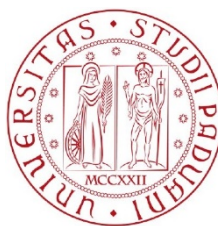


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE DII

Corso di laurea magistrale

in

INGEGNERIA AEROSPAZIALE



TESI DI LAUREA

**FABBRICAZIONE INNOVATIVA DI CLIPS
BIOASSORBIBILI IN LEGA DI MAGNESIO
AZ31 MEDIANTE LARGE STRAIN
EXTRUSION MACHINING**

RELATORE: Ch.^{ma} Prof.^{ssa} STEFANIA BRUSCHI

CORRELATORE: ing. RACHELE BERTOLINI

CANDIDATO: SBARAI STEFANO

MATRICOLA N° 1179112

ANNO ACCADEMICO 2019 - 2020

Indice

INTRODUZIONE	6
1 – EVOLUZIONE DEI MATERIALI IMPIEGATI NELL’AMBITO BIOMEDICALE.....	8
2 – IL MAGNESIO.....	13
2.1 – GENERALITÀ	13
2.2 – PROPRIETÀ DEL MAGNESIO.....	14
2.3 – CARATTERISTICHE E PROPRIETÀ TECNOLOGICHE DELLE LEGHE DI MAGNESIO	19
2.4 – CLASSIFICAZIONE E SPECIFICITÀ DELLE LEGHE DI MAGNESIO...21	
2.5 – L’IMPIEGO DEL MAGNESIO IN BIOMEDICINA.....	26
2.5.1 – GENERALITÀ.....	26
2.5.2 – COMPORTAMENTO FISIOLÓGICO DEL MAGNESIO: BIOCOMPATIBILITÀ E BIODEGRADABILITÀ	28
2.5.3 – COMPORTAMENTO MECCANICO DEL MAGNESIO IN BIOMEDICINA	30
3 – LARGE STRAIN EXTRUSION MACHINING	33
3.1 – PROCESSO LSEM E TRATTAMENTO DEL MAGNESIO	33
3.2 – MECCANICA E PRINCIPI DI FUNZIONAMENTO DEL PROCESSO LSEM.....	35
3.3 – EFFETTI DEL PROCESSO LSEM SULLA MICROSCRUTTURA	37
4 – LAVORAZIONI E CARATTERIZZAZIONE SPERIMENTALE DEL MATERIALE	43
4.1 – TRATTAMENTI TERMICI.....	43
4.2 – LAVORAZIONE	44

4.3 – CARATTERIZZAZIONE DEL TRUCIOLO	46
4.3.1 – ANALISI MICROGRAFICA	46
4.3.2 – ANALISI DELLE FIGURE DI POLO	49
4.3.3 – PROVE MECCANICHE	51
4.3.4 – TEST DI CORROSIONE IN SBF: MISURE DI PERDITA DI PESO	57
4.4 – CONCLUSIONI	61
5 – PIEGATURA DELLA LAMIERA.....	62
5.1 – GENERALITÀ	62
5.2 – STATO DI DEFORMAZIONE E DI TENSIONE	64
5.2.1 – STATO DI DEFORMAZIONE.....	64
5.2.2 – LO STATO DI SOLLECITAZIONE	66
5.2.3 – <i>SPRINGBACK EFFECT</i> : IL RECUPERO ELASTICO.....	68
5.2.4 – COMPENSAZIONE DEL RITORNO ELASTICO	70
5.3 – TIPOLOGIE DI PIEGA.....	72
5.3.1 – PIEGATURA A “V”	72
5.3.1 – PIEGATURA AD “U”	74
5.4 – I FATTORI CHE INFLUENZANO LA PIEGABILITÀ.....	76
5.4.1 – INFLUENZA DELLE PROPRIETÀ MECCANICHE E DELLO STATO TENSIONALE	79
5.4.2 – LA DIREZIONE DI LAMINAZIONE E L’ANISOTROPIA DEL MATERIALE	80
5.4.3 – ALTRI FATTORI CHE INFLUENZANO I PROCESSI DI PIEGATURA.....	81
6 – TEST DI PIEGA: METODOLOGIE, STRUMENTAZIONE, PROCEDURE ED INTERPRETAZIONE	83
6.1 – TEST DI PIEGA: GENERALITA’	83
6.2 – TEST DI PIEGA A TRE PUNTI.....	86
6.2.1 – REQUISITI DELL’ APPARATO STRUMENTALE	86

6.2.3 – SETUP SPERIMENTALE: GLI STRUMENTI.....	89
6.2.4 – SETUP SPERIMENTALE: I CAMPIONI.....	90
6.2.5 – SETUP SPERIMENTALE: DISPOSITIVI PER LA PIEGATURA.....	92
6.3 – PROCEDURA DI ESECUZIONE DELLA PROVA.....	93
6.4 – RISULTATI FINALI E VALUTAZIONE DELLA PROVA	95
6.4.1 – CARATTERIZZAZIONE A FINE PROVA DI PIEGATURA	98
7 – LE CLIP EMOSTATICHE.....	101
7.1 – LEGATURE DI VASI SANGUIGNI: GENERALITA’	101
7.2 – DESIGN COMMERCIALE DELLE CLIPS EMOSTATICHE.....	104
7.3 – REALIZZAZIONE DELLE CLIPS EMOSTATICHE IN LEGA DI MAGNESIO AZ31B.....	107
7.4 – SIMULAZIONE NUMERICA.....	115
7.4.1 – MODELLAZIONE NUMERICA.....	115
7.4.2 – Risultati della simulazione – Modello MACRO.....	118
7.4.3 – Risultati della simulazione – Modello MICRO	121
8 – CHIUSURA OPERATIVA DELLE CLIPS IN MAGNESIO.....	125
8.1 – MODIFICA ALLA CONFIGURAZIONE GEOMETRICA STANDARD DELLE CLIPS	127
CONCLUSIONI	131
BIBLIOGRAFIA	135

INTRODUZIONE

Obiettivo di questa tesi sperimentale è dimostrare la fattibilità della produzione innovativa di clip chirurgiche utilizzando, per la prima volta, nastri bioassorbibili in lega di magnesio AZ31B caratterizzati da migliori performance di formabilità, acquisite a seguito di lavorazione *large strain extrusion machining*. Questo tipo di metallo bioassorbibile si sta infatti sempre più dimostrando una valida alternativa a quelli attualmente usati in applicazioni biomedica che rimangono permanentemente nell'organismo anche dopo aver svolto la loro funzione.

La tesi è articolata in otto capitoli: i primi due hanno lo scopo di fornire una panoramica generale sull'impiego dei metalli nel settore biomedico, sulla ricerca di materiali sostitutivi a quelli attualmente presenti, e su come il candidato migliore sia risultato essere il magnesio, in particolare la sua lega AZ31B, di cui vengono descritte le proprietà fisico-chimiche e tecnologiche e i diversi aspetti che ne incentivano il possibile utilizzo nel settore biomedicale.

Nel capitolo seguente si passa poi a descrivere il processo – eseguito in laboratorio – *Large Strain Extrusion Machining* (LSEM), alternativo e più performante rispetto a quello di laminazione convenzionale per la lavorazione di materiali HCP, evidenziando come, con tale tecnologia, sia possibile ottenere con un singolo passaggio un nastro continuo dalle evolute caratteristiche microstrutturali, che migliorano in modo significativo le prestazioni meccaniche e la duttilità (e quindi, in ultima analisi, la lavorabilità) del materiale.

Conclusa la parte introduttiva, l'elaborato riporta nel dettaglio le modalità di fabbricazione del nastro in lega di magnesio e la sua caratterizzazione, approfondendone le proprietà microstrutturali, le prestazioni meccaniche e quelle di resistenza alla corrosione. L'esauritiva caratterizzazione del materiale eseguita ha permesso di quantificare i miglioramenti conferiti dalla lavorazione LSEM, rispetto all'omologo nastro laminato AZ31 disponibile in commercio.

Successivamente viene introdotta la tematica del processo di piegatura, secondo step della catena di produzione delle clips. In questa fase è stato ideato e sviluppato il setup sperimentale opportuno per l'esecuzione del test di flessione a tre punti, volto a dimostrare l'aumento della duttilità del magnesio, e indagare quindi sulla sua capacità di essere più facilmente lavorato in piegatura.

Si è dunque proceduto con la progettazione del processo di piegatura per la realizzazione delle clips emostatiche bioassorbibili, riproducenti la geometria dello stesso impianto in titanio presente in commercio, esponendo nel dettaglio i risultati della sperimentazione.

A supporto di questi ultimi, è stato poi condotto uno studio, in collaborazione con AGH University of Science and Technology, per lo sviluppo di un modello multi-level di simulazione numerica in grado di valutare il processo di formatura su scala sia macro, per l'analisi del processo di formatura, che micro, per vedere nel dettaglio le eterogeneità locali dei materiali sulla base delle peculiari microstrutture che caratterizzano le strisce esaminate. Una successiva campagna sperimentale ha convalidato con successo i risultati numerici del modello analitico costruito.

Malgrado il successo ottenuto nella fabbricazione di una clip in magnesio che riproducesse quella già presente in commercio, l'indagine condotta sul suo effettivo funzionamento a chiusura non ha però portato risultati altrettanto positivi.

Per tale motivo l'ultima parte dell'elaborato si è interessata alla progettazione di una nuova configurazione di clip capace di soddisfare i requisiti necessari ad una chiusura funzionale ed integra.

Si è proceduto infine alla sua realizzazione e alla verifica del suo potenziale.

Quest'ultima verifica ha dato risultati più che positivi, dimostrando così l'idoneità assoluta del magnesio in lega AZ31 – lavorato per LSEM – ad essere impiegato per la fabbricazione di clips emostatiche.

CAPITOLO 1

EVOLUZIONE DEI MATERIALI IMPIEGATI NELL'AMBITO BIOMEDICALE



BIOTRONIK SE & CO.KG

La diffusione della pratica di eseguire impianti metallici in ambito medico ha subito evidenziato le caratteristiche che questi “bio-metalli” dovrebbero possedere per garantire il successo degli interventi chirurgici.

Tali materiali infatti, oltre ad avere adeguate proprietà meccaniche e di resistenza alla corrosione, per il fatto di essere corpi estranei inseriti all’interno di un organismo vivente devono possedere elevate caratteristiche di biocompatibilità.

Così, per quasi un secolo, sono stati usati impianti ortopedici e cardiovascolari costituiti da materiali inerti quali acciaio inossidabile, leghe a base di cobalto e leghe di titanio, metalli questi con eccellenti caratteristiche di resistenza alla corrosione, dotati di adeguate proprietà meccaniche e biocompatibilità clinicamente testata.

Si è visto però che nel tempo, per il fatto di rimanere permanentemente nel corpo anche dopo aver concluso la loro funzione, essi potevano causare seri problemi quali sintomatologie allergiche, complicazioni associate alla reazione immunitaria nei confronti dell’impianto, distorsione delle immagini diagnostiche o, ancora, fenomeni di decomposizione ed indebolimento dell’osso dovuto alle proprietà meccaniche dissimili tra materiale dell’impianto ed i costituenti del tessuto osseo¹.

¹ Il cosiddetto *stress-shielding*, che si verifica quando l’impianto trasporta una proporzione maggiore del carico applicato, per cui l’osso adiacente perde la sua densità venendo sottoposto ad un carico ridotto [1]

Lo stesso impianto, sempre per la lunga permanenza nel corpo umano, si è visto poter rilasciare ioni metallici potenzialmente tossici, cosa che, il più delle volte, rende inevitabile un'operazione chirurgica secondaria per la sua rimozione.

Tali limitazioni hanno stimolato i ricercatori a studiare nuovi materiali che, oltre alle caratteristiche sopra viste, avessero anche quella della biodegradabilità, per cui, una volta esaurita la loro funzione di fornire la necessaria integrità meccanica per il tempo utile alla rigenerazione dei tessuti, potessero essere capaci di degradarsi fino a dissolversi, rendendo non necessari ulteriori interventi invasivi secondari per la loro rimozione², con evidenti vantaggi, oltre che per la salute del paziente, anche di risparmio sui costi per il sistema sanitario nazionale.

Per quanto sopra esposto, oggi, anche in base ai risultati dell'ormai quasi secolare impiego, la progettazione e realizzazione di impianti per applicazioni chirurgiche è pertanto limitata dal particolare uso che se ne dovrà fare e, come brevemente anticipato, è necessariamente legata:

- alla loro biocompatibilità;
- alla naturale reazione del corpo umano, che tende a rigettare un qualsiasi corpo estraneo chirurgicamente introdotto;
- alla resistenza meccanica che è in grado di mantenere nel tempo;
- alle interferenze che possono causare in esami radiologici quali la tomografia computerizzata (TC) o la risonanza magnetica (MRI);
- al tasso di corrosione, che non deve essere né troppo lento, né troppo veloce.

Attualmente, la maggior parte degli impianti chirurgici sono realizzati in titanio puro (*Ti*) o sue leghe, materiale resistente e sufficientemente duttile che possiede un'eccellente biocompatibilità, caratteristica che serve a prevenire eventuali infiammazioni o rigetti. Il suo utilizzo massivo ha però, nel corso degli anni, portato alla luce degli aspetti critici che ne condizionano l'utilizzo nella chirurgia interna.

² Studi hanno dimostrato che la rimozione di impianti permanenti contribuisce fino al 30% di tutte le procedure eseguite in ortopedia [2]

In primo luogo l'elevata resistenza alla corrosione nel tempo, per cui ogni impianto costituito di tale materiale, non essendo riassorbibile nel corpo umano, vi rimane all'interno anche dopo la guarigione del paziente.

La loro rimozione può essere infatti estremamente difficoltosa, specie in taluni casi, primo fra tutti quello delle clips emostatiche, dove il numero di elementi utilizzato in una singola operazione – da 30 a 40 clips – rende elevato il rischio di ulteriori dolori e lesioni al paziente qualora dovesse essere sottoposto ad una seconda operazione chirurgica.

Inoltre, rimanendo permanentemente nel corpo, gli oggetti in titanio, benché biocompatibili, possono con l'andare del tempo provocare nei pazienti complicazioni clinicamente rilevanti quali reazioni infiammatorie, sintomatologie allergiche o ipersensibilità³.

Un altro aspetto sfavorevole del titanio è dovuto al suo coefficiente di assorbimento dei raggi X, molto più elevato rispetto a quello del tessuto umano, che provoca una sensibile riduzione della qualità delle immagini intorno alla ferita quando il paziente viene sottoposto ad accertamenti diagnostici radiologici.

È per superare questo tipo di controindicazioni che la ricerca si è volta verso la progettazione e realizzazione di impianti in sostanze diverse dal titanio che, pur dotate di una biocompatibilità ad esso comparabile, risultassero biodegradabili, in modo da rimanere nel corpo per il solo periodo necessario alla guarigione, trasformandosi poi in elementi fisiologicamente assorbibili.

Nei primi anni '90 del secolo scorso, diversi tentativi di sviluppare nuovi materiali avevano portato alla sintesi di polimeri biodegradabili a buona adesione e bassissima reattività tissutale che superavano molti dei limiti sopra citati, risultando oltretutto radiotrasparenti ed in grado di essere completamente assorbiti [3].

³ Esiste, ad esempio, della letteratura relativa ad alcuni pazienti che hanno manifestato reazioni allergiche allo ione titanio [3]

Per di più tali materiali erano, per la loro natura, facilmente modellabili in forme complesse, come facilmente modificabili erano anche le loro proprietà superficiali.

L'applicazione di questi impianti a base polimerica in campo medico-chirurgico è stata tuttavia limitata dai loro bassi valori di resistenza meccanica e del modulo di elasticità, che non permettono la realizzazione di impianti di ridotte dimensioni e adeguata resistenza strutturale.

Hanno inoltre evidenziato, nel momento in cui cominciano a degradarsi, la tendenza ad acidificare il tessuto circostante, con conseguenti infiammazioni, nonché a rilasciare nel fluido corporeo alcuni additivi utilizzati nella sintesi polimerica quali plastificanti, antiossidanti o stabilizzanti, risultati poi tossici e dannosi per il tessuto ospite.

La ricerca ha quindi rivolto l'attenzione nella direzione di altri materiali, in particolare verso quei metalli biodegradabili già precedentemente valutati ed il cui utilizzo era stato fortemente limitato da serie problematiche connesse alla loro natura.

I miglioramenti nella tecnologia di purificazione dei metalli e le recenti tecniche di produzione verificatisi negli ultimi decenni hanno infatti portato all'elaborazione di nuovi tipi di leghe biodegradabili di nuova generazione.

Di questi nuovi materiali, quello che più ha dimostrato di avere eccellenti caratteristiche di biocompatibilità e biodegradabilità e di risultare perciò, in opportune leghe, particolarmente valido per applicazioni biomedicali – quali la fissazione delle fratture scheletriche con viti ossee, *stent* cardiovascolari e altre applicazioni – è stato il magnesio.

Benché, a differenza del titanio, il magnesio avesse subito dimostrato avere un'ottima biodegradabilità, il suo utilizzo in forma pura era stato fortemente limitato da alcune criticità, prima fra tutte la velocità di corrosione troppo elevata in ambiente fisiologico a basso pH, velocità che si traduceva in una rapida degradazione delle proprietà meccaniche ed in un eccesso di produzione di idrogeno gassoso.

Altro fattore critico era risultata essere la scarsa duttilità e la bassa lavorabilità, dovuta questa all'elevata compattezza della sua struttura cristallina.

Per migliorare le sue proprietà meccaniche, grazie alle moderne tecnologie di produzione è stato però possibile creare una notevole quantità di nuove leghe, che sono state attentamente studiate per valutare quali fossero le più indicate per innesti nel corpo umano [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12].

Questi studi hanno permesso di rilevare come, dal punto di vista biomedicale, il magnesio migliorasse significativamente le sue proprietà quando associato in lega con elementi quali Al, Y, Ca, Zn, Sn, Si e Mn⁴.

⁴ Altri studi [7] hanno evidenziato un aumento della duttilità del magnesio quando usato in lega con elementi della famiglia delle terre rare ma, essendo tali elementi, risultati citotossici, non hanno potuto essere presi in considerazioni per impianti biomedici ed il loro utilizzo è stato limitato alla fabbricazione di parti automobilistiche.

CAPITOLO 2

IL MAGNESIO



2.1 – GENERALITÀ

L'impiego a livello industriale del magnesio, nonostante la sua grande diffusione come minerale sulla Terra, è stato nei decenni passati fortemente compromesso da alcune sue caratteristiche negative quali la sua scarsa resistenza alla corrosione, la spiccata reattività allo stato liquido o in polvere e, non ultimo, dai costi elevati sia della materia prima, sia della sua trasformazione (la produzione di magnesio metallico richiede, proprio per la sua alta reattività, una grossa quantità di energia). Tali caratteristiche ne hanno limitato l'uso solo a settori specifici in cui risultava comunque conveniente sfruttare la sua estrema leggerezza, quali quello aerospaziale, quello delle attrezzature sportive o quello della costruzione di particolari parti di veicoli da competizione.

La “stagione” del magnesio è cominciata verso la metà degli anni '80, quando i maggiori produttori di leghe sono stati in grado di mettere a punto un nuovo processo per la fabbricazione di leghe *iper-pure*, caratterizzate da una resistenza alla corrosione sensibilmente migliorata; contemporaneamente, l'utilizzo di processi di fonderia basati sulla pressocolata a camera calda hanno permesso un sensibile abbattimento dei costi di produzione.

Grazie a queste innovazioni è stato possibile progettare nuovi componenti in lega di magnesio in grado di sostituire convenientemente quelli tradizionalmente costruiti in acciaio o alluminio.

2.2 – PROPRIETÀ DEL MAGNESIO

Il magnesio (Mg), dodicesimo elemento della tavola periodica, è un metallo alcalino terroso leggero, abbastanza duro, di colore bianco argento, che occupa il terzo posto tra i metalli più abbondanti in natura e rappresenta circa il 2% della composizione della crosta terrestre (dopo ferro ed alluminio).

Si trova soprattutto sotto forma di carbonati e silicati, nello specifico come dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ e magnesite MgCO_3 ed è compatibile con molti elementi alliganti quali alluminio, zinco, calcio, argento, torio e zirconio.

È caratterizzato da una struttura a reticolo cristallino di tipo HCP (figura 2.1):

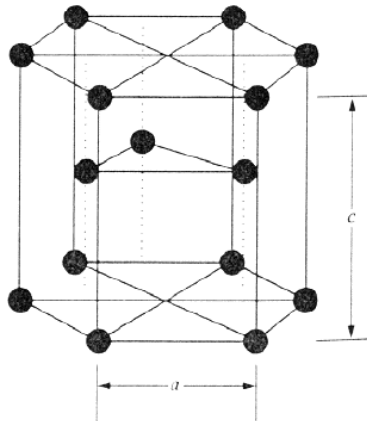


Figura 2.1 – cella cristallina esagonale compatta del magnesio⁵

I parametri di reticolo del metallo puro sono: $a = 0,32092$ nm e $c = 0,52105$ nm, con rapporto c/a pari a 1.6236 tale da rendere il metallo altamente impacchettato. È questa compattezza che, a temperatura ambiente, ne rende difficoltosa la deformazione plastica: tale disposizione atomica vede disponibili solo tre piani principali di scorrimento, ed è dunque responsabile della scarsa plasticità e della ridotta duttilità del materiale (il valore di allungamento percentuale a rottura del magnesio si attesta attorno a solo il 10%), fattori questi che rendono sempre

⁵ http://www.polismanettoni.altervista.org/alterpages/files/08Cap_libro.pdf

necessario, per il trattamento industriale di tale metallo, l'utilizzo di tecniche di deformazione plastica a caldo.

I sistemi di scorrimento nei metalli esagonali compatti sono quindi limitati allo scorrimento basale, a quello prismatico, agli scorrimenti piramidali di tipo I e di tipo II, nessuno dei quali è in grado di contribuire alla deformazione plastica in direzione $\langle c \rangle$ normale rispetto al piano, ben rappresentati in figura 2.2:

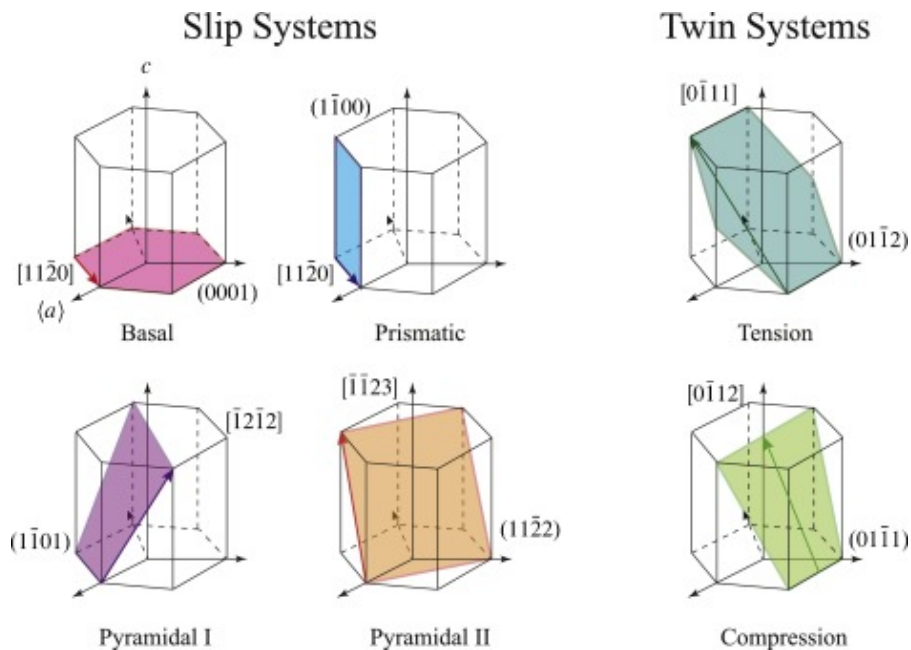


Figura 2.2 – sistemi di scorrimento e di geminazione nei metalli esagonali compatti [14]:

- scorrimento basale
- scorrimento prismatico
- scorrimento piramidale di tipo I e II
- tension twinning
- compression twinning

A temperatura ambiente, il sistema di scorrimento a più basso sforzo di taglio critico⁶ risulta essere quello basale (0001) $[11\bar{2}0]$, molto inferiore agli altri sistemi non-basali – sempre di tipo $\langle a \rangle$ – sul piano prismatico $(10\bar{1}0)$ e piramidale $(10\bar{1}1)$.

⁶ *Critical resolved shear stress* (CRSS) è la componente dello stress da taglio, definita nella direzione di scorrimento, necessario per iniziare lo scorrimento in un grano

All'aumentare della temperatura, però, mentre il CRSS dei sistemi di scorrimento basali rimane costante, quello degli scorrimenti non basali diminuisce gradualmente, con conseguente miglioramento della duttilità alle temperature elevate. Poiché gli slittamenti non basali sono stati osservati solo ad alte temperature, sembrerebbe che, a temperatura ambiente, la deformazione plastica nelle leghe di magnesio sia governata interamente dal solo sistema di scorrimento basale.

In realtà, oltre allo scorrimento dei piani, il magnesio presenta una forte tendenza al meccanismo di deformazione plastica della geminazione – *twinning* – in particolare, soprattutto a temperatura ambiente, si verifica l'*extension twinning* $(10\bar{1}2) [10\bar{1}1]$, o geminazione primaria, che consente un'estesa deformazione parallela all'asse *c* (figura 2.3).

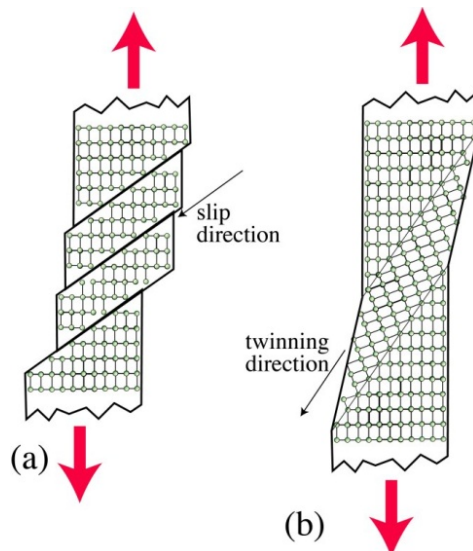


Figura 2.3 – rappresentazione schematica di sistemi di scorrimento (*slip*) (a) e *twinning* (b)⁷

La geminazione gioca dunque un ruolo cruciale nella deformazione plastica della lega in magnesio, consentendo, a temperatura ambiente, un meccanismo di

⁷ Diversamente dallo scorrimento dislocativo, la geminazione consiste in un cambio nell'orientazione da parte del grano. Il grano di partenza e il geminato hanno un'orientazione simmetrica lungo il piano di geminazione. [www.doitpoms.ac.uk/ldplib/shape_memory/background.php]

deformazione non basale alternativo, la cui attivazione può avvenire mediante l'applicazione di un carico esterno che determina un'estensione del reticolo lungo l'asse c (quindi una sollecitazione di trazione perpendicolare al piano basale).

Ciò permette tuttavia solo una deformazione limitata: esaurita questa, occorre attivare un altro meccanismo di deformazione (ad es. lo scorrimento).

Sotto il profilo del trattamento industriale, quindi, la struttura HCP comporta, nelle leghe di magnesio, meccanismi di deformazione problematici, dovendo tener conto della concorrenziale dipendenza da texture, elementi alliganti e temperatura.

Sempre dal punto di vista dell'utilizzo industriale, il magnesio possiede potenziale elettrochimico molto basso ($E_0 = -2,37$ V) e reagisce molto facilmente con diverse sostanze; ciò favorisce la sua corrosione, soprattutto a contatto con altri elementi – anche se presenti solo in tracce – quali ferro, rame, nichel e cobalto.

Risulta inoltre fortemente reattivo con l'ossigeno dell'aria, con conseguenti problematiche nel suo trattamento in diverse tecniche di lavorazione ad alte temperature (ha forte propensione all'infiammabilità, sia allo stato liquido sia sotto forma di polvere e trucioli, per cui, malgrado abbia una buona fusibilità – ha punto di fusione a 650°C – può essere sottoposto solo a trattamenti in assenza di ossigeno).

Per questi motivi, oltre al fatto di avere bassa resistenza meccanica (attorno ai 190 MPa), in forma pura il magnesio non risulta particolarmente appetibile per la produzione di componenti strutturali, malgrado presenti a temperatura di 20°C una densità di soli $1,738$ g/cm³, risultando attualmente il metallo più leggero disponibile (il suo valore di densità è infatti pari a $2/3$ di quello dell'alluminio e meno di $1/4$ di quella dell'acciaio). Tuttavia, come si vedrà più avanti, l'aggiunta di elementi leganti ne può modificare radicalmente il comportamento, con aumento del modulo elastico ed incremento della resistenza alla corrosione rendendolo materiale molto interessante per l'industria moderna.

Altro suo pregio principale è l'elevato rapporto tra resistenza meccanica e peso: sebbene – sempre allo stato puro – esso presenti una resistenza meccanica troppo bassa per renderlo idoneo ad usi ingegneristici, con opportuni alliganti raggiunge valori compresi tra i 160 ed i 365 MPa, valori che, se rapportati alla sua bassa densità, gli danno una resistenza specifica superiore anche a quella delle leghe di alluminio.

Ulteriori interessanti caratteristiche del magnesio sono il suo carico di snervamento analogo a quello delle leghe di alluminio, l'eccellente capacità di smorzamento e di dissipazione di calore (possiede conducibilità termica più alta della plastica) e l'amagneticità.

Negli ultimi anni, numerosi studi si sono concentrati sullo studio del magnesio anche per la sua singolare caratteristica di essere biocompatibile con il corpo umano e, ancora più interessante, bioassorbibile, attributi che lo rendono primo candidato per realizzazioni di prodotti per applicazioni biomedicali.

Nella tabella seguente (tabella 2.1) vengono riepilogate le principali proprietà fisiche principali del magnesio puro. Va evidenziato che se molte di queste proprietà mantengono gli stessi valori anche in lega con agli elementi, altre, quali punto di fusione, densità e resistività elettrica, possono variare anche in maniera considerevole.

Densità	1738 kg/m³	Resistività Elettrica	4.45 10⁻⁸ Ω m
Punto di Fusione	650 °C	Modulo di Young	45 GPa
Punto di Ebollizione	1107 °C	Modulo di Rigidezza	16.5 GPa
Calore Specifico	1025 J/(kg K)	Coefficiente di Poisson	0.35
Coefficiente di Dilatazione Termica	25,2 · 10⁻⁶ K⁻¹	Calore Latente di Fusione	365 kJ/kg
Calore Latente di Sublimazione	6200 kJ/kg	Calore di Combustione	25 kJ/kg
Calore Latente di Vaporizzazione	5250 kJ/kg		

Tabella 2.1 – proprietà fisiche del magnesio puro

2.3 – CARATTERISTICHE E PROPRIETÀ TECNOLOGICHE DELLE LEGHE DI MAGNESIO

Le principali caratteristiche tecnologiche delle leghe di magnesio, che hanno dato un impulso significativo al loro sviluppo, possono essere così riassunte:

- **Lavorabilità alle macchine utensili:** rispetto alla gran parte dei materiali metallici, le leghe di magnesio evidenziano una minore resistenza agli utensili da taglio. Ciò si traduce nella possibilità di raggiungere alte velocità di tornitura e fresatura, con intuibili vantaggi in termini di tempi e costi di lavorazione uniti ad una minore usura degli utensili. L'ottima finitura superficiale che si riesce a raggiungere su tali leghe rende inoltre non necessario il ricorso ad ulteriori lavorazioni;
- **Saldabilità:** le leghe di magnesio presentano un'ottima saldabilità senza perdita di resistenza anche con metodi tradizionali;
- **Colabilità:** il basso punto di fusione delle leghe di magnesio, come già visto pari a 650°C, le rende ottimi metalli da fonderia; l'ottima fluidità allo stato liquido consente la produzione di getti di forma complessa a pareti sottili, mentre il basso calore specifico, permettendo un raffreddamento rapido dei getti, permette di limitare i carichi termici sulle forme metalliche, consentendo una velocità di colata fino a 1,5 volte più alta di quella dell'alluminio. Come conseguenza, i cicli di lavoro risultano più rapidi, con una significativa riduzione dei costi operativi rispetto a quelli di altri materiali;
- **Stabilità dimensionale:** fino ad una temperatura di circa 100°C, le leghe di magnesio hanno una velocità di ritiro costante, che le rende dimensionalmente stabili, con stress da ritiro praticamente assenti. Superata tale soglia termica, alcune leghe – ad esempio quelle contenenti come alleganti alluminio e zinco o manganese – mostrano, dopo periodi di esposizione relativamente lunghi, una lieve crescita dimensionale, mentre altre – ad esempio quelle con elementi alliganti quali torio, zirconio o terre rare – mostrano invece una leggera contrazione;

- **Rifinitura:** per il fatto di raggiungere elevate qualità e finitura superficiali, le leghe in magnesio, come del resto quelle in alluminio, non richiedono una post rifinitura particolare, che il più delle volte si limita alla rimozione fisica delle impurità quali elettroliti e ossidi;
- **Completa riciclabilità:** il magnesio è riciclabile al 100%; non subisce alcun degrado delle proprietà fisiche ed ha costi energetici di riciclaggio minori rispetto a quelli degli altri metalli. Quest'ultima caratteristica rende la sua produzione una scelta più "ecologica" rispetto ad altri materiali.

Non si può comunque negare che la lavorazione del magnesio presenta anche alcune caratteristiche critiche, quali:

- **Formabilità necessariamente a caldo:** la formatura delle leghe di magnesio deve avvenire per lo più attraverso processi di lavorazione a caldo (a temperatura ambiente presentano infatti capacità di deformazione piuttosto limitata). L'utilizzo di processi di deformazione plastica a freddo è pertanto ristretto solo ad alcuni processi, quale ad esempio la piegatura ad ampio raggio;
- **Presenza quasi costante di una debole ossidazione superficiale:** l'interazione tra ossigeno e magnesio porta alla formazione di un sottile strato di ossido protettivo, il cui stato è influenzato da temperatura e umidità. Ad elevate temperature – valori superiori a 300°C – il film MgO raggiunge rapidamente uno spessore critico e, fessurandosi, porta alla formazione di altro ossido. La presenza di acqua, invece, se da una parte indebolisce rapidamente il film di ossido protettivo, dall'altra porta alla formazione di un sottile strato di ossido idrato;
- **Scarsa resistenza alla corrosione:** l'elevata reattività con l'ossigeno e l'azoto presenti nell'aria – reattività che ha effetti significativamente corrosivi sul magnesio, sia puro che alleato – obbliga a proteggere i componenti in lega di magnesio esposti all'umidità ed agli agenti atmosferici mediante rivestimenti superficiali (attraverso anodizzazione, cromatazione o verniciatura con resine epossidiche) con evidente aggravio dei costi di produzione. Abbatte ulteriormente la resistenza a corrosione la deleteria presenza di impurità quali Ni, Cu, Fe, che formano microcelle galvaniche e rompono la stabilità del strato superficiale di

ossido protettivo, soprattutto in ambienti neutri o acidi con pH inferiore a 10,5 o in presenza di soluzioni saline (a quest'ultima problematica si riesce comunque ad ovviare tenendo sotto controllo il livello delle impurità, e quindi migliorando la resistenza alla corrosione, attraverso l'utilizzo delle leghe iper-pure, ossia leghe in cui i livelli massimi dei tenori di nichel e rame sono mantenuti a 10 e 300 ppm: con questo tipo di trattamenti – o altri che tendono a mantenere anche il ferro sotto pochissime ppm – si riescono ad ottenere prestazioni comparabili a quelle di molte comuni leghe di alluminio);

- **Infiammabilità ed esplosività:** allo stato fuso o in forma solida finemente dispersa, come polveri o trucioli di lavorazione, il magnesio è facilmente infiammabile. A contatto con atmosfera o con acqua, infatti, subisce una reazione di ossidazione molto rapida e fortemente esotermica che porta ad un notevole innalzamento delle temperature che continua fino a quando tutto il magnesio si è trasformato in ossido. Per impedire questa reazione è necessario immergere le attrezzature in atmosfera controllata, inerte e priva di ossigeno. Il contatto accidentale del magnesio fuso con l'acqua è molto pericoloso, innescando una istantanea e violenta reazione dovuta alla rapida evaporazione dell'acqua che intrappola goccioline di magnesio liquido causando la successiva esplosione dell'idrogeno.

2.4 – CLASSIFICAZIONE E SPECIFICITÀ DELLE LEGHE DI MAGNESIO

Sempre per le problematiche sopra evidenziate, sebbene si trovi facilmente in commercio con purezze che superano il 99,80%, il magnesio raramente trova impiego in applicazioni industriali in questa forma per le sue ridotte proprietà meccaniche, ed è per questo che viene per lo più utilizzato in lega con altri metalli.

Tra i principali elementi che presentano dimensioni atomiche simili e/o affinità con il magnesio, vengono selezionati per formare leghe di magnesio alluminio, zinco, manganese, torio, zirconio, argento e terre rare.

Questi occupano, infatti, un posto di primo piano, per il fatto di conferire al magnesio ad elevata purezza una significativa resistenza alla corrosione. Inoltre, le leghe che si ottengono presentano caratteristiche chimico-meccaniche molto più performanti di quelle del solo metallo puro, e possono per questo essere vantaggiosamente utilizzate per le più svariate applicazioni.

La codifica più diffusa per la classificazione delle leghe di magnesio è quella definita dall'ASTM⁸. Fissata nella ASTM B 275, consiste in un codice alfanumerico di quattro caratteri, in cui i primi due, costituiti da lettere, identificano i due principali elementi alleganti, mentre la seconda coppia è costituita da due numeri che indicano le concentrazioni nelle quali sono, in termini percentuali, rispettivamente presenti nella lega; un'eventuale lettera successiva indica leggere variazioni rispetto alla formulazione principale.

Una seconda classificazione possibile tiene invece conto del processo tecnologico utilizzato per la creazione della lega. In base a tale tipo di trattamento, le leghe di magnesio possono essere suddivise nei due grandi gruppi: quelle da fonderia e quelle da deformazione plastica.

Le prime, più comunemente impiegate e dalle ottime proprietà meccaniche (purché la struttura del materiale sia a granatura fine) subiscono principalmente una lavorazione per presso-fusione, che garantisce elevata produttività, alta precisione, e porta ad avere un prodotto finale di notevole qualità e finitura superficiale.

Il secondo gruppo, quello costituito dalle leghe da deformazione plastica, sia a caldo che a freddo (quindi estrusione, laminazione, forgiatura, ecc.) comprende leghe che si ritrovano in prodotti quali lamiere, lastre, profilati e forgiati.

⁸American Society for Testing and Materials

La tabella 2.2 dà un'indicazione degli elementi più utilizzati in lega col magnesio e della suddivisione in base ai trattamenti termici a cui sono sottoposti nel processo di formazione della lega.

ELEMENTO CHIMICO	TRATTAMENTO
A - alluminio	F - nessun trattamento termico (grezzo di fabbricazione)
C - rame	T4 - tempra in soluzione (riscaldamento di solubilizzazione)
E - terre rare	T5 - invecchiamento artificiale
H - torio	T6 - tempra in soluzione seguito da invecchiamento artificiale.
K - zirconio	O - ricottura.
L - litio	H10, H11 - incrudimento leggero
M - manganese	H2x - incrudimento seguito da ricottura parziale; una seconda cifra successiva in posizione <i>x</i> indica il livello di incrudimento su una scala da 0 a 8 (H20 = non incrudito → H28 = completamente incrudito)
Q - argento	T8 - tempra in soluzione seguita da lavorazione a freddo e da invecchiamento artificiale.
S - silicio	
W - ittrio	
Z - zinco	

Tabella 2.2 – elementi di comune impiego come alliganti nelle leghe di magnesio e simbologia identificativa del trattamento termico subito

Come in tutte le leghe, anche per quelle di magnesio le proprietà fisiche sono, ovviamente, influenzate dalla loro composizione chimica:

- l'**alluminio** ne migliora la colabilità e la resistenza meccanica, la durezza e la resistenza alla corrosione;
- lo **zinco** è comunemente usato con il magnesio, in combinazione con l'alluminio, per aumentarne la resistenza alla trazione, la resilienza (energia che il materiale può assorbire deformandosi elasticamente) e la duttilità. Lo zinco aumenta inoltre la fluidità della lega nella fusione. In combinazione con lo zirconio e metalli delle terre rare produce, per precipitazione, leghe di buona resistenza;

- il **manganese**, minerale essenziale per l'organismo umano⁹, ha il vantaggio di contrastare la corrosione di una lega, riducendo in fase liquida la possibilità di legarsi al ferro¹⁰, aumentandone nel contempo la malleabilità. Contenuto nelle leghe commerciali in percentuali che raramente superano l'1,5% in peso, in presenza di Al la sua solubilità è ridotta a circa lo 0,3% in peso. Aiuta inoltre a raffinare il grano del magnesio migliorandone la resistenza alla trazione e alla corrosione;
- lo **zirconio** induce un potente effetto di affinamento del grano. Incompatibile con l'alluminio, viene aggiunto alle leghe contenenti zinco e metalli di terre rare, molto adatte queste ultime per applicazioni superiori ai 300°C:
- il **torio** affina il grano e – in aggiunta allo zinco – la resistenza alle alte temperature;
- le **terre rare** aumentano la resistenza sia a caldo che a freddo e, riducendo la porosità, migliorano la resistenza alla corrosione e la colabilità;
- l'**argento**, insieme alle terre rare aumenta considerevolmente la resistenza a tutte le temperature e la risposta all'invecchiamento;
- il **berillio**, aggiunto in piccolissime quantità alla lega di colata, ne contrasta l'ossidazione e previene la possibilità di incendio;
- il **cerio** migliora la resistenza alla corrosione, aumenta l'allungamento alla trazione ed i tassi di indurimento, ma ha lo svantaggio di ridurre la resistenza allo snervamento;
- il **rame** migliora la resistenza sia a temperatura ambiente che alle alte temperature, ma se presente in quantità superiori allo 0,05% in peso influenza negativamente la duttilità e la resistenza alla corrosione;
- il **calcio** affina il grano e diminuisce la densità della lega, di cui migliora anche le proprietà termiche e meccaniche, inclusa la resistenza al creep. Ultimamente

⁹ in particolare per la creazione di enzimi utili alla formazione ossea, anche se è distribuito in tutto il corpo in tessuti come i reni, il pancreas, il fegato e le ghiandole pituitarie. Il limite di solubilità di Mn in Mg è di circa il 2,2% in peso

¹⁰ Il ferro è una delle impurità più dannose per le leghe di magnesio, in quanto ne riduce significativamente la resistenza alla corrosione (per una massima resistenza alla corrosione, il contenuto di ferro deve attestarsi allo 0,005% in peso della lega);

l'interesse per le leghe Mg-Zn-Ca per applicazioni di dispositivi medici è andato crescendo poiché, per il fatto di essere presenti naturalmente nel corpo umano, questi tre elementi risultano essere biocompatibili e biodegradabili;

- il **litio** aumenta la duttilità delle leghe di magnesio, migliorandone così la formabilità, ma ha lo svantaggio di diminuirne la resistenza;
- il **nicel** aumenta la tensione di snervamento alzando il valore di UTS a temperatura ambiente, ma influisce negativamente sulla duttilità e sulla resistenza alla corrosione anche se presente solo in piccole quantità (come per il ferro, per avere massima resistenza alla corrosione, il contenuto in nichel è indicato in valori pari allo 0,005% in peso);
- il **silicio** è utilizzato solo in leghe per pressofusione ad alta pressione, migliora la resistenza al creep e la colabilità.

Le leghe più diffuse e più efficienti – e per questo più utilizzate – attualmente in commercio si basano sulla terna magnesio-alluminio-zinco (AZ), con piccole quantità di manganese: l'alluminio ne aumenta la resistenza meccanica e la duttilità; lo zinco impartisce alla lega tenacità e colabilità, mentre piccole quantità di manganese vengono invece aggiunte per purificare il fuso da impurità – soprattutto il ferro – deleterie per la resistenza a corrosione della lega. La quantità massima di alluminio e zinco, presenti in proporzioni comunque non superiori al 10 e 3%, è limitata alla solubilità dell'elemento quando è presente allo stato liquido nel metallo fuso.

Adatte sia alla fonderia che alla deformazione plastica, le leghe con una bassa quantità di alluminio sono generalmente usate per la produzione di pezzi lavorati per deformazione, mentre quelle a più alta percentuale sono usate per la colata.

Pur migliorando di molto la trattabilità termica e le caratteristiche del magnesio sotto il profilo del carico di rottura e di snervamento sostenibili, questa tipologia di leghe mostra tuttavia alcune limitazioni, quali il carico di snervamento modesto rispetto a quello di rottura, la difficoltà ad ottenere getti sani per il frequente presentarsi di difetti di fusione (specialmente nella creazione di forme complicate e

con spessore elevato) e l'impossibilità di operare a temperature superiori a 130°C per il rapido decadimento della resistenza meccanica all'aumento della temperatura.

Non si può inoltre fare a meno di mettere in rilievo come, per queste leghe, anche un lieve aumento della resistenza porti ad una forte riduzione dell'allungamento percentuale del materiale e, di conseguenza, una notevole fragilizzazione ed una riduzione della sua tenacità a frattura.

Mettendo insieme quanto finora visto, si può concludere che – pur tenendo conto delle problematiche evidenziate – le leghe di magnesio di tipo AZ, grazie al loro basso peso specifico, all'elevata resistenza specifica e alla loro completa riciclabilità, sono comunque candidate ad essere ampiamente impiegate in numerose e tanto svariate quanto interessanti applicazioni, quali il settore dei mezzi di trasporto superleggeri o quello biomedicale, dove possono essere utilizzate per la creazione di protesi temporanee, strumenti biocompatibili o utensili bioassorbibili.

Ed è proprio quest'ultimo tipo di impiego che sarà oggetto della sperimentazione approfondita nel corso del presente elaborato.

2.5 – L'IMPIEGO DEL MAGNESIO IN BIOMEDICINA

2.5.1 – GENERALITÀ

Come visto, il magnesio ed alcune delle sue leghe, per l'ottimo rapporto resistenza-peso e l'elevata biocompatibilità e biodegradabilità, sono sempre più oggetto dell'attenzione della ricerca scientifica per un loro impiego nel settore biomedico, in particolare nei campi della cardiologia e dell'ortopedia.

Gli impianti preparati con tali metalli, oltre ad essere significativamente più resistenti dei loro equivalenti polimerici, per il fatto di essere completamente biodegradabili in vivo, riducono la necessità di interventi chirurgici secondari per la loro rimozione.

Si è anche visto come, per compensare la scarsa duttilità e gli alti tassi di corrosione in ambiente fisiologico (che si traduce in eccesso di produzione di idrogeno gassoso) al magnesio sono stati aggiunti alcuni elementi che, anche attraverso la rimozione delle impurità, gli permettono di sfruttare la sua biodegradabilità per l'uso operativo in impianti quali come viti ossee, stent cardiovascolari o impianti dentali in operazione maxillo-facciale orale (figura 2.4).

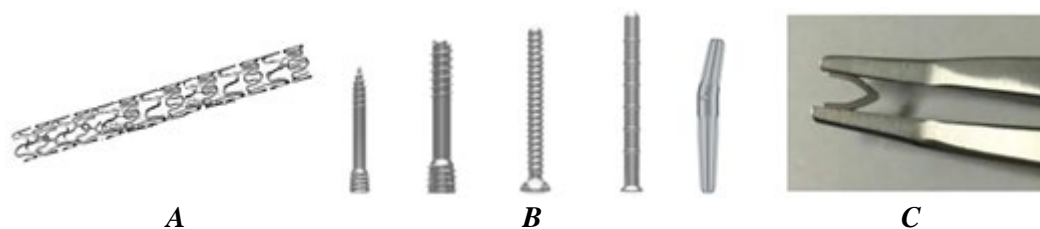


Figura 2.4 – applicazioni all'avanguardia di materiali in magnesio biodegradabili:

A - stent cardiovascolare¹¹

B - dispositivi ortopedici per la fissazione interna dell'osso¹²

C - clip, dispositivo di chiusura vascolare (ancora in fase sperimentale) [19]

Malgrado questi aspetti positivi, le leghe di magnesio esistenti in commercio, pur caratterizzate da un grado elevato di biodegradabilità, ancora non riescono ancora a soddisfare tutti i requisiti meccanici necessari per un loro più vasto impiego, quale ad esempio la realizzazione di clips che, oltre alla biodegradabilità, richiedono una duttilità ed una resistenza meccanica adeguati all'applicazione in sede operatoria per la legatura dei tessuti e l'occlusione di vasi sanguigni.

È per tale motivo che oggi si continuano a sperimentare leghe a base magnesio sottoponendole a diversi processi di formazione, variando il contenuto percentuale degli alleganti e cercando di eliminare il più possibile le impurità presenti al fine di conferire loro quelle proprietà meccaniche e quella resistenza alla corrosione necessarie al loro impiego operativo.

¹¹ da: <https://kossel-medtech.en.made-in-china.com/product/yKGJYpiDJIRq/China-Manufacturer-of-Mg-Alloy-Intracoronary-Cardiac-Stent-for-Cardiology.html>

¹² da: http://m.engineeringnews.co.za/article/magnesium-bone-implants-gradually-replacing-titanium-implants-globally-2019-09-10/rep_id:4433

2.5.2 – COMPORTAMENTO FISIOLÓGICO DEL MAGNESIO: BIOCOMPATIBILITÀ E BIODEGRADABILITÀ

L'elevata biocompatibilità e l'atossicità del magnesio, caratteristica questa necessaria ad un composto per fungere da biomateriale in vivo, è dimostrata dal fatto che questo elemento è un nutriente essenziale per la vita, tant'è che rappresenta il quarto elemento più abbondante presente nell'organismo.

La maggior parte di questo elemento – circa 24 g – si trova principalmente nelle ossa e nei denti, mentre il resto è distribuito tra sangue, fluidi corporei, organi e altri tessuti [26]. Essendo il magnesio un elemento costitutivo del corpo umano, quest'ultimo è naturalmente in grado di regolarne la presenza e di mantenerne l'equilibrio ionico: la quantità in eccesso viene secreta dai reni, per cui gli ioni di magnesio rilasciati durante il processo di degradazione in ambiente fisiologico non ha particolari effetti sull'organismo potendo venire facilmente smaltita.

Come altri metalli biodegradabili, la degradazione del magnesio in contesti fisiologici avviene attraverso una serie di reazioni anodiche e catodiche¹³ che consistono essenzialmente in una corrosione naturale, con conversione del materiale metallico in uno ione più stabile.

Come illustrato nella figura 2.5, il contatto con il fluido corporeo provoca l'ossidazione del metallo, con gli elettroni generati che vengono consumati dalla reazione catodica.

¹³ Nel presente contesto, i termini "degradazione" e "corrosione" hanno lo stesso significato.

Queste reazioni portano al rilascio di idrogeno gassoso insieme a idrossido, causando la formazione di uno strato di ossido metallico protettivo sulla superficie, secondo questo meccanismo:

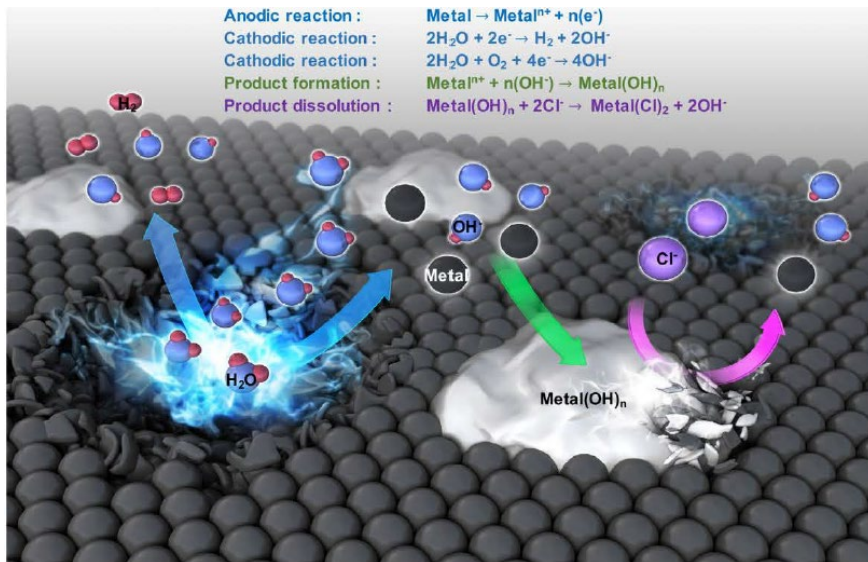
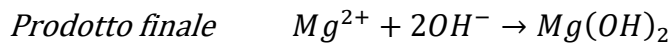
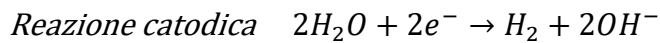
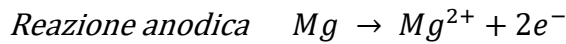
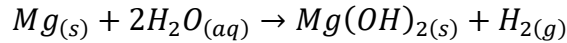


Figura 2.5 – meccanismo di biodegradazione dei metalli in ambiente fisiologico [2].

Il film di ossido che si forma sulla superficie del dispositivo, e che ha una funzione protettiva dalla corrosione, si verifica solo se l'ambiente causa una velocità di corrosione sufficientemente lenta da permettere la diffusione controllata delle bolle di gas.

Gli ambienti dei sistemi fisiologici – caratterizzati invece da livelli di pH compresi tra 7,4 e 7,6 e dall'elevata concentrazione di ioni cloruro – indeboliscono, nelle leghe di magnesio, questo strato di ossido protettivo, accelerando così il processo di degradazione, con conseguente rischio, per gli impianti, della perdita di integrità meccanica prima della fine del periodo in cui essi devono garantire la loro funzione.

Un secondo effetto negativo è la formazione di bolle di gas idrogeno durante il processo di corrosione – fenomeno evidente soprattutto nel corso della settimana successiva all'intervento chirurgico – che, se troppo rapida, supera il livello di saturazione locale e quindi la capacità di assorbimento di idrogeno nel sangue provocando un effetto “palloncino” (formazione di cavità gassose).

Altro fattore di rischio per il paziente può essere il rilascio dei prodotti di degradazione dei componenti in lega col magnesio potenzialmente tossici per il corpo umano.

Studi per ridurre e regolare la velocità degradante e l'evoluzione di idrogeno gassoso tramite rivestimento con molti altri materiali come oro, silicio e polimeri non hanno avuto esiti particolarmente eclatanti, dato che il rivestimento ha evidenziato una tendenza a staccarsi durante il periodo postoperatorio o durante il funzionamento (come conseguenza dello sfregamento meccanico). Un'altra possibilità per ottenere una migliore resistenza a corrosione superficiale è la modifica delle caratteristiche superficiali, ottenibile mediante processi di *severe plastic deformation* (SPD), ma la ricerca è tuttora in corso.

2.5.3 – COMPORTAMENTO MECCANICO DEL MAGNESIO IN BIOMEDICINA

Si è fin qui visto come l'impiego di leghe di magnesio permetti l'utilizzo di questo elemento in biomedicina, grazie al rallentamento del fenomeno corrosivo cui va soggetto il metallo puro e a consentire quindi la guarigione del malato su cui è stato fatto un impianto, prima che l'integrità meccanica di questo venga persa.

Le capacità rafforzanti che gli elementi di lega danno al magnesio migliorandone le proprietà meccaniche, già viste, sono così riassumibili¹⁴:

¹⁴ In tutti i casi, come già detto, è necessario limitare al massimo le impurità di Fe, Ni, Co e Cu, controllandole per evitare – oltre alla perdita di integrità meccanica dell'impianto – possibili effetti tossici nell'organismo durante la degradazione.

- Al, Ca, Zn riescono ad aumentarne contemporaneamente la resistenza e la duttilità;
- Sn, Bi, Pb, Sb favoriscono la forza del magnesio ma ne peggiorano la duttilità.

In particolare, grazie all'eccellente colabilità, proprietà meccaniche, resistenza alla corrosione e elevata solubilità, l'alluminio è stato da subito uno degli elementi leganti più studiati per i sistemi in lega di magnesio per creare impianti ortopedici biodegradabili. Sviluppando sistemi in lega di Mg-Al – soprattutto quelli di tipo AZ (Z=Zinco), già utilizzati per applicazioni industriali e quindi prontamente disponibili – è stato possibile dare un significativo impulso alla realizzazione di nuovi tipi di impianti ortopedici biodegradabili.

In questo tipo di leghe, l'alluminio aumenta la resistenza (UTS) e l'allungamento a trazione del metallo diminuendone il tasso di degradazione grazie alla formazione di un film protettivo superficiale di ossido di alluminio. Sebbene l'alluminio sia un noto neurotossico legato alla malattia di Alzheimer e alla demenza, i ricercatori sostengono che la quantità di alluminio rilasciata da tali sistemi di lega con meno del 5% in peso di alluminio è ben al di sotto dei limiti di assunzione settimanali e nel lungo periodo studi in vivo non hanno mostrato alcun effetto dannoso diretto.

Lo Zinco, uno degli elementi nutritivi essenziali nel corpo umano dove oltre l'85% è presente nei muscoli e nelle ossa¹⁵, ha sul magnesio un considerevole effetto rinforzante che ne ritarda l'invecchiamento. Lo zinco aiuta anche a superare il dannoso effetto corrosivo delle impurità di ferro e nichel che potrebbero essere presenti nella lega di magnesio, oltre a ridurre lo sviluppo di idrogeno durante la bio-corrosione.

Tornando alle leghe di tipo AZ, quella che ha fatto intravedere maggiori probabilità di successo per un impiego di tipo biomedico è l'AZ31 – lega cioè contenente il 3% di Alluminio e l'1% di Zinco – che, pur mantenendo l'elevata biocompatibilità del

¹⁵ Il fabbisogno giornaliero di Zn nel corpo umano è di 15 mg circa

magnesio, è caratterizzata da un'elevata duttilità a caldo e da buone prestazioni meccaniche, qualità non comuni nei metalli che ne permettono una lavorazione anche per deformazione plastica (può essere quindi trattata tramite formatura, estrusione o saldatura).

Nella tabella sotto riportata (Tab. 2.3) è possibile notare il miglioramento delle caratteristiche della AZ31 confrontate con quelle del magnesio in forma pura.

Il miglioramento delle prestazioni meccaniche delle leghe in magnesio non si ottiene però solamente dai contributi degli elementi che la compongono: il rinforzo del magnesio si può raggiungere anche grazie ad interventi sulla microstruttura, quali il raffinamento del grano o la modifica della superficie. La riduzione delle dimensioni dei grani, viene oggi giorno eseguita principalmente mediante tecniche di *severe plastic deformation* (quali estrusione, *equal channel angular pressing* – ECAP – o *high pressure torsion*, HPT). Sono questi processi che impongono grandi deformazioni plastiche, capaci di spezzare la microstruttura e la texture cristallografica del semilavorato di partenza. Tali tecniche hanno tuttavia mostrato i loro limiti nella produzione di fogli partendo direttamente da materiali in forma di lingotti o billette, dal momento che non permettono né grandi cambiamenti di forma, né produzione di continui.

Proprietà	Mg puro	AZ31
Modulo di Poisson	0,29	0.30
Durezza Vickers	25-50 HV	50-65 HV
Punto di fusione	650 ° C	600 ° C
T ° max esercizio	150-210 ° C	180-210 ° C
Densità	1739 g / cm ³	1775 g / cm ³
Modulo E	45 GPa	45 GPa
Limite elastico	82 MPa	155 MPa
Deformazione	16%	10%

Tabella 2.3 – valori di proprietà a confronto tra mg puro e lega AZ31

CAPITOLO 3

LARGE STRAIN EXTRUSION MACHINING

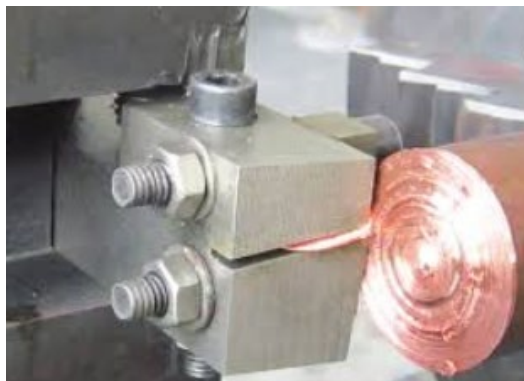


Foto ACM.ORG

3.1 – PROCESSO LSEM E TRATTAMENTO DEL MAGNESIO

Malgrado il magnesio sia un ottimo metallo da fonderia, la realizzazione di forme come lamiere, fogli e nastri – tradizionalmente ottenuti per laminazione o estrusione – si rivela piuttosto costosa a causa della scarsa lavorabilità a temperatura ambiente dovuta al reticolo esagonale compatto (HCP) di questo metallo.

Il processo produttivo più diffuso per migliorare la sua lavorabilità consiste nell'operare un innalzamento della temperatura oltre i 200°C, facilitando in tal modo lo scorrimento delle dislocazioni o l'attivazione dello slittamento non basale. Tuttavia nella laminazione, anche a queste temperature sono comunque richiesti ripetuti passaggi, non solo per accumulare deformazione nel materiale e perfezionarne la microstruttura, ma anche per ridurre lo spessore del foglio.

La necessità di produrre fogli di magnesio in modo più agevole ed economicamente vantaggioso¹⁶ ha quindi spinto la ricerca a cercare altre tipologie di processi di deformazione.

¹⁶ il riscaldamento dei rulli e le molteplici fasi di ricottura intermedia tra i passaggi, incidono significativamente sull'innalzamento sui costi di produzione di lamiere per laminazione.

Per la fabbricazione di fogli e nastri, risultati promettenti sono stati raggiunti, utilizzando la recente tecnologia *large strain extrusion machining* (LSEM).

È questa una particolare forma di lavorazione che prevede la formazione delle lamine per asportazione controllata di truciolo – basata pertanto sulla teoria del taglio ortogonale – con un tagliente in un singolo passaggio. Durante tale asportazione il truciolo viene vincolato e lavorato per estrusione simultanea nelle immediate vicinanze del tagliente dell’utensile, riuscendo a produrre un corpo continuo immediatamente a valle del tagliente stesso. Vincolare il truciolo durante la sua formazione permette di avere un controllo dei parametri di estrusione quali deformazione, velocità di deformazione, pressione idrostatica e temperatura, consentendo in tale modo la produzione di corpi continui di varie forme e dimensioni di sezioni trasversali.

La meccanica di tale processo permette quindi di soddisfare l’esigenza di ottenere semilavorati continui da materiali generalmente difficili da lavorare, imponendo loro una deformazione intensa e confinata che consente un’efficace conversione del lavoro plastico in un aumento di temperatura localizzato nella zona di deformazione, promuovendo di conseguenza una maggiore lavorabilità del materiale e minimizzando, o eliminando, nel contempo la necessità di un preriscaldamento.

Non solo, ma durante il trattamento per la formazione del truciolo si riesce ad impartire un controllo sia sulla sua *texture* cristallografica che sulla sua microstruttura. Con tale controllo è infatti possibile perfezionare il grano e ottenere lo sviluppo di microstrutture nano-cristalline UFG (*ultra fine grain*) sul prodotto finale, paragonabili a quelle che si riescono ad ottenere con le più recenti (e costose) tecnologie SPD, con indubbi vantaggi anche sotto il profilo delle caratteristiche meccaniche.

L’utilizzo di LSEM come tecnica di produzione economica di lamiere di AZ31B è stato indagato da Moscoso et al. in [29, 30, 31, 36, 38, 39, 42]. Gli autori hanno individuato i requisiti di pressione e temperatura per il successo del LSEM con

l'impiego di Mg AZ31B, e viene dimostrata la produzione continua, in un singolo step di deformazione, di fogli e nastri in tale lega – di spessori fino a 0.18 mm – a grana ultrafine (UFG).

3.2 – MECCANICA E PRINCIPI DI FUNZIONAMENTO DEL PROCESSO LSEM

Il processo LSEM – anche denominato Extrusion-Cutting (EC) – combina in una singola operazione i processi di taglio ed estrusione di truciolo, come ben schematizzato nella figura 3.1:

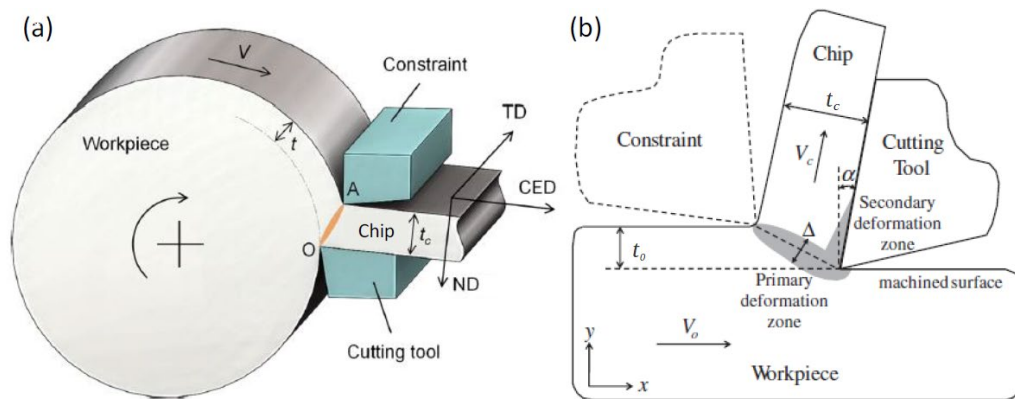


Figura 3.1 – rappresentazione schematica della meccanica di LSEM in 3D (a) [29] e 2D (b) [37]

La particolarità della lavorazione LSEM sta nel vincolare il truciolo formato dall'operazione di taglio, costringendolo a passare attraverso l'apertura presente tra l'utensile da taglio e l'elemento vincolante appena dopo la separazione dalla massa del materiale di partenza. Da quest'ultimo, tagliato della profondità di passata t_0 (detta anche spessore del truciolo indeformato) e larghezza w alla velocità di avanzamento V_0 , si riesce a produrre un truciolo lungo e continuo di larghezza w e spessore t_c .

L'aver forzato ed estruso il truciolo tra il petto dell'utensile e il vincolo comporta notevoli differenze rispetto al taglio ortogonale convenzionale: contrariamente a quanto avviene tramite quest'ultimo, infatti, con la tecnologia LSEM, attraverso

la regolazione della posizione relativa tra utensile tagliente ed elemento vincolante¹⁷, è possibile controllare ed impostare a priori la geometria del truciolo nei termini di t_c o di fattore di estrusione λ (detto anche rapporto di ricalcamento o rapporto di compressione del truciolo $\lambda = t_c/t_0$).

Altro aspetto differente da quanto avviene nella lavorazione a taglio ortogonale convenzionale, dove i valori di λ sono sempre maggiori di 1 (lo spessore del truciolo è cioè sempre maggiore della profondità di passata), nel processo LSEM la possibilità di modificare l'apertura tra tagliente e vincolo ha come risultato la variazione del rapporto di estrusione λ che può raggiungere valori anche inferiori ad 1, ottenendo quindi un truciolo che può avere spessore inferiore alla profondità di passata. La scelta di tale valore di λ consente di imporre grandi deformazioni plastiche e alti livelli di pressione idrostatica nella zona di deformazione.

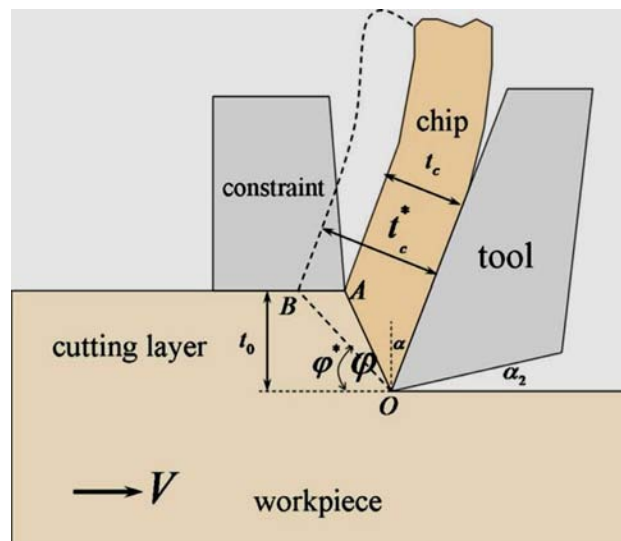


Figura 3.2 – schematizzazione bidimensionale del processo LSEM; le linee tratteggiate e i parametri contrassegnati con l'asterisco si riferiscono al caso di taglio convenzionale

¹⁷ Il gruppo utensile è infatti progettato in modo tale che il montaggio di uno o entrambi gli elementi sia regolabile con precisione.

In figura 3.2 vengono riportate le sostanziali differenze esistenti tra le meccaniche del processo LSEM e quelle del processo FM (*free machining* = taglio convenzionale); in particolare viene evidenziata la differenza tra il piano di scorrimento per le due lavorazioni, il corrispettivo angolo di scorrimento e lo spessore del truciolo ottenuto.

3.3 – EFFETTI DEL PROCESSO LSEM SULLA MICROSCRUTTURA

Nel processo LSEM un'intensa deformazione è focalizzata in una zona molto ristretta, idealmente individuata dal piano di scorrimento. In queste condizioni, la deformazione tangenziale γ subita dal truciolo dipende dall'angolo di spoglia superiore dell'utensile α e dal fattore di estrusione λ secondo l'espressione:

$$\gamma = \frac{\lambda}{\cos \alpha} + \frac{1}{\lambda \cos \alpha} - 2 \tan \alpha$$

I parametri λ e α giocano dunque un ruolo fondamentale: la possibilità di variare tali parametri e di ottenere grazie a questo un processo a deformazione controllata, permette di originare sul truciolo deformazioni che spaziano in un vasto intervallo di valori.

In figura 3.3 viene riportato graficamente l'andamento della deformazione a taglio in funzione di λ , per diversi valori assunti di α .

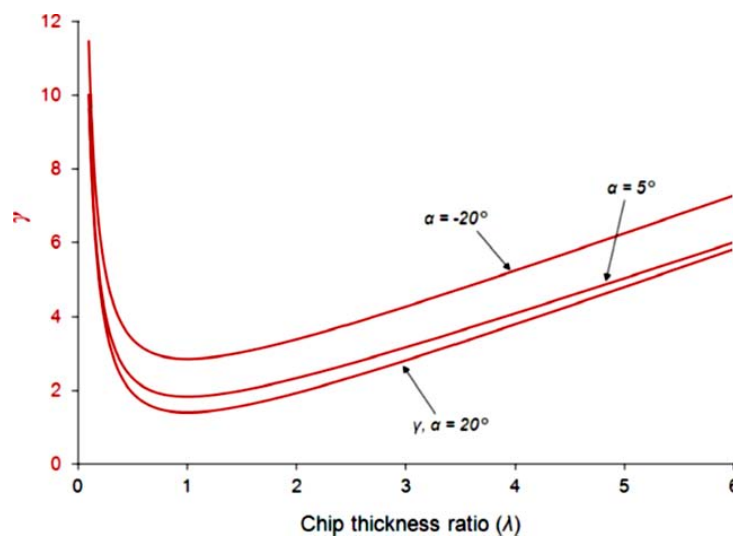


Figura 3.3 – variazione della deformazione tangenziale (γ) in funzione fattore di ricalcamento (λ) e angolo di spoglia (α). Si noti che γ presenta un minimo per $\lambda=1$ [29].

L'alto tasso di deformazione e l'elevata velocità di deformazione confinata in piccoli volumi di materiale che si verifica nel corso delle lavorazioni LSEM ha come ulteriore effetto un aumento della pressione idrostatica ed una significativa generazione di calore, in condizioni quasi adiabatiche, localizzati all'interno della zona di deformazione primaria.

In particolare, la temperatura media raggiunta all'interno della zona di deformazione può essere stimata applicando la relazione:

$$T = T_{amb} + \frac{\beta \mu_s}{\rho c_p}$$

dove T_{amb} è la temperatura iniziale del pezzo, β è il coefficiente di partizione del calore (fattore di adiabaticità, ovvero la frazione del calore che arriva al truciolo, dipendente da V_0 , t_0 , λ , e α), μ_s è l'energia specifica di scorrimento (cioè l'energia per unità di volume dissipata nel piano di scorrimento), ρ è la densità e c_p il calore specifico del materiale.

Si può osservare come, agendo su parametri del processo LSEM – quali la velocità di taglio V_0 , il fattore di ricalcamento λ o l'angolo di spoglia α – si riesca ad avere un controllo anche sugli aumenti di pressione e di temperatura, potendo quindi intervenire sul perfezionamento della microstruttura dei trucioli estrusi, risultato questo di una ricristallizzazione dinamica discontinua (DDRX), cosa impossibile da ottenere utilizzando il processo di laminazione convenzionale.

Succede infatti che, durante la lavorazione, nella zona primaria di deformazione, la temperatura del materiale arriva ad essere superiore di quella di ricristallizzazione¹⁸, pari a circa $0,35 T_f$ temperatura di fusione ($230\div 250$ °C per la lega di magnesio), favorendo così immediatamente la nucleazione e la formazione di nuovi grani.

¹⁸ Si definisce ricristallizzazione di un metallo la cristallizzazione che parte da una fase solida; essa è caratterizzata da nucleazione e accrescimento dei nuovi grani

Nel caso della ricristallizzazione dinamica¹⁹, durante la deformazione dal bordo grano nascono centri di nucleazione che si ingrandiscono nel tempo²⁰, come riportato in figura 3.4:

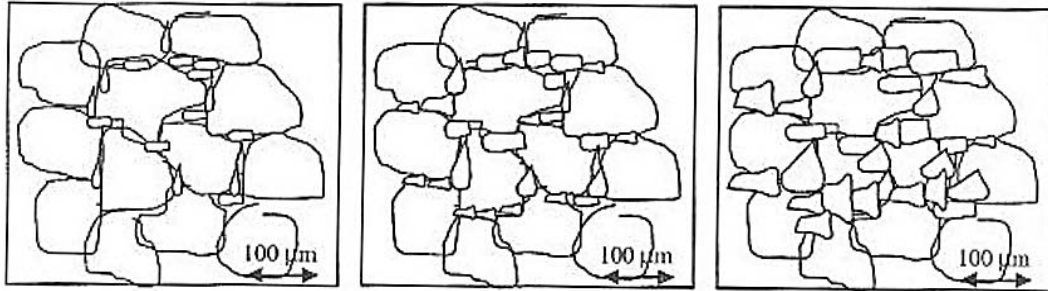


Figura 3.4 – rappresentazione schematica della nucleazione e dell'accrescimento dei grani durante la ricristallizzazione dinamica²¹

Si sottolinea che il raggiungimento di temperature troppo alte può essere sfavorevole per quanto riguarda la riduzione della dimensione dei grani e quindi per la produzione di materiali UFG mediante LSEM: temperature di molto superiori alla temperatura di ricristallizzazione portano infatti ad una crescita dei grani con conseguente perdita della struttura ultra-fine.

Il riscaldamento adiabatico localizzato porta inoltre alla riduzione, se non addirittura all'eliminazione, della necessità di preriscaldare il materiale di partenza – come avviene per leghe di magnesio, per loro natura caratterizzate da scarsa lavorabilità – per la produzione di lamiere continue.

Ulteriore effetto del processo LSEM sulla microstruttura è la modifica della *texture* cristallografica del truciolo estruso rispetto a quella del materiale massivo di partenza: si verifica infatti una riorientazione delle celle cristalline, la cui

¹⁹ Ricristallizzazione che avviene nel corso di una deformazione plastica ad alta temperatura

²⁰ In LSEM, il tempo per cui il materiale è esposto alla temperatura elevata è così breve (~ 0,1 ms) che la crescita del grano è ridotta al minimo, qualsiasi sia struttura cristallografica o dimensione del grano presenti nel materiale di partenza.

²¹ da https://amslaurea.unibo.it/1180/1/Di_Giacomo_Emanuele_tesi.pdf

inclinazione viene attribuita allo scorrimento basale nella zona di deformazione primaria, che allinea i piani basali paralleli al piano di taglio (figura 3.5).

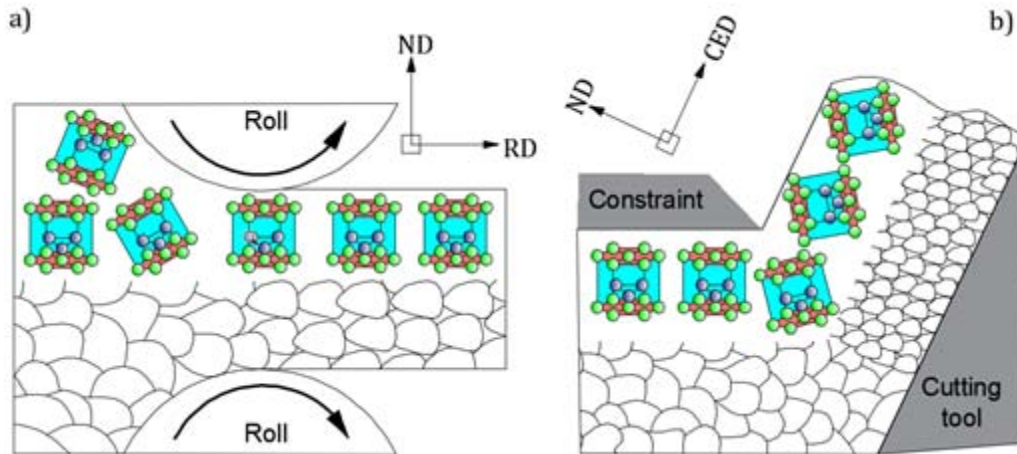


Figura 3.5 – trame cristallografiche sviluppate in materiali HCP mediante laminazione (a) e LSEM (b)

Nella stessa figura 3.5 sono illustrate in modo schematico le differenti trame cristallografiche prodotte in metalli HCP²² mediante tecnica convenzionale di laminazione e LSEM:

- **il processo di laminazione (a)** comporta una trama prevalentemente basale (0001), dovuta all'allineamento dell'asse c della cella elementare con la direzione di deformazione, con cristalli orientati perpendicolarmente alle superfici laminate del foglio e alla direzione di laminazione (RD). Questo tipo di orientazione limita lo scorrimento delle dislocazioni lungo la direzione dello spessore del foglio, provocando in quest'ultimo un forte comportamento anisotropico che ne riduce in modo significativo la formabilità. Ciò influenza negativamente eventuali processi di formatura (quali ad esempio piegatura e *deep drawing*), che richiedono pertanto di essere condotti ad alte temperature al fine di attivare i sistemi di scorrimento secondari fuori dal piano basale.

²² Gruppo al quale, oltre alla lega di magnesio AZ31B, appartengono altri metalli ad alta resistenza, inclusi magnesio, titanio o le loro rispettive leghe, per i quali vale quanto esposto.

La laminazione convenzionale permette poi solo un controllo molto limitato sulla dimensione del grano, fattore anche questo che influisce in maniera significativa sulla formabilità del nastro.

- **il processo LSEM (b)**, diversamente dal primo, produce una trama basale prevalentemente inclinata, in cui i singoli cristalli sono rappresentati con orientamento cristallografico – quello dei loro poli (0001) – disposto ad angolo obliquo rispetto alle superfici del prodotto in foglio e alla direzione CED. Come anticipato, questo tipo di *texture* è stata attribuita allo scorrimento basale nella zona di deformazione primaria che allinea i piani basali parallelamente al piano di taglio. Come mostrato in figura 3.6, che riporta le misure effettuate sul magnesio AZ31B in precedenti studi [31, 36], l'inclinazione θ_b dei piani basali, detta *B-fiber*, presente nel truciolo è in primo luogo influenzata dall'inclinazione del piano di taglio, a sua volta dipendente, oltre che dal rapporto di ricalcamento λ , anche dall'angolo di spoglia superiore α e dall'angolo di inclinazione φ del piano di scorrimento OA. Sempre nello stesso studio, è stato osservato come – a parità degli altri parametri di processo – anche la velocità di scorrimento influenzi la modifica della *texture*.

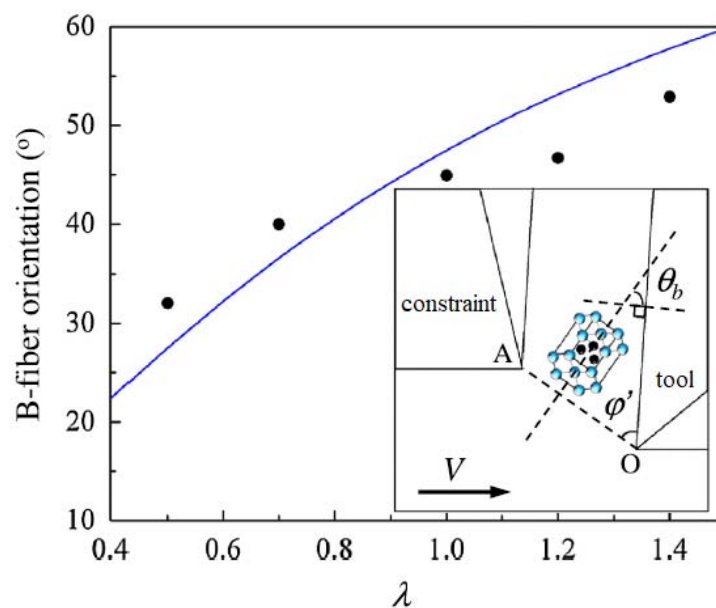


Figura 3.6 – orientazione dei piani basali *B-fiber* θ_b al variare di λ in nastri Mg-AZ31 prodotti da LSEM [31]. Si nota come l'inclinazione θ_b si attesti su valori angolari tra 30° – 50°

La possibilità di ottenere, tramite controllo dei parametri di processo LSEM, *texture* cristallografiche di tipo non basale, la cui inclinazione si può misurare dall'analisi delle figure di polo sui campioni di truciolo estruso, offre l'occasione di esplorare diversi percorsi di deformazione per sviluppare una vasta gamma di trame cristallografiche, diverse da quelle ottenute da lavorazioni convenzionali di laminazione.

Queste diverse orientazioni di trama cristallografica, apportano sul materiale differenti direzioni preferenziali della deformazione per scorrimento che, a parità di sollecitazione imposta, hanno effetto sulle proprietà meccaniche macroscopiche del pezzo in esame, specie in termini di duttilità.

Quest'ultimo fenomeno è così rilevante che, a confronto, il *twinning* – l'altro meccanismo di deformazione attivo a temperatura ambiente – seppur presente, svolge un ruolo di ammorbidimento del lavoro nella deformazione di entità marginale, tanto da poter essere in prima approssimazione trascurato.

Tra l'altro, bisogna poi considerare che le punte e confini dei geminati possono fungere da concentratori di stress, avviare così crepe e fornire un percorso facile per la loro propagazione [37]. Per questo motivo, proprio per ridurre gli effetti negativi derivanti dalla geminazione, visto anche il suo impatto poco significativo nell'accomodare la deformazione durante il processo LSEM, è consigliato raggiungere temperature elevate di processo, in modo da permettere la ricristallizzazione del materiale e dunque rimuovere la presenza di geminati.

CAPITOLO 4

LAVORAZIONI E CARATTERIZZAZIONE SPERIMENTALE DEL MATERIALE



<https://research.dii.unipd.it/tecno/>

4.1 – TRATTAMENTI TERMICI

Il magnesio AZ31 oggetto di questa ricerca, fornito sotto forma di barre di diametro 60 mm²³, è stato preliminarmente sottoposto ad un trattamento termico di ricottura di omogeneizzazione per garantire una miglior uniformità ed omogeneità dal punto di vista della grana cristallina e della microstruttura.

Nel corso di tale trattamento la lega viene sottoposta alle massime temperature consentite vicino alla linea di solidus, per un periodo di tempo solitamente lungo abbastanza da garantire l'equilibrio strutturale del materiale – si parla di 3 ore ad una $T_{ricottura}$ di 340°C – durante il quale le fasi precipitate vengono portate in soluzione nel magnesio, viene resa omogenea la soluzione solida e vengono globulizzate eventuali impurezze insolubili (figura 4.1).

²³ Fornite da *Ramisa SAS* di Milano.

Segue quindi un raffreddamento lento del materiale, in aria a temperatura ambiente, allo scopo di avere un equilibrio meccanico privo di tensioni residue.

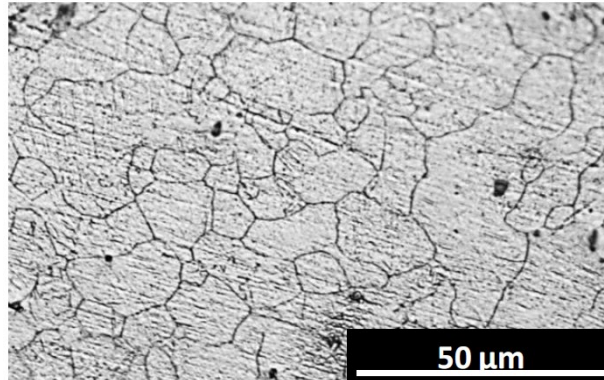


Figura 4.1 – Micrografia ad ingrandimento 500x dopo trattamento di ricottura su AZ31

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

4.2 – LAVORAZIONE

Come visto, il processo LSEM è una tecnica SPD che permette di ottenere con un solo passaggio lamiera, fogli o nastri continui la cui formabilità a temperatura ambiente si mostra sensibilmente migliore rispetto a quella delle lamiere ottenute da laminazione tradizionale. Sempre con la tecnologia LSEM, si è potuto apprezzare anche come il controllo dei parametri di processo (pressione idrostatica, temperatura, entità e percorsi di deformazione) permetta il raggiungimento delle condizioni ideali per il perfezionamento della microstruttura nei termini di affinamento del grano e sviluppo di texture basale inclinata, fondamentale per favorire lo scorrimento dei piani basali lungo lo spessore del foglio prodotto.

Per materiali HCP ad alta resistenza, una microstruttura così raffinata conferisce ai prodotti ottenuti proprietà meccaniche e lavorabilità in grado di soddisfare quei requisiti tecnologici che fino ad oggi avevano reso metalli, come il magnesio e le sue leghe, poco utilizzabili per applicazioni particolari.

A conferma di ciò, significativi sono stati i risultati ottenuti dalla precedente sperimentazione effettuata nei laboratori Te.Si. dell'Università di Padova [44] che hanno avuto come oggetto di studio la lega AZ31, trattata con processo LSEM eseguito su un tornio a controllo numerico *Mori Seiki™ NL 1500 CNC* adottando la configurazione di taglio ortogonale a secco con i parametri di processo sotto riportati (tabella 4.1).

Velocità di taglio	$V_0 [m/min]$	120
Profondità di passata	$t_0 [mm]$	0.3
Spessore truciolo deformato	$t_c [mm]$	0.35
Fattore di ricalcamento del truciolo	$\lambda [-]$	1.16
Raggio <i>constraint</i>	$r_c [mm]$	0.4
Angolo di spoglia inferiore	$\delta [^\circ]$	5
Angolo di spoglia superiore	$\alpha [^\circ]$	6

Tabella 4.1 – parametri di processo LSEM adottati

Sempre sotto il profilo tecnico, l'utensile da taglio impiegato, VBMT160404-24 T9025, presentava forma romboidale con angolo di 35° ed era stato fissato su un porta utensili *Sandvik™ SVJBR2020K16* con un angolo di registro di 95° per ottenere una configurazione di taglio ortogonale.

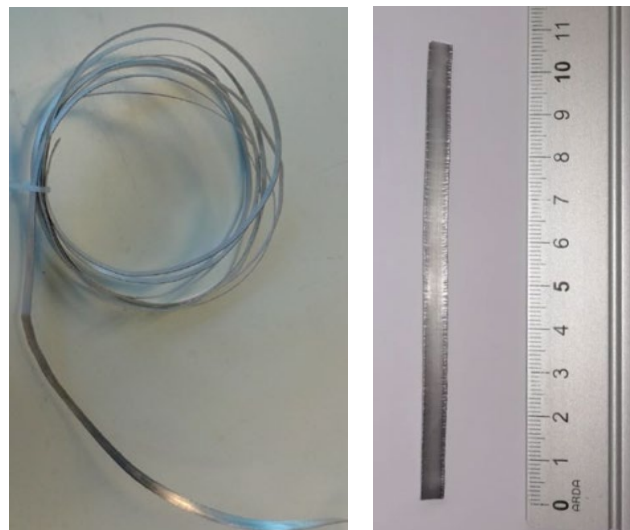


Figura 4.2 – truciolo estruso continuo ottenuto in laboratorio a fine del processo LSEM

Per altri particolari relativamente alla progettazione del setup sperimentale comprendente l'elemento vincolante e la struttura porta-utensili si rimanda alla trattazione citata.

4.3 – CARATTERIZZAZIONE DEL TRUCIOLO

Questa sezione ha lo scopo di riportare le misurazioni e i test effettuati per la caratterizzazione del truciolo estruso in Mg AZ31B, da qui menzionato anche come *EC-strip (Extrusion-Cutting strip)*, materiale di partenza di questo elaborato, messo a confronto con il medesimo materiale sotto forma di nastro – di dimensioni 0,35 mm in spessore, 5 mm in larghezza – ottenuto invece per laminazione tradizionale²⁴, da qui abbreviato come *R-strip (Rolling strip)*. Tali materiali sono stati sottoposti a:

- **analisi micrografica**, per l'analisi della loro microstruttura;
- **prove meccaniche**, per studiarne il comportamento e le proprietà meccaniche;
- **test di corrosione**, per determinare e testare l'entità della loro degradazione in ambiente fisiologico.

4.3.1 – ANALISI MICROGRAFICA

Preparazione dei campioni

L'analisi micrografica è stata effettuata con microscopio ottico *LeicaTM DMRE* (figura 4.3) dotato di camera digitale ad alta definizione.

²⁴ Fornite sempre da *Ramisa SAS* di Milano.



Figura 4.3. – microscopio ottico usato per l'analisi micrografica dei campioni

Per poter osservare accuratamente al microscopio ottico la microstruttura dei materiali in esame, è stato necessario operare l'inglobatura dei campioni in resina a freddo²⁵, con successiva lucidatura fino ad ottenere una superficie a specchio, fatta poi reagire con acido che mettesse in rilievo la configurazione dei grani.

La lucidatura è stata eseguita su macchine levigatrici con successivi passaggi su carte abrasive in carburo di silice con granulometria decrescente (P800 → P1200 → P4000)²⁶.

²⁵ L'inglobatura in resina viene impiegata per facilitare la presa del campione necessaria, oltre che per la micrografia, anche per una corretta esecuzione delle altre prove sperimentali; nel caso del magnesio, viene utilizzata la resina epossidica a freddo a causa del suo basso punto di fusione a 650°C. Resine a caldo causerebbero perciò la modifica della microstruttura, storpiando l'analisi.

²⁶ Durante la procedura, oltre ad essere irrorato con acqua per ammorbidire l'azione delle carte abrasive, il campione, ad ogni passaggio, è stato accuratamente lavato con acqua, sapone ed etanolo onde evitare contaminazioni o presenza di materiale residuo. Atto finale della lucidatura è il passaggio con panno bagnato di silice colloidale, per eliminare i graffi derivati dai passaggi precedenti.

Come reagente chimico, per poter osservare la microstruttura del campione mettendone in evidenza disposizione e dimensione dei grani, è stata utilizzata una soluzione di 30 ml acido acetico, 6 g acido picrico, 15 ml di H₂O e 100 ml etanolo. Il tempo di esposizione all'attacco è stato di 5-10 secondi.

Concluso questo trattamento preparatorio, si è proceduto quindi con l'analisi microscopica della struttura dei campioni di truciolo e di nastro.

Analisi della Microstruttura

Le figure 4.4 a) e b) mostrano le micrografie dei due campioni in esame, rispettivamente EC-strip e R-strip, ottenute al microscopio ottico ad ingrandimento 1000x. Anche se vengono riportate, per ciascuno dei materiali, solo le micrografie della sezione lungo la direzione ND-TD, gli stessi risultati sono stati riscontrati anche nelle altre sezioni dei campioni, a conferma dell'omogeneità della microstruttura in tutto il volume delle strisce.

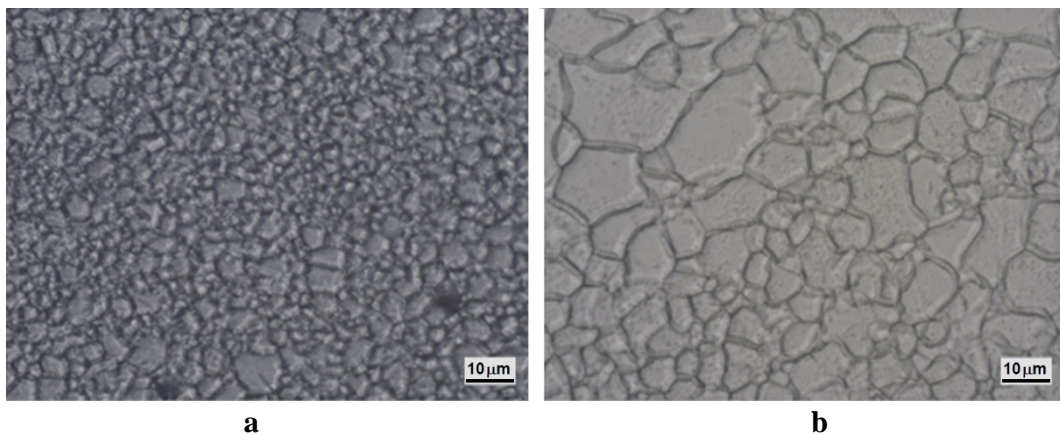


Figure 4.4 – micrografie delle sezioni ND-TD di EC-strips (a) e R-strip (b)

EC-strip mostra una microstruttura omogenea equiassica²⁷, a dimostrazione che durante il processo LSEM la temperatura ha superato il valore di soglia della lega di magnesio di 230 °C ($\sim 0.35 T_{\text{fusione}}$) per la ricristallizzazione dinamica.

²⁷ La microstruttura è cioè costituita da cristalli che si sviluppano in misura uguale in tutte le direzioni, esenti da orientazioni preferenziali.

La dimensione dei grani, è calcolata secondo il metodo di intersezione lineare in *Matlab* (funzione *Linecut*) sulle micrografie a 1000x.

Si riportano in tabella 4.2 i valori della grandezza di grano per EC-strip e R-strip ottenuti.

Campione	Dimensione grano [μm]	
	Media	Deviazione Std.
EC-strip	4.6	± 2
R-strip	12	± 5

Tabella 4.2 – dimensione media dei grani, calcolata tramite metodo di intersezione lineare

I nastri in truciolo ottenuti per LSEM raggiungono una granulometria di $4,6 \pm 2$ μm , livelli di raffinamento impossibili da raggiungere – come dimostrato – dai nastri ottenuti per laminazione, caratterizzati invece da una granulometria di 12 ± 5 μm , circa tre volte superiore.

L'alto valore di deviazione standard del nastro laminato indica inoltre una dimensione della grana più disomogenea rispetto a quella del truciolo.

4.3.2 – ANALISI DELLE FIGURE DI POLO

L'effettiva variazione di texture, almeno dal punto di vista qualitativo, è stata l'oggetto del già citato studio sperimentale dell'Università di Padova [44], che ha valutato la caratterizzazione dell'orientazione cristallografica dei trucioli e della lamiera, mediante analisi XRD (*X-Ray Diffraction*) con diffrattometro a raggi X Siemens D500 usando una radiazione Cu-K α in un range angolare $2\theta = 30-40^\circ$.

I risultati ottenuti hanno evidenziato che, mentre per i campioni R-strip l'orientazione preferenziale è quello lungo i piani basali (0001), in quelli di EC-strips si riscontra una tendenza della texture basale a disporsi su piano inclinato in conseguenza dell'azione indotta dal processo LSEM.

La valutazione quantitativa dell'inclinazione dei piani basali della texture cristallografica è stata invece eseguita analizzandone le figure di polo.

Ottenute con la tecnica EBSD (*Electron BackScattered Diffraction*), le figure polari mostrano l'orientazione del vettore parallelo all'altezza delle celle a base esagonale che costituiscono il reticolo HCP, ossia la direzione (0001). La figura 4.5 illustra le figure di poli (0001) delle sezioni RD-TD delle R-strip, e della analoga CED-TD delle EC-strip.

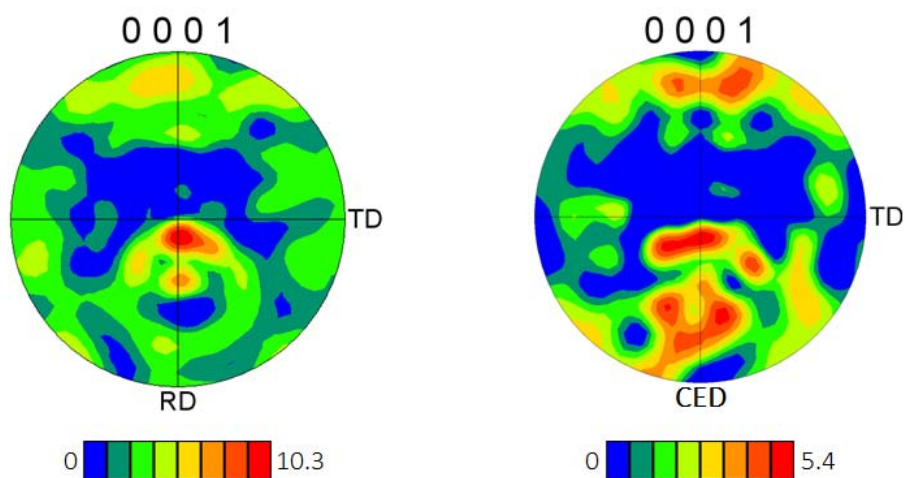


Figura 4.5 – figure di polo (0001) delle sezioni trasversali RD-TD di R-strips (a sin.) e CED-TD di EC-strips (a ds.). L'intensità della texture è data in unità mrd (multiples of random distribution).

L'analisi delle figure di polo evidenzia in R-strip una forte accumulazione di trama basale con asse c orientato lungo la direttrice ND trasversale alla superficie del foglio (la componente così descritta è detta *T-fiber*); al contrario, in EC-strip, la componente preferenziale della trama ha i poli basali inclinati sotto i 47° dal CED verso il TD (vedi cella HCP orientata in figura 3.6 a pag. 42) allineamento denominato *B-fiber*. Tale inclinazione del polo basale è strettamente connessa al percorso di deformazione, che come già visto nel 3° capitolo del presente elaborato, può essere cambiato variando l'angolo di inclinazione dell'utensile e dal rapporto di compressione t_c/t_0 del truciolo.

Ciò conferma come, a temperatura ambiente, il processo LSEM permetta di ottenere nastri o fogli in lega di magnesio con una microstruttura migliore rispetto a quella delle stesse forme di materiale ottenute per laminazione, incrementando così le performance di formabilità come peraltro verrà confermato nei paragrafi successivi quando verrà analizzata la caratterizzazione meccanica del truciolo.

4.3.3 – PROVE MECCANICHE

4.3.3.1 – Prova di trazione

La prima delle prove per determinare le proprietà meccaniche di truciolo e del nastro laminato è stata, per entrambi i materiali, quella di trazione a temperatura ambiente (25°C) [44].

Le prove sono state condotte utilizzando un tribometro *Universal Mechanical Tester* (UMT) 3 della *BrunkerTM*, apparecchio che vedremo nel dettaglio più avanti, parlando delle prove di piega (Cap. 6).

Le prove sono state eseguite con una velocità di deformazione nominale costante di 0,1 s⁻¹, secondo lo standard ISO 6892-1: 2016 (E).

Date le piccole dimensioni dei trucioli, i provini non hanno la tipica forma ad osso di cane, né le dimensioni delle tradizionali prove di trazione, ma si è scelta una lunghezza totale di 30 mm, ponendo come tratto utile $L_0 = 10$ mm (sotto ad ogni afferraggio sono quindi presenti 10 mm in lunghezza del campione per garantirne una buona presa durante la prova).

Dalle curve $F - s$ (ove F è la forza monitorata dalla cella di carico ed s lo spostamento) ottenute, si sono calcolate le curve di flusso ingegneristiche $\sigma_{ing} - \epsilon_{ing}$:

$$\sigma_{ing} = \frac{F}{A_0} \quad , \quad \epsilon_{ing} = \frac{s}{L_0}$$

dove A_0 è la sezione iniziale del provino (misurata in mm²), ed L_0 è la lunghezza iniziale del provino, ossia il tratto utile.

Le curve $\sigma_{reale} - \varepsilon_{reale}$ sono state quindi ricavate tramite le relazioni:

$$\sigma_{reale} = \sigma_{ing}(1 + \varepsilon_{ing}) \quad , \quad \varepsilon_{reale} = \frac{F}{A_0 e^{-\varepsilon_{ing}}}$$

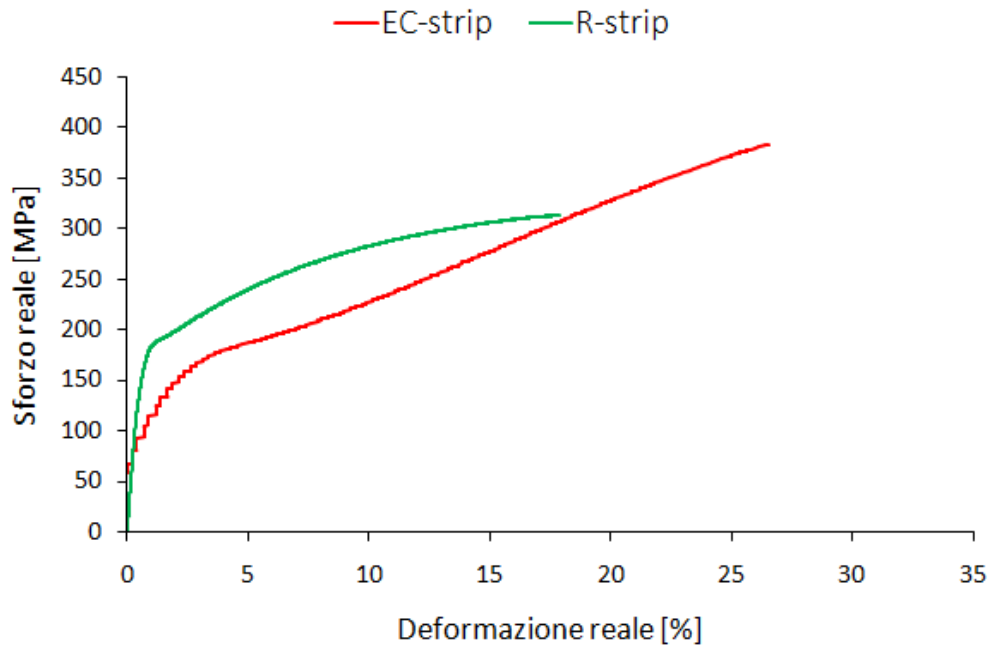


Figura 4.6 – curve $\sigma_{reale} - \varepsilon_{reale}$ ottenute da prove di trazione su EC-strip e R-strip a temperatura ambiente

Il confronto tra le curve di flusso $\sigma_{reale} - \varepsilon_{reale}$ ottenute da EC-strip e R-strip, riportate in figura 4.6, mette in evidenza come EC-strip presenti proprietà migliori rispetto al nastro laminato; tali miglioramenti possono essere attribuibili sia alla microstruttura più raffinata, sia alla struttura a taglio (basale inclinata).

La granatura più fine infatti favorisce il rafforzamento meccanico basato sulla relazione Hall-Petch, mentre la texture a taglio facilita la deformazione grazie alla debole struttura basale – struttura quest’ultima che richiede un maggior sforzo tangenziale critico (CRSS) per l’attivazione dei sistemi di scorrimento lungo la direzione dello spessore del foglio – favorendo così laumento della duttilità del materiale EC-strip rispetto a R-strip. L’inclinazione dei piani basali presente in EC-strip consente quindi di avere uno scorrimento basale che favorisce, anche a

temperatura ambiente, la deformazione lungo il proprio spessore (in direzione perpendicolare al piano CED-TD), diversamente da quanto avviene in R-strip dove la texture basale non inclinata comporta un forte componente di CRSS che impedisce lo scorrimento dei piani in direzione ND.

Dai risultati delle prove a trazione si riscontra infatti, in EC-strip, una deformazione a rottura superiore addirittura del 50% rispetto a quella del nastro laminato, e contemporaneamente si osserva un miglioramento anche di *Ultimate Tensile Stress* (UTS), come riportato in tabella 4.3.

Mediante l'uso del microscopio a scansione elettronica FEI™ Quanta 450 (SEM, *Scanning Electron Microscope*), è stata poi misurata la riduzione percentuale d'area (RA%) dopo la frattura, riscontrando un miglioramento anche per tale parametro.

	ELASTIC MODULUS (GPa)	YIELD STRESS $R_{p0.2\%}$ [MPa]	UTS R_m [MPa]	UNIFORM STRAIN e_u [mm/mm]	MAX REAL STRESS [MPa]	MAX REAL STRAIN [%]	RA% after fracture	NANO-HARDNESS (GPa)
R-strip	37 ± 4	155	264	0,17	313	17,9	11	0.81 ± 0.1
EC-strip	40 ± 1	130	283	0,3	383	27	14	0.86 ± 0.1

Tabella 4.3 – caratteristiche meccaniche dei nastri a confronto

4.3.3.2 – Prove di durezza

Oltre alla prova di trazione, per la caratterizzazione meccanica del truciolo LSEM sono state condotte prove di micro-durezza Vickers e prove di nanoindentazione²⁸.

MICRO-DUREZZA VICKERS

Il test di micro-durezza Vickers è il più comune metodo di misura della durezza di un materiale. È basato su una serie di prove che prevedono l'applicazione sul penetratore

²⁸ La nanoindentazione o nanoindentatura si riferisce a una varietà di test di durezza di indentazione applicata a piccoli volumi. L'indentazione è forse il più comune mezzo per testare le proprietà meccaniche dei materiali.

di carichi molto bassi (secondo normativa [45] $F \leq 0,9807 \text{ N}$); interessano una piccolissima parte del volume di materiale e l'impronta che rilasciano è visibile soltanto tramite un microscopio.

Lo strumento utilizzato è il micro-durometro DURIMET™ Leitz (Wetzlan):

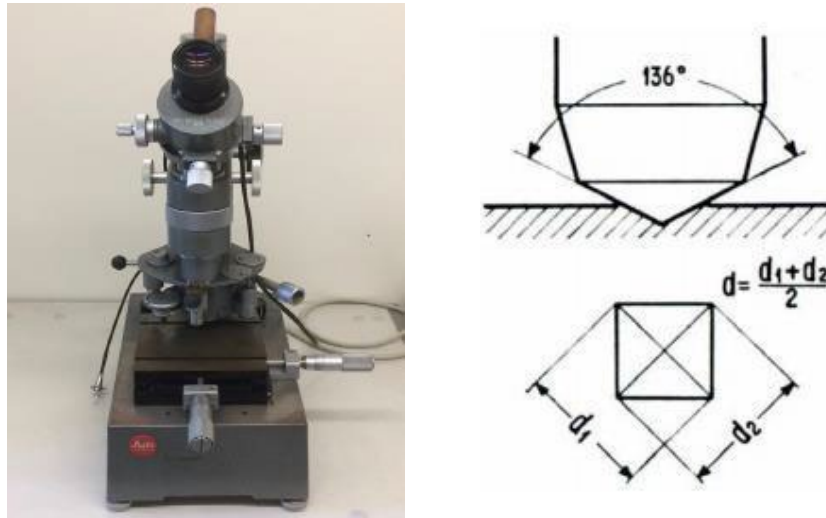


Figura 4.6 – micro-durometro DURIMET Leitz (a sinistra), foto scattata nel laboratorio dell'Università di Padova; rappresentazione schematica dell'indentatore e relativa impronta nella prova di micro-durezza Vickers (a destra)

Sono state condotte prove di micro-durezza Vickers HV 0.01/30, con indentatore in diamante a forma piramidale a base quadrata con angolo al vertice fra due lati di $136^\circ \pm 0.5^\circ$ e diagonali nominalmente uguali, il carico di prova pari a 10P (corrispondente a 98 mN) e tempo di prova di 30 s²⁹.

Il valore di micro durezza Vickers si ricava dalla misura della dimensione d della diagonale dell'impronta (v. figura 4.6 a destra), da cui si risale al valore di micro-durezza Vickers tramite apposite tabelle operative integranti dell'apparecchio penetratore.

²⁹ secondo normativa British Standards, "BS EN ISO 6507 2: 2018 BSI Standards Publication Metallic materials - Vickers hardness test," 2018.

In tabella 4.4 si riportano i valori di micro durezza ottenuti per il truciolo LSEM e la lamiera laminata posti a confronto [44].

Campione	Micro-durezza HV 0.01/30
EC-strip	30.50 ± 0.67
R-strip	28.63 ± 1.54

Tabella 4.4 – valori di micro-durezza per il EC-strip e R-strip

Dai risultati si osserva una durezza leggermente maggiore di EC-strip rispetto a R-strip, $HV_{R-strip} \sim 90\%$ di $HV_{EC-strip}$, coerentemente con il fatto che quest'ultima ha una dimensione della grana cristallina maggiore ed in accordo con la legge di Hall-Petch secondo cui la micro-durezza dipende in maniera diretta dalla microstruttura³⁰.

Si conferma pertanto quanto ricavato dalle prove di trazione, ossia le migliori proprietà meccaniche del truciolo rispetto alla lamiera.

NANO-DUREZZA

Diversamente dagli altri test di durezza, nelle misure della nano-durezza la profondità di penetrazione viene registrata di continuo, a partire dalla fase di carico fino a quella di scarico. Sono, per questo, prove che sono in grado di fornire un diagramma carico-profondità di penetrazione che rivela l'evoluzione della deformazione elastica e plastica subita durante l'imposizione del carico.

Dopo aver raggiunto il carico massimo del quale era stata predeterminata l'applicazione, lo stesso viene rilasciato, con diminuzione della profondità di penetrazione dal momento in cui il materiale recupera la sua componente elastica. Dalla

³⁰ Equazione di Hall-Petch: $\sigma_y = \sigma_0 + \frac{k_y}{\sqrt{d}}$; dove σ_y tensione di snervamento, σ_0 resistenza del reticolo al moto delle dislocazioni), k_y è il tasso di incrudimento (costante per ogni materiale), e d è il diametro medio del grano

pendenza della curva di scarico si determinano le proprietà elastiche – quali il modulo di Young – mentre la durezza si deduce dalla profondità residua della medesima curva.

La misura della nano-durezza è garantita dai bassissimi carichi applicabili sull'indentatore (dell'ordine di mN), che rilascia per questo un'impronta di pochi nm sulla superficie dei campioni sui quali penetra.

Lo strumento con il quale sono stati effettuati i test di nano-durezza è il nano-indentatore *iNanoTM Nanomechanics Inc.* dotato di punta Berkovich in diamante (piramidale a base triangolare):

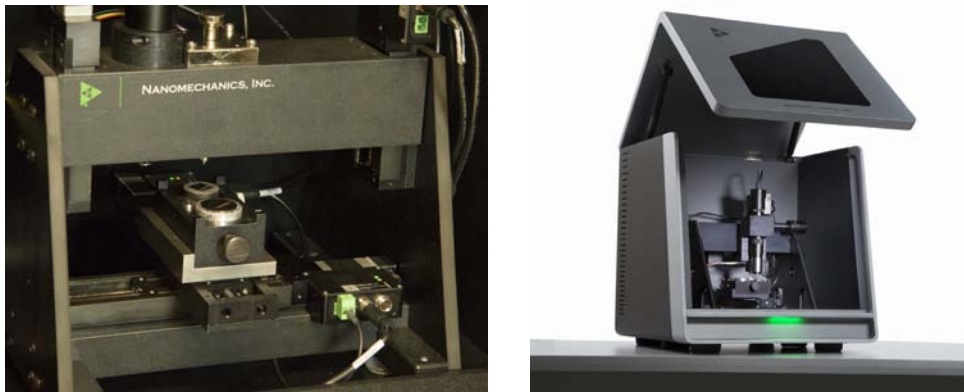


Figura 4.7 – nano-indentatore iNano® utilizzato per le prove di nano-durezza presente nel laboratorio TE.SI di Rovigo³¹

Per ogni campione, truciolo e nastro, nella sezione ND-TD sono state effettuate 25 nano-indentazioni con un carico target di 100 mN e una frequenza di acquisizione dei dati di 0,2 Hz. Il valore richiesto di coefficiente di Poisson del materiale AZ31 è stato imposto a 0,35.

I risultati – riportati nella tabella 4.3 – che riassume le caratteristiche meccaniche dei nastri a confronto – confermano il rafforzamento delle curve di flusso previsto dall'equazione di Hall-Petch quando la dimensione del grano si riduce: la nano-durezza di EC-strip è infatti superiore del 6% rispetto a quella di R-strip.

³¹ Foto tratte da: <http://nanomechanicsinc.com/imicro>

4.3.4 – TEST DI CORROSIONE IN SBF: MISURE DI PERDITA DI PESO

La misurazione del tasso di corrosione è un passaggio essenziale nella valutazione delle prestazioni di corrosione delle leghe di magnesio, specie per quelle destinate ad applicazioni biomediche.

Il più comune dei test per misurare i tassi di degradazione in vitro delle leghe Mg biodegradabili è il test di immersione, attraverso il quale la corrosione del materiale in esame viene calcolata in base alla perdita di peso misurata durante il periodo in cui il campione resta immerso in una soluzione che simula quella fisiologica del corpo umano.

Lo standard di riferimento per questo test è definito dalla ASTM G31-72 (2004): *standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals*.

Sebbene il calcolo della perdita di peso effettivamente permetta di sapere quanta corrosione si è verificata, nulla dice sui meccanismi alla base del processo di corrosione. Per tale motivo, a tale test dev'essere necessariamente affiancata una successiva analisi della conformazione superficiale del campione post-corrosione.

Procedura

Per lo scopo di questo elaborato, si è voluto valutare l'effetto corrosivo di una soluzione che riproduce l'ambiente fisiologico del corpo umano su di una EC-strip in magnesio AZ31 in essa immerso, valutando le differenze di risultato della stessa prova su R-strip. Come detto, la stima del tasso di degradazione subita viene calcolata misurando la perdita di peso dei campioni.

Il test è stato eseguito contemporaneamente su tre campioni di EC-strip e altrettanti di R-strip tutti di forma rettangolare e dimensioni medie di 3,5 mm x 12 mm; lo spessore,

0,45 in EC-strip e 0,35 in R-strip, è stato considerato trascurabile ai fini della prova³². Per la precisa misurazione della superficie esposta del campione sottoposto alla prova – avendone trascurato lo spessore, è stata misurata solo l'area delle due facce del campione – è stato impiegato un calibro elettronico centesimale.

La soluzione in cui i campioni sono stati immersi (SBF = *Simulated Body Fuel*), aveva la seguente composizione (Tab. 4.5).

Composizione chimica	NaCl	CaCl ₂	KCl	MgSO ₄	NaHCO ₃	Na ₂ HPO ₄	Na ₂ H ₂ PO ₄	Acqua distillata
Quantità [g/L]	6.8	0.2	0.4	0.1	2.2	0.126	0.026	1L

Tabella 4.5 – composizione chimica per la preparazione di 1L di soluzione SBF

Prima di essere immersi nella soluzione fisiologica, i campioni sono stati puliti e pesati con la bilancia analitica di precisione (0.1 mg) *Discovery Ohaus* (v. figura 4.8).



Figura 4.8 – strumentazione utilizzata per la prova di corrosione

Una volta misurato il peso iniziale di tutti i campioni, si è proceduto alla loro immersione in bagno termostatico di SBC a 37° C (temperatura media corporea,

³² Secondo la normativa, sono desiderabili ampi rapporti superficie-massa e piccoli rapporti tra area del bordo e area totale, meglio raggiungibili con campioni di spessore minimo.

controllata a $\pm 1^\circ\text{C}$) per un periodo di 8 giorni in una provetta sigillata (per evitare l'evaporazione). Il posizionamento dei campioni, perché la prova venisse considerata valida, doveva essere tale da garantire la massima superficie di esposizione all'ambiente corrosivo.

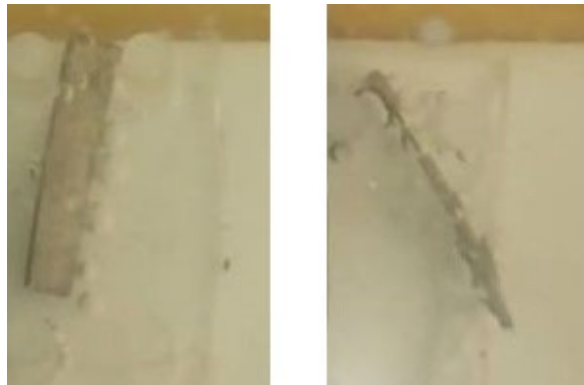


Figura 4.9 – disposizione dei campioni. La foto, scattata a 24 ore dall'inizio della prova, evidenzia la presenza di bollicine di idrogeno prodotte durante il processo di corrosione

Ad intervalli di tempo prestabiliti di 1 giorno, 3 e 8 giorni, i campioni immersi venivano temporaneamente rimossi, uno alla volta, dalla soluzione, accuratamente puliti e nuovamente pesati.

La pulizia dei campioni era un passaggio fondamentale nella procedura del test di corrosione perché, se non eseguita correttamente, avrebbe potuto generare risultati fuorvianti³³, dovendo infatti riuscire a rimuovere tutti i prodotti di corrosione dai campioni cercando di limitare al minimo l'asportazione di metallo sano.

Il metodo di pulizia adottato è stato di tipo meccanico: ogni campione veniva sottoposto ad un'operazione di lavaggio ad ultrasuoni, immerso in alcol etilico, e ad una successiva fase di asciugatura a caldo.

³³ Non è sempre possibile seguire le regole rigidamente stabilite dallo standard per la pulizia dei campioni, poiché le procedure variano di molto a seconda del tipo di metallo da pulire e del grado di aderenza dei prodotti di corrosione [46].

Risultati

L'analisi dei campioni alla conclusione del test ha evidenziato una perdita in peso calcolata, per ciascun provino, applicando la formula:

$$\% \text{ weight loss} = \frac{m_0 - m_i}{m_0} \cdot 100$$

dove m_0 è la massa iniziale del campione e m_i la massa misurata nei diversi intervalli di tempo.

Per entrambi i tipi di campione il tasso di corrosione è risultato più elevato – la corrosione è avvenuta cioè più rapidamente, come testimoniato anche dalla maggior presenza di bollicine di idrogeno prodotte durante il processo di corrosione (figura 4.9) – nelle prime ore di immersione, per poi calare con l'andar del tempo seguendo un andamento per lo più lineare. I grafici in figura 4.10 illustrano le percentuali di perdita in peso nel tempo (h):

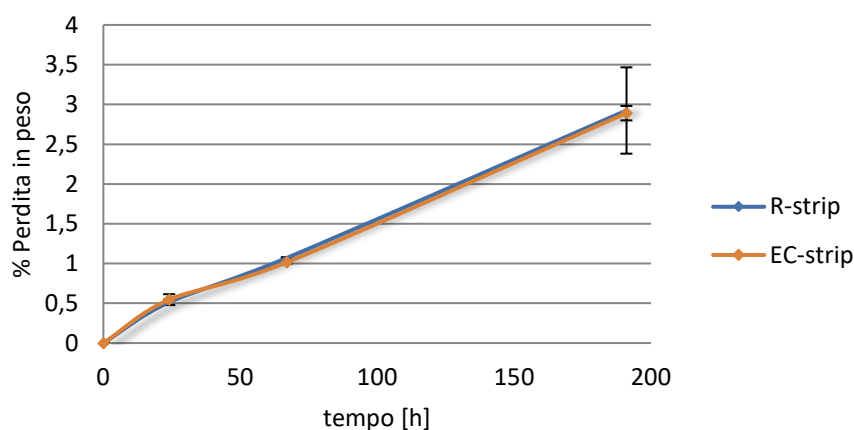


Figura 4.10 – % di perdita in peso nel tempo di prova per i campioni EC-strip e R-strip

Non si riscontrano sostanziali differenze nei comportamenti a corrosione delle due tipologie di nastro in esame, che dimostrano di avere andamento pressoché simile nella durata di una settimana, raggiungendo entrambi, a fine prova, una perdita in peso del materiale di solo 3%.

Sempre a fine prova, tramite scansione al SEM è stata anche analizzata la morfologia superficiale corrosa dei campioni. Come risulta evidente in figura 4.11, le scansioni indicano una distribuzione uniforme dei prodotti di corrosione che

ricoprono la superficie del campione. La presenza di cricche sullo strato superficiale dei prodotti è dovuta alla formazione di idrossido di magnesio che, a contatto con i cloruri presenti in SBF, forma il dicloruro di magnesio, solubile in acqua.

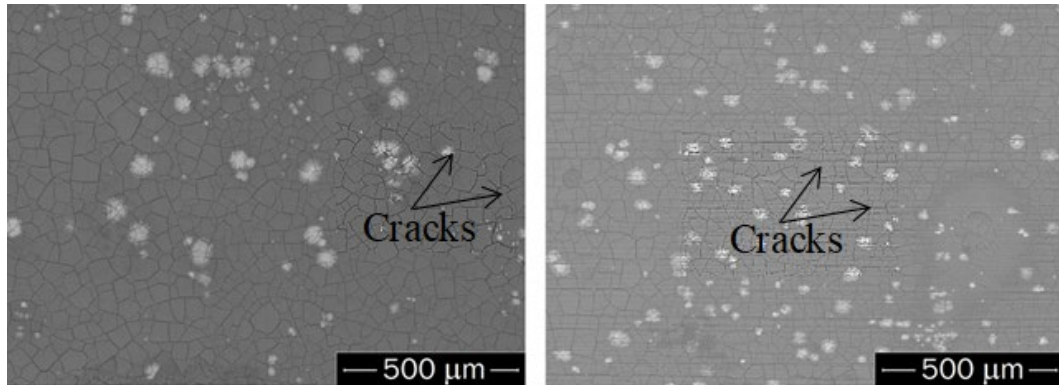


Figura 4.11 – scansioni SEM delle superfici post-corrosione dei campioni EC-strip (a sinistra) e R-strip (a destra)

4.4 – CONCLUSIONI

I risultati della caratterizzazione del materiale effettuata permettono di affermare che il nastro ottenuto per LSEM presenta effettivamente una microstruttura migliore, più raffinata rispetto al suo omologo ottenuto per laminazione convenzionale, oltre a possedere una trama basale inclinata.

In sede di caratterizzazione è emerso come queste due proprietà microstrutturali si traducano macroscopicamente in un aumento della micro-durezza e, contemporaneamente, in una maggior deformazione plastica raggiungibile a temperatura ambiente, senza che il comportamento a corrosione del materiale subisca cambiamenti negativi di rilievo, con indubbi benefici in termini di aumento della formabilità del nastro in magnesio.

Ed è proprio per approfondire e valutare a fini pratici questi aspetti positivi che il presente elaborato ha testato il livello di formabilità che può essere raggiunto dal materiale EC-strip quando sottoposto al più comune e diffuso processo di formatura – quello per piegatura – impostando un test di piega volto a determinare il limite di piegabilità del truciolo estruso e a valutarne quindi il grado di duttilità.

CAPITOLO 5

PIEGATURA DELLA LAMIERA

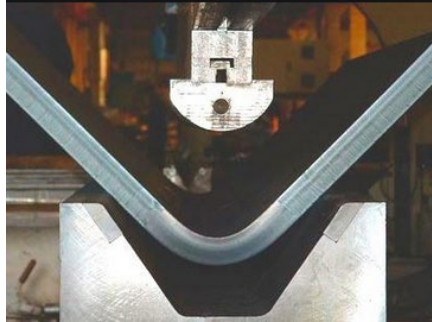


FOTO S.P.F. CHILÒ

5.1 – GENERALITÀ

La piegatura rappresenta una delle operazioni di formatura industriale delle lamiera più comune e diffusa.

È una lavorazione di deformazione plastica che modifica la forma di una lamiera tramite l'azione di un momento flettente capace di produrre deformazioni permanenti in zone limitate del componente sollecitato, ed è per questo applicabile a tutti i materiali sufficientemente duttili da non determinare cricche in corrispondenza della piega.

Con questo processo è possibile realizzare prodotti di forma molto semplice (figura 5.1 a) ma anche geometrie estremamente complesse (figura 5.1 b). L'operazione di piegatura può infatti essere impiegata sia come processo a sé stante – ripetuto anche più volte sullo stesso pezzo – che in combinazione con altre lavorazioni quali imbutitura, coniatura, stampaggio, al fine di ottenere anche componenti dalla forma molto complessa.

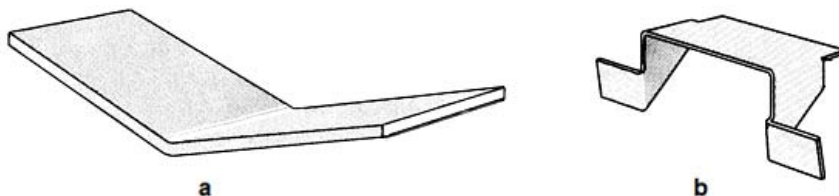


Figura 5.1 – esempio di una geometria semplice, basata su un'unica piega (a) e di una geometria complessa, ottenuta mediante l'esecuzione di diverse pieghe (b). [51]

L'operazione di piegatura, oltre che alle lamiere, si può applicare ad altri semilavorati quali tubi, fili, nastri, o barre di varie sezioni. Nella maggior parte dei casi, la piega è un processo che viene eseguito a temperatura ambiente, anche se, quando l'oggetto da deformare presenta ridotti raggi di raccordo o elevato spessore, può essere necessario effettuarla a caldo, di modo da consentire una maggiore deformabilità del materiale nonché una riduzione delle forze in gioco.

Sebbene tale processo possa sembrare estremamente semplice e di immediata esecuzione, in realtà cela una considerevole serie di problematiche.

Una prima complicazione è legata ai complessi stati di deformazione e sollecitazione che si sviluppano all'interno dei componenti piegati.

C'è poi il problema del ritorno elastico, ovvero il parziale recupero della lamiera una volta terminata la fase di carico, con conseguente necessità di compensarne l'effetto per avere il controllo sull'angolo finale di piega.

La piegatura non può poi trascurare i limiti di formabilità del materiale, né l'influenza di precedenti lavorazioni per deformazione plastica effettuate sulla medesima lamiera da piegare.

Il fatto poi che vi siano differenze di comportamento legate agli stati di fornitura del materiale, con variazioni nelle caratteristiche meccaniche e metallurgiche, fanno sì che un processo intrinsecamente semplice come la piegatura continui ancora ad essere oggi oggetto di studio.

La figura 5.2 illustra la terminologia impiegata nel processo di piegatura:

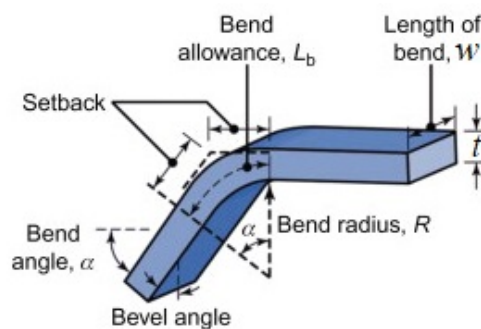


Figura 5.2 – terminologia utilizzata per descrivere i parametri di piegatura [52]

Il *bend allowance* L_b rappresenta la lunghezza dell'asse neutro della piega, ovvero il luogo dei punti nella piega – all'interno del materiale – dove la deformazione ingegneristica è nulla; viene utilizzata per determinare la lunghezza del tratto del componente da piegare. La posizione dell'asse neutro, dipende dal raggio e dall'angolo di piega e può, in prima approssimazione, essere espressa dalla formula

$$L_b = \alpha (R + kt)$$

dove α è l'angolo di piega (espresso in radianti), t lo spessore del foglio, R è il raggio di piega e k è una costante il cui valore in genere va da 0,33 (per $R < 2t$) a 0,5 (per $R > 2t$). Per il caso ideale, l'asse neutro si posiziona al centro dello spessore del foglio e quindi $k = 0,5$.

5.2 – STATO DI DEFORMAZIONE E DI TENSIONE

5.2.1 – STATO DI DEFORMAZIONE

Lo stato di deformazione e sollecitazione che si sviluppa nella zona dove avviene la piega è ben illustrato in figura 5.3.

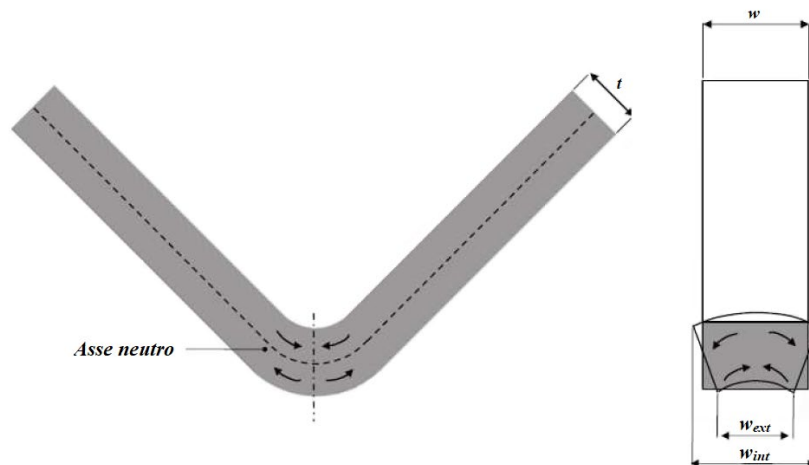


Figura 5.3 – stato approssimato di deformazione sviluppato, nel piano di flessione (a sx.) e nel piano trasversale (a dx.), da una lamiera durante processo di piegatura. [53]

Lungo il piano dove avviene la flessione, le fibre esterne del materiale sono sottoposte a trazione, σ_t , mentre le fibre interne subiscono compressione, σ_c . Si prevede quindi, per la teoria della piegatura, la presenza di una fibra neutra – *asse neutro* – posizionata idealmente al centro dello spessore della lamiera, che si deforma senza allungarsi né contrarsi durante il processo di piega. In prossimità di questa fibra neutra le sollecitazioni σ_t e σ_c sono considerate di tipo elastico, mentre assumono valori tali da provocare deformazione plastica del materiale solo ad una certa distanza dall'asse neutro³⁴.

Oltre alla variazione di intradosso ed estradosso del componente in piega, si hanno altre deformazioni in senso trasversale, in direzione cioè della lunghezza della piegatura.

Nel piano trasversale alla flessione succede infatti che, mentre le fibre più interne subiscono un allungamento, quelle più esterne risentono di un accorciamento. Queste deformazioni sono il risultato della contrazione laterale delle fibre sottoposte a trazione e del rigonfiamento laterale di quelle sottoposte a compressione. Pertanto, la sezione in corrispondenza della piega non ha forma rettangolare di lati w e t , bensì assume approssimativamente una forma trapezoidale, di altezza t e basi w_{est} e w_{int} .

Le tensioni così sviluppate, di trazione sugli spigoli interni e di contrazione sugli spigoli esterni dei bordi, danno luogo ad un incurvamento con innalzamento degli

³⁴ In realtà, il concetto di una fibra neutra, non soggetta ad alcuna deformazione, è pura astrazione. Durante l'applicazione del carico, infatti, tutti i punti della lamiera interessati da sollecitazioni variano continuamente nel tempo: la fibra indeformata coincide con quella non tensionata solo ad inizio piegatura, in seguito (a causa dello spostamento delle fibre verso il bordo interno) la fibra neutra originaria si sposta in posizione più vicina al punzone che impone la piega; la fibra a metà spessore risulta perciò soggetta ad uno stato tensionale non nullo. Questo fenomeno è tanto maggiore quanto più è piccolo il raggio di piegatura.

spigoli rispetto al centro della sezione, cioè alla formazione di una concavità sul lato esterno e di una convessità sul lato interno della piega.

È importante sottolineare tuttavia che nella maggior parte dei casi tali deformazioni trasversali non assumono rilevanza pratica quando la larghezza w della lamiera è molto grande rispetto allo spessore t – in condizione cioè di deformazione piana – nella fattispecie quando w è circa 6÷10 volte t .

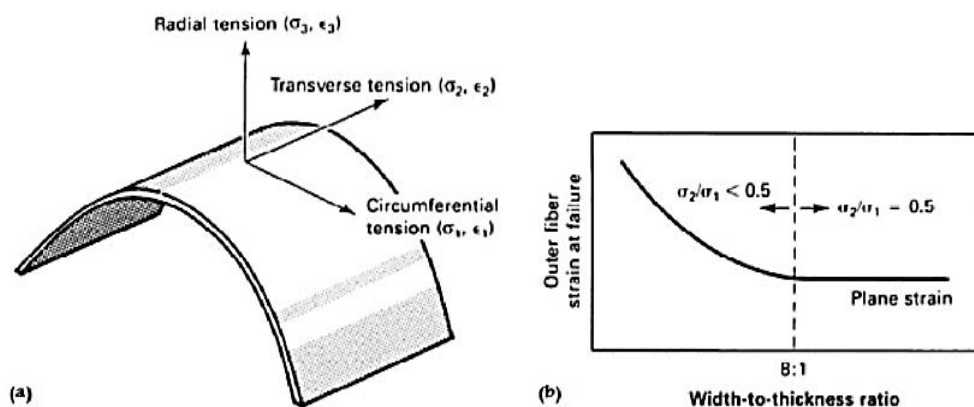


Figura 5.4 – a sinistra (a) principali direzioni di sollecitazione e deformazione sviluppate durante la flessione. A destra (b) deformazione della fibra esterna alla frattura rispetto al rapporto larghezza-spessore [50].

5.2.2 – LO STATO DI SOLLECITAZIONE

Per agevolare la comprensione di come progredisce lo stato di sollecitazione durante il processo di piegatura, si assume l'ipotesi semplificativa di comportamento elasto-plastico ideale del materiale, ovvero privo di incrudimento, considerato uguale sia a trazione che a compressione.

La figura 5.5 riporta lo stato di sollecitazione indotto sulla lamiera sotto l'azione del punzone e lo stato residuo che perdura una volta rilasciato il carico.

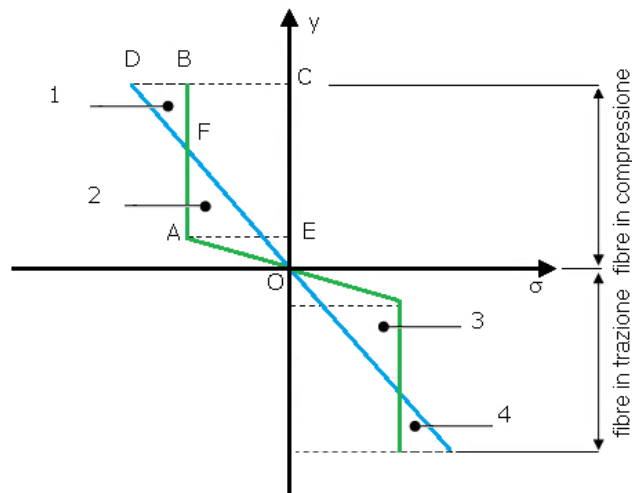


Figura 5.5 – stato di sollecitazione di una lamiera durante l'applicazione (in verde) e dopo la rimozione (in blu) del carico, con ipotesi di materiale elasto-plastico non incrudente; l'ordinata y corrisponde alla distanza lungo lo spessore dall'asse neutro [54]

In fase di carico le fibre del materiale vengono compresse elasticamente nel tratto OE e plasticamente nel tratto EC. Comportamento del tutto analogo, ma opposto, si ha nella parte soggetta a trazione.

Il rilascio del carico, che può essere visto come equivalente all'applicazione di un momento di pari entità ma segno contrario a quello che ha provocato lo stato di tensione appena descritto, segue con buona approssimazione la legge elastica, rappresentato in figura dal segmento OD.

Lo stato di sollecitazione residua a fine processo corrisponde dunque alla sovrapposizione dei due momenti, quello elasto-plastico di carico e quello elastico, opposto, di scarico e risulta positiva, ossia di trazione, nelle aree 1 e 3, mentre è negativa, ossia di compressione, nelle aree 2 e 4.

Tenendo conto dell'incrudimento, il momento di plasticizzazione (e quindi dell'intero momento flettente) risulta maggiore, con andamento delle tensioni curvilineo in campo plastico, come evidenziato in figura 5.6.

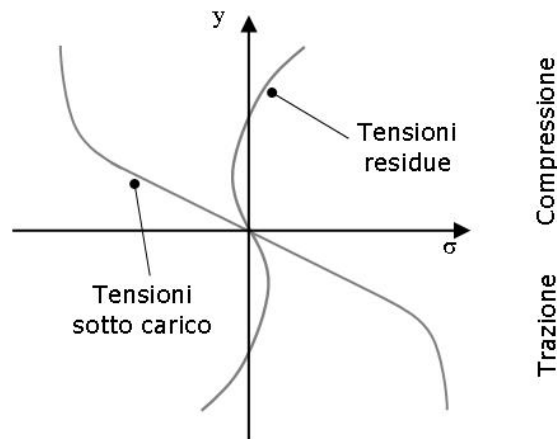


Figura 5.6 – stato di sollecitazione di una lamiera durante l'applicazione e dopo la rimozione del carico, materiale elasto-plastico incrudente [54]

5.2.3 – SPRINGBACK EFFECT: IL RECUPERO ELASTICO

Una volta ultimato il processo di piegatura e rilasciato il carico esercitato dal punzone, la lamiera piegata è soggetta al fenomeno del recupero elastico – *springback effect* – ossia al ritorno della componente elastica, presente in ogni materiale, con conseguente parziale ritorno alla forma originale.

Come mostrato in figura 5.7, a seguito del ritorno elastico si ottengono angoli di piega finale minori e raggi di piega maggiori rispetto a quelli imposti e previsti dal processo di piegatura cui la lamiera è stata sottoposta.

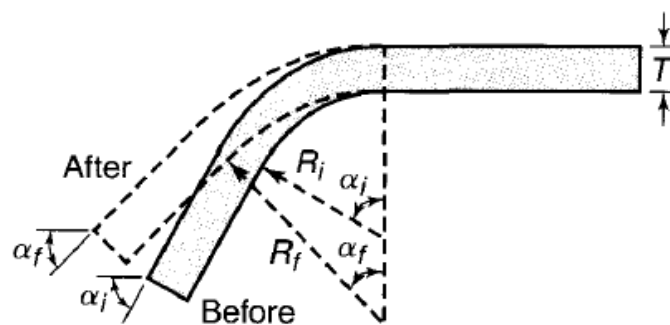


Figura 5.7 – effetto di ritorno elastico nella lamiera [52]

Generalmente, la misura del ritorno elastico è definita dal coefficiente di ritorno elastico K , dato dal rapporto:

$$K = \frac{\alpha_f}{\alpha_i}$$

Tale rapporto può anche essere scritto nei termini dei raggi di piega, sfruttando l'espressione della *bend allowance*, supposta costante con asse neutro in mezzzeria:

$$K = \frac{R_i + 0.5 \cdot t}{R_f + 0.5 \cdot t}$$

Un valore di K nullo corrisponde a totale recupero elastico, mentre $K=1$ significa invece assenza dell'effetto di ritorno elastico. Nella maggior parte dei casi il valore di K è compreso tra 0.9 e 1 .

La determinazione a priori del ritorno elastico per via analitica conduce tuttavia a risultati spesso approssimati soprattutto a causa della difficoltà di tener conto della reale relazione tra sforzi e deformazioni, variabile da un materiale all'altro. Parimenti difficile, a causa della non uniformità del materiale delle lamiere, risulta determinare anche sperimentalmente il valore del coefficiente K .

La difficoltà nella quantificazione del ritorno elastico, e quindi della sua compensazione, sta nell'estrema variabilità del fenomeno, con conseguente necessità di condurre diverse prove prima di ottenere i risultati desiderati.

In questo senso, i fattori che influenzano il ritorno elastico includono parametri legati sia al materiale che al processo:

- tra i fattori legati alle caratteristiche intrinseche del materiale troviamo il modulo di elasticità, il carico di snervamento e il tasso di incrudimento del materiale: in generale si può affermare che l'entità del ritorno elastico cresce all'aumentare della tensione di snervamento e dell'indice di incrudimento, mentre decresce all'aumentare del modulo di elasticità;
- il rapporto tra raggio di piega e spessore del pezzo;
- dipende invece dal processo l'angolo di piega, per cui per piccoli angoli di piega, rispetto ad angoli ampi, è necessaria una piegatura maggiore per correggere il ritorno elastico;
- il metodo di piegatura (cambia la tipologia di sollecitazione impressa)
- i valori di compressione nella zona di piega.

Quando viene eseguita più di una piega su di un pezzo, l'effetto del ritorno elastico è normalmente cumulativo e può richiedere un controllo dell'operazione più spinto di quello che sarebbe necessario nel caso di una sola piega.

5.2.4 – COMPENSAZIONE DEL RITORNO ELASTICO

Conoscere l'entità del ritorno elastico e quindi, di conseguenza, il modo di compensarlo, è di fondamentale importanza ai fini della qualità del prodotto ottenuto. Se non opportunamente compensato, infatti, tale fenomeno conduce alla realizzazione di componenti con angoli effettivi di piega differenti da quelli desiderati.

Esistono vari metodi per la compensazione del ritorno elastico.

La tecnica più comune è quella della *sovra piegatura*, o *overbending*, che consiste nel maggiorare l'angolo di piega di un numero di gradi pari circa a quello di ritorno elastico, ovvero di restringere l'area di piega, riducendo cioè la *bend allowance* (v. figure 5.8, *a* e 5.8 *b*).

Questa tecnica, seppur facilmente applicabile nella piegatura libera e basata su un principio piuttosto semplice, presenta alcuni limiti soprattutto per quanto riguarda l'accuratezza dell'angolo finale di piegatura. Perché tale metodo dia risultati soddisfacenti è infatti fondamentale l'accurata conoscenza dell'entità del ritorno elastico, valore che, come già visto, dipende da molteplici parametri (spesso si riscontrano variazioni del valore di ritorno elastico anche tra lotti diversi di materiali nominalmente identici).

Nella pratica attuale dunque, a fronte della stima poco accurata dell'angolo finale di piega, generalmente si procede mediante un approccio di tipo "*trial and error*" (per tentativi ripetuti, modificando di volta in volta i parametri della piega fino all'ottenimento del risultato desiderato).

Per ottenere l'angolazione corretta potrebbero dunque essere necessarie diverse prove anche nella scelta degli utensili di piega e dei parametri da applicarvi, a causa delle variazioni delle proprietà meccaniche, della velocità di indurimento del lavoro, dello spessore del metallo e dei giochi che sussistono tra un utensile e l'altro.

Un altro metodo per compensare il ritorno elastico è quello della *coniatura* – anche noto come *bottoming the punch* – tecnica che si basa sulla compressione della lamiera tra stampo e matrice: l'area che dev'essere interessata dalla piegatura viene sottoposta a sollecitazioni di compressione localizzate tra la punta del punzone e la superficie della matrice femmina, condizione che permette di omogeneizzare il gradiente di tensione all'interno della lamiera (v. figure 5.8 c e 5.8 d).

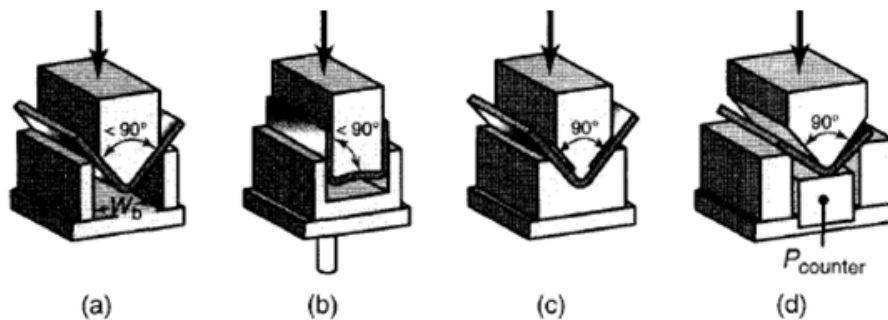


Figura 5.8 – tecniche di compensazione del ritorno elastico tramite overbending, (a) e (b), e bottoming the punch, (c) e (d) [52]

Questo secondo metodo è chiaramente applicabile solo ai processi di piegatura in stampo, ossia a quei processi in cui la geometria di matrice e punzone conferiscono al pezzo una forma univoca (indipendente cioè dalla corsa del punzone).

Altre metodologie di compensazione, meno frequenti, sono la *stiro piegatura*, che consiste nel sottoporre a trazione il pezzo in lavorazione mentre viene piegato, e la *piega in temperatura*, in cui il processo di piega viene eseguito ad elevate temperature, con diminuzione della tensione di snervamento e conseguente contenimento del fenomeno elastico (in realtà, quest'ultima tecnica viene utilizzata di rado per le maggiori difficoltà operative e di manipolazione dovute proprio alla presenza di elevate temperature, che hanno un effetto non sempre positivo sul grado di finitura del prodotto).

5.3 – TIPOLOGIE DI PIEGA

Le tecniche di piegatura delle lamiere sono numerose e di varia tipologia. Alcuni di questi processi sono basati su una singola operazione eseguita da una singola stazione di lavoro; altri, più complessi, si basano invece sulla combinazione di più operazioni elementari ed eseguiti in ciclo produttivo continuo. A decidere la tipologia di processo di piegatura da impiegare sono il grado di complessità del prodotto e la grandezza dei lotti di produzione.

Per le tematiche oggetto del presente elaborato, ci si soffermerà su due dei processi di piegatura più comunemente utilizzati a livello industriale, sia per la produzione di piccoli lotti di prodotto che per grandi serie: la *piegatura a V* e la *piegatura a U*.

5.3.1 – PIEGATURA A “V”

È questa una tecnica di piegatura che prevede la disposizione su una matrice – con scanalatura a “V” – del materiale che verrà costretto a piegarsi sotto l’azione del punzone. Può essere “libera” (*Air bending*) o “a stampo” (*Bottoming*), come si vede in figura 5.9.

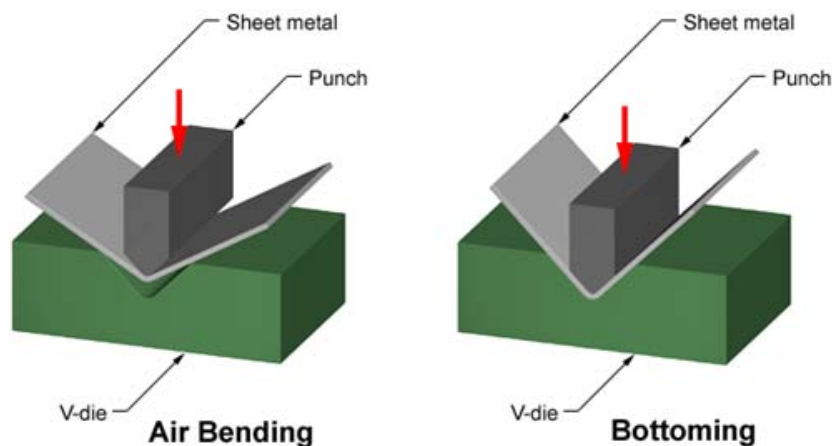


Figura 5.9 – V-bending: piegatura libera e piegatura a stampo³⁵

³⁵ Copyright © www.custompartnet.com

Si parla di *piegatura “libera”* o *“in aria”* (*air bending*) quando la lamiera non viene premuta in profondità nello stampo, per cui sotto la piega è presente uno spazio vuoto. Un'altra configurazione – sempre di piegatura in aria – vede la lamiera semplicemente disposta su due appoggi e deformata dal punzone, come illustrato in figura 5.10.

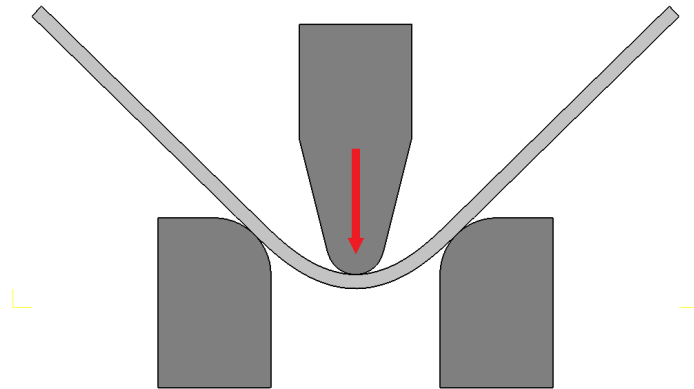


Figura 5.10 – esempio di piegatura in aria

La piegatura *air bending* è anche detta *piegatura su tre punti*, poiché gli elementi coinvolti nell'operazione di piega sono il punzone e i due punti di contatto tra lamiera e appoggi. È importante osservare come con questo processo il raggio interno di piega risulti sempre superiore al raggio di testa del punzone.

La principale caratteristica della piegatura libera è l'elevata flessibilità del processo, che non richiede attrezzature complesse o appositamente costruite per una specifica operazione, dal momento che con un singolo set di utensili è possibile realizzare un'ampia gamma di pieghe.

La funzionalità degli utensili per questa tipologia dei processi è infatti tale da trasmettere l'esatto momento flettente necessario per raggiungere l'angolo di piega stabilito tramite controllo sulla profondità di penetrazione del punzone all'interno della matrice. La semplice modifica dell'angolo di piega tramite regolazione della distanza percorsa dal punzone nella sua discesa permette inoltre la facile compensazione del ritorno elastico del materiale, ottenibile quindi per sovrapiiegatura, impiegando sempre la stessa coppia di utensili.

Particolare importanza assume la distanza tra i supporti, influenzando in particolare la forza necessaria per eseguire la lavorazione: a parità di momento, infatti, maggiore questa distanza, maggiore è il braccio del momento e dunque minore è la forza richiesta per deformare la lamiera.

Per la sua semplicità, questa tecnica di piegatura ha trovato una diffusione sempre più ampia, grazie anche ai moderni sistemi di controllo che, montati sulle presse piegatrici, hanno di molto aumentato la precisione di piega rispetto al passato.

La *piegatura “in stampo”* o *bottoming*, prevede invece l’impiego di un utensile costituito da una coppia di stampi, una matrice e un punzone, entrambi sagomati in modo da impartire alla lamina una forma ben precisa (immagine a destra della figura 5.9).

Diversamente da quanto avviene per la piegatura in aria, qui, all’operazione di piegatura segue la fase di coniatura, dove avviene una compressione tra stampo e punzone della lamiera. Con questa soluzione, il materiale si accomoda attorno alla superficie del punzone assicurando così un’alta precisione della geometria ricavata, introducendo contemporaneamente nel pezzo uno stato di sollecitazione che aiuta ad eliminare quasi completamente il fenomeno del ritorno elastico successivo al rilascio del carico.

Rispetto al sistema di piegatura ad aria, le forze richieste per questo tipo di operazione sono però decisamente superiori, con tutte le implicazioni connesse alla maggiore sollecitazione imposta sugli stampi e alla necessità di impiegare macchine con limiti di forza più elevati.

5.3.1 – PIEGATURA AD “U”

La piegatura a U è utilizzata quando si vogliono produrre nella stessa operazione due pieghe con assi tra loro paralleli. Per questa lavorazione possono essere

impiegati due o tre utensili a seconda che si tratti, rispettivamente, di *piegatura con* o *senza contro-disco*.

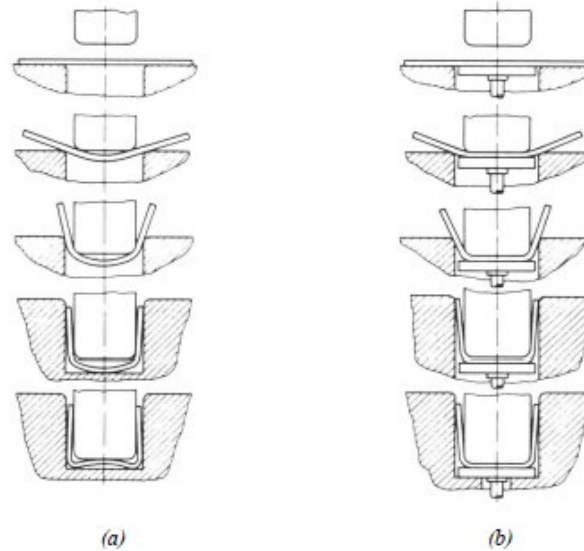


Figura 5.11 – esempio di piegatura a U, (a) senza contro disco, (b) con contro-disco [55]

Nel primo caso il processo evolve come illustrato in figura 5.11 (a): nelle fasi iniziali del processo avviene la piegatura in campo elastico e, per effetto della distribuzione costante del momento, l'arco di curvatura è circolare; con il proseguimento della corsa del punzone, la piegatura avanza fino a quando le flange della lamiera non diventano parallele alle pareti verticali della matrice. Durante la successiva fase di coniatura la curvatura in testa passa da convessa a concava, per poi annullarsi con la spianatura finale della lamiera una volta che la lamiera viene forzata al contatto con tutto il fondo della matrice e la superficie del punzone.

Nella piegatura con contro-disco, figura 5.11 (b), oltre a matrice e punzone è presente un terzo utensile, detto “cuscinetto di pressione”, che ha la funzione di premere sulla lamiera con verso opposto a quello del punzone. Per consentire al cuscinetto di premere la lamiera a contatto con il punzone è richiesta una forza di pressione di circa il 30% superiore a quella di piegatura. Per contro, viene eliminata la coniatura, il cui carico richiesto varrebbe circa tre volte di quello dalla semplice fase di piegatura.

5.4 – I FATTORI CHE INFLUENZANO LA PIEGABILITÀ

Per piegabilità di una lamiera si intende la sua capacità di subire piegatura senza incorrere a rottura; il parametro che la rappresenta è dato dal valore del raggio minimo di piega, *minimum bend radius* (MBR), definito come il raggio di piegatura più piccolo in cui una cricca appare per la prima volta sulle fibre esterne. Descrivendo la condizione di fallimento della piega, la piegabilità ne esprime dunque il limite di formabilità del pezzo e viene espressa in funzione dello spessore della lamiera.

I valori di minimo raggio di piegatura sono in genere ricavati per via sperimentale. Si riportano in tabella 5.1 i valori di MBR a temperatura ambiente per alcuni materiali, in funzione dello spessore t .

MATERIALE	CONDIZIONI DEL MATERIALE	
	TENERO	INDURITO
Leghe di alluminio	0	6 t
Rame berillio	0	4 t
Bronzo	0	2 t
Magnesio	5 t	13 t
Acciaio austenitico inossidabile	0.5 t	6 t
Acciaio a basso tenore di C, basso legato, HLSA	0.5 t	4 t
Titanio	0.7 t	3 t
Leghe di titanio	2.6 t	4 t

Tabella 5.1 – minimo raggio di piega di alcuni materiali a temperatura ambiente [52]

Così, ad esempio, un raggio minimo di piega pari a 3 t indica che il raggio più piccolo al quale la lamiera può essere piegata senza incrinarsi è tre volte il suo spessore.

Alti valori di raggio minimo di piega, ugualmente identificato dal rapporto tra raggio e spessore R/t , denotano dunque bassa attitudine alla piega; viceversa, bassi valori significano alta piegabilità con possibilità di raggiungere severità di piega maggiori.

La deformazione ingegneristica sulle fibre interne ed esterne (in ipotesi di asse neutro in mezzeria dello spessore) sviluppata da una lamiera durante il processo di piegatura è data dall'espressione:

$$e = \frac{1}{\left(\frac{2R}{t}\right)+1}$$

Pertanto, al diminuire del rapporto R/t la tensione di trazione sulla fibra esterna aumenta, e insieme ad essa il rischio che si sviluppino incrinature.

Sotto le opportune ipotesi (deformazione piana, omogeneità ed isotropia del materiale, asse neutro in mezzeria), è possibile inoltre dimostrare una relazione inversa tra piegabilità, R/t minimo, e riduzione percentuale d'area alla trazione (r , ottenuta dalla prova a rottura di trazione monoassiale della lamiera):

$$\frac{R}{t} \Big|_{min} = \frac{50}{r} - 1$$

È questa un'equazione derivata equiparando la deformazione reale a cui la fibra esterna della piega inizia a criccarsi (a) con la deformazione reale di frattura del campione in trazione:

$$a) \ \varepsilon = \ln(1 + e) = \ln\left(1 + \frac{1}{\frac{2R}{t}+1}\right)$$

$$b) \ \varepsilon_{frattura} = \ln\left(\frac{A_0}{A_F}\right) = \ln\left(\frac{100}{100-r}\right)$$

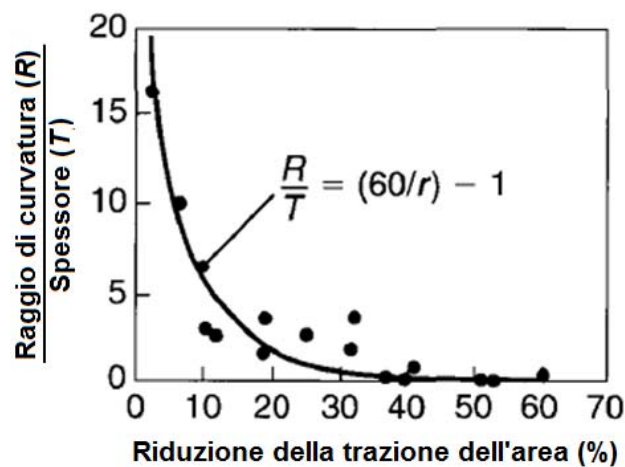


Figura 5.12 – relazione tra R/t e riduzione d'area a trazione r [50]

I risultati sperimentali sono ragionevolmente in accordo con questa espressione, con una modifica di adattamento alla curva, fatta aumentando il numeratore nell'equazione da 50 a 60 (figura 5.12).

Si può osservare come per $r = 50$, il raggio di curvatura minimo sia pari a zero: la lamiera, cioè, può essere ripiegata su sé stessa, più o meno allo stesso modo in cui viene piegato un pezzo di carta.

Si noti che la piegatura è uno dei processi di lavorazione dei metalli in cui la formabilità dipende non solo dalla proprietà meccaniche del metallo, ma anche da altri fattori quali la geometria, che condiziona lo stato di sollecitazione, e la qualità del bordo. In questo senso, i minimi raggi di piega o, per meglio dire, i limiti di piegabilità delle lamiere, vengono infatti influenzati da:

- le *condizioni di vincolo* sulla lamiera, correlate alla natura dell'operazione di piegatura;
- gli *stati di sollecitazione sviluppati*, dipendenti, come visto sopra, da fattori geometrici;
- lo *stato di finitura*, inteso come qualità dei bordi della lamiera, per cui più ruvidi sono questi ultimi, minore è la piegabilità;
- gli *stati tensionali indotti da lavorazioni precedenti*,
- l'*orientazione della piega rispetto alla direzione delle fibre e delle inclusioni*, anch'essa conseguente alla direzione di lavorazioni precedenti – come avviene ad esempio per i laminati – e *anisotropia* del materiale;
- la *temperatura di processo*, per cui riscaldando il materiale aumenta la riduzione d'area alla trazione, r .

Ovviamente, poi, i raggi minimi di piega sono dipendenti soprattutto dall'*angolo di piega* che si vuole imporre, per cui maggiore è l'angolo di piega, più limitati saranno i valori di raggio di piega ammissibili.

5.4.1 – INFLUENZA DELLE PROPRIETÀ MECCANICHE E DELLO STATO TENSIONALE

La caratteristica meccanica che più influenza il processo di piegatura è la duttilità, dal momento che più il materiale è duttile, più è in grado di raggiungere pieghe sempre più severe.

In piegatura rivestono un ruolo importante anche altre proprietà quali la tensione di snervamento e l'incrudimento: maggiore è infatti la *tensione di snervamento* del materiale, più onerosa risulterà l'operazione di piegatura in termini di carico richiesto; influenza molto la formabilità anche l'incrudimento, ossia la tendenza del materiale ad aumentare la tensione di flusso al crescere delle deformazioni (materiali con un'elevata propensione ad incrudire consentono infatti di ottenere una maggiore differenza tra la tensione di snervamento e la tensione massima a rottura, un più alto valore dell'allungamento uniforme ed una minore tendenza alla strizione).

Particolare criticità assume lo stato tensionale subito dalla lamiera, specie se di tipo biassiale, che, qualora presente, porta ad una riduzione della duttilità del materiale, come mostrato in figura 5.4. Tuttavia, come discusso in precedenza, tale aspetto perde rilevanza quando la geometria della lamina è tale da garantire una condizione di stato piano di deformazione.

La massima entità di piega raggiungibile risulta influenzata anche dalle condizioni di finitura presente ai bordi (v. figura 5.13).

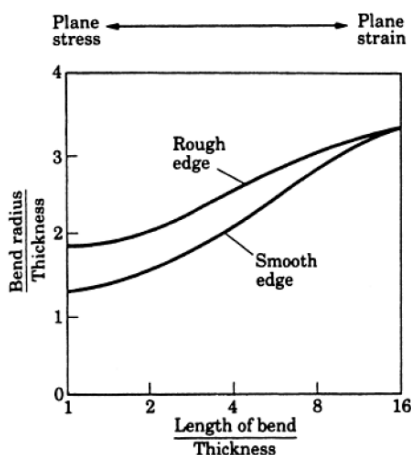


Figura 5.13 – effetto della lunghezza della piega (larghezza della lamina) e delle condizioni ai bordi sulla formabilità (rapporto R/t) di una lamiera in alluminio 7075 [50]

Nella fase che precede la piegatura infatti, le lamiere vengono generalmente tagliate a misura mediante tranciatura, ottenendo i seguenti effetti:

- incrudimento della superficie tagliata, per cui la deformazione imposta durante il processo di piegatura si somma a quella massima introdotta dalla tranciatura, con possibilità di innesco di fenomeni di rottura del materiale lungo il profilo esterno della piega se tale somma supera il valore di deformazione a rottura del materiale stesso;
- variazione della finitura superficiale, perché, essendo i bordi grezzi punti di concentrazione delle tensioni, la flessibilità diminuisce all'aumentare della loro rugosità.

Intervengono in modo significativo nel cracking dei bordi anche la quantità, la forma e la durezza delle inclusioni presenti nel materiale.

La resistenza alla spaccatura del bordo durante la piegatura può essere comunque notevolmente aumentata rimuovendo le regioni lavorate a freddo tramite carteggiatura o ricottura che ne migliorano la duttilità.

Tra le strategie utilizzate per incrementare la piegabilità di un materiale le più utilizzate sono il riscaldamento del pezzo sulla zona di piega per aumentare la deformazione massima a rottura e l'applicazione di una pressione idrostatica (o di una contro-tensione di compressione) sulle fibre esterne della piega dove, durante la piegatura, prevale la trazione. Quest'ultima soluzione, in particolare, per il principio di sovrapposizione degli effetti, permette di ritardare in modo fittizio la rottura del materiale.

5.4.2 – LA DIREZIONE DI LAMINAZIONE E L'ANISOTROPIA DEL MATERIALE

Il massimo valore di deformazione ottenibile è considerevolmente influenzato dall'orientamento dell'asse della piega rispetto alla direzione di laminazione. Durante tale processo, infatti, i grani cristallini della lamiera, le inclusioni ed

eventuali altre impurità presenti al suo interno tendono ad allinearsi nella direzione di laminazione. Questo fenomeno determina una forte anisotropia nella lamiera, con proprietà meccaniche del materiale differenti lungo le tre dimensioni spaziali, e conseguente differenza di comportamento a seconda che la piega venga fatta in direzione parallela o normale a quella di laminazione.

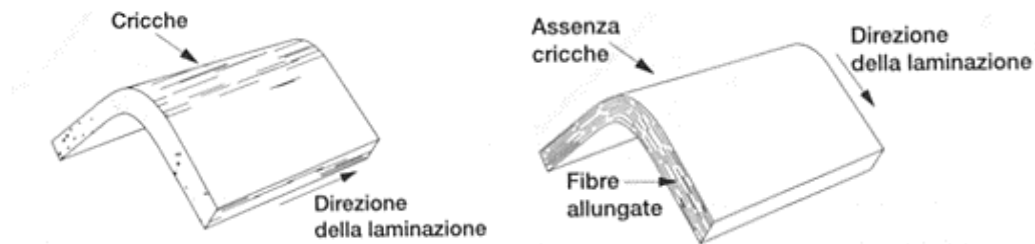


Figura 5.14 – effetto dell'orientamento della direzione di laminazione sulla piegatura [52]

Occorre dunque prestare molta attenzione nella disposizione dei campioni: come illustrato in figura 5.14, il materiale mostrerà una maggiore formabilità se l'asse di piegatura è posizionato ortogonalmente alla direzione di laminazione (si parla in questo caso di piegatura trasversale); se invece le due direzioni sono tra loro parallele (piegatura longitudinale), il materiale avrà una maggiore tendenza a formare cricche con conseguente rottura anticipata sulla zona di piega.

5.4.3 – ALTRI FATTORI CHE INFLUENZANO I PROCESSI DI PIEGATURA

Influenza dell'attrito

Differentemente da quanto avviene in altre operazioni di deformazione plastica, nei processi di piegatura l'attrito, diversamente da quanto si possa pensare, ha un ruolo di secondo piano.

Il motivo di ciò va ricercato nel fatto che, in piegatura, i punti dove si verifica il contatto tra lamiera e utensili sono in genere molto limitati e lo scorrimento relativo risulta pertanto piuttosto contenuto.

L'effetto dell'attrito è reso oltretutto trascurabile anche dai valori molto bassi di pressione in gioco.

È per queste ragioni che la lubrificazione è generalmente limitata al minimo (quando non è addirittura assente).

La forza di flessione

La forza di flessione per fogli e lastre può essere stimata assumendo che il processo in esame sia una semplice piegatura di una trave rettangolare, come descritto nei testi sulla meccanica dei solidi.

Con questo assunto, la forza di flessione può essere espressa in funzione della resistenza del materiale (UTS = massima resistenza alla trazione del materiale), delle caratteristiche geometriche della lamina (lunghezza L della piega, e spessore t) e da quelle degli stampi (apertura della matrice, W e fattore k), secondo la relazione:

$$F_{MAX} = \frac{k (UTS) L t^2}{W}$$

Il termine k include il contributo di diversi fattori tra cui la forma della matrice, e varia da circa 1.3 per matrici a V a 0.7 per matrici a U [52].

È questa un'equazione che ben si applica quando il raggio della punta del punzone e lo spessore della lamiera sono relativamente piccoli rispetto all'apertura della matrice.

C'è comunque da rimarcare come, essendo fondata su calcoli di tipo empirico, la formula sopra illustrata risulta necessariamente approssimata; tuttavia, sebbene i metodi empirici non siano sempre in grado di fornire risultati estremamente accurati, nella maggior parte dei casi vengono comunque preferiti per la loro immediatezza e semplicità, che meglio si sposa con le tempistiche industriali, al contrario di altre formulazioni di tipo analitico, magari più corrette, ma più complesse ed impegnative nel calcolo.

CAPITOLO 6

TEST DI PIEGA: METODOLOGIE, STRUMENTAZIONE, PROCEDURE ED INTERPRETAZIONE



<http://www.antonio.licciulli.unisalento.it/research.htm>

6.1 – TEST DI PIEGA: GENERALITA’

Scopo di questa tipologia di prove è la determinazione del comportamento dei materiali metallici ad una deformazione plastica.

Il metodo più semplice per valutare la duttilità di un materiale, è quello di sottoporlo alla prova di piegatura. È questo un test il cui esito è in grado fornire dati validi, almeno in termini qualitativi, sulla capacità di un materiale di subire una deformazione plastica durante una flessione continua.

I test di piegatura – *bending test* – vengono generalmente eseguiti su nastri, fogli o lamiere (anche se gli stessi metodi e apparecchi possono essere utilizzati per valutare la duttilità di flessione di altre forme di prodotto quali tondi, quadrati o forme poligonali).

Diversamente da altri test meccanici, elaborati in modo da fornire un risultato finale (*endpoint*) oggettivamente e quantitativamente valutabile, i test di piega per definire la duttilità del materiale danno un risultato di tipo *pass / fail*.

La valutazione dell’esito finale della prova non può quindi che essere soggettiva, dal momento che è l’operatore del test a giudicare se la superficie del materiale ha subito o meno cricche o altre irregolarità e la loro eventuale entità.

Il fatto poi che i risultati del test siano fortemente influenzati dalle modalità e dalle condizioni operative nelle quali il test avviene – una per tutte la tipologia di piegatura scelta – fa sì che la prova non possa essere utilizzata per prevedere le prestazioni meccaniche del materiale esaminato.

Malgrado questi limiti, la sua facilità di impiego ed esecuzione e il basso costo degli utensili richiesti ha da sempre reso questo test largamente utilizzato in sperimentazioni in officina o laboratorio piuttosto che dai produttori di apparecchiature per prove meccaniche.

Per tale motivo, nonostante il valore del test e la sua lunga storia di utilizzo, la standardizzazione delle metodologie di applicazione è stata minima.

Per la sperimentazione oggetto del presente elaborato, si è comunque deciso di adottare le due normative di riferimento:

- **ISO 7438** – *Metallic Materials, Bend Test* e
- **ASTM E290** – *Standard Test Methods for Bend Testing of Material for Ductility*

Tali standard delineano le linee guida ed i requisiti necessari per l'esecuzione di prove di piega e frattura. In particolare, le prove di duttilità alla flessione permettono di determinare il *minimum bend radius* (MBR), il minimo raggio attorno al quale è possibile piegare un campione senza che si instaurino cricche sulla sua superficie esterna, quando sottoposta ad uno stato di trazione.

In alternativa, dopo aver fissato il valore del raggio di piegatura, si procede con il test per determinare l'angolo di piega in corrispondenza del quale si verifica la frattura. La figura 6.1 illustra il raggio di curvatura, l'angolo di piega e altri concetti associati ai test di flessione.

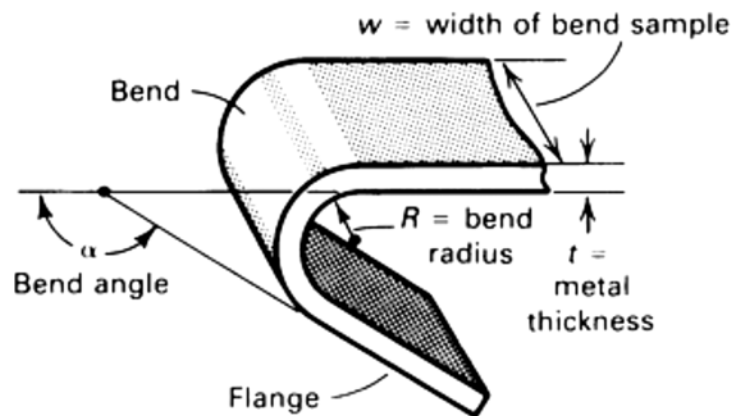


Figura 6.1 – raggio di curvatura, angolo di piega e altri parametri relativi ai test di flessione [50]

La severità del test di piega dipende principalmente dall'angolo di piega del diametro interno a cui viene curvato il campione e dalla sezione trasversale di quest'ultimo. Queste condizioni variano in base alla posizione e all'orientamento del campione in esame, alla composizione chimica, alle proprietà di trazione e alla durezza del metallo di cui è composto (v. § 5.3.2).

Non è invece generalmente un fattore importante la velocità con cui la flessione viene imposta.

A flessione ultimata, viene esaminata la superficie esterna della piega per rilevare l'eventuale presenza di cricche o irregolarità della superficie. Se il campione si frattura, il materiale ha fallito il test. Quando non si verifica una frattura completa, il criterio di fallimento è legato al numero ed alla dimensione delle crepe o delle irregolarità della superficie esterna visibili all'occhio nudo dopo la flessione (eventuali crepe lungo lo spessore di un bordo del campione non sono invece considerate un fallimento del test).

Le procedure specificate negli standard includono, per l'esecuzione della prova, quattro possibili configurazioni di piega, diversificate a seconda delle differenti condizioni di carico e di vincolo del campione adottate:

- *guided bend*, prova di piega “guidata” che utilizza un mandrino o un perno per forzare il campione tra due supporti separati da uno spazio definito;
- *semi-guided bend*, in cui la piega viene eseguita forzando il campione attorno ad un mandrino;
- *free bend*, prova di piega libera in cui la piega si ottiene avvicinando le due estremità del campione l’una all’altra, senza che la superficie di questo sia in contatto con altro materiale e senza che vi sia applicata alcuna forza trasversale alla piega stessa
- *bend and flatten*, prova di piega ed appiattimento, dove le flange del campione vengono portate a contatto tra loro per tutta la lunghezza del campione.

Per le finalità del presente elaborato, la scelta della tipologia da utilizzare – per la semplicità operativa e la possibilità di utilizzare strumentazioni standard – è caduta sulla prova di piega guidata a tre punti.

6.2 – TEST DI PIEGA A TRE PUNTI

6.2.1 – REQUISITI DELL’APPARATO STRUMENTALE

La configurazione di questo tipo di prova prevedeva, come vincolo del campione, il semplice appoggio su due supporti separati da uno spazio specifico.

Il test di piega guidata a tre punti è consistito, in pratica, nel sottoporre il provino a deformazione plastica per flessione tramite l’utilizzo di un perno che esercitava una forza sulla metà del campione, deformandolo fino a fargli raggiungere l’angolo di piega (α) specificato. L’esito della prova è stato considerato positivo quando il provino si è piegato a formare tale angolo senza che comparissero delle fessurazioni all’estradosso.

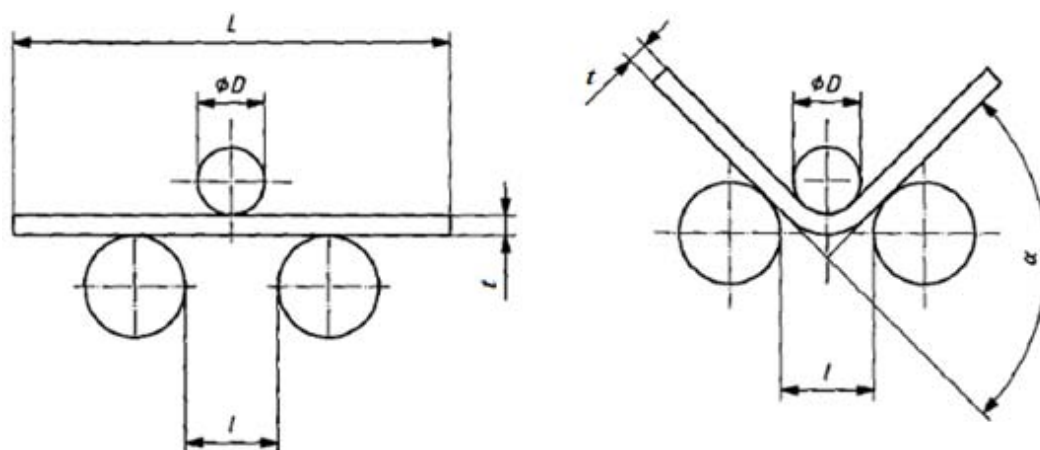


Figura 6.2 – setup schematico per la prova di piegatura a tre punti [58]

Come da normativa, la lunghezza (l) tra i due supporti, per essere tale da forzare il campione a conformarsi al raggio del perno senza eccessive interferenze, è stata impostata in funzione dello spessore del campione (t) e del raggio di piega imposto, il diametro (D) del perno attraverso il quale viene trasmessa la forza, secondo la relazione:

$$l = D + 3t \pm \frac{t}{2}$$

Per quanto riguarda l'apparato strumentale – allestito in maniera tale da essere abbastanza robusto e sufficientemente rigido da resistere a deformazioni significative e all'eventuale usura conseguente al succedersi delle prove³⁶ – la lunghezza di tutti i perni utilizzati nella prova di piegatura doveva superare la larghezza del campione (w); i supporti potevano essere fissi o liberi di ruotare; la scelta sull'eventuale lubrificazione dei supporti e del pistone, operazione non strettamente necessaria in quanto poco influente, viene lasciata alla discrezione dell'operatore.

³⁶ Il test non veniva considerato valido qualora si fossero verificati appiattimenti, usura o altre deformazioni permanenti nella struttura di prova.

La prova di piegatura può essere condotta in senso trasversale o longitudinale, a seconda dell'orientazione della piega rispetto alla direzione della lavorazione imposta al materiale nel corso del processo di produzione (v. figura 5.14).

Tenendo conto di quanto visto in §5.3.4, le prove di piegatura sono state eseguite in senso ortogonale alla direzione della lavorazione principale, così che la piega producesse una duttilità superiore. Tale scelta è dovuta al fatto che le sollecitazioni di trazione generate dalla flessione sono orientate longitudinalmente alla struttura della fibra sviluppata dal processo di lavorazione utilizzato per produrre prodotti in lamiera.

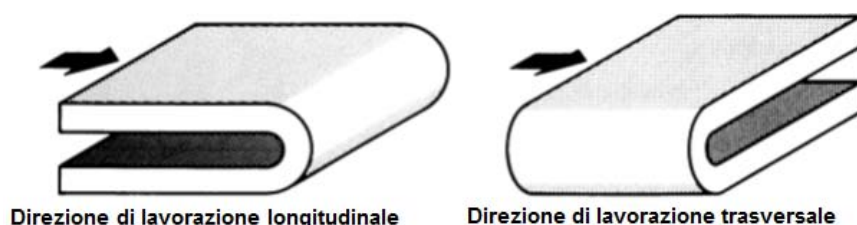


Figura 6.3 – orientamento relativo delle prove di flessione longitudinale e trasversale [50]

6.2.2 – CARATTERISTICHE DEI CAMPIONI

La geometria dei provini non ha presentato particolari problemi relativamente ai requisiti da soddisfare: per campioni a spessore pieno, secondo normativa, è ritenuto sottoponibile a test di piegatura qualsiasi materiale nelle condizioni di fabbricazione (a patto, ovviamente, di avere larghezza e lunghezza sufficienti a consentire la flessione dell'angolo specificato e di non presentare già in partenza segni di graffi, curvatura eccessiva, torsioni o altri difetti superficiali).

Particolare attenzione è stata posta invece al rapporto larghezza-spessore (w/t) del provino che, come detto, influenza i rispettivi stati di sollecitazione e deformazione (v. figura 5.4 *b*, §5.2.1):

- quando $w/t > 8$, la flessione si verifica in condizioni di deformazione piana ($\varepsilon_2 = 0$ e $\sigma_2/\sigma_1 = 0,5$) e la duttilità di piegatura è indipendente dall'esatto rapporto larghezza-spessore;
- se $w/t < 8$, la flessione si verifica in condizioni di sollecitazione piana ($\sigma_2/\sigma_1 < 0,5$) con deformazione plastica in tutte le principali direzioni di deformazione.

Ne consegue che la duttilità della piega misurata viene influenzata fortemente dal rapporto larghezza-spessore. Pertanto, ove possibile, i test di piegatura sono stati condotti con rapporti larghezza-spessore maggiori di 8, al fine di eliminare gli effetti geometrici sui risultati del test.

Dove non è stato possibile, sono stati comunque testati campioni con rapporto larghezza-spessore inferiore a 8, cercando di mantenerlo costante per l'intero lotto di prova al fine di avere risultati confrontabili.

6.2.3 – SETUP SPERIMENTALE: GLI STRUMENTI

Per condurre la prova di piegatura a tre punti si è impiegato il tribometro *Universal Mechanical Tester* (UMT) 3 by Bruker™ (figura 6.4).



Figura 6.4 – tribometro UMT 3 by Bruker™ utilizzato per il test di piega a tre punti

Questo macchinario è dotato di una testa (*carriage*) in grado di muoversi lungo la direzione della verticale per mezzo di un dispositivo vite-madrevite azionato da un motore elettrico. Il moto nelle altre direzioni è garantito da una slitta mobile (*slider*) montata in testa che permette lo spostamento destra/sinistra, e dalla piattaforma inferiore mobile (*linear*), sempre azionati da motorino elettrico.

Sulla testa viene montata la cella di carico che permette di monitorare il carico agente lungo due assi (F_x e F_z). In dotazione al tribometro si hanno due celle di carico che possono arrivare rispettivamente fino a 10 N e 1000 N. Per la prova in esame è stata scelta la seconda.

Oltre al carico, gli altri output rilevati dalla macchina sono lo spostamento della cella di carico ed il tempo della prova, da cui è quindi stato possibile ottenere la rappresentazione delle curve forza-spostamento e velocità di prova.

La possibilità della macchina di interfacciarsi con i PC rende possibile acquisire i dati e controllare agevolmente il movimento lungo i tre assi, rendendo l'esecuzione della prova completamente automatizzata.

Per quanto riguarda invece i restanti componenti di setup della prova, sono state le caratteristiche geometriche del campione in esame a guidare la progettazione dei componenti necessari. Come descritto in precedenza infatti, la configurazione della prova, nel rispetto delle normative standard, è dipendente dai parametri geometrici del campione e del raggio di piega.

6.2.4 – SETUP SPERIMENTALE: I CAMPIONI

- campione **EC-strip**: il materiale da testare si presenta come truciolo estruso di magnesio AZ31 ottenuto mediante LSEM, come descritto in § 4.2. Per l'esecuzione del test e la realizzazione di campioni validi si è proceduto a carteggiare il materiale sui bordi grezzi, eliminando in tal modo quelle cricche e difetti che avrebbero portato il campione a fallimento precocemente (v. figura 6.5). Il problema della presenza di curvatura è stato superato scegliendo una lunghezza del campione opportunamente ridotta, di modo da renderla trascurabile.



Figura 6.5 – foto di EC-strip grezzo e carteggiato

Una volta carteggiato, il campione di prova in EC-strip, presentava dunque la seguente geometria:

- spessore $0,45 \div 0,50$ mm;
- larghezza $2,5 \div 3,5$ mm;
- lunghezza 15 mm

Caratteristiche geometriche tanto piccole hanno innescato due aspetti problematici per la realizzazione della prova:

- errori geometrici di qualche decimo di millimetro potevano alterare la prova; per soddisfare il requisito di precisione molto spinta è stato deciso di utilizzare il calibro digitale *Absolute Digimatic - Mitutoyo*, con risoluzione al centesimo di millimetro;
 - il ridotto spessore comportava un'elevata capacità di deflessione del materiale che così poteva facilmente raggiungere angoli di piega molto ampi e raggi di piega molto piccoli).
- campione **R-strip**: il nastro in questo caso è ottenuto per processo di laminazione che gli ha conferito uno spessore molto sottile (0,35 mm). I campioni per la prova, ottenuti tramite tranciatura, hanno dimensioni simili a quelle in EC-strip:
- spessore 0,35 mm;
 - larghezza $3,5 \div 4,5$ mm;
 - lunghezza 15 mm

6.2.5 – SETUP SPERIMENTALE: DISPOSITIVI PER LA PIEGATURA

Lo scopo della prova era di identificare il valore del minimo raggio di piegatura del materiale. Per poter assumere come raggio di piega il raggio effettivo del perno, si è impostato un angolo di piega da raggiungere (α) massimo possibile, di valore prossimo a 180° .

Per ottenere tale risultato è stato necessario mantenere invariato il valore dell'angolo di piega ed eseguire invece molteplici prove in cui il valore del raggio di piega è stato di volta in volta ridotto fino a raggiungere il fallimento del campione. Si è proceduto dunque per tentativi: se il campione a fine test restava integro si procedeva ad una prova successiva nella quale il raggio di piega veniva ridotto rispetto al precedente per raggiungere condizioni più critiche.

Come riferimento iniziale, si è deciso di assumere i valori consigliati dalla letteratura generici relativi al minimo raggio di piegatura: $5t$ per magnesio tenero e $13t$ per magnesio indurito [52]; per la specifica lega AZ31, invece, altra letteratura [15] riporta un valore pari a $2,4t$. Tali valori sono stati presi come riferimento per stabilire il diametro del perno utilizzato nel primo tentativo di piega sui campioni.

I perni, sostenuti da appositi supporti vincolati alla cella di carico, sono stati scelti di diametro decrescente con differenze minime uno rispetto all'altro, tanto più il test si avvicinava alla condizione di MBR: in tale situazione i diametri dei perni variavano non più di 0,1 mm.

L'altro componente che completa la strumentazione è costituito dalla coppia di supporti su cui deve poggiare il provino. La loro criticità risiede nel dover essere vincolati ad un'idonea base d'appoggio che permetta la modifica della distanza (l) che intercorre tra i due supporti (che, come già visto, è funzione del diametro del perno di piega nel rispetto delle normative standard).

Particolare attenzione è stata posta nel posizionamento corretto di perno e di supporti.

Nella figura 6.6 viene illustrato il modello dell'assieme completo dei componenti, per la cui modellazione si è utilizzato il software commerciale 3D PTC Creo 4.0®).

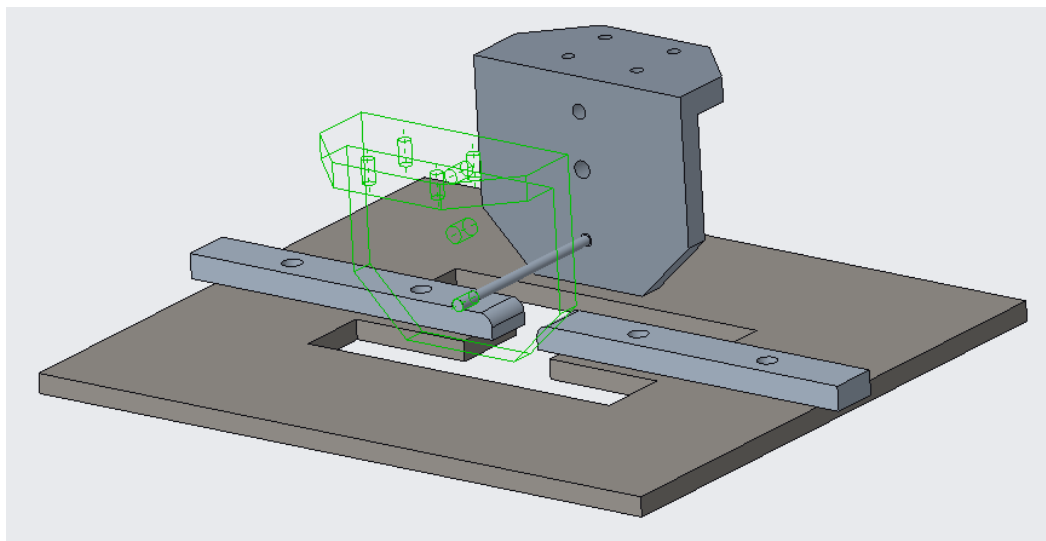


Figura 6.6 – modello dell'assieme dei componenti utilizzati per il test di piega.

6.3 – PROCEDURA DI ESECUZIONE DELLA PROVA

La prova comincia con la misura e la preparazione del campione.

Successivamente si procede a tarare l'attrezzatura della prova: per ciascun raggio di piega imposto si regola il gioco che deve sussistere tra i due supporti. Anche per questo passaggio ci si avvale del calibro digitale per avere più precisione possibile (da normativa, l'incertezza sulla misura di l non deve eccedere il valore della metà dello spessore del campione).

Si passa dunque al posizionamento corretto di perno e campione (figura 6.7).

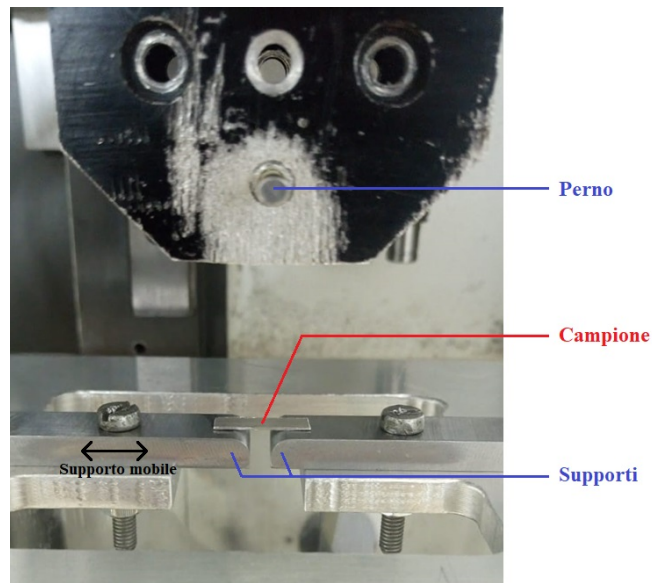


Figura 6.7 – strumentazione completa in assetto operativo

I test vengono di norma eseguiti a temperatura ambiente $T_{amb} \approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tramite controllo della discesa del perno di piega si impone la forza di flessione: viene impostata la velocità di discesa del perno pari a $0,5 \text{ mm/s}$, e mantenuta invariata per tutti i test eseguiti.

In caso di risultato positivo (in assenza cioè di cricche o altre deformazioni sulla superficie esterna del campione), una volta che la forza di flessione viene rilasciata ed il campione viene estratto dalla strumentazione della prova, si manifesta il ritorno elastico che ne fa aumentare raggio e angolo di piega.

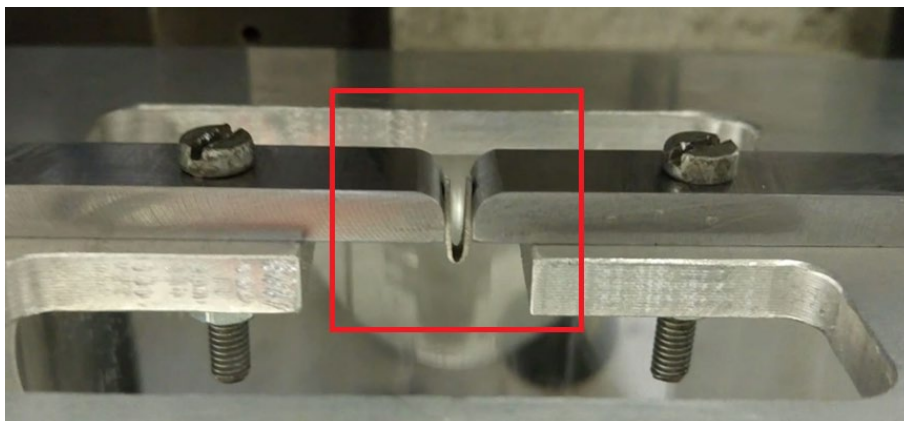


Fig. 6.9 – esempio di risultato a fine prova

Per la corretta esecuzione del test non è necessario eseguire alcuna regolazione dell'angolo di piega per adattarsi al ritorno elastico. Una volta concluso il test si eseguirà invece l'analisi dell'angolo finale di piega (α_f), così da poter ottenere, applicando le formule di § 5.2.3 il valore del coefficiente di ritorno elastico, *springback factor* (K).

6.4 – RISULTATI FINALI E VALUTAZIONE DELLA PROVA

Una prima campagna di prove, volta a verificare gli effetti dell'eventuale impiego di lubrificanti su perno e supporti, ha evidenziato la trascurabile influenza di questi ai fini del risultato finale del test, non essendo state riscontrate differenze tra curve forza-spostamento ottenute su campioni di ugual geometria testati uno a secco e l'altro con lubrificante.

Le successive due campagne avevano come scopo l'individuazione dei minimi raggi di piegatura del truciolo estruso e del nastro laminato in magnesio AZ31B, riportati in tabella 6.1.

Campione	α	MBR R/t
R-strip	177°	3.1
EC-strip	177°	0.9

Tabella 6.1 – 3-Point no die bend test: raggi minimi di piegatura ottenuti

La condizione di MBR è stata ritenuta raggiunta per quei campioni che, a fine test, hanno evidenziato la presenza di una cricca – anche di dimensioni minime, ma visibile ad occhio nudo – lungo la larghezza della superficie esterna del campione (figura 6.10).

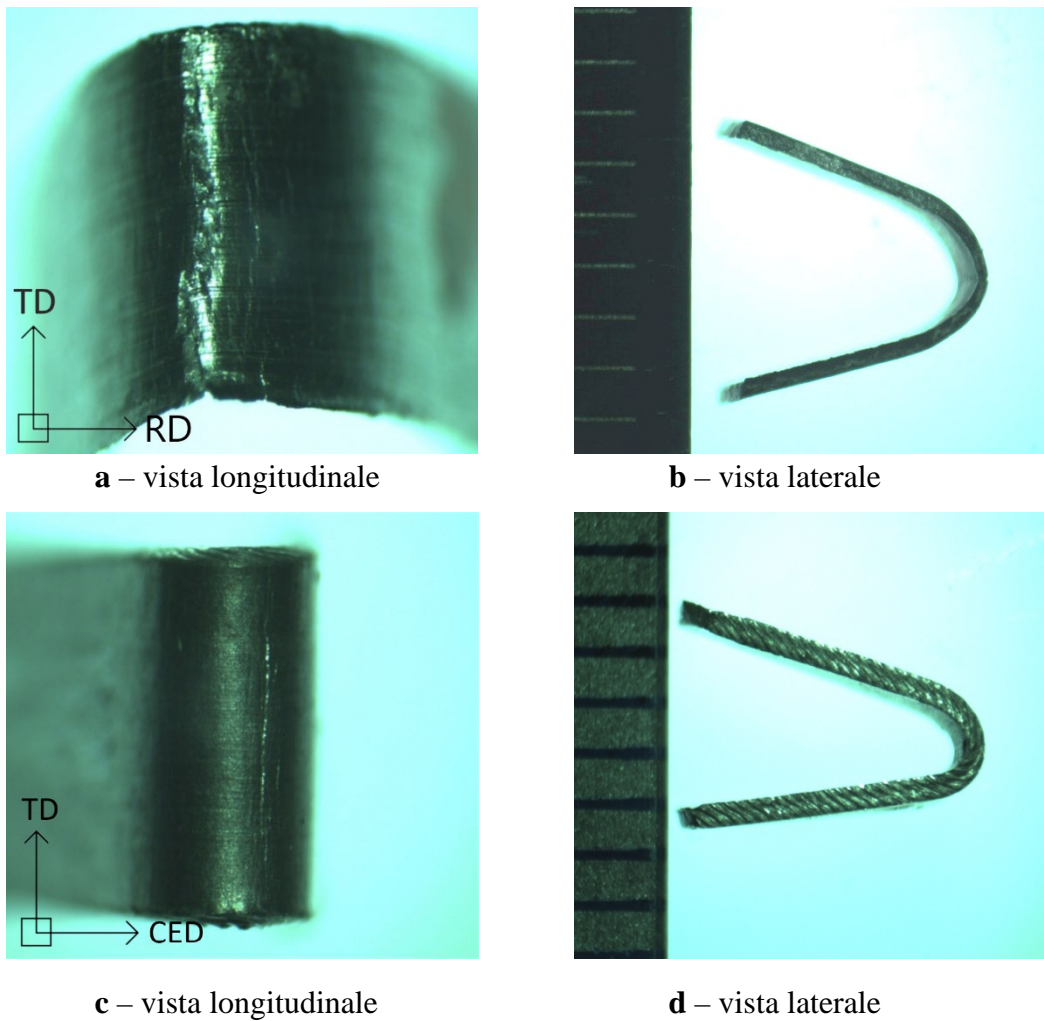


Figura 6.10 – vista cricca MBR su R-strip (a e b) e su EC-strip (c e d)

È stato inoltre confermato quanto detto nei paragrafi precedenti relativamente all'influenza sui risultati della prova dal rapporto geometrico larghezza-spessore del campione: dai test condotti su entrambi i tipi di materiale è stato osservato che, sottoposti ai rispettivi minimi raggi di piega, al diminuire del rapporto w/t si riscontra sulla superficie esterna del provino un aumento della cricca in termini sia di dimensioni che di criticità (figura 6.11).

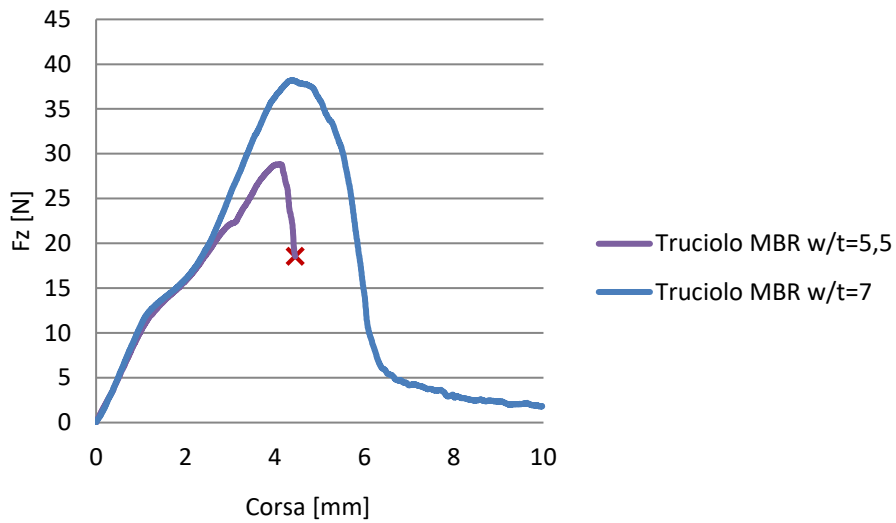


Figura 6.11 – differenza tra i risultati al variare del rapporto larghezza-spessore in condizioni di MBR (EC-strip)

Sempre relativamente al rapporto w/t , si può notare come, sebbene i campioni in truciolo presentino valori di tale rapporto minori rispetto a quelli del nastro laminato, questo tipo di materiale raggiunga comunque i minimi raggi di piega a valori numerici significativamente inferiori.

Un altro parametro che è stato oggetto di analisi a prove concluse, come già anticipato, è stato l'angolo finale di piega (α_f) per il calcolo del valore del coefficiente di ritorno elastico (K).

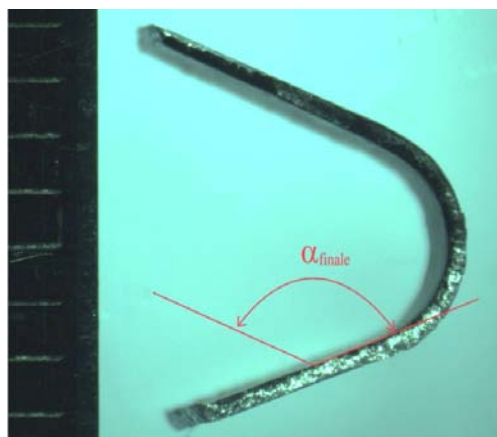


Figura 6.12 – misura dell'angolo finale di piega (α_f) per il calcolo del valore del coefficiente di ritorno elastico

Per il calcolo di tale parametro, partendo dall'analisi delle foto dei campioni risultati positivi a fine test e studiandone la geometria ricorrendo al software *imagej*, è stato possibile misurare il valore all'angolo di piega finale (α_f), come mostrato in figura 6.12.

I risultati ottenuti per angoli iniziali di piega prossimi a 180° vengono riassunti in tabella 6.2.

Campione	Angolo iniziale α_{in} (Deg)	Angolo finale α_{fin} (Deg)	Coefficiente di ritorno elastico K
R-strip	177	143	0.8
EC-strip	177	157	0.9

Tabella 6.2 – coefficienti di ritorno elastico misurati per angoli iniziali di piega prossimi a 180°

La prova di flessione a tre punti ha in conclusione dimostrato un notevole e significativo aumento della duttilità del magnesio AZ31 a seguito della lavorazione LSEM, di tre volte maggiore, in termini di MBR, rispetto allo stesso materiale lavorato per laminazione.

Tale differenza di duttilità potrebbe essere addirittura una sottostima, dal momento che i campioni di EC-strip, per il loro rapporto larghezza-spessore minore, partono da condizioni geometriche iniziali più sfavorevoli (ci si allontana dallo stato, meno critico, di deformazione piana).

6.4.1 – CARATTERIZZAZIONE A FINE PROVA DI PIEGATURA

Al fine di comprendere meglio il comportamento dei diversi materiali quando raggiungono le condizioni limite, sono state analizzate in modo approfondito le zone di frattura dei campioni testati. La figura 6.13 mostra le immagini al microscopio elettronico a scansione delle zone di frattura, con un focus sulla microstruttura dei nastri campione vicino alla cricca.

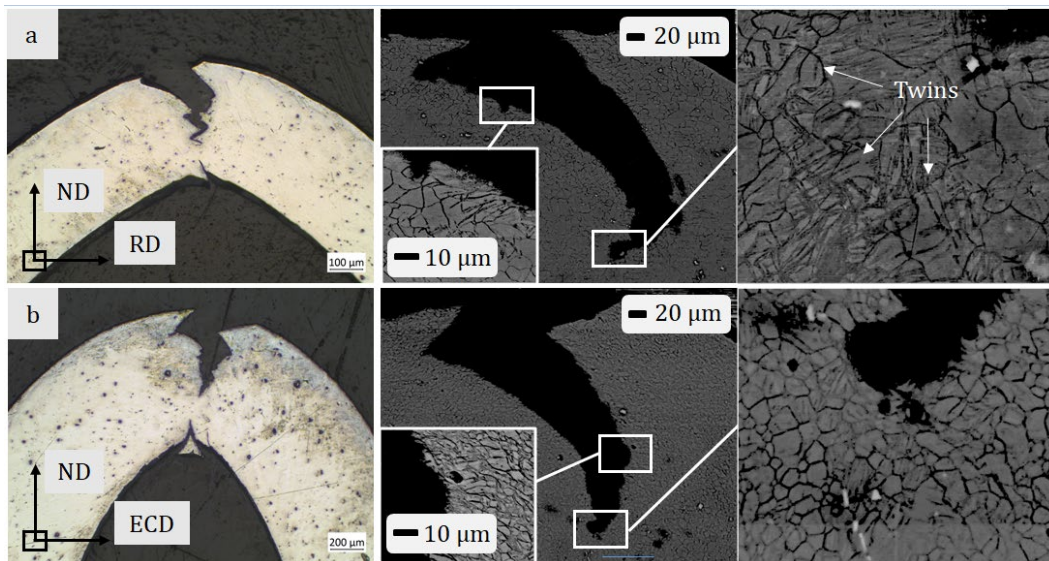


Figura 6.13 – scansioni SEM della zona di frattura sviluppata in (a) R-strip e in (b) EC-strips dopo il test di piegatura

Da questa indagine, si è osservato come EC-strip sia caratterizzato da una maggiore dissipazione di energia, testimoniata dall'area superiore deformata plasticamente (chiaramente visibile nelle immagini in figura 6.13).

L'ingrandimento della zona di frattura di R-strip mostra inoltre la presenza di aree ricche di geminati, la cui formazione contribuisce a limitare la duttilità delle leghe di magnesio a temperatura ambiente (come visto, i geminati sono noti per agire come punti di innesco di cricche).

Risulta poi chiaro che a causa della texture fortemente basale presente in R-strip, che limita lo scorrimento dei piani lungo la direzione dello spessore del foglio, alla compressione dei piani basali incentiva il meccanismo della geminazione; al contrario, l'orientazione della texture inclinata presente in EC-strip fa sì che, invece che comprimersi, i piani basali possano scorrere, migliorando la capacità di adattarsi a tale deformazione in maniera più omogenea, impedendo il verificarsi della geminazione.

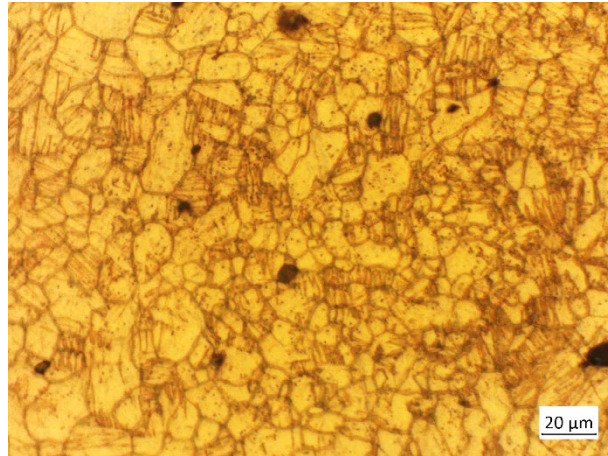


Figura 6.14 – ingrandimento a 1000x dei geminati sviluppati in R-strip a fine test di piegatura

CAPITOLO 7

LE CLIP EMOSTATICHE



Titanium Ligature Clips and Applicators - Foto B. Braun Milano

7.1 – LEGATURE DI VASI SANGUIGNI: GENERALITA’

È ormai da diversi anni che la legatura, o occlusione, di vene, arterie e altri tipi di vasi sanguigni è entrata a far parte dei normali protocolli di intervento durante i quali è necessario mantenere il sito chirurgico libero da eccessi di sanguinamento, riducendo nel contempo il rischio di emorragie nel paziente durante l’operazione.

Esempi di procedure chirurgiche in cui è necessario procedere con l’interruzione del flusso sanguigno mediante tale tipo di pratica sono le asportazioni di tumori, di organi o parti di organo, la cui rimozione deve necessariamente essere preceduta dall’occlusione dei vasi sanguigni che portano loro il sangue.

In genere, per chiudere un vaso si procede prima legandolo in due aree diverse distanziate l’una dall’altra, e poi rimuovendo chirurgicamente la porzione di vaso compresa tra le due legature.

Una volta che il vaso sanguigno è stato chirurgicamente occluso, la sua emostasi, intesa come arresto naturale del flusso sanguigno, avviene in circa 3-5 giorni. In questo lasso di tempo, il sangue continua comunque a circolare aggirando l’area isolata dalla legatura attraverso capillari e vasi secondari.

Questi ultimi, funzionando da bypass naturali, aumenteranno fisiologicamente di dimensione fino a garantire nuovamente un flusso sanguigno normale nella zona chirurgicamente trattata.

È per tale motivo che la legatura deve necessariamente bloccare in modo totale il flusso nel vaso principale: solo così, infatti, non si rischiano emorragie nel paziente durante l'operazione e si avrà la successiva emostasi naturale che porterà il flusso sanguigno a stabilizzarsi nei percorsi vasali di neoformazione.

In passato, la legatura avveniva impiegando filo o materiale di sutura che il chirurgo legava attorno al vaso sanguigno da occludere. Tale pratica, però, aveva lo svantaggio di dilatare anche di molto i tempi dell'operazione – con conseguente aumento del rischio per la sopravvivenza del paziente – e la sua riuscita era spesso legata alla destrezza del chirurgo nel chiudere correttamente ed in modo totale il vaso sanguigno (risultato che non sempre si riusciva a raggiungere).

Il successivo avvento delle *clips* chirurgiche³⁷ e dei relativi applicatori ha notevolmente migliorato la pratica dell'occlusione dei vasi: l'ideazione di questi stretti fermagli emostatici – i *clip*, appunto – a forma di U o a V, in grado di deformarsi e contemporaneamente possedere una forza sufficiente per mantenersi serrati attorno al vaso sanguigno per occluderlo in modo completo, ha permesso lo sviluppo di una tecnica di legatura molto più rapida ed efficace.

Fautore di tale invenzione è stato Ernest C Wood nel 1968: il suo brevetto per una “*Hemostatic clip*” [61] è stato da allora citato in 124 altri brevetti per svariate *clips* chirurgiche e applicatori di *clips* di varia forma (figura 7.1) [62, 63, 64, 65].

³⁷ Inizialmente erano realizzate in tantalio o acciaio inossidabile.

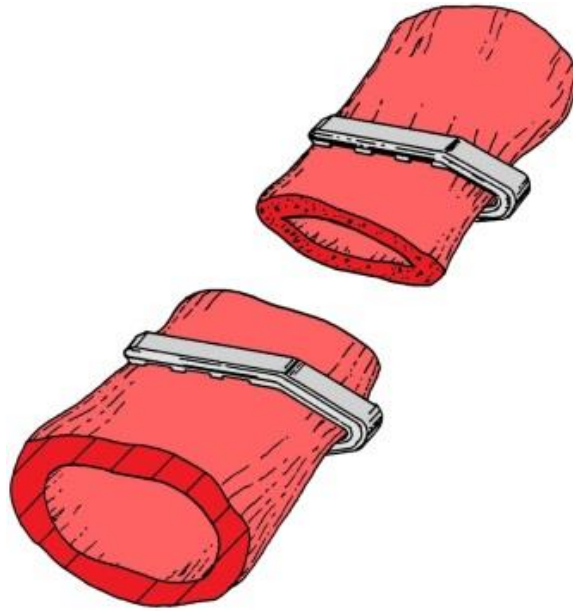


Figura 7.1 – applicazione di due clip emostatiche per l’occlusione di un vaso da recidere

L’avvento delle *clips* ha contribuito a rivoluzionare – rivoluzione che continua ancora oggi – la chirurgia, sia quella laparotomica (aperta) che quella laparoscopia, molto meno invasiva.

Praticata ormai da diversi anni, quest’ultima è basata su una innovativa tecnica chirurgica grazie alla quale il medico che opera può accedere alle cavità addominale e pelvica di un paziente senza ricorrere alle grandi incisioni praticate nella chirurgia tradizionale “a cielo aperto”, causando di conseguenza meno lesioni e garantendo più rapidi recuperi post-operatori.

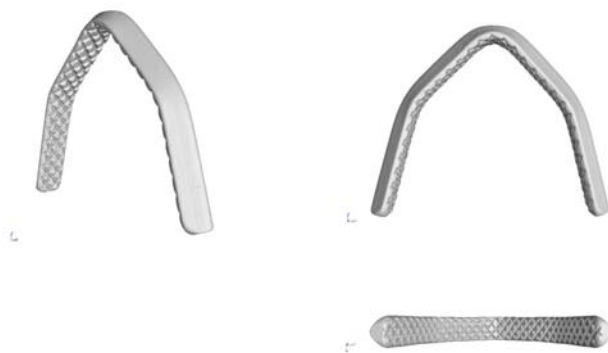
Vista la ristretta area operativa nella chirurgia laparoscopica, dove la destrezza manuale è spesso limitata da vincoli tecnici, un dispositivo in grado di fornire emostasi facile, veloce e sicuro non può che essere di grande beneficio per il chirurgo, che potrà occludere i vasi circostanti l’area in cui opera per mezzo di fermagli o graffe chirurgiche anziché suture, inadeguate per questa tipologia di intervento.

7.2 – DESIGN COMMERCIALE DELLE CLIPS EMOSTATICHE

Nella progettazione di una clip emostatica chirurgica occorre tenere presente una molteplicità di fattori, il principale dei quali è legato alla sua funzione: è infatti assolutamente necessario che tale oggetto sia in grado di chiudere completamente vene, arterie o qualsiasi altro tipo di vaso arrestando del tutto il flusso ematico.

Una clip che non ostruisce completamente il flusso di sangue non è adatta alla funzione prevista e potrebbe causare il decesso del paziente.

È indispensabile pertanto che essa mantenga la sua efficacia nel sito dove viene posizionata per tutto il periodo di tempo necessario affinché si completi l'emostasi (non deve quindi verificarsi, ad esempio, lo slittamento della clip lungo il vaso sanguigno o, peggio, il distaccamento da questo). Se la clip non è posizionata in modo sicuro attorno al vaso, il sangue può iniziare a scorrere riversandosi nel sito chirurgico prolungando, nella migliore delle ipotesi, la durata dell'operazione per il tempo necessario al chirurgo per individuare e occludere nuovamente il vaso.



*Figura 7.2 – viste ingrandite di una clip emostatica nella sua configurazione aperta.
I modelli 3D sono stati ottenuti eseguendo la tomografia di una clip Péters
SURGICAL taglia Medium*

La maggior parte delle clips emostatiche che si trovano in commercio sono progettate con una forma che miri ad ottenere una chiusura “da punta a punta” (*tip-to-tip*). Per tale motivo, quella più adottata non è – come verrebbe spontaneo pensare – la forma tradizionale a “U” o a “V”, bensì quella a “chevròn”, profilo che consente una chiusura

progressiva assicurando il contatto delle due estremità prima della completa e sicura occlusione del tessuto o del vaso, come illustrato in figura 7.3.



Figura 7.3 – deformazione imposta alla clip durante l'occlusione di una via sanguigna [66]

Sempre al fine di migliorare le funzioni di occlusione, le superfici interne della clip sono spesso progettate in modo da rendere il più salda possibile la presa sul vaso sanguigno, limitando al massimo ogni spostamento, sia longitudinale che trasversale, della clip dopo la sua applicazione.

A tale scopo, tali superfici vengono incise con scanalature a forma di diamante, caratterizzate da un disegno a denti atraumatici ad incastro che garantiscono una presa salda, antiscivolo, multi direzionale e non lesiva del vaso.

Le moderne clips presentano inoltre sezione triangolare che permette di migliorare la precisione del posizionamento nelle ganasce dell'applicatore, opportunamente incavate (v. figura 7.4)



Figura 7.4 – clip e applicatore (si notano negli ingrandimenti le scanalature interne (in alto) e la particolare presa clip-applicatore (in basso) [66]

La *atraumaticità* di una clip emostatica è una caratteristica fondamentale, in quanto la levigatezza della clip, nonché la mancanza di sporgenze e di angoli troppo acuti contribuiscono a ridurre il trauma che può verificarsi quando si posiziona all'interno di un corpo umano un oggetto estraneo qual è questo tipo di impianto. Le sue superfici devono dunque essere sufficientemente lisce e avere aree sufficientemente grandi da non recidere – o anche solo parzialmente tagliare – il vaso chiuso.

Attualmente, la maggior parte delle clips chirurgiche emostatiche utilizzate per occludere i vasi sanguigni in operazioni addominali sono realizzate in titanio puro (*Ti*) o sue leghe, poiché tale materiale le rende sia resistenti che sufficientemente duttili da garantire, una volta pinzate, un'occlusione completa e sicura dei vasi sanguigni nei tessuti molli.

Tuttavia, come già rilevato nelle premesse di questo elaborato, malgrado questo materiale posseda un'eccellente biocompatibilità, diversi sono gli aspetti critici che derivano dal suo impiego nelle clips (si ricordano in primo luogo il fatto di non essere assorbibili nel corpo umano, oltre che le problematiche nella diagnostica post-operatoria a raggi X).

Da cui la necessità di ricercare nuovi materiali, che posseggano biocompatibilità e biodegradabilità tali da superare le controindicazioni già evidenziate.

La maggior criticità della biodegradabilità delle clips emostatiche risiede nella necessità di rimanere integre nel corpo per il solo periodo necessario alla guarigione. In altre parole, una volta espletata la funzione emostatica e conclusasi la riparazione dei tessuti isolati dalla circolazione sanguigna, le clips devono gradualmente degradarsi, trasformandosi in elementi che il corpo è in grado di assorbire.

Per le considerazioni viste, relativamente al fatto che il magnesio si è dimostrato essere scelta privilegiata per la realizzazione di una nuova generazione di impianti biomedici, questo elaborato vuole dimostrare la fattibilità di un suo impiego, sotto forma di lamierino prodotto da LSEM, per la fabbricazione di clips biodegradabili emostatiche.

7.3 – REALIZZAZIONE DELLE CLIPS EMOSTATICHE IN LEGA DI MAGNESIO AZ31B

Per replicare il profilo della comune clip in titanio – già presente in commercio – si è partiti da una EC-strip in magnesio AZ31.

In particolare si è optato per riprodurre una clip taglia Medium avente le dimensioni riportate in figura 7.5 (le misure sono espresse in millimetri):

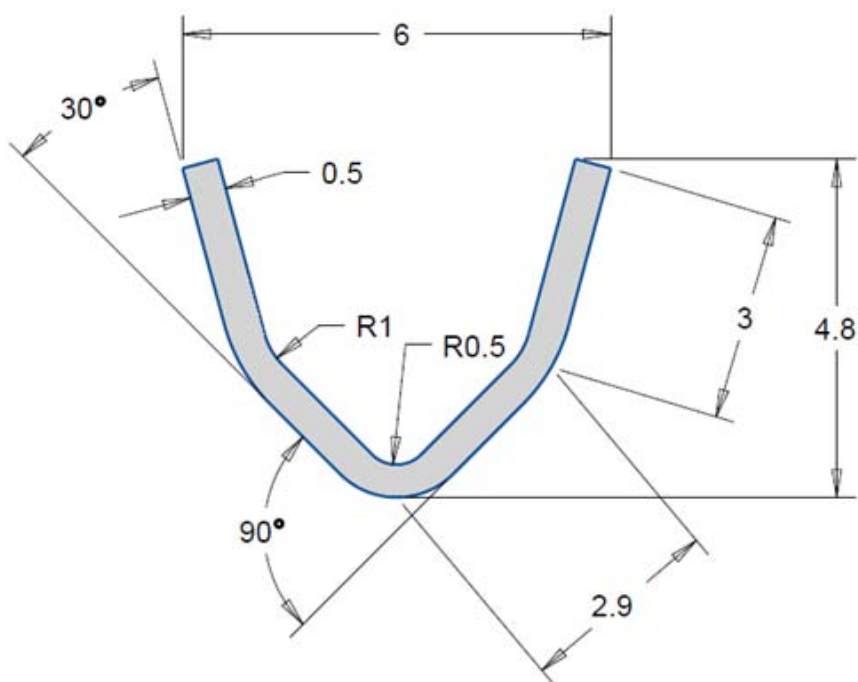


Figura 7.5 – profilo geometrico della clip in magnesio

Tale scelta è stata considerata la più agevole ed appropriata sulla base delle caratteristiche geometriche e dei vincoli imposti dal materiale di cui è costituito il truciolo campione a disposizione. Soprattutto per quanto riguarda la lunghezza, una clip di dimensioni medie permette infatti di trascurare la piccola incurvatura presente nel materiale; taglie inferiori di clip avrebbero invece significato un notevole aumento della complessità del processo, richiedendo minuscole dimensioni e precisioni ancor più spinte di quelle possibili.

Parlando del materiale a disposizione, il suo spessore è risultato compatibile con quello delle clips in commercio (0.4÷0.5 mm di EC-strip contro gli 0.5 mm delle

clips in titanio); la larghezza della strip da cui realizzare l'impianto è stata mantenuta tra i 2 e i 3 mm, a causa dei limiti imposti dal processo di carteggiatura del truciolo di partenza. Per motivi legati all'attrezzatura disponibile non è stato possibile effettuare lavorazioni sulle superfici superiore ed inferiore del materiale, per cui la clip finale è risultata avere superficie liscia.

Una volta definita la geometria finale della clip in magnesio, è stata fondamentale la scelta del processo più idoneo per la sua realizzazione. In particolare, si è cercato di individuare quale fosse il processo di formatura che, oltre ad essere in grado di conferire alla clip la configurazione desiderata, permettesse l'impiego di utensili e mezzi di fabbricazione economici e di facile approvvigionamento, tenendo inoltre necessariamente conto dell'approccio "*trial and error*" della sperimentazione³⁸.

Con queste premesse, si è deciso di adottare un processo di tipo *press forming*, che permette la convenzionale piegatura a stampo delle lamiere con dispositivi e utensili dal facile impiego, utilizzando una pressa e una coppia di stampi.

Questo tipo di tecnologia, di semplice procedura e facilmente adattabile ad un'ampia varietà di forme, prevede l'uso di una matrice e di un punzone il cui movimento è limitato alla sola traslazione verticale. La procedura del processo è pertanto facilmente automatizzabile, nonché adatto ad essere utilizzato per cicli produttivi a basso costo ed elevati volumi.

Il processo vede la lamiera posizionata su una matrice e premuta nella stessa da un punzone azionato dalla pressa, in modo da conformarsi ai contorni imposti dai due stampi, mediante flessione (v. figura 7.6).

³⁸ Approccio, già incontrato parlando delle metodologie di piegatura, basato sulla ricerca della soluzione ad un problema effettuando diversi tentativi verificando, alla fine di ognuno di essi, se si è ottenuto il risultato voluto e, in caso negativo, proseguendo con le prove fino ad arrivare a raggiungere l'obiettivo desiderato.

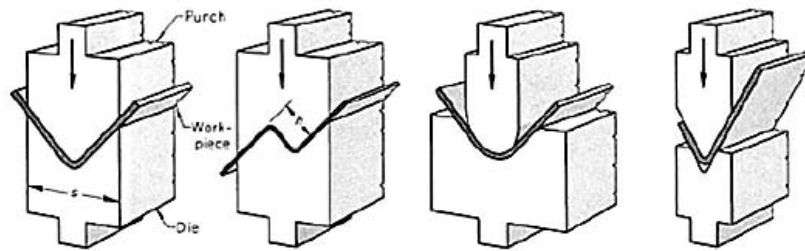


Figura 7.6 – esempi di matrici e relativi punzoni più comunemente utilizzati in press forming [51]

Il raggio di piega imposto dalla matrice femmina deve essere maggiore del raggio di punta del punzone di una quantità pari o leggermente superiore allo spessore del pezzo per consentire al punzone di scendere verso il basso. Il controllo dimensionale ottimale si ottiene impostando la piega in modo che il punzone arrivi fino in fondo allo stampo (la piegatura così eseguita aiuta poi a ridurre il ritorno elastico).

Per il carattere “*trial and error*” di questa procedura di formatura, prima di riuscire ad ottenere la piega richiesta sono necessarie diverse prove e varie regolazioni, soprattutto sulla definizione geometrica della coppia di stampi.

I materiali costruttivi utilizzati per gli stampi sono generalmente selezionati in modo da garantire una durata adeguata della matrice ad un costo minimo, la scelta finale tuttavia spesso è dipesa più da quelli che sono i materiali a disposizione piuttosto che dalle piccole variazioni nella vita o nel costo delle matrici esaminate.

Per quanto concerne l’usura dell’utensile, questa viene influenzata principalmente dalla lunghezza del ciclo di produzione e dalla gravità dell’operazione di formatura:

- dal punto di vista della lunghezza del ciclo di produzione, il grado di usura su un dato stampo durante la formatura è direttamente proporzionale alla distanza totale idealmente accumulata dalla lamiera mentre scivola sotto pressione contro le superfici dello stampo;
- sotto il profilo invece della severità, essa è dipendente soprattutto dallo spessore della lamiera, per cui lamiere sottili, siano esse morbide o deboli,

necessitando di minori pressioni per deformarsi, fanno sì che sugli stampi si eserciti una compressione minima con conseguente minore usura.

In base a quanto detto, si intuisce che per il processo che si vuole eseguire, la scelta di considerare l'usura trascurabile è risultata essere più che valida, visti i ridottissimi valori di spessore in gioco e le limitate zone di contatto tra lamiera e stampo.

Sulla base di tali considerazioni – visto anche il ridotto volume di materiale richiesto per la realizzazione degli utensili – si è deciso di impiegare il fotopolimero rigido *VeroPureWhite*, ampiamente presente in laboratorio, modellato con tecnologia *polyjet* per mezzo della stampante 3D Stratasys™ Object350 Connex3.

Questo tipo di fabbricazione degli stampi è risultata molto vantaggiosa sotto il profilo dell'accessibilità, della disponibilità di materiale, del tempo di produzione degli stampi (molto breve: 1 ora e mezza circa) e, soprattutto, della precisione geometrica raggiunta.

Gli utensili ottenuti inoltre hanno dimostrato di avere una rigidezza e resistenza all'usura appropriata e sufficiente per eseguire il processo ripetutamente.

Nel dettaglio, le coppie di stampi maschio-femmina utilizzate per le prove sono state progettate e realizzate in modo da ottenere contemporaneamente e in un unico processo di piegatura – senza interruzioni – le tre pieghe (di 90° al centro e 30° alle gambe) della clip previste per la forma a *chevròn*.

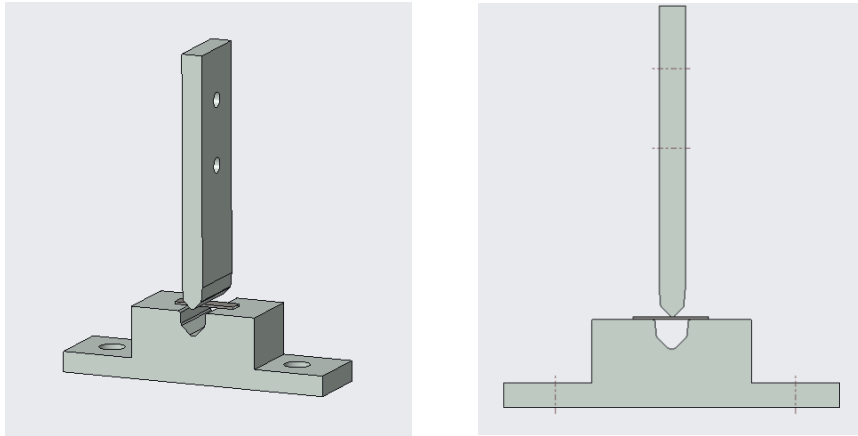


Figura 7.7 – modelli 3D dei due stampi realizzati

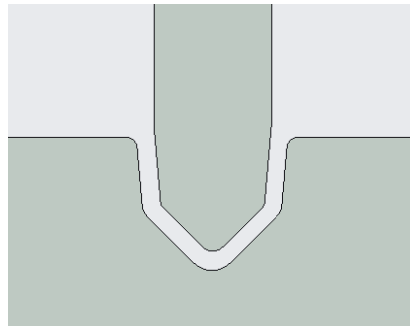


Figura 7.8 – particolare della posizione che i due stampi prevista a fine processo

I modelli 3D degli stampi, illustrati nelle figure 7.7 e 7.8, sono stati progettati utilizzando il software commerciale 3D PTC Creo 4.0®. I progetti così ideati, una volta identificata la forma definitiva, sono stati infine mandati in stampa.

Relativamente al macchinario, per l'esecuzione del processo di piega si è nuovamente impiegato il tribometro UMT, capace di fornire un comando di movimento lineare lungo la direzione verticale e un controllo sulla forza di premitura misurata dalla cella di carico.

Una volta fissato lo stampo femmina alla piattaforma basale, bloccato lo stampo maschio al sostegno (vincolandolo in testa alla macchina), e regolate le posizioni reciproche tra i due, si è proceduto all'esecuzione della piega imponendo al punzone una lenta velocità di discesa pari a 0.2 mm/s.



Figura 7.9 – setup sperimentale pronta per il processo di formatura di clips in magnesio

La discesa del punzone continua fino a quando il materiale non raggiunge la forma prestabilita. Per essere sicuri di ottenere il risultato desiderato, il moto di discesa del punzone è fatto proseguire fino a quando la cella di carico non registra il valore limite di 300 N; l'impostazione di tale valore permette di ottenere la precisione desiderata per i raggi di piega che, a causa della loro misura millimetrica, con valori di forza premente minore risultavano mal definiti e con valori maggiori di quelli cercati.

A fine processo, si è proceduto con l'analisi dei prodotti, valutando la geometria ottenuta della clip fotografata allo stereoscopio con ingrandimenti a 10x, e misurando gli angoli e i raggi di piega con il programma *imagej*.

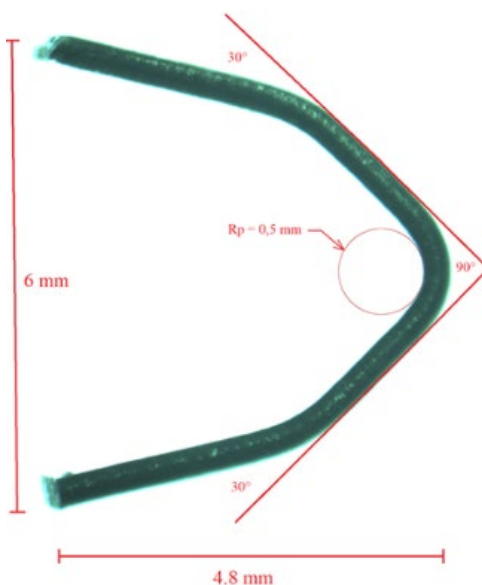


Figura 7.10 – verifica geometrica della clip in magnesio ottenuta a fine processo di formatura

La configurazione desiderata delle clips in Magnesio AZ31 è stata ottenuta dopo una serie rilevante di tentativi, dipendendo il risultato finale non solo dal valore limite scelto per la forza di premitura, ma anche – e in modo significativo – dalla precisione geometrica con cui erano stati creati gli stampi e dalla larghezza del pezzo di truciolo a inizio test.

In particolare, il problema della precisione degli stampi era dovuto al fatto che, al momento dello stampaggio, una piccola porzione di materiale di sostegno, solidificando, causava la formazione di una bava che – se pur presente in quantità minime, causava comunque problemi per le ridotte dimensioni degli stampi e le alte precisioni richieste, soprattutto quando presente nella zona di testa del punzone.

Dopo vari tentativi, si è comunque riusciti ad aggirare efficacemente il problema posizionando i modelli da stampare in modo tale che, attorno ai profili degli stampi, non potesse formarsi del materiale di sostegno.

Per quanto riguarda invece l'influenza della larghezza del campione sul risultato finale, essa è dovuta alla variabilità di comportamento del materiale in funzione del rapporto tra la sua larghezza e il suo spessore per cui – come già evidenziato in precedenza – al suo diminuire, calavano anche le prestazioni del materiale in termini di resistenza alla flessione e di ritorno elastico. Questo fenomeno ha rappresentato quindi un problema non indifferente, dal momento che, come già precedentemente accennato, non fosse possibile selezionare per la successiva piegatura pezzi di truciolo di larghezza omogenea (con il risultato di ottenere clip di geometrie leggermente differenti pur utilizzando gli stessi utensili).

A proposito invece del ritorno elastico, esso, per essere compensato, richiede da una parte la maggiorazione degli angoli di piega e dall'altra una contemporanea riduzione dei raggi di piega. C'è tuttavia un comportamento differente a seconda della piega che si vuole imporre: se infatti per le flange delle clips – che hanno angoli di piega di 30° – il ritorno elastico si dimostra paragonabile a quello riscontrato nelle prove di piega a tre punti, per la piega centrale di 90° tale fenomeno si manifesta in misura minore una volta che viene raggiunta la condizione di carico limite del processo di piegatura. Ciò è dovuto alla scelta di eseguire

contemporaneamente le tre pieghe che, differendo queste in termini di rapporto tra raggio di piega e spessore del pezzo, angolo di piega finale, tipologia di sollecitazione impressa (cambia la direzione di applicazione della forza rispetto alla superficie) e valore di compressione nelle zone di piega, danno diversa risposta di ritorno elastico (§ 5.2.3).

Nella figura 7.11 si vedono le dimensioni progettualmente previste per i profili dei due stampi definitivi per riprodurre esattamente la geometria di clip desiderata.

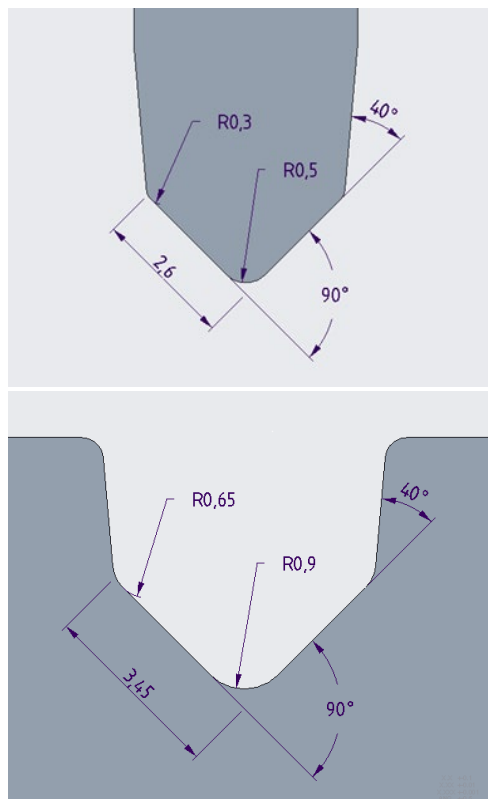


Figura 7.11 – particolare dimensionamento dei profili degli stampi

In conclusione, si può affermare che il processo di formatura sopra esposto ha reso possibile la fabbricazione di clips in magnesio che riproducono con buona precisione dimensioni e geometria delle clips in titanio attualmente presenti in commercio.

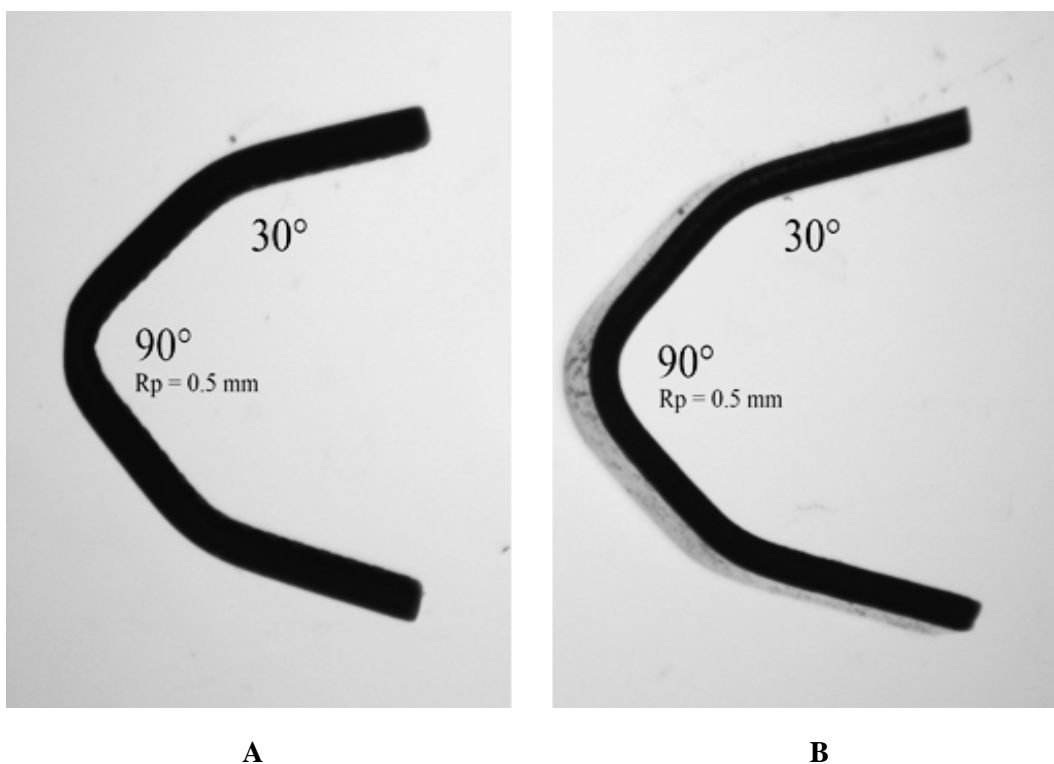


Figura 7.12 – confronto tra clip commerciale in titanio (A) e clip realizzata partendo da trucioli di magnesio (B)

7.4 – SIMULAZIONE NUMERICA

Al fine di convalidare i risultati ottenuti, sia dal punto di vista geometrico che da quello meccanico, dal processo di formatura delle clips in magnesio AZ31, è stato elaborato un modello di simulazione numerica ad elementi finiti in collaborazione con l'Istituto AGH University of Science and Technology, in particolare grazie al supporto di Konrad Perzynski e Lukasz Madej.

7.4.1 – MODELLAZIONE NUMERICA

Per riuscire a meglio simulare il processo di formatura delle clips in magnesio EC-strip, è stato ritenuto più opportuno adottare un approccio ad elementi finiti *multilevel*, in grado di fornire una riproduzione macro del processo e, nello stesso tempo, di poter tenere conto delle caratteristiche a livello micro che contraddistingue il

materiale, fornendo quindi anche la rappresentazione esplicita del carattere policristallino del foglio in magnesio e la sua evoluzione durante il processo, e permettendo così una valutazione delle eterogeneità locali che si verificano durante la formazione della clip.

I due modelli numerici sono stati calibrati sulla base dei dati sperimentali riportati in tabella 4.3 (pag.54).

Il modello in scala macro è stato sviluppato utilizzando il software commerciale agli elementi finiti *Abaqus*TM, applicando la classica teoria della plasticità *J2*. Le costanti materiali della legge reologica di Johnson-Cook e quelle del criterio di frattura normalizzato di Cockroft e Latham³⁹ sono state identificate sulla base dei risultati dei test di trazione e quindi incorporate nella formulazione implicita del solutore.

Il modello sviluppato ha tenuto conto sia della fase di formatura che di quella di rilassamento, considerando cioè anche l'effetto di ritorno elastico che si verifica dopo il rilascio della clip dagli strumenti. Al fine di catturare correttamente il comportamento del materiale durante e dopo la formatura, è stata utilizzata una *mesh* ad elementi finiti molto fitta, con dimensione dell'elemento pari a 20 µm.

La geometria 3D iniziale dell'assemblaggio del processo di formatura con condizioni iniziali e al contorno appropriate è mostrata nella figura 7.13.

³⁹ Il criterio di Cockroft & Latham normalizzato, largamente utilizzato per la sua facilità di calcolo e praticità, è un criterio energetico che mette in relazione la frattura duttile con il raggiungimento del corrispondente valore di energia di deformazione per unità di volume alla frattura: $C_1 = \int_0^{\epsilon_f} \frac{\sigma_1}{\sigma} d\epsilon$ dove σ_1 è la tensione principale massima, e ϵ_f deformazione alla frattura; il valore di C_1 è determinato da prove sperimentali alla temperatura cui si eseguirà il processo di lavorazione [68].

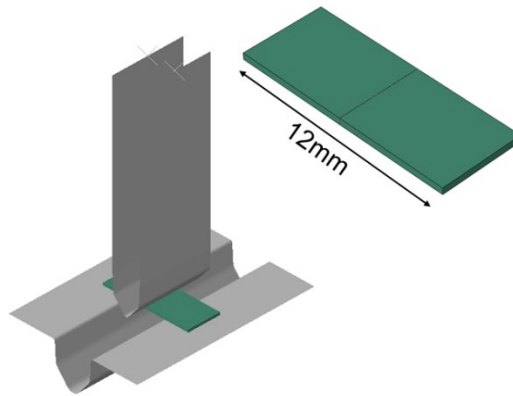


Figura 7.13 – modello 3D realizzato per la simulazione numerica del processo di formatura delle clips.

A fini di comparazione, l'analisi è stata effettuata simulando sia EC-strip che R-strip.

Per fornire maggiori informazioni sul comportamento del materiale a livello microstrutturale, sono stati invece sviluppati dei modelli 3D in scala micro – *Digital Material Representations* (DMRs) – generati sulla base dell'algoritmo *3D sphere packing*, combinato con il modello di crescita del grano *Cellular Automata* (CA) al fine di controllare con precisione la dimensione del grano.

Infine, attraverso il software DMRmesh™, precedentemente sviluppato [70], i modelli DMR sono stati sottoposti alla generazione di *mesh* eterogenee al fine di garantire un'elevata precisione computazionale in tempi di elaborazione accettabili [69].

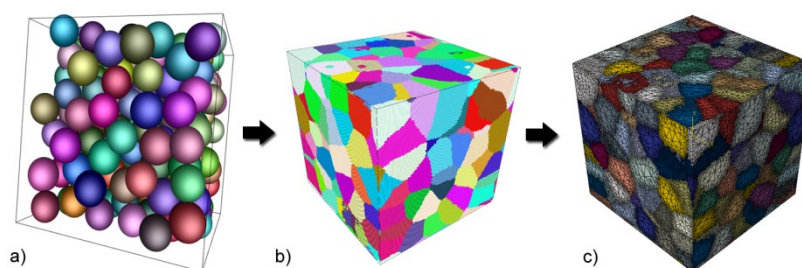


Figure 7.14 – generazione del modello DMR con dimensione di grano media di 10 mm:

- a) *sphere packing algorithm*,
- b) *CA grain growth model*,
- c) *DMR mesh software*

Per catturare le peculiarità della *texture* caratteristica presente in entrambi i materiali EC-strip e R-strip, sono stati generati due modelli a scala micro distinti, di dimensioni

45x45x45 μm , rappresentanti le rispettive microstrutture (figura 7.15 a e b). A ciascuna di esse è stata attribuita una diversa curva di flusso differenziando i rispettivi dati macroscopici relativi alle curve di flusso dei due tipi di nastri. La deviazione standard nelle variazioni delle curve di flusso è stata stabilita in base ai dati di nanodurezza dalla tabella 4.3 (pag.54).

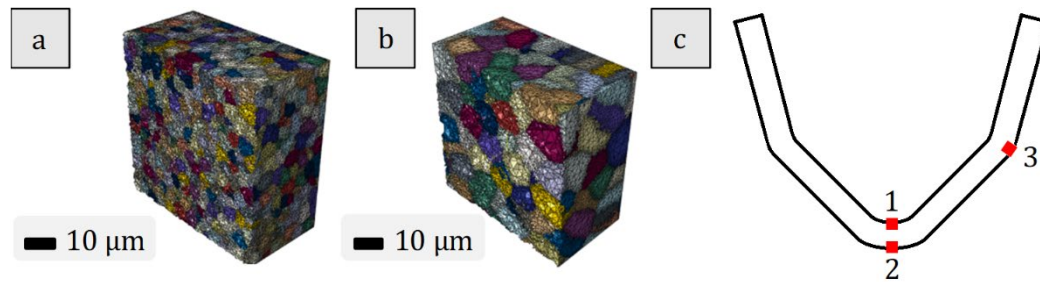


Fig. 7.15 – vista 3D delle sezioni trasversali dei modelli microscale DMR di EC-strip (a) e R-strip (b). In (c) viene indicata la collocazione di tali modelli nel campione a livello macro.

Il trasferimento di dati tra i modelli *macro* e *micro* è stato realizzato per interpolazione delle condizioni al contorno sullo spostamento [70].

7.4.2 – Risultati della simulazione – Modello MACRO

- Validazione geometrica

Il primo risultato che emerge dalla simulazione è una conferma della fattibilità della geometria finale della clip realizzata con EC-strip, dimostrando anche dal punto di vista analitico come gli stampi progettati permettano una soddisfacente riproduzione della forma delle clips in titanio attualmente commercializzate.

La figura 7.16 mostra il confronto tra i profili 2D delle clips in titanio, clip realizzate sperimentalmente in EC-strip⁴⁰ e la simulazione analitica di queste ultime nel modello ad elementi finiti.

⁴⁰ il profilo 2D della clip sperimentale, e della clip in titanio, è stato ottenuto dalla tomografia ottenuta per mezzo del sistema CT a raggi X NikonTM MCT225

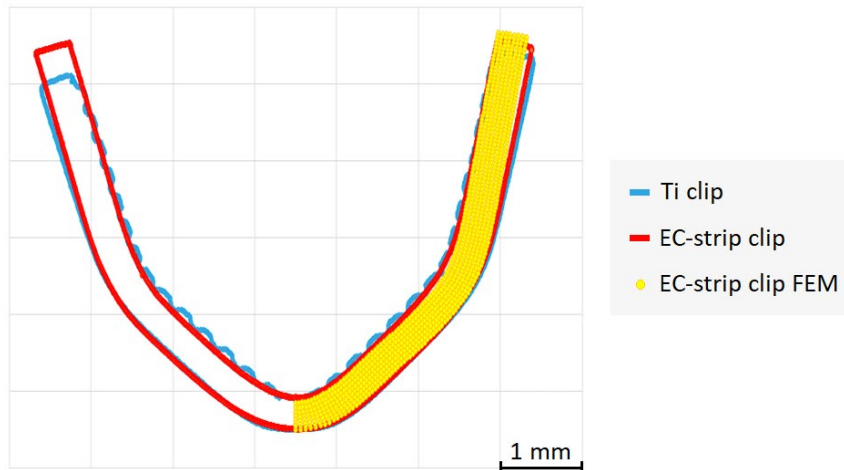


Figura 7.16 – confronto tra profili 2D delle clip in titanio, clip sperimentali e analitiche in EC-strip

- Validazione meccanica

Per quanto riguarda l'aspetto meccanico della simulazione, anche qui i risultati numerici di deformazione equivalente e dei coefficienti di frattura calcolati risultano coerenti con quanto rilevato sperimentalmente.

La convalida del modello macro FEM costruito è stata fatta verificando la corrispondenza meccanica tra le clips ottenute per via sperimentale e quelle risultate dalla simulazione.

A tal scopo sono stati esaminati i valori di durezza sviluppati a fine del processo simulato di formatura della EC-strip, estrapolati dai rispettivi valori di deformazione equivalente secondo l'equazione di Hollomon [71]:

$$HV(\varepsilon) = K\varepsilon^m + HV_0^H$$

dove ε è la deformazione equivalente di Von Mises calcolata dalla simulazione, $HV(\varepsilon)$ è la microdurezza Vickers misurata del materiale, m è l'esponente di incrudimento (misurato dai test di trazione), K costante del materiale e HV_0^H corrisponde alla microdurezza iniziale del materiale (v. tabella 4.4 a pag. 56).

Per poter comparare i risultati di micro-durezza $HV(\varepsilon)$ così calcolati, è stata quindi effettuata una serie di test di micro-durezza HV 0.01/30 sulle sezioni trasversali della clip in EC-strip, concentrati in particolare sui punti dove si sviluppano

maggiormente gli stress e la deformazione. Nella figura 7.17 vengono riassunti i dati di deformazione e durezza calcolati a confronto con quelli misurati.

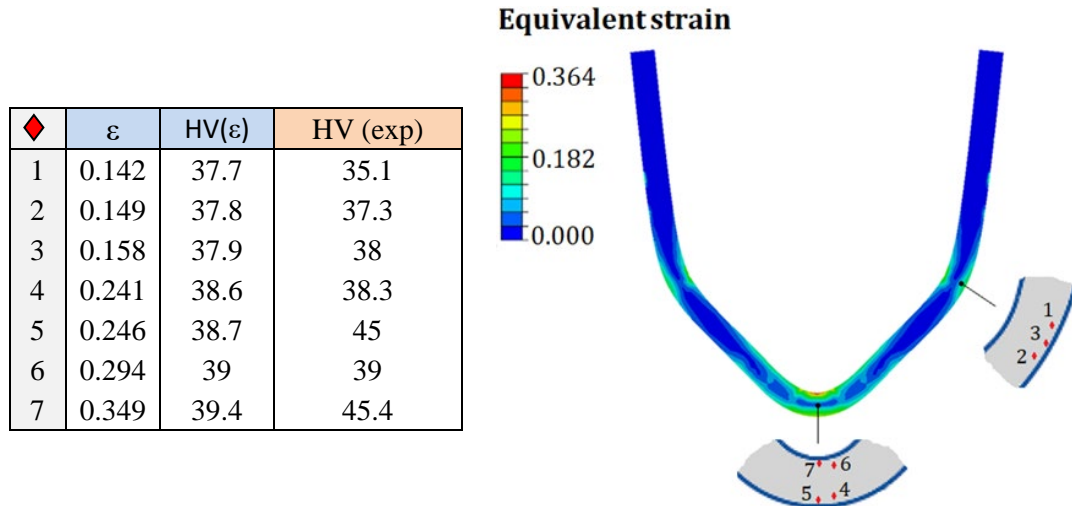


Figura 7.17 – distribuzione della deformazione equivalente in EC-strip sviluppata a fine processo di formatura (a destra); nella tabella a sinistra vengono comparati i risultati di micro-durezza Vickers ottenuti analiticamente e sperimentalmente

Dal grafico riportato in figura 7.18, si può osservare come i risultati sperimentali siano allineati all'andamento delle durezza calcolate secondo il modello di Hollomon, che registra un errore massimo di 7,5% rispetto al valore sperimentale nel punto di minor valore di deformazione, con l'esclusione dei punti più critici ad alta deformazione in corrispondenza dei quali il modello non tiene conto della saturazione di micro durezza che si verifica in tali condizioni [71], fornendo così una sottostima rispetto al valore reale misurato sperimentalmente.

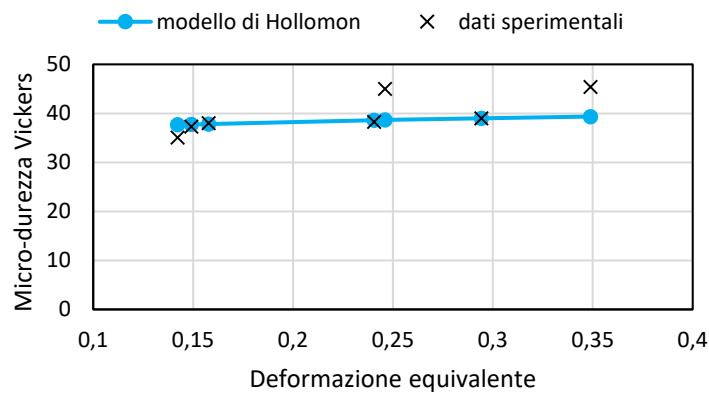


Figura 7.18 – confronto tra durezza sperimentale e calcolata numericamente.

La buona riuscita del processo di formatura per la realizzazione di una clip in EC-strip priva di cricche è anche confermata da risultati numerici, illustrati in figura 7.19, che evidenziano in particolare i valori dei coefficienti di frattura *Cockroft & Latham*. Gli stessi valori rivelano infatti il formarsi di una frattura già nelle prime fasi dell'operazione di formatura simulata quando il materiale utilizzato è costituito da R-strip, di ridotta flessibilità.

In figura sono stati riportati i corrispondenti risultati sperimentali per le clips in EC-strip e R-strip, entrambi in accordo con le conclusioni ottenute dal modello numerico.

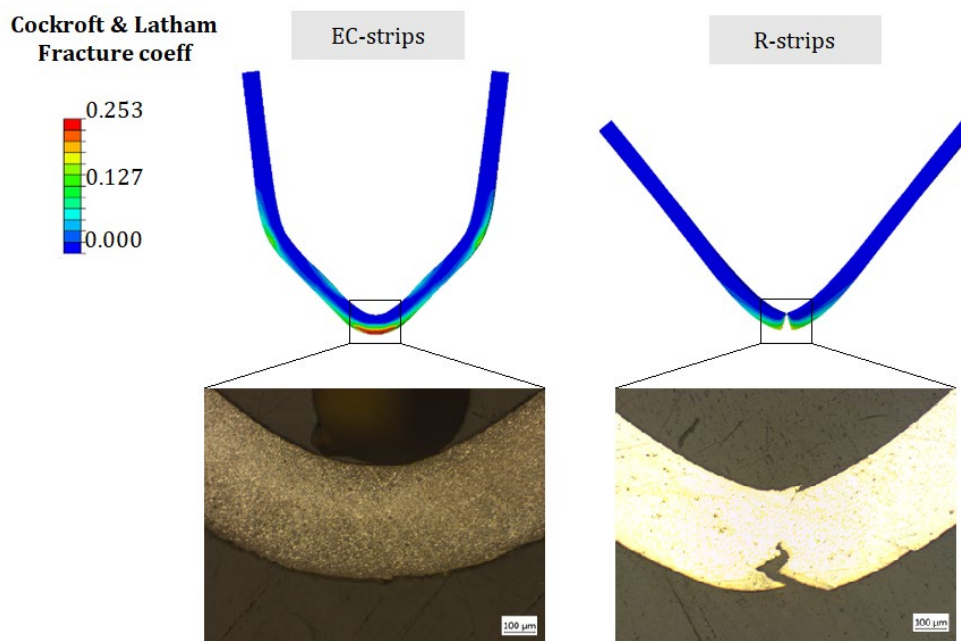


Figura 7.19 – distribuzione normalizzata del coefficiente di frattura di *Cockroft & Latham* calcolata per *EC-strip* e per *R-strip*. In figura sono riportate le micrografie corrispondenti

7.4.3 – Risultati della simulazione – Modello MICRO

La figura 7.20 illustra il confronto tra i risultati dei campi di deformazione dei modelli DMR nelle posizioni definite delle clips (in alto a sinistra della figura) realizzate in R-strip ed EC-strip. Sebbene i valori di deformazione appaiano piuttosto simili tra i due materiali, la loro distribuzione risulta più uniforme nelle EC-strips, grazie alla loro microstruttura più affinata. Si è poi potuto osservare come, in generale, i grani

non abbiano subito una deformazione rilevante. Non si è inoltre riscontrata alcuna frammentazione dei grani; ciò sembrerebbe indicare che la dimensione dei grani resta più o meno uguale a quella che avevano prima della deformazione.

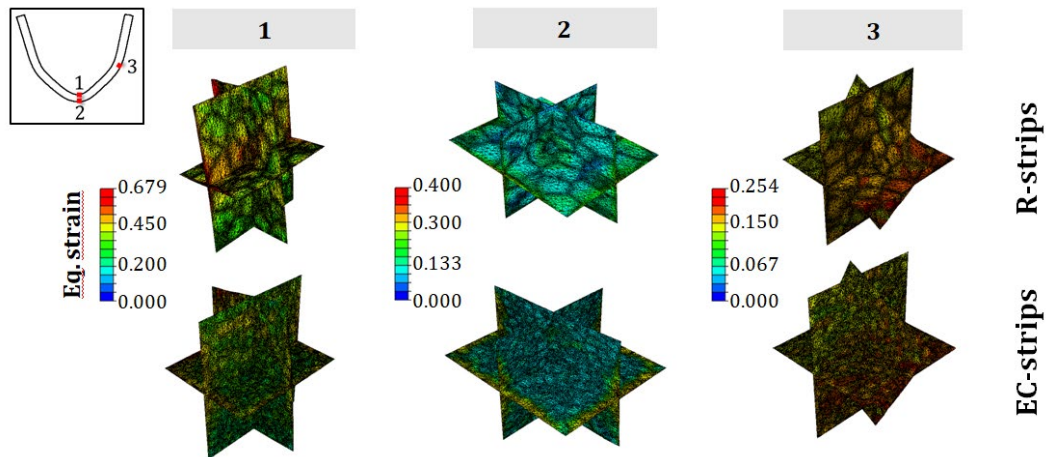


Figura 7.20 – campi di deformazione ottenuti dai modelli DMR delle microstrutture di R-strip e EC-strip

Nella figura 7.20 si può notare come, per tutte le posizioni selezionate del campione di R-strip, alcuni grani abbiano subito deformazioni più elevate rispetto ad altri a loro vicini, a dimostrazione di una loro maggior eterogeneità localizzata rispetto a EC-strip.

Anche per il modello micro, sono state eseguite prove sperimentali a convalida dei risultati ottenuti dai modelli DMR, prove il cui esito ha innanzitutto evidenziato come, per ambedue i materiali, la dimensione dei grani in tutta la struttura resti invariata rispetto a quella che avevano precedentemente al processo di formatura.

Per quanto riguarda invece l'indagine relativa agli effettivi valori di deformazione calcolati dai modelli micro, proprio per la scala micro che non consente – al contrario del modello macro – di avere risultati tali da poter essere confrontati con i valori delle durezze misurate sperimentalmente, essa aveva l'obiettivo di trovare il solo riscontro della differente eterogeneità locale tra i due materiali.

Per verificare queste variazioni locali dei valori di deformazione riscontrate nei modelli DMR 3D nelle tre diverse posizioni esaminate, sono state condotte

numerose prove di nano-indentazione per ciascuno dei tre punti critici della clip formata, presupponendo che una variazione locale dei valori di durezza ottenuti corrisponda anche una variazione dei corrispondenti valori di deformazione.

Ogni campagna di nano-durezza prevedeva l'esecuzione di una serie di 25 prove poste ad una distanza di 10 micron l'una dall'altra, con un carico imposto di 20 mN ed una velocità target di deformazione pari a $0,2 \text{ s}^{-1}$.

I diagrammi di superficie, illustrati in figura 7.21, mostrano le mappe delle durezze misurate dalle campagne di prova nelle tre posizioni della clip in EC-strip corrispondenti alla collocazione dei modelli DMR.

Come detto, il risultato ottenuto è stato valutato non tanto in termini di valori effettivi delle durezze ottenute (qui pertanto non riportati), quanto come variazione di durezza locale, indice della variabilità del campo delle deformazioni, emersa dalla simulazione DMR micro.

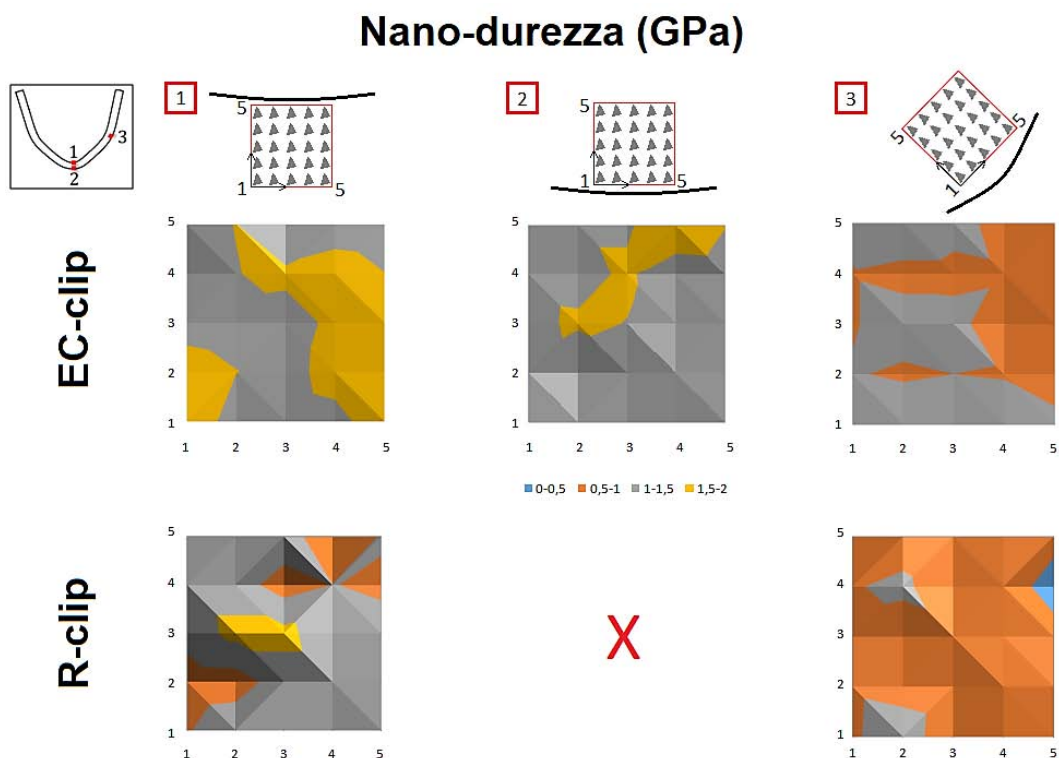
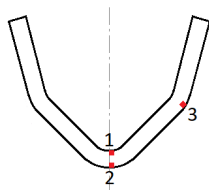


Figura 7.21 – mappe delle nano-durezze misurate in EC-strip clip. La cricca presente in R-strip non ha permesso l'esecuzione delle prove in posizione 2

Dalle stesse prove di nano-durezza effettuate sono stati poi analizzati i valori delle deviazioni standard dalla durezza media ricavati da ogni campagna di prova (v. tabella 7.1): le durezze misurate in R-strip mostrano una deviazione che è sempre superiore di quella fornita in EC-strip, convalidando così quanto ottenuto anche nei modelli micro, ossia la maggior eterogeneità del campo delle deformazioni presente in R-strip.



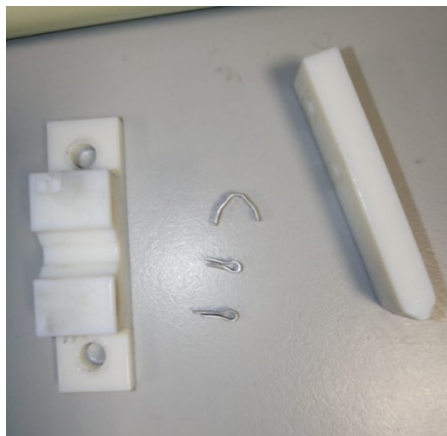
	Hardness Standard Deviation		
	1	2	3
R-strip	0.235	NA	0.177
EC-strip	0.143	0.091	0.056

Tabella 7.1 – valori di deviazione standard dalla durezza media per ogni campagna di nano-indentazione

Si può quindi concludere che, sebbene il modello DMR presentato, per il fatto di essere semplificato, non riesca a considerare esplicitamente alcuni dei fenomeni – come ad esempio lo sviluppo di geminati durante la deformazione – che caratterizzano il comportamento dei nastri in magnesio, i risultati relativi alle maggiori eterogeneità locali verificatesi nei grani di dimensione maggiore in R-strip fanno pensare che queste possano essere responsabili dell’originarsi di cricche e della loro ulteriore propagazione; al contrario, microstrutture a grana fine tipiche delle EC-strips, forniscono una risposta abbastanza omogenea, e sembrano essere per questo più vantaggiose dal punto di vista della formabilità.

CAPITOLO 8

CHIUSURA OPERATIVA DELLE CLIPS IN MAGNESIO



Una volta realizzate le clips in magnesio AZ31 in configurazione commerciale, con entrambe le tipologie di nastro, EC-strips ed R-strips, si è passati ad esaminare il loro comportamento alla loro chiusura operativa.

Partendo dalla configurazione di clip commerciale aperta, tramite pinze se ne è lentamente imposta la chiusura manuale, passando in successione attraverso le due fasi principali della chiusura intermedia “*tip-to-tip*” e della chiusura totale, quest’ultima corrispondente alla vera e propria posizione finale operativa (vedi figura 7.3).

Come verificato in § 7.4.2, nella clip in nastro di magnesio ottenuto per laminazione (R-strip) cominciano a formarsi cricche, ancora prima del tentativo di chiusura, sulla superficie esterna nel punto dove avviene la piega a 90°, a differenza dal nastro prodotto per lavorazione LSEM, che arriva perfettamente integro a fine del processo di formatura (fig. 8.1 *a e b*),

Proseguendo con la chiusura fino a quando le estremità delle flange vengono a contatto (chiusura “*tip-to-tip*” fig. 8.1 *c e d*), mentre la cricca già presente in partenza sulla clip in R-strip si propaga lungo tutto lo spessore, compromettendone l’integrità e dunque il funzionamento, la clip in EC-strip non subisce danni.

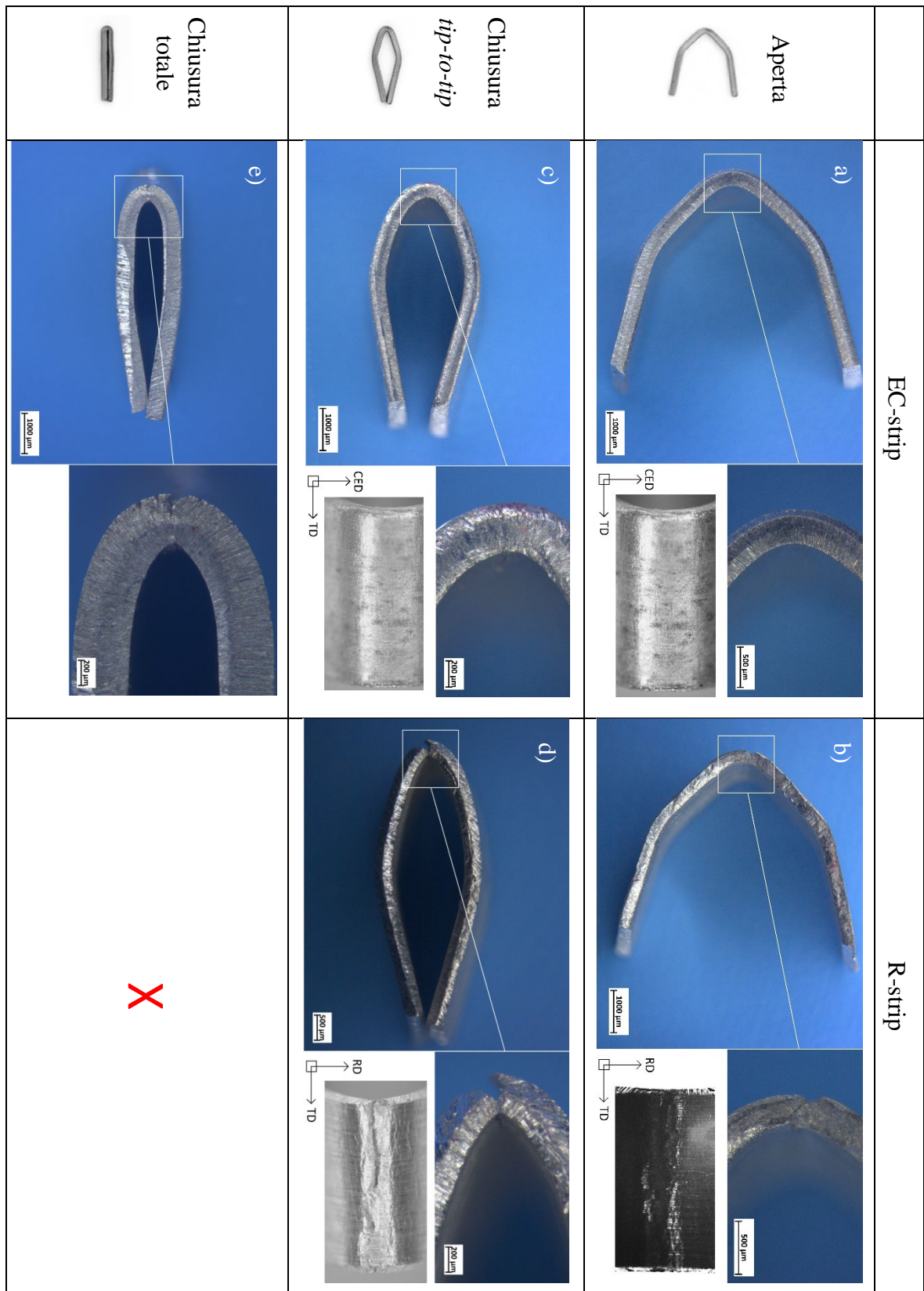


Figura 8.1 – chiusura di clips sperimentali, le diverse fasi a confronto.

Ultimando la fase di chiusura portando la piega a 180° (fase alla quale le clips in R-strip non arrivano, rompendosi prima a metà), tuttavia, anche le clips in EC-strip superano le condizioni limite di piegatura, fratturandosi sia sulla superficie esterna che su quella interna alla piega (fig. 8.1 e), dimostrandosi così inadatte ad un'applicazione operativa.

Per riuscire ad avere una clip in lega di magnesio in grado di compiere la sua funzione operativa – il sicuro ed efficace serraggio attorno al vaso sanguigno – è necessario dunque pensare ad una configurazione diversa da quella commerciale che renda possibile, durante la chiusura operativa, una piegatura efficiente e lontana dalle condizioni limite del materiale.

8.1 – MODIFICA ALLA CONFIGURAZIONE GEOMETRICA STANDARD DELLE CLIPS

Come sopra esposto, il fallimento al momento della piegatura operativa delle clips in lega di magnesio AZ31 ha indotto a considerare nuove configurazioni che, pur mantenendo inalterata la geometria angolare e l'efficace chiusura della clip secondo le fasi previste, permettessero di allontanarsi dai limiti di piega del materiale.

Ciò ha significato ricercare una configurazione che consentisse un aumento del raggio di piegatura in corrispondenza del punto di vertice della clip, riducendo quindi la severità della piega stessa, in modo da avere così $R_p > MBR$.

Una semplice modifica della geometria della clip aperta basata unicamente su questa considerazione non permetterebbe però di ottenere una chiusura finale tale da permetterle di adempiere perfettamente alla sua funzione: a chiusura completata, infatti, la sua integrità risulterebbe sì migliorata, ma la forma che assumerebbe non sarebbe assolutamente in grado di garantire l'occlusione sicura del vaso sanguigno per cui, non adempiendo alla sua funzione emostatica, causerebbe il fallimento dell'operazione (figura 8.2).

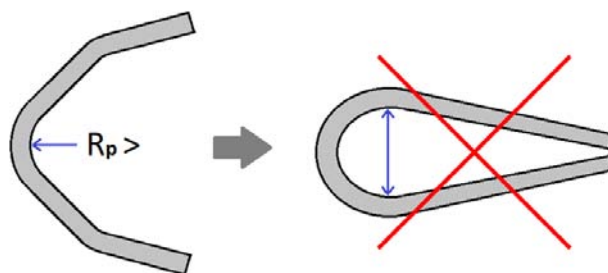


Figura 8.2 – modifica della geometria della clip con solo aumento del raggio di piega e corrispondente chiusura non funzionale

Si è pensato dunque ad una forma di clip che, a parità di geometria angolare e fasi di chiusura, fosse in grado di assicurare un serraggio sicuro e funzionale – ossia con le flange, in chiusura, disposte tra loro parallele ed adiacenti – e conservare nel contempo la semplicità di fabbricazione della piegatura convenzionale.

La configurazione che, a chiusura completata, più permette ad una clip in magnesio di avvicinarsi al profilo ideale è risultata essere quella illustrata in figura 8.3.

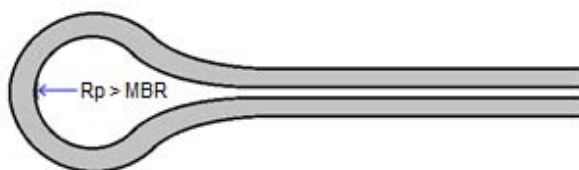


Figura 8.3 – chiusura di clip in Mg che soddisfa i requisiti di integrità e serraggio funzionale

Sviluppando questa idea, si è arrivati ad identificare una possibile configurazione di clip aperta in grado, una volta serrata, di soddisfare a pieno i requisiti principali sopra esposti (figura 8.4).

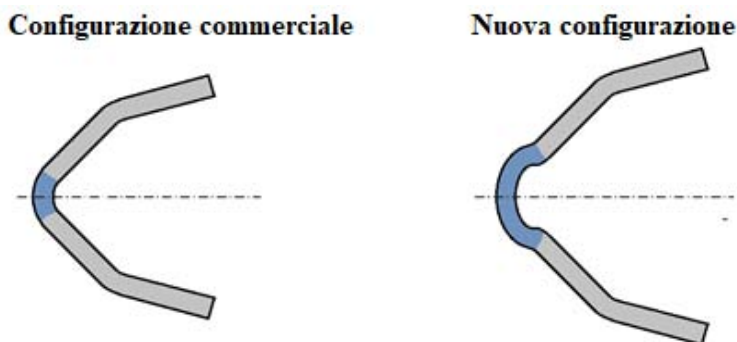


Figura 8.4. – nuova configurazione di clip in Mg paragonata alla configurazione commerciale

Infatti, come mostrato in figura 8.5, la nuova conformazione “a occhiello” si differenzia geometricamente dalla forma commerciale solo in corrispondenza della punta della clip, mantenendo per il resto gli stessi angoli dell’altra permettendo così la chiusura completa desiderata, seguendo le fasi costruttive tradizionali, come sottolineato in figura 8.5.

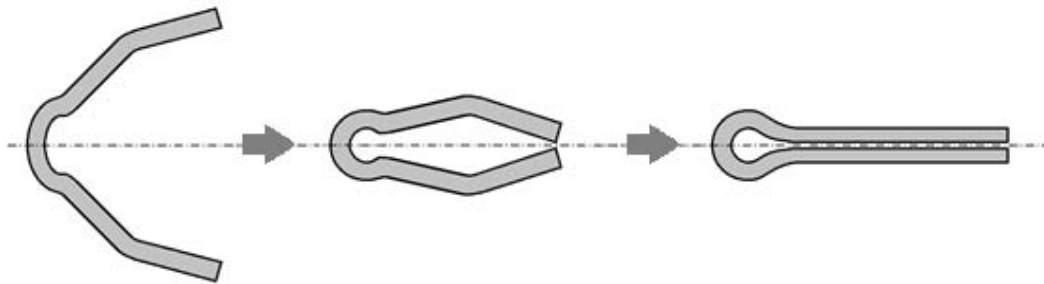


Figura 8.5 – fasi di chiusura applicate alla nuova configurazione di clip in magnesio

Per realizzare il prototipo di clip con questa nuova configurazione “a occhiello” il materiale EC-strip è stato sempre sottoposto ad un processo di piegatura a stampo, per eseguire il quale è stato necessario progettare una nuova coppia di stampi (figura 8.6) capace di dare alla strip la forma voluta in un singolo step.

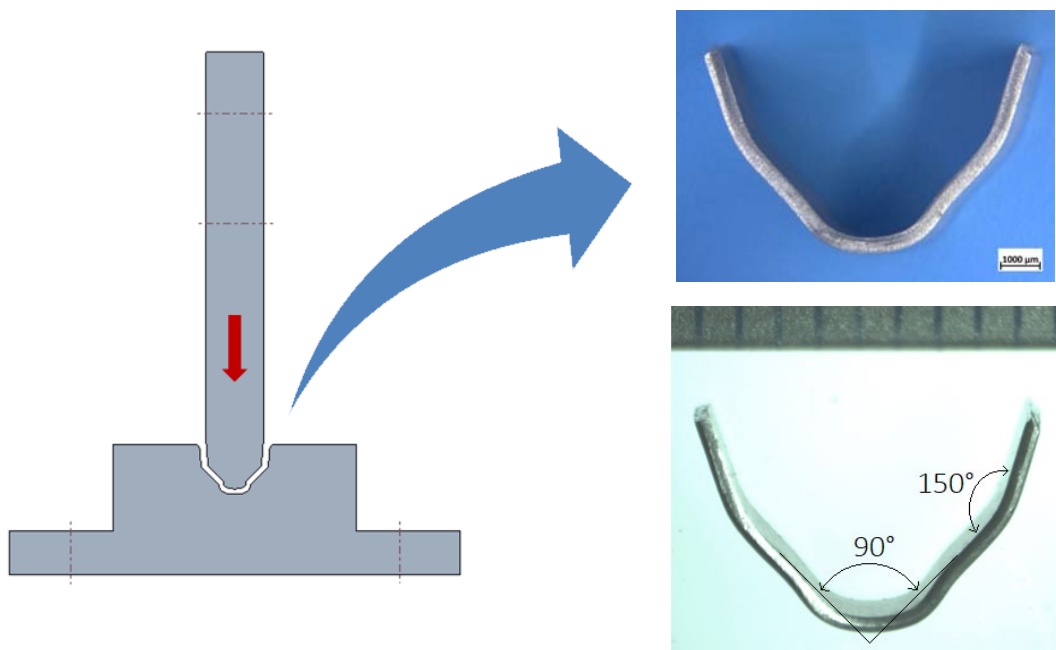


Figura 8.6 – stampi realizzati per il processo di formatura della nuova configurazione di clip in Mg; clip ottenuta a fine processo e convalidazione delle misure angolari delle sue flange

Una volta realizzato il prototipo di questo nuovo formato di clip, si è provveduto a esaminarne il comportamento a chiusura, avvenuta manualmente utilizzando la stessa pinza usata per i precedenti test sulle clips di forma standard.

I risultati, come si può valutare dalle immagini (figura 8.7) ottenute allo stereoscopio, confermano quanto previsto: a chiusura completa operativa la nuova configurazione mostra ottima integrità e raggiunge la conformazione ottimale per garantire il corretto funzionamento operativo della clip.

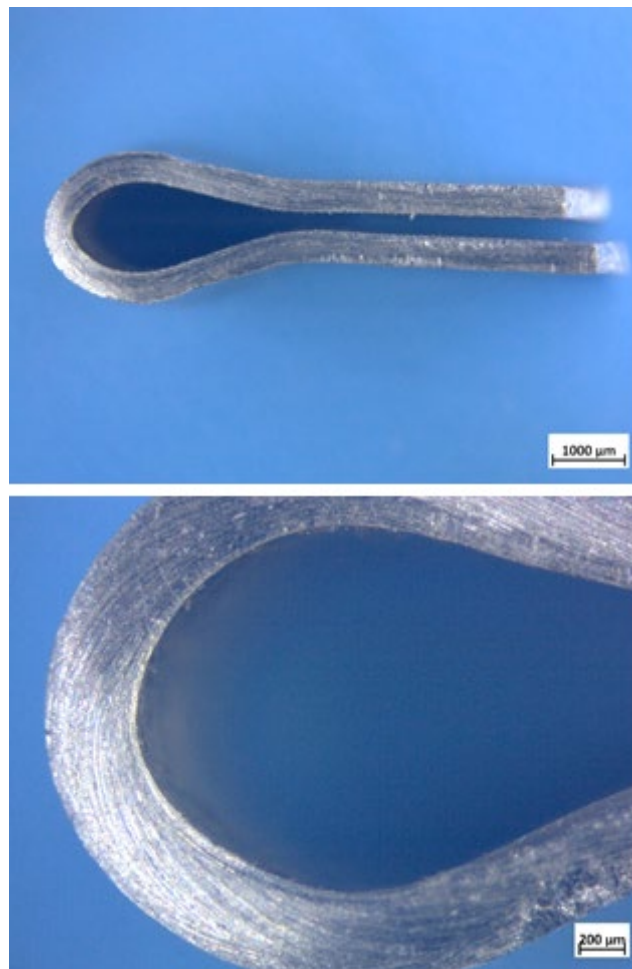


Figura 8.7 – diversi ingrandimenti della clip “a occhiello” in chiusura totale: lungo lo spessore la clip risulta perfettamente integra.

CONCLUSIONI

Grazie ai progressi fatti recentemente dalla metallurgia, con i numerosi studi che si sono succeduti nell'ultimo decennio, è stato possibile sviluppare una solida tecnologia per permettere l'impiego di nuove leghe metalliche biodegradabili in diverse pratiche chirurgiche.

Particolarmente importante è stato riuscire a migliorare le loro proprietà meccaniche e la loro resistenza alla corrosione per far sì che, una volta esaurita con successo la funzione dei dispositivi da loro composti, questi ultimi possano degradarsi nell'ambiente fisiologico che caratterizza il corpo umano. Vengono così superati i difetti che hanno afflitto i metalli inerti degli impianti e facendo progredire l'ormai datato paradigma dei dispositivi cardiovascolari e ortopedici convenzionali.

Questo elaborato ha voluto ripercorrere in modo approfondito lo sviluppo dell'utilizzo del magnesio nel settore biomedico, dimostrando in particolare le eccezionali caratteristiche microstrutturali che è possibile potenziare durante il processo di *large strain extrusion machining*.

La possibilità, con tale lavorazione, di realizzare in un singolo step lamierini continui ed omogenei, dalle proprietà così avanzate (e dunque più facilmente lavorabili), potrebbe far diventare il magnesio uno dei protagonisti futuri per lo sviluppo di diversi tipi di impianto biomedico.

In particolare, questo studio ha voluto proporre l'impiego di magnesio AZ31 lavorato con processo LSEM per la fabbricazione di clips emostatiche bioassorbibili, formate tramite processo convenzionale di piegatura a stampo.

L'aumento considerevole della formabilità, dimostrato dal test di piega a tre punti, ha consentito alle clips in magnesio prodotte con tale tecnologia di riprodurre in tutto e per tutto la geometria a *chevròn* delle clips in titanio attualmente presenti in

commercio, configurazione questa impossibile da raggiungere per nastri costituiti dello stesso materiale, ma ottenuti per laminazione.

Le conclusioni raggiunte sono state poi convalidate da una simulazione FEM sviluppata su scala *multi-level*, che ha specificatamente voluto tenere in considerazione la particolare microstruttura del materiale.

Malgrado gli esiti positivi raggiunti, la diretta applicazione biomedica delle clips in magnesio così conformate ha dimostrato i suoi limiti nel momento della loro chiusura operativa: il materiale subisce infatti un livello di sollecitazione tale da superarne i limiti di formatura, con conseguente rottura (e fallimento) dell'impianto.

Per tali motivi, con questo studio ho voluto proporre un prototipo di clip, la cui geometria, discostandosi comunque poco da quella commerciale, possiede un nuovo design che le permette di soddisfare tutti i requisiti necessari per una corretta e sicura funzione operativa – anche fino alla sua chiusura totale – senza che la sua integrità ne sia compromessa.

Tale risultato confermerebbe la concreta fattibilità del magnesio lavorato con LSEM ad essere impiegato con successo per l'avvio in scala industriale della produzione di innovative clips emostatiche bioassorbibili, che era poi l'obiettivo di questo elaborato.

Tale lavorazione apre inoltre nuove opportunità per sviluppi futuri che possono riguardare diversi aspetti. Il primo di questi è la possibilità di produrre clips anche di taglie diverse a seconda dell'utilizzo: il processo LSEM permette infatti, come visto, di realizzare semilavorati di svariate dimensioni e spessore senza modificare i macchinari, potendo variare con estrema facilità i parametri di controllo.

È poi possibile svincolare la geometria della clip dallo standard costruttivo fin qui seguito, in particolare il suo dimensionamento in larghezza. La maggior parte delle clip disponibili in commercio, infatti, ha una larghezza nominale di circa 1 mm. Questo valore, se da un lato le rende ideali per la legatura di piccole strutture

tubolari come i vasi sanguigni, dall'altro le rendono inadatte a molte altre funzionalità, quale ad esempio la sutura di tessuti [27]. D'altro canto, il basso dimensionamento delle clip in titanio è connesso alla necessità di limitare al massimo l'introduzione nel corpo del paziente di materiale estraneo alla fisiologia umana. C'è da dire comunque che la svolta data dalla caratteristica di bioassorbibilità della clip in magnesio, con il fatto di rimanere nel corpo solo temporaneamente, mette in secondo piano il requisito di minimo ingombro dell'impianto. Oltretutto, la creazione di clips di maggior larghezza, e quindi con maggiore superficie di chiusura del condotto, aumenta la sicurezza dell'operazione di occlusione.

Il fatto di essere infine riusciti a realizzare senza particolari problemi una clip emostatica caratterizzata da alti livelli di biocompatibilità e bioassorbibilità, rende reale la possibilità di soddisfare la richiesta da parte della comunità chirurgica per nuovi dispositivi, atti a trattare anche aree di intervento operatorio molto maggiori grazie alla possibilità di realizzare impianti di diversa configurazione.

In base a quanto detto, il prossimo step della sperimentazione potrebbe essere lo sviluppo di un'opportuna simulazione FEM del processo di chiusura operativa di queste clips in lega di magnesio AZ31 per identificare e standardizzare il design geometrico ottimale in funzione della loro applicazione clinica.

Tale simulazione dovrà tenere conto degli effetti che la geometria dell'impianto e le sue proprietà chimico-fisiche hanno sul processo di piegatura, cercando eventualmente soluzioni per limitarne l'ingombro (requisito questo, come detto, meno stringente rispetto alle clip commerciali in titanio, essendo il magnesio bioassorbibile).

A seguire, prove sperimentali in vivo dovrebbero dare risposte sull'effettivo funzionamento operativo della clip, in particolare sulla tenuta – potrebbe, ad esempio, essere preso in considerazione un sistema di serraggio delle due estremità per garantire l'effettiva occlusione del vaso sanguigno per il tempo necessario – e sulla resistenza alla corrosione in ambiente fisiologico reale, con un controllo

dell'effetto critico sulla zona operata della produzione di idrogeno e con un'analisi approfondita degli eventuali fallimenti che si potrebbero verificare per perdita dell'integrità.

Sono eventualità queste che, in teoria, non dovrebbero comunque verificarsi, avendo le prove di perdita in peso già mostrato i bassi tassi di corrosione nel tempo necessario al completamento dell'occlusione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Nurettin Sezer, Zafer Evis, Said Murat Kayhan, Aydin Tahmasebifar, Muammer Koç, “Review of magnesium-based biomaterials and their applications”, *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 6, n. 1, pp. 23-43, 2018
- [2] Hyung-Seop Han, Sergio Loffredo, Indong Jun, James Edwards, Yu-Chan Kim, Hyun-Kwang Seok, Frank Witte, Diego Mantovani, Sion Glyn-Jones, “Current status and outlook on the clinical translation of biodegradable metals”, *Materials Today*, vol. 23, pp. 57-71, 2019
- [3] Naoko Ikeo, Ryota Nakamura, Kosuke Naka, Toshiaki Hashimoto, Toshihiko Yoshida, Takeshi Urade, Kenji Fukushima, Hikaru Yabuuchi, Takumi Fukumoto, Yonson Ku, Toshiji Mukai, “Fabrication of a magnesium alloy with excellent ductility for biodegradable clips”, *Acta Biomaterialia*, vol. 29, pp. 468-476, 2016
- [4] Hongliu Wu, Changli Zhao, Jiahua Ni, Shaoxiang Zhang, Jingyi Liu, Jun Yan, Yigang Chen, Xiaonong Zhang, “Research of a novel biodegradable surgical staple made of high purity magnesium”, *Bioactive Materials*, vol. 1, pp. 122-126, 2016
- [5] B. Denkena, A. Lucas, “Biocompatible magnesium alloys as absorbable implant materials – adjusted surface and subsurface properties by machining processes”, *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, vol. 56, n. 1, pp.113-116, 2007
- [6] Pengfei Ding, Yuanchao Liu, Xianghui He, Debao Liu, Minfang Chen, “In vitro and in vivo biocompatibility of Mg–Zn–Ca alloy operative clip”, *Bioactive Materials*, vol. 4, pp. 236-244, 2019
- [7] Maksym Pogorielov, Eugenia Husak, Alexandr Solodivnik, Sergii Zhdanov, “Magnesium-based biodegradable alloys: degradation, application, and

- alloying elements”, *Interventional Medicine & Applied Science*, vol. 9, pp. 27-38, 2017
- [8] M. Salahshoor, Y.B. Guo, C. Li, “Surface integrity and corrosion performance of biomedical Magnesium-Calcium alloy processed by hybrid dry cutting-finish burnishing”, *Procedia Manufacturing*, vol.10, pp. 467-477, 2017
- [9] T.S.N. Sankara Narayanan, Il-Song Park, Min-Ho Lee, “Surface modification of Magnesium and its alloys for biomedical applications: biological interactions, mechanical properties and testing”, 1^a edizione, Woodhead Publishing Series in Biomaterials
- [10] Yufeng Zheng, “Magnesium Alloys as Degradable Biomaterials”, CRC Press, 2015
- [11] Li Jiang, Fang Xu, Zhen Xu, Yu Chen, Xuehua Zhou, Guoying Wei, Hongliang Ge, “Biodegradation of AZ31 and WE43 Magnesium Alloys in Simulated Body Fluid”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 10, pp. 10422-10432, 2015
- [12] Zhen Zhen, Tingfei Xi, Yufeng Zheng, Li Li, Lugee Li, “In Vitro Study on Mg-Sn-Mn Alloy as Biodegradable Metals”, *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 30, n. 7, 675-685, 2014
- [13] Marcello Cabibbo, “Leghe e metalli non ferrosi – cap.3: leghe di magnesio”, Società editrice Esculapio, 2016
- [14] D.Sun, M.Ponga, K. Bhattacharya, M. Ortiza, “Proliferation of twinning in hexagonal close-packed metals: application to magnesium”, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 112, pp. 368-384, 2018
- [15] ASM Handbook Volume 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials - S. Housh and B. Mikucki, “Selection and

- Application of Magnesium and Magnesium Alloys”, ASM International, 1990
- [16] Charles Moosbrugger, “Engineering Properties of Magnesium Alloys – Chapter 1: Introduction to Magnesium Alloys”, ASM International, 2017
- [17] K.U. Kainer, “Magnesium. Alloys and technology”, Weinheim, 2003
- [18] M. Bernardi, “Tornitura assistita da vibrazione ultrasonica (UVT) della lega di magnesio AZ31 per applicazioni biomedicali”, Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali, Università degli Studi di Padova, 2018
- [19] Takeshi Urade, Toshihiko Yoshida, Naoko Ikeo, Kosuke Naka, Masahiro Kido, Hirochika Toyama, Kimihiko Ueno, Motofumi Tanaka, Toshiji Mukai, Takumi Fukumoto, “Novel biodegradable magnesium alloy clips compared with titanium clips for hepatectomy in a rat model”, BMC Surgery, vol. 19, 2019
- [20] S. Bruschi, T. Altan, D. Banabic, P.F. Bariani, A. Brosius, J. Cao, A. Ghiotti, M. Khraisheh, M. Merklein, A.E. Tekkays, “Testing and modelling of material behaviour and formability in sheet metal forming”, CIRP Annals – Manufacturing Technology, vol. 63, pp. 727-749, 2014
- [21] Toshihiko Yoshida, Takumi Fukumoto, Takeshi Urade, Masahiro Kido, Hirochika Toyama, Sadaki Asari, Tetsuo Ajiki, Naoko Ikeo, Toshiji Mukai and Yonson Ku, “Development of a new biodegradable operative clip made of a magnesium alloy: Evaluation of its safety and tolerability for canine cholecystectomy”, Surgery, vol. 161, n. 6, pp. 1553-1560, 2017
- [22] Frank Witte, “The history of biodegradable magnesium implants: A review”, Acta Biomaterialia, vol. 6, pp. 1680-1692, 2010

- [23] C.B. Chng, D.P. Lau, J.Q. Choo, C.K. Chui, “A bioabsorbable microclip for laryngeal microsurgery: Design and evaluation”, *Acta Biomaterialia*, vol. 8, pp. 2835-2844, 2012
- [24] E. Calendar, “A dissolvable surgical clip – 5 mm in size made of a magnesium alloy”, 2015
- [25] Matej Brezina, Jozef Minda, Pavel Doležal, Michaela Krystýnová, Stanislava Fintová, Josef Zapletal, Jaromír Wasserbauer, Petr Ptáček, “Characterization of Powder Metallurgy Processed Pure Magnesium Materials for Biomedical Applications”, *Metals MDPI*, vol. 7, 2017
- [26] R Radha, D Sreekanth, “Insight of magnesium alloys and composites for orthopedic implant applications – a review”, *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 5, pp. 286-312, 2017
- [27] Simon Erridge, Christopher J. Payne, Mikael Sodergren, “Novel clip applicator for minimally invasive surgery”, *Surgical Endoscopy*, vol. 33, pp. 2710-2718, 2019
- [28] S.R. Agnew, J.A. Horton, T.M. Lillo, D.W. Brown, “Enhanced ductility in strongly textured magnesium produced by equal channel angular processing,” *Scr. Mater.*, vol. 50, n. 3, pp. 377-381, 2004
- [29] Mert Efe, Wilfredo Moscoso, Kevin P. Trumble, W. Dale Compton, Srinivasan Chandrasekar, “Mechanics of LSEM and application to deformation processing of magnesium alloys”, *Acta Mater.*, vol. 60, n. 5, pp. 2031-2042, 2012
- [30] D.Sagapuram, M. Efe, W. Moscoso, S. Chadrasekar, K.P. Trumble, “Deformation temperature effects on microstructure and texture evolution in high strain rate extrusion-machining of Mg-AZ31B”, *Materials Science Forum*, vol. 702, pp. 52-55, 2012

- [31] D. Sagapuram, M. Efe, K. P. Trumble, and S. Chandrasekar, “Enabling shear textures and fine-grained structures in Magnesium sheet by machining-based deformation processing”, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 63, n. 1, 2014
- [32] S. Sandlobes, Z. Pei, M. Friak, L.F. Zhu, F. Wang, S. Zaefferer, D. Raabe, J. Neugebauer, “Ductility improvement of Mg alloys by solid solution: Ab initio modelling, synthesis and mechanical properties”, *Acta Materialia*, vol. 70, pp. 92-104, 2014
- [33] F. Zhang, L. De Chiffre, “Effect of applied tension on quality of brass strip manufactured by extrusion cutting”, *CIRP Annals – Manufacturing Technology*, vol. 36, n. 1, pp. 53-56, 1987
- [34] M. Moradi, S. Basu, M.R. Shankar, “Creation of ultrafine-grained surfaces by large strain extrusion machining (LSEM)”, *Mach. Sci. Technol.*, vol. 21, n. 4, pp. 617-631, 2017
- [35] W.J. Deng, P. Lin, Z.C. Xie, Q. Li, “Analysis of Large-Strain Extrusion Machining with Different Chip Compression Ratios”, *J. Nanomater.*, vol. 2012, pp. 1-12, 2012
- [36] Dinakar Sagapuram, Mert Efe, Wilfredo Moscoso, Srinivasan Chandrasekar, Kevin P Trumble, “Controlling texture in magnesium alloy sheet by shear-based deformation processing”, *Acta materialia*, vol. 61, no. 18, pp. 6843-6856, 2013
- [37] Sajad Molafilabi, Alireza Sadeghi, Mohammadjafar Hadad, “Investigation of large strain extrusion machining (LSEM) of pure magnesium (Mg)”, *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*, 2019
- [38] Wilfredo Moscoso, James B. Mann, M. Ravi Shankar, Srinivasan Chandrasekar, Walter Dale Compton, inventors; Purdue Research Foundation, assignee. “Process of producing nanocrystalline bodies”. United States patent US 2008/0138163 A1, 12 Jun. 2008

- [39] Srinivasan Chandrasekar, Kevin Trumble, Wilfredo Moscoso, Mert Efe, Dinakar Sagapuram, C.J. Saldana, James B. Mann, Water Dale Compton, inventors; Purdue Research Foundation, assignee. “Large strain extrusion machining processes and bulk forms produced therefrom”. World Intellectual Property Organization WO 2012/094604 A2, 12 July 2012
- [40] E. Mostaed, A. Fabrizi, F. Bonollo, M. Vedani, “Microstructural, texture, plastic anisotropy and superplasticity development of ZK60 alloy during equal channel angular extrusion processing”, *La Metallurgia Italiana*, vol. 12, 2015
- [41] R. Bertolini, S. Bruschi, A. Ghiotti, L. Pezzato, and M. Dabalà, “Large strain extrusion machining of magnesium alloys for biomedical applications”, *Procedia CIRP*, vol. 71, pp. 105-110, 2018
- [42] Z. Pu, O.W. Dillon, Jr. , I.S. Jawahir, D.A. Puleo, “Microstructural Changes of AZ31 Magnesium Alloys Induced by Cryogenic Machining and Its Influence on Corrosion Resistance in Simulated Body Fluid for Biomedical Applications”, *ASME International Manufacturing Science and Engineering Conference*, pp. 271-277, 2010
- [43] W.J. Deng, P. Lin, Q. Li, W. Xia, “Effect of constraining tool corner radius on large strain extrusion machining”, *Mater. Manuf. Process.*, vol. 28, n. 10, pp. 1090–1094, 2013
- [44] A. Toson, “Studio sperimentale e numerico del processo large strain extrusion machining applicato a leghe di magnesio per applicazioni biomedicali”, *Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali*, Università degli Studi di Padova, 2018
- [45] British Standards, “BS EN ISO 6507 2: 2018 BSI Standards Publication Metallic materials - Vickers hardness test”, 2018

- [46] ASTM International, “ASTM G31-72 (2004): standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals”, 2004
- [47] Stefano Farè, Qiang Ge, Maurizio Vedani, Gianmarco Vimercati, Dario Gastaldi, Francesco Migliavacca, Lorenza Petrini, Stefano Trasatti, “Evaluation of material properties and design requirements for biodegradable magnesium stents”, *Revista Matéria*, vol. 15, n. 2, pp. 96-103, 2010
- [48] I.B. Singh, M. Singh, S. Das, “A comparative corrosion behavior of Mg, AZ31 and AZ91 alloys in 3.5% NaCl solution”, *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 3, n. 2, pp. 142-148, 2015
- [49] Sebastián Feliu Jr., Alejandro Samaniego, A.A. El-Hadad, Irene Llorente, “The effect of NaHCO₃ treatment time on the corrosion resistance of commercial magnesium alloys AZ31 and AZ61 in 0.6 M NaCl solution”, *Corrosion Science*, vol. 67, pp. 204-216, 2013
- [50] ASM Handbook Volume 8: Mechanical testing and evaluation, ASM International, 2000
- [51] ASM Handbook Volume 14: Forming and forging, ASM International, 1990
- [52] S. Kalpakjian, S. R Schmid, V. Sekar, “Manufacturing Engineering and Technology”, 2013
- [53] Michela Longo, “Realizzazione di una pressa ‘intelligente’ per il controllo del ritorno elastico nel processo di piegatura”, *Tesi di Dottorato di Ricerca in Meccatronica, Informazione, Tecnologie Innovative e Metodi Matematici*, Università degli Studi di Bergamo, 2012
- [54] A. Bugini, R. Pacagnella, C. Giardini, G. Restelli, “Tecnologia meccanica: lavorazioni per fusione e deformazione plastica”, *Città Studi*, vol. 2, 1994.
- [55] Renato Suzzani, “Manuale di lavorazione della lamiera”, *Tecniche Nuove*, 2004

- [56] “Sheet Metal Forming: Bending”, in: blog.harsle.com/sheet-metal-forming-bending/
- [57] “The Fine Art of Sheet Metal Fabrication”, in: www.pa-international.com.au/pa/indexbaa2.html?option=com_easyblog&view=entry&id=23&Itemid=177
- [58] International Standard, “ISO 7438:2005(E) Metallic Materials, Bend Test”, 2015
- [59] ASTM International, “ASTM E290-14: Standard Test Methods for Bend Testing of Material for Ductility”, 2014
- [60] Richard Gedney, “Measuring the Ductility of Metals”, ADMET inc.
- [61] Ernest C. Wood, inventor; Rene G. Le Vauex, assignee. “Hemostatic clip”. United States patent US3363628, 28 Sept. 1964
- [62] Robert J. Cerwin, Madhusudan Joshi, John R. Menges, Robert W. Mericle, William J. Zwaskis, inventors; Ethicon Inc., assignee. “Non-metallic, bio-compatible hemostatic clips with interlocking latch means”. United States patent US4550729, 5 Nov. 1985
- [63] Charles H. Klieman, Richard M. Densmore, inventors; Charles H. Klieman, assignee. “Hemostatic clip”. United States patent US4188953A, 19 Feb. 1980
- [64] Daniel Shichman, inventors; United States Surgical Corporation, assignee. “Surgical hemostatic clip”. United States patent US5201746A, 13 Apr. 1993
- [65] James A. Transue, John N. Pynn, Joseph D’Innocencio, Michael S. Thomas, Arthur A. Gertzman, inventors; Ethicon Inc., assignee. “Surgical hemostatic clip”. United States patent US4979950, 25 Dic. 1990
- [66] Brouchure “Clip 9 Vitalitec”, Péters Surgical

- [67] Martin Schenk, Gottfried Müller, Tim Oliver Greiner, Christine Fahrner, Alfred Königsrainer and Christian Thiel, “Pull-off characteristics of double-shanked compared to single-shanked ligation clips: an animal study”, *Innov Surg Sci*, vol. 1, pp. 41-46, 2016
- [68] A. Tronca, “FEM03 formability of bulk materials”, *Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica, Università degli Studi di Padova*, 2018
- [69] L. Madej, “Digital/virtual microstructures in application to metals engineering – A review”, *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, vol. 17, n. 4, pp. 839-854, 2017
- [70] J. Szyndler, K. Perzyński, L. Madej, “Numerical analysis of data transfer quality in the 3D multi-scale uncoupled concurrent model connected with DMR”, *Computer Methods in Materials Science*, vol. 16, n. 2, pp. 97-103, 2016
- [71] Kristína Václavová, Josef Stráský, Veronika Polyakova, Jitka Stráská, Jitka Nejezchlebová, Hanuš Seiner, Irina Semenova, Miloš Janeček, “Microhardness and microstructure evolution of ultra-fine grained Ti-15Mo and TIMETAL LCB alloys prepared by high pressure torsion”, *Materials Science and Engineering*, vol. 682, pp. 220-228, 2017