UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Tecnica e Gestione dei Sistemi Industriali

Corso di Laurea in

Ingegneria dell'Innovazione del Prodotto

PROGETTAZIONE DELLA PRODUZIONE DI UNA COMPONENTE PROTESICA CUSTOM IN METALLO MEDIANTE FABBRICAZIONE ADDITIVA

Relatore

Dr. Ing. Filippo Zanini

Correlatore

Ing. Nicolò Bonato

Laureando: **Riccardo Sera**

***Matricola*: 1226966**

Anno Accademico 2023-2024

INDICE

Sommario 5

Introduzione 7

1. Stato dell'arte Fabbricazione Additiva 9

1.1 Applicazioni della fabbricazione additiva nel settore delle protesi 9

1.2 Vantaggi e limiti 11

1.3 Materiali metallici 13

2. Caso studio 17

2.1 Fisiologia dell'anca e sviluppo delle protesi totali 17

2.2 Componente stelo femorale 19

2.3 Strato superficiale 21

2.4 Materiale 22

3. Tecnologie di fabbricazione additiva 25

3.1 Metodi di stampa 3D in metallo 25

3.2 Powder Bed Fusion (PBF) 27

3.2.1 Selective Laser Sintering (SLS) 27

3.2.2 Selective Laser Melting (SLM) 28

3.2.3 Electron Beam Melting (EBM) 30

3.3 Directed Energy Deposition (DED) 31

3.4 Binder Jetting (BJ) 32

3.5 Sheet Lamination (SHL) 34

3.6 Material Extrusion (MEX) 34

3.7 Laser Induced Forward Transfer (LIFT) 35

3.8 Scelta del processo ottimale 35

4. Scelta, attrezzaggio e regolazione del macchinario 37

4.1 Scelta del macchinario 37

4.2 Impostazione del processo costruttivo 39

4.3 Principali parametri di processo 43

4.3.1 Parametri del fascio laser 44

4.3.2 Strategia di scansione 46

4.3.3 Caratteristiche dello strato di polvere 50

4.4 Ottimizzazione dei parametri 51

5. Operazioni post-processing e verifica della qualità 57

5.1 Operazioni di post-processing 57

5.2 Trattamento di ricottura 58

5.3 Rivestimento superficiale 59

5.4 Test di resistenza 60

5.4.1 Test dello stelo femorale (ISO 7206-4:2010) 61

5.4.2 Test della regione del collo dello stelo femorale (ISO 7206-6:2013) 62

Conclusioni 63

Bibliografia 65

Sommario

La produzione di protesi personalizzate ha avuto notevoli sviluppi negli ultimi anni, soprattutto grazie allo sfruttamento delle peculiarità della fabbricazione additiva. In particolare, attraverso la capacità di realizzare geometrie altamente complesse, utilizzando materiali e strutture che ricalcano le funzionalità del tessuto osseo, è possibile sviluppare soluzioni ottimali per il paziente specifico. A fronte dei numerosi vantaggi, occorre tuttavia una progettazione adeguata della produzione dei componenti, al fine di minimizzare i difetti, garantire la corretta osteointegrazione e svolgere le funzioni specifiche della protesi. Questo progetto si focalizza sullo studio del processo di produzione di una componente protesica tramite fabbricazione additiva, tenendo in considerazione la scelta del materiale, oltre alle specifiche in termini di tolleranze geometrico-dimensionali e di finitura superficiale. In particolare, l'obiettivo risiede nella scelta del miglior processo produttivo e dei parametri di processo ottimali. Si identificano infine le operazioni di post-processing necessarie a garantire il superamento dei requisititi di qualità e funzionalità definiti in fase di analisi del caso.

Introduzione

In ambito protesico l'avvento della fabbricazione additiva ha permesso la realizzazione di soluzioni mirate alle esigenze dei singoli pazienti, raggiungendo ottimi risultati in termini di funzionalità e osteointegrazione. Questa famiglia di tecnologie produttive offre la possibilità di lavorare con materiali metallici, polimerici e ceramici; creando agevolmente geometrie complesse con strutture alleggerite mediante costruzioni cave o interni reticolari. È possibile, inoltre, depositare strati superficiali di morfologia porosa o spugnosa su substrati di materiale denso. Tutte queste peculiarità offrono ampio spazio di manovra in ambito progettuale aprendo le porte a soluzioni innovative, che altrimenti sarebbero irrealizzabili attraverso le tecnologie di produzione tradizionali come forgiatura, formatura, stampaggio e lavorazioni per asportazione di truciolo. Già da diversi anni in ambito clinico sono presenti tecnologie quali la tomografia computerizzata e la risonanza magnetica, che permettono la ricostruzione tridimensionale delle parti anatomiche interessate da patologie o lesioni traumatiche. A partire da questi dati, lo sviluppo della tecnologia digitale ha permesso di integrare le informazioni con sistemi di progettazione computerizzata (CAD), dando la possibilità di creare componenti protesiche modellate sulla base delle morfologie del singolo paziente, consentendo quindi migliori risultati e recuperi post-operatori più rapidi. A fronte dei numerosi vantaggi occorre tener conto della complessità dei processi in gioco, numerose sono infatti le tecnologie utilizzabili e ampia è la gamma di materiali a disposizione. Compito del progettista è quindi effettuare scelte ottimali al fine di garantire un corretto connubio tra processo impiegato e materiale lavorato, in modo da ottimizzare la struttura del componente prodotto. È necessario, infatti, garantire non soltanto i requisiti geometrici, ma serve un'attenta calibrazione dei parametri di lavoro al fine di soddisfare le proprietà meccaniche e funzionali in termini di biocompatibilità. In fase progettuale occorre considerare anche quelle che sono le capacità di finitura delle varie tipologie di processo, non sempre infatti le varie tecnologie produttive sono in grado di rispettare in maniera diretta tolleranze e rugosità superficiali tali da consentire accoppiamenti con altri componenti. Occorre quindi prevedere eventualmente operazioni post-processing di finitura e controllo dimensionale, al fine di rendere i pezzi prodotti conformi ai requisiti di impiego. Sono inoltre da valutare eventuali trattamenti termici per ottenere una microstruttura del materiale tale da garantire caratteristiche meccaniche conformi a superare le prove di carico previste dalle normative di riferimento.

Questo progetto si concentra sullo studio del processo di produzione di una componente protesica tramite fabbricazione additiva, nello specifico si considererà la protesi di sostituzione totale dell'anca esaminando nel dettaglio la componente stelo femorale. Dopo un primo capitolo introduttivo sulle caratteristiche della fabbricazione additiva, si presenteranno i materiali utilizzati attualmente in ambito protesico. Si entrerà poi nel merito delle caratteristiche geometrico-funzionali del componente in esame, scegliendo il materiale più adatto per la sua realizzazione. Verrà poi effettuata una presentazione delle tecnologie additive attuali individuando quella più adatta, secondo i criteri di valutazione riportati in fase di trattazione. Successivamente si imposterà il processo produttivo partendo dalla scelta del macchinario e individuando i parametri di lavoro ottimali. Si identificheranno infine le operazioni post-processing necessarie a garantire il superamento dei requisititi di qualità e funzionalità, si valuteranno le modalità di verifica delle tolleranze prescritte e si mostreranno i test di carico da svolgere al fine di soddisfare la conformità alla normativa in vigore.

1. Stato dell'arte Fabbricazione Additiva

In questo primo capitolo andiamo a trattare gli aspetti principali delle applicazioni della fabbricazione additiva (AM) comparandola alle tipiche lavorazioni tradizionali. Queste tecnologie consentono al progettista una ampia gamma di forme realizzabili, anche complesse, rendendo su misura per ciascun paziente il prodotto finito. Con questi sistemi di produzione si limita lo spreco di materiale, i costi, la manodopera e il tempo di fabbricazione; conferendo al componente un grado di finitura elevato con un'ampia gamma di materiali. Ci soffermiamo in seguito su uno degli aspetti cruciali delle tecnologie di fabbricazione additiva, nello specifico si tratta della possibilità di creare protesi complete in un'unica stampa, variando entro un ampio range di dimensioni. Sviluppiamo poi un'indagine approfondita dei vari vantaggi e limiti relativi alla fabbricazione additiva come la possibilità di personalizzazione delle protesi, si favorisce infatti l'osteointegrazione assegnando all'impianto proprietà meccaniche analoghe a quelle del tessuto osseo del corpo umano. I fattori essenziali da considerare nell'impiego clinico sono: la biocompatibilità, le caratteristiche di resistenza alla corrosione del materiale e la sterilizzazione in fase preoperatoria dell'impianto, per questo, poiché esistono innumerevoli tipologie di materiali metallici, solo una quota parte di essi riesce ad appagare i requisiti clinici prendendo il nome di biomateriale.

1.1 Applicazioni della fabbricazione additiva nel settore delle protesi

C'è un legame evidente tra l'interesse crescente per gli impianti di stampa 3D e le applicazioni nel settore delle protesi. Le ragioni di questa polarità derivano dalla capacità della fabbricazione additiva di offrire notevole efficienza, convenienza e qualità di prodotti diversi. La fabbricazione additiva, in comparazione alle lavorazioni tradizionali, consente al progettista di ampliare ulteriormente il grado di personalizzazione del prodotto, rendendolo completamente su misura per soddisfare in modo ottimale le esigenze individuali di ciascun paziente, includendo principalmente fattori funzionali dotati di caratteristiche avanzate. Quest'ultime vengono riscontrate principalmente nelle applicazioni dentali migliorando la precisione e l'accuratezza, rendendo l'apparato più confortevole e adatto alle esigenze.

Un altro aspetto fondamentale che offre l'AM è la realizzazione di componenti complessi aventi forme anatomiche difficili da produrre con i metodi tradizionali. Infatti, questa tecnologia permette di migliorare l'ergonomia e l'aspetto di impianti e protesi. I pezzi realizzati presentano caratteristiche di forma prossime al prodotto finito, riducendo così l'eventuale volume di asportazione per la finitura, non si verificano quindi costi aggiuntivi dovuti all' utilizzo e all'usura di utensili, il che comporta un abbattimento significativo dei costi di produzione permettendo la realizzazione del prodotto a un numero maggiore di pazienti [1]. L'approccio della tecnologia tradizionale nel campo della fabbricazione protesica è un processo che comporta uno spreco di materiale, tempo e manodopera; ad esempio, prima di arrivare alla produzione finale di una protesi esterna, bisogna effettuare un'invasatura protesica dell'arto del paziente. L'invasatura è la realizzazione di una struttura che avviene mediante l'avvolgimento delle bende di gesso attorno alla parte del corpo interessata. In seguito, la protesi viene creata mediante il riscaldamento di un foglio di materiale termoplastico (polipropilene, polietilene) all'interno del calco, seguito poi da un processo di raffreddamento e regolazione della sagoma. A differenza di ciò, le tecnologie di fabbricazione additiva ottimizzano il processo di produzione, sfruttando opportuni software per la generazione di modelli tridimensionali che inviati alla stampante 3D realizzano il componente riducendo notevolmente lo spreco di materiale, diminuendo il tempo di fabbricazione ed eliminando maggior parte della manodopera [2]. Un'ulteriore caratteristica della fabbricazione additiva è la possibilità di creazione di protesi complete in un'unica stampa, evitando la necessita di assemblare diversi componenti successivamente come avviene nei metodi tradizionali di produzione. Questo approccio comporta vantaggi significativi, tra cui la riduzione dei tempi e dei costi di assemblaggio, evitando possibili ritardi nel progetto e promuovendo una maggiore flessibilità nella progettazione. Una peculiarità dell'AM si basa sulla capacità di produrre componenti di dimensioni estremamente piccole con una precisione straordinaria, che nel campo medico rappresenta un aspetto cruciale. Questo offre un vantaggio significativo rispetto alle tradizionali tecnologie di lavorazione, che spesso faticano a realizzare pezzi così minuti [1].

1.2 Vantaggi e limiti

Un'indagine approfondita delle caratteristiche del processo di fabbricazione degli impianti metallici stampati in 3D rivela importanti vantaggi nel campo delle applicazioni mediche. Nel contesto delle protesi, un aspetto di fondamentale importanza è la capacità di fornire componentistiche personalizzate. Grazie all'impiego dei dati derivanti dalle scansioni TAC (tomografia assiale computerizzata) o RMN (risonanza magnetica nucleare) è possibile acquisire immagini dettagliate tridimensionali dell'anatomia interna di un dato distretto del corpo umano. La personalizzazione riduce notevolmente l'effetto dell'impianto sul corpo umano, contribuendo in maniera significativa al ripristino ottimale della funzionalità ossea del paziente. Un aspetto cruciale oggetto di intensi studi riguarda l'osteointegrazione, cioè la fusione impianto-osso. Grazie alla tecnologia di fabbricazione additiva è possibile stampare strutture a maglie grezze (strutture reticolari) in modo da far crescere all'interno dei micropori il tessuto osseo circostante, consentendo un fissaggio diretto tra l'osso del paziente e l'impianto, superando le limitazioni dei tradizionali impianti endossei. In aggiunta è possibile personalizzare la densità, la resistenza e il modulo elastico dell'impianto mediante la gestione delle dimensioni dei pori e della porosità del volume, conferendo all'impianto una forma e delle proprietà meccaniche analoghe a quelle del tessuto osseo naturale del corpo umano [3]. Un altro elemento chiave riguardante la tecnologia di stampa 3D è la rapidità di realizzazione del prodotto. Questo perché l'AM riduce i tempi di attrezzaggio dei macchinari e la necessità di esternalizzazione della produzione, ottenendo in poche ore prototipi perfetti con la possibilità di verificare e perfezionare in real-time il progetto. Il processo di stampa consente dunque di produrre componenti e prodotti finiti di alta qualità sfruttando una vasta gamma di materiali eliminando così le fasi di lavorazioni intermedie tipiche dei metodi tradizionali. Inoltre, l'utilizzo di questa tecnologia semplifica e automatizza ogni fase di lavoro, riducendo il personale impiegato per il settaggio della macchina e abbattendo in gran parte i costi di manodopera. In aggiunta, in un contesto storico in cui ogni azienda deve considerare attentamente l'impatto ambientale, la stampante 3D rappresenta un metodo di produzione ecocompatibile, fornendo soluzioni mirate alla riduzione delle emissioni di CO_2, diminuendo il consumo energetico e utilizzando materiali innovativi, sostenibili e riciclabili [4].

In sintesi, questi vantaggi possono significativamente migliorare i risultati clinici e la qualità della vita dei pazienti che necessitano di tali impianti. Al giorno d'oggi ci sono ancora alcuni limiti nell'uso di impianti metallici stampati in 3D, come la scarsa familiarità con i vari software e attrezzature utilizzate per realizzare impianti stampati in 3D, in aggiunta i costi di acquisto di attrezzature, di manutenzione e dei materiali limitano gravemente la popolarità e lo sviluppo della fabbricazione additiva.

Inoltre, l'applicazione della tecnologia di stampaggio 3D in campo protesico richiede l'impiego di materiali metallici di alta qualità che soddisfino requisiti estremamente rigidi. Attualmente, i materiali impiegati nella fabbricazione additiva sono limitati, poiché è essenziale valutare la sicurezza, la biocompatibilità, le caratteristiche di degradazione e la bioattività dei materiali prima e dopo il processo di stampa, al fine di rispettare i criteri per l'industrializzazione e l'impiego clinico. Un ulteriore aspetto cruciale da considerare, riguardante la sterilizzazione degli impianti protesici, è la capacità di resistere al processo chimico di distruzione di batteri, microorganismi, virus, spore batteriche. Tale processo deve essere effettuato prima dell'applicazione degli impianti mediante l'uso di prodotti chimici specifici e conformi agli standard, è fondamentale monitorarlo attentamente affinché non influisca negativamente sulle proprietà superficiali degli impianti stessi. Qualsiasi compromissione delle caratteristiche superficiali potrebbe comportare una degenerazione dell'impianto, focalizzando l'importanza della gestione della sterilizzazione degli impianti.

Una delle sfide che coinvolgono gli impianti metallici è la prevenzione della corrosione, essa si manifesta a contatto con i tessuti e causa la rapida fuoriuscita di ioni metallici nel corpo [3]. Questi ioni creano un elevato livello di tossicità a causa di effetti negativi come la metallosi, che porta ad un accumulo di metalli pesanti rilasciati nel flusso sanguigno, i quali nel tempo potrebbero comportare l'insorgere di patologie nel paziente.

1.3 Materiali metallici

Nonostante nel settore industriale siano presenti innumerevoli tipologie di materiali metallici e leghe, solo un piccolo sottoinsieme di questi soddisfa i requisiti caratteristici di un biomateriale, relativi alla biocompatibilità e alla potenzialità di utilizzo a lungo termine come materiali per impianti.

Possiamo distinguere le seguenti classi di biomateriali:

1) Leghe di Titanio;
2) Leghe di Tantalio
3) Leghe Cromo-Cobalto;
4) Acciai Inossidabili;
5) Leghe Nitinol (Nichel e Titanio);
6) Leghe di Magnesio;
7) Leghe Intelligenti.

Si sottolinea che le leghe di Titanio, leghe a base di Cobalto e Acciai Inossidabili hanno ricevuto tutte l'approvazione della FDA (*Food and Drug Administration*) [3],[5],[6].

1) Leghe di Titanio

Le leghe di Titanio (Ti) costituiscono una classe di materiale eccezionale per la fabbricazione di impianti medicali. Questo è particolarmente evidente in situazioni in cui sono richieste qualità specifiche come elevata resistenza, leggerezza e resistenza alla corrosione [7]. La loro eccellente biocompatibilità le rende ideali per interagire con il corpo umano senza scatenare reazioni avverse. Un notevole vantaggio delle leghe di titanio è la formazione di uno strato protettivo di ossido di titanio (TiO_2) sulla superficie quando è a contatto con l'ambiente circostante come i fluidi corporei [8].

Questo strato che si forma svolge una duplice funzione:

- Protegge la lega di titanio dalla corrosione causata dai fluidi corporei, garantendo la durata dell'impianto;
- Promuove una migliore proliferazione cellulare, importante in quanto va a favorire l'adesione e la crescita delle cellule ossee, contribuendo alla rapida integrazione dell'impianto nell'osso circostante [9].

Tuttavia, è importante riconoscere che le leghe di Titanio hanno scarse proprietà tribologiche a causa della loro minore durezza rispetto ad altre leghe come Cobalto-Cromo (Co-Cr) e potrebbero non essere una scelta ottimale quando è richiesta un'elevata resistenza all'usura. La lega di Titanio maggiormente utilizzata per applicazioni biomediche è la Ti6Al4V [10].

2) Leghe di Tantalio

Le leghe di Tantalio (Ta) stanno acquisendo sempre più attenzione in ambito medico, in quanto posseggono una buona resistenza alla corrosione, proprietà meccaniche e bioattività uniche per stimolare la rigenerazione ossea. È possibile incrementare queste proprietà mescolando le polveri con altre leghe metalliche, ottimizzando il design e regolando i parametri di stampa. Una delle caratteristiche interessanti di questi impianti è la formazione di uno strato di apatite, simile all'osso, in corrispondenza della superficie a contatto con i fluidi corporei, portando ad un forte legame impianto-osso [11].

3) Leghe Cromo-Cobalto

Le leghe Cromo-Cobalto (Cr-Co) sono ampiamente utilizzate nel settore medico dentale grazie alla biocompatibilità e alla durezza elevate, sviluppando una buona resistenza all'usura e alla corrosione [12]. Rispetto alle leghe di Titanio (Ti) e agli Acciai Inossidabili presentano una maggiore duttilità e resistenza all'usura [13]. Aggiungendo il Molibdeno alla lega Cromo-Cobalto (Cr-Co-Mo), l'elemento Cromo (Cr) funge da protezione dall'ambiente corrosivo, formando un continuo strato di ossido sulla superficie, il Molibdeno (Mo) migliora la robustezza e la resistenza alla corrosione [14].

4) Acciai Inossidabili

Gli Acciai Inossidabili (SS) sono una delle leghe comunemente utilizzate per la produzione di impianti, strumenti chirurgici e ortopedici [15], poiché rappresentano i metalli meno tossici.

Si possono distinguere due categorie:

- Acciai al Cromo
- Acciai al Cromo-Nichel

In aggiunta a questa suddivisione, è possibile classificarli ulteriormente in tre gruppi in base alla microstruttura della lega.

- Acciai Martensitici che trovano impiego in odontoiatria e negli strumenti chirurgici;
- Acciai Austenitici utilizzati per gli impianti;
- Acciai Ferritici utilizzati nell'applicazione di dispositivi medici, poiché presentano buona resistenza alla corrosione.

Gli impianti in SS sono poco costosi, semplici da realizzare e convenienti per molti pazienti, tuttavia il loro impiego viene gradualmente sostituito con impianti in lega di Cr-Co e Ti [16].

5) Leghe Nitinol (Nichel e Titanio)

Queste leghe vengono chiamate anche leghe a memoria di forma di Nichel-Titanio da cui il nome Nitinol (conosciute come NiTi-SAM). Recenti studi hanno rilevato che tali impianti, specialmente quelli prodotti tramite tecnologia additiva, possono alterare la loro forma in risposta alla temperatura corporea. In particolare, quando vi è un significativo sviluppo osseo attraverso i pori degli impianti NiTi, si osserva un comportamento altamente elastico, un basso modulo di elasticità e una regolabile rigidità, con elevata similitudine alle caratteristiche dell'osso naturale. I test condotti in vitro hanno confermato che le leghe NiTi sono materiali sicuri per gli impianti dal punto di vista medico, poiché la loro compatibilità con le cellule (citocompatibilità) è paragonabile a quella delle leghe di Titanio, dell'Acciaio Inossidabile e delle leghe Cr-Co-Mo, che sono tradizionalmente utilizzate in ambito medico. Ulteriori ricerche hanno dimostrato che, in confronto alle leghe NiTi senza trattamento superficiale, quelle sottoposte ad un trattamento superficiale migliorano l'adesione e la proliferazione cellulare. Inoltre, è stato constatato che il rilascio di ioni metallici da parte della lega NiTi avviene in modo estremamente lento [17],[18].

6) Leghe di Magnesio

Le leghe di Magnesio (Mg) sono ampiamente preferite nel campo degli interventi per la rigenerazione ossea grazie alla loro buona biocompatibilità, adeguata resistenza meccanica e biodegradabilità, la quale essere regolata manipolando la composizione delle leghe per garantire una degradazione graduale pari alla velocità della guarigione ossea.

Infatti, le leghe di Magnesio sono state riconosciute come opzioni promettenti nella creazione di sostegni (*scaffold*) ortopedici metallici che si degradano completamente nel tempo,

consentendo il progressivo sostituirsi con il nuovo tessuto formatosi. La densità e il modulo elastico naturale dei materiali a base di Magnesio sono molto simili a quelli dell'osso umano [19],[20]. Tuttavia la stampa 3D di polveri di questo materiale presenta alcune difficoltà principalmente a causa della loro elevata energia superficiale ed elettronegatività, oltre alla loro tendenza a ossidarsi quando esposte all'ossigeno. Un possibile approccio consiste nell'integrare all'interno di una matrice polimerica la polvere di magnesio creando una miscela adatta alla stampante 3D mediante tecniche di estrusione [21].

7) Leghe Intelligenti

Le leghe Intelligenti (*Shape Memory Alloy, SMA*) rappresentano una classe di nuovi materiali in fase di ricerca che permettono la realizzazione di performance sempre più elevate, modificando la loro microstruttura e la loro porosità in funzione di determinate condizioni ambientali esterne come luce, calore, stress meccanico, campo magnetico, campo elettrico ed esposizione a sostanze chimiche [22]. Una delle leghe Intelligenti più note per applicazioni mediche è il Nitinol (Ni-Ti) che ha la peculiarità di recuperare la forma originale dopo aver subito una deformazione severa, quasi plastica [23]. Questo cambiamento di forma avviene a causa della trasformazione di fase (termoelastica martensitica) dallo stato solido martensitico (a bassa temperatura) allo stato austenitico (ad alta temperatura) e viceversa [24].

2. Caso studio

Al giorno d'oggi le malattie reumatiche sono molto diffuse e correlabili sia a fattori genetici che a cause esterne come l'obesità, la pratica di sport ad alto impatto sulle articolazioni o l'innalzamento dell'età media della popolazione. Tra le varie patologie vi è l'artrite in forma di osteoartrosi, che colpisce le articolazioni causando una progressiva e localizzata perdita di cartilagine con conseguente mutazione della forma ossea circostante. L'osteoartrosi colpisce in generale le articolazioni muscolo-scheletriche, tra cui anche quella dell'anca. In ambito di trattamento medico, per le forme più acute, l'intervento di artroplastica totale dell'anca (THA) si configura come metodo più efficace per la guarigione dal dolore, essa consiste nella ricostruzione dell'articolazione colpita mediante l'innesto di protesi, permettendo di riportare i pazienti ad uno stato funzionale prossimo alla normalità. In questo capitolo verrà introdotto il contesto anatomico e la componentistica usata nella ricostruzione dell'articolazione, ci si concentrerà poi nel descrivere lo stelo femorale, che rappresenta l'elemento su cui si svilupperà la progettazione della produzione nei capitoli successivi. Si tratterà successivamente della morfologia dello strato superficiale e delle sue funzioni nel processo di osteointegrazione, analizzando le soluzioni realizzabili a livello di produzione additiva al fine di ottimizzare la biocompatibilità. Si effettuerà infine la scelta del materiale più idoneo per questo tipo di applicazione, trattando come le sue caratteristiche a livello di composizione e microstruttura conferiscano le proprietà necessarie per soddisfare i requisiti funzionali della componente protesica, garantendo l'affidabilità nel tempo per un buon recupero del paziente.

2.1 Fisiologia dell'anca e sviluppo delle protesi totali

L'anca è costituita da due porzioni ossee, la testa del femore e una sezione concava del bacino chiamata acetabolo (Figura 2.1). Le superfici di entrambe le strutture sono rivestite di cartilagine articolare che evita lo sfregamento tra le superfici ossee e, assieme al liquido sinoviale, ne permette la lubrificazione.

Lo studio delle protesi d'anca iniziò già alla fine del 1800, concentrandosi nella ricostruzione della testa del femore utilizzando come materiale l'avorio, oppure si utilizzava una coppa in materiale vetroso che si interponeva tra il femore e l'acetabolo.

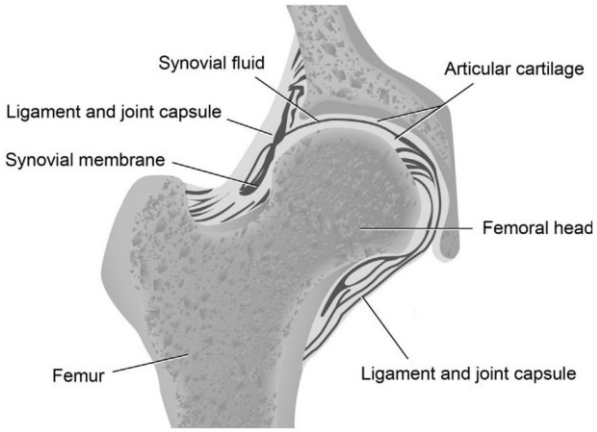

Figura 2.1. Articolazione dell'anca [25]

Un grande contributo scientifico nell'ambito delle THA lo apportò il chirurgo ortopedico britannico John Charnley che, a partire dalla metà del secolo scorso, si concentrò su due aspetti della ricostruzione dell'anca: l'attrito dell'articolazione e il sistema di fissaggio della testa del femore. Per quanto riguarda il primo tema introdusse l'utilizzo del polietilene ad altissimo peso molecolare (UHMWPE) per la sostituzione della cartilagine articolare, riscontrando un coefficiente di attrito più basso abbinato ad una maggiore resistenza agli urti. Ottimi risultati li ottenne anche nel fissaggio della protesi nell'osso del femore, sostituendo il processo di incollaggio mediante resina con un solido sistema di cementazione attraverso l'iniezione di cemento osseo a base di polimetilmetacrilato il quale, colmando tutti gli interstizi, garantisce un notevole vantaggio in termini di resistenza nel lungo periodo. Parte dei concetti introdotti da Charnley sono presenti tutt'oggi nelle protesi attuali composte principalmente da due elementi metallici: un guscio concavo fissato al bacino che funge da acetabolo e uno stelo femorale a testa sferica che può essere cementato nell'osso o inserito a pressione. Tra guscio e sfera è interposto un componente in materiale polimerico che riduce gli attriti e assorbe parte delle sollecitazioni [25].

Figura 2.2. Componenti della protesi totale d'anca e loro posizionamento [33]

2.2 Componente stelo femorale

Concentrandosi sullo stelo del femore, la versione cementata al giorno d'oggi è utilizzata in pazienti aziani o nei casi in cui siano presenti altre patologie che gravano a livello di struttura ossea circostante. Le protesi non cementate invece sono ampiamente applicate nei pazienti con età inferiore ai 60 anni, in questo caso il fattore più importante per il successo dell'intervento è il raggiungimento dell'osteointegrazione ottimale tra osso e impianto. Dal punto di vista protesico tale processo è pesantemente influenzato dalle geometrie del componente, dal tipo di materiale impiegato e dallo stato di finitura superficiale della protesi stessa.

Esisitono varie tipologie di steli femorali in cui cambiano principalmente forma e lunghezza dello stelo, in via generale le dimensioni che caratterizzano il posizionamento della protesi sono le seguenti:

- distanza mediale, cioè la distanza tra l'asse dello stelo e il centro della testa del femore;
- altezza verticale, che è la distanza tra il punto marginale del piccolo trocantere e il centro della testa del femore;
- angolo di inclinazione del collo che può variare tra 125° e 135°;
- Lunghezza dello stelo.

Figura 2.3. Misure principali stelo femorale

Tali dimensioni vengono determinate sulla base di una tomografia computerizzata (TAC) del paziente e devono garantire il posizionamento del centro di rotazione dell'articolazione artificiale in corrispondenza del centro nativo dell'anca [26].

Per quanto riguarda la morfologia dello stelo esistono diverse configurazioni il cui scopo principale è quello di favorire al meglio l'osteointegrazione. In questo ambito negli ultimi anni lo sviluppo della fabbricazione additiva ha permesso di creare geometrie molto complesse, che altrimenti sarebbero state impossibili con i metodi di fabbricazione tradizionali. Nel caso in esame si è scelto una configurazione a singolo cuneo con collare, la quale si sviluppa in forma conica in vista frontale, mentre in vista laterale si presenta tendenzialmente piatta, entrambi i piani si raccordano con un puntale semisferico nella parte distale. Nella porzione prossimale sporge un piano d'appoggio a forma semicircolare che migliora la stabilità dell'impianto e aumenta la superficie di distribuzione delle forze. Il collo assume forma conica per l'accoppiamento con la testa sferica della protesi ed è inclinato di 130° rispetto l'asse dello stelo, riferendosi alla vista frontale. Per il disegno del modello tridimensionale si è utilizzato un software CAD e le misure sono state prese da uno studio scientifico [27], basate a loro volta sui dati della TAC del paziente. Nel caso specifico il piano d'appoggio del collare è inclinato di 28° e ruotato di 3° per far coincidere l'asse dello stelo con l'asse anatomico del femore. La porzione terminale del collo ha forma conica con diametro finale di 14 mm e andrà ad accoppiarsi con la testa sferica che rappresenta la componente mobile del giunto articolare. La prescrizione di conicità sarà di 1:12, con uno sviluppo di lunghezza pari a 12 mm [27]. Per quanto riguarda le tolleranze geometriche, da applicare a questa zona di accoppiamento, si dovrà garantire una rettilineità dell'asse pari a 4 µm e una circolarità della superficie di 4 µm. La rugosità superficiale dovrà avere un valore Ra=1,6 µm, inoltre sul diametro 14 mm dovrà essere rispettata una tolleranza dimensionale di classe js9 foro base [28], tale da garantire un accoppiamento di precisione con le parti reciprocamente fisse e bloccaggio a spinta. Queste prescrizioni si concentrano nella parte terminale del collo del femore e non sarà possibile ottenerle direttamente dal processo di fabbricazione additiva, è necessario quindi prevedere una seconda lavorazione per asportazione di truciolo.

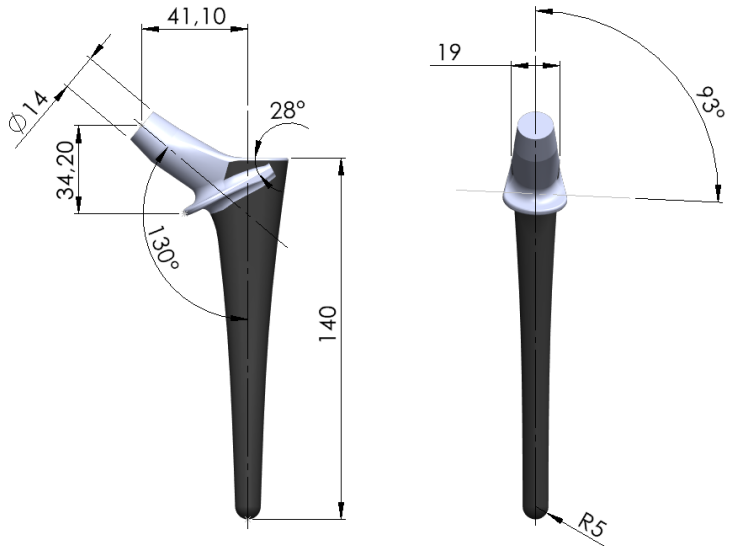

Figura 2.4. Vista frontale (sx) e vista laterale (dx) dello stelo del femore (mm).

2.3 Strato superficiale

Oltre ai requisiti di forma geometrica, un ulteriore parametro di fondamentale importanza per garantire una corretta osteointegrazione è la finitura superficiale del componente. Lo strato esterno che si interfaccia con l'ossatura ricevente è direttamente coinvolto con meccanismi di proliferazione e ricostruzione di matrice ossea attorno alla protesi, esso quindi gioca un ruolo primario nella ricrescita dei tessuti influenzando quantità e qualità di cellule che vi aderiscono.

I due aspetti principali che caratterizzano questo processo sono la morfologia della superficie e la sua reattività chimica: la prima è coinvolta nella migrazione e nella distribuzione delle cellule ossee, mentre la seconda entra in gioco direttamente nel meccanismo di assorbimento della biomolecola nello strato superficiale della protesi. Esistono studi che dimostrano come un adeguato valore di rugosità superficiale vada a beneficio del corretto processo di osteointegrazione delle protesi metalliche, in quanto influenza direttamente la bagnabilità della superficie. Quest'ultima è correlata alla capacità di assorbire molecole e influenza quindi l'adesione superficiale, è noto infatti che una buona idrofilia del materiale favorisce la biocompatibilità aumentando la crescita cellulare [29].

Casi clinici dimostrano che oltre ad una buona capacità di interazione con le biomolecole, la protesi in metallo deve garantire caratteristiche meccaniche adeguate alla struttura ossea alla quale si abbinano. Nel caso in esame una eccessiva rigidità strutturale può portare il femore ad una condizione di scarico, e provocare con il tempo l'insorgere di osteolisi nella zona limitrofa allo stelo della protesi.

Per far fronte a queste due necessità, in ambito di ricerca si è dimostrato che una struttura porosa, estesa per un adeguato spessore a partire dalla superficie, può dare benefici sia in termini di biocompatibilità che ridurre la rigidezza della protesi.

Le tecniche di fabbricazione additiva, oltre alla possibilità di generare forme complesse, permettono di realizzare entro i limiti di processo strutture a porosità controllata. Sulla base di studi scientifici si è adottata, per questa tipologia di protesi, una porosità distribuita lungo tutto lo stelo con una dimensione media dei pori pari a 600 μm per uno spessore di 3 mm, realizzando una porosità relativa alla porzione interessata compresa tra il 60% e il 70% [30], la parte interessata da questa finitura è rappresentata in (Figura 2.4) con colorazione grigio scuro.

2.4 Materiale

Il campo delle protesi biomediche è in continua evoluzione e sempre più oggetto di ricerca è l'abbinamento tra il materiale e il processo di lavorazione, con l'obbiettivo di raggiungere soluzioni tecniche che meglio interagiscono con la struttura ossea ricevente. Il punto di partenza è quindi il materiale che, in linea generale, non solo deve garantire caratteristiche di biocompatibilità quali la non tossicità e una buona resistenza alla corrosione, ma anche deve presentare caratteristiche meccaniche che ben si adeguino all'anatomia umana. I principali requisiti sono la leggerezza abbinata ad una buona resistenza meccanica e un modulo di elasticità prossimo a quello dell'osso su cui è applicata la protesi. Inoltre, per garantire una durata a lungo termine è necessario che il materiale non si usuri per attrito al fine di evitare allentamenti nel tempo, non meno importante è poi la lavorabilità con cui il metallo si presta a realizzare componenti per produzione additiva. Si intuisce che riuscire a far combaciare al meglio tutti questi aspetti è difficile, tuttavia un ottimo compromesso fra queste proprietà si raggiunge utilizzando le leghe di Titanio, in particolare il Ti6Al4V. Al giorno d'oggi, infatti, tale lega presenta ampio utilizzo sia in impiantistica dentale che in ortopedia, in particolar modo nelle componenti metalliche delle protesi di ricostruzione totale dell'anca.

Da un punto di vista chimico i principali elementi in lega sono riportati nella (tabella 2.1), mentre la sua microstruttura è caratterizzata dalla compresenza di due fasi α e β, stabili a temperatura ambiente. Ciò è possibile grazie al comportamento allotropico del Titanio, il quale presenta una fase α esagonale compatta (HCP) al di sotto di 882°C e una fase β cubica a corpo centrato (BCC) stabile alle alte temperature, il Vanadio poi è un elemento β-stabilizzante che in opportune quantità permette la stabilità delle due fasi a temperatura ambiente.

La fase HCP conferisce al materiale buona resistenza meccanica a fronte di un limite nella formabilità e nella tenacità a causa del ridotto numero di piani di scorrimento della cella esagonale compatta, di contro la fase BCC si presta meglio alla deformazione plastica. La sinergia tra queste due microstrutture consente alla lega di combinare entrambe le proprietà di resistenza e duttilità rendendo possibile la sua lavorazione attraverso un'ampia gamma di processi sia di formatura, ma anche di fabbricazione additiva. Altre proprietà a vantaggio di questa lega sono la leggerezza e il modulo elastico relativamente contenuto (110 GPa), inoltre non è suscettibile a magnetizzazione rendendo possibile lo svolgimento di esami come TAC o RM [31].

In termini di biocompatibilità, il Ti6Al4V presenta una buona resistenza alla corrosione ed è in grado di proteggere i tessuti limitrofi alla protesi da reazioni chimiche con gli ioni metallici. Tale proprietà è dovuta alla formazione di uno strato di biossido di Titanio (TiO_2), questo film protettivo è chimicamente impermeabile e blocca l'ulteriore ossidazione, riducendo così la tossicità del metallo. Inoltre, grazie alla sua permettività elettrica molto vicina a quella dell'acqua, il biossido di Titanio favorisce l'assorbimento delle proteine e la formazione di fosfato di Calcio, questo fa sì che all'interfaccia si formi un legame diretto e stabile con il tessuto osseo garantendo una buona osteointegrazione [32].

Tabella 1.1. Composizione % in peso degli elementi in lega [27]

Materiale	Al	V	O	C	N	H	Fe	Ti
Ti6Al4V	6	4	<0.15	<0.08	<0.04	<0.012	<0.25	Rest

3. Tecnologie di fabbricazione additiva

Diverse problematiche come lesioni traumatiche, complicanze derivanti da tumori ossei o difetti congeniti aumentano sempre di più la necessità di sostituire i tessuti duri. Gli impianti metallici prodotti mediante lavorazioni tradizionali vengono utilizzati in interventi chirurgici per la fissazione e la sostituzione dell'osso danneggiato, ma presentano molte limitazioni in termini di personalizzazione del componente protesico e, soprattutto, non garantiscono una buona osteointegrazione, aspetto fondamentale da perseguire per evitare complicanze future quali il malfunzionamento o il rigetto dell'impianto installato. Lo sviluppo della fabbricazione additiva ha permesso la progettazione e la realizzazione di componenti protesiche mediante tecniche avanzate, in grado di fabbricare con precisione geometrie complesse con una conformazione porosa interna che non solo consente di ottenere prestazioni fisiche e meccaniche ottimali, ma controlla anche la permeabilità delle cellule e dei nutrienti, molto importante per la rigenerazione ossea e per la compatibilità tra impianto e tessuto naturale. La necessità di soddisfare tutte queste caratteristiche, che le tecnologie tradizionali non riescono ad ottenere efficacemente, ha portato ad un crescente utilizzo e sviluppo dei nuovi metodi di stampa 3D, che consistono nella riproduzione del componente strato per strato basata su un modello CAD [5]. In questo capitolo, a seguito di una breve descrizione delle fasi del processo di stampa 3D, viene eseguita un'analisi delle principali tecnologie di fabbricazione additiva che utilizzano il metallo come materiale da costruzione: *Powder Bed Fusion* (PBF), *Directed Energy Deposition* (DED), *Binder Jetting* (BJ), *Sheet Lamination* (SHL), *Material Extrusion* (MEX) e *Laser Induced Forward Transfer* (LIFT).

3.1 Metodi di stampa 3D in metallo

Rispetto alle tecnologie di produzione tradizionali, la fabbricazione additiva dei metalli presenta vantaggi senza precedenti in termini di elevata precisione di produzione, capacità di stampare strutture microporose controllate e raggiungimento della perfetta replica del tessuto osseo reale.

Il processo di fabbricazione di impianti metallici mediante stampa 3D può essere suddiviso in quattro parti (Figura 3.1):

1) Rilevazione e acquisizione delle immagini della zona fisica del paziente che necessita l'implemento della protesi.

2) Il chirurgo ortopedico collabora con l'ingegnere per creare il modello dell'impianto di sostituzione basato sulle necessità del paziente utilizzando il software CAD. Questo progetto viene convertito in una serie di sezioni trasversali di strati 2D e salvato come dati di stereolitografia (STL), il formato standard che rappresenta una superficie tridimensionale come un insieme di mesh triangolari, cioè elementi planari, e per questo non può rappresentare in modo esatto superfici curve.

3) Effettiva fabbricazione del componente con l'utilizzo di un processo di stampa 3D apposito. Partendo dal materiale metallico appropriato si realizza uno strato di materiale per volta e, con la solidificazione di uno strato su quello precedente, si ottiene il componente tridimensionale. Ogni strato rappresenta una sezione trasversale del modello CAD.

4) Estrazione del pezzo dal macchinario ed eventuali lavorazioni di finitura e trattamenti secondari [3].

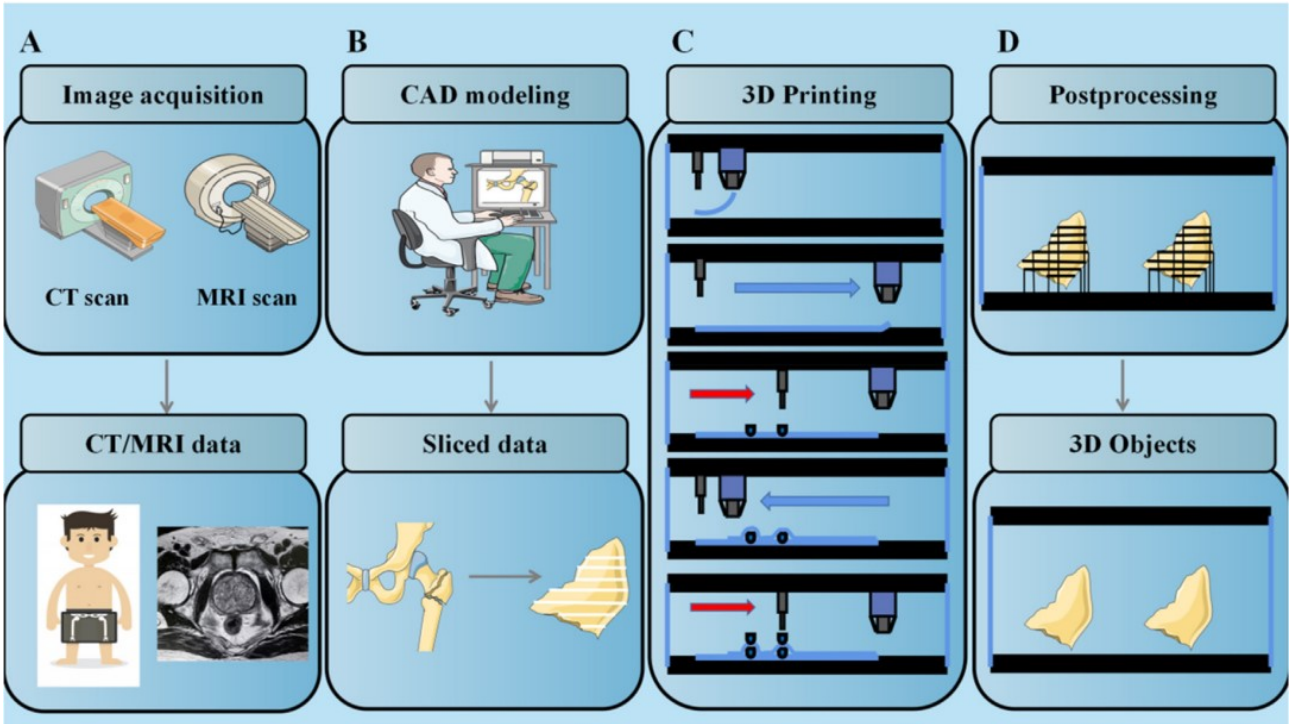

Figure 3.1. Fasi di processo fabbricazione additiva [3]

3.2 Powder Bed Fusion (PBF)

Powder Bed Fusion o fusione del letto di polvere è una delle categorie dei processi AM più utilizzate nella produzione di impianti che consente la fabbricazione di una vasta gamma di prodotti geometricamente complessi, utilizzando fonti di calore come fasci laser o di elettroni, per fondere particelle di polvere strato per strato formando così una parte solida.

Le tecnologie PBF riescono a garantire un'ottima precisione dimensionale con elevata densità relativa, spesso associata a una superficie ruvida ma con una ripetibilità accettabile. In questa procedura, la polvere rimanente può essere riutilizzata per ulteriori produzioni. Alcuni dei limiti principali dei processi PBF includono la presenza di elevati sforzi residui, anisotropia di alcune caratteristiche, la complicata estrazione, l'agglomerazione della polvere soprattutto in canali di piccole dimensioni e tempi di stampa prolungati [5].

La PBF può essere effettuata utilizzando sorgenti laser o elettroniche; nel primo caso si distinguono processi quali *Selective Laser Sintering* (SLS) e *Selective Laser Melting* (SLM). Nel caso di processo con fascio elettronico si fa riferimento invece alla tecnica di *Electron Beam Melting* (EBM) [5].

3.2.1 Selective Laser Sintering (SLS)

Selective Laser Sintering, o Sinterizzazione Laser Selettiva, è un processo a letto di polvere polimerico brevettato nel 1989 in cui la costruzione del componente avviene tramite la successiva sinterizzazione di strati di polveri distribuiti gli uni sugli altri. Il materiale in forma granulare, distribuito da un rullo apposito, viene quindi preriscaldato ad una temperatura inferiore a quella di sinterizzazione evitando così che si sciolga completamente. Il processo avviene grazie ad un fascio laser che, scansionando la superficie del letto di polvere, va a formare dei legami tra le particelle che, consolidandosi, generano la parte solida corrispondente alla prima sezione trasversale del modello da realizzare. Successivamente, la piattaforma di stampa viene abbassata e il rullo distribuisce un ulteriore strato di polveri polimeriche sul precedente così da consentire al laser di fondere la prossima porzione interessata e continuare la fabbricazione del pezzo. Il processo viene così iterato fino a quando tutti gli strati non saranno sinterizzati e si otterrà il componente completo [34].

La caratteristica particolarmente vantaggiosa della SLS è che la polvere può essere utilizzata come supporto, quindi non è sempre necessario stampare strutture ausiliarie aggiuntive. Inoltre, la SLS permette una vasta scelta riguardo al materiale che può essere stampato [3].

Nonostante si possa ridurre il calore di stampaggio del materiale, questo processo porta direttamente a problemi di porosità, bassa densità, elevata ruvidità superficiale e proprietà meccaniche insufficienti dell'impianto a causa della presenza di impurità in fase solida, che richiedono un trattamento post-stampaggio [35]. Inoltre, durante il processo di produzione vengono generati odori [3].

3.2.2 Selective Laser Melting (SLM)

La tecnica più comunemente adottata nella produzione di impianti metallici è la *Selective Laser Melting* o Fusione Laser Selettiva (Figura 3.2). Il processo SLM è molto simile a quello SLS, sia per i macchinari utilizzati che per le varie fasi della produzione; si differenziano dal momento che nel primo la fusione è totale mentre nel secondo è parziale. Il metodo SLM ha inizio con la distribuzione di uno strato sottile di polvere sulla zona di costruzione, seguito da un laser ad alta densità di potenza che esegue una scansione selettiva dello strato di polvere e ne fonde localmente le particelle, strato dopo strato, corrispondenti alle progressive sezioni trasversali del modello [36]. Il processo si svolge all'interno di una camera a gas inerte, tipicamente Argon o Azoto, per prevenire possibili esplosioni delle polveri dovute alle elevate temperature locali e ridurre l'ossidazione durante tutto il processo. La qualità della fabbricazione additiva può essere regolata mediante i parametri di processo, tra cui la potenza del laser, la velocità di scansione, *hatch spacing*, lo spessore dello strato e molti altri parametri [37], che richiedono un processo di ottimizzazione in base all'applicazione specifica per ottenere le proprietà meccaniche, la rugosità superficiale e la precisione geometrica desiderate [38]. Le dimensioni minime delle caratteristiche geometriche create mediante il processo SLM variano tra 40 e 200 μm [39]. La microstruttura delle leghe metalliche prodotte, come ad esempio il Titanio, può comprendere grani colonnari che crescono a partire dal substrato precedentemente solidificato. In alcune polveri metalliche (ad esempio, le leghe di Titanio), la rapida solidificazione dovuta alle elevate velocità di scansione del laser e alle dimensioni ridotte della zona di fusione può generare una morfologia microstrutturale fine con una struttura cellulare all'interno dei grani colonnari [40]. Le caratteristiche geometriche delle parti prodotte includono particelle di polvere agglomerate che si fondono parzialmente vicino al pozzetto di

fusione, causando una rugosità superficiale indesiderata dell'ordine delle dimensioni delle particelle. È importante notare che la superficie ruvida di questi impianti può favorire la crescita ossea rispetto a quelli prodotti convenzionalmente, grazie a una maggiore area disponibile e all'assorbimento di cellule nelle zone vuote tra le particelle. Una rugosità superficiale controllata può promuovere l'adesione e la continuità ossea [41].

Nonostante il processo SLM offra flessibilità e precisione nella produzione di protesi, esso presenta anche alcune limitazioni significative. Poiché sono necessari strati sottili per ottenere una maggiore precisione, specialmente in presenza di parti complesse che richiedono numerosi supporti strutturali, i costi e i tempi di stampa per la SLM aumentano in maniera considerevole, rendendo difficile il suo impiego nella produzione su larga scala. La rapida velocità di riscaldamento e raffreddamento nel processo genera una notevole tensione residua nei prodotti finali che può portare a distacco gli strati o formare cricche che possono ridurre le proprietà meccaniche e la precisione dimensionale. Inoltre, la distribuzione uniforme della polvere metallica sullo strato precedente può risultare difficile, portando a problemi come delaminazione e porosità, pertanto è fondamentale, ad esempio, aumentare la potenza del laser o ridurre la velocità di scansione [3].

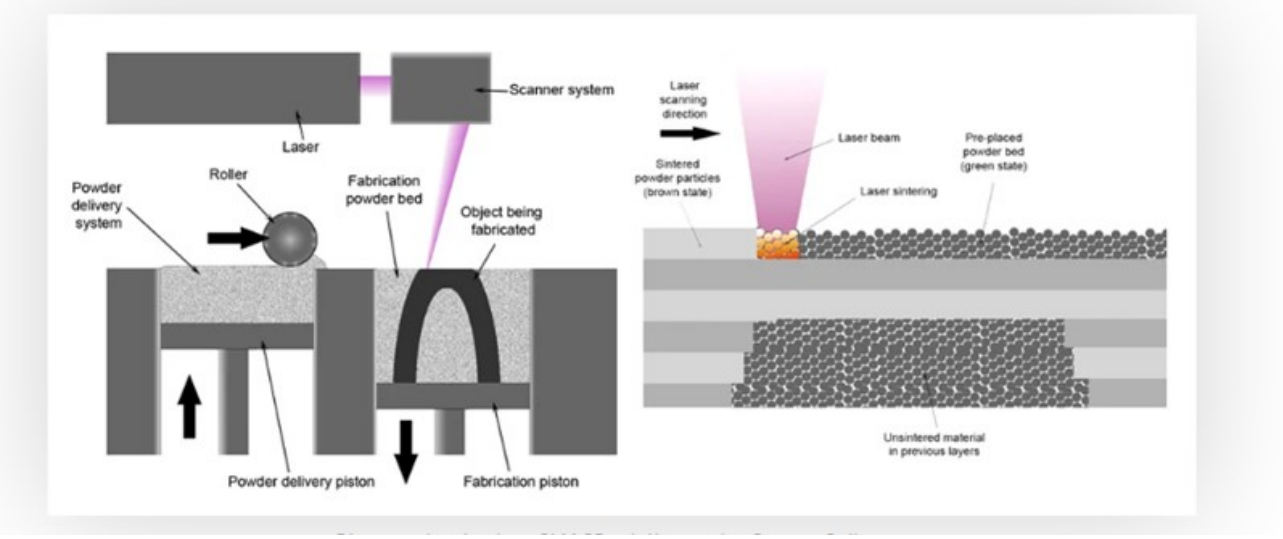

Figure 3.2. Processo Fusione Laser Selettiva (SLM) [42]

3.2.3 Electron Beam Melting (EBM)

La *Electron Beam Melting*, o fusione con fascio di elettroni, opera in modo simile alla tecnologia SLM. Questo processo utilizza però fasci di elettroni ad alta energia per fondere le particelle di polvere metallica (Figura 3.3). A differenza dell'SLM, in cui la stampa 3D avviene in ambiente inerte, l'EBM richiede il vuoto per prevenire il fenomeno di deviazione degli elettroni, sviluppo di fumi, la contaminazione e l'ossidazione della polvere [43]. In questo processo, un fascio di elettroni sfocato viene inizialmente irradiato per innalzare la temperatura del letto di polvere (da circa 300 °C a 1100 °C). Questo preriscaldamento è necessario per ridurre al minimo la generazione di fumo dovuta alla dissipazione della carica elettrica degli elettroni sulla superficie irradiata dal fascio. Inoltre, durante questo processo, avviene una sinterizzazione parziale delle particelle che rafforza localmente l'integrità della polvere prima della scansione principale del fascio di elettroni [38]. Vari tipi di biomateriali metallici possono essere fabbricati mediante il processo EBM, come Acciaio Inossidabile 316L, superleghe a base di Cobalto, superleghe a base di Nichel e leghe a base di Titanio [44]. Il sistema, come mostrato nella (Figura 3.3), è composto da tre parti principali, tra cui l'unità da cui si genera il fascio di elettroni, il meccanismo di distribuzione della polvere e la camera di costruzione. Nell'unità del fascio di elettroni, le particelle vengono emesse da diverse fonti come il filamento di Tungsteno (W), il cristallo in esaboruro di Lantanio (LaB_6) o sorgenti ad emissione di campo (FEG), che possono essere controllati tramite lenti magnetiche. Le polveri metalliche vengono distribuite da un serbatoio, tramite un sistema di stratificazione, sulla piastra di costruzione. Ogni strato del letto di polvere viene scansionato, preriscaldato e fuso dal fascio di elettroni e la piastra di costruzione viene abbassata per consentire la distribuzione di un altro strato di polvere. Questo processo continua fino a quando l'oggetto è completamente stampato in 3D [5]. Il fascio di elettroni presenta vantaggi come un'elevata efficienza energetica, un alto tasso di assorbimento di materiale, una stabilità superiore e costi operativi e di manutenzione ridotti. Questi fattori consentono all'EBM di produrre componenti ad alta densità, con resistenza notevole e un ridotto rischio di deformazioni [3]. L'EBM presenta alcune limitazioni comuni al SLM come superfici ruvide a causa dell'adesione di numerose particelle parzialmente fuse, la difficoltà di cambiare diversi tipi di polvere e le limitate opportunità per l'integrazione di sistemi di fabbricazione multimateriale. Tuttavia, questo processo viene ancora ampiamente utilizzato per la produzione di prototipi di impianti medici in leghe di Titanio a causa della loro eccellente rigidità e della qualità metallurgica appropriata [5],[3].

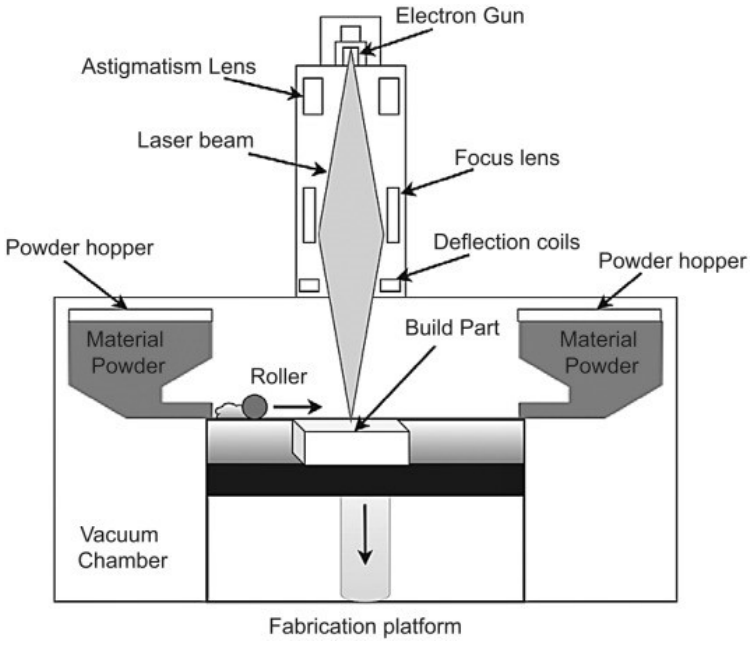

Figure 3.3. Processo di fusione con fascio di elettroni (EBM) [45]

3.3 Directed Energy Deposition (DED)

La *Directed Energy Deposition*, o deposizione diretta di energia con diverse fonti di calore, come il laser, il fascio di elettroni e il plasma, è stata utilizzata per la produzione di impianti. Questo metodo è anche conosciuto come deposizione di metallo con laser (LMD), o *Laser Energy Net Shaping* (LENS), o rivestimento con laser (LC) [46]. In questo processo, il materiale metallico si presenta sotto forma di polvere o filo ed è alimentato attraverso un ugello e fuso simultaneamente utilizzando un raggio laser focalizzato (Figura 3.4) per formare la pozza di fusione [47]. Quest'ultima non è circondata dal letto di polvere, quindi il processo potrebbe essere più efficiente in termini di costo rispetto ad esempio al SLM e all'EBM, poiché viene lasciata una quantità inferiore di materiale di scarto da riciclare. Questa tecnologia utilizza un laser ad alta potenza fino a 4-10 kW e il processo in alcune applicazioni può essere integrato in sofisticati sistemi robotici per aumentare il grado di libertà dei movimenti e minimizzare, così, la necessità di strutture di supporto. Un'altra sua importante caratteristica è la possibilità di lavorare un'ampia gamma di biomateriali metallici, come leghe di Cobalto (Co), leghe di Titanio (Ti), leghe di Tantalio e leghe Nitinol (Ni-Ti). Altri aspetti vantaggiosi del DED includono l'alta densità, le proprietà meccaniche migliorate, un'alta velocità di costruzione, la possibilità di stampare parti di dimensioni maggiori rispetto al PBF e la facilità di passare da un materiale ad un altro consentendo la stampa multimateriale.

Inoltre, l'uso di polveri con dimensioni delle particelle più grandi rispetto al PBF riduce i costi e questo processo può essere impiegato anche per la riparazione e la modifica delle superfici. Le principali limitazioni del DED sono, tuttavia, gli sforzi residui, l'incontrollabilità della composizione e della microstruttura, la contrazione e la deformazione a causa delle variazioni locali di temperatura, una risoluzione di dimensioni inferiore e una maggiore rugosità superficiale rispetto al PBF, la limitata complessità delle parti realizzabili e la necessità di lavorazioni di finitura [5].

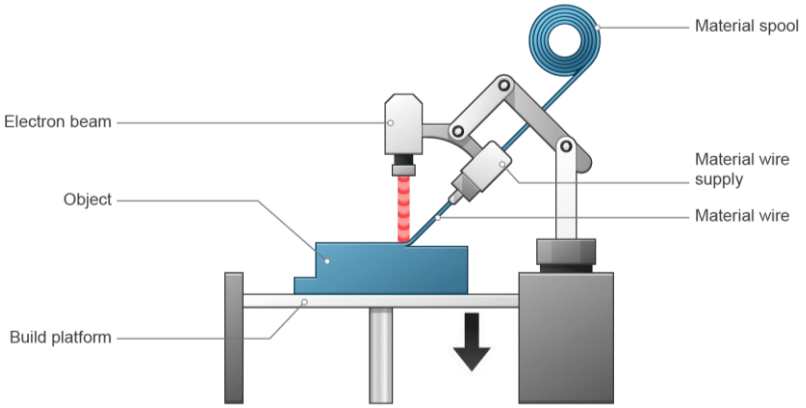

Figure 3.4. Processo di Deposizione diretta di Energia (DED) [48]

3.4 Binder Jetting (BJ)

Il *Binder Jetting* è un processo di fabbricazione additiva che utilizza un legante liquido, invece di una sorgente laser o fascio di elettroni, per legare localmente le polveri e formare strutture complesse metalliche, polimeriche e ceramiche [39]. La (Figura 3.5) mostra lo schema della tecnologia BJ. In questo processo, un rullo distribuisce la polvere metallica sulla piastra di costruzione e un legante liquido viene iniettato selettivamente da una testina a getto d'inchiostro. In seguito, gli strati successivi vengono sovrapposti fino a quando la parte è completamente stampata in 3D. Quest'ultima, comunemente denominata *green part*, viene rimossa dalla piastra di costruzione e quindi liberata dalla polvere in eccesso. Successivamente, viene posta in un forno per bruciare il legante formando però vuoti e microporosità nella struttura. A causa della fragilità della *green part* indotta da questi difetti, è necessario un passaggio secondario che include l'infiltrazione e/o la sinterizzazione per rinforzare la struttura [49], dove una polvere a basso punto di fusione (ad esempio Bronzo) viene infiltrata nei vuoti utilizzando la capillarità per ridurre la microporosità. Il pezzo ancora grezzo viene, quindi, posto in un forno ad alta temperatura, in modo che non solo il legante venga bruciato, ma anche la polvere metallica si fonda parzialmente e si leghi insieme per produrre la cosiddetta *brown*

part [50]. Il processo di sinterizzazione contribuisce a riempire i vuoti con le polveri, migliorando la densità finale.

Un grande vantaggio di questo processo è che non sono necessarie strutture di supporto per la fabbricazione di geometrie complesse. Inoltre, grazie alla bassa velocità di raffreddamento, la tensione residua diminuisce significativamente. Tra le altre caratteristiche vantaggiose del BJ possiamo citare un costo inferiore rispetto ai metodi sopra menzionati, alta scalabilità, una vasta gamma di materiali lavorabili e, a differenza del processo SLM, la possibilità dell'utilizzo di materiali ad alta riflettività.

Tuttavia, il principale limite associato al BJ è che, nonostante il processo di sinterizzazione, i prodotti finali presentano più vuoti (microporosità) e quindi peggiori proprietà meccaniche rispetto, ad esempio, ai corrispondenti fabbricati tramite SLM. Inoltre, sono necessari passaggi post-stampa, il che rende il processo di produzione complessivamente lungo e costoso.

Ad ogni modo, la tecnologia BJ per applicazioni biomediche ha ricevuto meno attenzione, in quanto i processi di legatura attuali non riescono a formare strutture robuste come le altre tecnologie PBF [5].

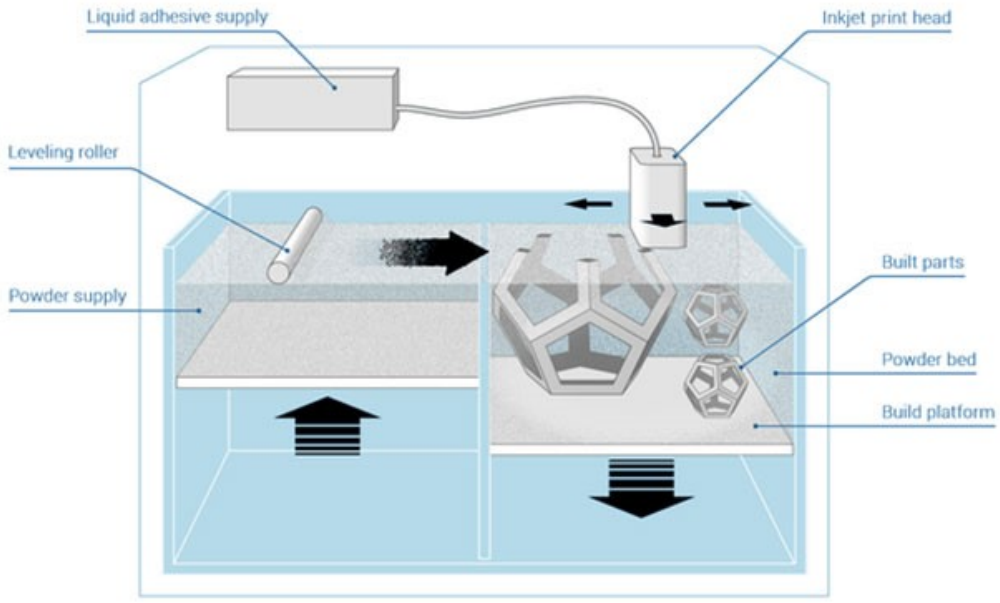

Figure 3.5. Processo Binder Jetting (BJ) [51]

3.5 Sheet Lamination (SHL)

La laminazione di lastre metalliche, nota come *Sheet Lamination*, è una tecnica di stampa 3D relativamente economica per materiali metallici e ceramici. In questo processo, anziché utilizzare polveri o fili metallici come materiale di base, vengono utilizzate lastre metalliche arrotolate rivestite di sostanze collanti per fabbricare strutture in 3D. Il primo strato di lamiera metallica viene arrotolato sulla piattaforma di costruzione e un raggio laser o una lama taglia le lastre sulla base di un modello CAD. Successivamente, la piattaforma viene abbassata consentendo alla stampante 3D di realizzare il secondo strato e il processo continua fino a quando il prodotto finale è formato. Le lastre metalliche, solitamente spesse tra 0.07 mm e 0.20 mm, posso essere incollate utilizzando diverse tecniche come la pressatura a caldo, la serratura e l'irradiazione ad ultrasuoni (è il caso dell'*Ultrasonic Additive Manufacturing*, UAM).

La tecnica SHL ha una serie di vantaggi rispetto ad altri metodi di fabbricazione additiva, come il fatto di non necessitare di materiali di supporto e la possibilità di stampare parti multi-metalliche alternando semplicemente le lastre in ciascuno strato. Anche se questo processo offre diversi vantaggi, una grande quantità di scarti e una bassa velocità di stampa (specialmente per oggetti complessi) rientrano tra i fattori limitanti per la sua diffusione. Inoltre, la probabilità di delaminazione degli strati nelle componenti stampate utilizzate in un ambiente ostile è elevata [5].

3.6 Material Extrusion (MEX)

Una delle tecniche basata sull'estrusione di metalli è nota come Fabbricazione Additiva a Diffusione Atomica (ADAM), che consiste in una stampa 3D con un processo simile a quello della modellazione a deposizione fusa (FDM), in cui i polimeri termoplastici vengono estrusi per creare strati. Il filamento è solitamente una miscela di nanoparticelle metalliche in matrici di polimeri termoplastici (come agenti leganti), che possono essere estruse a temperature elevate. I principali vantaggi della tecnica ADAM includono la semplicità, l'alta controllabilità e la capacità di fabbricare biomateriali compositi metallici, il processo però è più lento rispetto alla fabbricazione additiva basata sulla scansione laser. La tecnologia basata sull'estrusione di metalli, infatti, non è stata ancora ampiamente applicata alle applicazioni biomediche [5].

3.7 Laser Induced Forward Transfer (LIFT)

Nella maggior parte dei casi, la stampa su metallo ha interessato materiali con bassi punti di fusione. Fino ad ora, la stampa 3D di metalli come rame o oro si è rivelata estremamente complicata o troppo costosa. Per questo motivo è stato sviluppato il *Laser Induced Forward Transfer*, una tecnica di stampa digitale che utilizza un raggio laser pulsato come forza motrice per proiettare materiale da una sottile pellicola donatrice verso il substrato ricevente. Il metodo è stato utilizzato con successo per stampare Cromo, Oro, Titanio, Nichel e Alluminio. Tuttavia, LIFT presenta anche alcuni svantaggi, come l'incapacità di generare grandi impianti 3D sporgenti, un supporto strutturale debole e l'incapacità di effettuare una produzione di massa. Queste limitazioni derivano dalla sua natura e potrebbero richiedere il sacrificio di materiale di supporto [3].

3.8 Scelta del processo ottimale

Dopo aver raggruppato e descritto le possibili tecnologie di fabbricazione additiva che disponessero della possibilità di lavorare il metallo, esaminando i vantaggi e gli svantaggi di ognuna, si può giungere alla conclusione che il miglior processo per la realizzazione di una componente protesica in metallo sia la Fusione Laser Selettiva (SLM) grazie alle diverse peculiarità che la contraddistinguono.

Innanzitutto, la qualità della deposizione di materiale può essere regolata mediante i parametri di processo, tra cui la potenza del laser, la velocità di scansione, *hatch spacing*, lo spessore dello strato e molti altri parametri, che richiedono un processo di ottimizzazione in base all'applicazione specifica per ottenere le proprietà meccaniche, la rugosità superficiale e la precisione geometrica desiderate.
In secondo luogo, la microstruttura delle leghe metalliche prodotte mediante SLM, come ad esempio il Titanio, può comprendere grani colonnari che crescono a partire dal substrato precedentemente solidificato. Successivamente la rapida solidificazione dovuta alle elevate velocità di scansione del laser e alle dimensioni ridotte della zona di fusione può generare una morfologia microstrutturale fine all'interno dei grani colonnari, che garantisce ottime proprietà fisiche, meccaniche e soprattutto uniformi.

Le caratteristiche geometriche delle parti prodotte includono particelle di polvere agglomerate che si fondono parzialmente vicino al pozzetto di fusione, causando una rugosità superficiale piuttosto evidente. È importante notare che la superficie ruvida di questi impianti può favorire la crescita ossea, grazie a una maggiore area disponibile e all'inclusione di cellule nei vuoti tra le particelle, promuovendo l'osteointegrazione [5].

Inoltre, la tecnologia SLM offre notevoli vantaggi in termini di qualità di stampaggio, densità superiore, migliorate caratteristiche meccaniche, maggiore precisione nelle dimensioni, ampia varietà in termini di materiali lavorabili e non richiede ulteriori processi di lavorazione tipici dei metodi convenzionali come fusione e formatura [3].

Infine, il processo SLM è adatto per produrre strutture interne complesse [3], caratteristica fondamentale per cercare di ottenere un'architettura porosa che miri ad ottenere un'ottima osteointegrazione e biocompatibilità [5].

4. Scelta, attrezzaggio e regolazione del macchinario

Individuato il processo di Fusione Laser Selettiva come quello più idoneo per la realizzazione della componente protesica in esame, al fine di garantire i requisiti funzionali, occorre scegliere in manera opportuna il macchinario per la produzione. I fattori da prendere in considerazione sono correlati sia alle caratteristiche tecnologiche del pezzo, che ad aspetti di tipo economico e produttivo. Da questo punto di vista occorre tenere in considerazione anche l'orientazione di costruzione dei pezzi in macchina, è noto infatti che un posizionamento del pezzo in orizzontale piuttosto che in verticale, oltre che determinare tempistiche di lavorazione diverse, influisce su quello che è il comportamento meccanico del componente a causa dell'anisotropia del materiale lavorato. I parametri di processo rappresentano poi un elemento determinante nella qualità del prodotto finale, una corretta regolazione della potenza laser, della velocità di scorrimento e della dimensione dello strato di particelle è fondamentale per ridurre al minimo i difetti e controllare la microstruttura del materiale. In questo capitolo verrà trattata la procedura seguita per la scelta del macchinario, si spiegheranno i criteri adottati per il processo di costruzione del pezzo e si farà un'analisi di quelli che sono i parametri fondamentali e i loro relativi valori ottimali, in grado di garantire una realizzazione del componente che risponda ai requisiti tecnologici in linea con gli standard attuali per i dispositivi medici.

4.1 Scelta del macchinario

La scelta del macchinario più idoneo è stata effettuata appoggiandosi ad "Aniwaa" [52], un catalogo informatico che raggruppa le soluzioni tecnologiche presenti sul mercato e messe a disposizione da diversi produttori del settore, provenienti da tutto il mondo. Attraverso questo strumento un potenziale acquirente ha la possibilità di individuare, tra un'ampia gamma di macchinari, quello che meglio si presta alle proprie necessità. Al giorno d'oggi, infatti, il mercato delle attrezzature per la fabbricazione additiva è molto ampio in termini di soluzioni disponibili e spesso la selezione può risultare complessa, grazie all'utilizzo di strumenti come questo si effettua una scrematura dell'offerta, mediante l'impostazione di opportuni filtri, ottimizzando così il processo di scelta del macchinario.

Nel caso in esame, i parametri di selezione della macchina per il processo di fusione laser selettiva sono stati principalmente il materiale e le dimensioni del pezzo, nello specifico si è optato per la HBD-200 in grado di lavorare le polveri in lega di titanio coprendo il campo di lavoro imposto dalle dimensioni del pezzo riportare in (Figura 4.1).

La HBD è un'azienda cinese specializzata nella produzione di sistemi di fabbricazione additiva dei metalli per fusione da letto di polvere, la macchina è dotata di tecnologia laser a doppio fascio in grado di abbattere i tempi di lavorazione dei particolari. Tra la gamma di potenze disponibili si è optato per la versione da 300W, per coprire i range di parametro ottimali per questa tipologia di prodotti. Affinché non avvenga la produzione e l'inclusione di ossidi durante il processo di fabbricazione, è necessario che all'interno del volume di lavoro vi sia un'atmosfera inerte, ciò viene realizzato insufflando Azoto o Argon all'interno della camera di lavoro. La macchina è dotata di un circuito di recupero e filtraggio automatico delle polveri in eccesso, con sistema di aggiunta esterno senza la necessità di accedere alla camera di lavoro, questo garantisce ampia autonomia di produzione, alta efficienza nel recupero del materiale ed elevata sicurezza per l'operatore. La programmazione è realizzata da un software dedicato che supporta l'utilizzatore con funzioni di *nesting* automatico, aggiunta dei supporti di stampa e pianificazione del percorso di scansione ottimizzata, l'interfaccia a bordo macchina risulta poi semplificata riducendo al minimo il processo operativo. A livello di flessibilità la stampante 3D ha la possibilità di lavorare con diversi materiali, basandosi su un pacchetto di parametri preimpostati per la fabbricazione di Acciaio, Alluminio, leghe di Titanio e leghe di Cobalto-Cromo; ulteriori parametri possono essere sviluppati per la lavorazione di altri metalli con la cooperazione della casa produttrice. I dati tecnici del macchinario sono presi dal catalogo del fornitore e riassunti in (Tabella 4.1).

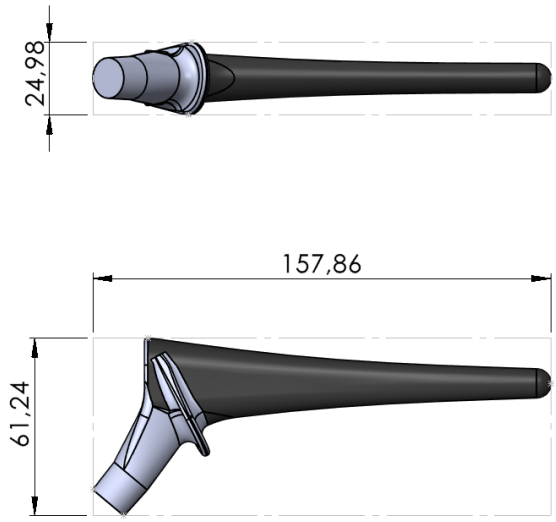

Figura 4.1. Dimensioni di ingombro del componente (mm)

Tabella 4.1. Dati macchina [53]

Tabella 4.1. Dati macchina [53]

Modello	HBD-200
Sistema Laser	Laser fibra, 300W
Campo di lavoro	270x170x200mm
Spessore degli strati	10-40µm
Diametro focale	40-80µm
Velocità massima scansione	10 m/s
Accuratezza	0,05-0,1mm
Gas Inerte	Azoto o Argon
Alimentazione	110/220VAC, 50/60Hz
Materiali lavorabili	Acciai Inossidabili, leghe Cobalto-Cromo, acciai da utensili, leghe di Titanio, Alluminio, leghe Hastelloy, Tungsteno, Rame, Molibdeno, Tantalio.
Dimensioni macchina	1780x1380x1900mm
Peso macchina	1100 kg

4.2 Impostazione del processo costruttivo

In linea generale il ciclo produttivo di un componente realizzato mediante fabbricazione additiva prevede che allo sviluppo del disegno CAD segua l'esportazione del modello in un formato semplificato denominato STL. Questo file può essere elaborato dal software dedicato della macchina per generare il programma (*job*) contenente le istruzioni per la realizzazione del componente, questo programma infine è inviato alla stampante 3D che svolgerà il processo di costruzione. Il software che legge ed elabora i file in formato STL mette a disposizione dell'utente varie funzioni sia per l'impostazione dei parametri di lavoro che per la manipolazione della parte. Nello specifico è possibile posizionare e orientare il pezzo rispetto al sistema di riferimento della macchina, aggiungere più pezzi dello stesso componente o di componenti diversi nello stesso *job* oppure scalare o frazionare la parte in caso di dimensioni eccessive. Inoltre, in funzione della geometria o della inclinazione del componente, possono rendersi necessari dei supporti che fungono da appoggio durante la costruzione, il loro posizionamento può essere generato in automatico dal software oppure in altri casi occorre sceglierlo in maniera appropriata considerando che la loro successiva rimozione può compromettere localmente la finitura superficiale [54].

Nel caso in esame si è optato per un orientamento verticale del pezzo in grado di garantire una migliore accuratezza di costruzione, soprattutto per quanto riguarda la porzione dello stelo che andrà inserita nel femore del paziente. Il posizionamento prevederà quindi la parte prossimale rivolta verso il banco della macchina, con lo sviluppo della parte longitudinale in direzione verticale (Figura 4.2).

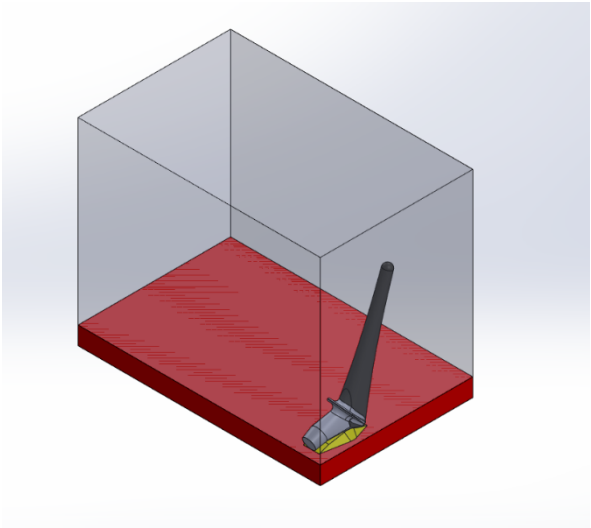

Figura 4.2. Posizionamento del componente nello spazio di lavoro della macchina (270x170x200mm)

La geometria della porzione che va a formare il collo del femore implica la necessità di prevedere un supporto che va in appoggio sul banco (Figure 4.2 e 4.3, porzione in giallo), per ancorare e garantire migliore stabilità al pezzo con il procedere della fabbricazione e riuscire a creare la concavità presente nella porzione prossimale. Il sostegno sarà a tronco di piramide per aumentare la superficie d'appoggio e riempire il vuoto nella sezione concava, inoltre per ottimizzare i tempi di lavorazione il supporto può essere realizzato con una struttura reticolare appropriata. In vista laterale l'inclinazione della porzione dello stelo che si sviluppa in verticale risulta circa 75° (Figura 4.3), essendo maggiore di 45° non richiede la presenza di ulteriori supporti per la sua realizzazione, il che va a vantaggio della qualità della finitura superficiale. Il fatto di avere un unico sostegno nella parte prossimale della protesi fa sì che nella successiva fase di rimozione non si vada a compromettere una zona del componente coinvolta nel futuro precesso di osteointegrazione. La porzione superiore al collare, infatti, risulterà posizionata esternamente al femore del paziente e per quanto riguarda la parte conica in accoppiamento con la sfera sarà comunque sottoposta ad una seconda lavorazione per asportazione al fine di garantire le tolleranze richieste. Eventuali alterazioni di questa superficie dovute alla rimozione del sostegno saranno quindi eliminate in fase di finitura.

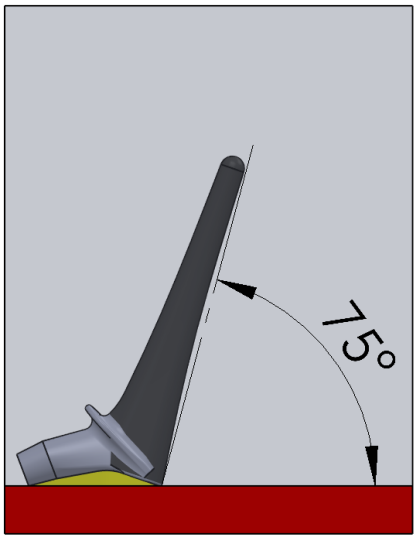

Figura 4.3. Vista laterale del componente in macchina

Per quanto riguarda i tempi di lavorazione, la costruzione in verticale del componente allunga la durata del processo, tuttavia si hanno vantaggi in termini di qualità del prodotto e si ha inoltre un'ottimizzazione dello sfruttamento del volume utile di lavoro della macchina. Con l'orientamento verticale è possibile disporre i pezzi sfalsati su due file contrapposte, così da aumentare il numero di componenti prodotti in un unico *job*, in questa maniera si ammortizzano i tempi carico, scarico e attrezzaggio della macchina (Figura 4.4).

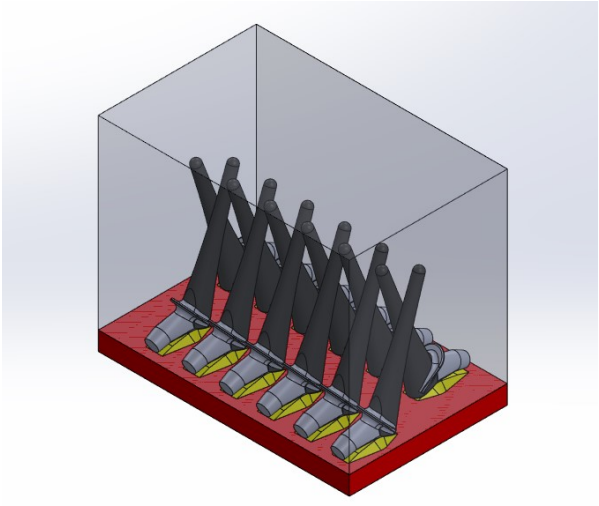

Figura 4.4. Esempio riempimento banco di lavoro

La direzione di costruzione influenza, inoltre, il comportamento meccanico del materiale, è dimostrato infatti come provini, costruiti contemporaneamente con orientazione verticale e orizzontale, presentino proprietà meccaniche sensibilmente diverse una volta sottoposti a prova di trazione. Nello specifico studi dimostrano come un provino costruito verticalmente presenti una minore tensione di snervamento, una minore tensione di rottura e una duttilità inferiore rispetto allo stesso provino costruito in direzione orizzontale, con differenze che possono arrivare al 10%. Questo è dovuto principalmente alla diversa orientazione del grano e alla presenza di microporosità tra i diversi strati di fusione, spiegando quindi la minore resistenza dei particolari costruiti in direzione verticale [55]. Un altro fattore di interesse è il modulo elastico, che gioca un ruolo importante nel processo di osteointegrazione di queste protesi, in quanto una elevata rigidezza rispetto alla struttura ossea circostante può comportare uno sbilanciamento nella distribuzione dei carichi e con il tempo indebolire fino a degradare l'osso del femore. Al variare delle diverse direzioni di costruzioni, dalla ricerca scientifica non si sono notate sostanziali differenze tra i relativi valori di modulo elastico [55]. Le prove con cui sono stati ottenuti quest'ultimi risultati si sono effettuate con parametri di regolazione del processo fissati in partenza, facendo quindi variare solamente l'orientazione dei provini. Studi più recenti hanno poi dimostrato una correlazione tra l'*hatch spacing* e la densità relativa del materiale ottenuto mediante SLM [56]. A partire da questo concetto si è fissata l'*hatch spacing* ottimale e si sono realizzati dei provini con diverse orientazioni, per poi sottoporli a prova di trazione. Come risultato finale si è ottenuto che il provino costruito con direzione perpendicolare al banco di lavoro ha presentato un valore di allungamento percentuale conforme con la normativa ASTM F1108-14 per le leghe di Titanio in ambito biomedicale [56]. La scelta dell'orientazione verticale porta con sé numerosi vantaggi che si possono riassumere in un migliore sfruttamento del volume di lavoro, con la possibilità di ottimizzare i tempi di fermo macchina e una migliore qualità di finitura del componente abbinata a proprietà meccaniche conformi con le normative vigenti per il tipo di applicazione. Inoltre, è importante sottolineare come questa configurazione permetta l'utilizzo di supporti nella sola parte prossimale dello stelo femorale, non influenzando quindi a livello di finitura superficiale le zone interessate dal processo di osteointegrazione.

4.3 Principali parametri di processo

La fabbricazione additiva basata sul metodo SLM costituisce un processo di produzione mediante l'utilizzo di un raggio di energia laser, come fonte di calore, per fondere in maniera selettiva strati successivi di particelle di polvere metallica consentendo la produzione automatica di parti senza la necessità di utensili, con un'elevata rapidità di formazione ed efficienza. La produzione di componenti attraverso la tecnologia AM è fortemente influenzata dalle impostazioni iniziali dei macchinari, in generale per la regolazione del processo si può agire sui parametri del fascio laser, strategie di scansione e caratteristiche dello strato di polvere metallica. Ad esempio, una corretta combinazione tra la potenza del laser, la velocità di scansione, l'*hatch spacing* e spessore dello strato di polveri influisce in maniera determinante sulle caratteristiche del prodotto finale in termini sia di proprietà meccaniche che di finitura superficiale. L'utilizzo di un'impostazione di stampa inappropriata può generare una fabbricazione del metallo con bassa densità relativa a causa della generazione di difetti quali cricche, porosità o inclusioni; inoltre, l'instaurarsi di elevati gradienti termici può generare tensioni a livello del componente e influenzare la microstruttura del metallo.

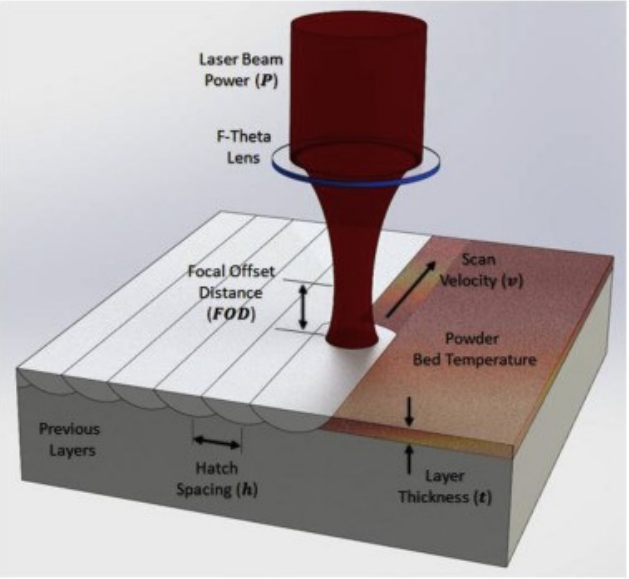

Figura 4.3. Parametri di processo per la lavorazione SLM [57]

4.3.1 Parametri del fascio laser

I parametri di processo principali riguardanti il laser si possono identificare nella potenza e nella dimensione della zona colpita dal fascio (*spot laser*). Nel processo SLM, l'irradianza (densità di energia) del fascio laser non è uniformemente distribuita, ma assume il suo valore massimo al centro e diminuisce progressivamente allontanandosi da esso, con un andamento che segue la distribuzione a campana di Gauss. Per convenzione si assume che la dimensione dello spot laser sia rappresentata dalla distanza a cui la densità di energia risulta ridotta di un termine pari a $1/e^2$ rispetto al valore massimo registrato al centro. Altri fattori quali la lunghezza d'onda, la frequenza e la durata degli impulsi non hanno grande rilevanza nell'influenza delle proprietà del componente. La potenza laser necessaria per la lavorazione varia a seconda della temperatura di fusione del metallo e della proprietà di assorbenza del letto di polvere, che a sua volta è condizionata dalla tipologia del materiale e dalla morfologia, dimensione e densità delle particelle [54].

A parità di altri parametri, la potenza del laser svolge un ruolo cruciale nella densità finale del componente. Aumentandola, infatti, si verifica un iniziale aumento della densità che poi diminuisce leggermente quando si utilizzano eccessive velocità di flusso nell'area di fusione, le quali favoriscono l'intrappolamento dei gas. Si può verificare anche una lieve diminuzione della densità finale del componente in presenza dei cosiddetti "fenomeni di *balling*" (Figura 4.6). Questi, consistono nella formazione di piccole sfere (pressappoco uguali alla dimensione del fascio) che causano delle tracce discontinue con una scarsa finitura superficiale. Queste sfere, infatti, si generano quando la potenza del laser non è sufficiente e la velocità di scansione è troppo elevata. Risulta di conseguenza cruciale la scelta di questi parametri, per evitare di generare incorrette fusioni delle particelle di polvere metallica.

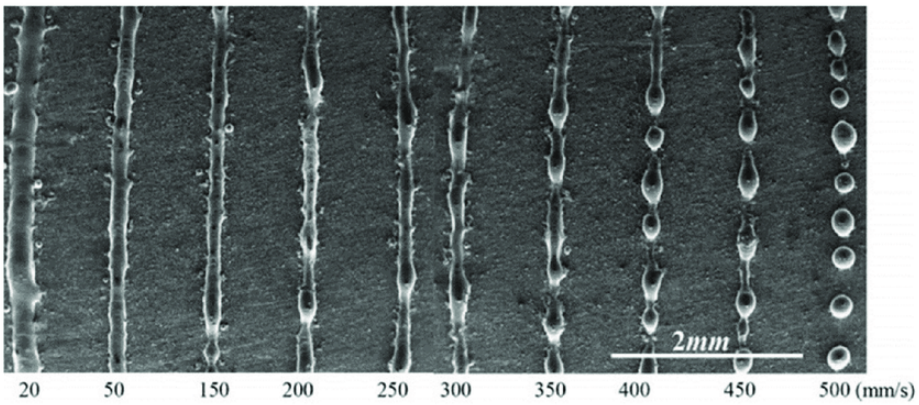

Figura 4.4. Fenomeno di balling [58]

A parità di altri parametri, esaminando gli intervalli di potenza del laser si è notato che in corrispondenza di elevati valori (compresi tra 200 W e 300 W), la porosità e la rugosità diminuiscono e la microstruttura peggiora. D'altro canto, con l'utilizzo di alte potenze, si è rilevata una fusione metallica più omogenea, che ha capacità di riempire le cavità e le fessure. Nell'ottica di considerare il miglioramento della porosità e rugosità del materiale, che come evidenziato precedentemente risultano diminuite all'aumentare dell'intervallo di potenza del laser, si è arrivati alla conclusione che, uniformando la distribuzione dell'energia termica si è in grado di ridurre le zone di solidificazione non uniformi, riducendo così la possibilità dell'insorgenza di rugosità e porosità superficiali. Inoltre, il rischio di generare una microstruttura più grossolana è correlato ad una velocità di scansione troppo elevata, che non permette la corretta solidificazione della superficie. È necessario dunque gestire i parametri di processo e il controllo della temperatura, mediante la regolazione della potenza laser, per concepire un materiale avente tutte le proprietà microstrutturali bilanciate. In generale, le potenze troppo basse impediscono una corretta penetrazione del calore causando un'incompleta rifusione degli strati precedenti. Questo comporta, di conseguenza, una minore adesione tra di essi generando una microstruttura meno omogenea e una qualità minore del componente. Di fatto, in questo intervallo (compreso tra 50 W e 150 W), si è verificato un aumento della porosità, con una distribuzione irregolare correlata alla morfologia delle tracce di fusione e alla maggior presenza di aree in cui la fusione è incompleta, influenzando negativamente lo spessore uniforme della polvere [59].

Durante il processo SLM, il raggio laser effettua una scansione della superficie del letto di polveri ad una velocità prestabilita. Il risultato di questa scansione comporta un aumento delle temperature di lavorazione creando una pozza di liquido che si raffredda e solidifica velocemente a causa di un gradiente di temperatura molto elevato, comportando il possibile insorgere di stress termici, segregazioni e precipitazioni di fasi non equilibrate [60]. Il lungo mantenimento della polvere ad alte temperature può causare un processo di sinterizzazione allo stato solido riducendo così la finitura superficiale e l'accuratezza dimensionale del pezzo [54]. All'interno della famiglia della temperatura di scansione vi sono diversi parametri che influenzano in modo maggiore o minore le diverse proprietà del pezzo finito, nello specifico si può quindi suddividere questo gruppo di fattori in temperatura del letto di polveri, temperatura della polvere nella riserva e uniformità delle temperature.

4.3.2 Strategia di scansione

I parametri che rientrano nella strategia di scansione ricoprono tutti un ruolo significativo nell'influenza sulle proprietà finali del componente e si possono riassumere in tre aspetti: velocità di scansione, *hatch spacing* e schema di scansione. La velocità di scansione, ossia la rapidità con cui si muove il fascio laser sul *layer* di polvere, assieme alla potenza del laser incide sulla quantità di calore rilasciata su una specifica superficie del letto di polvere. Con velocità di scansione minori, il laser si soffermerà per più tempo su una determinata area raggiungendo così profondità di fusione più elevate e ottenendo una pozza di fusione di dimensioni maggiori. Di conseguenza, utilizzando potenze del laser relativamente basse, sarà necessaria una velocità contenuta per ottenere una completa fusione del substrato [54]. La potenza laser combinata alla velocità di scansione incide notevolmente su: larghezza della traccia del laser, dimensione e morfologia della pozza di fusione. La prima aumenta proporzionalmente alla potenza laser, mentre diminuisce al crescere della velocità di scansione (Figura 4.7) [61].

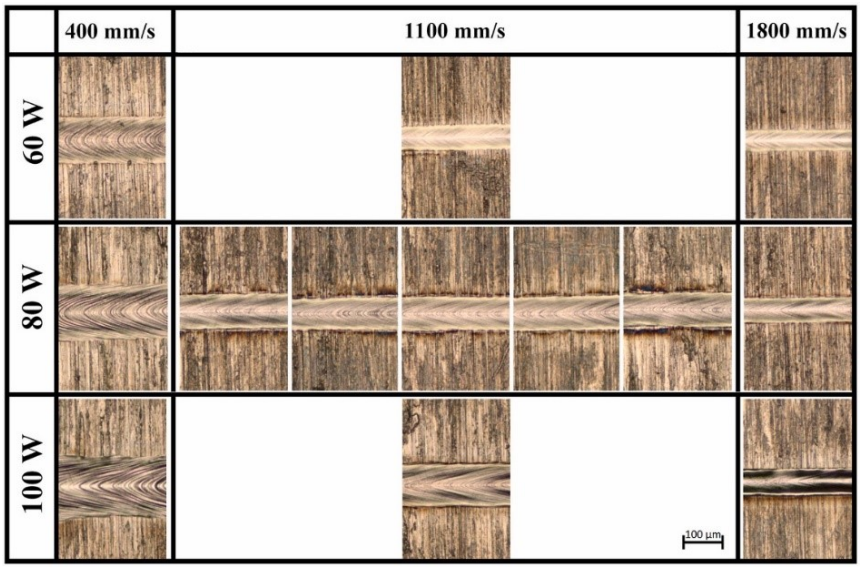

Figura 4.5. Variazione della larghezza della traccia del laser in funzione di potenza del laser e velocità di scansione [61]

Per quanto riguarda la pozza di fusione, bisogna innanzitutto chiarire che esistono due modalità di fusione che dipendono dalla densità di energia assorbita dal letto di polvere. Una è rappresentata dalla modalità di conduzione, la quale avviene quando l'energia rilasciata è relativamente bassa. Di conseguenza il metallo viene fuso localmente senza una vaporizzazione rilevante e la diffusione del calore avviene per conduzione e convezione all'interno della pozza di fusione. L'altra modalità avviene quando la densità di energia rilasciata è abbastanza elevata da causare la vaporizzazione del materiale metallico quindi, la formazione di una densa nube di vapore, costituita da agglomerati di particelle, provoca una respinta del metallo fuso all'interno della zona ancora inalterata generando una cavità, detta *keyhole*. Questa modalità è caratterizzata da una considerevole profondità di penetrazione e un'elevata efficienza energetica, tuttavia il processo è relativamente instabile e può generare porosità. D'altro canto, tra i vantaggi della modalità di conduzione possiamo citare una buona stabilità del processo e la scarsa formazione di difetti come porosità, crepe e spruzzi, dal momento che viene alterata in misura minore la zona della pozza di fusione [62]. Nella (Figura 4.8) possiamo notare il cambiamento della morfologia della pozza al variare della potenza laser e della velocità di scansione.

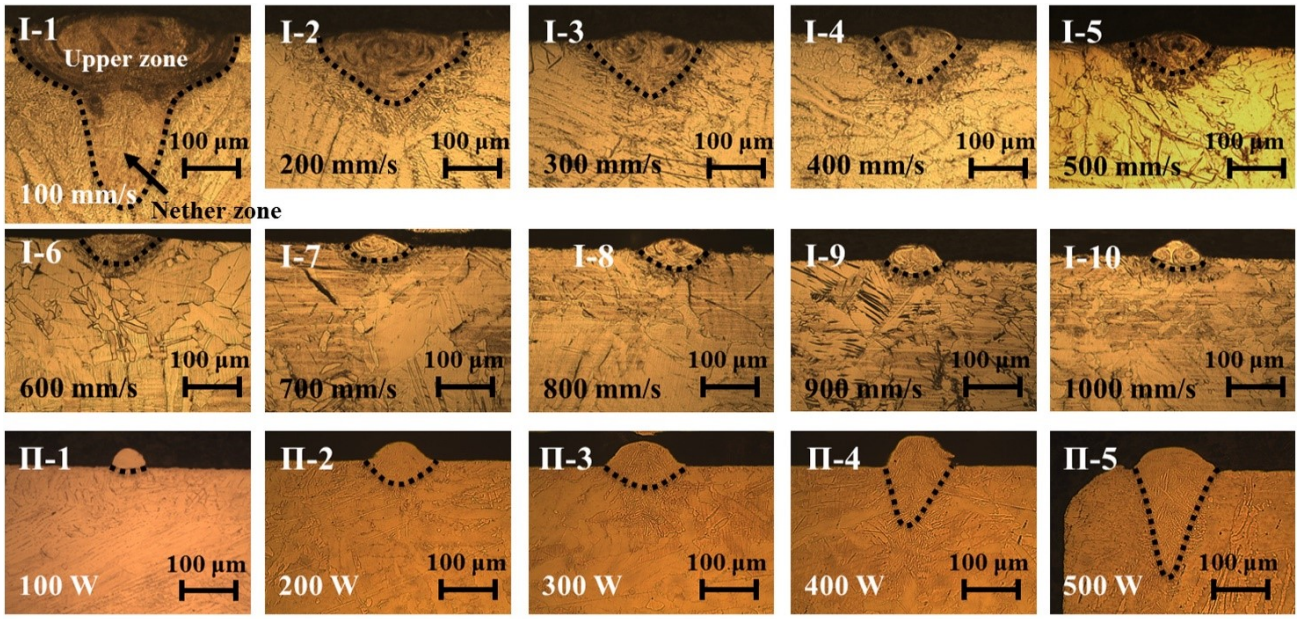

Figura 4.8. Sezioni trasversali di pozze di fusione con diverse velocità di scansione (I P=200W) e potenze laser (II v=400m/s) [62]

Durante il passaggio del fascio laser, la polvere viene fusa e depositata istantaneamente, ma una parte del substrato sarà soggetta a rifusione per conduzione del calore. Di conseguenza, la pozza di fusione può essere suddivisa in tre zone: la zona di deposizione (DZ) nella parte superiore, la zona di rifusione (RZ) nella parte inferiore e la zona alterata dal calore (HAZ) nell'area circostante alla pozza di fusione. Nella (Figura 4.9) viene rappresentata la sezione trasversale del bagno di fusione della modalità *keyhole*, che presenta una forma più allungata e stretta rispetto a quella della modalità di conduzione che risulta più ellittica e meno profonda (Figura 4.10) [62].

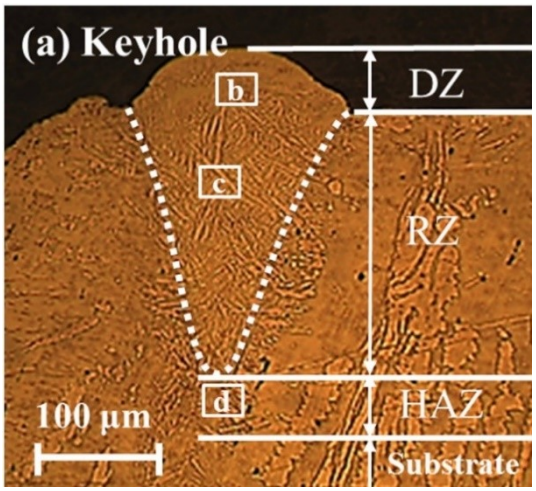

Figura 4.9. Sezione trasversale della pozza di fusione per la modalità keyhole. [62]

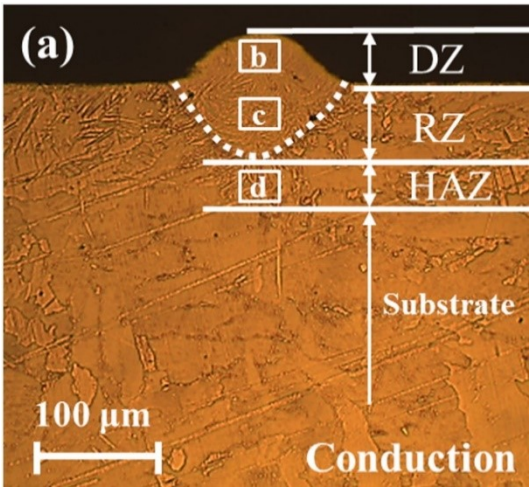

Figura 4.10. Sezione trasversale della pozza di fusione per la modalità di conduzione [62]

L' *hatch spacing* (Figura 4.11) rappresenta la distanza fra due linee di scansione parallele. In altre parole, indica la distanza tra le zone dei punti segnati dagli assi dei fasci laser lungo il loro percorso. Per garantire la produzione di componenti solidi e privi di difetti, è necessario assicurarsi che le tracce di fusione delle linee di scansione adiacenti si sovrappongano in maniera opportuna, al fine di ottenere una corretta fusione della polvere ed una efficace coesione tra i diversi passaggi successivi, evitando che tra due strisce adiacenti rimanga dello spazio vuoto.

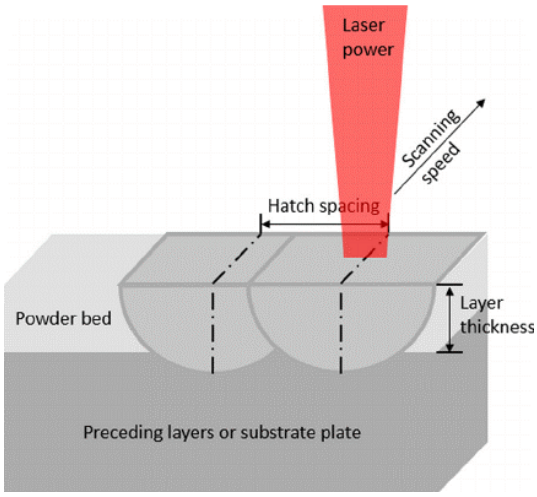

Figura 4.11 Hatch spacing [63]

Per schema di scansione si intende il percorso che segue il laser per la lavorazione della porzione di strato interessato. La scansione avviene principalmente con il susseguirsi di due metodologie: la modalità di contorno e la modalità di riempimento. Con la prima vengono scansionati inizialmente i bordi della sezione trasversale del componente di un determinato *layer*, per ottenere una buona precisione e finitura superficiale adeguata. Si procede poi con la fase di riempimento per la lavorazione dell'area rimanente dello strato da realizzare. Un metodo diffuso di riempimento è la tecnica di rasterizzazione che consiste nello spostare il laser progressivamente lungo un asse di una quantità equivalente all' *hatch spacing*, mentre scorre ripetutamente per l'intera lunghezza della sezione lungo l'altro asse. Talvolta l'area da riempire viene suddivisa in strisce, scansionate in sequenza e modificandone l'orientazione ad ogni *layer*, oppure in quadrati (Figura 4.12), che vengono scansionati con angoli di inclinazione differenti. A volte si ricorre ad un pattern di scansione casuale così da evitare un andamento preferenziale per le tensioni residue derivanti dalla scansione. Si può verificare come le tecniche di scansione più utilizzate e preferibili per i materiali metallici siano quelle che agiscono per suddivisione in strisce o quadrati.

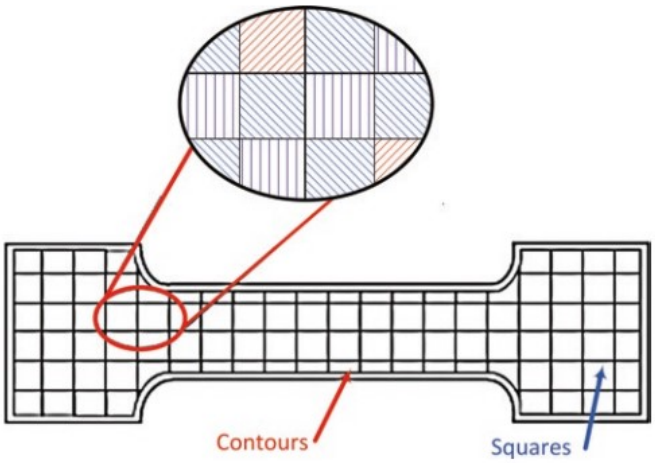

Figura 4.12 Strategie di scansione utilizzate nel processo SLM [54]

La variazione dell'orientazione e della posizione del pezzo in macchina influenza la strategia di scansione determinando un preciso tipo di pattern piuttosto che un altro. Questa variazione può portare ad una diversa distribuzione delle sollecitazioni residue nel pezzo o ad una sua distorsione rispetto alla forma che sarebbe risultata se fosse stato lavorato in un'altra posizione. Di conseguenza la collocazione del pezzo all'interno della macchina è influente in maniera significativa sulla sua realizzazione e sulle caratteristiche finali del prodotto [54].

4.3.3 Caratteristiche dello strato di polvere

La dimensione media delle polveri, la morfologia e la distribuzione sono tutti fattori che influiscono sulla densità del letto di polveri prima del passaggio del laser e sul flusso di polvere (*flowability*), cioè sulla capacità di un materiale in polvere di fluire. In generale l'utilizzo di polveri fini è preferibile in quanto garantisce una migliore finitura superficiale, ma possono essere anche dannose poiché favoriscono la reattività con i gas ed ostacolano la perfetta stesura della polvere a causa delle maggiori forze superficiali. Inoltre, l'utilizzo di grana più fine può generare un moto del letto di polvere dovuto al flusso dei gas presente nella zona di lavoro, l'innalzamento delle polveri può ostacolare il fascio laser a causa della interferenza con le particelle. Un fattore considerato altrettanto importante è la disomogeneità delle dimensioni delle particelle con una granulometria del letto di polveri contenuta all'interno di un intervallo di valori. Le dimensioni differenti delle particelle influiscono sull'impacchettamento del letto di polvere, facendo sì che le particelle di più piccole dimensioni occupino gli spazi vuoti lasciati da quelle di dimensioni maggiori [54].

La granulometria della polvere varia in base ai risultati che si vogliono ottenere ma generalmente, tenuto conto dei precedenti fattori, si predilige una granulometria compresa tra 20-63 µm, con particelle di forma sferica per una migliore scorrevolezza, in modo da ottenere una buona uniformità dell'altezza dello strato e garantire un assorbimento omogeneo del fascio laser. Lo spessore dello strato deve essere scelto con attenzione, in relazione agli altri parametri, per assicurare una penetrazione sufficiente del bagno di fusione negli strati precedenti e fare in modo di avere un'adeguata interazione tra i *layer*. Tuttavia, uno spessore eccessivamente ridotto risulta dannoso perché, oltre ad aumentare i tempi di costruzione del pezzo, causa anche cambiamenti nelle proprietà microstrutturali e meccaniche degli strati precedenti dovuti ad una loro ripetuta esposizione ciclica alle alte temperature [54].

4.4 Ottimizzazione dei parametri

In termini di regolazione del processo di fabbricazione per SLM, si può affermare che esiste un elevato numero di fattori che entrano in gioco nel determinare le qualità del prodotto finale, ne deriva che trovare l'insieme dei parametri che riescano a garantire contemporaneamente buona finitura, assenza di difetti strutturali e tempi di produzione ridotti sia molto complesso. Nella maggior parte dei casi si deve arrivare ad un compromesso; infatti, la ricerca del raggiungimento di ottime proprietà meccaniche del pezzo spesso va a discapito dei costi di produzione e viceversa. Si deduce quindi come l'ottimizzazione dei parametri sia molto importante a livello industriale al fine di trovare il corretto bilanciamento del processo. In letteratura numerosi sono gli studi scientifici svolti con l'obbiettivo di massimizzare le proprietà meccaniche dei componenti cercando di restare entro limiti di costo contenuti. Al fine di raggiungere questo risultato ci si concentra principalmente sulla regolazione della potenza laser, velocità di scansione, *hatch spacing* e spessore dello strato di polveri depositato. In linea generale questi quattro fattori controllano in maniera efficace la qualità del processo andando ad influire sulla densità del materiale stampato, sulla microstruttura cristallina e sulle proprietà meccaniche del componente [61]. Il fatto che il risultato della fabbricazione sia influenzato contemporaneamente da più fattori implica che non ci si può concentrare nella ricerca di un unico valore ottimale per ogni singolo parametro, ma piuttosto occorre cercare la corretta combinazione di essi.

Ad esempio, effettuando una ricerca in letteratura sulla potenza laser ottimale per la lavorazione della lega Ti6Al4V non si troverà un unico valore concorde con tutti gli studi scientifici, ma si può intuire la proporzionalità che esiste tra l'energia depositata e il volume di materiale lavorato nell'unità di tempo. Per questo motivo si è stabilita una relazione che comprenda i quattro parametri principali, definendo così la densità di energia volumetrica secondo la seguente relazione:

$$E_v = \frac{P}{v \cdot h \cdot t} \qquad \left[J/mm^3\right] \tag{1}$$

Nella quale si indica con $P\ [W]$ la potenza laser, $v\ [mm/s]$ la velocità di scansione, $h\ [mm]$ la spaziatura del tratteggio e $t\ [mm]$ lo spessore dello strato [64]. Il fatto di riassumere questi quattro fattori in un'unica variabile permette di confrontare più agevolmente i risultati ottenuti per via sperimentale e definire così intervalli ottimali di regolazione del processo. La densità di energia volumetrica è infatti utilizzata come indice per definire condizioni di lavoro in cui possono insorgere o meno difetti di natura strutturale nel materiale, ciò è possibile correlando questo parametro con la densità relativa ottenuta nei campioni realizzati mediante SLM. I risultati di uno studio di questo tipo, effettuato sulla lega di Titanio biomedicale, sono riportati nel grafico in (Figura 4.13) il quale mostra indicativamente dei valori ottimali di densità di energia in grado di fornire valori di densità relativa superiore al 99,7%, con il picco di massimo nell'intervallo compreso nella zona II di lavoro [65].

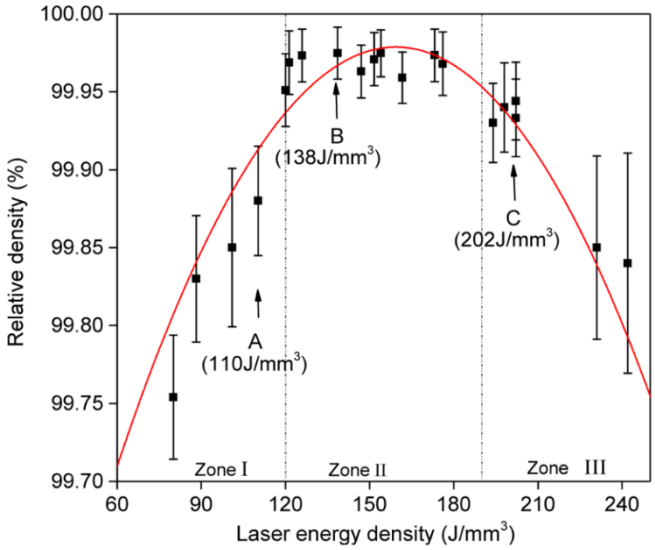

Figura 4.63. Andamento densità relativa in funzione della densità di energia volumetrica [65]

In altri studi invece si è adottato un approccio diverso, partendo da una spaziatura dei tratteggi e dallo spessore dello strato fissati a priori, si sono effettuate osservazioni su come la potenza laser e la velocità di scansione influissero sull'apporto termico del bagno di fusione e di conseguenza sulla microstruttura finale ottenuta [66]. Da questo punto di vista è stato utile adottare come parametro di confronto la densità di energia lineare, definita dalla seguente relazione:

$$E_v = \frac{P}{v} \qquad \left[J/mm\right] \tag{2}$$

dove, nuovamente, $P\,[W]$ è la potenza laser, $v\,[mm/s]$ è la velocità di scansione. L'osservazione sperimentale afferma che ad una maggiore densità di energia lineare corrisponde un riscaldamento più ampio della zona interessata a fusione con conseguente gradiente di temperatura più contenuto. Regolando singolarmente i due parametri mantenendo costante l'altro, si è verificato come a parità di potenza laser aumentando la velocità di scansione si ottengono maggiori gradienti termici con conseguente precipitazione di fase martensitica. Viceversa, a velocità costante, all'aumentare della potenza si riesce a contenere l'effetto del gradiente e le velocità di raffreddamento sono più modeste [66].

Come anticipato nel (paragrafo 4.2), studi hanno dimostrato come anche l'*hatch spacing* influisca in maniera significativa sulla densità relativa del componente prodotto. Fissando ad esempio i parametri di potenza, velocità di scansione e spessore dello strato, i valori di densità relativa dei pezzi prodotti calano bruscamente oltre un certo valore di *hatch spacing*, a causa dell'insorgere di difetti tra le scie di fusione parallele [56]. Nel grafico in (Figura 4.14) si può notare l'andamento dei vari risultati ottenuti con una potenza laser di 100 W, una velocità di scansione di 1400 mm/s e uno spessore dello strato di 25 μm, per la lavorazione della lega di Titanio biomedicale.

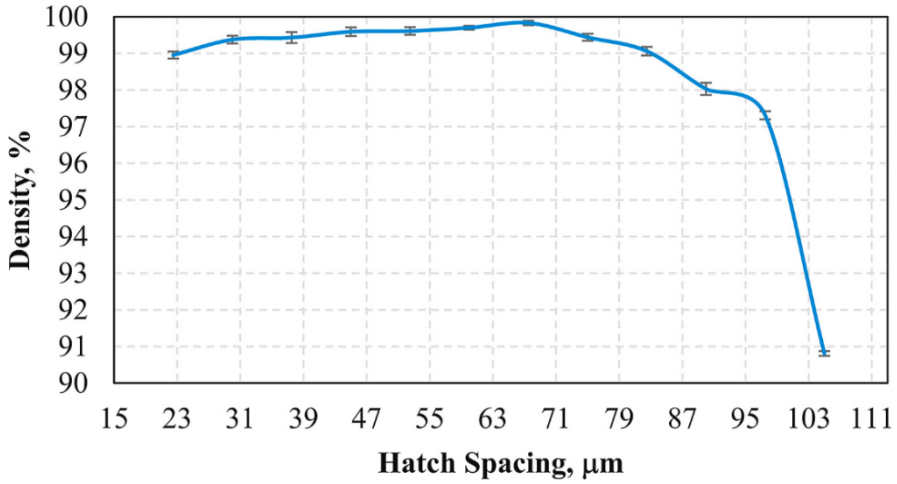

Figura 4.14. Andamento densità relativa in funzione della spaziatura di tratteggio [56]

In linea generale quindi si può affermare che, nella regolazione dei parametri di lavoro di un determinato materiale, non esiste un valore univoco per ogni singolo parametro ma si deve tener conto della sinergia che si instaura durante la lavorazione. La potenza e la velocità di scansione sono determinanti sia da un punto di vista qualitativo che anche in termini di tempistiche di lavorazione. Fissati questi due parametri occorre valutare correttamente l'*hatch spacing* per massimizzare la densità del pezzo prodotto, inoltre lo spessore dello strato di polvere deve essere tale da garantire una corretta fusione delle particelle tra i vari piani, senza l'inclusione di difetti nella struttura. Nel caso in esame, per la scelta dei parametri di lavorazione ci si è basati sulla letteratura scientifica, seguendo uno studio sulla lega Ti6Al4V mirato ad ottenere i requisiti meccanici minimi del materiale prescritti dalla normativa ASTM F3001-14 mediante fabbricazione additiva di provini [61]. La corretta combinazione dei parametri di potenza laser e velocità si è ottenuta per iterazione di tentativi esaminando a microscopio ottico la morfologia del bagno di fusione, l'obbiettivo da raggiungere in questa prima fase era quello di evitare di creare un bagno di fusione di tipo *keyhole*, al fine di diminuire la possibilità dell'insorgere di difetti e porosità. Questo risultato si è ottenuto con valori di potenza laser di 80 W e una velocità di scansione a 1125 mm/s, mentre lo spessore dello strato è stato fissato a priori ad un'altezza di 25 µm. La ricerca dell'*hatch spacing* ottimale è stata poi effettuata tenendo costanti i primi tre parametri e variando a passi di 7,5 µm la spaziatura in un intervallo compreso tra 22,5 µm e 67,5 µm.

Per ogni valore sono stati prodotti dei provini per la prova di trazione con orientamento verticale alla tavola e analizzando i dati si è concluso che l'*hatch spacing* ottimale per massimizzare sia la densità relativa che l'allungamento percentuale è pari a 45 µm. I parametri ottimali sono riassunti in (Tabella 4.2), con l'utilizzo di questi valori si sono raggiunte densità relative pari al 99,92% con un allungamento percentuale conforme alla normativa [61].

Ai fini della nostra ricerca si è deciso di assumere questi valori dei parametri per l'impostazione del processo di lavoro (Tabella 4.2), considerando sia il superamento dei requisiti normativi [61], che il riscontro con il grafico riportato in (Figura 4.13) [65]. Calcolando infatti il valore di densità di energia volumetrica per questo gruppo di parametri si ottiene un valore di 63,21 J/mm^3 corrispondente alla zona I di lavoro. Inoltre, considerando la vicinanza di parametri con cui è stato ottenuto il grafico (Figura 4.14) [56], si può verificare la corrispondenza con una condizione di lavoro che garantiva una elevata densità relativa.

Tabella 4.2. Parametri ottimali di lavoro

Parametro	**Valore**
Potenza Laser	$80\ W$
Velocità di scansione	$1125\ mm/s$
hatch spacing	$45\ \mu m$
Spessore dello strato	$25\ \mu m$

5. Operazioni post-processing e verifica della qualità

La fabbricazione additiva mediante SLM è in grado di produrre componenti prossimi alla forma finale, che in alcuni casi posso entrare già in funzione una volta estratti dal letto di polvere e sottoposti a pulizia o sabbiatura. Nella maggior parte dei casi però, per la realizzazione dei pezzi, è prevista la necessità dei supporti di stampa che richiederanno la loro rimozione e la rifinitura delle superfici del componente attraverso l'utilizzo di utensili come, ad esempio, frese o mole abrasive. Talvolta il processo SLM è caratterizzato da elevati gradienti di temperatura tra gli strati che possono comportare tensioni termiche, inoltre la rapida solidificazione dal bagno non è esente da fenomeni di segregazione nel grano cristallino [64]. Esistono studi che dimostrano come alcuni trattamenti termici possono favorire una ridistribuzione della struttura attraverso il meccanismo di diffusione a beneficio delle proprietà meccaniche. In questo capitolo verranno tratte le operazioni di post-processing necessarie per la finitura del pezzo e la relativa verifica delle tolleranze prescritte, si valuteranno poi alcuni trattamenti per migliorare le proprietà meccaniche e favorire la biocompatibilità, infine verranno elencati i test da svolgere secondo normativa per ottenere l'idoneità della protesi con conformità alle direttive della Comunità Europea.

5.1 Operazioni di post-processing

Come descritto nel capitolo precedente, per la realizzazione del componente in fase di stampa 3D è necessario prevedere un supporto nella parte prossimale della protesi in corrispondenza del collo, una volta estratto il pezzo dalla macchina si deve procedere quindi con la rimozione del supporto che può essere fatta tramite taglio e successiva rifinitura per abrasione. L'alterazione superficiale che ne deriva da questa operazione non è considerata problematica per due motivi: il primo è che si tratta di una porzione esterna all'innesto nella struttura ossea, il secondo riguarda invece il collo dello stelo che sarà sottoposto ad una seconda lavorazione di asportazione, per andare in accoppiamento con la testa sferica del femore. Per quanto riguarda quest'ultimo aspetto in fase di descrizione del modello CAD si sono riportate delle prescrizioni di tolleranze geometriche e dimensionali non realizzabili direttamente con il processo SLM, per questo è da prevedere una successiva lavorazione in un centro a controllo numerico concentrata unicamente sulla parte terminale del collo. Visto il crescente numero degli interventi per la sostituzione totale dell'anca, negli ultimi anni si sono create nel mercato soluzioni mirate per la fabbricazione di questi componenti.

Per la realizzazione della superficie conica di accoppiamento una possibile modalità è l'utilizzo di un utensile montato su un sistema ad asse U programmabile [67]. Questa attrezzatura, montata sulla testa rotante di un centro di lavoro, permette a pezzo fermo l'esecuzione delle lavorazioni di sgrossatura e finitura asportando il sovrametallo previsto in fase di progettazione del modello. La realizzazione di questa lavorazione sarà da effettuare dopo il trattamento termico e dopo il rivestimento del pezzo, in quanto sarà così possibile recuperare l'eventuale distorsione o alterazione dimensionale derivante dai cicli di riscaldamento e raffreddamento. Per quanto riguarda le tolleranze dimensionali prescritte esistono dei calibri che misurano la conicità, tuttavia le dimensioni sono piccole per rientrare nel loro campo di misura. La procedura di verifica può quindi essere effettuata tramite un calibro ad anello, per il controllo del diametro e della rispettiva posizione lungo l'asse. Le tolleranze geometriche di rettilineità e circolarità potrebbero risultare più complesse da verificare a causa della forma del pezzo, una soluzione potrebbe essere l'utilizzo di un sistema di fissaggio, analogo a quello adoperato in fase di lavorazione alle macchine utensili, e un comparatore che, attraverso una traslazione e una rotazione relativa tra strumento e pezzo, verifichi l'escursione della superficie rispetto all'asse geometrico.

5.2 Trattamento di ricottura

La microstruttura della lega Ti6Al4V ha la caratteristica di comprendere due fasi α e β che collaborano per conferire al materiale elevata resistenza e buona duttilità, l'equilibrio delle due fasi però può essere alterato nei componenti prodotti mediante SLM in quanto la concentrazione di energia localizzata, impiegata per portare a fusione parzialmente o completamente le polveri, fa sì che si instaurino alti gradienti di temperatura con conseguenti velocità di raffreddamento elevate. Questo fattore è fortemente condizionato dalla velocità di scansione del laser e dalla geometria del componente, in alcuni casi può provocare la precipitazione di una fase martensitica denominata α' [68].

In letteratura è dimostrato come il trattamento di ricottura sia quello più indicato per applicazioni in ambito medico in quanto consente la ridistribuzione delle tensioni e incrementa le proprietà meccaniche in termini di duttilità. L'intervallo di temperature più indicato è tra 800°C e 900°C, nel campo di transizione allotropica del titanio, per un tempo di permanenza di 2 ore e successivo raffreddamento lento in forno [64].

Durante questo trattamento avviene il fenomeno della diffusione che permette di omogeneizzare la concentrazione degli elementi e fa sì che avvenga la decomposizione della fase α' in α + β, gli effetti di questo processo sono la riduzione della durezza e della tensione di snervamento a vantaggio della duttilità. Inoltre, la fase martensitica presenta bassa resistenza alla corrosione, la riduzione in percentuale di quest'ultima dopo la ricottura conferisce ai pezzi una minor propensione alla corrosione rispetto ad un componente messo in esercizio subito dopo la fabbricazione per SLM [68].

5.3 Rivestimento superficiale

Lo strato superficiale della protesi svolge un ruolo principale nella determinazione di riuscita dell'intervento, in quanto è sede dei processi di integrazione e crescita biomolecolare che si attuano dopo l'intervento tra la componente protesica e la matrice ossea ospitante. Oltre alla morfologia geometrica della superficie, che comprende lo stato di rugosità e porosità del materiale, giocano un ruolo importante anche gli elementi chimici presenti all'interfaccia. Quest'ultimi, infatti, devono proteggere il metallo dalla corrosione e garantire una migliore osteointegrazione possibile favorendo la crescita ossea. Per questo motivo numerosi trattamenti superficiali e rivestimenti sono tutt'ora oggetto di ricerca al fine di elevare le caratteristiche di biocompatibilità, soprattutto per le leghe di Titanio. Una delle tecniche principali, ad esempio, è l'ossidazione elettrochimica (*Micro-Arc Oxidation*, MAO) che prevede l'immersione del pezzo in un bagno elettrolitico per realizzare la deposizione di ioni di calcio e fosforo sulla superficie mediante ossidazione anodica, si crea quindi un rivestimento rugoso a base di ossidi in grado di aumentare la bioattività e la durezza superficiale [69]. Altri studi dimostrano come il trattamento di nitrurazione abbia risultati benefici nel campo delle protesi, incrementando la durezza superficiale si migliorano le proprietà tribologiche del componente e aumenta anche la resistenza alla corrosione, riducendo così nel tempo il rilascio di ioni metallici e il conseguente processo di osteolisi [70]. Un'ulteriore soluzione è la deposizione di un rivestimento di idrossiapatite mediante l'utilizzo della tecnica *High Velocity Flame Spray*, che rappresenta una variante di spruzzatura termica, per depositare su superfici materiali metallici o minerali a partire da polveri. In letteratura si è dimostrato come questo rivestimento applicato alla lega di Titanio abbia aumentato la resistenza alla corrosione e favorito la proliferazione ossea [71]. Nel caso in esame occorre fare alcune considerazioni in fase di scelta del trattamento, nello specifico si deve tener presente che durante la realizzazione del modello si è prevista una prescrizione di porosità superficiale nella porzione dello stelo che andrà inserita

nel femore, l'eventuale rivestimento deve quindi essere compatibile in termini di aderenza e dimensione dei pori. Inoltre, si vogliono evitare trattamenti che coinvolgano tutta la superficie del pezzo in quanto potrebbe poi risultare problematica la lavorazione di tornitura per realizzare la porzione conica del collo del femore. Si deve valutare quindi una soluzione in grado di realizzare una distribuzione del rivestimento uniforme sulla parte interessata, che ben aderisca alla geometria complessa della superficie. La deposizione per spruzzatura potrebbe risultare non omogenea e le tecniche per diffusione in soluzione liquida o gassosa sono tuttora oggetto di ricerca. Al momento studi dimostrano che i risultati migliori si ottengono mediante deposizione di idrossiapatite con la tecnica MAO [72],[30]. Si può adottare quindi quest'ultima soluzione con l'immersione nel bagno elettrolitico per la porzione dello stelo compresa tra il collare e la punta distale, preservando così la parte superiore che andrà in accoppiamento con la testa sferica del femore.

5.4 Test di resistenza

L'introduzione nel mercato di un qualsiasi dispositivo medico è regolamentata a livello Europeo ed è previsto che ogni produttore invii ad un organismo notificato una documentazione che dimostri la conformità ai Requisiti Generali di Sicurezza e Prestazione presenti nell'Allegato I del Regolamento (UE) 745/2017. L'ente verifica il rispetto dei requisiti e, per conto dell'autorità competente nazionale, consente al produttore di apporre la marcatura di Conformità Europea (CE) necessaria per la vendita del prodotto. La Commissione Europea viene incontro ai produttori emanando delle norme che prescrivono le indicazioni da seguire affinché vengano rispettati i requisiti del Regolamento, il fabbricante è libero di seguire o meno a tali normative, tuttavia se le modalità di verifica dei requisiti si attengono alla relativa normativa si presuppone l'automatica conformità del prodotto [73]. Nell'ambito degli impianti di sostituzione totale dell'anca le normative di riferimento sono principalmente la EN ISO 21534:2009 che definisce i requisiti generali per qualsiasi dispositivo medico per la sostituzione dei giunti articolari, e la EN ISO 21535:2023 che riporta i requisiti specifici per le protesi d'anca. La seconda normativa prescrive, tra le varie indicazioni, anche quelle relative alle prove di resistenza che i diversi componenti devono superare al fine di ottenere la conformità. Nel merito della verifica dello stelo femorale è indicato di fare riferimento ai seguenti standard:

- ISO 7206-4:2010 riguardante i metodi di prova per verificare le proprietà di resistenza degli steli femorali, per la sostituzione totale o parziale dell'articolazione dell'anca.
- ISO 7206-6:2013 inerente ai metodi di prova per la resistenza della regione del collo dello stelo femorale, per la sostituzione totale o parziale dell'articolazione dell'anca.

5.4.1 Test dello stelo femorale (ISO 7206-4:2010)

Il principio della prova si basa sull'applicazione di un carico ciclico sulla testa dello stelo femorale in modo da indurre tensioni di compressione assiale, flessione e torsione, per una durata di cicli stabilita oppure fino alla rottura del componente. Lo stelo è fissato su un supporto rigido per immersione in un mezzo solido quale può essere cemento osseo acrilico o resina epossidica, l'inclinazione e la profondità di immersione del pezzo nel mezzo di fissaggio sono precisate nella normativa e variano in funzione di tre classi di lunghezza dello stelo. La macchina di prova deve agire verticalmente e applicare un carico che dipende dalla lunghezza dello stelo con un errore massimo ±2% e una frequenza sinusoidale che va da 1 a 30 Hz. Deve essere presente una strumentazione che monitori il carico applicato e la deformazione verticale, la quale non deve superare ±0,2 mm. In caso di superamento dei limiti prescritti la prova deve essere arrestata automaticamente e, in ogni caso, terminare al raggiungimento di 5 milioni di cicli. Per la lunghezza dello stelo in esame il carico dovrà variare tra 200 N e 2300 N, si dovranno scegliere sei campioni da testare sull'intero lotto di produzione e la prova si può considerare superata se tutti e sei i pezzi resistono al numero di cicli prescritto senza rompersi o riportare deformazioni plastiche. In (Figura 5.1) è schematizzato il posizionamento del componente nel mezzo solido e si mostra la direzione di azione del carico applicato dalla macchina.

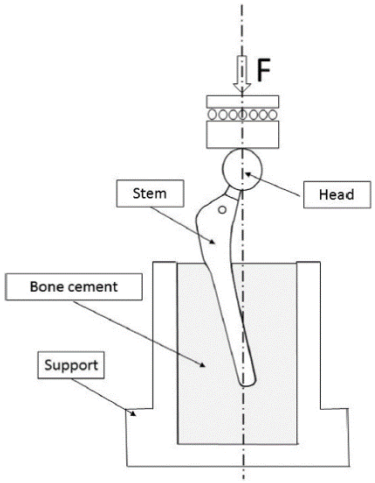

Figura 5.7. Schematizzazione delle condizioni di prova dello stelo [73]

5.4.2 Test della regione del collo dello stelo femorale (ISO 7206-6:2013)

La prova ha lo scopo di testare la resistenza a fatica della regione del collo dei componenti femorali, nell'ambito delle protesi di sostituzione dell'articolazione dell'anca. Le condizioni di fissaggio sono similari alla precedente prova con la differenza che l'immersione nel mezzo solido deve essere effettuata fino al livello di resezione ossea ±2 mm, con angoli di inclinazione specificati in normativa. L'applicazione del carico avverrà sempre in direzione verticale con uno scostamento compreso nel ±2% sul valore massimo, la frequenza deve essere compresa tra 1 Hz e 30 Hz. La strumentazione del macchinario deve controllare i valori del carico e la deformazione verticale massima, che non deve superare i ±0,4 mm. In caso di eccedenza dei parametri dai valori nominali la prova si deve arrestare in automatico. Il carico deve variare tra un minimo di 500 N e un massimo di 5340 N per un totale di 10 milioni di cicli, la prova si considera superata se sei campioni, presi dal lotto di produzione, portano a termine il test senza rotture o deformazioni plastiche. Di seguito è riportata una schematizzazione delle condizioni di fissaggio del componente e della direzione di carico durante la prova (Figura 5.2).

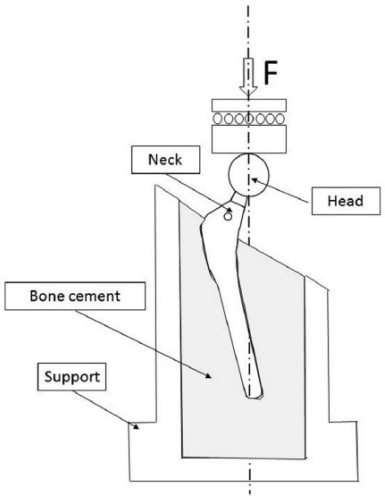

Figura 5.8 Schematizzazione delle condizioni di prova del collo femorale [73]

Conclusioni

In questo lavoro di tesi si è analizzata la progettazione della produzione, mediante fabbricazione additiva, della componente stelo femorale nell'ambito delle protesi d'anca. Dopo una presentazione inziale sullo stato dell'arte di questa famiglia di tecnologie produttive, si sono elencati i relativi campi di applicazione nell'ambito protesico, analizzando i vantaggi e gli svantaggi rispetto ad un processo produttivo mediante tecniche di lavorazione tradizionali. È stata effettuata poi una trattazione sui materiali metallici che meglio si prestano a soddisfare i requisiti tecnico-funzionali di questo ambito applicativo e che possono essere impiegati per realizzare componenti mediante fabbricazione additiva. Tra i vari esempi di componenti protesiche ci si è concentrati nell'ambito della protesi per la sostituzione totale dell'articolazione dell'anca, nello specifico si è scelto di analizzare la progettazione e la produzione della componente stelo femorale. Dalla letteratura scientifica si sono potuti ricavare le dimensioni di massima per lo sviluppo di un modello CAD tridimensionale, riportando le principali misure che caratterizzano la morfologia del componente, definendo le tolleranze geometrico-dimensionali e specificando la finitura superficiale; il tutto necessario per garantire un corretto accoppiamento con le altre parti del giunto articolare. Si è fatta poi un'analisi concentrata sulle funzioni dello strato superficiale ricavando le caratteristiche che la protesi deve presentare al fine di favorire un corretto processo di osteointegrazione. Nello specifico basandosi su articoli scientifici si è riportata una porosità dello strato corticale con dimensioni medie dei pori pari a 600 μm per uno spessore di 3mm, questa finitura si estende in tutta la porzione longitudinale dello stelo che andrà inserita nel femore del paziente. Dalla presentazione iniziale sui materiali disponibili in campo biomedico, si è scelto di realizzare la protesi con la lega di titanio Ti6Al4V per sfruttare al meglio le sue caratteristiche di biocompatibilità con la struttura ossea, come una elevata resistenza alla corrosione abbinata ad una buona duttilità. Inoltre, rispetto ad altre leghe metalliche il suo modulo elastico risulta più contenuto preservando la struttura ossea dal fenomeno di *stress-shielding*, ovvero il prolungarsi nel tempo di una condizione di scarico per il femore che può portare, con il passare degli anni, alla degradazione della sua struttura. In seguito, si sono analizzate le varie tecnologie produttive rientranti nell'ambito della fabbricazione additiva, individuando il processo di *Selective Laser Melting* come quello più adatto per la produzione della componente protesica in esame. Questa scelta è stata motivata dall'adattabilità di questa tecnologia a realizzare forme complesse con il materiale selezionato, garantendo ottimi valori di densità relativa abbinati al controllo efficace delle caratteristiche meccaniche mediante i parametri di lavorazione.

Una volta determinata la migliore tecnologia, si è scelto come macchinario più opportuno il modello HBD-200 che presenta dimensioni di lavoro consone all'ingombro del particolare e permette una impostazione dei parametri adeguati alla produzione di oggetti in lega di Titanio. Per produrre il componente occorre poi fare una valutazione dell'orientazione del pezzo, rispetto al sistema di riferimento della macchina, e definire il posizionamento dei sostegni di stampa. Valutando le possibili soluzioni, si è optato per la costruzione del componente con direzione dello stelo verticale a vantaggio della qualità di finitura e delle caratteristiche meccaniche. Segue poi un'analisi dei principali parametri di processo e di come influiscono sia sulla qualità del prodotto finale che sulla microstruttura del materiale. Sulla base della letteratura scientifica, è stata poi trattata un'ottimizzazione di questi fattori al fine di garantire i requisiti meccanici prescritti dalla normativa ASTM F3001-14 per la lega di Titanio, nel dettaglio di seguito si riportano i valori ottimali per i parametri principali:

- Potenza Laser 80 W,
- Velocità di scansione 1125 mm/s,
- *hatch spacing* 45 μm,
- Spessore dello strato 25 μm.

A seguito del processo di realizzazione mediante fabbricazione additiva, si rivelano necessarie delle operazioni di finitura del componente prima della messa in esercizio. Si sono prescritte infatti la rimozione dei supporti di stampa e la realizzazione della lavorazione alle macchine utensili, per realizzare la parte conica del collo dello stelo che andrà in accoppiamento con la testa sferica del femore. Sarà necessario poi verificare il rientro delle dimensioni nelle tolleranze prescritte per questa lavorazione, secondo le indicazioni fornite nel paragrafo relativo alle operazioni di post-processing. Al fine di garantire la combinazione di buone proprietà meccaniche e favorire la biocompatibilità del componente si sono prescritti: un trattamento di ricottura a 800-900°C per un tempo di due ore, al fine di omogeneizzare la struttura e ridurre le tensioni residue, e un trattamento di rivestimento superficiale di deposizione di Idrossiapatite attraverso ossidazione elettrochimica in bagno elettrolitico. Al fine di garantire la conformità al Regolamento Europeo 745/2017, si sono spiegate le prove di resistenza da effettuare per soddisfare i Requisiti Generali di Sicurezza e Prestazione, allo scopo di ottenere la marcatura CE del componente. Le modalità di test riportate fanno riferimento alle normative della Comunità Europea inerenti alla componente protesica in esame, in particolare la ISO 7206 che tratta i mezzi di prova e le relative condizioni di carico per la verifica della resistenza a fatica.

Bibliografia

[1] Fabbricazione additiva; www.3ds.com/it/make/solutions/additive-manufacturing; ultimo accesso 9 ottobre 2023

[2] Wang, Y., Tan, Q., Pu, F., Boone, D., & Zhang, M. (2020). A review of the application of additive manufacturing in prosthetic and orthotic clinics from a biomechanical perspective. *Engineering*, *6*(11), 1258-1266.

[3] Meng, M., Wang, J., Huang, H., Liu, X., Zhang, J., & Li, Z. (2023). 3D printing metal implants in orthopedic surgery: Methods, applications and future prospects. *Journal of Orthopaedic Translation*, *42*, 94-112.

[4]https://3dz.it/i-vantaggi-della-stampa-3d/#:~:text=ai%20metodi%20tradizionali.,Veloce,in%20real%20time%20il%20progetto; Ultimo accesso 9/10/23

[5] Davoodi, E., Montazerian, H., Mirhakimi, A. S., Zhianmanesh, M., Ibhadode, O., Shahabad, S. I., ... & Toyserkani, E. (2022). Additively manufactured metallic biomaterials. *Bioactive Materials*, *15*, 214-249.

[6]Pothala, S., & Raju, M. J. (2023). Recent advances of metallic bio-materials in additive manufacturing in biomedical implants–A review. *Materials Today: Proceedings*.

[7] Murr, L. E. (2020). Global trends in the development of complex, personalized, biomedical, surgical implant devices using 3D printing/additive manufacturing: A review. *Medical Devices & Sensors*, *3*(6), e10126.

[8] Liu, W., Liu, S., & Wang, L. (2019). Surface modification of biomedical titanium alloy: micromorphology, microstructure evolution and biomedical applications. *Coatings*, *9*(4), 249.

[9] Harun, W. S. W., Kamariah, M. S. I. N., Muhamad, N., Ghani, S. A. C., Ahmad, F., & Mohamed, Z. (2018). A review of powder additive manufacturing processes for metallic biomaterials. *Powder Technology*, *327*, 128-151.

[10] Losic, D. (2021). Advancing of titanium medical implants by surface engineering: Recent progress and challenges. *Expert opinion on drug delivery*, *18*(10), 1355-1378.

[11] Miyazaki, T., Kim, H. M., Kokubo, T., Ohtsuki, C., Kato, H., & Nakamura, T. (2002). Mechanism of bonelike apatite formation on bioactive tantalum metal in a simulated body fluid. *Biomaterials*, *23*(3), 827-832.

[12] Harun, W. S. W., Kamariah, M. S. I. N., Muhamad, N., Ghani, S. A. C., Ahmad, F., & Mohamed, Z. (2018). A review of powder additive manufacturing processes for metallic biomaterials. *Powder Technology*, *327*, 128-151.

[13] Kajima, Y., Takaichi, A., Kittikundecha, N., Nakamoto, T., Kimura, T., Nomura, N., ... & Wakabayashi, N. (2018). Effect of heat-treatment temperature on microstructures and mechanical properties of Co–Cr–Mo alloys fabricated by selective laser melting. *Materials Science and Engineering: A*, *726*, 21-31.

[14] Saldivar-Garcia, A. J., & Lopez, H. F. (2004). Temperature effects on the lattice constants and crystal structure of a Co-27Cr-5Mo low-carbon alloy. *Metallurgical and materials transactions A*, *35*, 2517-2523.

[15] Disegi, J. A., & Eschbach, L. (2000). Stainless steel in bone surgery. *Injury*, *31*, D2-D6.

[16] Mettalic materials, J.R. Davies (Ed.), Handbook of Materials for Medical Devices, ASM International, Materials Park, Ohio, 2003

[17] Yeung, K. W. K., Poon, R. W. Y., Liu, X. Y., Ho, J. P. Y., Chung, C. Y., Chu, P. K., ... & Cheung, K. M. C. (2005). Corrosion resistance, surface mechanical properties, and cytocompatibility of plasma immersion ion implantation–treated nickel-titanium shape memory alloys. *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, *75*(2), 256-267.

[18] Yeung, K. W. K., Poon, R. W. Y., Liu, X. Y., Ho, J. P. Y., Chung, C. Y., Chu, P. K., ... & Cheung, K. M. C. (2005). Investigation of nickel suppression and cytocompatibility of surface-treated nickel-titanium shape memory alloys by using plasma immersion ion implantation. *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, *72*(3), 238-245.

[19] Yeung, K. W. K., Poon, R. W. Y., Liu, X. Y., Ho, J. P. Y., Chung, C. Y., Chu, P. K., ... & Cheung, K. M. C. (2005). Corrosion resistance, surface mechanical properties, and cytocompatibility of plasma immersion ion implantation–treated nickel-titanium shape memory alloys. *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, *75*(2), 256-267.

[20] Putra, N. E., Mirzaali, M. J., Apachitei, I., Zhou, J., & Zadpoor, A. A. (2020). Multi-material additive manufacturing technologies for Ti-, Mg-, and Fe-based biomaterials for bone substitution. *Acta biomaterialia*, *109*, 1-20.

[21] Ferrández-Montero, A., Lieblich, M., Benavente, R., González-Carrasco, J. L., & Ferrari, B. (2020). Study of the matrix-filler interface in PLA/Mg composites manufactured by Material Extrusion using a colloidal feedstock. *Additive manufacturing*, *33*, 101142.

[22] Shahinpoor, M. (Ed.). (2020). *Fundamentals of smart materials*. Royal Society of Chemistry.

[23] Zhang, Y., Attarilar, S., Wang, L., Lu, W., Yang, J., & Fu, Y. (2021). A review on design and mechanical properties of additively manufactured NiTi implants for orthopedic applications. *International Journal of Bioprinting*, *7*(2).

[24] Farber, E., Zhu, J. N., Popovich, A., & Popovich, V. (2020). A review of NiTi shape memory alloy as a smart material produced by additive manufacturing. *Materials Today: Proceedings*, *30*, 761-767.

[25] Gail Baura. Chapter 18 - Total hip prostheses. *Medical Device Technologies (Second Edition) 2021*, Pages 451-482, ISBN 9780128119846.

[26] Kim JT, Yoo JJ. Implant Design in Cementless Hip Arthroplasty. *Hip Pelvis. 2016* Jun;28(2):65-75.

[27] Cortis, G., Mileti, I., Nalli, F., Palermo, E., & Cortese, L. (2022). Additive manufacturing structural redesign of hip prostheses for stress-shielding reduction and improved functionality and safety. *Mechanics of Materials*, *165*, 104173.

[28]https://www.skf.com/it/products/rolling-bearings/principles-of-rolling-bearing-selection/bearing-selection-process/bearing-interfaces/tolerances-for-bearing-seats-and-abutments/tolerances-for-tapered-seats. Ultimo accesso in data 10/11/2023.

[29] Rosales-Leal, Juan Ignacio, et al. Effect of roughness, wettability and morphology of engineered titanium surfaces on osteoblast-like cell adhesion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 365.1-3 (2010): 222-229.

[30] Chowdhury, S., & Arunachalam, N. (2023). Surface functionalization of additively manufactured titanium alloy for orthopaedic implant applications. *Journal of Manufacturing Processes*, *102*, 387-405.

[31] Cappellini, C., Malandruccolo, A., Abeni, A., & Attanasio, A. (2023). A feasibility study of promoting osseointegration surface roughness by micro-milling of Ti-6Al-4V biomedical alloy. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, *126*(7-8), 3053-3067.

[32] Sarraf, M., Rezvani Ghomi, E., Alipour, S., Ramakrishna, S., & Liana Sukiman, N. (2021). A state-of-the-art review of the fabrication and characteristics of titanium and its alloys for biomedical applications. *Bio-design and Manufacturing*, 1-25.

[33] Hamizan, N. S., Shuib, S., Ghani, A. R. A., Abdullah, A. H., Zain, M. R. A. M., Saeid, N. H., & Aziz, I. (2023, June). Design for additive manufacturing (DfAM) for hip prosthesis for 3D printing. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2571, No. 1). AIP Publishing.

[34] Yang, J., Li, H., Xu, L., & Wang, Y. (2022). Selective laser sintering versus conventional lost-wax casting for single metal copings: A systematic review and meta-analysis. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, *128*(5), 897-904.

[35] Mazzoli, A. (2013). Selective laser sintering in biomedical engineering. *Medical & biological engineering & computing*, *51*, 245-256.

[36] Esmaeilizadeh, R., Ali, U., Keshavarzkermani, A., Mahmoodkhani, Y., Marzbanrad, E., & Toyserkani, E. (2019). On the effect of spatter particles distribution on the quality of Hastelloy X parts made by laser powder-bed fusion additive manufacturing. *Journal of Manufacturing Processes*, *37*, 11-20.

[37] Cao, L. (2021). Mesoscopic-scale numerical investigation including the influence of scanning strategy on selective laser melting process. *Computational Materials Science*, *189*, 110263.

[38] Toyserkani, E., Sarker, D., Ibhadode, O. O., Liravi, F., Russo, P., & Taherkhani, K. (2021). Metal additive manufacturing.

[39] Fayazfar, H., Salarian, M., Rogalsky, A., Sarker, D., Russo, P., Paserin, V., & Toyserkani, E. (2018). A critical review of powder-based additive manufacturing of ferrous alloys: Process parameters, microstructure and mechanical properties. *Materials & Design*, *144*, 98-128.

[40] Keshavarzkermani, A., Esmaeilizadeh, R., Ali, U., Enrique, P. D., Mahmoodkhani, Y., Zhou, N. Y., ... & Toyserkani, E. (2019). Controlling mechanical properties of additively manufactured hastelloy X by altering solidification pattern during laser powder-bed fusion. *Materials Science and Engineering: A*, *762*, 138081.

[41] Olsson, R., Powell, J., Palmquist, A., Brånemark, R., Frostevarg, J., & Kaplan, A. F. (2019). Formation of osseointegrating (bone integrating) surfaces on titanium by laser irradiation. *Journal of Laser Applications*, *31*(2).

[42] https://it.wikipedia.org/wiki/Fusione_laser_selettiva_di_metalli. Ultimo accesso 10/11/23.

[43] Kolamroudi, M. K., Asmael, M., Ilkan, M., & Kordani, N. (2021). Developments on electron beam melting (EBM) of Ti–6Al–4V: A Review. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, *74*, 783-790.

[44] Biamino, S., Penna, A., Ackelid, U., Sabbadini, S., Tassa, O., Fino, P., ... & Badini, C. (2011). Electron beam melting of Ti–48Al–2Cr–2Nb alloy: Microstructure and mechanical properties investigation. *Intermetallics*, *19*(6), 776-781.

[45] https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/electron-beam-melting. Ultimo accesso 10/11/23.

[46] Ahn, D. G. (2021). Directed energy deposition (DED) process: State of the art. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, *8*, 703-742.

[47] Herzog, D., Seyda, V., Wycisk, E., & Emmelmann, C. (2016). Additive manufacturing of metals. *Acta Materialia*, *117*, 371-392.

[48]https://www.3ds.com/it/make/guide/process/directed-energy-deposition. Ultimo accesso 8/11/23.

[49] Cramer, C. L., Nandwana, P., Lowden, R. A., & Elliott, A. M. (2019). Infiltration studies of additive manufacture of WC with Co using binder jetting and pressureless melt method. *Additive Manufacturing*, *28*, 333-343.

[50] Du, W., Ren, X., Ma, C., & Pei, Z. (2017, November). Binder jetting additive manufacturing of ceramics: A literature review. In *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition* (Vol. 58493, p. V014T07A006). American Society of Mechanical Engineers.

[51] https://www.3dnatives.com/it/binder-jetting-stampa-3d-060920219/. Ultimo accesso 08/11/23.

[52] https://www.aniwaa.com/. Ultimo accesso in data 10/11/23.

[53] https://www.aniwaa.com/product/3d-printers/hbd-shanghai-hanbang-united-3d-tech-hbd-200/. Ultimo accesso in data 10/11/23.

[54] Additive Manufacturing Technologies. Third Edition. Ian Gibson, David Rosen, Brent Stucker, Mahyar Khorasani.

[55] Simonelli, M., Tse, Y. Y., & Tuck, C. (2014). Effect of the build orientation on the mechanical properties and fracture modes of SLM Ti–6Al–4V. *Materials Science and Engineering: A*, *616*, 1-11.

[56] Hacısalihoğlu, I., Yıldiz, F., & Çelik, A. (2021). The effects of build orientation and hatch spacing on mechanical properties of medical Ti–6Al–4V alloy manufactured by selective laser melting. *Materials Science and Engineering: A*, *802*, 140649.

[57] Shipley, H., McDonnell, D., Culleton, M., Coull, R., Lupoi, R., O'Donnell, G., & Trimble, D. (2018). Optimisation of process parameters to address fundamental challenges during selective laser melting of Ti-6Al-4V: A review. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, *128*, 1-20. Figura 1, accesso 7/11/23.

[58] https://www.mdpi.com/2076-3417/11/24/12053 . Ultimo accesso 7/11/23.

[59] Wang, Z., Xiao, Z., Tse, Y., Huang, C., & Zhang, W. (2019). Optimization of processing parameters and establishment of a relationship between microstructure and mechanical properties of SLM titanium alloy. *Optics & Laser Technology*, *112*, 159-167.

[60] L. Thijs, F. Verhaeghe, T. Craeghs, J. Van Humbeeck, J.P. Kruth, A study of the microstructural evolution during selective laser melting of Ti-6Al-4V, Acta Mater. 58 (9) (May 2010) 3303–3312.

[61] Kaya, G., Yıldız, F., Korkmaz, İ. H., Kaymaz, İ., Yetim, A. F., Ergüder, T. O., & Şen, Ç. (2023). Effects of process parameters on selective laser melting of Ti6Al4V-ELI alloy and parameter optimization via response surface method. *Materials Science and Engineering: A*, *885*, 145581.

[62] Yang, J., Han, J., Yu, H., Yin, J., Gao, M., Wang, Z., & Zeng, X. (2016). Role of molten pool mode on formability, microstructure and mechanical properties of selective laser melted Ti-6Al-4V alloy. *Materials & Design*, *110*, 558-570.

[63]https://www.researchgate.net/figure/SLM-process-parameters-laser-power-scanning-speed-hatch-spacing-and-layer-thickness_fig2_286497734; Ultimo accesso 7/11/23.

[64] Singla, A. K., Banerjee, M., Sharma, A., Singh, J., Bansal, A., Gupta, M. K., ... & Goyal, D. K. (2021). Selective laser melting of Ti6Al4V alloy: Process parameters, defects and post-treatments. *Journal of Manufacturing Processes*, *64*, 161-187.

[65] Han, J., Yang, J., Yu, H., Yin, J., Gao, M., Wang, Z., & Zeng, X. (2017). Microstructure and mechanical property of selective laser melted Ti6Al4V dependence on laser energy density. *Rapid Prototyping Journal*, *23*(2), 217-226.

[66] Attar, H., Ehtemam-Haghighi, S., Kent, D., Wu, X., & Dargusch, M. S. (2017). Comparative study of commercially pure titanium produced by laser engineered net shaping, selective laser melting and casting processes. *Materials Science and Engineering: A*, *705*, 385-393.

[67]https://cuttingtools.ceratizit.com/it/it/conoscenze-nel-campo-dellasportazione-truciolo/storie-di-successo/success-story-protesi-drsquoanca.html. Ultimo accesso in data 02/11/2023.

[68] Liang, Z., Sun, Z., Zhang, W., Wu, S., & Chang, H. (2019). The effect of heat treatment on microstructure evolution and tensile properties of selective laser melted Ti6Al4V alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, *782*, 1041-1048.

[69] Wang, Y., Yu, H., Chen, C., & Zhao, Z. (2015). Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys. *Materials & design*, *85*, 640-652.

[70] Kao, W. H., Su, Y. L., Horng, J. H., Huang, H. C., & Yang, S. E. (2015). Improved tribological, electrochemical and biocompatibility properties of Ti6Al4V alloy by gas-nitriding and Ti–C: H coating. *Surface and Coatings Technology*, *283*, 70-79.

[71] Sarao, T. P. S., Singh, H., & Singh, H. (2018). Enhancing biocompatibility and corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloy by surface modification route. *Journal of Thermal Spray Technology*, *27*, 1388-1400.

[72] Li, Y., Yang, W., Li, X., Zhang, X., Wang, C., Meng, X., ... & Guo, Z. (2015). Improving osteointegration and osteogenesis of three-dimensional porous Ti6Al4V scaffolds by polydopamine-assisted biomimetic hydroxyapatite coating. *ACS applied materials & interfaces*, *7*(10), 5715-5724.

[73] Pianigiani, S., & Villa, T. (2022). Biomechanical requirements for certification and quality in medical devices. In *Human Orthopaedic Biomechanics* (pp. 501-514). Academic Press.