alto; b) CAD della base, vista laterale; c) base stampata montata sulla piattaforma del tribometro	44
Figura 3.1 Immagini Keyence con ingrandimento 100x dei campioni non trattati a) campione GTS 2; b) campione HTS; c) campione GTS 1	47
Figura 3.2 Particelle individuate, tramite il software MountainsMap, sulla superficie di un campione GTS 1	48
Figura 3.3 (a) Rappresentazione schematica di un poro circolare con zona di bordo e zona interna; (b) particelle di polvere all'interno del poro e raggio laser che si muove lungo il bordo; (c) elevata discrepanza geometrica causata da una potenza del laser alta per il bordo; (d) bassa discrepanza geometrica grazie a una bassa potenza del laser per il bordo [2]	51
Figura 3.4 Immagini Keyence con ingrandimento 80x dei campioni trattati a) campione GTS 2_HT; b) campione HTS_HT; c) campione GTS 1_HT.....	55
Figura 3.5 Grafici EDS dei campioni non trattati.....	61
Figura 3.6 Curve DSC dei campioni non trattati HTS, GTS 1 e GTS 2.....	62
Figura 3.7 Immagine Keyence di un campione HTS, sono evidenziati i nodi su cui sono state eseguite le profilometrie	64
Figura 3.8 Grafici delle rugosità dei nodi dei campioni non trattati	65
Figura 3.9 Grafici delle rugosità delle trabecole dei campioni non trattati	66
Figura 3.10 Visualizzazione 2D dall'alto di una trabecola acquisita tramite profilometria: a) GTS 2; b) HTS; c) GTS 1	68
Figura 3.11 Curve DSC dei campioni trattati termicamente	71
Figura 3.12 Confronto tra la curva DSC del campione non trattato termicamente GTS 2 e del campione trattato termicamente GTS 2_HT.....	71

Figura 3.13 Istogramma della temperatura $A_f \pm$ deviazione standard dei campioni non trattati e trattati termicamente	73
Figura 3.14 Grafici delle rugosità dei nodi dei campioni trattati	74
Figura 3.15 Grafici delle rugosità delle trabecole dei campioni trattati.....	75
Figura 3.16 Grafici delle rugosità delle trabecole dei campioni non trattati e trattati	76
Figura 3.17 Confronto tra la rugosità ai nodi dei campioni non trattati e trattati	78
Figura 3.18 Confronto tra la rugosità ai nodi e alle trabecole a) dei campioni non trattati; b) dei campioni trattati	79
Figura 3.19 Grafici dei campioni non trattati termicamente di tutta la durata della prova: a) grafico tensione-deformazione; b) grafico forza-tempo	81
Figura 3.20 Rottura dei campioni non trattati termicamente: a) GTS 2; b) HTS; c) GTS 1....	82
Figura 3.21 Grafici dei campioni non trattati termicamente fino a rottura: a) grafico tensione-deformazione; b) grafico forza-tempo	83
Figura 3.22 Grafici dei campioni trattati termicamente di tutta la durata della prova: a) grafico tensione-deformazione; b) grafico forza-tempo.....	85
Figura 3.23 Rottura dei campioni trattati termicamente: a) GTS 2_HT; b) HTS_HT; c) GTS 1_HT	86
Figura 3.24 Grafici dei campioni trattati termicamente fino a rottura: a) grafico tensione-deformazione; b) grafico forza-tempo	88

INDICE DELLE TABELLE

Tabella 2.1 Parametri di stampa	25
Tabella 2.2 Parametri dei trattamenti termici	29
Tabella 3.1 Numero di particelle dei campioni non trattati	48
Tabella 3.2 Valori teorici diametro trabecole e area pori.....	50
Tabella 3.3 Valori effettivi $\pm$ deviazione standard del diametro delle trabecole e dell'area dei pori dei campioni non trattati	50
Tabella 3.4 Valori di densità $\pm$ deviazione standard dei campioni non trattati e trattati.....	52
Tabella 3.5 Valori teorici di volume e porosità strutturale.....	53
Tabella 3.6 Valori di porosità interna reale di tutti i campioni	54
Tabella 3.7 Numero di particelle dei campioni trattati	56
Tabella 3.8 Valori teorici diametro trabecole e area pori.....	57
Tabella 3.9 Valori effettivi $\pm$ deviazione standard del diametro delle trabecole e dell'area dei pori dei campioni non trattati e trattati	57
Tabella 3.10 Valori di densità $\pm$ deviazione standard dei campioni non trattati e trattati.....	58
Tabella 3.11 Valori di porosità interna reale dei campioni non trattati e trattati termicamente	59
Tabella 3.12 Valori di percentuale atomica $\pm$ deviazione standard di Nichel e Titanio dei campioni non trattati.....	60
Tabella 3.13 Temperature A_f dei campioni non trattati.....	62
Tabella 3.14 Valori di S_a e S_{dr} $\pm$ deviazione standard dei nodi dei campioni non trattati	64
Tabella 3.15 Valori di S_a e S_{dr} $\pm$ deviazione standard alle trabecole dei campioni non trattati	66
Tabella 3.16 Valori di percentuale atomica di Nichel e Titanio $\pm$ deviazione standard dei campioni trattati.....	70
Tabella 3.17 Temperature $A_f \pm$ deviazione standard dei campioni trattati termicamente.....	72
Tabella 3.18 Valori di S_a e S_{dr} $\pm$ deviazione standard dei nodi dei campioni trattati	74
Tabella 3.19 Valori di S_a e S_{dr} $\pm$ deviazione standard alle trabecole dei campioni trattati.....	75
Tabella 3.20 Valori di S_a e S_{dr} $\pm$ deviazione standard alle trabecole dei campioni non trattati e trattati.....	77
Tabella 3.21 Valori a rottura dei campioni non trattati termicamente	83
Tabella 3.22 Valori a rottura dei campioni trattati termicamente	87

ABSTRACT

Il Nitinol è una lega composta da Nichel e Titanio, ampiamente utilizzata in ambito biomedicale grazie alle sue proprietà peculiari, quali superelasticità, memoria di forma, biocompatibilità e resistenza alla corrosione. In ambito ortopedico, vengono realizzate strutture trabecolari in Nitinol, costituite dalla ripetizione spaziale di una cella unitaria, al fine di favorire una maggiore osteointegrazione, ridurre il modulo elastico e diminuire il fenomeno dello stress shielding, rispetto a strutture a densità piena. La tecnologia Laser Powder Bed Fusion (*LPBF*) consente la fabbricazione di componenti complessi e personalizzati, rendendola particolarmente adatta alla produzione di strutture biomedicali in Nitinol.

In questo contesto, la presente tesi si propone di valutare come la modifica dei parametri di stampa nelle zone di bordo e l'applicazione di trattamenti termici influenzino le proprietà delle strutture trabecolari in Nitinol, concentrandosi in particolare sulla modifica della rugosità superficiale per favorire l'osteointegrazione e sul miglioramento della superelasticità.

A tal fine, sono stati stampati dei campioni trabecolari in NiTi, costituiti dalla ripetizione spaziale di una cella unitaria *BCC*, utilizzando tre diversi set di parametri di stampa, uno omogeneo e due con parametri diversi per il bordo, e successivamente metà dei campioni sono stati sottoposti a trattamenti termici di solubilizzazione e invecchiamento. Le strutture ottenute, sia non trattate che trattate termicamente, sono state caratterizzate dal punto di vista geometrico e delle proprietà fisiche, della composizione, delle proprietà termiche, della morfologia superficiale e, infine, del comportamento meccanico.

I risultati evidenziano che i parametri di stampa influenzano la composizione chimica, le temperature di trasformazione di fase e la rugosità superficiale. I trattamenti termici abbassano significativamente la temperatura A_f , rendendo i campioni austenitici e superelastici a temperatura ambiente; grazie a questo, i campioni trattati mostrano una maggiore resistenza e deformazione a compressione. La tecnologia *LPBF* permette, quindi, di ottenere campioni trabecolari in NiTi caratterizzati da geometrie complesse e si dimostra come le loro proprietà finali dipendano fortemente dai parametri di stampa, che devono essere ottimizzati, e dai trattamenti termici eseguiti.

CAPITOLO 1: INTRODUZIONE

1.1 Il Nitinol

1.1.1 Caratteristiche e proprietà

Il Nitinol, noto anche come NiTi, è una lega a memoria di forma (*Shape Memory Alloy, SMA*) costituita da Nichel e Titanio, scoperta negli anni '60 dal metallurgista americano William J. Buehler presso il Naval Ordnance Laboratory e che, nel corso degli ultimi decenni, ha trovato interessanti applicazioni in vari settori, dall'ambito aerospaziale a quello biomedico.

Tra le leghe a memoria di forma, il Nitinol è la più comunemente utilizzata grazie alle sue proprietà peculiari, tra cui l'effetto memoria di forma (*Shape Memory Effect, SME*) e la superelasticità (*Superelasticity, SE*): la prima consente il recupero della forma originale, dopo una deformazione plastica, riscaldando il materiale stesso; la seconda permette il recupero di grandi deformazioni, fino all'8%-10%, semplicemente rimuovendo il carico applicato [1].

Alla base del comportamento unico di questo materiale si trova una trasformazione di fase cristallografica reversibile allo stato solido, non diffusionale, tra austenite e martensite, che avviene per distorsione di taglio della struttura reticolare; l'austenite è una fase ad alta simmetria, ha una struttura cristallina detta B2, che è una variante ordinata della struttura cubica a corpo centrato (*Body Centered Cubic, BCC*) ed è dura e resistente; mentre la martensite ha una struttura monoclinica non ortorombica, B19', è caratterizzata da bassa simmetria e da una struttura duttile [2, 3].

La trasformazione di fase è caratterizzata da quattro temperature critiche, dette temperature di trasformazione di fase (*Transformation Temperatures, TTs*), determinabili tramite calorimetria a scansione differenziale (*Differential Scanning Calorimetry, DSC*): A_s (*austenite start*), A_f (*austenite finish*), M_s (*martensite start*) e M_f (*martensite finish*) che indicano, rispettivamente, l'inizio e la fine della trasformazione da fase martensitica a fase austenitica e viceversa.

L'effetto memoria di forma si manifesta quando il materiale si trova nello stato di martensite, che è la fase stabile a basse temperature.

Il reticolo cristallino della martensite presenta tipicamente una struttura geminata (*twinned*); applicando un carico a temperature inferiori di M_f , il reticolo subisce una distorsione per scorrimento che porta a un processo di *detwinning*. Non è sufficiente eliminare il carico per tornare alla configurazione iniziale, ma è necessario, invece, fornire calore: riscaldando il materiale al di sopra della temperatura A_f , il reticolo cristallino si trasforma in austenite, recuperando, così, la sua forma originale, come si può vedere nella Figura 1.1 [4].

La superelasticità, invece, si manifesta quando il materiale si trova nello stato di austenite, ovvero la fase stabile ad alte temperature, quindi, quando la temperatura del materiale è al di sopra di A_f .

La Figura 1.1 mostra che l'applicazione di un carico trasforma la fase austenitica in martensite *detwinned*; una volta rimossa la sollecitazione, il materiale si trova in una condizione instabile e ritorna alla fase austenitica iniziale, permettendo, in questo modo, il recupero di deformazioni superiori rispetto a metalli e leghe più comuni [5].

Per ottenere il massimo effetto di *SE* a temperatura ambiente, A_f dovrebbe essere inferiore alla temperatura ambiente, così che il NiTi sia in fase austenitica [6].

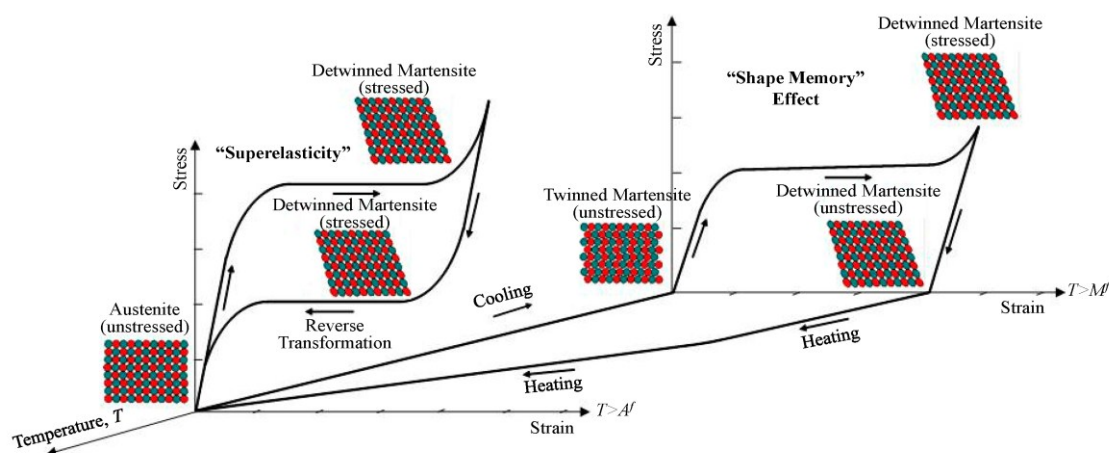


Figura 1.1 Effetto memoria di forma e superelasticità di una lega SMA [4]

Le temperature di trasformazione di fase del Nitinol variano in un range molto ampio, tra -100°C e +100°C, e dipendono fortemente dalla composizione chimica della lega, andando a influenzare anche l'effetto memoria di forma e la superelasticità: basti pensare che una variazione dello 0,1 at% nel contenuto di Nichel può spostare le temperature di trasformazione di quasi 10 °C [5].

Si distinguono, perciò, leghe ricche di Titanio (*Ti-rich*) e leghe ricche di Nichel (*Ni-rich*): le prime hanno un contenuto di Ni compreso tra 49 e 50 at% (54-55 wt%) e tendono a mostrare l'effetto memoria di forma e *TTs* maggiori; le leghe *Ni-rich*, invece, contengono Ni compreso tra 50 e 51 at% (55-56 wt%) e sono caratterizzate da superelasticità e *TTs* minori [1, 4].

Oltre alle proprietà peculiari appena descritte, il Nitinol presenta altre caratteristiche rilevanti: buona biocompatibilità, bioinerzia, elevata resistenza alla corrosione e all'usura, bassa rigidità, elevato rapporto resistenza-peso, capacità di smorzamento (*damping*) per assorbire energia.

Si potrebbe pensare che, in ambienti corrosivi, come a contatto con fluidi umani, avvenga il rilascio di ioni Nichel, potenzialmente tossici ad alte concentrazioni; tuttavia, grazie alla maggior facilità di ossidazione del Titanio, si forma uno strato protettivo di ossido che migliora la resistenza alla corrosione e la biocompatibilità del materiale, facendo da barriera al rilascio di ioni Nichel [5]. Infatti, Habijan et al. hanno osservato che campioni di NiTi, ottenuti tramite manifattura additiva, sono supporti adeguati a cellule staminali mesenchimali umane (*Human Mesenchymal Stem Cells, hMSC*) e che il rilascio di ioni è significativamente inferiore ai livelli citotossici; dimostrando, così, la biocompatibilità e la citocompatibilità del materiale, con valori comparabili a quelli del Ti-6Al-4V, il biomateriale più comune [7].

Rispetto ad altri metalli, come acciaio inossidabile o leghe di Titanio, il NiTi ha un modulo elastico inferiore, circa 48 GPa. Presenta, inoltre, un'elevata resistenza ultima a trazione (*Ultimate Tensile Strength, UTS*), circa 1240 MPa, e una buona resistenza allo snervamento (*Yield Strength, YS*): queste proprietà meccaniche lo rendono capace di sopportare carichi significativi e mostrare una buona duttilità [4, 5]. Anche se questi aspetti verranno maggiormente approfonditi in seguito, è importante sottolineare che il modulo elastico e la resistenza del Nitinol possono variare significativamente al variare di alcuni aspetti: i trattamenti termici post-stampa, per esempio, aumentano la resistenza a rottura e deformazione, influenzando il modulo elastico e riducendo le tensioni residue; la geometria trabecolare dei campioni, invece che densa, riduce sia il modulo elastico che la resistenza, permettendo di eguagliare la rigidità ossea e prevenire il fenomeno dello *stress shielding*; infine, i parametri di processo di manifattura additiva sono determinanti nel controllo della microstruttura e delle proprietà meccaniche, permettendo una grande personalizzazione.

1.1.2 Applicazioni

Questo materiale trova applicazione in diversi ambiti e settori, tra questi quello biomedico e aerospaziale rappresentano i principali; viene utilizzato anche nell'industria automobilistica, per esempio per le sue proprietà di smorzamento negli ammortizzatori, nei settori dell'automazione e del controllo, per la produzione di sensori o di attuatori in diversi sistemi che richiedono movimento reversibile o attivazione termica, nell'ambito della lavorazione chimica, della sicurezza, dell'elettronica, degli elettrodomestici e della robotica [1, 8].

Il seguente lavoro di tesi si concentra sulle applicazioni in ambito biomedicale; come mostrato nella Figura 1.2, grazie alle proprietà evidenziate in precedenza, il NiTi viene utilizzato per:

- Impianti ortopedici, per esempio placche e viti ossee

- Dispositivi cardiovascolari, tra cui stent autoespandibili
- Applicazioni dentali, come impianti, fili ortodontici e apparecchi dentali
- Chirurgia mininvasiva
- Dispositivi di assistenza e riabilitazione, quindi protesi e ortesi
- Vettori per il rilascio controllato di farmaci
- Scaffold

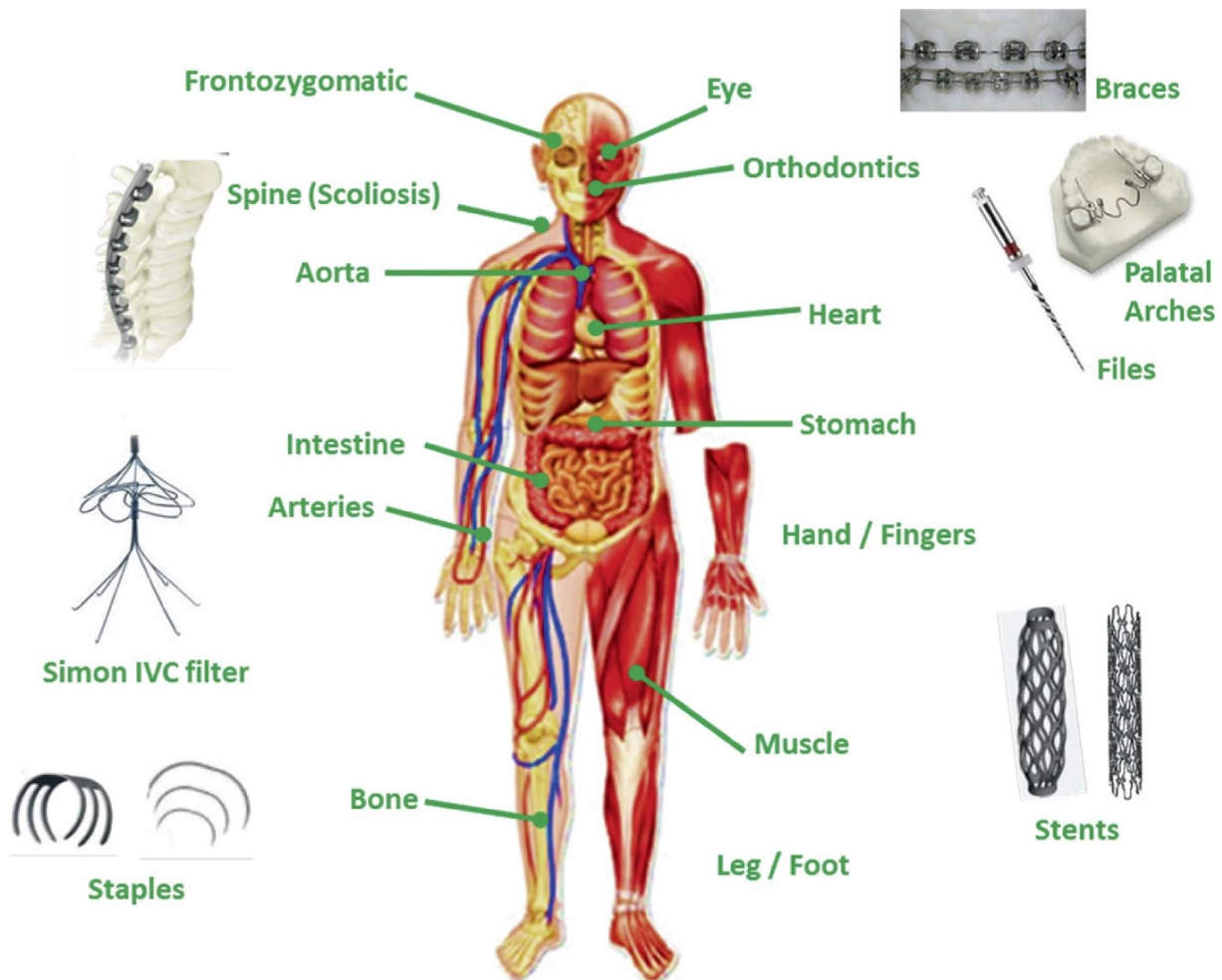


Figura 1.2 Possibili applicazioni del Nitinol [8]

Si riporta di seguito un esempio applicativo in cui viene sviluppato un sistema di fissaggio in Nitinol, prodotto tramite manifattura additiva e specifico per il paziente, per la chirurgia ricostruttiva dell'osso mandibolare. Questo sistema, presente nella Figura 1.3, è caratterizzato dall'utilizzo di NiTi poroso superelastico che, rispetto al Ti-6Al-4V tradizionalmente utilizzato in questi impianti, permette di modularne la rigidezza per ottenere un valore quanto più simile possibile a quello dell'osso corticale riducendo le complicanze associate ai sistemi in Titanio.

Tramite lo sviluppo di modelli agli elementi finiti del sistema fissato alla mandibola, in cui vengono simulate le forze della masticazione e valutati diversi aspetti, emerge come il Nitinol

presenti una distribuzione delle tensioni più simile a quella fisiologica, una maggiore pressione di contatto all'interfaccia tra osso e impianto rispetto al Titanio tradizionale e una potenziale riduzione del rischio di *stress shielding* con un conseguente miglioramento della guarigione.

Il Nitinol si presenta, quindi, come una valida alternativa al Ti-6Al-4V in grado di migliorare l'integrazione ossea, ridurre le complicanze post-operatorie e permettere lo sviluppo di dispositivi con proprietà personalizzabili per ogni paziente [7].

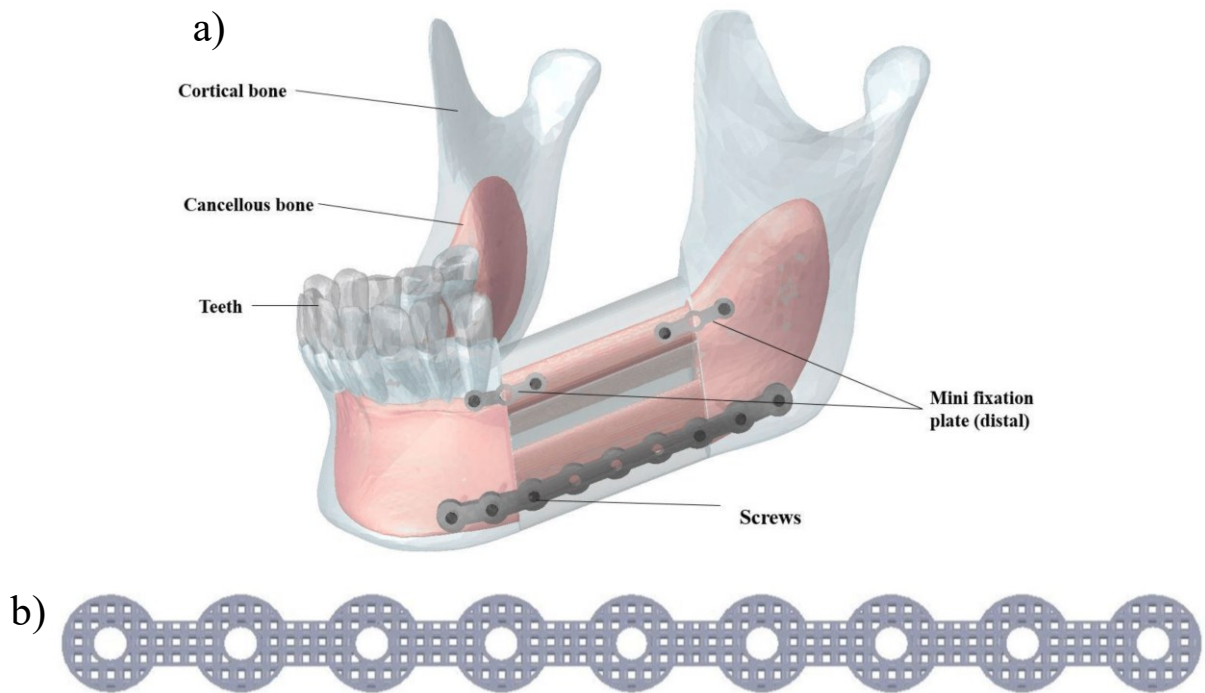


Figura 1.3 a) Modello del sistema di fissaggio e dell'osso mandibolare; b) geometria porosa del sistema di fissaggio [7]

La Figura 1.4 confronta le curve tensione-deformazione dell'acciaio inossidabile, del Nitinol e dell'osso: si nota come il NiTi, con un modulo elastico minore dell'acciaio, abbia un comportamento simile a quello dell'osso, a sottolineare la biocompatibilità di questo materiale e il motivo del suo utilizzo in applicazioni biomedicali; inoltre, questa similarità di modulo elastico tra Nitinol e osso riduce il rischio di *stress shielding* nelle applicazioni ortopediche [5].

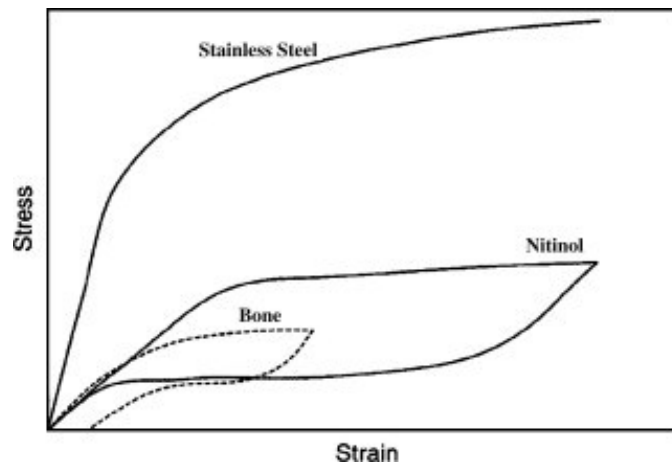


Figura 1.4 Curve tensione-deformazione dell'acciaio inossidabile, del NiTi e dell'osso [5]

Sfruttando l'effetto memoria di forma e la superelasticità, è possibile realizzare dispositivi medici che possono essere impiantati in modo non invasivo e che, una volta in sede, possono cambiare forma, grazie al calore corporeo o alla rimozione di una sollecitazione, portando a numerosi vantaggi [5].

Ne sono un esempio gli stent autoespandibili, illustrati nella Figura 1.5, utilizzati per mantenere aperti i vasi sanguigni: possono essere inseriti con un catetere, tramite piccole incisioni, nella loro forma “compatta” pre-compresa nello stato martensitico e, successivamente, espandersi e assumere la forma originale nel sito di destinazione, grazie alla trasformazione da martensite ad austenite indotta dalla temperatura corporea, generalmente considerata di 37°C; questo, oltre a rendere la chirurgia non invasiva e minimizzare le ferite, porta potenzialmente a tempi operatori più brevi e minori complicanze post-operatorie [8, 9, 10].

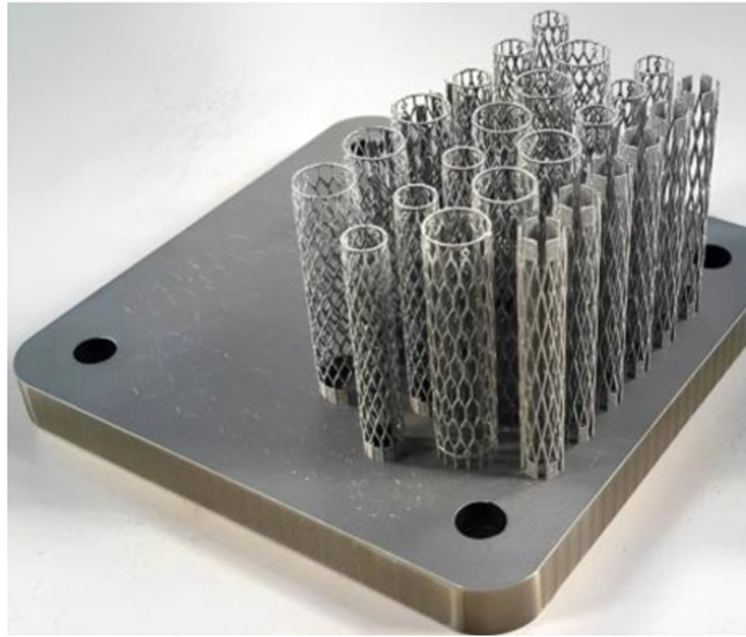


Figura 1.5 Stent prodotti tramite Additive Manufacturing [10]

Un altro esempio è rappresentato dalle graffe ortopediche della Figura 1.6 che vengono posizionate a cavallo di una frattura, con lo scopo di fissare frammenti ossei, tramite una deformazione e, con il calore corporeo, tornano alla forma originale applicando una forza di compressione costante, migliorando la fissazione ossea e accelerando il processo di guarigione [8, 9, 11].

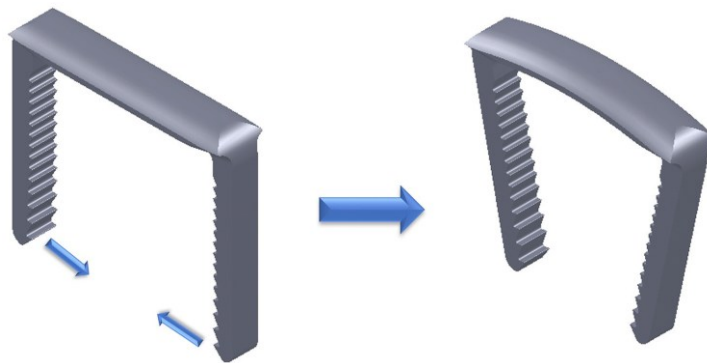


Figura 1.6 Graffa ortopedica in NiTi mostrata a sinistra nella configurazione aperta e a destra nella configurazione chiusa finale dopo il completo recupero della forma [11]

1.2 Metodi di fabbricazione

1.2.1 Produzione convenzionale

Come evidenziato nella Figura 1.7, per il Nitinol, al contrario di molti altri metalli tradizionali, non esiste un unico metodo di fabbricazione per ottenere prodotti di questo materiale.

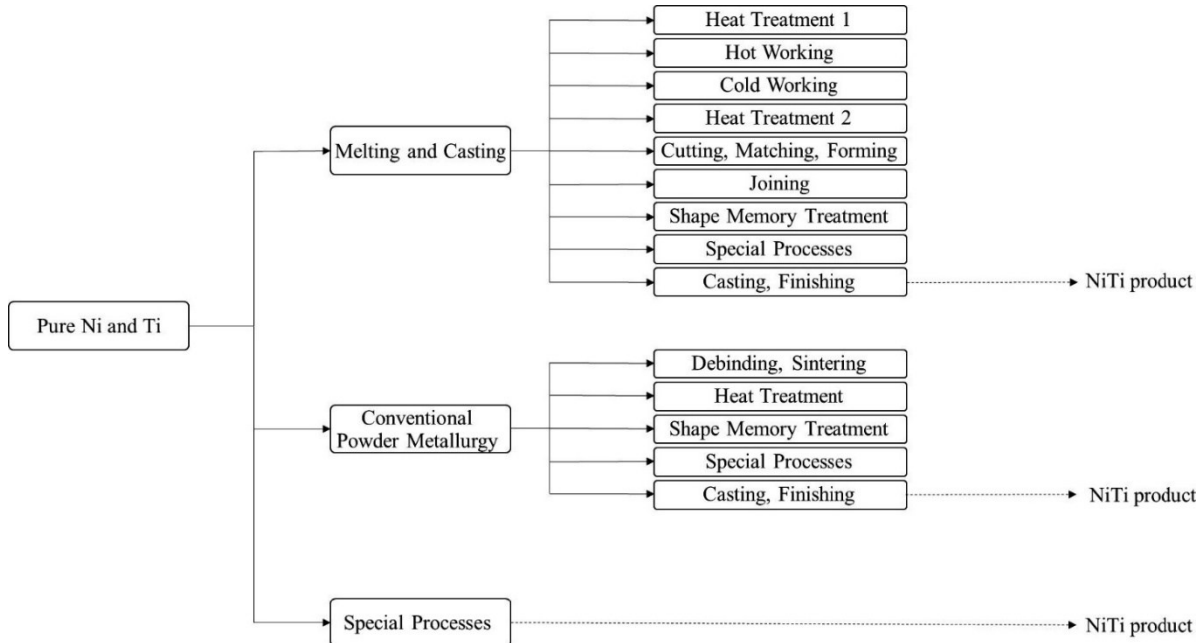


Figura 1.7 Metodi di produzione del Nitinol [1]

I metodi di produzione convenzionali si dividono principalmente in due categorie: la fusione e la metallurgia delle polveri tradizionale.

La tecnica di fusione comporta procedure ad alta temperatura che, sebbene efficaci, portano all'introduzione di impurità, come carbonio e ossigeno, che formano fasi secondarie e degradano le proprietà uniche del Nitinol. Dopo la fusione, è spesso necessaria una lavorazione meccanica per dare la forma finale ai componenti, tuttavia l'elevata duttilità e la propensione all'incrudimento della lega rendono questa fase complessa, causando usura significativa degli utensili.

La metallurgia delle polveri utilizza polveri metalliche pressate e sinterizzate per formare componenti semifiniti (*near-net-shape*); nonostante questo rappresenti un vantaggio, c'è un alto rischio di presenza di impurità a causa dell'ampia superficie delle particelle di polvere.

Va inoltre sottolineato che, con i metodi di produzione convenzionale, non è possibile ottenere parti finite con geometrie complesse o personalizzate controllando dimensioni e forma della porosità [1].

1.2.2 Produzione additiva

Le sfide intrinseche ai metodi convenzionali, che portano questa lega a essere difficilmente lavorabile, hanno guidato lo sviluppo e l'esplorazione di tecniche di fabbricazione alternative e più avanzate, come la fabbricazione additiva, che ha guadagnato notevole attenzione come metodo promettente per la fabbricazione di componenti in NiTi.

La produzione additiva, o manifattura additiva (*Additive Manufacturing, AM*) o semplicemente stampa 3D, è una tecnica di produzione che, a partire da polveri metalliche, crea oggetti tridimensionali aggiungendo materiale strato per strato e fondendolo con un raggio laser, in contrasto con i metodi sottrattivi tradizionali che rimuovono materiale da un blocco. Tramite l'*AM* si superano molte delle limitazioni, menzionate in precedenza, dei metodi di produzione convenzionale, riuscendo a produrre geometrie complesse e personalizzate, altrimenti difficili o impossibili da ottenere. È una tecnica rapida, che riduce al minimo o elimina completamente gli sprechi, economicamente vantaggiosa, efficiente dal punto di vista energetico e sostenibile per l'ambiente [5].

Tra le varie tecniche di *AM*, la *Laser Powder Bed Fusion (LPBF)*, nota anche come *Selective Laser Melting (SLM)*, è una delle più comuni per la fabbricazione di pezzi in Nitinol ed è rappresentata in modo schematico nella Figura 1.8. La tecnica di *LPBF* inizia con la stesura di un sottile strato di polvere metallica, tipicamente di 20-100 μm , su una piattaforma di costruzione tramite un rullo (*roller* o *coater*) che ne preleva la giusta quantità dal cilindro di alimentazione, successivamente un raggio laser ad alta potenza scansiona selettivamente le aree desiderate del letto di polvere, fondendo le particelle strato per strato, in base alla geometria definita da un modello *CAD (Computer Aided Design)*. Dopo aver completato uno strato, la piattaforma di costruzione si abbassa di un certo spessore predefinito, il cilindro di alimentazione si alza e viene depositato un nuovo strato di polvere; il processo di stampa viene, in questo modo, ripetuto fino alla produzione dell'intera geometria 3D del pezzo.

L'intero processo avviene, tipicamente, in una camera riempita con un gas inerte, come Argon o Azoto, per ridurre l'ossidazione del materiale e prevenire la potenziale esplosione di polveri a causa dell'elevata temperatura localizzata; il livello di ossigeno, quindi, deve essere mantenuto basso per garantire la qualità del prodotto finale [12, 13].

Una volta completata la stampa, il pezzo si troverà sulla piattaforma di costruzione sommerso dalla polvere e risulterà, perciò, necessario rimuovere la polvere in eccesso, che potrà essere riutilizzata per evitare sprechi. Oltre a questo, devono essere eliminati anche i supporti, ovvero delle strutture provvisorie che sostengono meccanicamente il prodotto stampato con lo scopo

di ridurre eventuali distorsioni, prevenire il collasso del pezzo stesso e permettere la dispersione del calore.

Infine, il pezzo può essere sottoposto a diversi trattamenti per aumentarne l'integrità meccanica e le prestazioni, tra cui lucidatura, lavorazione meccanica e trattamento termico, a seconda delle esigenze [13].

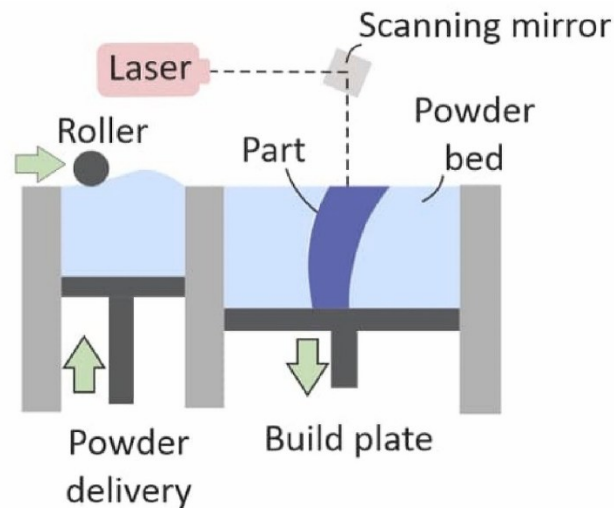


Figura 1.8 Rappresentazione schematica del processo LPBF [12]

Nel processo di stampa, il primo passo di preparazione delle polveri è molto importante; generalmente, si preferisce l'utilizzo di polvere pre-legata di NiTi anziché miscelare polveri di Nichel e Titanio elementari poiché questo può portare alla formazione di fasi intermetalliche indesiderate. Le polveri pre-legate sono spesso prodotte tramite processi di atomizzazione a gas, come l'*Electrode Induction Gas Atomization (EIGA)*, che tendono a generare particelle di forma sferica o quasi sferica con bassi livelli di impurità [1]. Le caratteristiche della polvere, in particolare la dimensione delle particelle e la morfologia, sono determinanti per la scorrevolezza (*flowability*) e la densità di impaccamento (*packing density*) del letto di polvere e, quindi, per la densità finale e la rugosità superficiale dei pezzi stampati [2].

Per le applicazioni biomedicali, è fondamentale che le polveri presentino bassi livelli di impurità, specialmente ossigeno e carbonio, rispettando lo standard ASTM 2063-05, che definisce limiti per l'ossigeno e il carbonio inferiori allo 0.05% in peso [2].

Le proprietà finali dei componenti in Nitinol stampati tramite *LPBF* dipendono fortemente dai parametri di processo, che devono essere ottimizzati, a seconda dell'applicazione, per ottenere le proprietà meccaniche, la microstruttura, la qualità e la precisione geometrica desiderate [10]. I parametri di stampa sono dati dalla seguente equazione [2]:

$$E = \frac{P}{v \cdot h \cdot t}$$

La densità di energia (J/mm³) E è una combinazione di diversi parametri:

- P per la potenza del laser, *laser power* (W)
- v per la velocità di scansione, *scanning speed* (mm/s)
- h per lo spaziamento tra le passate, *hatch spacing* (mm)
- t per lo spessore dello strato, *layer thickness* (mm)

Le parti stampate tramite *LPBF* possono, comunque, presentare difetti strutturali come pori e cricche: è, quindi, necessario utilizzare parametri ottimizzati per minimizzare questi difetti e ottenere parti dense.

1.3 Strutture trabecolari

Una struttura trabecolare o porosa è una struttura formata da celle unitarie interconnesse ripetute nelle diverse direzioni [14].

Esistono diverse tipologie di celle unitarie:

- *Strut-based*, mostrate nella Figura 1.9, basate sull'intersezione di elementi lineari simili a travi (*struts*), come le celle cubiche a corpo centrato (*Body-Centered Cubic, BCC*), cubiche a facce centrate (*Face-Centered Cubic, FCC*), o le loro varianti (*BCC-Z, FCC-Z*), cubiche semplici, a ottaedro troncato (*octet-truss*) e a diamante (*diamond*) [12, 14, 15]
- *Sheet-based*, in Figura 1.10, definite da superfici complesse. Una sottoclasse importante sono le *Triply Periodic Minimal Surfaces (TPMS)*, basate su superfici matematicamente definite che localmente minimizzano la loro area e hanno curvatura media pari a zero; esempi comuni di *TPMS* includono le superfici *Gyroid*, *Diamond* (o *Primitive*) e *Schwartz* [12, 14, 15]

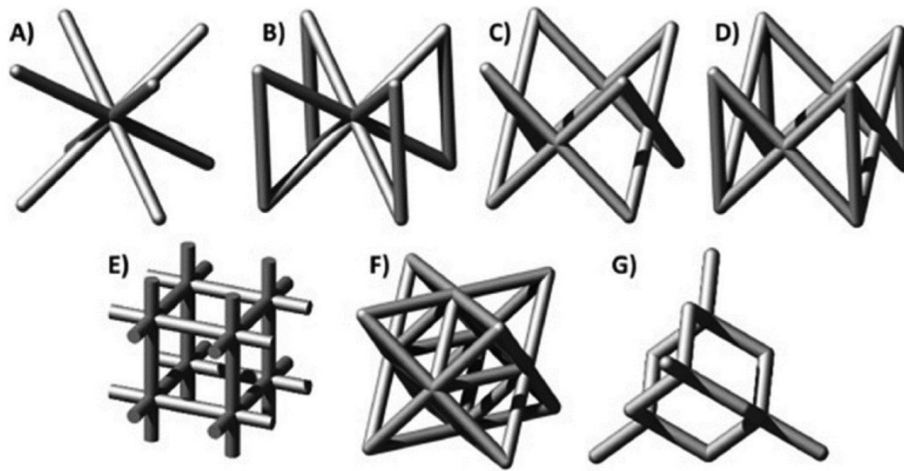


Figura 1.9 Celle unitarie strut-based: A) BCC; B) BCCZ; C) FCC; D) FCCZ; E) cubica; F) ottaedro troncato; G) diamante [15]

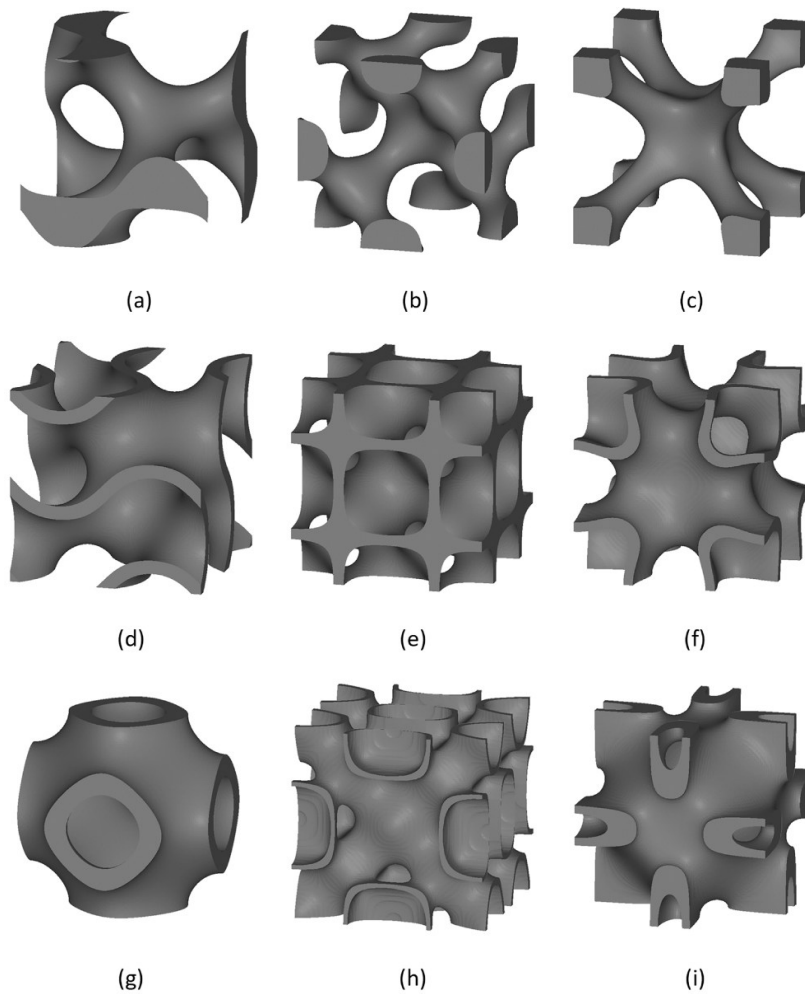


Figura 1.10 Celle unitarie sheet-based: (a) skeletal gyroid; (b) skeletal diamond; (c) skeletal IWP; (d) sheet gyroid; (e) sheet diamond; (f) sheet IWP; (g) Schwarz primitive; (h) FRD; (i) Neovius [15]

Rispetto a strutture dense, le strutture trabecolari presentano numerosi vantaggi:

- Riduzione del peso e della densità, grazie alla presenza di pori
- Aumento della superficie specifica e dell'area favorendo, così, l'interazione con l'ambiente circostante

- Possibilità di ottenere geometrie complesse e personalizzate
- Riduzione del modulo elastico e minimizzazione dello *stress shielding*: sebbene il modulo di Young del Nitinol sia minore di quello di altri metalli, è, comunque, molto elevato rispetto a quello dell'osso umano, che ha un valore di circa 20 GPa per l'osso corticale e 2 GPa per l'osso trabecolare. Una struttura densa in NiTi, stampata tramite *AM* per un impianto biomedico, ha un'elevata rigidità e porta all'insorgere del fenomeno chiamato *stress shielding*: il materiale assorbe gran parte delle sollecitazioni meccaniche attorno all'osso, indebolendolo e portando al suo riassorbimento e all'allentamento dell'impianto stesso. Una possibile soluzione è, appunto, l'utilizzo di strutture trabecolari che, grazie alla loro porosità, possono avere un modulo elastico minore simile a quello dell'osso e prevenire lo *stress shielding* [4]
- Promozione dell'osteointegrazione: la porosità interconnessa crea una rete di canali permeabili che facilitano l'ingresso e la crescita dell'osso, migliorando l'integrazione dell'impianto con il tessuto ospite e favorendo la rigenerazione del tessuto [14]. La struttura porosa crea un ambiente permeabile che permette la migrazione cellulare, l'ossigenazione, la nutrizione delle cellule e il trasporto dei fluidi e prodotti metabolici, tutti aspetti fondamentali per la rigenerazione tissutale e l'osteointegrazione [12].

Tramite le tecniche di *AM* e, in particolare per questo lavoro di tesi, tramite *LPBF*, si possono ottenere strutture trabecolari in Nitinol per applicazioni biomedicali con porosità ingegnerizzata: la scelta del tipo e delle dimensioni della cella unitaria, la porosità e la dimensione dei pori sono caratteristiche cruciali nella progettazione di queste strutture per definirne le proprietà meccaniche, di trasporto e biologiche. La porosità, infatti, può essere finemente controllata per adattare il modulo elastico del materiale a quello del tessuto di interesse per l'applicazione in modo da replicarne la microarchitettura, riducendo lo *stress shielding* e favorendone l'integrazione [5].

1.4 Caso studio

Le strutture trabecolari in Nitinol, stampate tramite *LPBF*, trovano applicazione in vari ambiti biomedicali, tra cui quello ortopedico in cui vengono progettate per mimare la microarchitettura dell'osso; quest'ultimo è caratterizzato da uno strato esterno compatto, detto osso corticale, e da un nucleo interno poroso costituito da una rete interconnessa di trabecole, l'osso trabecolare.

Danielli et al. propongono la realizzazione di una protesi personalizzata, prodotta con *LPBF*, per la sostituzione del talo utilizzando Titanio Ti-6Al-4V [16]. Il talo è un osso della caviglia dalla morfologia irregolare, fondamentale per il supporto del peso e il suo trasferimento a terra e per l'articolazione della tibia e il perone con il piede, consentendo un'ampia gamma di movimenti; questo lo rende spesso soggetto a patologie come infortuni, malattie infiammatorie e cancro. I metodi standard di sostituzione del talo sono invasivi, associati a un alto tasso di fallimento e richiedono interventi chirurgici tecnicamente impegnativi. Per ovviare a questi problemi, come mostrato nella Figura 1.11, gli autori suggeriscono lo sviluppo di una protesi che sostituisca solo la porzione danneggiata, con un guscio solido esterno e un nucleo trabecolare interno, sfruttando le possibilità di personalizzazione e di creazione di geometrie complesse offerte dall'*AM* [16].

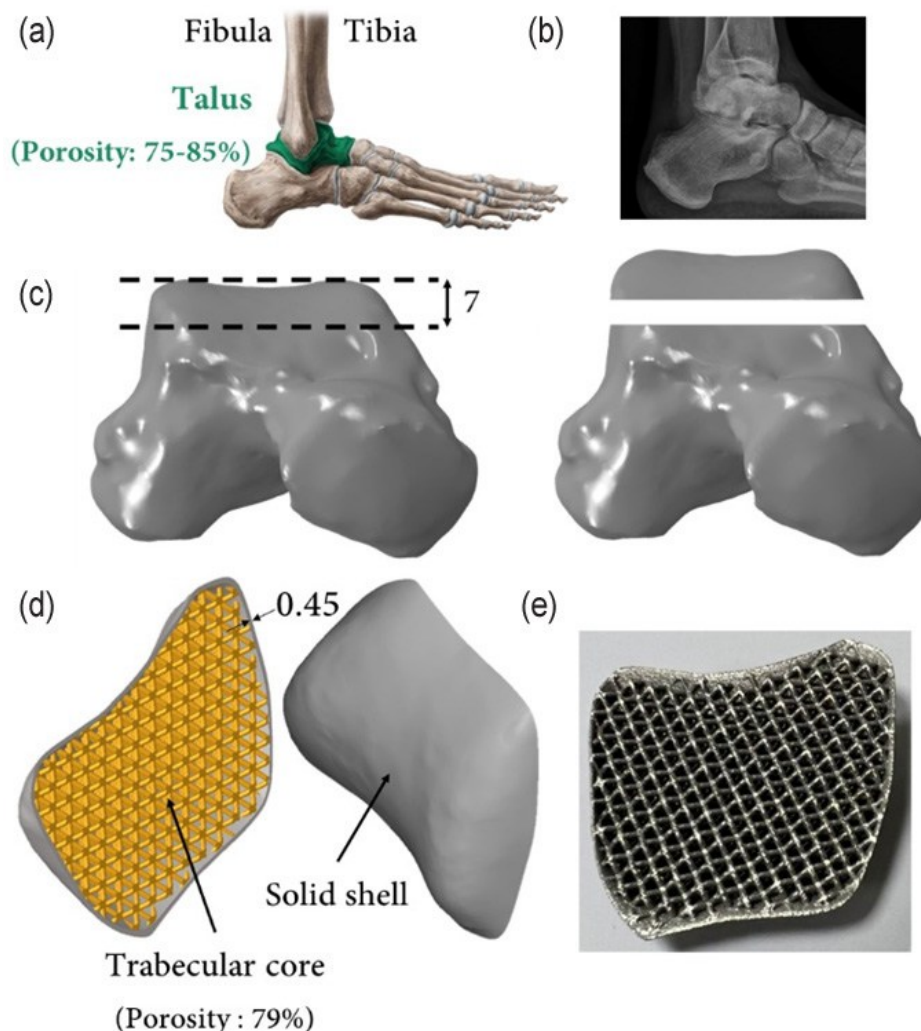


Figura 1.11 (a) Anatomia dell'articolazione della caviglia, con astragalo evidenziato in verde; (b) immagine radiografica specifica del paziente utilizzata per la ricostruzione dell'astragalo; (c) modello CAD dell'osso ricostruito (a sinistra) e isolamento di una porzione patologica idealizzata (a destra); (d) modello CAD della protesi; (e) campione della protesi stampato in 3D. Le dimensioni sono riportate in mm [16]

L'utilizzo del Nitinol per questa applicazione emerge come una soluzione promettente che offre vantaggi rispetto al Titanio proposto nell'articolo di Danielli et al. [16]. Oltre alle peculiari proprietà di memoria di forma e superelasticità, già discusse in precedenza, e che il Titanio non possiede, il NiTi trabecolare è caratterizzato da un modulo elastico minore e più simile a quello dell'osso rispetto al Ti-6Al-4V, permettendo, così, di evitare l'effetto dannoso di *stress shielding* e consentendo una migliore integrazione con l'osso.

Il presente lavoro di tesi si focalizza, perciò, sulla produzione di strutture con cella unitaria *BCC*, come quelle proposte da Danielli et al., tramite la tecnica di *LPBF* utilizzando Nitinol *Ni-Rich*, invece di Titanio, e sulla loro successiva caratterizzazione.

CAPITOLO 2: MATERIALI E METODI

2.1 Stampa dei campioni

Le polveri di Nitinol utilizzate per stampare i campioni sono polveri sferiche *Ni-rich* con 50.4 at% Ni e 49.6 at% Ti e granulometria tra 15 μm e 45 μm .

Il processo di stampa *LPBF*, già illustrato in precedenza nel paragrafo 1.2.2 Produzione additiva, utilizzando la macchina Sisma MYSINTTM 100 presso il laboratorio Te.Si. dell'Università di Padova, ha permesso la produzione dei provini strato per strato a partire da una geometria definita da un modello *CAD*. La geometria dei campioni è data dalla ripetizione di una cella unitaria *BCC*, come nell'articolo di Danielli et al., con diametro delle singole trabecole di 0.6 mm e altezza della singola cella di 3.0 mm, a formare una struttura di larghezza 12.6 mm e altezza 12 mm [16]. Alla struttura trabecolare viene aggiunta una base densa di spessore 5.0 mm, che ha lo scopo di sostenere la struttura stessa e di evitare di stampare la parte porosa direttamente a contatto con il supporto, facilitando la successiva rimozione del pezzo; le strutture finali hanno, dunque, un'altezza di 17.0 mm e una larghezza di 12.6 mm. Per ottenere la struttura trabecolare è stato utilizzato il software di modellazione 3D *Autodesk Fusion*, come mostrato nella Figura 2.1.

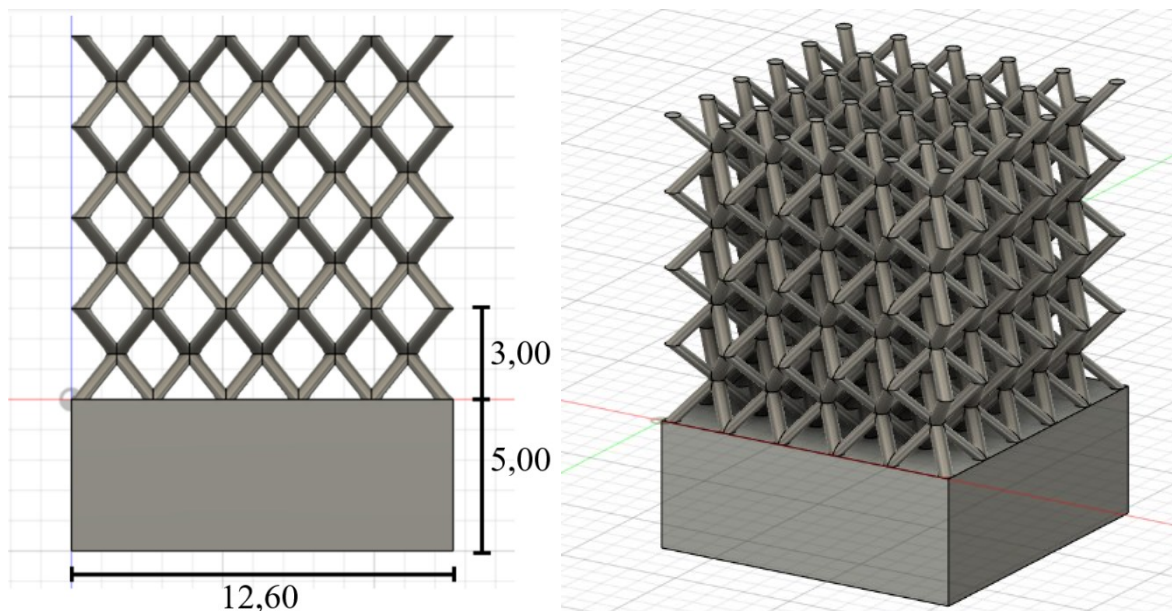


Figura 2.1 CAD della struttura trabecolare con cella unitaria *BCC* ottenuta tramite *Autodesk Fusion*; le dimensioni sono riportate in mm

Una volta definita la geometria del pezzo da stampare, il modello *CAD* viene importato in un altro software, *Materialise Magics*, che serve a preparare i file per la stampa 3D fornendo

strumenti per riparare, modificare e ottimizzare il modello. Il software permette anche di generare i supporti che collegano la base del campione stampato alla piattaforma di costruzione, con lo scopo di sorreggere il pezzo e facilitarne il distacco dalla piattaforma una volta concluso il processo di stampa. Esistono innumerevoli tipi di supporti con geometrie personalizzabili, per questo lavoro di tesi sono stati scelti dei supporti a blocco dallo spessore di 4.0 mm, posizionati al di sotto della base densa della struttura trabecolare, che minimizzano le distorsioni e favoriscono una migliore dispersione del calore, aspetto fondamentale per il Nitinol in quanto è un materiale sensibile agli accumuli di calore e a variazioni di temperatura che possono portare a un cambiamento di fase e, quindi, a proprietà diverse.

Questo software permette, inoltre, di definire i parametri di stampa, che sono riportati nella Tabella 2.1. Sono state implementate delle strutture trabecolari caratterizzate da un *bulk*, ottenuto sempre con lo stesso set di parametri HTS, e un bordo che può essere prodotto utilizzando parametri diversi come GTS 1 o GTS 2.

Parametri di stampa:	SUPPORTO	HTS	GTS 1 (bordo)	GTS 2 (bordo)
Potenza del laser [W]	49	70	49	49
Velocità di scansione [mm/s]	437	1100	700	1100
Spaziamento tra le passate [mm]	0,06	0,06	0,06	0,06
Spessore dello strato [mm]	0,025	0,025	0,025	0,025
Densità di energia [J/mm ³]	74,75	42,42	46,66	29,70

Tabella 2.1 Parametri di stampa

I parametri di stampa influenzano le temperature di trasformazione di fase, il comportamento meccanico e la microstruttura dei campioni in Nitinol, che è molto sensibile a cambiamenti di parametri; i tre set hanno una densità di energia diversa poiché si vuole valutare come variano le proprietà dei vari provini in funzione dei parametri.

I parametri del supporto, utilizzati da Khademzadeh et al. [2], consentono di creare delle strutture in grado di sostenere il pezzo minimizzando le distorsioni ma, allo stesso tempo, facili da rimuovere manualmente una volta concluso il processo di stampa.

I parametri HTS, ovvero *Homogeneous Trabecular Structure*, sono parametri uniformi ottimizzati in precedenza da Khademzadeh et al. [17] e permettono di ottenere un'elevata densità dei campioni e fase austenitica a temperatura ambiente grazie all'utilizzo di polveri *Ni-rich* [17].

I parametri GTS 1 e GTS 2, *Graded Trabecular Structure*, si riferiscono a parametri di bordo diversi; in particolare, GTS 1 è caratterizzato da una maggiore densità di energia rispetto a HTS e questi parametri sono stati selezionati a partire dallo studio di Khademzadeh et al. [17], mentre GTS 2 presenta una densità di energia inferiore. Nei campioni GTS, il bordo viene stampato con parametri diversi rispetto alla regione interna, che utilizza parametri HTS, così da ottenere una morfologia dei pori più controllata e proprietà meccaniche adattate, pur mantenendo una composizione di fase omogenea che conservi le proprietà biomeccaniche della lega [2,17]. La Figura 2.2 illustra la strategia utilizzata da Khademzadeh et al. [2] per stampare campioni con parametri di bordo, *border*, diversi da quelli delle zone interne, *hatching area*; la stessa strategia è stata utilizzata anche in questo lavoro di tesi per i campioni GTS 1 e GTS 2. In particolare, l'assegnazione di parametri diversi per il bordo è avvenuta tramite il software *Materialise Magics* senza aggiungere alcuno spessore alle singole trabecole, che mantengono il diametro nominale di 0.6 mm, ma modificando i parametri nell'opzione *Inskin* in modo da variare i parametri del solo strato esterno mantenendo l'interno del pezzo con parametri omogenei HTS.

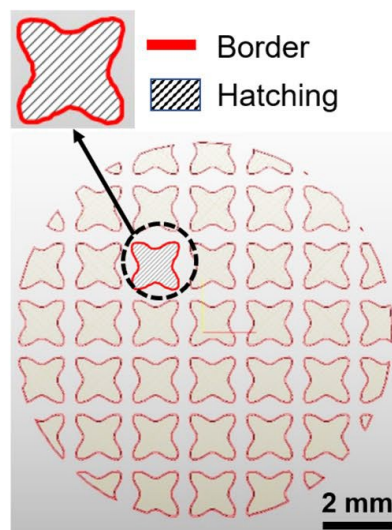


Figura 2.2 Diversi parametri di processo per il bordo (*border*) e le zone interne (*hatching*) [2]

La strategia di scansione è il percorso che il laser segue per fondere lo strato di polvere ed è un fattore cruciale che influenza la microstruttura, le tensioni residue e le proprietà dei componenti [13]. La strategia utilizzata è quella a scacchiera che consiste nel dividere l'area da stampare in quadrati più piccoli che vengono scansionati individualmente; questa strategia permette di

ottenere una superficie dello strato fuso uniforme e una distribuzione omogenea delle tensioni residue al termine del processo di stampa [17].

Una volta definito il modello 3D della geometria e aver scelto i parametri e la strategia di scansione, è possibile caricare le polveri nel cilindro di alimentazione, che fornisce il materiale per il processo, e inertizzare la camera della stampante con Argon per ridurre l'ossidazione nelle zone di fusione del laser; in particolare, la percentuale di ossigeno deve essere <200 ppm prima dell'avvio della stampa. Durante il processo di *LPBF*, uno strato di polvere viene fuso dal laser, il cilindro di alimentazione si alza per permettere al rullo di stenderne uno nuovo e la piattaforma di costruzione si abbassa per consentire la produzione del pezzo strato per strato. La Figura 2.3 mostra l'interno della camera della stampante durante il processo di *LPBF*.

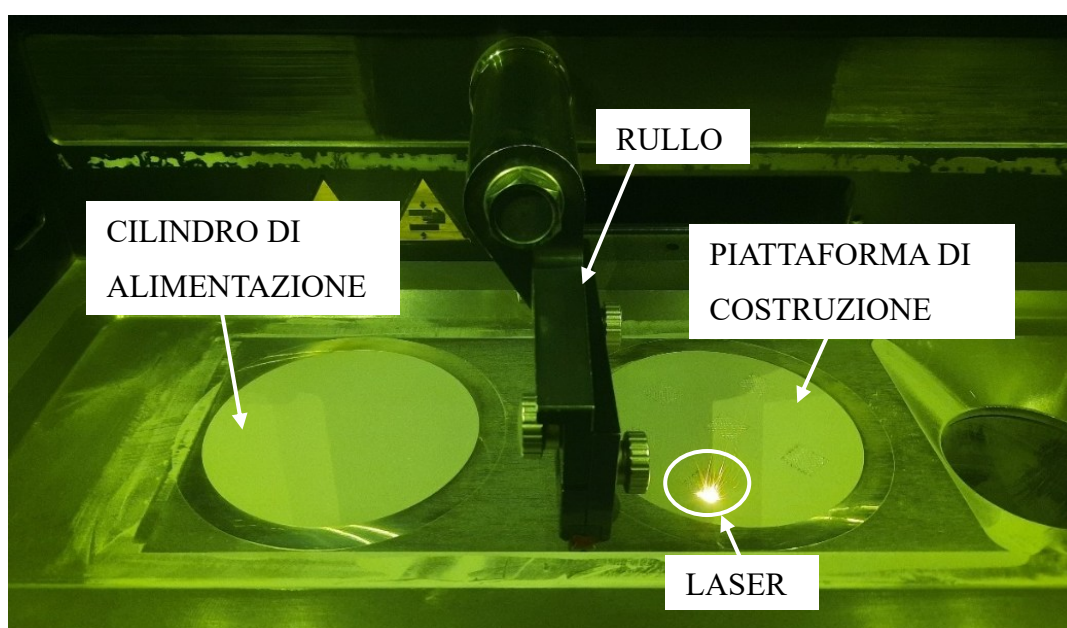


Figura 2.3 Camera della stampante durante il processo di stampa dei campioni in Nitinol

Al termine del processo e a seguito del raffreddamento della macchina, si possono liberare i pezzi stampati dalla polvere in eccesso, separarli dalla piattaforma di costruzione ed eliminare i supporti. La Figura 2.4 mostra i campioni appena stampati e appena separati dalla piattaforma di costruzione: si notano i supporti da rimuovere e anche la base densa al di sotto della struttura trabecolare.

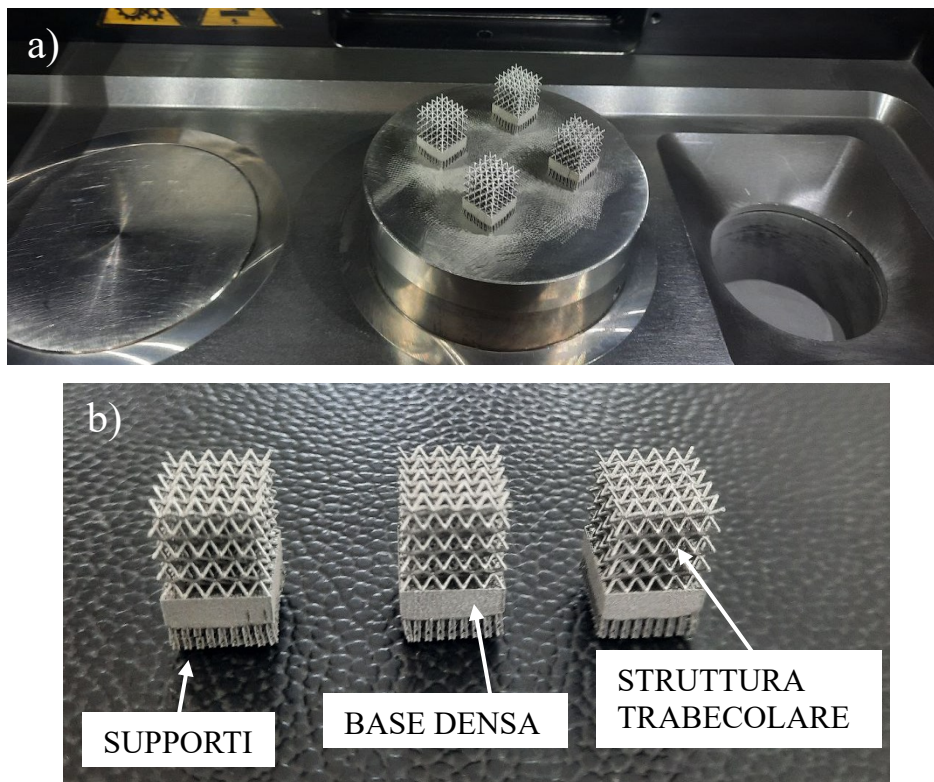


Figura 2.4 a) Campioni di Nitinol appena concluso il processo di stampa; b) campioni di Nitinol separati dalla piattaforma di costruzione

Sono stati stampati 10 campioni HTS, 8 GTS 1 e 8 GTS 2 per valutare le loro caratteristiche morfologiche e meccaniche. Metà dei campioni sono stati sottoposti a trattamenti termici di solubilizzazione e invecchiamento per valutare come questo influenza le proprietà e la risposta meccanica.

2.2 Trattamenti termici

Dopo la stampa *LPBF*, è spesso necessario un trattamento termico post-processo che ha lo scopo di rilasciare le tensioni residue generate dal processo di stampa, stabilizzare e rendere più omogenea la microstruttura e regolare le temperature di trasformazione di fase permettendo di sviluppare la superelasticità anche a temperatura ambiente [6].

Metà dei campioni sono stati trattati termicamente, utilizzando il forno industriale *Carbolite GeroTM CWF 1200*; è stata, prima, eseguita una solubilizzazione e, in seguito, un trattamento di invecchiamento, i cui parametri sono tabulati nella Tabella 2.2. La solubilizzazione consiste nel riscaldamento e mantenimento dei campioni di Nitinol a 1060 °C per 60 minuti con Argon

per rendere l'atmosfera inerte e successivo rapido raffreddamento in acqua. L'invecchiamento avviene, invece, a 600 °C per 3 ore seguito da raffreddamento lento in aria.

	Temperatura [°C]	Durata [min]	Atmosfera inerte	Raffreddamento
Solubilizzazione	1060	60	Sì (con Argon)	Acqua
Invecchiamento	600	180	No	Aria

Tabella 2.2 Parametri dei trattamenti termici

2.3 Caratterizzazione dei campioni

Tutti i campioni, sia non trattati termicamente che trattati, sono stati analizzati e caratterizzati mediante microscopia ottica e a elettronica a scansione (*SEM*), spettroscopia a dispersione di energia (*EDS*), calorimetria differenziale a scansione (*DSC*), profilometria e prove di compressione, con l'obiettivo di analizzare l'influenza dei parametri di processo e dei trattamenti termici sulle proprietà finali del materiale. Sono state, inoltre, valutate caratteristiche geometriche e fisiche come l'area dei pori, la porosità e la densità.

2.3.1 Taglio dei campioni

Per prima cosa si devono separare i supporti e la base densa dalla struttura trabecolare di interesse, per fare questo si utilizza la troncatrice automatica di precisione ad alta velocità *Metkon Micracut 200-S*, mostrata nella Figura 2.5 a), utilizzata per il taglio preciso e senza deformazioni dei metalli.

È stata scelta la modalità di taglio manuale per la troncatura dei campioni, in modo da avere un maggior controllo sull'operazione, imponendo una velocità della lama di 2200 rpm (*round per minute*, giri al minuto). La troncatrice è dotata di una morsa per l'afferraggio dei pezzi e anche di un sistema di lubrificazione, fondamentale per limitare il surriscaldamento all'interfaccia di taglio, che potrebbe portare a cambiamenti di fase indesiderati nel Nitinol. La Figura 2.5 b) mostra un campione, pronto per essere troncato, fissato tramite la morsa e con gli ugelli di lubrificante posizionati in modo da bagnare la lama e il pezzo stesso.

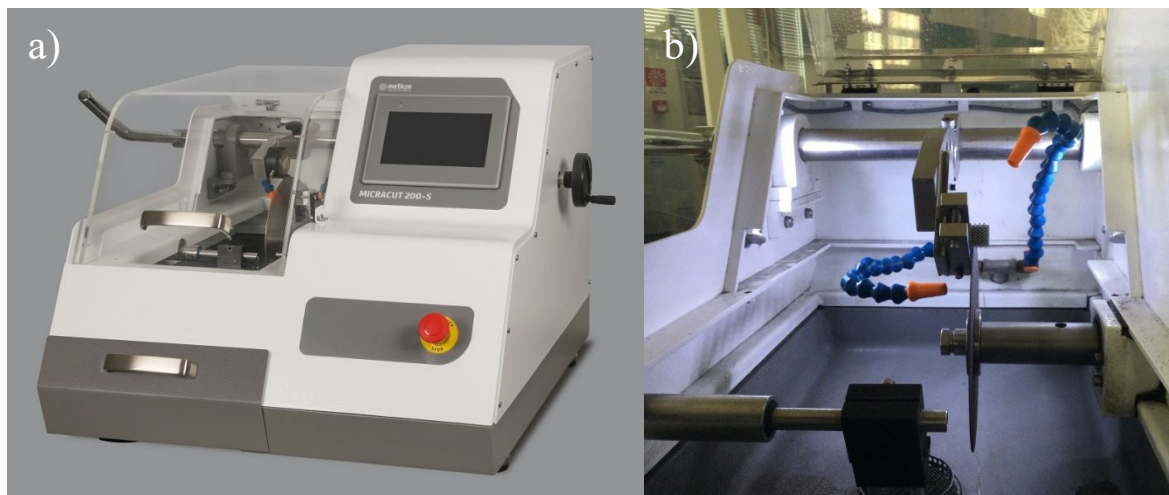


Figura 2.5 a) Troncatrice Metkon Micracut 200-S; b) campione ammorsato e pronto per essere tagliato

2.3.2 Microscopio digitale

È stato utilizzato un microscopio digitale *Keyence Serie VHX-X1*, mostrato nella Figura 2.6, per l'acquisizione di immagini della superficie dei campioni, con un range di ingrandimenti compresi tra 20x e 100x; questo strumento mostra a monitor le immagini in tempo reale, permettendone grande controllo e regolazione e consentendo misurazioni post-acquisizione, come la distanza tra due punti e l'area dei pori, utili nelle caratterizzazioni geometriche successive.



Figura 2.6 Microscopio digitale Keyence Serie VHX-X1

2.3.3 Microscopio a scansione elettronica *SEM*

La superficie dei diversi campioni è stata osservata tramite il microscopio a scansione elettronica, *Scanning Electron Microscope (SEM)*, *FEI Quanta 450*: è uno strumento versatile utilizzato per ottenere immagini ad alta risoluzione della superficie di un campione, con ingrandimenti molto superiori rispetto a quelli di un microscopio digitale, rivelandone la topografia, la morfologia e, se abbinato al sistema *EDS*, anche la composizione chimica e la microstruttura [9].

È composto da un emettitore di elettroni, solitamente un filamento di tungsteno, che produce un fascio di elettroni altamente focalizzato sul campione; quando il fascio di elettroni primari colpisce la superficie del campione, interagisce con gli atomi del materiale, generando diversi tipi di segnali. I segnali più comuni utilizzati per la formazione dell'immagine sono [18]:

- Elettroni secondari (*Secondary Electrons, SE*), che sono sensibili alla topografia superficiale
- Elettroni retro-diffusi (*BackScattered Electrons, BSE*), la cui intensità dipende dal numero atomico degli elementi presenti, permettendo di distinguere meglio zone diverse per composizione chimica
- Raggi X caratteristici, utilizzati per l'analisi composizionale mediante *EDS*

Questi elettroni vengono successivamente riconosciuti da specifici rivelatori e la variazione dell'intensità del segnale raccolto, punto per punto mentre il fascio scansiona la superficie, viene utilizzata per costruire un'immagine. Il *SEM*, inoltre, deve operare in condizioni di vuoto per garantire il corretto funzionamento dello strumento e la generazione dei segnali appena menzionati.

Per ottenere immagini di alta qualità, i campioni spesso necessitano di una preparazione specifica: dopo aver lavato e asciugato i campioni, che vanno sempre maneggiati con cura e tramite l'utilizzo di guanti, si applica del nastro biadesivo conduttivo di carbonio per fissare i pezzi alla piastra porta campioni e garantire il collegamento a terra. Una volta ventilata la camera del *SEM*, si possono inserire i campioni al suo interno, regolando l'altezza a circa 10 mm dalle lenti del microscopio e assicurandosi che non causino collisioni con le parti interne del *SEM*, ed è possibile avviare la pompa del vuoto. Infine, si accende il fascio di elettroni, si mettono a fuoco i campioni e si esegue l'analisi.

La Figura 2.7 mostra due immagini *SEM*, con un ingrandimento 80x e 700x, delle polveri utilizzate per la stampa dei campioni.

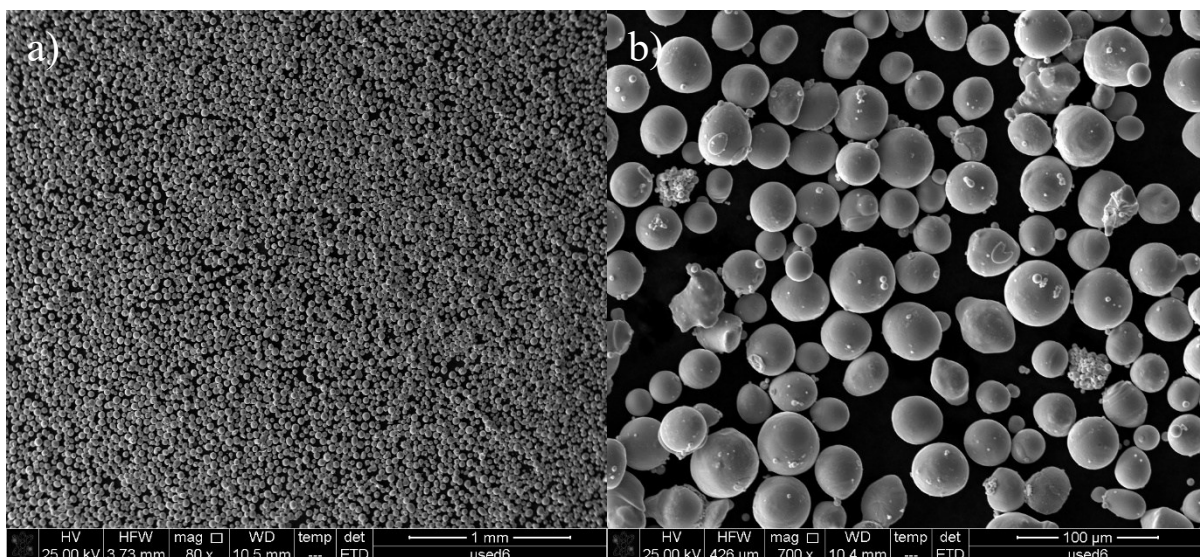


Figura 2.7 Immagini SEM delle polveri utilizzate nel processo LPBF, con a) ingrandimento 80x e b) ingrandimento 700x

2.3.4 Spettroscopia a dispersione di energia EDS

La spettroscopia a dispersione di energia o *EDS* (*Energy Dispersive Spectroscopy*) è una tecnica analitica utilizzata in combinazione con il *SEM*, grazie a un apposito rilevatore, per determinare la composizione chimica elementare della superficie dei campioni. Questo metodo utilizza un fascio di elettroni per indurre l'emissione di raggi X, con energie specifiche per ogni elemento, che vengono misurati da un rivelatore di energia, generando uno spettro che identifica gli elementi presenti e la loro concentrazione [13]. Il sistema *Oxford Instruments AZtec EDS* utilizzato è costituito da un rilevatore *EDS* di raggi X, un modulo di controllo e un apposito software per acquisire, elaborare e analizzare i dati.

È possibile acquisire un'area più o meno estesa del campione, il fascio di elettroni viene scansionato punto per punto nell'area di interesse del campo visivo del *SEM* ottenendo uno spettro di massa che fornisce informazioni sulla distribuzione spaziale e la concentrazione relativa degli elementi presenti sulla superficie del campione. Si può, tuttavia, analizzare la composizione elementare anche di singoli punti specifici in uno spettro puntuale. Un tipico spettro di massa è riportato nella Figura 2.8 che mostra i picchi degli elementi presenti, e le rispettive percentuali, della polvere utilizzata per il processo di stampa *LPBF* partendo da un ingrandimento 80x del *SEM*. La Figura 2.9 mostra, invece, partendo da un ingrandimento di 700x, uno spettro puntuale della stessa polvere dove a ogni punto selezionato corrisponde un diverso spettro.

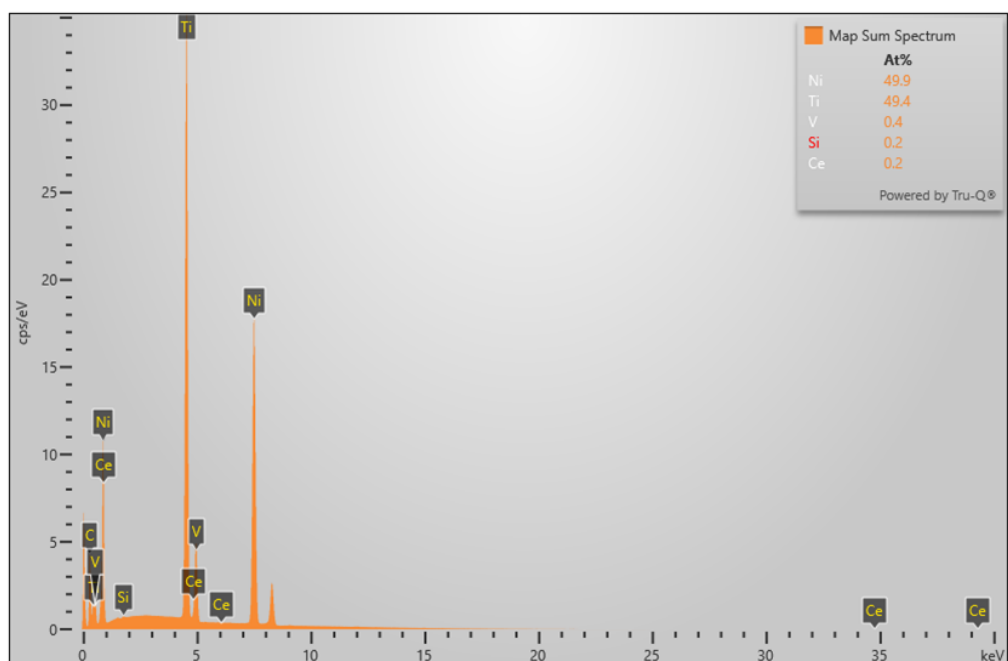


Figura 2.8 Spettro di massa EDS della polvere di Nitinol

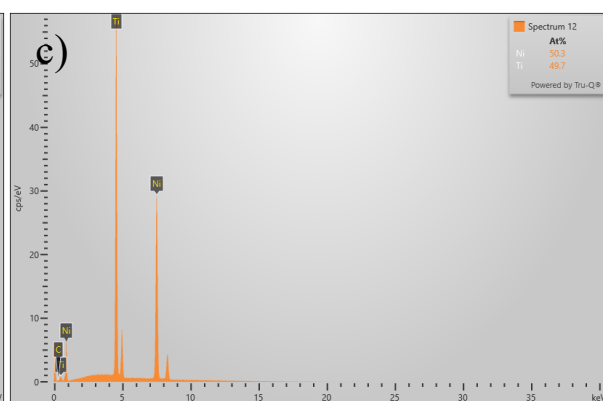
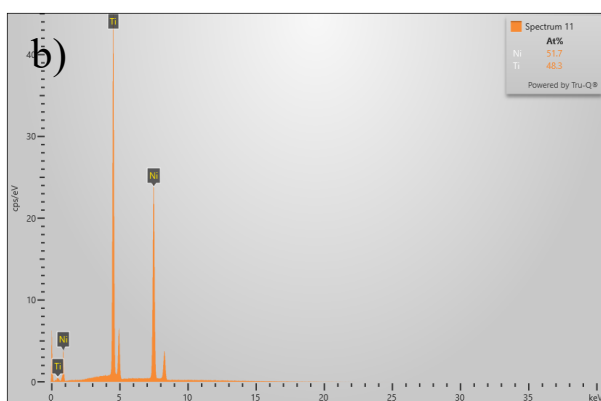
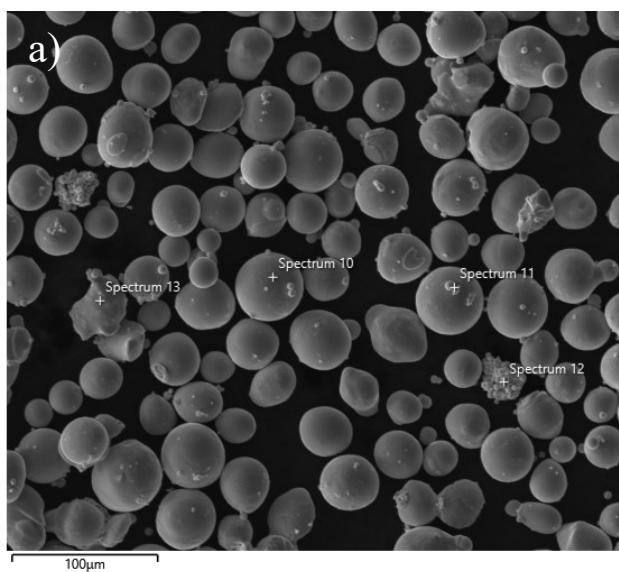


Figura 2.9 a) Immagine SEM con ingrandimento 700x; b) spettro puntuale della particella indicata con il numero 11; c) spettro puntuale della particella indicata con il numero 12

2.3.5 Calorimetria a scansione differenziale *DSC*

La calorimetria a scansione differenziale (*Differential Scanning Calorimetry, DSC*) è una tecnica analitica impiegata per studiare il comportamento dei materiali in relazione alla temperatura. In particolare, misura la differenza nel flusso di calore tra un campione e un riferimento inerte, in funzione della temperatura o del tempo, mentre entrambi sono sottoposti a cicli di riscaldamento e raffreddamento controllati, o mantenuti a temperatura costante.

Quando il campione subisce una transizione di fase, come fusione, cristallizzazione, transizioni martensitiche o austenitiche o un altro evento termico, assorbe o rilascia energia, causando una differenza nel flusso di calore rispetto al riferimento. Queste differenze sono registrate in un diagramma di flusso di calore in funzione della temperatura e, tramite l'analisi dei picchi, esotermici o endotermici, e delle variazioni nel profilo del flusso di calore, si ottengono informazioni sulla struttura del materiale, sulle sue temperature di trasformazione e sui calori latenti associati. In particolare, quando il campione assorbe energia durante una trasformazione di fase in un processo endotermico, si ha un picco durante la fase di riscaldamento; al contrario, in un processo esotermico il campione rilascia energia e si ottiene un picco durante la fase di raffreddamento.

Nel caso dei campioni in Nitinol stampati tramite *LPBF*, questa tecnica viene utilizzata per studiare la trasformazione della lega e individuare le quattro temperature critiche, dette temperature di trasformazione di fase (Transformation Temperatures, TTs): *As* (austenite start), *Af* (austenite finish), *Ms* (martensite start) e *Mf* (martensite finish) che indicano, rispettivamente, l'inizio e la fine della trasformazione da fase martensitica a fase austenitica e viceversa; quindi, per determinare la fase predominante a temperatura ambiente.

È stata utilizzata la macchina per *DSC TA Instrumet Q200 DSC*, mostrata nella Figura 2.10, costituita da un'unità principale dove si trova la cella in cui vengono posti il campione da analizzare e il riferimento, che non viene mai variato, entrambi vengono scaldati grazie a una resistenza elettrica e raffreddati grazie a un'unità refrigerante, collegata all'unità principale. È presente anche una bombola di Azoto, che fornisce un flusso continuo durante tutta la prova per migliorare l'efficienza del trasferimento di calore, e un computer con il software *TA Instrument Q2000* per elaborare i dati e visualizzare il diagramma del flusso di calore in funzione della temperatura man mano che la prova si svolge.



Figura 2.10 Configurazione TA Instrumet Q200 DSC

Per eseguire la *DSC* si fa riferimento alle linee guida fornite dalla normativa *Standard Test Method for Transformation Temperature of Nickel-Titanium Alloys by Thermal Analysis* (F2004-17) [19]. Si parte dalla preparazione del campione, che deve avere una massa compresa tra 25 e 45 mg: dopo averlo lavato e asciugato, si staccano, tramite l'utilizzo di una pinza, delle trabecole dal campione una per una. Una volta raggiunto il corretto range di peso, le trabecole vengono posizionate all'interno di un *pan*, ossia un apposito porta campioni di alluminio, in modo uniforme e coprendo tutta la superficie per garantire un buon contatto termico; il *pan* viene, poi, sigillato con un coperchio dello stesso materiale utilizzando una pressa. Dopo aver posizionato il *pan* all'interno della cella della *DSC*, di fianco al riferimento, è possibile attivare il flusso di Azoto e definire, attraverso il software integrato, i dati di input della prova, specificando, in particolare, la massa del campione e il metodo di prova, ossia un ciclo termico. In questo caso, il metodo di prova prevede l'aumento della temperatura del campione dalla temperatura ambiente iniziale, 24°C, fino a 150°C a un tasso controllato di $10 \pm 0,5^\circ\text{C}/\text{min}$, viene mantenuto a 150°C per 2 minuti per stabilire l'equilibrio termico con il forno, viene raffreddato fino a -85°C a un tasso di $10 \pm 0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ mantenendo questa temperatura per 2 minuti; il campione è, poi, nuovamente scaldato a 150°C, mantenuto a temperatura costante per 2 minuti e, infine, portato a 20°C. Sono state effettuate due ripetibilità per ogni campione.

In un grafico tipo si possono osservare due picchi, uno endotermico durante il riscaldamento, che determina il passaggio da fase martensitica ad austenitica, e uno esotermico nel raffreddamento con il passaggio da fase austenitica a fase martensitica, integrandoli si può ottenere l'entalpia di transizione. Dopo aver completato la prova e acquisito il grafico del flusso di calore in funzione della temperatura, i dati possono essere ulteriormente processati per mezzo

del software *TA Universal Analysis* che permette di calcolare le temperature di trasformazione e i valori relativi all'entalpia di trasformazione.

2.3.6 Profilometro ottico

Il profilometro ottico *Sensofar Metrology™ S Neox 3D optical profiler* è utilizzato per l'analisi della topografia superficiale dei materiali, in particolare per determinarne la rugosità, che è un parametro cruciale per le applicazioni dei biomateriali, soprattutto negli impianti ortopedici e dentali, perché una rugosità adeguata permette di ridurre lo *stress shielding*, promuovere l'osteointegrazione e facilitare la fissazione ossea.

L'apparato strumentale, mostrato nella Figura 2.11, comprende il profilometro, un computer con il software *SensoSCAN Neox* per elaborare le scansioni effettuate, un joystick per muovere la piattaforma porta campione lungo gli assi X e Y e per mettere a fuoco la zona di interesse e una base di isolamento antivibrante, su cui poggia il profilometro, per evitare che le vibrazioni alterino le misure.



Figura 2.11 Apparato strumentale del profilometro *Sensofar Metrology™ S Neox 3D optical profiler*

Dopo aver lavato e asciugato il campione, questo va posizionato sulla piattaforma porta campioni del profilometro e messo a fuoco: ci sono diversi obiettivi disponibili che permettono un ingrandimento di 2.5x, 20x o 50x, in questo studio, è stato utilizzato l'obiettivo a 20x per acquisire le profilometrie. Dopo aver messo a fuoco l'area di interesse, che può essere più o

meno estesa a seconda delle esigenze, si passa dalla modalità *bright field* a quella *confocal* per impostare i limiti di scansione superiore e inferiore per l'asse Z in modo da comprendere un range che va dalla valle più profonda al picco più alto; una volta fatto questo, può avvenire la scansione dettagliata della superficie che consiste nell'acquisire una serie di immagini ad alta risoluzione e contrasto a varie quote Z all'interno dell'intervallo selezionato. Il profilometro acquisisce le immagini e, grazie all'utilizzo del software, vengono elaborate le informazioni, correlando ogni immagine con una quota Z specifica e producendo un profilo tridimensionale della superficie di interesse.

Per questo lavoro di tesi, le superfici acquisite per valutare la rugosità sono i nodi della struttura trabecolare e alcune trabecole singole, rimosse con una pinza dalla struttura intera. Da un confronto con la letteratura attuale è emerso che le analisi meccaniche e biomeccaniche si concentrano principalmente sulla rugosità delle trabecole perché essa determina la risposta complessiva della struttura trabecolare a carichi meccanici e biologici in quanto le superfici delle trabecole sono le principali aree dove le cellule interagiscono con l'impianto [4, 14, 20]; la rugosità nodale viene, invece, considerata in studi dettagliati o modellazioni agli elementi finiti dove si analizzano specifiche zone di concentrazione di stress o possibili punti critici di frattura [21, 22]. Si può dire, quindi, che la rugosità delle trabecole è generalmente più rilevante nelle analisi strutturali e funzionali ed è legata a funzionalità chiave di un impianto, mentre quella dei nodi assume un ruolo più specialistico e localizzato. Tutte le profilometrie eseguite, sia ai nodi che alle trabecole, verranno riportate nella sezione 3.4.3 *Profilometrie* per i campioni non trattati e 3.5.3 *Profilometrie* per i campioni trattati; tuttavia, per i motivi appena discussi, verranno analizzate solo le profilometrie alle trabecole.

Dopo l'acquisizione, è possibile processare i dati tramite il software *SensoVIEW* applicando dei filtri o eseguendo altre operazioni per ottenere i parametri di rugosità desiderati. Tra i parametri 3D areali S , che sono l'estensione dei parametri di rugosità R a livello tridimensionale e vengono calcolati per l'intera superficie, Sa e Sdr sono di interesse.

- Sa è un parametro relativo alla distribuzione statistica delle altezze lungo l'asse Z, è la rugosità media areale e si calcola come la media aritmetica delle deviazioni standard in altezza dei punti della superficie rispetto a un piano medio, lungo l'asse Z, all'interno di un'area definita, indicata con A ; data dalla seguente equazione [23]:

$$Sa = \frac{1}{A} \iint_A |z(x, y)| dx dy$$

- Sdr è un parametro ibrido, anche detto rapporto dell'area interfacciale sviluppata, ed esprime la percentuale di area aggiuntiva, determinata dalla texture della superficie,

rispetto a un'area completamente planare di pari dimensioni; assume un valore inferiore per superfici piatte e lisce e misura quanto la superficie reale è “svilupata” o “irregolare” rispetto a una superficie perfettamente liscia, in altre parole, la “complessità” della superficie [23, 24]. Si calcola tramite la seguente equazione:

$$Sdr = \frac{1}{A} \left[\iint_A \left(\sqrt{1 + \left(\frac{\partial z(x,y)}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial z(x,y)}{\partial y} \right)^2} - 1 \right) dx dy \right]$$

In questo caso non stati applicati dei filtri ai dati ottenuti dopo l'acquisizione in quanto non esiste una normativa, o delle linee guida, per le strutture trabecolari prodotte con *LPBF*, che sono spesso caratterizzate da difetti di processo e deviazioni geometriche intrinseche nella stampa e funzionalmente rilevanti e, quindi, non da rimuovere. I valori dei parametri di interesse *Sa* e *Sdr* sono stati valutati direttamente senza l'applicazione di filtri, perciò, i risultati riportati in seguito fanno riferimento a valori non filtrati.

2.3.7 Numero di particelle in superficie

Il numero di particelle sulla superficie dei campioni è stato calcolato in quanto può essere utile per valutare l'influenza dei parametri di stampa diversi sui bordi, in particolare della densità di energia, o dei trattamenti termici sulla qualità superficiale delle strutture trabecolari.

È stato utilizzato il software *MountainsMap* dell'azienda *Digital Surf* su immagini delle trabecole dei campioni ottenute al *SEM* con un ingrandimento 700x in modo da osservare una sola trabecola alla volta. Dopo aver importato l'immagine di interesse, si utilizza il comando “Analisi delle particelle” che permette di selezionare un metodo di individuazione delle particelle, tra le varie opzioni viene scelto il “Rilevamento cerchio” che consente l'individuazione delle particelle sferiche presenti. I parametri da indicare sono:

- Dimensione del filtro in pixel
- Valore di soglia
- Diametro minimo e massimo delle particelle da individuare sulla superficie

Infine, utilizzando il comando “Rifinisci” sono state eliminate le particelle lungo il bordo; conclusa l'elaborazione, le particelle individuate vengono evidenziate e colorate e il software

fornisce automaticamente il numero totale di particelle, la loro area e il volume; la Figura 2.12 mostra l'interfaccia del software.

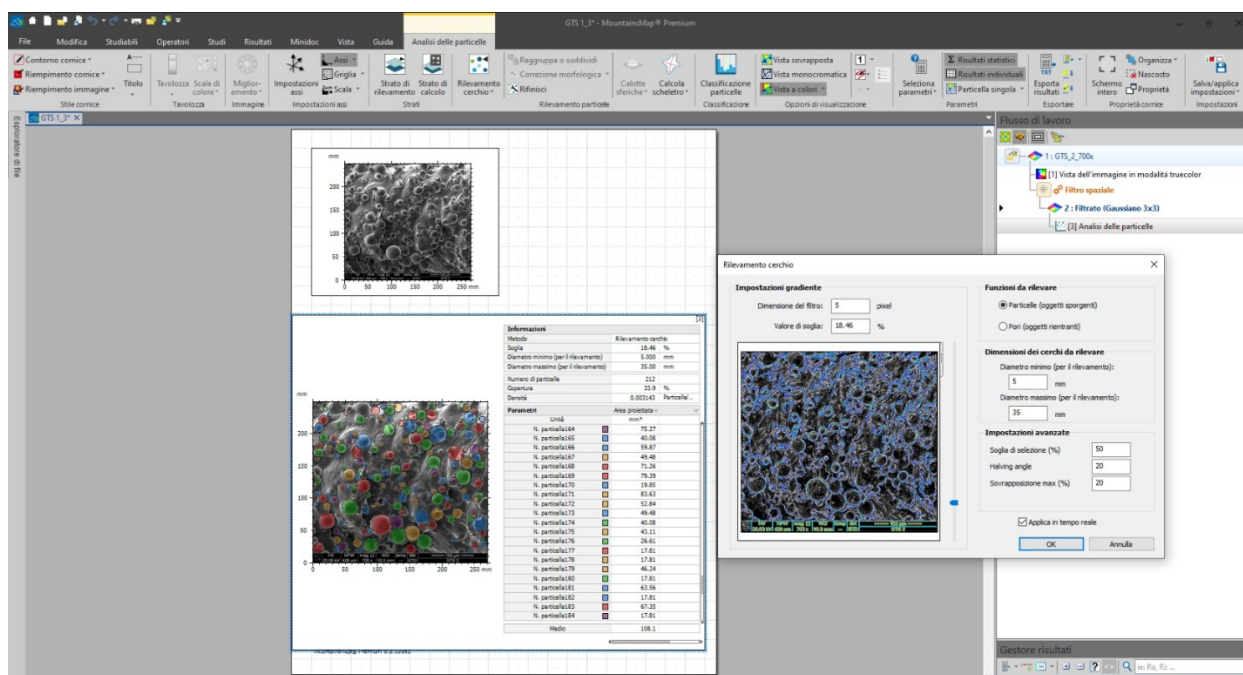


Figura 2.12 Interfaccia del software MountainsMap utilizzato per calcolare il numero di particelle in superficie

2.3.8 Diametro e area dei pori

Tramite l'utilizzo del microscopio digitale *Keyence Serie VHX-X1*, illustrato in precedenza, sono stati misurati il diametro delle trabecole e l'area dei pori, allo scopo di confrontare i valori teorici del modello *CAD* con i valori effettivi e valutare eventuali discrepanze geometriche nelle strutture trabecolari.

Per prima cosa si riportano le misure teoriche: la misura teorica del diametro delle trabecole è 0.6 mm, mentre per l'area dei pori, osservando il *CAD*, è facile verificare che essa ha un valore di 2.205 mm².

Per le misure effettive sono state considerate immagini ottenute al microscopio digitale, tutte con lo stesso ingrandimento 80x, con una visione frontale del campione e considerando le stesse impostazioni di luce, contrasto e, in generale, di acquisizione. Lo strumento permette di elaborare le immagini dopo l'acquisizione: in particolare, è possibile calcolare la distanza tra due punti, quindi il diametro delle trabecole, e l'area dei pori, come si può vedere nella Figura 2.13, che mostra un esempio di misura del diametro e di misura dell'area. Sono state effettuate

diverse ripetibilità, perciò, nel capitolo successivo verranno riportati i valori medi con le rispettive deviazioni standard.

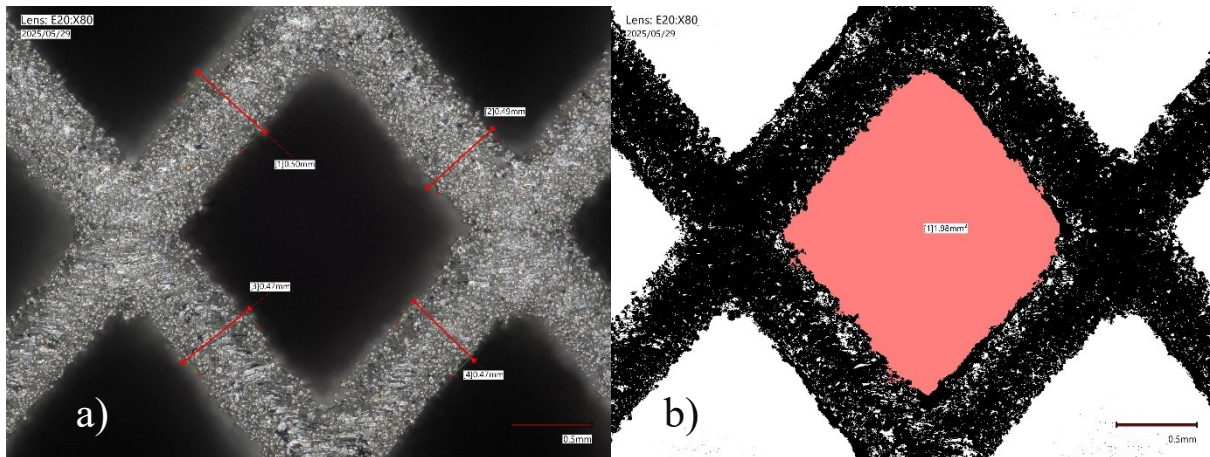


Figura 2.13 a) Misura del diametro delle trabecole del campione HTS; b) misura dell'area del poro del campione HTS

2.3.9 Densità

La densità dei campioni, che serve per calcolare la porosità interna reale dei campioni, viene misurata utilizzando il setup sperimentale della bilancia analitica *Kern ABT 120-5DM* e seguendo le istruzioni del manuale apposito per il calcolo della densità di un corpo solido. Il setup della Figura 2.14 è costituito da una piattaforma di pesatura con piedistallo, inserita all'interno della bilancia al posto del piatto di pesatura standard, una piattaforma su cui viene posizionato un bicchiere in vetro contenente un liquido di densità nota, in questo caso acqua distillata con una densità di 0.9971 g/cm^3 , un termometro, con il suo supporto, per misurare la temperatura del liquido; infine, è presente una piattaforma combinata composta, nella parte superiore, da un vetro orologio per pesare il campione solido in aria, e, nella parte inferiore all'interno del bicchiere, da un vaglio su cui viene posizionato il campione per la misurazione nel liquido.



Figura 2.14 Apparato sperimentale per la misura della densità

Tramite delle funzioni specifiche presenti nella bilancia e spiegate nel dettaglio all'interno del manuale, è possibile effettuare il calcolo della densità con il metodo di Archimede, utilizzando la seguente formula:

$$\rho = \frac{A}{A - B} \rho_0$$

Dove

- ρ : densità del campione
- A: massa del campione in aria
- B: massa del campione nel liquido impiegato per la misurazione (acqua distillata)
- ρ_0 : densità del liquido impiegato per la misurazione

Seguendo i vari passaggi e facendo attenzione a eventuali bolle d'aria presenti sul vaglio all'interno del liquido o sul campione una volta immerso in acqua, il display della bilancia mostra automaticamente il valore della densità dell'oggetto in g/cm^3 senza la necessità di elaborazioni successive.

2.3.10 Porosità

La porosità strutturale di un campione trabecolare si riferisce alla presenza di vuoti progettati intenzionalmente all'interno del materiale, indica, quindi, la percentuale di volume di vuoto all'interno del campione. Questi vuoti possono variare in forma, dimensione e distribuzione, e la loro architettura complessiva influisce in modo significativo sulle proprietà del materiale e sulle sue prestazioni, soprattutto nel campo biomedicale degli impianti ortopedici. La porosità, infatti, può essere progettata per adattare le proprietà meccaniche e biologiche di un impianto [14].

Esiste, inoltre, la porosità indesiderata che si forma all'interno delle trabecole stesse a causa di difetti e imperfezioni di processo e viene denominata porosità interna.

La porosità strutturale teorica è data da una serie di formule matematiche ed è definita come il rapporto percentuale tra il volume dei pori e il volume totale del materiale:

- Volume complessivo del campione denso:

$$V_d = \text{lunghezza} \cdot \text{larghezza} \cdot \text{altezza}$$

- Volume trabecolare teorico, ottenuto dal modello CAD tramite Autodesk Fusion:

$$V_t = 574,637 \text{ mm}^3$$

- Volume dei pori, dato dalla sottrazione tra il volume complessivo del campione denso e il volume trabecolare teorico:

$$V_p = V_d - V_t$$

- Infine

$$\text{Porosità strutturale teorica} = \left(\frac{V_p}{V_d} \right) \cdot 100$$

La porosità interna reale si calcola, invece, a partire dalla densità dei pezzi utilizzando la seguente formula che richiede la densità del Nitinol, che si assume essere 6.45 g/cm^3 per il materiale completamente denso:

$$\text{Porosità interna reale} = \left(1 - \frac{\text{densità del campione}}{\text{densità del Nitinol}} \right) \cdot 100$$

2.3.11 Prove di compressione

Per valutare la risposta meccanica dei campioni sono state eseguite delle prove di compressione utilizzando il tribometro *Rtec Instruments Multi Function tribometer Mft-5000*; solitamente un tribometro viene utilizzato per studiare i fenomeni di attrito, lubrificazione e usura che si verificano tra due corpi interagenti in movimento relativo ma, per eseguire le compressioni, è stato creato un apparato sperimentale *ad hoc*, mostrato nella Figura 2.15, che permette di comprimere il campione registrando la forza lungo l'asse Z, direzione lungo cui avviene la compressione, lo spostamento della cella di carico e il tempo della prova.

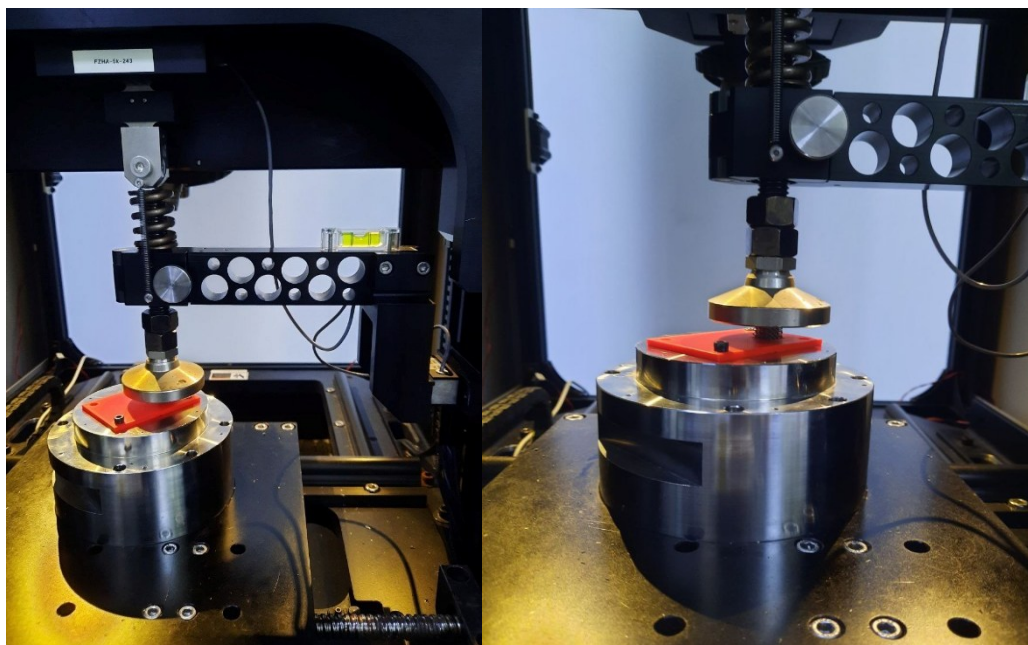


Figura 2.15 Apparato sperimentale per le prove di compressione

Il tribometro è costituito da una piattaforma, che si può muovere lungo gli assi X e Y, su cui poggia un cilindro che funge da piano di base per la prova; su questo cilindro è fissata, tramite due viti, una base polimerica, di spessore 3.0 mm, stampata in 3D, riportata nella Figura 2.16. È stato, prima, creato un modello *CAD* della base in modo da rispettare perfettamente le misure del cilindro del tribometro, lasciando lo spazio per inserire le viti di fissaggio e uno spazio dalla geometria quadrata per l'inserimento del provino durante la prova, lo spazio ha dimensioni maggiori dell'area di base del campione per consentirne movimenti liberi ma evitando che si sposti troppo in modo che la forza applicata agisca perpendicolarmente.

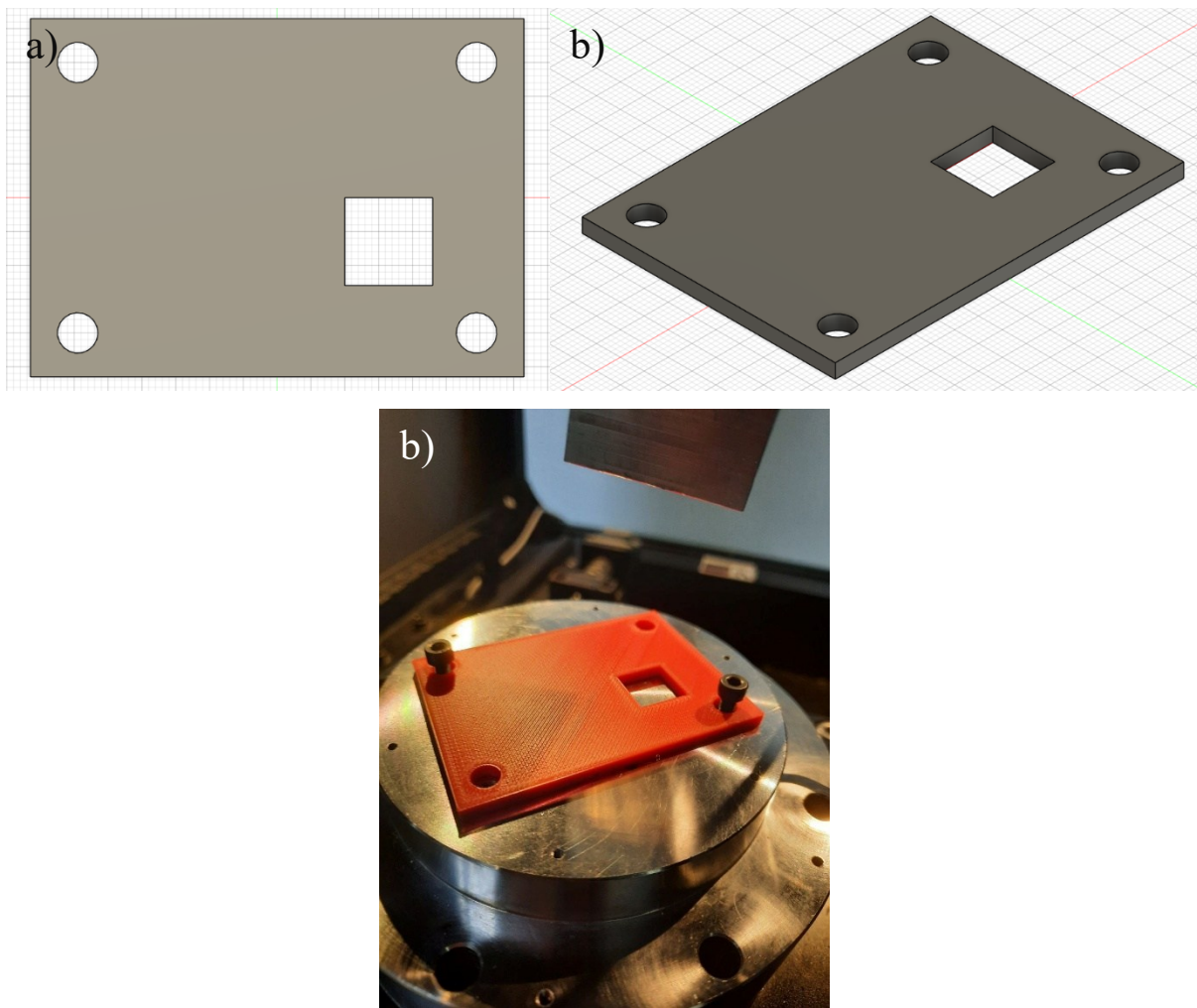


Figura 2.16 a) CAD della base, vista dall'alto; b) CAD della base, vista laterale; c) base stampata montata sulla piattaforma del tribometro

Il sistema utilizzato per comprimere effettivamente il campione è formato da una cella di carico da 5 KN e da una piastra dotata di un giunto in grado di ruotare allo scopo di permettere una migliore adesione tra la piastra stessa e la superficie del provino.

Tramite il software *MFT*, in particolare la versione 22, del tribometro è possibile creare delle “ricette” che contengono le varie fasi e step della prova di compressione: in questo caso, il primo step consiste nell’applicazione di una forza costante da 0 N a 1 N in 20 secondi, posizionando la piastra di compressione a qualche millimetro dal campione in modo da far partire la prova a contatto; nel secondo step viene applicata una forza che aumenta linearmente da 1 N a 4500 N in 60 minuti, tuttavia, le prove eseguite sono state concluse prima del raggiungimento della forza massima perché il campione arrivava a rottura prima o la piastra arrivava a toccare la base polimerica non comprimendo ulteriormente. Durante il secondo step, vengono progressivamente salvati i valori di forza, spostamento e tempo della prova che

possono essere visualizzati con il software *Rtec viewer* oppure, come in questo caso, esportati e processati tramite *Microsoft Excel*.

I risultati delle prove di compressione effettuate verranno riportati in seguito nelle sezioni 3.6.2 *Prove di compressione sui campioni non trattati termicamente* e 3.6.3 *Prove di compressione sui campioni trattati termicamente*.

CAPITOLO 3: RISULTATI SPERIMENTALI E DISCUSSIONE

3.1 Introduzione

Tutti i campioni HTS, GTS 1 e GTS 2, sia non trattati termicamente che trattati, sono stati analizzati e caratterizzati; di seguito vengono riportati e discussi i risultati ottenuti, correlandoli ai diversi parametri di stampa e ai trattamenti termici. I dati dei campioni sono riportati in ordine crescente di densità di energia: GTS 2 con 29.70 J/mm^3 , HTS con 42.42 J/mm^3 e GTS 1 con 46.66 J/mm^3 . I campioni trattati, inoltre, vengono indicati con HTS_HT, GTS 1_HT e GTS 2_HT dove *HT* sta per *Heat Treated*, cioè trattati termicamente.

3.2 Caratterizzazione geometrica e delle proprietà fisiche dei campioni non trattati termicamente

3.2.1 Numero di particelle in superficie

Tramite l'utilizzo del software *MountainsMap* è stato possibile ottenere il numero di particelle in superficie, a partire da immagini delle singole trabecole ottenute al *SEM* con un ingrandimento 700x, con lo scopo di valutare l'influenza dei parametri di stampa.

La Figura 3.1 riporta delle immagini dei campioni non trattati, ottenute al microscopio *Keyence* con un ingrandimento 100x, in cui risulta evidente, già a occhio nudo, il diverso numero di particelle presenti sulla superficie.

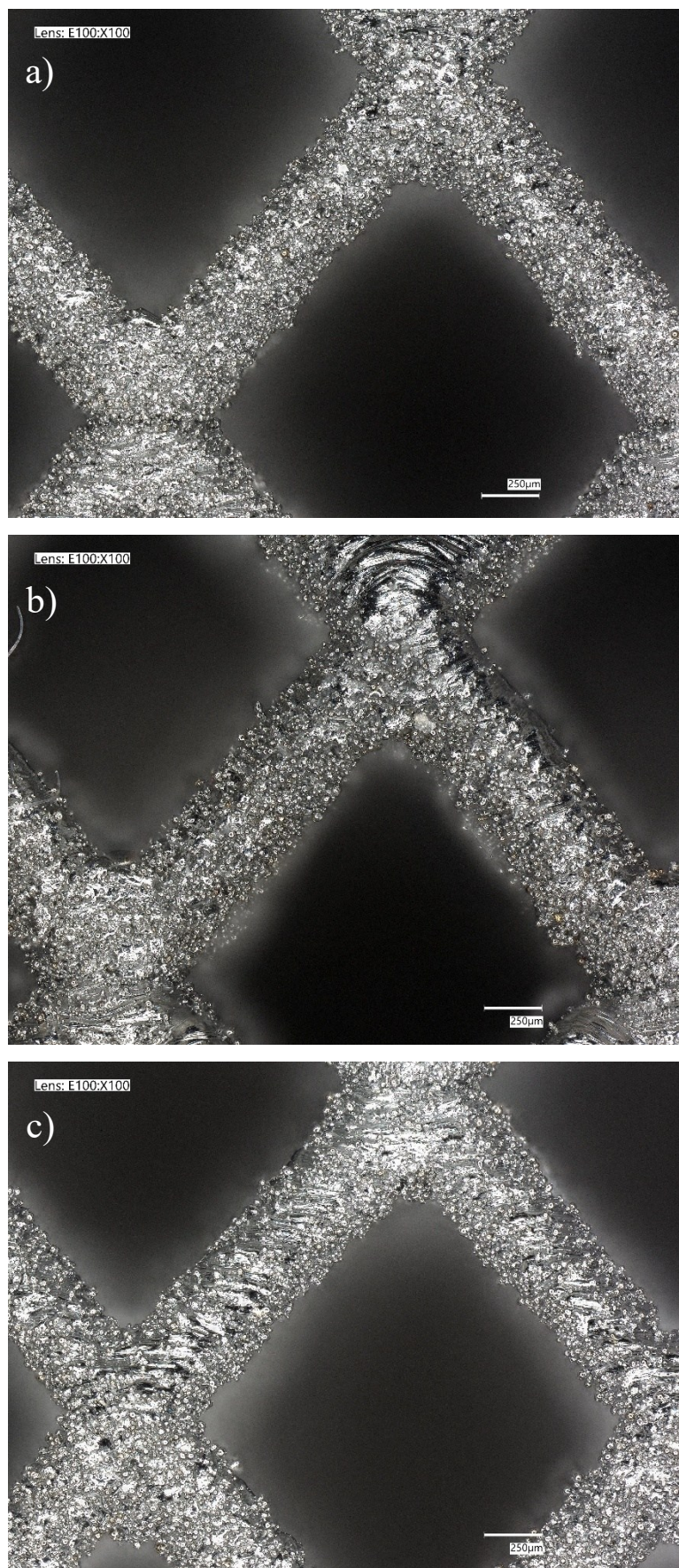


Figura 3.1 Immagini Keyence con ingrandimento 100x dei campioni non trattati a) campione GTS 2; b) campione HTS; c) campione GTS 1

La Tabella 3.1 riporta i valori del numero di particelle individuate tramite il software *MountainsMap*, mentre la Figura 3.2 mostra un caso esemplificativo di un campione GTS 1 in cui sono evidenziate le particelle.

Campioni:	NUMERO PARTICELLE
GTS 2	250
HTS	229
GTS 1	212

Tabella 3.1 Numero di particelle dei campioni non trattati

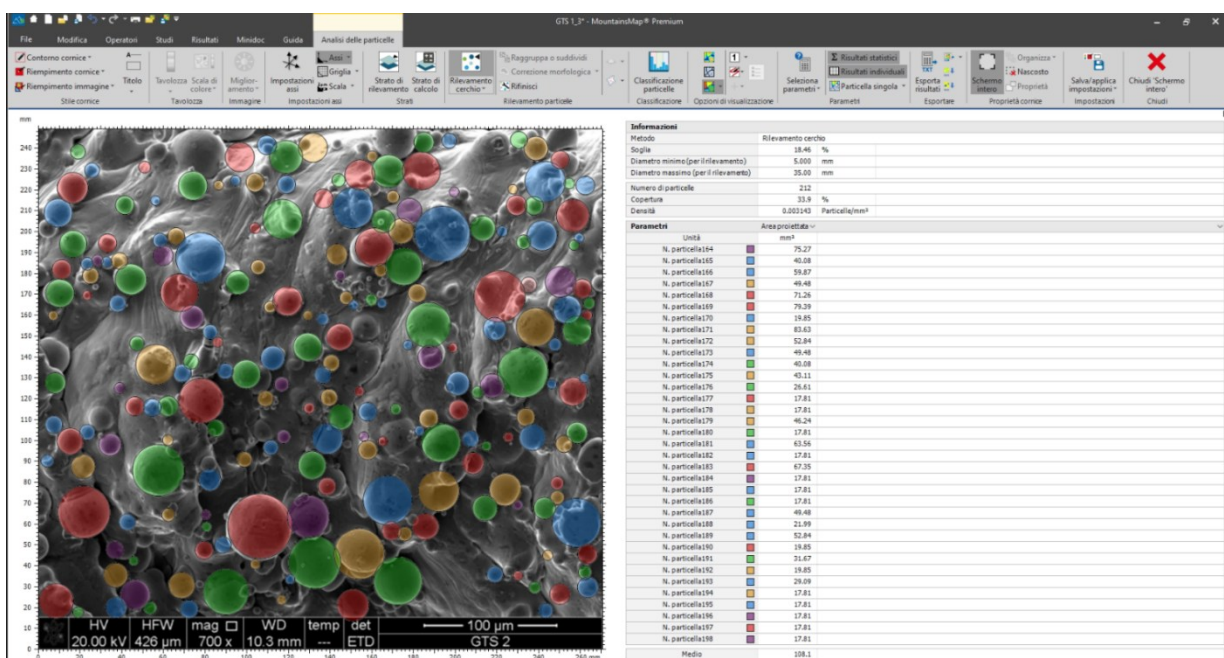


Figura 3.2 Particelle individuate, tramite il software MountainsMap, sulla superficie di un campione GTS 1

Si può dire che:

- Un aumento della densità di energia corrisponde a una diminuzione del numero di particelle. Una maggiore energia fornisce più calore permettendo una fusione completa delle particelle, che, quindi, diminuiscono in numero sulla superficie; ciò non toglie che peggiorano anche i difetti superficiali di *spattering* e *balling* che vanno a incidere sul valore di *Sdr*
- GTS 2 è caratterizzato dall'energia minore e dal maggior numero di particelle

- HTS ha un valore di densità di energia e un numero di particelle intermedi
- GTS 1 con un'energia maggiore ha un minore numero di particelle

Non risulta evidente ed è difficile trovare una correlazione tra il numero di particelle e i parametri di rugosità Sa e Sdr ; per comprendere questa situazione, è fondamentale ricordare cosa rappresentano i due parametri e come le particelle influenzano la topografia superficiale nelle strutture trabecolari:

- Sa misura la media delle quote tra un picco e una valle del profilo, un valore basso di Sa indica una superficie mediamente più “liscia” o meno irregolare. Se la superficie presenta un elevato numero di particelle piccole, queste, pur essendo numerose, potrebbero non contribuire in modo significativo a grandi deviazioni verticali del profilo medio: Sa , essendo una media delle altezze, potrebbe rimanere basso se le irregolarità create da queste particelle sono uniformemente distribuite e non generano picchi o valli particolarmente pronunciati.
- Sdr misura la “complessità” di una superficie, indicando quanto la superficie reale è “irregolare” rispetto a una superficie perfettamente piana; un valore di Sdr più elevato denota una superficie più complessa o "svilupata", con più pieghe, valli e picchi che aumentano l'area disponibile. Tuttavia, se una superficie presenta un alto numero di particelle ma nel complesso non è caratterizzata da una topografia irregolare di picchi e valli, il valore di Sdr potrebbe non aumentare con il numero di particelle. Un elevato numero di particelle, quindi, non garantisce automaticamente un alto valore di Sdr poiché, se le particelle sono piccole o comunque creano una superficie non “complessa”, Sdr potrebbe risultare inferiore, nonostante il numero elevato.

Emerge, quindi, come sia difficile individuare una relazione sempre verificata e prevedibile che leghi molteplici fattori, tra cui dimensione, distribuzione e formazione di difetti superficiali, oltre che parametri di processo.

3.2.2 Diametro e area dei pori

La misura del diametro e dell'area dei pori, confrontando i valori teorici con quelli effettivi, ha lo scopo di valutare eventuali discrepanze geometriche nelle strutture trabecolari. Si ricorda che i valori teorici sono stati calcolati dal modello *CAD* del campione, mentre quelli effettivi tramite immagini ottenute al *Keyence* con ingrandimento 80x.

La Tabella 3.2 riporta i valori teorici, mentre la Tabella 3.3 raccoglie i valori medi effettivi con le rispettive deviazioni standard dei campioni non trattati termicamente.

	DIAMETRO TRABECOLA (mm)	AREA PORO (mm²)
VALORI TEORICI	0,6	2,205

Tabella 3.2 Valori teorici diametro trabecole e area pori

Campioni:	DIAMETRO TRABECOLA (mm)	AREA PORO (mm²)
GTS 2	0,472 ± 0,02	2,010 ± 0,09
HTS	0,521 ± 0,02	1,838 ± 0,04
GTS 1	0,485 ± 0,02	1,978 ± 0,06

Tabella 3.3 Valori effettivi ± deviazione standard del diametro delle trabecole e dell'area dei pori dei campioni non trattati

Si osserva che il diametro effettivo delle trabecole e l'area effettiva dei pori sono minori rispetto a quelli teorici per i campioni non trattati.

Il processo *LPBF* introduce dei difetti geometrici che portano principalmente a deviazioni della geometria effettiva rispetto al modello *CAD*. Le discrepanze geometriche sono intrinsecamente legate ai parametri di processo che hanno effetti significativi sulla risoluzione ottenibile nel processo di stampa, perciò, la loro ottimizzazione assume un ruolo fondamentale. Durante la stampa, il bordo del poro viene definito dal passaggio del laser e parte dell'energia potrebbe essere trasferita a particelle di polvere grezza che, in teoria, non dovrebbero fondersi. La fusione parziale o totale di particelle in eccesso lungo il bordo porta a un aumento locale di materiale che riduce l'area effettiva del poro rispetto alla teorica. Il diametro delle trabecole ridotto rispetto a quello teorico potrebbe essere causato anche dagli effetti di ritiro durante la solidificazione dei campioni [2].

La strategia di stampa che prevede l'uso di set di parametri diversi per le zone di bordo e le zone interne delle strutture reticolari è stata adottata anche per ridurre le discrepanze con il modello teorico. La Figura 3.3, presentata da Khademzadeh [2], mostra l'aderenza o meno al modello teorico se si usano alte o basse potenze del laser: l'applicazione di una potenza del laser elevata per formare il bordo di un poro può portare a una grande deviazione geometrica, rispetto al

diametro predefinito, a causa dell'aumento delle dimensioni della pozza fusa che, a sua volta, comporta la fusione parziale o completa di particelle di polvere in eccesso all'interno del poro stesso. La pozza fusa o *melt pool* è la zona costituita da metallo fuso che si forma durante il processo *LPBF* e si trova all'interfaccia tra il raggio laser e il materiale dello strato inferiore. Invece, una diminuzione della potenza del laser e della velocità di scansione per il bordo, mantenendo una densità di energia costante, può ridurre questo effetto e, di conseguenza, le dimensioni del bagno di fusione, portando a deviazioni minori [2]. Quindi, la precisione dimensionale, in particolare per i diametri e l'area dei pori, è un requisito fondamentale e dipende fortemente dall'ottimizzazione dei parametri di stampa e dall'implementazione di strategie avanzate come l'uso di diversi parametri per le zone di bordo e interne.

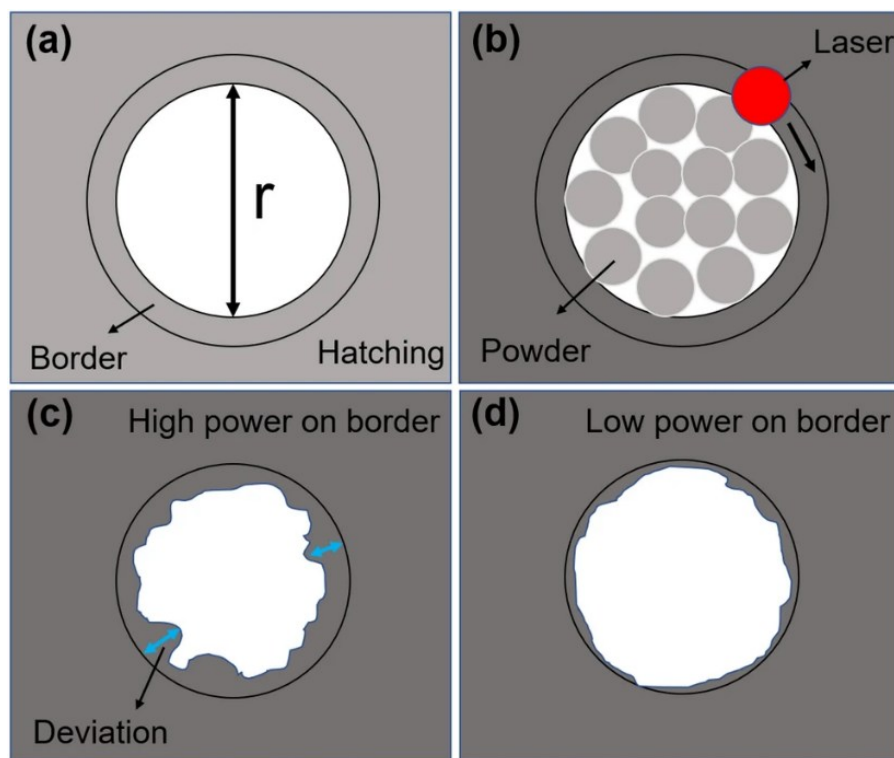


Figura 3.3 (a) Rappresentazione schematica di un poro circolare con zona di bordo e zona interna; (b) particelle di polvere all'interno del poro e raggio laser che si muove lungo il bordo; (c) elevata discrepanza geometrica causata da una potenza del laser alta per il bordo; (d) bassa discrepanza geometrica grazie a una bassa potenza del laser per il bordo [2]

L'adozione di questa strategia di stampa porta a una riduzione della discrepanza geometrica per quanto riguarda l'area dei pori, sia dopo un aumento che dopo una diminuzione della densità di energia: infatti, i campioni GTS 1 e GTS 2 portano a un'area effettiva dei pori più vicina all'area teorica.

3.3.3 Densità

La densità dei campioni viene utilizzata per calcolare la porosità interna reale dei campioni ed è stata misurata utilizzando il metodo di Archimede.

La Tabella 3.4 riporta i valori medi di densità, con rispettiva deviazione standard, per i campioni non trattati termicamente.

Campioni:	DENSITÀ (g/cm³)
GTS 2	6,0950 ± 0,20
HTS	6,0205 ± 0,21
GTS 1	6,1144 ± 0,06

Tabella 3.4 Valori di densità ± deviazione standard dei campioni non trattati e trattati

Non si nota una differenza rilevante tra le densità dei campioni non trattati, che hanno valori medi paragonabili.

3.3.4 Porosità

I parametri di stampa delle strutture trabecolari hanno un'influenza significativa sulla porosità, un aspetto cruciale per le applicazioni biomediche come gli impianti ossei. La porosità è, inoltre, considerata un fattore chiave di progettazione per controllare localmente le proprietà meccaniche e la permeabilità delle strutture: infatti, la permeabilità aumenta con la porosità, mentre esiste una relazione inversa tra porosità e resistenza a compressione e modulo elastico [12].

In generale, si può dire che:

- Una maggiore porosità promuove e migliora l'osteointegrazione, favorisce la permeabilità, la vascolarizzazione, la migrazione cellulare e il trasporto di nutrienti permettendo la colonizzazione da parte del tessuto osseo, la crescita cellulare e l'ancoraggio biologico dell'impianto [5, 12]
- La porosità può essere utilizzata per abbassare il modulo elastico degli impianti fino a livelli paragonabili a quelli dell'osso corticale o trabecolare, prevenendo così lo *stress*

shielding ed evitando eccessive differenze di rigidezza che causano riassorbimento osseo o allentamento dell'impianto per carichi non fisiologici [5]

- La porosità ha un impatto significativo sulle proprietà meccaniche, come la resistenza a compressione e il modulo elastico, tramite una relazione di proporzionalità inversa per cui all'aumentare della porosità, la resistenza a compressione e il modulo elastico diminuiscono significativamente; una porosità ben progettata, tuttavia, bilancia la necessità di leggerezza con la resistenza sufficiente per l'uso clinico [3]
- La porosità porta a un aumento della superficie interna che può essere funzionalizzata con molecole bioattive allo scopo di migliorare la proliferazione e l'adesione cellulare [12, 14]

Si vogliono caratterizzare la porosità strutturale, ottenuta a partire dal modello *CAD*, e quella interna della struttura trabecolare dei campioni non trattati, entrambe definite al paragrafo 2.3.10 *Porosità*.

La porosità strutturale teorica si calcola utilizzando le seguenti formule:

- $V_d = \text{lunghezza} \cdot \text{larghezza} \cdot \text{altezza} = 12,60 \cdot 12,60 \cdot 12 = 1905,12 \text{ mm}^3$
- $V_t = 574,637 \text{ mm}^3$
- $V_p = V_d - V_t = 1905,12 - 574,637 = 1330,483 \text{ mm}^3$

Si ottiene, quindi:

$$\text{Porosità strutturale teorica} = \left(\frac{V_p}{V_d} \right) \cdot 100 = \left(\frac{1330,483}{1905,12} \right) \cdot 100 = 69,837\%$$

La Tabella 3.5 riassume i valori teorici appena calcolati.

	VOLUME COMPLESSIVO (mm ³)	VOLUME TRABECOLARE TEORICO (mm ³)	VOLUME DEI PORI (mm ³)	POROSITÀ STRUTTURALE TEORICA (%)
VALORI TEORICI	1905,12	574,637	1330,483	69,837

Tabella 3.5 Valori teorici di volume e porosità strutturale

I risultati del calcolo della porosità interna reale, che dipendono dalla densità del campione specifico misurata tramite il metodo di Archimede, vengono riportati nella Tabella 3.6.

Campioni:	POROSITÀ INTERNA REALE (%)
GTS 2	5,504
HTS	6,660
GTS 1	5,203

Tabella 3.6 Valori di porosità interna reale di tutti i campioni

Il confronto tra porosità interna teorica, idealmente nulla, e reale fornisce informazioni sulla qualità del processo e sulla presenza di difetti indesiderati. Per esempio, una porosità interna reale del 5.504% per il campione GTS 2 sta a indicare che la parte solida del campione, ossia le trabecole, è densa al 94.496% con un 5.504% di volume occupato da difetti o pori non intenzionali intrinseci al processo di manifattura additiva.

3.3 Caratterizzazione geometrica e delle proprietà fisiche dei campioni trattati termicamente

3.3.1 Numero di particelle in superficie

La Figura 3.4 mostra le immagini, ottenute al microscopio *Keyence* con un ingrandimento 80x, dei campioni trattati termicamente GTS 2_HT, HTS_HT e GTS 1_HT, in cui si può vedere il diverso numero di particelle presenti sulla superficie.

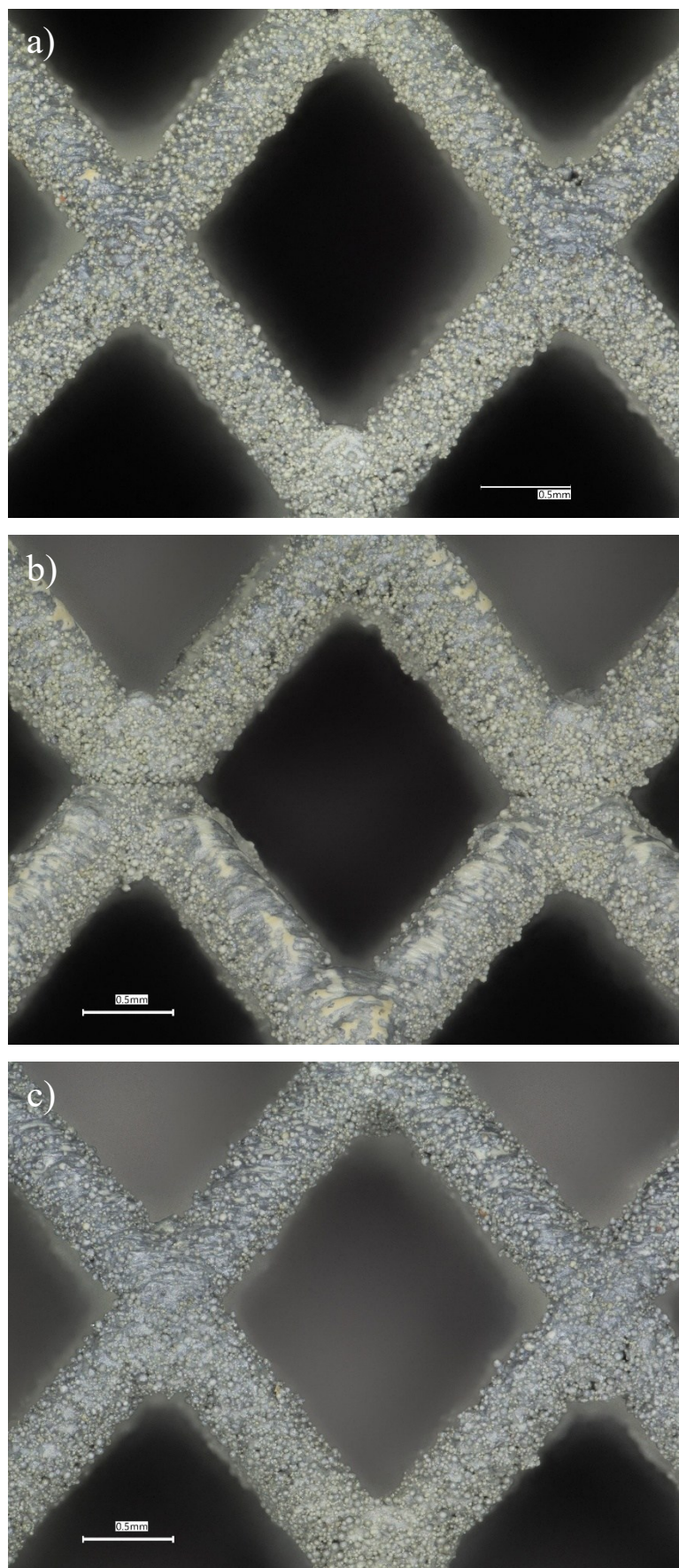


Figura 3.4 Immagini Keyence con ingrandimento 80x dei campioni trattati a) campione GTS 2_HT; b) campione HTS_HT; c) campione GTS 1_HT

La Tabella 3.7 riporta i valori del numero di particelle individuate tramite il software *MountainsMap*.

Campioni:	NUMERO PARTICELLE
GTS 2_HT	121
HTS_HT	107
GTS 1_HT	93

Tabella 3.7 Numero di particelle dei campioni trattati

Si vogliono valutare l'influenza del trattamento termico e l'eventuale differenza tra campioni non trattati e trattati termicamente. Si può dire che:

- Come già sottolineato per i campioni non trattati, anche per i campioni trattati un aumento della densità di energia corrisponde a una diminuzione del numero di particelle
- GTS 2_HT con un'energia minore ha un maggior numero di particelle
- HTS_HT è caratterizzato da un valore di densità di energia e un numero di particelle intermedi
- GTS 1_HT ha un valore di energia maggiore e un minor numero di particelle
- Il trattamento termico rende la struttura più omogenea perciò, nei campioni trattati, si ha una minore differenza nel numero di particelle in superficie ma rimane, comunque, verificata la relazione tra aumento di densità di energia e diminuzione delle particelle

Valgono, anche in questo caso, le considerazioni fatte sui parametri Sa e Sdr , illustrate nella sezione 3.2.1 *Numero di particelle in superficie*, che portano a concludere come sia complicato trovare una relazione che legni i trattamenti termici e i parametri di rugosità.

3.3.2 Diametro e area dei pori

La Tabella 3.8 riporta i valori teorici del diametro e dell'area dei pori, mentre la Tabella 3.9 raccoglie i valori medi effettivi con le rispettive deviazioni standard dei campioni non trattati e trattati termicamente.

	DIAMETRO TRABECOLA (mm)	AREA PORO (mm²)
VALORI TEORICI	0,6	2,205

Tabella 3.8 Valori teorici diametro trabecole e area pori

Campioni:	DIAMETRO TRABECOLA (mm)	AREA PORO (mm²)
GTS 2	0,472 ± 0,02	2,010 ± 0,09
HTS	0,521 ± 0,02	1,838 ± 0,04
GTS 1	0,485 ± 0,02	1,978 ± 0,06
GTS 2_HT	0,486 ± 0,02	2,084 ± 0,04
HTS_HT	0,531 ± 0,03	1,854 ± 0,07
GTS 1_HT	0,490 ± 0,01	2,014 ± 0,02

Tabella 3.9 Valori effettivi ± deviazione standard del diametro delle trabecole e dell'area dei pori dei campioni non trattati e trattati

Come per i campioni non trattati, il diametro effettivo delle trabecole e l'area effettiva dei pori sono minori rispetto a quelli teorici e l'utilizzo di parametri di bordo diversi, GTS 1_HT e GTS 2_HT, nel processo di stampa consente una minor discrepanza geometria relativamente all'area dei pori; inoltre, si nota che il trattamento termico non influisce sulle dimensioni effettive che restano sostanzialmente invariate.

3.3.3 Densità

La Tabella 3.10 riporta i valori medi di densità, con rispettiva deviazione standard, per tutti i campioni, sia non trattati che trattati termicamente.

Campioni:	DENSITÀ (g/cm³)
GTS 2	6,0950 ± 0,20
HTS	6,0205 ± 0,21
GTS 1	6,1144 ± 0,06
GTS 2	6,0950 ± 0,20
HTS	6,0205 ± 0,21
GTS 1	6,1144 ± 0,06
GTS 2_HT	5,8974 ± 0,10
HTS_HT	6,0948 ± 0,10
GTS 1_HT	5,8283 ± 0,12

Tabella 3.10 Valori di densità ± deviazione standard dei campioni non trattati e trattati

Non si nota una differenza rilevante tra le densità dei campioni non trattati; mentre il trattamento termico sembra favorire una diminuzione della densità nei campioni GTS 2_HT e GTS 1_HT, questa leggera differenza può essere attribuita a diversi fattori:

- Formazione di ossidi durante il trattamento: il più comune è il biossido di Titanio, TiO₂, il quale ha una densità leggermente inferiore rispetto al Titanio metallico ed è solitamente poroso anch'esso, non denso. Il volume totale del campione aumenterebbe per la presenza dello strato di ossido ma, dato che la massa non aumenta in modo proporzionale per la porosità del TiO₂, ne risulta una diminuzione di densità reale
- Eventuale crescita di micro-porosità interne alle trabecole: i trattamenti termici possono favorire la diminuzione delle tensioni residue e la crescita di micro-pori preesistenti o la formazione di nuove micro-cavità, che abbassano la densità complessiva
- Rimozione di polvere non fusa: il trattamento termico facilita il distacco di particelle, come è già stato evidenziato nel paragrafo 3.3.1 *Numero di particelle in superficie*

Una valutazione maggiormente accurata della densità reale dovrebbe essere effettuata affiancando delle tomografie computerizzate, le quali forniscono informazioni più dettagliate sulla natura delle porosità interne.

3.3.4 Porosità

La porosità strutturale teorica è la stessa per tutti i campioni, sia non trattati che trattati termicamente e vale:

$$\text{Porosità strutturale teorica} = \left(\frac{V_p}{V_d} \right) \cdot 100 = \left(\frac{1330,483}{1905,12} \right) \cdot 100 = 69,837\%$$

La Tabella 3.11 riporta i valori della porosità interna reale di tutti i campioni.

Campioni:	POROSITÀ INTERNA REALE (%)
GTS 2	5,504
HTS	6,660
GTS 1	5,203
GTS 2_HT	8,568
HTS_HT	5,506
GTS 1_HT	9,640

Tabella 3.11 Valori di porosità interna reale dei campioni non trattati e trattati termicamente

I valori per i campioni non trattati sono confrontabili mentre il trattamento termico tende ad aumentare la porosità poiché, sebbene l'intento sia il miglioramento della superficie, tali trattamenti potrebbero rendere visibili o addirittura ingrandire difetti interni preesistenti, portandoli in superficie o rendendoli più significativi, come già evidenziato al paragrafo 3.3.3 *Densità*.

3.4 Caratterizzazione della composizione, delle proprietà termiche e della morfologia superficiale dei campioni non trattati termicamente

3.4.1 Analisi *EDS*

Le analisi *EDS* effettuate sui campioni non trattati termicamente servono a determinarne la composizione chimica e vedere come i diversi parametri di stampa influenzano le percentuali di Nichel e Titanio dopo il processo di *LPBF*.

Le analisi sono state condotte considerando singole trabecole, tre per ogni campione, e i risultati sono riportati nella Tabella 3.12 e nella Figura 3.5 che mostrano, rispettivamente, la media dei valori di percentuale atomica dei due elementi $\pm$ la deviazione standard e i grafici della media di Nichel e Titanio dei tre campioni.

Campioni:	Ni at%	Ti at%
GTS 2	50,4 $\pm$ 0,17	49,6 $\pm$ 0,17
HTS	50,2 $\pm$ 0,36	49,8 $\pm$ 0,36
GTS 1	49,8 $\pm$ 0,12	50,2 $\pm$ 0,12

Tabella 3.12 Valori di percentuale atomica $\pm$ deviazione standard di Nichel e Titanio dei campioni non trattati

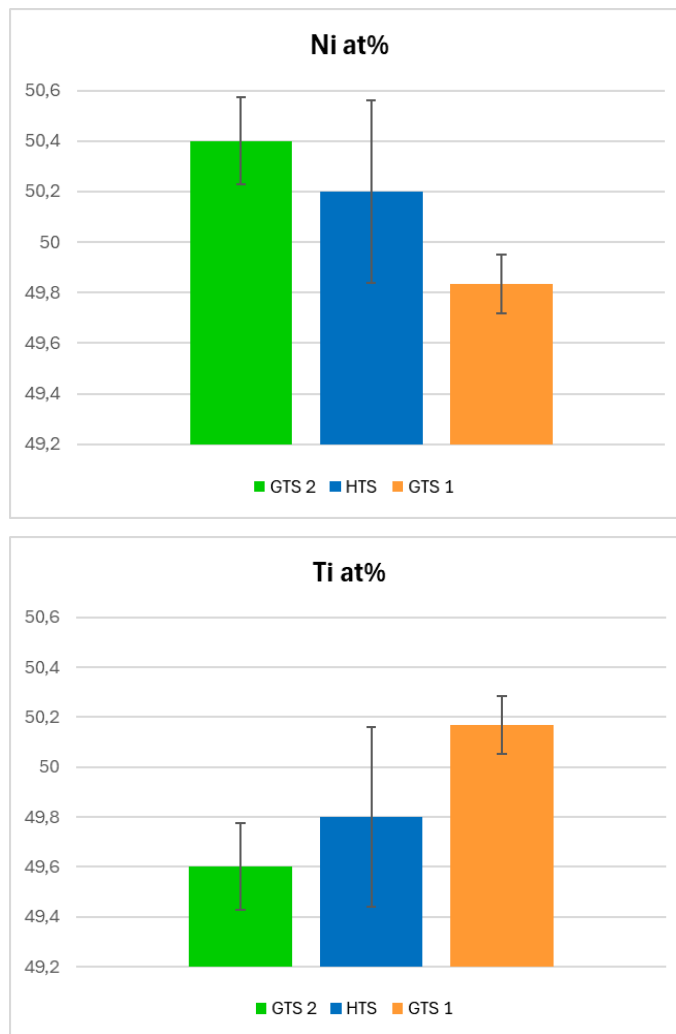


Figura 3.5 Grafici EDS dei campioni non trattati

C'è una relazione inversa tra la densità di energia dei campioni e la percentuale atomica di Nichel dovuta all'evaporazione dell'elemento stesso: un'elevata densità di energia, infatti, aumenta la temperatura della pozza fusa, *melt pool*, e, poiché il Nichel ha una temperatura di evaporazione inferiore rispetto al Titanio, una maggiore quantità di Nichel evapora, spostando la composizione del campione verso un contenuto più elevato di Titanio [2, 17]. Riassumendo:

- Il campione GTS 2 ha una densità di energia minore che porta a una minore evaporazione del Nichel e, quindi, a una maggiore percentuale atomica
- Il campione GTS 1 ha una densità di energia maggiore che porta a una maggiore evaporazione del Nichel e, quindi, a una minore percentuale atomica
- Il campione HTS ha, invece, valori intermedi sia in termini di energia che in termini di percentuale atomica

Si può, inoltre, notare come, cambiando i parametri del bordo per i campioni GTS 1 e GTS 2, si abbia una riduzione della deviazione standard rispetto ad HTS, quindi una minor variabilità e una maggiore costanza nei valori.

3.4.2 Analisi DSC

Le analisi DSC condotte sui campioni non trattati termicamente hanno lo scopo di valutare eventuali differenze di temperatura A_f in relazione ai parametri di stampa.

La Figura 3.6 riporta le curve ottenute dopo l'analisi, in particolare il diagramma del flusso di calore in funzione della temperatura; mentre la Tabella 3.13 mostra la temperatura A_f dei campioni.

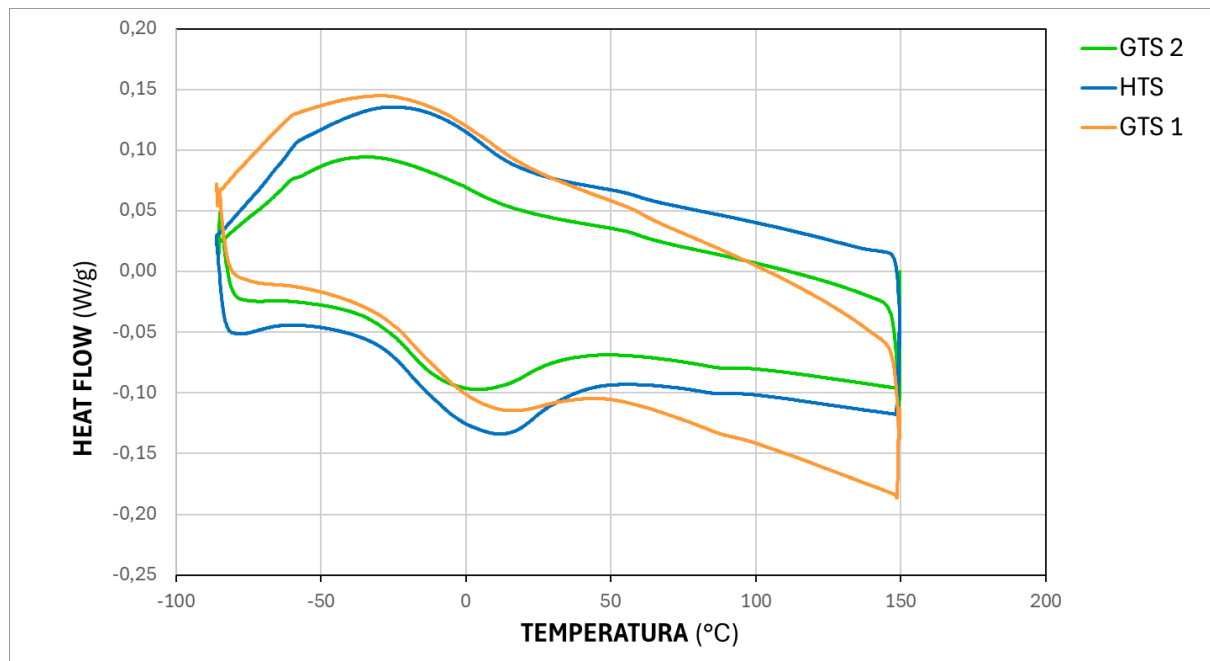


Figura 3.6 Curve DSC dei campioni non trattati HTS, GTS 1 e GTS 2

Campioni:	A_f (°C)
GTS 2	37,71
HTS	43,50
GTS 1	48,92

Tabella 3.13 Temperature A_f dei campioni non trattati

Tutti e tre i campioni hanno una temperatura A_f maggiore della temperatura ambiente, convenzionalmente fissata a 25°C, e, perciò, non sono austenitici a questa temperatura. Inoltre, si nota come un aumento dalla densità di energia porti a un aumento delle temperature di trasformazione: infatti, il campione GTS 1, caratterizzato da una densità di energia maggiore, mostra una temperatura A_f maggiore, GTS 2, invece, presenta sia una densità di energia sia una A_f minori e, infine, il campione HTS è caratterizzato da valori intermedi.

Questa correlazione tra la densità di energia e A_f è dovuta alla percentuale atomica del Titanio ed è in linea con quanto appena evidenziato per le analisi *EDS*: un contenuto più elevato di Titanio, dovuto a una densità di energia elevata che porta all'evaporazione del Nichel, influisce direttamente sulle temperature di trasformazione di fase del Nitinol, aumentandole [1, 2, 17]. Si evidenzia, perciò, come tra i vari parametri di stampa, la densità di energia influenzi la percentuale atomica di Nichel e Titanio, che a sua volta influenza le *TTs*; infatti:

- Il campione GTS 2 è caratterizzato da una densità di energia minore che porta a una maggiore percentuale atomica di Nichel e una minore presenza di Titanio che abbassa A_f e porta la curva *DSC* a sinistra
- Il campione GTS 1, al contrario, ha una densità di energia maggiore, una percentuale atomica minore di Nichel e maggiore di Titanio quindi una temperatura A_f maggiore e una curva *DSC* spostata più a destra
- Il campione HTS ha, infine, valori intermedi di energia, di percentuale atomica e di A_f

3.4.3 Profilometrie

Come detto in precedenza, solo la rugosità delle trabecole è rilevante per il seguente studio ma vengono, comunque, riportati anche i valori di rugosità ai nodi, sebbene non discussi nel dettaglio.

Le profilometrie ai nodi sono state eseguite considerando tre nodi per ogni campione, nelle posizioni mostrate nella Figura 3.7. La media dei valori dei parametri di interesse per la rugosità, Sa e Sdr , con le rispettive deviazioni standard sono riportate, senza l'applicazione di filtri, nella Tabella 3.14, mentre gli istogrammi dei due parametri per i diversi campioni sono presenti nella Figura 3.8. In generale, la rugosità dei nodi è maggiore della rugosità delle trabecole in quanto il nodo è un punto di concentrazione delle tensioni in cui si ha l'intersezione delle trabecole e, quindi, deve avvenire una distribuzione dei carichi provenienti da più direzioni

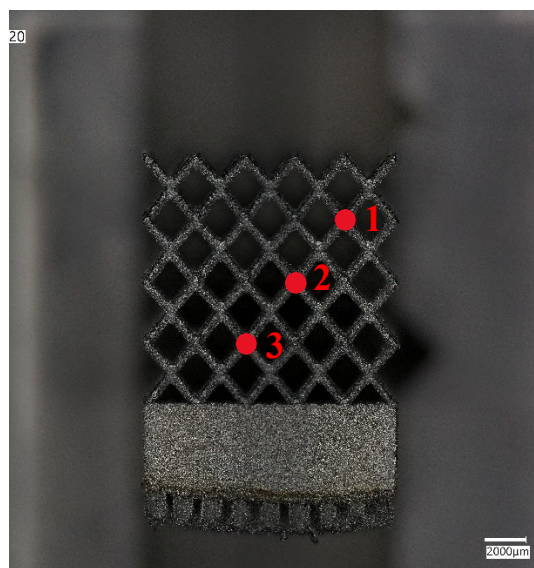


Figura 3.7 Immagine Keyence di un campione HTS, sono evidenziati i nodi su cui sono state eseguite le profilometrie

Campioni:	Sa (μm) NODI	Sdr (%) NODI
GTS 2	70,435 ± 3,78	117,724 ± 6,68
HTS	78,126 ± 5,21	64,053 ± 12,14
GTS 1	71,246 ± 3,18	86,887 ± 12,17

Tabella 3.14 Valori di Sa e Sdr ± deviazione standard dei nodi dei campioni non trattati

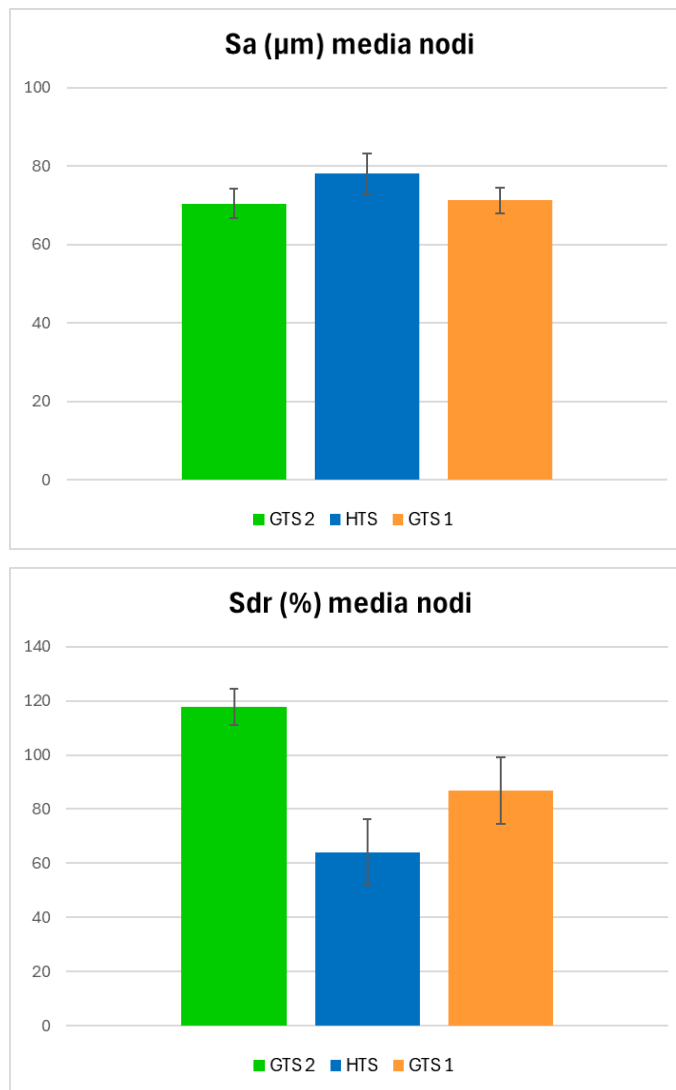


Figura 3.8 Grafici delle rugosità dei nodi dei campioni non trattati

L'analisi della rugosità serve a valutare se i diversi parametri di processo influenzano *Sa* e *Sdr* e se, cambiando i parametri di bordo nei campioni GTS 1 e GTS 2, aumenta la rugosità. Non esiste ancora una procedura standardizzata per la caratterizzazione della topografia superficiale dei materiali e la correlazione tra rugosità e osteointegrazione è ancora un tema di ricerca aperto; tuttavia, generalmente, è possibile affermare che, con un aumento della rugosità della superficie, il grado di osteointegrazione aumenta, anche se, oltre un certo valore, potrebbe risultare controproducente [12, 15, 22]. Distefano et al. [15], per esempio, riportano che in scaffold porosi fabbricati in Ti-6Al-4V tramite manifattura additiva, una rugosità superficiale media *Ra* con valori tra 0,5 e 8,5 μm ha un'influenza positiva sugli impianti ossei; mentre campioni porosi con superfici molto ruvide, *Ra* maggiore di 56,9 μm, mostrano una riduzione della proliferazione cellulare e della crescita ossea. Questi valori risultano, comunque, non

confrontabili con i valori di rugosità dei campioni stampati per questo studio, per via del diverso materiale e dei diversi parametri considerati.

Nella Tabella 3.15 sono riportati i valori medi e le deviazioni standard della rugosità delle trabecole, considerando 10 misure per ogni campione; mentre nella Figura 3.9 sono presenti gli istogrammi di Sa e Sdr delle trabecole dei campioni.

Campioni:	Sa (μm) TRABECOLE	Sdr (%) TRABECOLE
GTS 2	$30,778 \pm 7,21$	$35,833 \pm 6,81$
HTS	$39,277 \pm 7,06$	$40,494 \pm 7,18$
GTS 1	$35,841 \pm 10,55$	$41,701 \pm 9,77$

Tabella 3.15 Valori di Sa e $Sdr \pm$ deviazione standard alle trabecole dei campioni non trattati

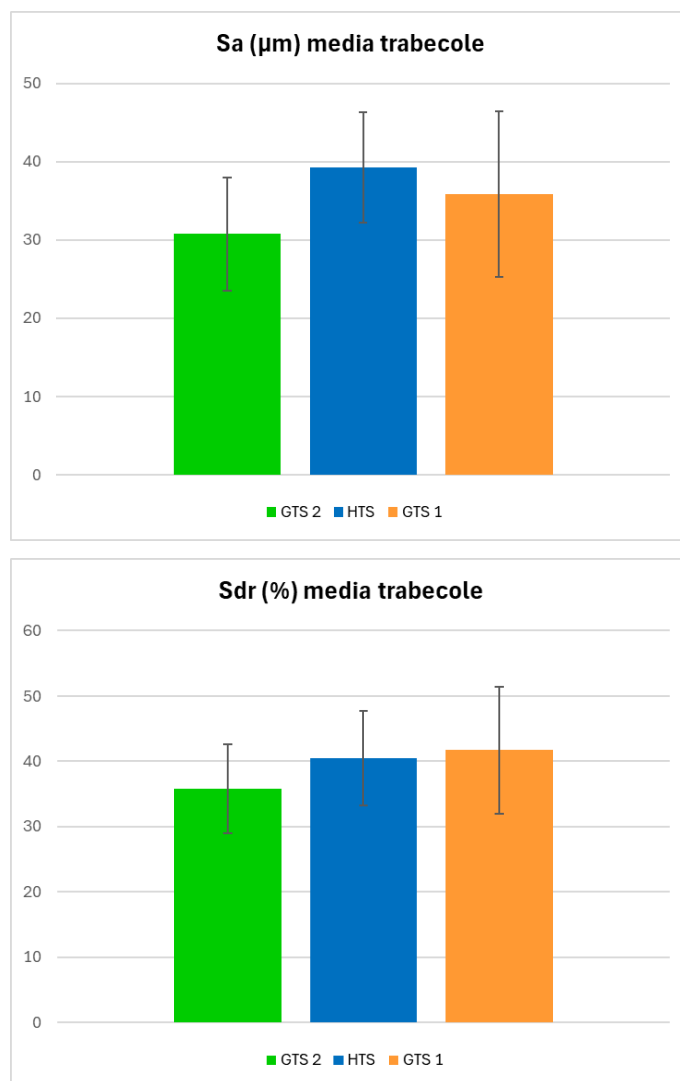


Figura 3.9 Grafici delle rugosità delle trabecole dei campioni non trattati

Considerando Sa : cambiando i parametri di bordo, sia per GTS 2, con densità di energia minore, che per GTS 1, con densità di energia maggiore, si osserva una diminuzione del parametro rispetto a HTS; quindi, il cambiamento dei parametri di bordo porta a una diminuzione della rugosità, rispetto a HTS. Per argomentare le differenze osservate a livello di Sa , bisogna considerare l'effetto combinato di potenza del laser, velocità di scansione e densità di energia. Relativamente alla potenza del laser, una maggiore potenza per HTS porta a un valore più alto del parametro, al contrario, con una minore potenza del laser per GTS 1 e GTS 2 si ha un valore più basso. L'utilizzo di basse potenze del laser per le linee di bordo diminuisce le particelle di polvere che vengono influenzate dal calore e, di conseguenza, riduce le particelle non fuse o parzialmente fuse che tipicamente si attaccano alle superfici del pezzo fabbricato tramite *LPBF*, questo è un meccanismo diretto per migliorare la qualità superficiale [25].

Invece, per quanto riguarda il parametro Sdr , si osserva che un aumento di densità di energia porta a un aumento del parametro stesso, quindi aumentando l'energia, aumenta la complessità della superficie, come si può vedere nella Figura 3.10 che mostra le profilometrie di una trabecola dei campioni. Ciò dimostra, quindi, che a seguito del cambiamento dei parametri di bordo si ha un diverso effetto sulla rugosità, e di conseguenza anche sull'osteointegrazione. Questo trend può essere spiegato con l'aumento della temperatura, conseguente all'aumento della densità di energia, che porta a una maggiore quantità di materiale fuso; ciò rende più favorevole la formazione di difetti superficiali, come *balling*, *spattering* e la risolidificazione di particelle sulla superficie, che portano ad aumentare la complessità della superficie che, a sua volta, si manifesta in un valore di Sdr più alto. Anche la maggiore evaporazione di Nichel a densità di energia maggiori riflette una modifica composizionale locale che può influenzare morfologia e microstrutture superficiali più complesse, accentuando le asperità [12, 13].

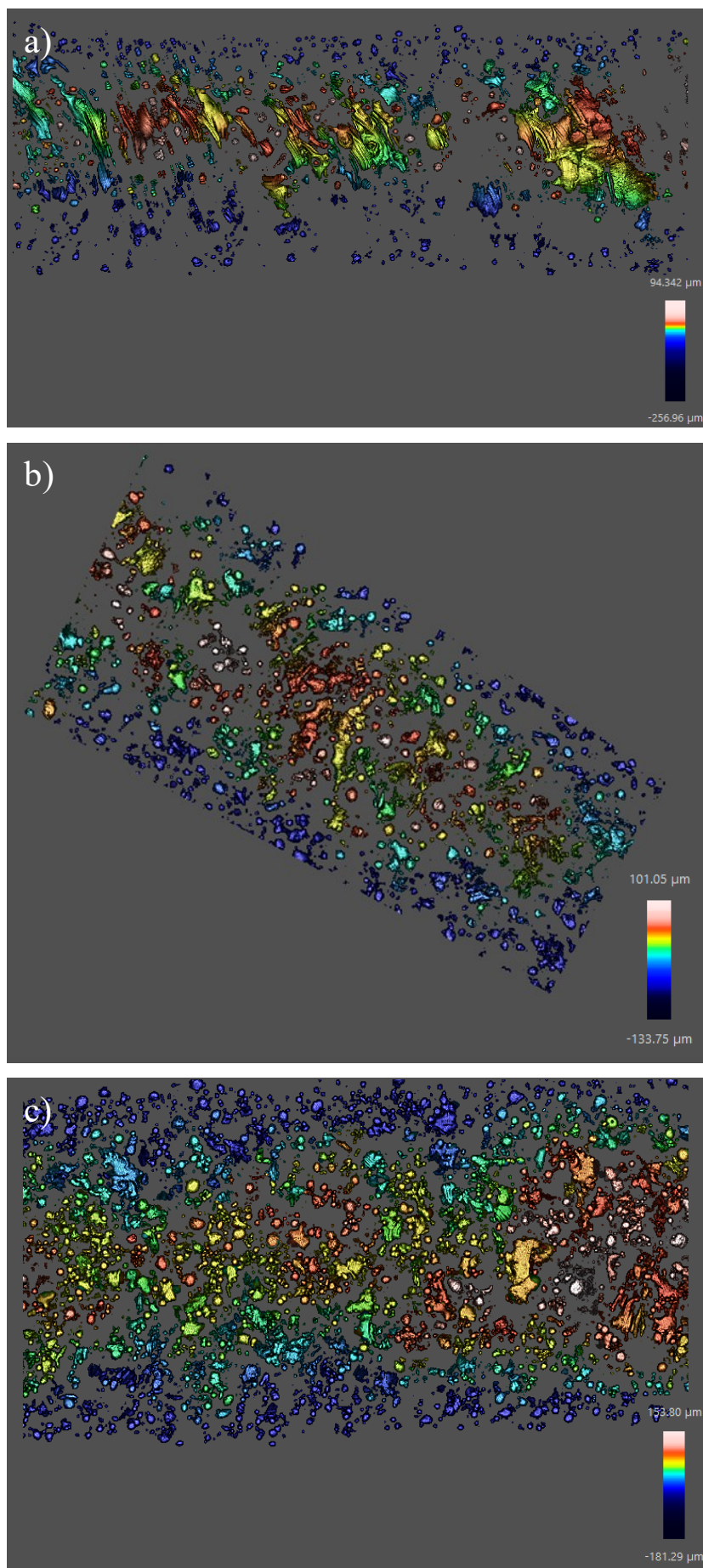


Figura 3.10 Visualizzazione 2D dall'alto di una trabecola acquisita tramite profilometria: a) GTS 2; b) HTS; c) GTS 1

Riassumendo:

- GTS 2, che ha la densità di energia minore, presenta i valori di Sa e Sdr minori, indicando una superficie più regolare
- HTS, con energia intermedia, presenta il valore maggiore di Sa mentre il valore intermedio di Sdr , suggerendo una superficie globalmente più ruvida del primo caso, ma non eccessivamente complessa
- GTS 1, caratterizzato da densità di energia maggiore, ha un valore intermedio di Sa e il valore più alto di Sdr , segno che l'aumento della densità di energia va soprattutto a incrementare la complessità della superficie piuttosto che la rugosità media

L'importanza di Sdr , quindi, è data dal fatto che non descrive solo l'altezza media delle asperità del profilo, ma quanto la superficie è sovrasviluppata rispetto all'area proiettata; quindi, un maggiore valore di Sdr offre una maggiore area di interazione che potenzialmente si riflette in una superficie più reattiva dal punto di vista biologico.

Va sottolineato che, comunque, i campioni HTS e GTS 1 hanno una densità di energia con valori vicini tra loro, rispettivamente 42.42 J/mm^3 e 46.66 J/mm^3 , mentre il valore di GTS 2, 29.70 J/mm^3 , si discosta maggiormente.

Inoltre, la relazione tra densità di energia e rugosità superficiale non è sempre lineare o semplice e non è possibile trovare in letteratura un trend univoco che legghi la rugosità ai parametri di stampa. Va ricordato anche che i parametri diversi sono applicati solamente nelle regioni esterne di bordo, ottenendo, quindi, un effetto diverso rispetto all'utilizzo di parametri omogenei per tutta la struttura; questo rende ancora più difficile il confronto con la letteratura.

3.5 Caratterizzazione della composizione, delle proprietà termiche e della morfologia superficiale dei campioni trattati termicamente

3.5.1 Analisi EDS

Le analisi EDS sui campioni trattati termicamente sono da ritenersi non significative in quanto durante i trattamenti, a causa dell'elevata temperatura soprattutto durante la solubilizzazione a 1060°C , il Titanio va incontro a ossidazione formando uno strato di passivazione in superficie, che rende i risultati non rappresentativi della reale composizione del *bulk* del materiale. Infatti, l'analisi permette di rilevare la composizione della superficie o degli strati immediatamente

sottostanti e, se si forma lo strato di passivazione, questo verrà rilevato e avrà una composizione che differisce rispetto a quella del materiale sottostante, rendendo, così, i risultati falsati.

Una possibile soluzione è rappresentata dalla possibilità di sezionare le singole trabecole in modo da eseguire l'analisi nella zona centrale lontana dallo strato ossidato oppure potrebbe essere utile lucidare le trabecole stesse per eliminare lo strato più esterno; entrambe le soluzioni sono, però, di difficile esecuzione viste le dimensioni così ridotte delle trabecole, 0.6 mm di diametro, e la conseguente difficoltà nel maneggiarle.

In ogni caso, l'applicazione dei trattamenti termici post-stampa non influenza la composizione di fase del *bulk* dei campioni e si possono, quindi, considerare come validi i risultati ottenuti dalle analisi *EDS* dei provini non trattati [18].

Per completezza di trattazione, anche se non significativi, vengono riportati comunque i risultati ottenuti dalle analisi nella Tabella 3.16:

Campioni:	Ni at%	Ti at%
GTS 2_HT	12,1 ± 5,62	87,9 ± 5,62
HTS_HT	7,7 ± 4,64	92,5 ± 4,79
GTS 1_HT	7,4 ± 3,80	92,6 ± 3,80

Tabella 3.16 Valori di percentuale atomica di Nichel e Titanio ± deviazione standard dei campioni trattati

3.5.2 Analisi DSC

Le analisi *DSC* condotte sui campioni non trattati termicamente, studiate nel paragrafo 3.4.2 *Analisi DSC*, hanno mostrato come la temperatura A_f sia maggiore della temperatura ambiente, lo scopo dei trattamenti termici di solubilizzazione e invecchiamento è, quindi, quello di abbassare questa temperatura al di sotto della temperatura ambiente in modo da rendere i campioni austenitici superelastici.

Dalle curve ottenute, mostrate nella Figura 3.11, è possibile osservare come i picchi siano più stretti, rispetto alle corrispondenti curve dei campioni non trattati, a titolo di esempio la Figura 3.12 riporta il confronto tra la curva dei campioni GTS 2 e GTS 2_HT. Questo è attribuibile alla dissoluzione di fasi secondarie, che si formano normalmente durante il processo di *LPBF*, e a una microstruttura omogenea [2]. I trattamenti termici, infatti, tendono a eliminare i precipitati ricchi di Nichel formati nella matrice dei componenti non trattati, portando a una

diminuzione delle tensioni residue e a uno spostamento verso valori inferiori delle temperature di trasformazione di fase [6].

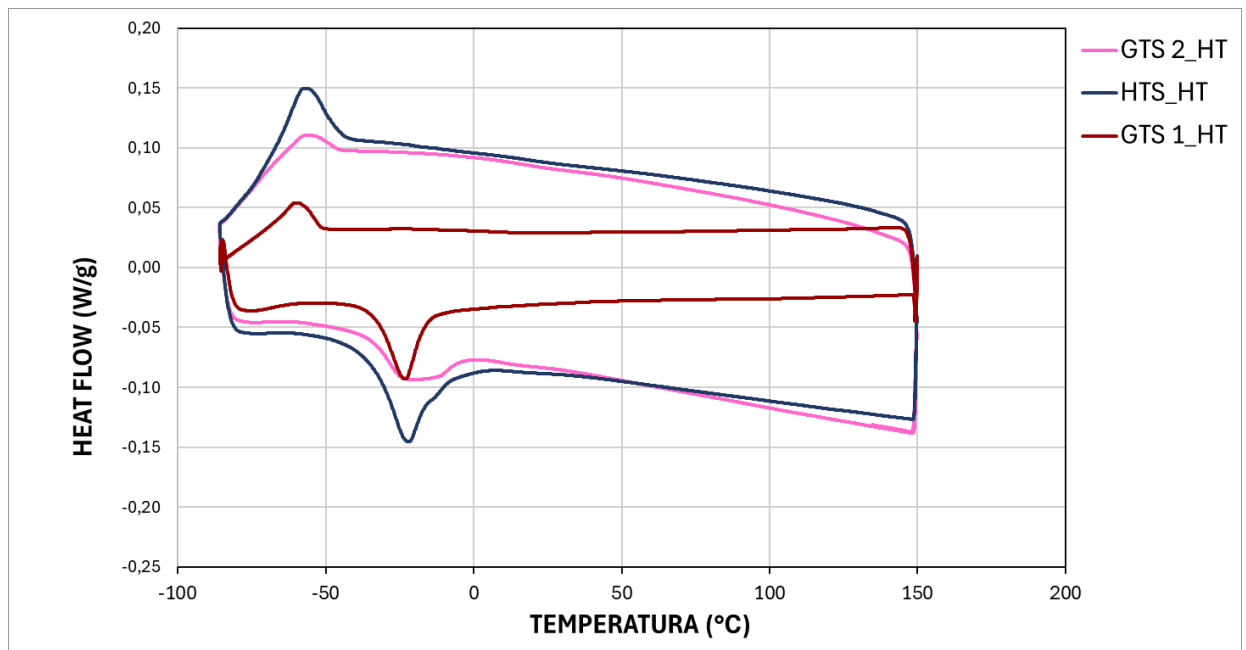


Figura 3.11 Curve DSC dei campioni trattati termicamente

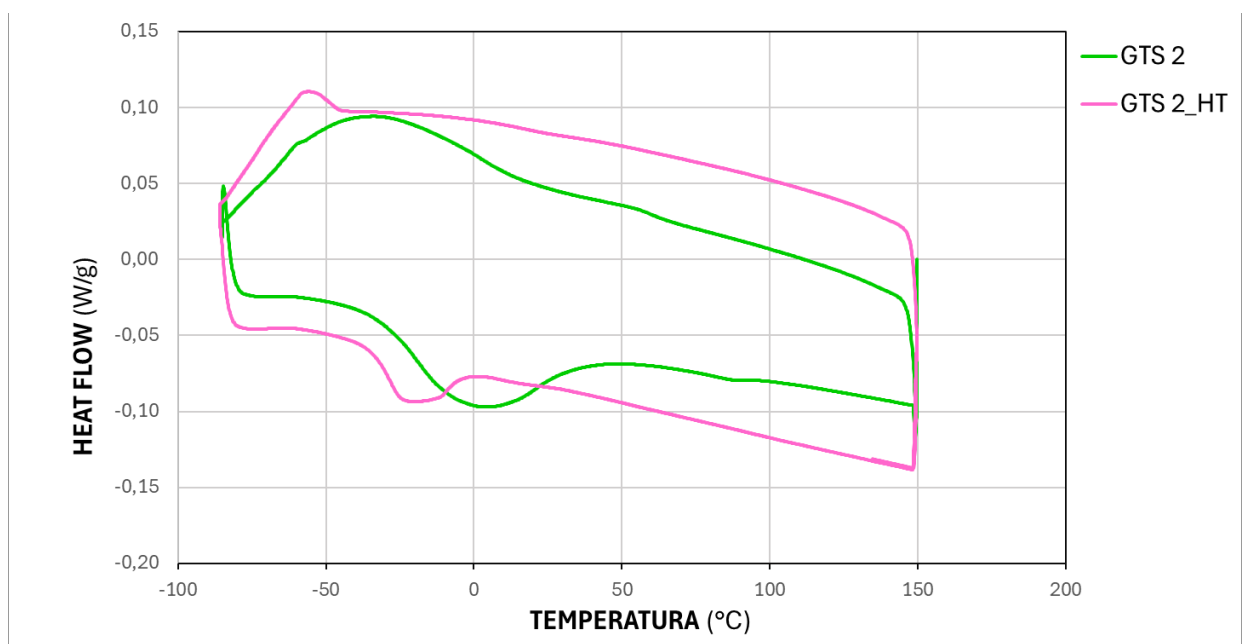


Figura 3.12 Confronto tra la curva DSC del campione non trattato termicamente GTS 2 e del campione trattato termicamente GTS 2_HT

Nello specifico:

- Il trattamento termico di solubilizzazione permette di dissolvere le fasi secondarie disomogenee, che possono formarsi durante il processo di stampa, rendendo la microstruttura più omogenea, e ridurre le tensioni residue indotte dagli elevati gradienti termici del processo stesso [1, 6]
- Il successivo trattamento termico di invecchiamento mira a promuovere la precipitazione di fasi secondarie omogenee ricche di Nichel all'interno della struttura cristallina del materiale, con lo scopo di modificare la sua risposta termomeccanica, ripristinare e ottimizzare le proprietà meccaniche e la superelasticità nei campioni; in particolare, i precipitati agiscono come ostacoli allo scorrimento delle dislocazioni, migliorando la resistenza del materiale e la sua capacità di mostrare superelasticità [1, 2, 6]

Tutti i campioni trattati hanno una temperatura A_f , presente nella Tabella 3.17, minore della temperatura ambiente e si possono, quindi, considerare austenitici.

Campioni:	A_f (°C)
GTS 2_HT	$-3,09 \pm 0,11$
HTS_HT	$-11,34 \pm 1,62$
GTS 1_HT	$-15,30 \pm 0,38$

Tabella 3.17 Temperature $A_f \pm$ deviazione standard dei campioni trattati termicamente

L'istogramma della Figura 3.13 compara le temperature A_f dei campioni non trattati e trattati. I trattamenti termici permettono di ridurre le tensioni residue e, di conseguenza, le trasformazioni di fase avvengono in modo più completo: l'efficacia del trattamento nel ridurre A_f è legata alla frazione martensitica presente nel campione prima del trattamento. Il campione GTS 2, pre-trattamento, ha una temperatura A_f più bassa ed è più austenitico a temperatura ambiente; perciò, avrà una minore frazione di martensite da trasformare in austenite durante il trattamento termico. Al contrario, il campione GTS 1_HT è quello che subisce una maggiore diminuzione della temperatura in quanto, prima del trattamento, era caratterizzato da una A_f più elevata e quindi più fase martensitica a 25°C e ha, quindi, una maggiore quota parte di materiale da trasformare. Il trattamento termico risulta più efficace e permette una trasformazione più

completa, rispetto a un campione più austenitico in partenza, con un volume maggiore di martensite che si trasforma in austenite. In sostanza, la capacità di trasformazione del materiale è intrinsecamente maggiore, e quindi il trattamento termico è più efficace nell'abbassare A_f , quando è presente una maggiore quantità iniziale di martensite.

In ogni caso, a livello meccanico, una volta che la temperatura A_f è al di sotto della temperatura ambiente, come in questo caso per i campioni trattati termicamente, le differenze nelle proprietà meccaniche sono molto limitate, questo perché il materiale si trova già nella fase austenitica superelastica desiderata. I trattamenti termici, quindi, omogenizzano le proprietà funzionali e riducono le tensioni residue indotte dalla stampa additiva, rendendo le variazioni nei parametri di bordo meno influenti sulle prestazioni meccaniche finali.

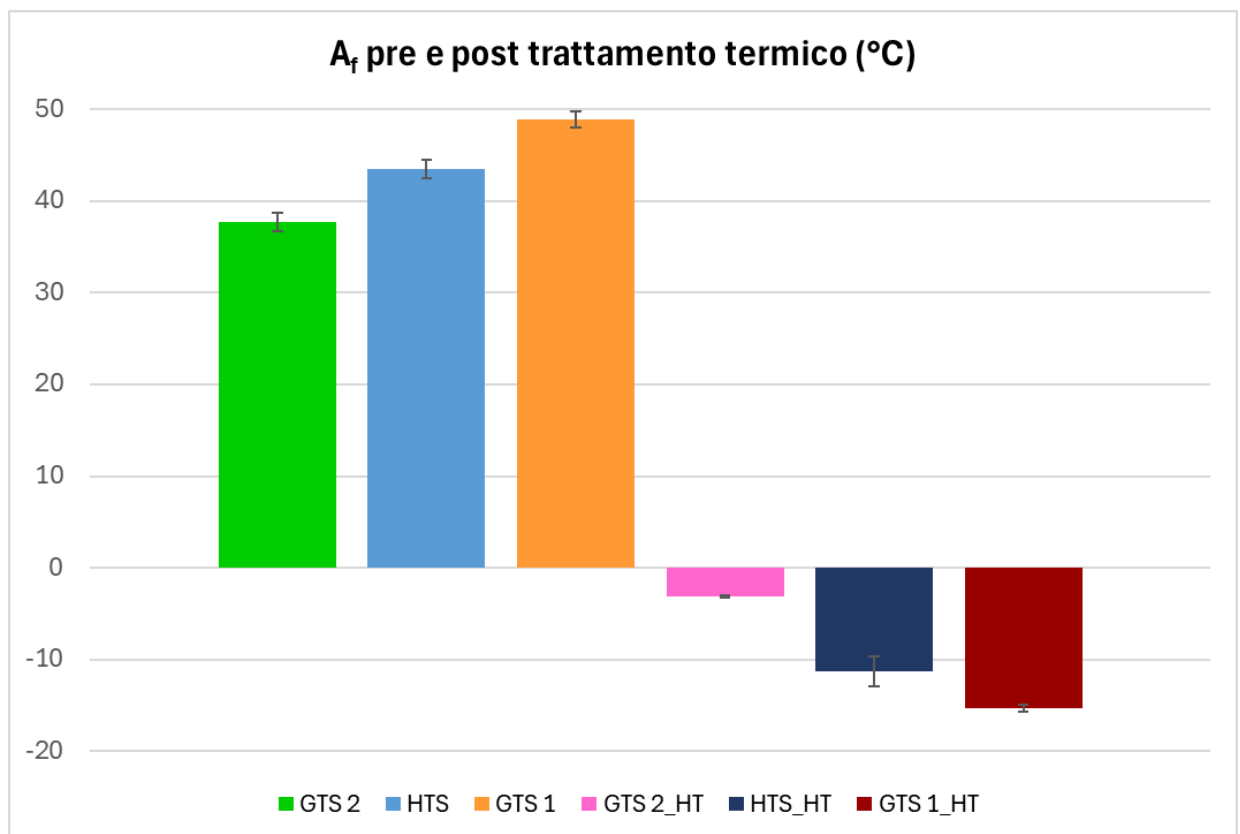


Figura 3.13 Istogramma della temperatura $A_f \pm$ deviazione standard dei campioni non trattati e trattati termicamente

3.5.3 Profilometrie

Le profilometrie ai nodi dei campioni trattati termicamente, eseguite sulle stesse posizioni dei campioni non trattati, vengono riportate nella Tabella 3.18, dove sono indicati i valori medi e le deviazioni standard, e nella Figura 3.14, in cui sono presenti gli istogrammi dei parametri Sa e Sdr .

Campioni:	Sa (μm) NODI	Sdr (%) NODI
GTS 2_HT	$66,970 \pm 2,43$	$15,834 \pm 2,04$
HTS_HT	$70,787 \pm 3,62$	$13,593 \pm 3,02$
GTS 1_HT	$68,759 \pm 2,47$	$17,650 \pm 1,63$

Tabella 3.18 Valori di Sa e $Sdr \pm$ deviazione standard dei nodi dei campioni trattati

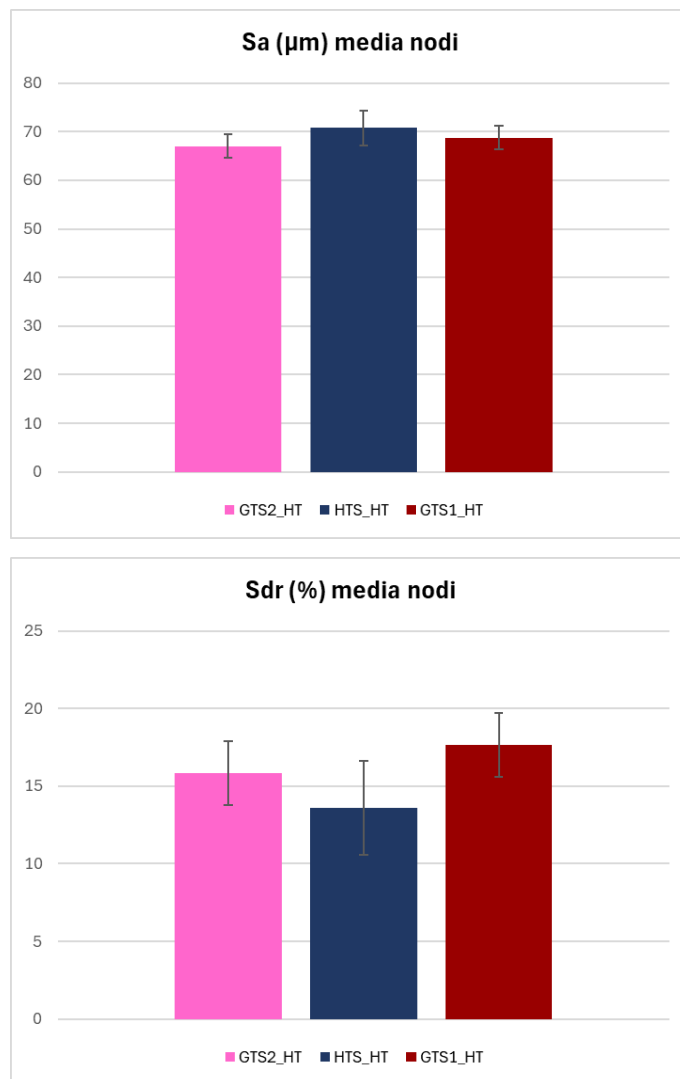


Figura 3.14 Grafici delle rugosità dei nodi dei campioni trattati

Nella Tabella 3.19 sono riportati i valori medi e le deviazioni standard della rugosità delle trabecole; mentre nella Figura 3.15 sono presenti gli istogrammi di Sa e Sdr delle trabecole dei campioni.

Campioni:	Sa (μm) TRABECOLE	Sdr (%) TRABECOLE
GTS 2_HT	$38,528 \pm 3,68$	$27,352 \pm 5,93$
HTS_HT	$38,893 \pm 6,60$	$18,880 \pm 5,20$
GTS 1_HT	$41,284 \pm 4,27$	$22,613 \pm 5,28$

Tabella 3.19 Valori di Sa e $Sdr \pm$ deviazione standard alle trabecole dei campioni trattati

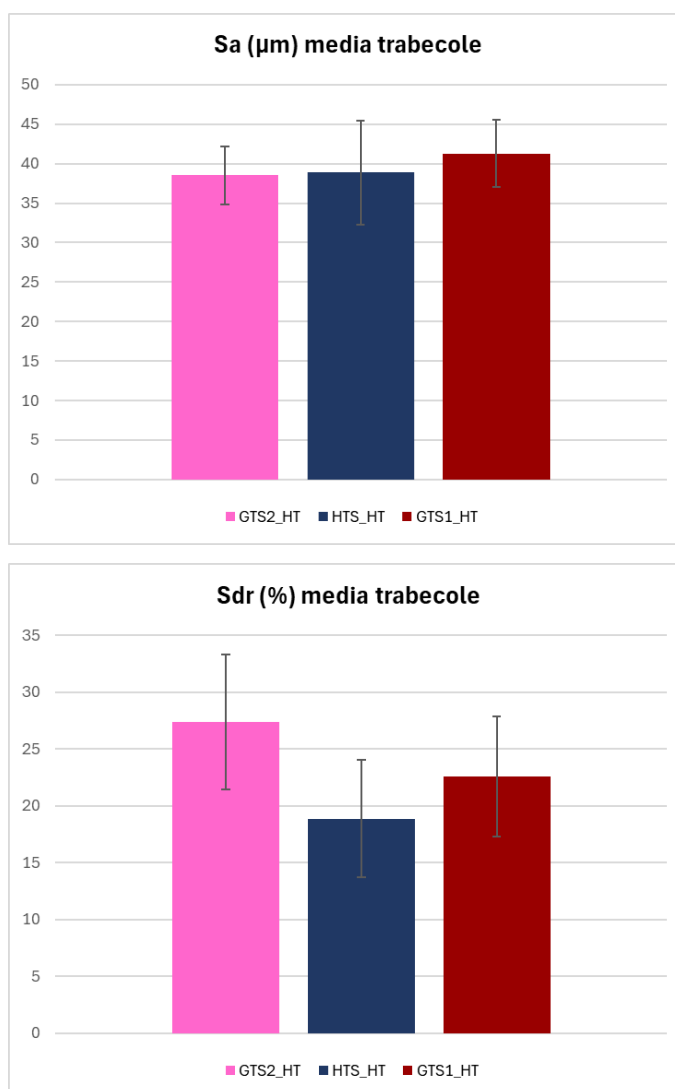


Figura 3.15 Grafici delle rugosità delle trabecole dei campioni trattati

Dai grafici si nota che:

- Il parametro Sa aumenta all'aumentare della densità di energia
- Cambiando i parametri di bordo, sia per GTS 2_HT che per GTS 1_HT, Sdr aumenta rispetto a HTS_HT

In questo contesto, risulta di maggiore utilità confrontare la rugosità delle trabecole dei campioni non trattati e trattati in modo da poter valutare l'effetto del trattamento termico. I grafici vengono riportati insieme nella Figura 3.16 mentre la Tabella 3.20 unisce i valori medi e le deviazioni standard dei due parametri di interesse per tutti i campioni.

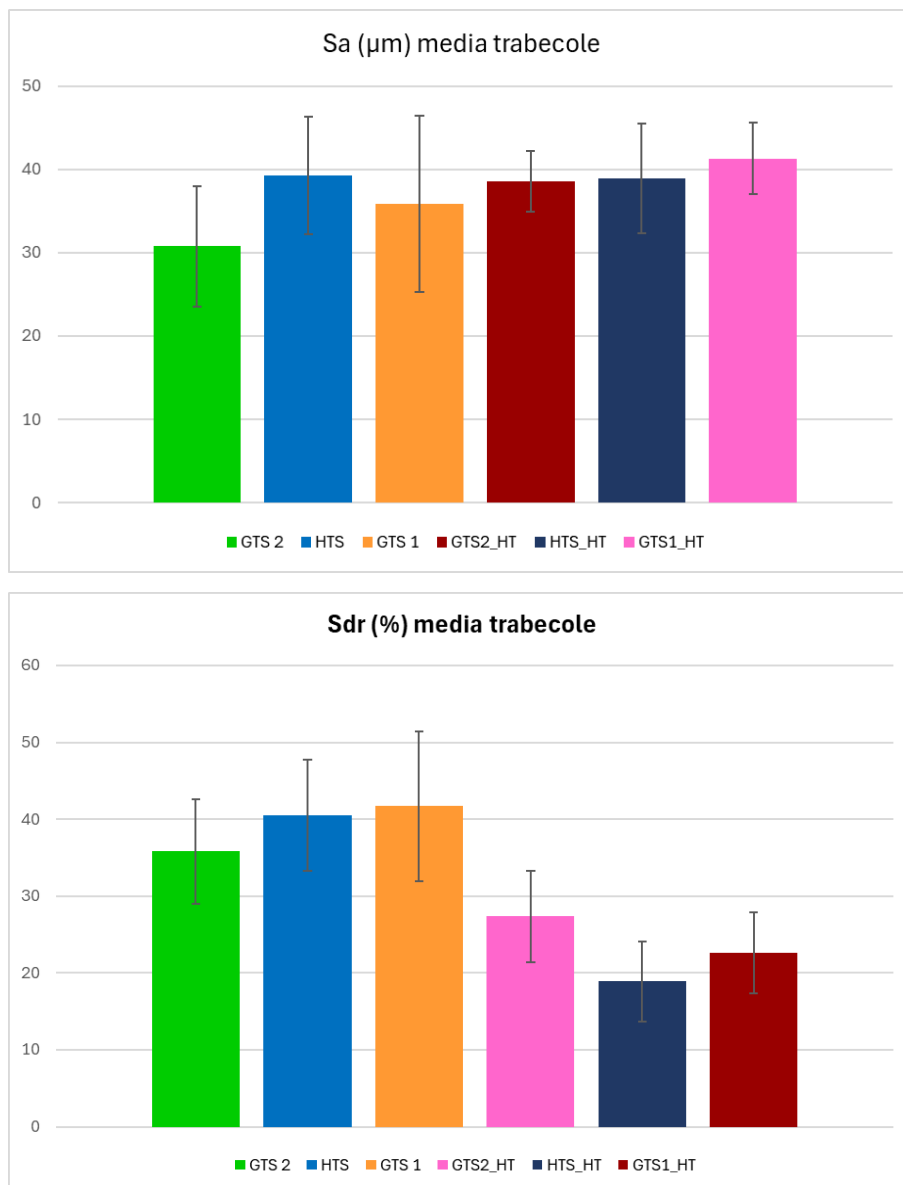


Figura 3.16 Grafici delle rugosità delle trabecole dei campioni non trattati e trattati

Campioni:	Sa (μm) TRABECOLE	Sdr (%) TRABECOLE
GTS 2	30,778 $\pm$ 7,21	35,833 $\pm$ 6,81
HTS	39,277 $\pm$ 7,06	40,494 $\pm$ 7,18
GTS 1	35,841 $\pm$ 10,55	41,701 $\pm$ 9,77
GTS 2_HT	38,528 $\pm$ 3,68	27,352 $\pm$ 5,93
HTS_HT	38,893 $\pm$ 6,60	18,880 $\pm$ 5,20
GTS 1_HT	41,284 $\pm$ 4,27	22,613 $\pm$ 5,28

Tabella 3.20 Valori di Sa e Sdr $\pm$ deviazione standard alle trabecole dei campioni non trattati e trattati

Si può osservare che:

- Non c'è un trend comune a tutti i campioni, non trattati e trattati
- Nei campioni non trattati, *Sa* diminuisce modificando i parametri di bordo, GTS 1 e GTS 2, rispetto a HTS; *Sdr* aumenta all'aumentare della densità di energia
- Nei campioni trattati termicamente, a una maggiore densità di energia, corrisponde una maggiore valore di *Sa*; mentre il cambiamento dei parametri di bordo di GTS 1_HT e GTS 2_HT, rispetto a HTS_HT, comporta un maggiore *Sdr*
- Il trattamento termico alza leggermente i valori di *Sa* e abbassa in modo più significativo i valori di *Sdr*, questo indica che, dopo il trattamento, la superficie mantiene un livello di rugosità media simile o leggermente superiore, ma risulta meno complessa e articolata dal punto di vista topografico
- Il trattamento termico, in generale, stabilizza i valori in quanto rende la superficie più omogenea e i valori dopo il trattamento sono più simili rispetto ai trattati; infatti, la deviazione standard di entrambi i parametri risulta essere più bassa nei provini trattati termicamente dunque vi è una minore variabilità del campione di dati
- Il trattamento termico va a rendere meno significative le differenze riscontrate nei campioni non trattati, tra parametri omogenei e parametri di bordo diversi: il cambiamento dei parametri di bordo nei campioni non trattati mostra delle differenze sostanziali a livello di *Sa* e *Sdr*, con due trend diversi; dopo il trattamento, invece, queste differenze diventano molto meno rilevanti
- Il trattamento termico permette di abbassare la rugosità e, quindi, di arrivare a un range di applicabilità migliore in applicazioni in cui una superficie troppo complessa

risulterebbe svantaggiosa, per esempio in termini di sterilizzazione o di risposta biologica

- È importante evidenziare che la rugosità viene misurata su campioni ottenuti da stampe diverse e questo potrebbe influire aumentando la variabilità e rendendo più difficile l'analisi dei valori ottenuti
- Il risultato più significativo ottenuto dall'analisi delle profilometrie è che il trattamento termico omogenizza le superfici ottenute tramite *LPBF*

Per completezza di trattazione, vengono aggiunti, sebbene non commentati, i grafici che presentano un confronto tra la rugosità ai nodi dei campioni non trattati e trattati, nella Figura 3.17, e un confronto tra la rugosità ai nodi e alle trabecole, nella Figura 3.18.

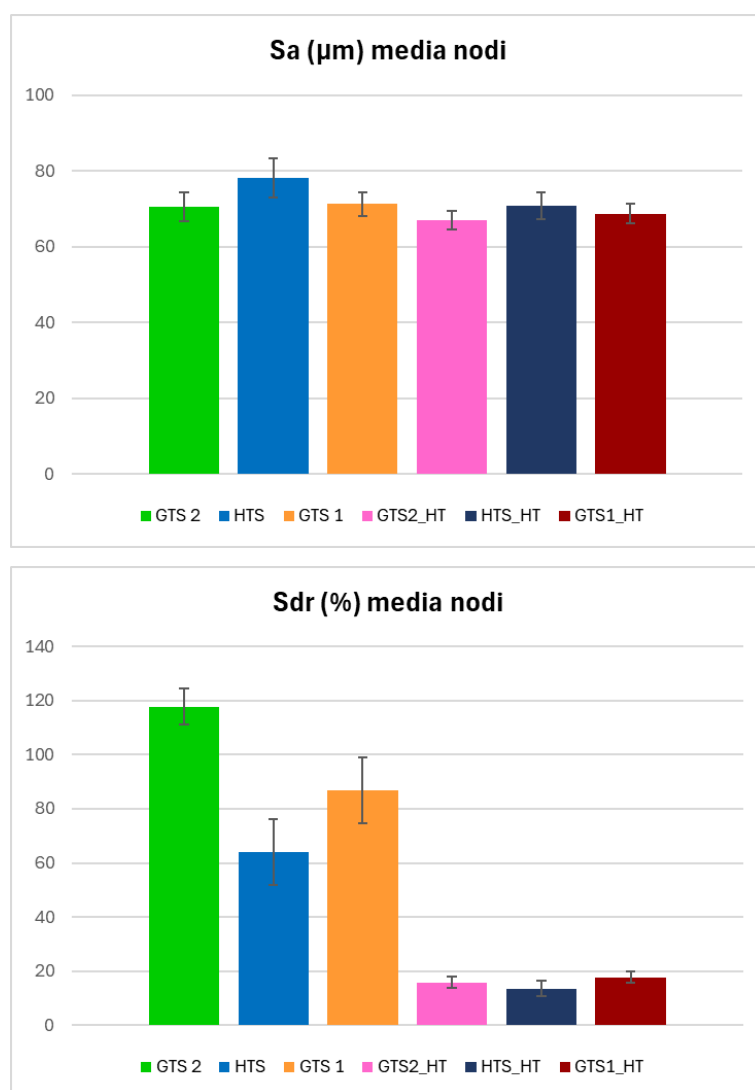


Figura 3.17 Confronto tra la rugosità ai nodi dei campioni non trattati e trattati

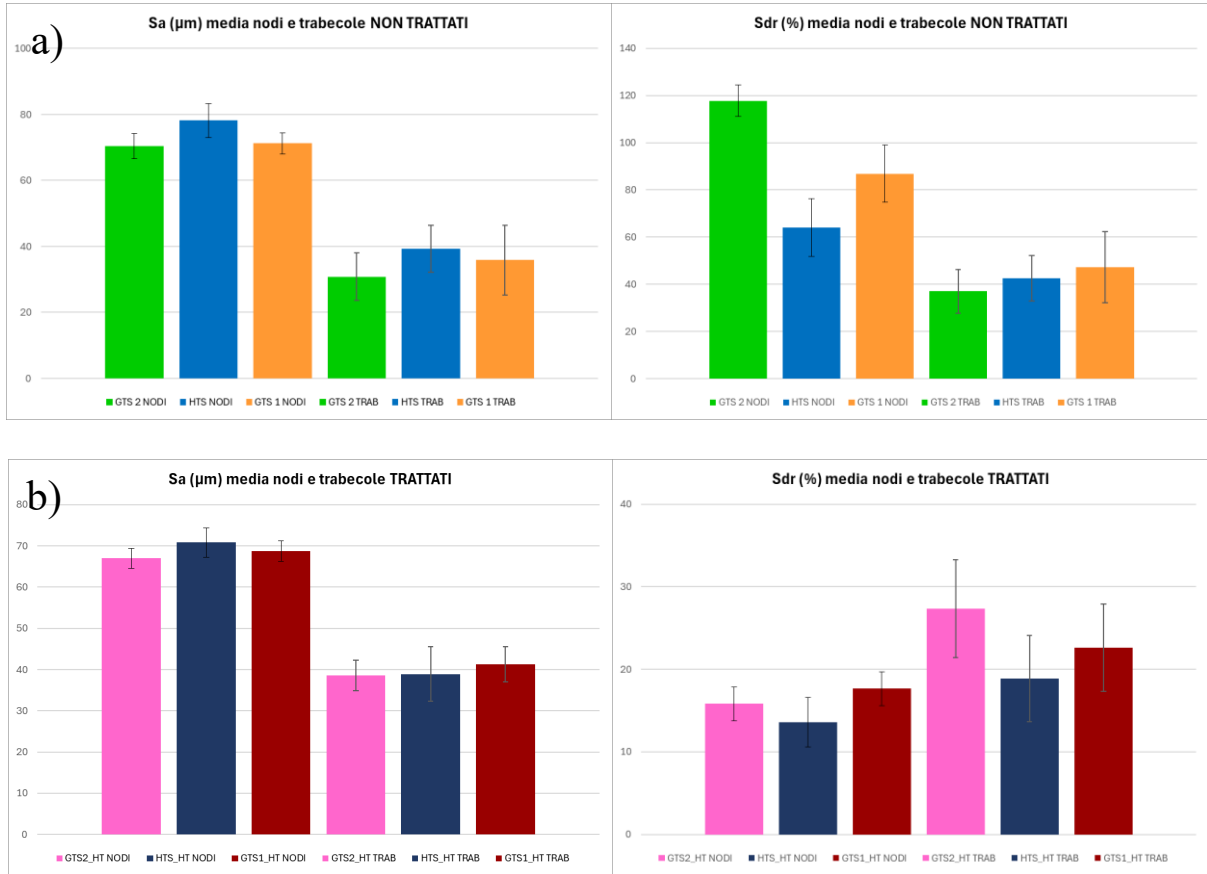


Figura 3.18 Confronto tra la rugosità ai nodi e alle trabecole a) dei campioni non trattati; b) dei campioni trattati

3.6 Caratterizzazione meccanica tramite prove di compressione

3.6.1 Introduzione

La normativa ISO 13314:2011 [26] specifica un metodo di prova per determinare le proprietà a compressione di metalli porosi con una porosità del 50% o superiore e definisce:

- Tensione σ come il rapporto tra la forza applicata e l'area nominale della sezione del provino

$$\sigma = \frac{F}{Area\ nominale} \left[\frac{N}{mm^2} \right]$$

- Deformazione ε come il rapporto tra l'allungamento e la lunghezza iniziale del provino

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{Lunghezza\ finale - Lunghezza\ iniziale}{Lunghezza\ iniziale} [\%]$$

Quindi, su indicazione della norma, si considera come area su cui agisce il carico l'area nominale della sezione del campione, senza tenere conto della presenza dei pori: questo permette di confrontare i risultati delle prove tra materiali densi e porosi e tra studi diversi mantenendo uno standard comune; inoltre la presenza dei pori all'interno della struttura è già riflessa nella risposta meccanica, che porta a una tensione minore rispetto a un campione denso, e in applicazioni reali, il carico applicato si trasmette sull'intera sezione del provino e non solo sulle parti solide. Considerare solo l'area delle trabecole, sottraendo quella dei pori, porterebbe a valori di tensione locali sulle sole trabecole che, tuttavia, non sono rappresentativi della risposta globale della struttura e non sono confrontabili con la letteratura; valutare le tensioni agenti sulle sole trabecole può risultare utile in studi specifici di meccanica dei materiali, come simulazioni agli elementi finiti, ma per la caratterizzazione meccanica standard di strutture trabecolari si utilizza l'area nominale.

Le prove di compressione, utilizzando il tribometro, sono state eseguite a temperatura ambiente con lo scopo di valutare la risposta meccanica dei campioni e studiare eventuali relazioni tra i parametri di stampa, i trattamenti termici e le prestazioni a compressione.

In questo studio non è stato possibile calcolare il modulo elastico a partire dal grafico tensione-deformazione delle prove in quanto, per ottenere la vera deformazione, si dovrebbe aggiungere un estensimetro all'apparato sperimentale che permette di calcolare esattamente di quanto si deforma il campione; per questo, si possono valutare solo i valori di tensione e deformazione ottenuti. Inoltre, le seguenti prove non permettono di valutare la superelasticità dei campioni, sarà, quindi, necessario eseguire ulteriori prove.

3.6.2 Prove di compressione sui campioni non trattati termicamente

La Figura 3.19 mostra il grafico tensione-deformazione e il grafico forza-tempo dei campioni non trattati termicamente.

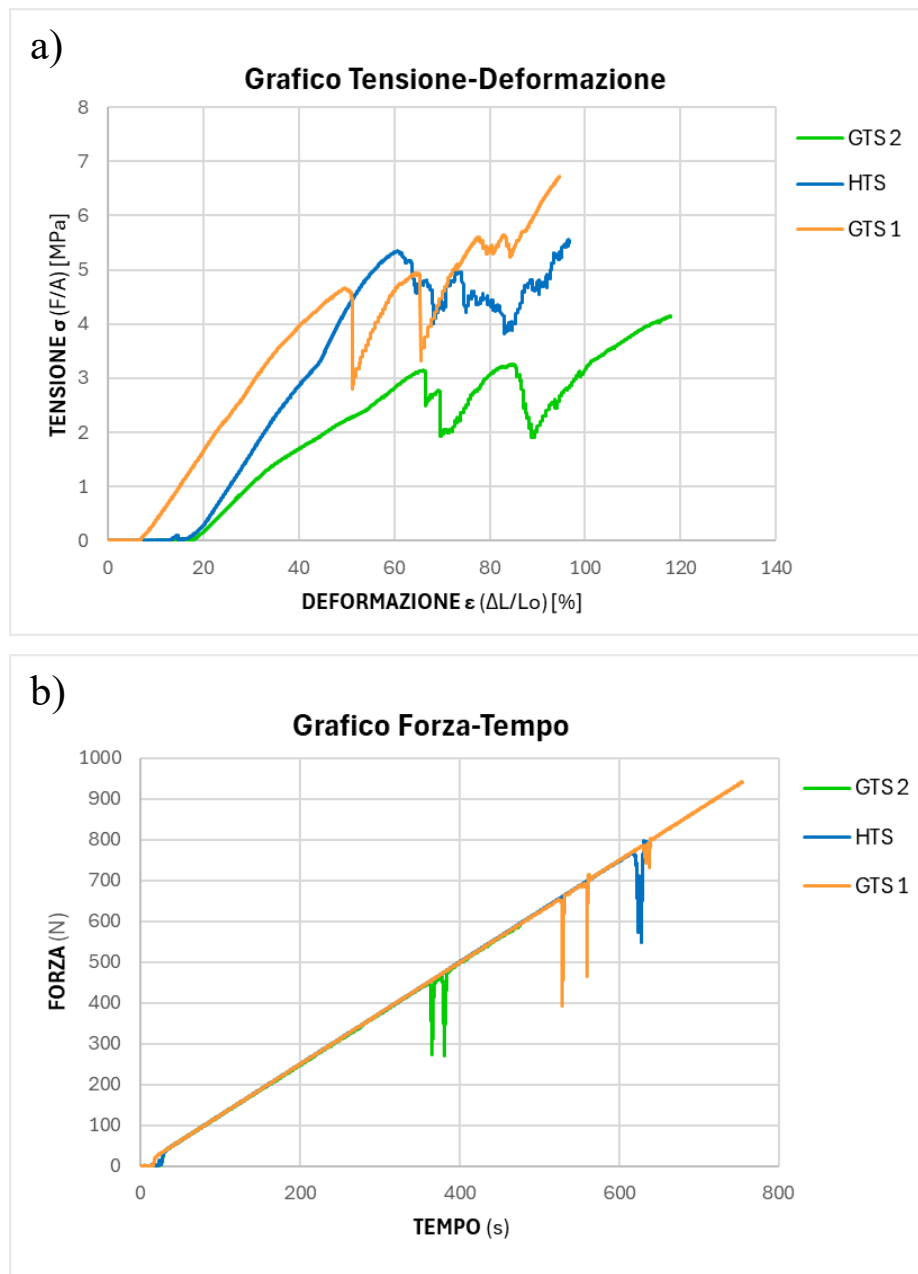


Figura 3.19 Grafici dei campioni non trattati termicamente di tutta la durata della prova: a) grafico tensione-deformazione; b) grafico forza-tempo

I grafici presentano i valori registrati durante l'intera durata della prova di compressione, a ogni calo nella tensione o nella forza si ha la rottura delle trabecole del campione: la Figura 3.20 mostra i campioni GTS 2, HTS e GTS 1 alla fine della prova. Si ha una rottura graduale dei provini che vengono schiacciati progressivamente con l'aumento del carico applicato, qualche singola trabecola si stacca e qualche fila di trabecole si rompe ma la struttura rimane integra; infatti, le prove sono state fermate quando la piastra di compressione è arrivata a toccare la base polimerica, che è un supporto incluso nell'apparato sperimentale, non comprimendo più il campione, e non a causa della rottura del campione stesso.

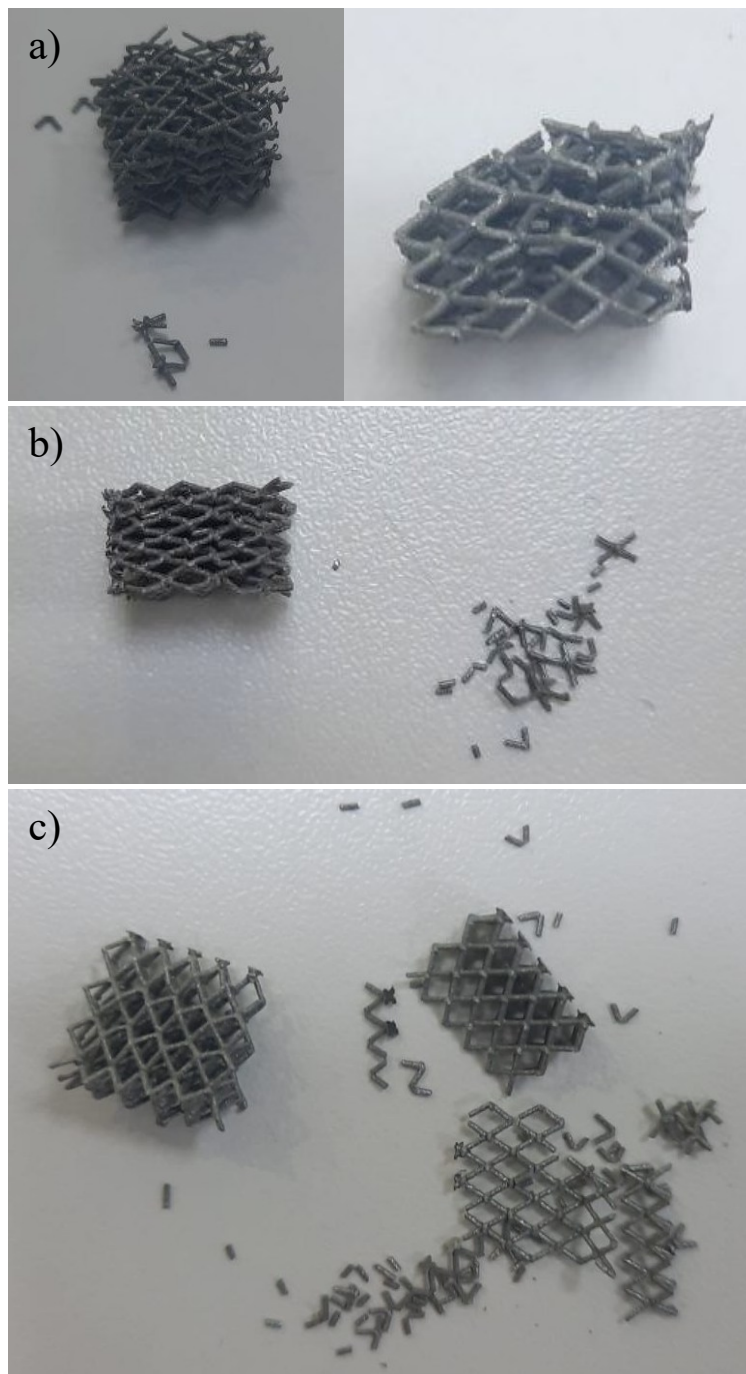


Figura 3.20 Rottura dei campioni non trattati termicamente: a) GTS 2; b) HTS; c) GTS 1

Per valutare il comportamento meccanico si considera il primo punto in cui si ha la rottura di una trabecola, corrispondente al primo calo significativo nella tensione o nella forza: i valori a rottura di tensione, deformazione, forza e tempo, relativi a questo punto, sono riportati nella Tabella 3.21, mentre la Figura 3.21 mostra i grafici di tensione-deformazione e forza-tempo dei campioni fino al punto di rottura.

Campioni:	TENSIONE (MPa)	DEFORMAZIONE (%)	FORZA (N)	TEMPO (s)
GTS 2	3,145	66,150	447,748	363
HTS	5,342	60,790	767,324	617,994
GTS 1	4,648	49,813	651,225	525,989

Tabella 3.21 Valori a rottura dei campioni non trattati termicamente

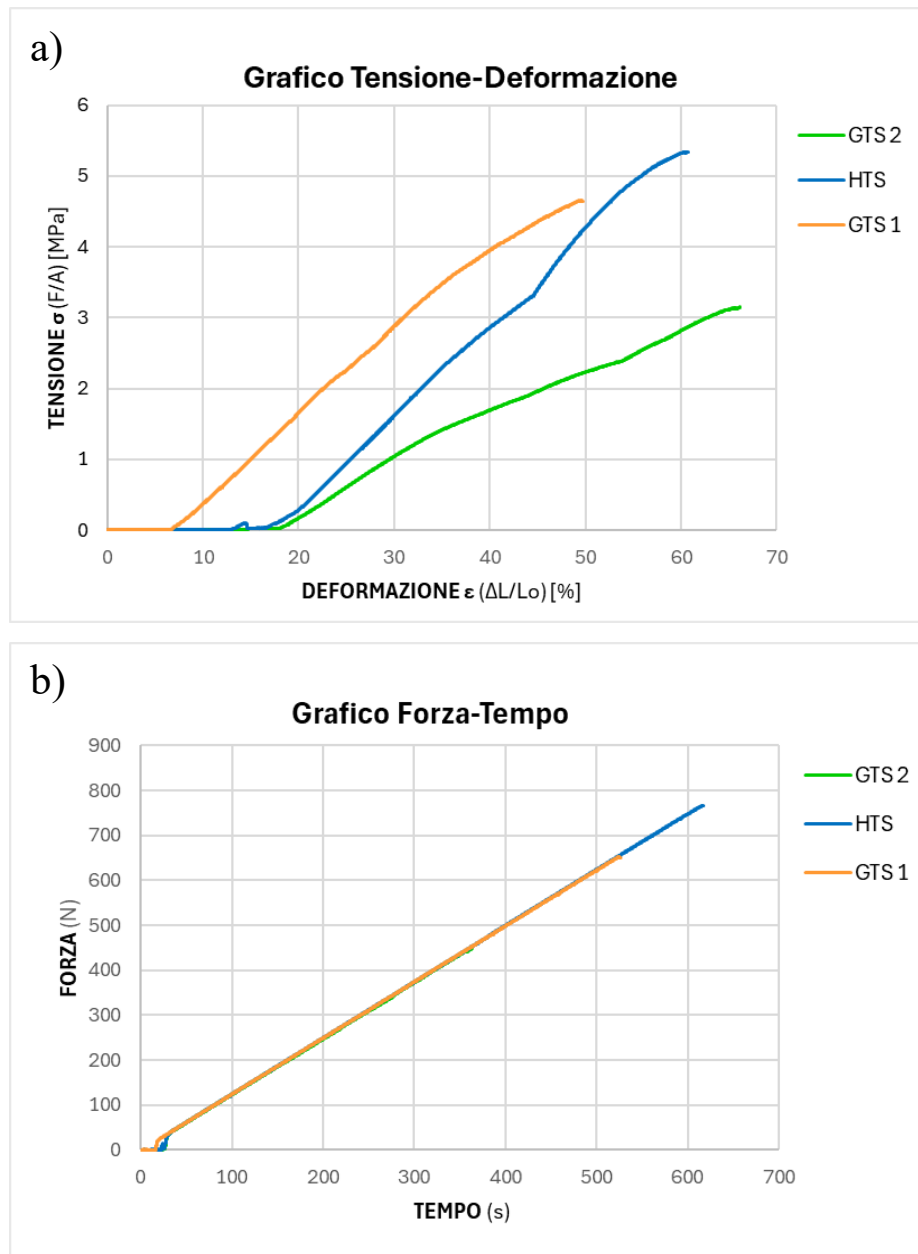


Figura 3.21 Grafici dei campioni non trattati termicamente fino a rottura: a) grafico tensione-deformazione; b) grafico forza-tempo

Dai grafici emerge che:

- GTS 2, caratterizzato da una densità di energia minore e da una temperatura A_f minore, arriva prima a rottura rispetto agli altri due campioni ma con una deformazione maggiore
- HTS con densità di energia e A_f intermedie presenta una resistenza maggiore e limite a rottura più elevato, arrivando a un valore di forza finale maggiore
- GTS 1 ha una densità di energia e una A_f maggiori ed è caratterizzato da prestazioni intermedie

Il comportamento meccanico dei campioni è correlato alla fase predominante alla temperatura di prova, cioè temperatura ambiente: tutti i campioni non trattati termicamente presentano una temperatura A_f maggiore di 25°C e, perciò, non sono austenitici o superelastici a temperatura ambiente, per questo non cambia il modo di rottura. Una fase martensitica predominante a temperatura ambiente conferisce un comportamento più plastico e meno recuperabile, non consentendo, quindi, di osservare fenomeni di superelasticità o deformazione recuperabile nelle prove. Inoltre, il confronto con la letteratura risulta complesso in quanto queste prove non sono state effettuate utilizzando una macchina di prova standard per la compressione e non permettono di valutare la superelasticità o la deformazione recuperabile dei campioni.

In ogni caso, non si nota una significativa correlazione tra i parametri di stampa e il comportamento meccanico: il cambiamento dei parametri di bordo non influenza la resistenza a compressione dei campioni, che arrivano a rottura a valori confrontabili. Quindi, sebbene i parametri di stampa al bordo possano influenzare aspetti come la qualità superficiale e le temperature di trasformazione, la resistenza a compressione globale è principalmente determinata dalla struttura interna e dalla densità complessiva, spiegando così l'assenza di differenze significative. Inoltre, ulteriori analisi, come per esempio prove di fatica o a temperatura diverse, potrebbero evidenziare effetti più sottili, non rilevabili con queste prove di compressione.

3.6.3 Prove di compressione sui campioni trattati termicamente

Per i campioni trattati termicamente vengono presentati gli stessi grafici: la Figura 3.22 riporta i grafici tensione-deformazione e forza-tempo per tutta la durata della prova, mentre la Figura 3.23 mostra i campioni GTS 2_HT, HTS_HT e GTS 1_HT alla fine della prova di compressione.

Si osserva un modo di rottura diverso rispetto ai campioni non trattati: i provini trattati cedono all'improvviso e si frantumano, si ha una rottura fragile e le prove vengono interrotte proprio a causa della rottura dei campioni.

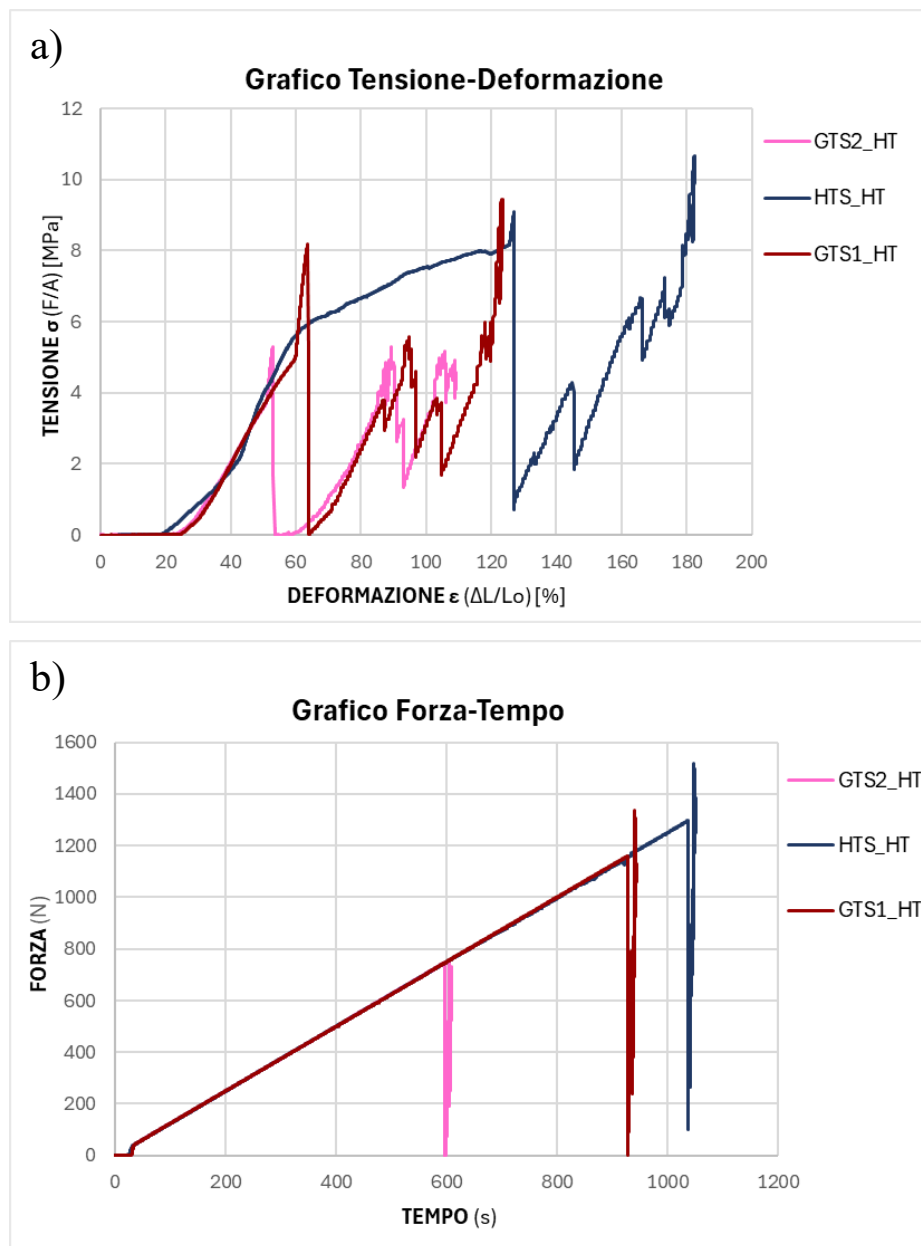


Figura 3.22 Grafici dei campioni trattati termicamente di tutta la durata della prova: a) grafico tensione-deformazione; b) grafico forza-tempo

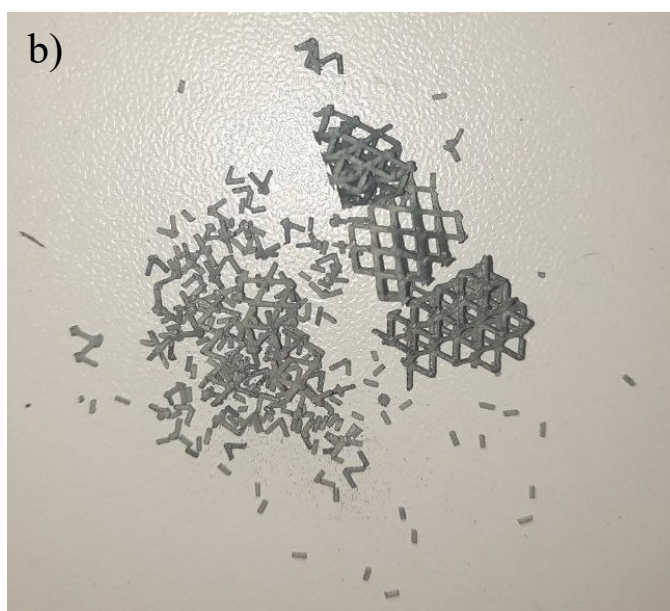


Figura 3.23 Rottura dei campioni trattati termicamente: a) GTS 2_HT; b) HTS_HT; c) GTS 1_HT

Il comportamento meccanico viene valutato considerando, come per i campioni non trattati, i valori a rottura, che sono riportati nella Tabella 3.22, e i grafici tensione-deformazione e forza-tempo fino alla rottura sono presentati nella Figura 3.24.

Campioni:	TENSIONE (MPa)	DEFORMAZIONE (%)	FORZA (N)	TEMPO (s)
GTS 2_HT	5,276	52,889	746,510	596,592
HTS_HT	9,095	127,097	1294,948	1035,497
GTS 1_HT	8,024	63,407	1137,430	909,993

Tabella 3.22 Valori a rottura dei campioni trattati termicamente

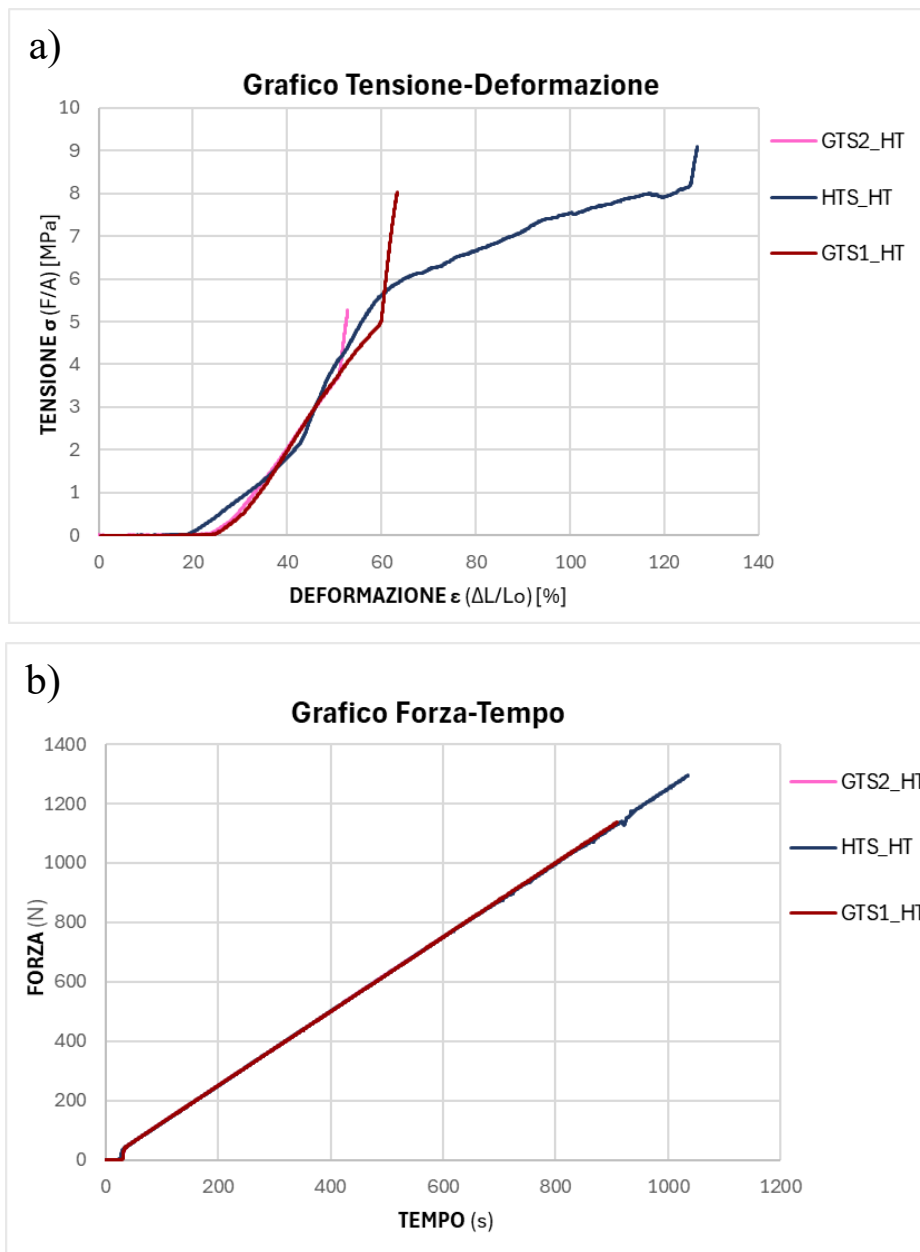


Figura 3.24 Grafici dei campioni trattati termicamente fino a rottura: a) grafico tensione-deformazione; b) grafico forza-tempo

Il trattamento termico permette di abbassare la temperatura A_f : tutti i campioni trattati termicamente presentano una A_f al di sotto della temperatura ambiente di prova e si possono considerare, quindi, austenitici e superelastici, anche se, come già sottolineato, queste prove di compressione non sono in grado di mostrare correttamente il comportamento superelastico.

I grafici mostrano che:

- GTS 2_HT con una densità di energia minore, arriva prima a rottura rispetto agli altri due campioni

- HTS_HT caratterizzato da una densità di energia intermedia, presenta una resistenza maggiore arrivando a rottura per ultimo
- GTS 1_HT ha una densità di energia maggiore ed è caratterizzato da prestazioni intermedie

In generale, i campioni trattati presentano un limite a rottura, una resistenza e una deformazione maggiori rispetto ai campioni non trattati: questo è giustificato dal fatto che la fase austenitica in cui si trovano, grazie al trattamento termico, è più resistente della fase martensitica. Il trattamento termico, inoltre, annulla le tensioni residue presenti nei campioni dopo il processo di stampa rendendoli omogenei e portando, quindi, a una rottura che avviene in contemporanea per tutta la struttura, e non più gradualmente.

CAPITOLO 4: CONCLUSIONI

L'obiettivo di questo lavoro è analizzare l'influenza dei parametri di stampa *LPBF* e dei successivi trattamenti termici sulle proprietà di campioni trabecolari in Nitinol, con un focus sulle loro potenziali applicazioni biomedicali. I risultati ottenuti e presentati nei precedenti capitoli dimostrano come la tecnologia *LPBF* permetta di ottenere campioni in NiTi caratterizzati da geometrie complesse e come le loro proprietà finali dipendano fortemente dai parametri di stampa, che devono essere ottimizzati, e dagli eventuali trattamenti termici eseguiti.

Per valutare l'effetto dei diversi parametri di stampa e del trattamento termico, sono state eseguite diverse analisi e caratterizzazioni sui campioni trabecolari; in seguito, vengono riassunti i risultati ottenuti:

- Composizione chimica tramite analisi *EDS*: nei campioni non trattati, è stata osservata una relazione inversa tra la densità di energia e la percentuale atomica di Nichel; infatti, un'elevata densità di energia causa maggiore evaporazione di Nichel, spostando la composizione verso un maggiore contenuto di Titanio. L'applicazione del trattamento termico non influenza la composizione di fase del materiale.
- Temperature di trasformazione di fase tramite analisi *DSC*: tutti i campioni non trattati presentano una temperatura A_f superiore alla temperatura ambiente, non sono, perciò, superelastici a questa temperatura; un aumento della densità di energia corrisponde a un aumento delle temperature di trasformazione, a causa del maggiore contenuto di Titanio che influisce direttamente su tali temperature. I trattamenti termici hanno abbassato la temperatura A_f al di sotto di 25°C in tutti i campioni, rendendoli austenitici e superelastici a temperatura ambiente.
- Misure di rugosità tramite profilometro ottico: lo studio si è concentrato sulla rugosità delle trabecole, più rilevante per le applicazioni biomedicali. Nei campioni non trattati, i differenti parametri di bordo portano a una riduzione del parametro Sa rispetto a HTS, e un aumento della densità di energia comporta un aumento di Sdr , indicando maggiore complessità superficiale, tuttavia, non esiste un trend univoco in letteratura che legghi la rugosità ai parametri di stampa. Il trattamento termico tende a stabilizzare i valori di rugosità, rendendo meno rilevanti le differenze dovute ai diversi parametri di bordo; inoltre, porta a un leggero aumento di Sa e a una diminuzione più significativa di Sdr .
- Numero di particelle in superficie: sia per i campioni non trattati che per quelli trattati, un aumento della densità di energia corrisponde a una diminuzione del numero di

particelle in superficie, indicando una migliore fusione della polvere; il trattamento termico rende la struttura più omogenea, riducendo le differenze nel numero di particelle in superficie. Non è stata trovata una correlazione diretta tra il numero di particelle e i parametri di rugosità Sa e Sdr , in quanto misurano aspetti diversi della topografia superficiale.

- **Diametro e area dei pori:** il diametro effettivo delle trabecole e l'area effettiva dei pori sono risultati inferiori rispetto ai valori teorici sia per i campioni non trattati che per quelli trattati, questa discrepanza è dovuta a difetti geometrici intrinseci al processo *LPBF*, come la fusione parziale o totale di polvere in eccesso all'interno dei pori; l'utilizzo di parametri diversi per le zone di bordo permette di ridurre tale discrepanza geometrica. Il trattamento termico non influisce sulle dimensioni effettive, che restano sostanzialmente invariate.
- **Densità:** non sono state rilevate differenze significative nella densità dei campioni; il trattamento termico potrebbe favorire una diminuzione della densità in alcuni campioni ma le misurazioni sono state influenzate dalla variabilità dovuta a processi di stampa e sessioni di misurazione diverse.
- **Porosità:** il valore di porosità strutturale teorica si riferisce alla presenza di vuoti progettati intenzionalmente all'interno del materiale; mentre la porosità interna reale, idealmente nulla, è data dai difetti di fabbricazione all'interno della parte solida del campione e tende ad aumentare dopo l'applicazione dei trattamenti termici.
- **Prove di compressione:** i campioni non trattati termicamente mostrano una rottura graduale, con schiacciamento progressivo e rottura di singole trabecole, e un comportamento prevalentemente plastico dato che la loro temperatura A_f superiore a 25°C li rende martensitici. I campioni trattati termicamente, invece, presentano un modo di rottura più fragile e improvviso, frantumandosi completamente; il trattamento termico abbassa la temperatura A_f al di sotto della temperatura ambiente, rendendo i campioni austenitici e superelastici. In generale, i campioni trattati mostrano limiti a rottura, resistenza e deformazioni maggiori rispetto a quelli non trattati, grazie alla fase austenitica e all'annullamento delle tensioni residue.

I risultati forniscono informazioni su come i parametri di stampa e i successivi trattamenti termici influenzano la microstruttura, le proprietà fisiche e meccaniche delle strutture trabecolari in Nitinol prodotte tramite *LPBF*, evidenziando il loro potenziale per applicazioni in ambito biomedicale e facendo emergere l'importanza di ottimizzare sia i parametri di stampa sia i successivi trattamenti termici per controllare in modo preciso le proprietà dei campioni.

Tra gli sviluppi futuri c'è sicuramente lo svolgimento di prove di compressione cicliche per valutare in modo più completo il comportamento meccanico dei campioni e, in particolare, la superelasticità, che non è possibile osservare tramite le prove eseguite al tribometro. Sarebbe, inoltre, interessante testare e caratterizzare i campioni alla temperatura corporea, 37°C: sebbene i trattamenti termici abbiano reso i campioni austenitici e superelastici a temperatura ambiente, studiare il loro comportamento a 37°C è essenziale per validarne l'efficacia e le prestazioni in un contesto clinico reale, in quanto il loro utilizzo come impianti biomedicali richiederebbe il funzionamento a questa temperatura.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Elahinia M., Shayesteh Moghaddam N., Taheri Andani M., Amerinatanzi A., Bimber B.A., Hamilton R.F. Fabrication of NiTi through additive manufacturing: A review (2016) *Progress in Materials Science*, 83, pp. 630 – 663 DOI: 10.1016/j.pmatsci.2016.08.001.
- [2] Khademzadeh S. Precision additive manufacturing of NiTi shape memory parts using micro-laser powder bed fusion (2022) *Progress in Additive Manufacturing*, 7 (2), pp. 419 – 432 DOI: 10.1007/s40964-021-00239-6.
- [3] Motibane L., Tshabalala L., Hagedorn-Hansen D., Chikosha S., Becker T. Functional and Mechanical Behavior of Ultra-Thin, Porous NiTi Fabricated via Laser Powder Bed Fusion (2024). *Minerals, Metals and Materials Series*, pp. 96 – 104 DOI: 10.1007/978-3-031-50349-8_9.
- [4] Jalali M., Mohammadi K., Movahhedy M.R., Karimi F., Sadrnezhad S.K., Chernyshikhin S.V., Shishkovsky I.V. SLM Additive Manufacturing of NiTi Porous Implants: A Review of Constitutive Models, Finite Element Simulations, Manufacturing, Heat Treatment, Mechanical, and Biomedical Studies (2023) *Metals and Materials International*, 29 (9), pp. 2458 – 2491 DOI: 10.1007/s12540-023-01401-1.
- [5] Elahinia M.H., Hashemi M., Tabesh M., Bhaduri S.B. Manufacturing and processing of NiTi implants: A review (2012) *Progress in Materials Science*, 57 (5), pp. 911 – 946 DOI: 10.1016/j.pmatsci.2011.11.001.
- [6] Khanlari K., Shi Q., Yan X., Hu K., Tan C., Kelly P., Zhang W., Cao P., Wang X., Liu X. Printing of NiTiNol parts with characteristics respecting the general microstructural, compositional and mechanical requirements of bone replacement implants (2022) *Materials Science and Engineering: A*, 839, art. no. 142839 DOI: 10.1016/j.msea.2022.142839.
- [7] Jahadakbar A., Moghaddam N.S., Amerinatanzi A., Dean D., Karaca H.E., Elahinia M. Finite element simulation and additive manufacturing of stiffness-matched NiTi fixation hardware for mandibular reconstruction surgery (2016) *Bioengineering*, 3 (4), art. no. 36 DOI: 10.3390/bioengineering3040036.
- [8] Chaudhari R., Vora J.J., Parikh D.M. A Review on Applications of Nitinol Shape Memory Alloy (2021) *Lecture Notes in Intelligent Transportation and Infrastructure*, Part F1363, pp. 123 – 132 DOI: 10.1007/978-981-33-4176-0_10.

- [9] Gorgin Karaji Z., Speirs M., Dadbakhsh S., Kruth J.-P., Weinans H., Zadpoor A.A., Yavari S.A. Additively manufactured and surface biofunctionalized porous nitinol (2017) *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9 (2), pp. 1293 – 1304 DOI: 10.1021/acsami.6b14026.
- [10] Hoseini F., Bellelli A., Mizzi L., Pecoraro F., Spaggiari A. Self-expanding Nitinol stents for endovascular peripheral applications: A review (2024) *Materials Today Communications*, 41, art. no. 111042 DOI: 10.1016/j.mtcomm.2024.111042.
- [11] Safranski D., Dupont K., Gall K. Pseudoelastic NiTiNOL in Orthopaedic Applications (2020) *Shape Memory and Superelasticity*, 6 (3), pp. 332 – 341 DOI: 10.1007/s40830-020-00294-y.
- [12] Davoodi E., Montazerian H., Mirhakimi A.S., Zhianmanesh M., Ibhaddode O., Shahabad S.I., Esmailizadeh R., Sarikhani E., Toorandaz S., Sarabi S.A., Nasiri R., Zhu Y., Kadkhodapour J., Li B., Khademhosseini A., Toyserkani E. Additively manufactured metallic biomaterials (2022) *Bioactive Materials*, 15, pp. 214 – 249 DOI: 10.1016/j.bioactmat.2021.12.027.
- [13] Mostafaei A., Ghiaasiaan R., Ho I.-T., Strayer S., Chang K.-C., Shamsaei N., Shao S., Paul S., Yeh A.-C., Tin S., To A.C. Additive manufacturing of nickel-based superalloys: A state-of-the-art review on process-structure-defect-property relationship (2023) *Progress in Materials Science*, 136, art. no. 101108 DOI: 10.1016/j.pmatsci.2023.101108.
- [14] Zadpoor A.A. Additively manufactured porous metallic biomaterials (2019) *Journal of Materials Chemistry B*, 7 (26), pp. 4088 – 4117 DOI: 10.1039/c9tb00420c.
- [15] Distefano F., Pasta S., Epasto G. Titanium Lattice Structures Produced via Additive Manufacturing for a Bone Scaffold: A Review (2023) *Journal of Functional Biomaterials*, 14 (3), art. no. 125 DOI: 10.3390/jfb14030125.
- [16] Danielli F., Berti F., Nespoli A., Colombo M., Villa T., La Barbera L., Petrini L. Towards the development of a custom talus prosthesis produced by SLM: design rules and verification (2023) *Journal of Mechanical Science and Technology*, 37 (3), pp. 1125 – 1130 DOI: 10.1007/s12206-022-2109.
- [17] Khademzadeh S., Zanini F., Rocco J., Brunelli K., Bariani P.F., Carmignato S. Quality enhancement of microstructure and surface topography of NiTi parts produced by laser powder bed fusion (2020) *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, 31, pp. 575 – 582 DOI: 10.1016/j.cirpj.2020.08.009.

- [18] Khanlari K., Shi Q., Li K., Hu K., Cao P., Liu X. Effects of printing volumetric energy densities and post-processing treatments on the microstructural properties, phase transformation temperatures and hardness of near-equiatomic NiTiInol parts fabricated by a laser powder bed fusion technique (2021) *Intermetallics*, 131, art. no. 107088 DOI: 10.1016/j.intermet.2021.107088.
- [19] ASTM F2004-17: Standard Test Method for Transformation Temperature of Nickel-Titanium Alloys by Thermal Analysis.
- [20] Danielli F., Berti F., Nespoli A., Presti V.L., Sironi E., Ninarello D., Villa T., Petrini L. Additive manufacturing for orthopedic implants: morphological and material characterization of SLM thin Ti6Al4V samples (2024) *Procedia Structural Integrity*, 56, pp. 82 – 89 DOI: 10.1016/j.prostr.2024.02.041.
- [21] Collini F., Meneghetti G. Towards a fracture mechanics-based fatigue assessment of lattice structures obtained from additive manufacturing of metallic powders (2024) *Materials and Design*, 244, art. no. 113077 DOI: 10.1016/j.matdes.2024.113077.
- [22] Rehman M., Wang Y., Ishfaq K., Mushtaq R.T., Kumar M.S., Yang H. Potential assessment in laser powder bed fusion of bionic porous Ti scaffolds concerning compressive behavior, porosity, and surface roughness (2023) *Journal of Manufacturing Processes*, 95, pp. 461 – 478 DOI: 10.1016/j.jmapro.2023.04.030.
- [23] Ruggiero A., De Stefano M. On the Biotribological Surfaces of Dental Implants: Investigation in the Framework of Osseointegration (2023) *Biotribology*, 35-36, art. no. 100254 DOI: 10.1016/j.biotri.2023.100254.
- [24] SensoView user manual, pp. 88 – 89.
- [25] Khademzadeh S., Rocco J., Biasiolo L., de Marchi N., Bariani P.F. Design and additive manufacturing of bone-inspired NiTi scaffolds (2019) *Euro PM 2019 Congress and Exhibition*.
- [26] ISO 13314:2011 Mechanical testing of metals — Ductility testing — Compression test for porous and cellular metals.