UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA DELL'INFORMAZIONE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN BIOINGEGNERIA

"Caratterizzazione e ottimizzazione di materiali medici avanzati: leghe ad alta entropia e microfibre di titanio."

Relatore: Prof.ssa / Dott.ssa Giovanna Brusatin

Laureando: Matteo Bertapelle

Correlatore: Prof.ssa/Dott.ssa Julia Claudia Mirza Rosca

ANNO ACCADEMICO 2023 – 2024

Data di laurea 18/04/2024

Abstract

Nel settore biomedico vi è una costante ricerca di materiali che permettano migliori prestazioni dei manufatti da noi prodotti, abbiamo quindi pensato di ricercare due diversi materiali per due approcci differenti ma con lo stesso obiettivo.

Sono stati condotti test su diversi campioni con differenti deposizioni superficiali di una lega ad alta entropia in immersione in acqua salata per valutarne la resistenza a fenomeni corrosivi tramite una cella elettrochimica ed un potenziostato, i risultati sono poi stati confrontati con quelli ottenuti svolgendo le stesse analisi su un campione di acciaio inossidabile di grado medico SS316L, inoltre, sono stati confrontati i dati ottenuti da analisi svolte tramite microdurometro per valutarne le proprietà meccaniche.

Sono stati inoltre condotti gli stessi test su campioni in vetro ricoperti di un film composto di microfibre in titanio con struttura a verticale a zig-zag, questa volta però in immersione in soluzione di Ringer Lactato, valutando la proprietà di resistenza a fenomeni corrosivi.

Lo studio di questi diversi campioni ha portato al raggiungimento di buoni risultati e a permetterci di dire che alcuni dei campioni di lega ad alta entropia presentino proprietà sia meccaniche che di resistenza a corrosione migliori rispetto a quelle del campione di SS316L, nel caso dei campioni di film in microfibre in titanio abbiamo ottimi risultati riguardo la resistenza a corrosione e la dimostrazione che controllando l'inclinazione dei tratti a zig-zag si può controllare tale parametro, in modo da ottenere ciò di più adatto per le nostre applicazioni.

Dai risultati di entrambi i campioni possiamo pensare possano essere condotti ulteriori test per valutare la possibilità di applicazioni come rivestimenti protesici, e nel caso dei campioni in lega ad alta entropia la valutazione di coating per migliorare la resistenza ad usura di attrezzatura medica.

INDICE

1 INTRODUZIONE 1
1.1 OBIETTIVO DELLA TESI 1
1.2 DEFINIZIONE DI BIOMATERIALE 1
1.2.1 Storia dei biomateriali 1
1.2.2 Tipi di biomateriali 3
1.2.2.1 Biomateriali metallici 3
1.2.2.2 Leghe ad alta entropia 6
1.2.2.3 Biomateriali polimerici 9
1.2.2.4 Biomateriali ceramici 10
1.2.2.5 Biomateriali compositi 12
1.2.2.6 Biomateriali naturali 12
1.2.2.7 Biomateriali intelligenti 14
1.2.3 Storia dei coating 14
1.2.3.1 Coating antimicrobici 15
1.2.3.2 Coating per migliorare la biocompatibilità 15
1.2.3.3 Coating per migliorare la resistenza all'usura 16
1.2.3.4 TiO2 coating 16
1.3 INTRODUZIONE ALLA CORROSIONE 17
1.3.1 Definizione 20
1.3.2 Tipi di corrosione 20
1.3.2.1 Corrosione generale 20
1.3.2.2 Corrosione galvanica 21
1.3.2.3 Corrosione per pitting 21
1.3.2.4 Biocorrosione e corrosione legata a microorganismi (MIC): 21
1.3.2.5 Corrosione interstiziale 22
1.3.3 Come combattere la corrosione 22
1.3.3.1 Utilizzo di coatings 22

1.3.3.2 Galvanizzazione 23
1.3.3.3 Design specifico 23
2 MATERIALI E METODI: 24
2.1 MATERIALI 24
2.1.1 Preparazione dei campioni in lega ad alta entropia 24
2.1.2 Preparazione del film in microfibre di titanio 25
2.2 METODI 26
2.2.1 Ocp, potenziale a circuito aperto 26
2.2.2 Polarizzazione lineare 27
2.2.3 EIS, spettroscopia di impedenza elettrochimica 31
2.2.4 Associazione con circuito equivalente 32
2.2.5 Saggio di microdurezza 33
2.3 REATTIVI 34
2.3.1 Acqua salata 34
2.3.2 Soluzione di Ringer Lactato 34
2.4 STRUMENTAZIONE 34
2.4.1 Potenziostato/Galvanostato 34
2.4.2 Microscopio ottico 35
2.4.3 Cella elettrochimica 35
2.4.4 Microsoft Word 36
2.4.5 Microsoft Excel 36
2.4.6 EC-Lab 36
2.4.7 ImageJ 36
2.4.8 ZSimpWin 37
3 RISULTATI E DISCUSSIONE 38
3.1 LEGA AD ALTA ENTROPIA 38
3.1.1 Tecniche in corrente continua 38
3.1.1.1 Analisi potenziale di corrosione 38

3.1.1.2 Tafel 40
3.1.2 Tecniche in corrente alternata 44
3.1.2.1 Analisi diagrammi di Nyquist 44
3.1.2.2 Analisi di Bode 45
3.1.3 Simulazione con circuito equivalente 46
3.2 SS316L 48
3.2.1 Tecniche in corrente continua 48
3.2.1.1 Analisi del potenziale di corrosione 48
3.2.1.2 Tafel 49
3.2.2 Tecniche in corrente alternata 50
3.2.2.1 Nyquist 50
3.2.2.2 Analisi dell'impedenza di Bode 51
3.2.2.3 Analisi della fase di Bode 52
3.3 CONFRONTO LEGA AD ALTA ENTROPIA E SS316L 53
3.3.1 Tecniche in corrente continua 53
3.3.1.1 Analisi potenziale di corrosione 53
3.3.1.2 Tafel 54
3.3.2 Tecniche in corrente alternata 55
3.3.2.1 Analisi dei diagrammi di Nyquist 55
3.3.2.2 Confronto dei diagrammi di impedenza di Bode 56
3.3.2.3 Confronto dei diagrammi di fase di Bode 57
3.3.3 Simulazione con circuito equivalente 58
3.3.4 Test di microdurezza 59
3.4 ANALISI SU FILM IN TITANIO 60
3.4.1 Tecniche a corrente continua 60
3.4.1.1 Analisi potenziale di corrosione 60
3.4.1.2 Tafel 61
3.4.2 Tecniche a corrente alternata 65

3.4.2.1 Analisi di impedenza di Bode 65
3.4.2.2 Analisi di Nyquist 66
3.4.3 Simulazione con circuito equivalente 66
4 CONCLUSIONI 69
4.1 Lega ad alta entropia 69
4.2 Film in microfibre di titanio 69
5 BIBLIOGRAFIA 71
6 APPENDICE 77
6.1 APPENDICE 1: Corrosion Behavior of a Titanium Nanostructured Surface Fabricated by Glancing Angle Sputter Deposition 77

1 INTRODUZIONE

1.1 OBIETTIVO DELLA TESI

L'obiettivo di questa tesi magistrale è l'analisi delle proprietà di due materiali per applicazioni come coating in ambito medico in modo da poter esplorare nuove strade nel campo protesico e della strumentazione medica.

Sul primo materiale, la lega ad alta entropia, sono stati svolti test in ambiente aggressivo per valutarne il comportamento a corrosione, si è calcolata poi la velocità di corrosione per valutare rispettasse i limiti imposti per le applicazioni in ambito medico e si sono confrontati i dati ottenuti e i dati ricevuti riguardanti la resistenza meccanica, con quelli ottenuti da un campione di acciaio inossidabile SS316L su cui sono stati svolti gli stessi test nelle stesse condizioni.

Sul secondo materiale sono stati svolti gli stessi test, ma in immersione con soluzione di Ringer Lattato, si tratta in questo caso di un film poroso composto di microfibre in titanio con una forma a zig-zag di varie inclinazioni, non vi sono dati riguardanti i test meccanici poiché non sono stati svolti, sarebbero infatti risultati inutili non essendo il film pensato per avere particolari proprietà meccaniche.

1.2 DEFINIZIONE DI BIOMATERIALE

Viene definito biomateriale un materiale di origine naturale o sintetica ingegnerizzato per interagire con un sistema biologico, tessuto o organo, questi materiali sono principalmente usati nell'industria medica e sotto un settore in crescita di essa.

1.2.1 Storia dei biomateriali

Le prime testimonianze di materiali non biologici introdotti nel corpo umano risalgono a periodi antichi, come il 7000 a.C. circa, nei pressi di Kennewik. [1]

Sono stati ritrovati infatti i resti di un uomo, descritto in stato di buona salute, che si ritiene aver vissuto con una punta di lancia all'interno del fianco, integrata con l'organismo e che non dava impedimenti alla vita dell'uomo.

Figura 1.1: Pelvi uomo di Kennewick [2]

Le prime interazioni volontarie, tuttavia, le si hanno in Francia all'incirca intorno al 200 d.C. con impianti dentali in ferro battuto che hanno addirittura raggiunto lo stadio di osteointegrazione en ella civiltà Maya intorno al 600 d.C. con innesti dentali in madreperla. I primi studi riguardanti le reazioni provocate da materiali in vivo si sono svolti intorno al 1829, con l'introduzione di materiali con oro, argento, platino e piombo in cani, questo ha portato a notare come fra questi materiali il platino fosse il meglio tollerato dall'ambiente biologico. Tuttavia, le prime applicazioni sull'uomo di materiali creati ad-hoc per applicazioni mediche le abbiamo nei primi anni 30, in cui il Vitallio, una lega Co-Cr-Mo, venne usata per impianti dentali.

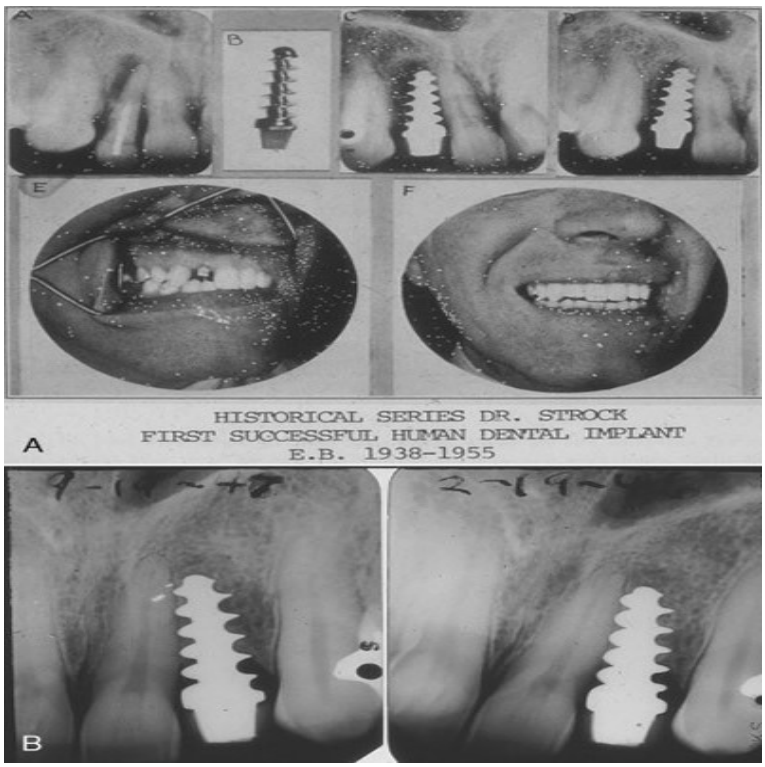

Figura 1.2: Primi impianti dentali in Vitallio [3]

In quello stesso periodo grazie agli avanzamenti in medicina come la possibilità di usare anestesie e la scoperta dei raggi X si iniziarono a vedere le prime protesi metalliche venire applicate, purtroppo però con scarso successo, dovuto ad un mix di fattori come scarse proprietà meccaniche dei materiali ed effetti di corrosione troppo marcati nei confronti di essi. In seguito alla Seconda guerra mondiale la ricerca in questo ambito cominciò ad accelerare, si vide un aumento dei materiali presi in considerazione, la creazione dei primi giornali scientifici riguardanti i biomateriali, un aumento di consapevolezza riguardante le protesi e le loro reazioni in vivo e l'introduzione del concetto di biocompatibilità. Nel 1980 poi si tenne a Vienna la prima conferenza internazionale riguardante i biomateriali, segnando l'inizio di un'era di espansione e miglioramento per questo settore.[4]

1.2.2 Tipi di biomateriali

1.2.2.1 Biomateriali metallici

I biomateriali a base di metalli sono fra i materiali più utilizzati in ambito medico, specialmente per l'industria delle protesi ossee. Questi biomateriali vengono spesso scelti per la loro alta disponibilità ed eccellenti proprietà meccaniche, come alto modulo di Young, resistenza a usura, e capacità di sopportazione dei carichi. I più utilizzati sono

l'acciaio inossidabile, le leghe cobalto-cromo e le leghe di titanio. I primi casi di applicazioni di questi materiali le si hanno intorno al XVI secolo d.C. in operazioni chirurgiche, è tuttavia verso tempo moderni che abbiamo cominciato ad apprezzare totalmente le proprietà di questi materiali, solitamente usandoli non come singoli metalli puri ma in forma di leghe. La maggior comprensione del corpo umano, inoltre, ci ha permesso di comprendere quella serie di processi che portavano al fallimento di applicazioni di questo tipo di materiali, infatti nonostante presentino solitamente buona biocompatibilità, sono soggetti a fenomeni di corrosione, rilascio di ioni tossici, e spesso presentano anche densità e modulo di Young molto alti, portando al verificarsi di fenomeni di stress shielding qualora utilizzati come protesi ossee. L'utilizzo di leghe metalliche può permettere di diminuire o tenere sotto controllo questi fenomeni, un esempio di queste leghe è l'acciaio inossidabile, una lega ferrosa che presenta almeno 11% di Cromo nella sua composizione. Uno degli acciai inossidabili più comuni in ambito medico è l'acciaio inossidabile 316L, con contenuto di Cromo fra il 16,5% e il 18%., combina ottime proprietà meccaniche e alta resistenza a corrosione, tuttavia, nonostante le ottime proprietà i fallimenti in protesi create con questo tipo di metallo sono ancora presenti, principalmente dovuti a scarsa osteointegrazione, fenomeni di corrosione, e incapacità di sopportare il grado di fatica meccanica necessario.[5]

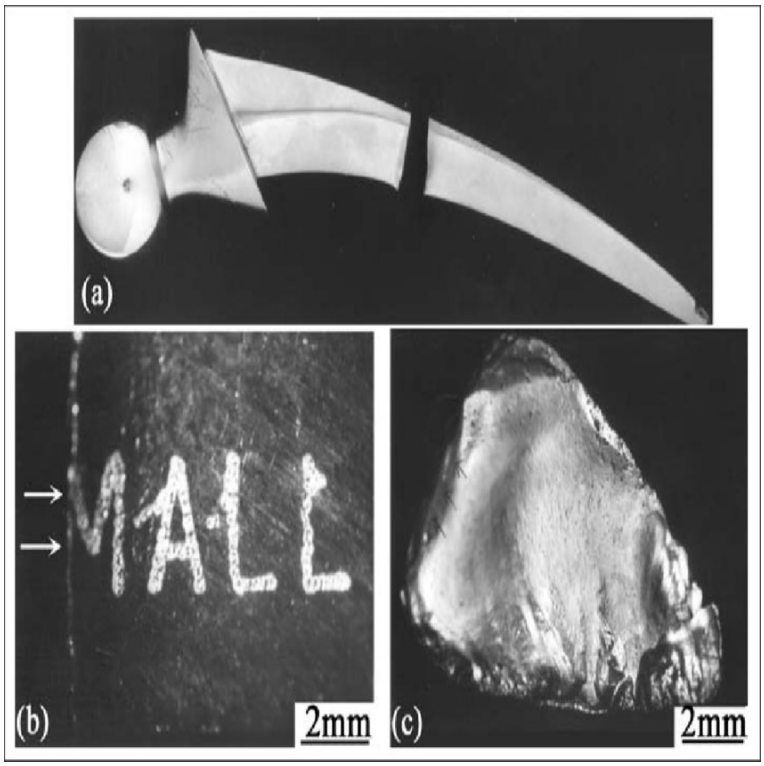

Figura 1.2: Una delle prime applicazioni di protesi all'anca in acciaio [6]

Possono quindi venire utilizzati altri tipi di leghe, come quelle a base di titanio, come Ti6Al4V, questo tipo di leghe presentano un rapido aumento di popolarità grazie alle loro ottime proprietà meccaniche come resistenza a fatica, alta resistenza a carico e densità minore rispetto all'acciaio, alta resistenza a corrosione e buona biocompatibilità. Questo tipo di leghe presentano tuttavia basso modulo elastico, alto costo di produzione e lavorazione ed una generale minor disponibilità.

(E) An assembly of hip implant parts (F) Individual HIP implant parts

Figura 1.3: Protesi all'anca in lega di titanio [7]

Un altro tipo di leghe metalliche ampiamente impiegate in ambito medico sono le leghe a base di Cobalto, queste leghe presentano la peculiarità di essere estremamente resistenti a corrosione, questo dovuto al fatto che formano rapidamente e spontaneamente uno strato di ossido di cromo sulla loro supeficie una volta inseriti nel corpo umano.[8] Le loro proprietà meccaniche sono inotre più elevate ripetto quelle dell'acciaio inossidabile, avendo modulo di Young e modulo elastico maggiori; tuttavia, questo tipo di leghe presenta una possible problematica in caso di applicazioni con rischi di usura in quanto il rilascio di particelle di cromo e cobalto risulta tossico per l'uomo. [9]

Figura 1.4: Impianto dentale a base di Co-Cr [10]

1.2.2.2 Leghe ad alta entropia

Le leghe ad alta entropia fanno parte di una nuova classe di materiali metallici molto promettente che si distacca dal classico concetto di lega metallica, tuttavia, riguardo la definizione di leghe ad alta entropia non sembra esserci un vero consenso da parte della comunità scientifica, sembra però che un comune denominatore sia quello riguardante la presenza di un numero di elementi >= 4 in egual o quasi egual proporzione atomica, come detto dallo scopritore di queste leghe il dottor Yeh.[11] Yeh ed il suo team, infatti, hanno elaborato per primi un nuovo approccio per unire elementi in quantità equiatomica o quasi equiatomica per formare leghe di più componenti, aspettandosi quindi di trovarsi in una situazione di alta entropia configurazionale sono state definite leghe ad alta entropia.

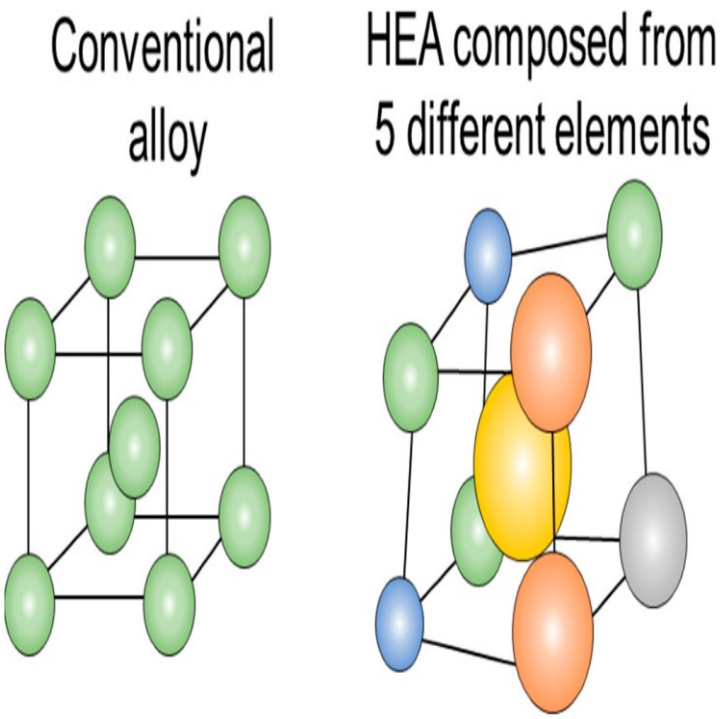

Figura 1.5: Esempio semplificato di HEA [12]

A differenza delle classiche leghe queste leghe ad alta entropia a causa della loro alta entropia configurazionale tendono a creare soluzioni solide composte da una singola fase in cui gli elementi sono distribuiti equivalentemente a livello atomico, questa particolare struttura permette loro di avere proprietà meccaniche migliori come maggior resistenza, durezza e duttilità rispetto alle normali leghe utilizzate. Essendo composti di più elementi permettono anche un elevato grado di personalizzazione, cambiando la loro composizione si possono ottenere materiali con proprietà totalmente controllabili come l'alta resistenza al calore o a corrosione, un aspetto molto interessante per applicazioni in ambito biomedico. Le loro proprietà permetterebbero infatti di usarli in applicazioni in ambito ortopedico, ad esempio, in cui alte proprietà meccaniche e resistenza a corrosione sono richieste, oppure per strumenti chirurgici, o anche come coating. [13]

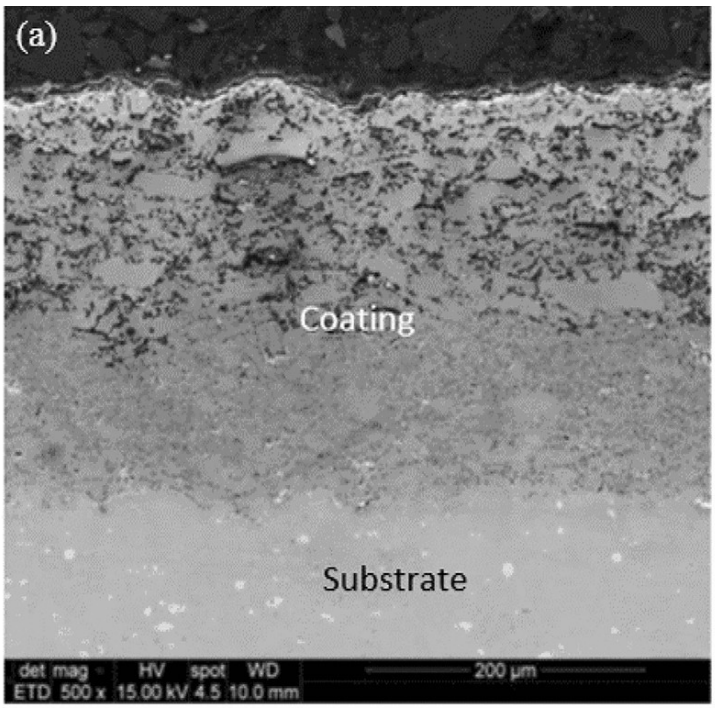

Figura 6: Sezione di taglio di una lega ad alta entropia usata come coating [14]

Nonostante siano materiali molto promettenti però presentano anche una serie di svantaggi, come ad esempio il costo e la disponibilità dei materiali, capita spesso infatti che in queste leghe vengano utilizzati elementi rari, oppure la complessità di creazione, possono infatti richiedere strumentazione e processi molto specifici, come saldature ad arco elettrico con TIG (tungsten inert gas), la mancanza di informazioni sul loro comportamento in applicazioni a lungo termine, questo divuto al fatto che sono un ramo di elementi metallic molto recente, la mancanza di una standardizzazione, la capacità di aumentare il loro processo produttivo a causa appunto del loro costo di produzione e specificità di tecniche necessarie a ciò. Sarà quindi necessario nei prossimi anni aumentare la ricerca in questo promettente settore. [15]

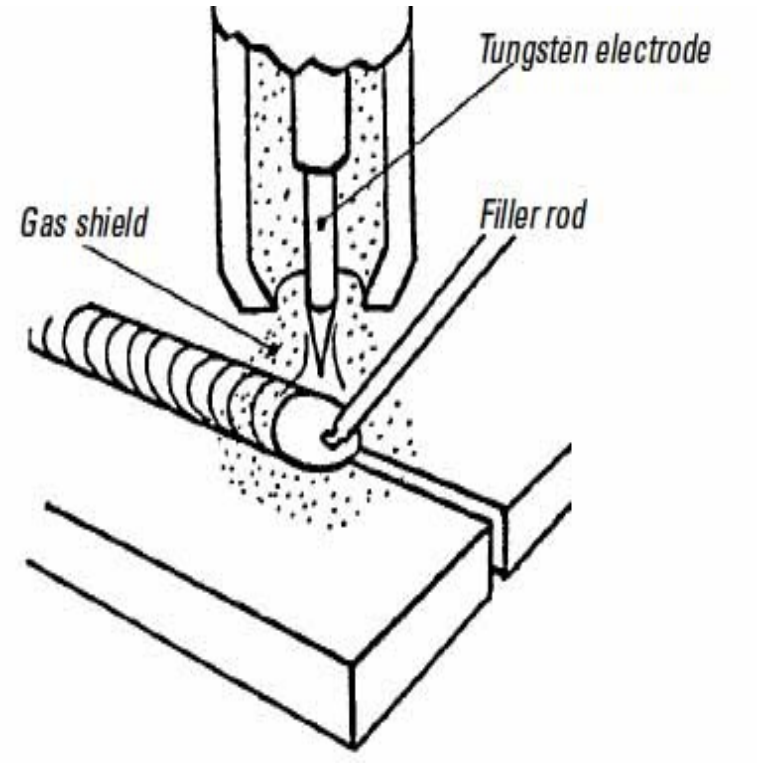

Figura 1.7: Processo di applicazione del coating tramite processo di saldatura TIG [16]

1.2.2.3 Biomateriali polimerici

I biomateriali polimerici sono una classe di materiali che comprende la maggior parte dei materiali comunemente utilizzati in applicazioni mediche. Presentano combinazioni uniche di proprietà come:

Modificabilità´: La struttura chimica, peso molecolare e morfologia dei biomateriali polimerici può essere controllata in modo da ottenere specifiche proprietà´. Questa caratteristica è fondamentale per ottenere materiali per molteplici applicazioni in ambito medico.

Versatilità´: I biomateriali polimerici possono essere modificati in modo da soddisfare specifici requisiti per diverse applicazioni in ambito medico. Questa versatilità permette a ricercatori e produttori di creare materiali con le proprietà chimiche, meccaniche e biologiche desiderate.

Biocompatibilità´: Uno degli aspetti critici dei biomateriali polimerici è la loro capacità di interagire col corpo senza sollecitare reazioni avverse da parte di esso. I materiali biocompatibili sono pensati per integrarsi senza problemi col tessuto biologico, riducendo il rischio di infiammazione o rigetto nei casi più estremi.

Degradabilità´: Alcuni biomateriali polimerici godono di una caratteristica chiamata biodegradabilità´, ovvero la capacità di essere disgregati in sottoprodotti non dannosi per il corpo nel tempo. Questa proprietà è particolarmente utile per applicazioni in cui sia necessario support temporaneo o l'obiettivo sia il veicolamento di farmaci, questo settore è in rapido sviluppo e nell'ultimo periodo ha visto numerosi avanzamenti.

Alcuni tipi di biomateriali polimerici sono I polimeri sintetici, I polimeri biodegradabili, gli hydrogel, polimeri naturali e le gomme siliconiche. Applicazioni di questi materiali si possono avere in dispositivi medici, sistemi di veicolamento di farmaci, ingegneria tissutale, strumenti per la cura di ferrite, strumenti per diagnosi. [17]

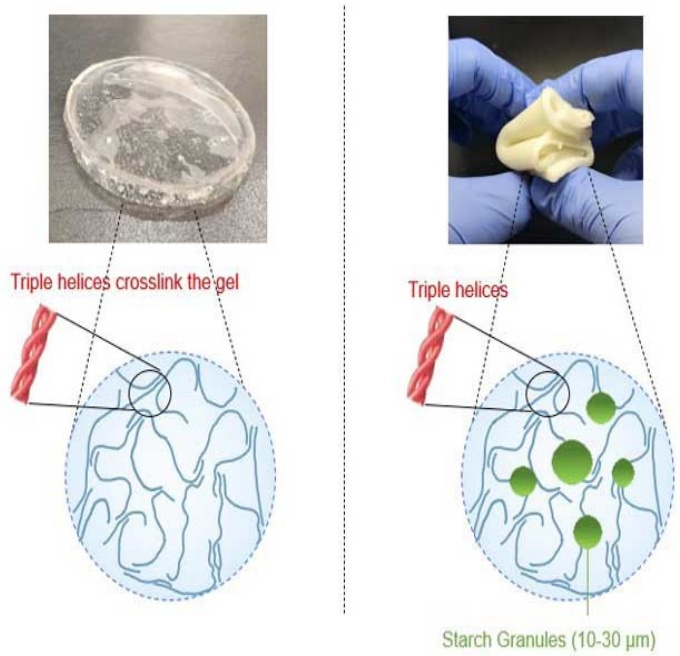

Figura 1.8: esempio di hydrogel a base polimerica [18]

1.2.2.4 Biomateriali ceramici

I biomateriali ceramici comprendono più materiali, come biovetri, bioceramici classici, e materiali cementizi per applicazioni biomediche.

I Biovetri presentano tre caratteristiche fondamentali;

Biocompatibilità: ovvero l'assenza di fenomeni tossici,

Bioattività: ovvero la stimolazione della formazione di nuovi tessuti, siano essi duri o molli,

Bioriassorbibilità: progressiva degradazione del materiale e sostituzione di esso con tessuto nuovo.

Per quanto riguarda i bioceramici valgono le stesse cose riportate precedentemente, solitamente però questi materiali si presentano come bioinerti e quindi non subiscono particolari modifiche chimiche da parte del corpo, come nel caso di Allumina e Zirconia [19], e proprietà meccaniche molto variabili che permettono di utilizzare questi materiali anche per applicazioni in cui sia richiesta alta resistenza a compressione o usura, purtroppo uno svantaggio di questi materiali è l'incapacità di sopportare flessioni che li porta a subire frattura fragile.

Figura 1.9: Testa del femore in materiale ceramico della casa DELTAMOTION® [19]

I materiali cementizi per applicazioni biomediche sono una sottoclasse di materiali ceramici che dimostra proprietà simili a quelle dei tradizionali cementi, solitamente utilizzati per applicazioni in ambito osseo o dentale, vengono utilizzati come collanti fra innesti e corpo oppure come vero e proprio materiale per ovviare a determinate situazioni, si presentano inizialmente come polveri che vengono unite ad un liquido per permetterne l'indurimento e la cementificazione, una volta indurate devono presentare proprietà meccaniche sufficienti per il loro ruolo.

1.2.2.5 *Biomateriali compositi*

Vengono definiti materiali compositi quei materiali composti da due o più elementi distinti con proprietà distinte, in modo da creare un materiale con determinate caratteristiche. In questo tipo di materiali si possono distinguere la matrice, ovvero la parte principale composta da una fase costante in cui vengono inseriti i rinforzi, ed i rinforzi, solitamente in forma di particelle, fibre o altro.[20] L'idea alla base di questo tipo di materiali è quella di poter ottenere dei materiali le cui proprietà fisiche e meccaniche siano controllabili e quindi adattabili a diverse e molteplici situazioni, questo in alcuni casi ci può infatti permettere di ovviare a problematiche imposte da altri materiali, rendendoli sicuramente una classe di materiali promettente per il futuro.

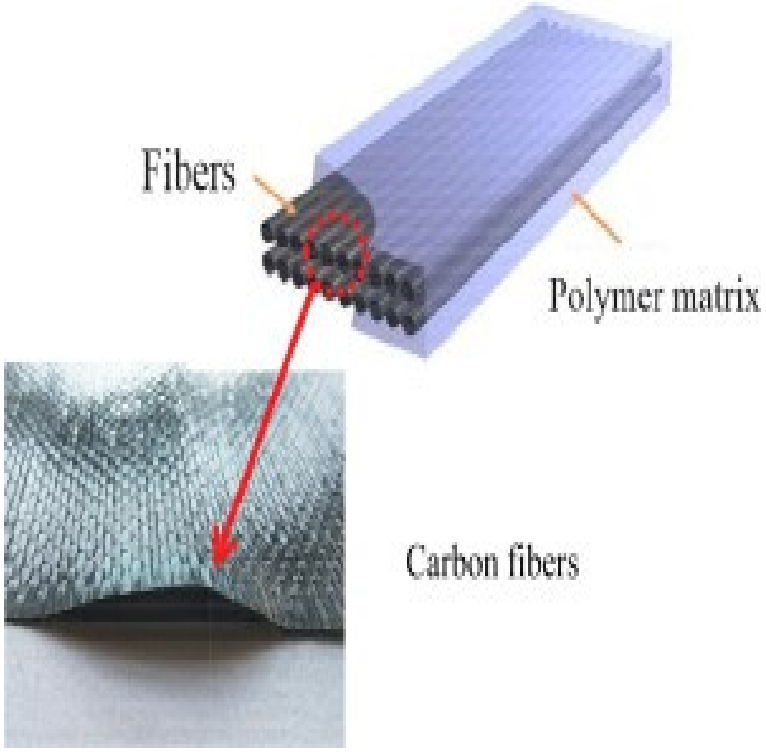

Figura 1.10: Materiale polimerico fibrorinforzato [20]

1.2.2.6 *Biomateriali naturali*

I biomateriali naturali derivano da organismi viventi o fonti naturali che dimostrano proprietà valide per l'impiego in ambito medico, possiedono solitamente proprietà intrinseca di biocompatibilità o comunque ottenibile attraverso semplici manipolazioni, esempi di questi materiali sono il collagene, l'acido ialuronico, il chitosano e la matrice extracellulare decellularizzata. Questi materiali presentano proprietà che mimano bene quelle del loro tessuto di destinazione; tuttavia, una problematica solitamente presentata è a variabilità fra batch e batch.

Figura 1.11: Applicazione in ambito medico del chitosano [21]

1.2.2.7 Biomateriali intelligenti

Sono materiali pensati per rispondere a stimoli specifici o variazioni del sistema circostante, hanno ricevuto grande attenzione per le loro applicazioni nella veicolazione di farmaci, ingegneria tissutale e creazione di attrezzatura medica avanzata. Fra I più famosi vi sono le leghe a memoria di forma, come il nitinol, impiegata per la creazione di stent che si espandono in seguito a una variazione di temperatura, altro esempio sono gli hydrogel in grado di espandersi o comprimersi in base alle variazioni di pH o temperature a cui vengono sottoposti. [22]

Figura 1.12: Stent in nitinol XOLO™ [22]

1.2.3 Storia dei coating

Quando si parla di coating ci si riferisce ad una vasta serie di film di diverso spessore applicati ad impianti, superfici, o dispositivi medici. Possono avere scopi molto differenti, come migliore la biocompatibilità, le performance del materiale, prevenire le infezioni o in generale garantire un successo del trattamento. [23]

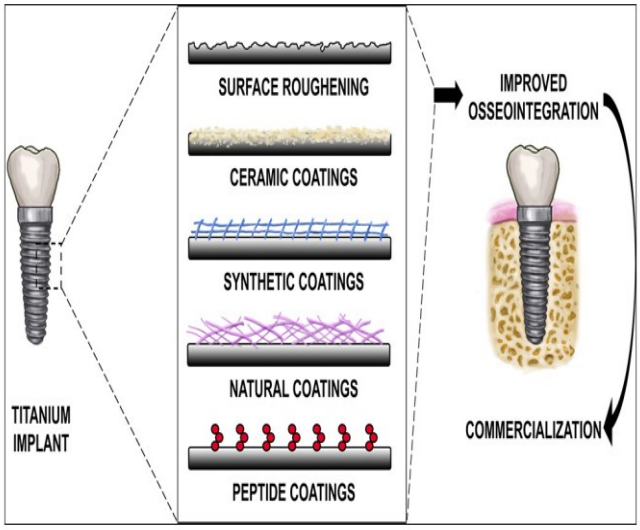

Figura 1.13: Esempio di applicazioni di coating in protesi dentali [23]

In ambito biomedico possiamo trovare coating di diversi tipi, come:

1.2.3.1 Coating antimicrobici

Il loro obiettivo è quello di prevenire infezioni, colonizzazione da parte di batteri della superficie o ridurre la loro propagazione o crescita, solitamente applicati a protesi o dispositivi per applicazioni in vivo le proprietà antimicrobiche possono esser ottenute ad esempio tramite impiego di materiali come il chitosano, o l'impiego di particelle polimeriche contenenti farmaci specifici, o l'impiego di minerali come l'argento.

1.2.3.2 Coating per migliorare la biocompatibilità

Pensati per migliorare la biocompatibilità del dispositivo con i tessuti biologici riducono il rischio di reazioni come infiammazione e rigetto. Esempi di questi tipi di coating sono quelli a base di idrossiapatite, particolarmente usata in ortopedia, oppure a base di eparina, ottimo anticoagulante, permette di minimizzare il rischio di trombosi, oppure possiamo impiegare microfibre in titanio come quelle studiate, il titanio infatti forma uno strato protettivo che permette di difendere la protesi da attacchi esterni da parte del corpo, permettendone una più corretta integrazione.

1.2.3.3 Coating per migliorare la resistenza all'usura

Sono coating il cui obiettivo è ridurre gli effetti dell'usura così da estendere la vita dell'oggetto, usura che può essere di origine meccanica o chimica dovuta al contatto con materiali biologici o altri manufatti oppure legata a fenomeni di corrosione dovuta ad ambiente biologico o fluidi aggressivi esterni. Esempi di questo tipo di coating li abbiamo nell'impiego di materiali come le leghe ad alta entropia, che presentando proprietà meccaniche e di resistenza a corrosione migliori a quelle dei classici materiali ma costi di produzione elevati possono essere utilizzati in quantità minori come coating, ottenendo i loro benefici diminuendo i costi, altri tipi sono quelli a base di materiali ceramici applicati solitamente ad oggetti metallici, oppure a base di polimeri come il politetrafluoroetilene (PTFE), un polimero a bassa frizione.

1.2.3.4 TiO2 coating

Si tratta del materiale in analisi, è uno specifico coating costituito da fibre micrometriche di TiO2 ottenuto con una tecnica emergente chiamata GLAD (glancing angle deposition), che sfrutta un processo di sputtering per costruire su una superficie target una struttura composta da tante piccole strutture, in questo caso strutture micrometriche a zig-zag. Questo film presenta vantaggi rispetto ai normali film, infatti l'uso di questa tecnica permette di ottenere un coating in cui si ha porosità controllata e una struttura dall'architettura complessa totalmente personalizzabile, variando infatti l'orientamento della piastra in titanio su cui avviene lo sputtering, l'angolo di deposizione del materiale sul substrato verrà modificato, ottenendo strutture diverse, con questa tecnica possono essere ottenute strutture a forma di colonna inclinata, oppure ruotando il substrato su cui il materiale deposita otteniamo una struttura verticale a zig-zag se esso è ruotato di 180 gradi, oppure se costantemente ruotato potremmo addirittura ottenere una struttura elicoidale.[24]

Strutture di questo genere possono essere ottenute anche con altre tecniche, fra queste vi è la PLD, o deposizione a laser pulsato, sfrutta l'alta energia prodotta da un laser per creare un getto di plasma che viene sfruttato per depositare materiale sul substrato, ottenendo un film compatto grazie all'alta energia dovuta al getto di plasma, mantenendo però la complessità della struttura. Un'altra tecnica è la deposizione al plasma con vapori chimici aumentati (PECVD), permette di coprire grandi aree di substrato e consiste nell'aggiungere un precursore metallico volatile in una camera al plasma, dove si decompone depositando il metallo e lasciando evaporare la parte volatile, pur permettendo di ottenere strutture a nano-colonne, questa tecnica si limita a

ciò´, strutture più complesse risultano infatti attualmente impossibili da ottenere con essa.

Questi coating possono avere ampie applicazioni, grazie alle loro proprietà ottiche, termiche ed elettriche li rendono molto desiderabili soprattutto nel settore dei sensori, altre applicazioni le si possono però nel combattere la corrosione di diversi tipi di protesi e migliorarne l'integrazione col tessuto circostante.

1.3 INTRODUZIONE ALLA CORROSIONE

Nella società moderna la corrosione dei materiali metallici è uno dei problemi che più ci affliggono, questa può riguardare qualsiasi tipo di materiale metallico, portando ad una sua usura e potenziale rottura. Questo fenomeno è stato osservato fin da tempi antichi dalla nostra specie, è stato citato addirittura da Plinio il Vecchio che parlava del ferro chiedendosi perché si corrodesse più velocemente degli altri metalli, attribuendogli il titolo di migliore e peggiore servo dell'uomo allo stesso tempo, considerava poi la ruggine, prodotto di corrosione del ferro come punizione divina, poiché il ferro si lasciava usare per le armi, strumenti di morte. In tempi antichi, tuttavia, non vi erano le capacità odierne per rallentare questo fenomeno, si ricorreva quindi nel caso delle armi al pulirli e ricoprirle con uno strato di olio per proteggerle dall'umidità. I disastri attribuibili a questo fenomeno nella storia sono numerosi, come il disastro di Bhopal in India nel 1984, in cui a causa di una perdita di gas tossici persero la vita in migliaia, questo disastro oltre ad essere attribuibile alla negligenza umana può essere attribuito alla corrosione di varie componenti dell'impianto non adeguate, che hanno portato così alla dispersione nell'ambiente di gas altamente tossici.[25]

Figura 1.14: Fabbrica di Bhopal dopo il disastro [25]

Un altro esempio è l'affondamento della petroliera Erika nel 1999, che portò alla Perdita nell'ambiente di circa 20000 tonnellate di petrolio al largo delle coste della Bretagna, in Francia, in questo incidente la nave si spezzò in seguito a una tempesta e grossi fenomeni di corrosione presenti sullo scafo che erano stati notati già 5 anni prima dell'incidente. [26]

Figura 1.15: Petroliera Erika spezzata [26]

Un altro esempio ancora lo si ha nel 2018 con il crollo del ponte Morandi in Italia, in cui un mix di fattori, fra cui la corrosione dei cavi di acciaio che reggevano il ponte ha portato ad un generale stato di indebolimento della struttura che è poi collassata sotto il proprio peso. [27]

Figura 1.16: Cavi corrosi del ponte Morandi [28]

Questo fenomeno oltre a creare problemi nella vita di tutti i giorni diventa ancora più prevalente in ambito medico, se pensiamo ai macchinari o strumenti che vengono a contatto con fluidi corporei o subiscono processi di sterilizzazione particolarmente aggressivi o alle protesi che vengono inserite all'interno del corpo umano. Nel primo caso il processo di corrosione può andare ad inficiare le proprietà meccaniche dello strumento, o portarlo a rottura in casi estremi, oppure può portare alla formazione di difetti in cui si può avere colonizzazione batterica che va ad inficiare la sterilità dello strumento, nel caso di corrosione su protesi invece, questa può avvenire pre inserimento, in caso di cattivo stoccaggio della protesi, oppure in vivo, per effetto dei fluidi corporei, ricchi di composti di cloruro, particolarmente aggressivo nei confronti dei metalli, questo fenomeno può portare allo sviluppo di rilascio di ioni metallici potenzialmente tossici all'interno del corpo, oppure fenomeni di irritazione e infiammazione, fallimento della protesi, reazioni allergiche e dolore nel paziente.

Figura 1.17: Esempio di corrosione su protesi all'anca [29]

È quindi di fondamentale importanza occuparsi di trovare soluzioni a questo problema, soprattutto con l'aumento nell'impiego di protesi che si ha avuto negli ultimi anni.

1.3.1 Definizione

La corrosione è un processo naturale che comporta la distruzione di un metallo in seguito a fattori di natura chimica o fisica derivanti dall'ambiente, il processo per cui questo fenomeno avviene solitamente coinvolge lo scambio di elettroni fra il metallo e l'ambiente circostante, questo processo può essere influenzato negativamente da fattori come la temperatura, umidità, e presenza di sostanza corrosive, che possono accelerare il processo.

1.3.2 Tipi di corrosione

Diversi tipi di corrosione possono essere osservati, ognuno di questi con le sue peculiarità e sono:

1.3.2.1 Corrosione generale

Consiste in un fenomeno corrosivo che avviene in maniera uniforme, solitamente legato a presenza di mezzo acquoso o in determinate condizioni atmosferiche in cui la reazione elettrolitica può procedere in maniera uniforme, specialmente colpiti da questo tipo di corrosione sono metalli senza nessun tipo di trattamento protettivo superficiale. [30]

1.3.2.2 Corrosione galvanica

Avviene quando si hanno due metalli in contatto in presenza di un elettrolita, questo poiché i metalli hanno potenziali elettrici differenti e quando connessi fra loro da un elettrolita si genera un processo di migrazione di elettroni, il metallo più reattivo, ovvero quello con il potenziale di corrosione più negativo funge da anodo e quello meno reattivo da catodo, l'anodo cederà quindi elettroni in un processo di ossidazione mentre il catodo li riceverà in un processo di riduzione. Questo tipo di corrosione si rivela problematica in tutte le applicazioni in cui vengono accoppiati metalli, che possono variare da applicazioni in ambito navale, di civile, industriale o anche in ambito medico nel caso di innesti che presentano due diversi tipi di metallo a contatto come acciaio e titanio; tuttavia, questo fenomeno può essere anche manipolato a nostro vantaggio, infatti conoscendo i potenziali di corrosione dei vari metalli possiamo pilotare la reazione di corrosione sfruttando un anodo sacrificale, un metallo con potenziale di corrosione più negativo che selezioneremo in modo su di esso avvenga il processo di corrosione, proteggendo così il metallo principale. [31]

1.3.2.3 Corrosione per pitting

Si tratta di un fenomeno corrosivo molto localizzato che porta alla formazione di buchi o crepe nel materiale, estremamente pericoloso in quanto difficile da rilevare e mette a rischio l'integrità strutturale del manufatto che la subisce, portando alla potenziale rottura di esso. Questo tipo di corrosione avviene solitamente quando si hanno rotture del coating derivato da passivazione del metallo in seguito a danni fisici o chimici, questo permette il contatto fra il fluido e il metallo non corroso. Ciò che avviene è una reazione anodica al metallo esposto ovvero una porzione inizialmente molto piccola e catodica allo strato passivato una superficie molto grande, portando ad un rapido consumo del metallo sano dovuto alla grande richiesta di elettroni per la reazione catodica, si creano quindi dei buchi o delle fosse difficili da vedere dall'esterno. Uno dei metalli più soggetto a questo tipo di corrosione è l'acciaio, ampiamente impiegato in ambito medico, è quindi vitale fare attenzione a questo fenomeno ed elaborare soluzioni per contrastarlo.[32]

1.3.2.4 Biocorrosione e corrosione legata a microorganismi (MIC):

Spesso questi due tipi di corrosione sono considerati insieme e si riferiscono alla corrosione di un metallo in seguito ad attacco da parte di microorganismi quali batteri o funghi o da un biofilm formatosi sulla superficie del metallo, in ambito biomedico ci si riferisce infatti a biocorrosione come la degradazione del materiae da parte del mezzo

biologico. [33] E' un processo molto complesso che coinvolge parecchi fattori ma si manifesta principalmente come una forma di pitting con alta concentrazione batterica, si teorizza sia dovuta al rilascio di prodotti acidi da parte di batteri, specialmente della specie riduttrice e ossidatrice di solfati, e riduttrice ed ossidatrice di ferro o recenti teorie riguardano la produzione da parte di questi batteri di prodotti insolubili che sono in grado di accettare elettroni, è importante notare tuttavia che questo tipo di corrosione non avviene su tutti i tipi di metalli ma solo su alcuni, fra questi l'acciaio inossidabile.[34]

1.3.2.5 Corrosione interstiziale

Si riferisce ad un tipo di corrosione che avviene in spazi confinati dove una soluzione resta stagnante fra due superfici metalliche, solitamente richiede tempo, in quanto richiede la diminuzione dei livelli di ossigeno all'interno dell'interstizio, una volta avvenuto si ha una situazione di acidificazione della zona e una progressione della reazione simile a quella che avviene nel caso di corrosione per pitting, si ha infatti una reazione anodica all'interno dell'interstizio e una reazione catodica sulla superficie esterna ed il fenomeno tende ad autoalimentarsi.[35]

Questo tipo di corrosione in ambito biomedico lo si può incontrare in quelle protesi in cui si connettono più elementi, come le protesi all'anca, specialmente nella zona di contatto fra testa e collo della protesi, è molto difficile da controllare e contrastare e una volta entrata in azione degrada molto rapidamente il metallo, portando a problematiche quali rottura dello strato di passivazione, indebolimento della struttura, reazioni osteolitiche e fallimento dell'impianto.[36]

1.3.3 Come combattere la corrosione

A causa della problematicità di questo processo di corrosione è di estrema importanza sviluppare modi per contrastarlo, fra questi vi sono:

1.3.3.1 Utilizzo di coatings

Si basano sul coprire la superficie del metallo principale con utilizzando diversi materiali, possono basarsi su diversi meccanismi di difesa, come l'impiego di coating a barriera ovvero materiali non porosi come possono essere vernici, resine o altri rivestimenti che dividono fisicamente il metallo dall'esterno, ma si possono anche usare metalli come nel caso dell'impiego di leghe ad alta entropia, più resistenti a corrosione, questo metodo presenta il problema che se il coating è danneggiato espone il metallo sottostante [37]; un altro metodo è l'impiego di coating inibitori che puntano a formare

uno strato passivato sulla superficie in grado di proteggere il materiale sottostante, i più utilizzati sono sempre stati a base di Cromo o zinco, tuttavia presentano seri rischi per la salute [38]; l'altro metodo è quello di utilizzare coating sacrificali, consiste in un coating contenente metalli con potenziale di corrosione più basso che subiranno il processo di corrosione, funziona anche se danneggiato ma vanno considerati i prodotti rilasciati da parte di esso, il che ne rende difficile l'applicazione in ambiente biologico. [39]

1.3.3.2 Galvanizzazione

Per galvanizzazione si intende il processo di applicazione di un sottile strato metallico ad un altro manufatto metallico per proteggerlo da corrosione, in ambito medico si usa principalmente la galvanizzazione con oro per impianti removibili. [40]

1.3.3.3 Design specifico

E' importante considerare l'aspetto superficiale del manufatto per contrastare eventuali fenomeni di corrosione per pitting o per attacco biologico, una superficie più liscia infatti, soprattutto in ambito medico garantisce una minor probabilità dell'instaurarsi di questi fenomeni, è tuttavia necessario, soprattutto per protesi con applicazioni in ambito osseo, garantire una sufficiente rugosità in modo da permettere una corretta osteointegrazione, oppure ottenere su materiali o coating più resistenti proprietà di resistenza ad usura, in modo da limitare la formazione di crepe o danni. [41]

2 MATERIALI E METODI:

2.1 MATERIALI

2.1.1 Preparazione dei campioni in lega ad alta entropia

Grazie alle informazioni cortesemente fornite dall'università di Galati conosciamo il processo produttivo di questi campioni, per la produzione di essi è stata utilizzata la tecnica GTAW (gas tungsten arc welding), per fondere tre bastoncini metallici standardizzati leggermente sovrapposti fra loro, su un provino in ferro, in atmosfera controllata di argon, un gas inerte. La tecnica GTAW è una tecnica molto complessa, che permette tuttavia di risolvere un grande problema, ovvero quello della saldatura di metalli non ferrosi, particolarmente reattivi con l'ossigeno come l'alluminio, sfruttando infatti gas come argon ed elio si riesce ad ottenere saldatura di ottima qualità di questi metalli, test sono stati fatti anche con anidride carbonica ma la qualità della saldatura non risultò soddisfacente, la difficoltà di questa tecnica sta però nel fatto che necessita di grandi capacità da parte dell'operatore umano. [42] Successivamente per ottenere maggiore omogenizzazione del coating metallico si è passati ad un processo di rifusione con arco elettrico, senza impiego di metalli filler, in un caso in modo trasverso (campione 1T), in modo longitudinale (1L) ed infine combinato (1C). I tre bastoncini metallici presentavano queste caratteristiche: il primo è composto da Al con composizione 99.8wt% Al, il secondo è composto da acciaio inossidabile con composizione 23.1wt% Cr, 8.7wt% Ni, 3.18wt%Mo and 62.7wt%Fe, ed il terzo Nickel-Cromo NiCr con composizione 64.4wt% Ni and 22.2wt% Cr, tutti i tre bastoncini presentano diametro di 2.4mm. I regimi del macchinario nel processo di saldatura sono stati decisi tramite procedura sperimentale, in quanto non vi sono dati sull'impiego di questo tipo di bastoncini metallici in saldatura GTAW, i risultati migliori sono stati ottenuti con combinazione di intensità 220A, voltaggio U 18V, velocità di saldatura vs 180mm/min, flusso di gas inerte Ds 18 L/min, calore fornito El 8385 J/cm, per ottenere una copertura sufficiente sono state necessarie 6 righe sovrapposte di circa il 50% l'una con l'altra, e con una temperatura fra i passaggi di circa 300°C. I parametri di rifusione con arco elettrico invece sono: intensità 220°, voltaggio U 15V, velocità di saldatura vs 200mm/min e flusso di gas inerte Ds 18 L/min, questi parametri variano leggermente fra i campioni, ma ciò non viene ritenuto particolarmente significativo.

2.1.2 Preparazione del film in microfibre di titanio

La preparazione del film superficiale studiato, gentilmente fornito dal Dipartimento di Fisica dell'università di Minho, è un chiaro esempio di ingegneria superficiale, questo è stato permesso grazie a grossi avanzamenti tecnologici spinti dal bisogno di ottenere superfici con specifiche caratteristiche, come alta complessità strutturale e porosità´. Una tecnologia vastamente impiegata è quella della deposizione ad angolo obliquo (OAD), utilizzata in molti settori come quello dei sensori, o quello fotovoltaico, o quello di apparecchiature ottiche. Un aspetto fondamentale in questa tecnica OAD per ottenere film presentanti strutture oblique è l'evaporazione di materiale da un crogiolo tramite l'impatto di elettroni e l'effetto d'ombra, un effetto che avviene quando materiale che arriva alla superficie in modo obliquo si deposita e comincia a crescere, così facendo le strutture che si creano generano un'area d'ombra in cui altro materiale non riuscirà a depositare in quanto protetta da una colonna di materiale in crescita, si forma quindi una struttura porosa formata da piccole colonne inclinate, le proprietà di questa struttura possono quindi essere controllate modificando l'angolo di deposizione del materiale. Si possono ottenere anche strutture più complesse, mantenendo stabile l'angolo infatti si ottiene una struttura a colonne inclinate, ma ruotando di 180 gradi il piano di deposito ad intervalli di tempo prestabiliti si otterrà una struttura a zig-zag, ruotando il paino invece si può ottenere una struttura elicoidale. Ciò è quello che accade nel caso del nostro campione, sono stati scelti infatti 4 angoli di crescita verticale e periodicamente è stato fatto ruotare il piano di deposizione, ottenendo un set di strutture verticali complesse con differenti caratteristiche, ma stessa altezza di circa 1 micrometro.

L'uso che vogliamo fare di questo film è quello di protezione di manufatti per applicazioni in vivo dagli effetti della corrosione, questo poiché il titanio tende a passivare formando uno strato protettivo, qualora quindi la difesa di questo film sia sufficiente, si potrebbero usare materiali con proprietà meccaniche buone ma scarsa resistenza a corrosione, protetti da esso, in modo da ovviare a questa problematica.

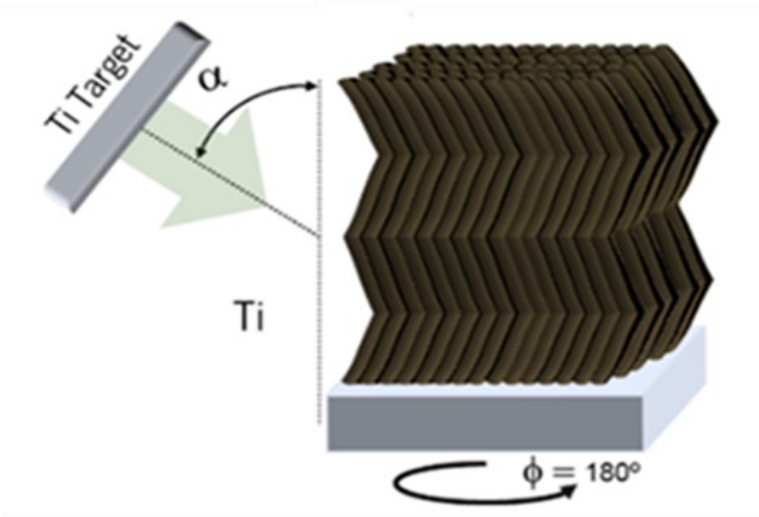

Figura 2.1: Film di TiO2 ottenuto tramite sputtering (vedi appendice)

2.2 METODI

2.2.1 Ocp, potenziale a circuito aperto

La tecnica di analisi a potenziale a circuito aperto è un metodo di analisi non distruttivo ampiamente impiegato per ottenere il potenziale di corrosione di un determinato materiale. Un circuito aperto consiste in un circuito non connesso a formare un intero percorso elettrico, questa tecnica viene applicata a due elettrodi che assumono quindi un potenziale di circuito aperto che sarà misurabile[43]. Questa analisi viene svolta in una cella elettrochimica ed ha bisogno di un elettrodo di lavoro, ovvero il materiale in analisi, sia esso un metallo puro o una lega metallica, un elettrolita liquido, un elettrodo di riferimento, un elettrodo inerte in platino, ed una fonte di corrente, il potenziale (El) verrà poi misurato come la differenza di potenziale fra elettrodo di lavoro (φl) ed elettrodo di riferimento (φref) El= φl-φref.[44]

Il potenziale misurato è il potenziale in cui inizia il processo di corrosione, questo processo avviene poiché in seguito ad introduzione di un metallo in una soluzione si hanno due reazioni in superficie, una anodica e una catodica. La reazione anodica o di ossidazione è associata al processo corrosivo della superficie metallica, in seguito al

quale vengono rilasciato cationi nella soluzione, gli agenti ossidanti presenti in essa, quindi, catturano gli elettroni liberati, al contempo parte della superficie metallica resiste al processo corrosivo in una reazione catodica o di riduzione, senza perdere elettroni. Misurando quindi la densità di corrente catodica e anodica, si risale al valore del potenziale di corrosione, ovvero quel valore in cui la densità di corrente catodica si trasforma in anodica, tuttavia questo valore non è stabile, e necessita tempo per stabilizzarsi, solitamente 48/72h, ma già dopo 24h si ha un valora abbastanza vicino al valore finale.

Nel nostro caso è stata utilizzata una cella elettrochimica come precedentemente descritta, l'elettrolita in considerazione è stata una soluzione di acqua ed NaCl al 3.5% di concentrazione di NaCl a simulare l'acqua marina, le condizioni di lavoro imposte sono state:

Ecorr vs. Time parameters	
tR (h:m:s)	24:00:0,0000
dER/dt (mV/h)	0,0
dER (mV)	100,00
dtR (s)	30,0000

Questa analisi ci serve per valutare il comportamento a corrosione dei nostri materiali in ambiente estremamente aggressivo, per poterne studiare le potenziali applicazioni in ambito medico; infatti, ci permette di valutare se sella superficie dei materiali si sia formato uno strato di passivazione, il suo spessore e la sua porosità´, questo e´ di cruciale importanza, infatti la formazione di uno strato passivato permette di proteggere dal processo corrosivo la superficie sottostante.

2.2.2 Polarizzazione lineare

Il metodo a polarizzazione lineare è un metodo di analisi ampiamente utilizzato per controllare il processo di corrosione, ci permette infatti di ottenere un dato fondamentale, ovvero il rateo del processo corrosivo sul materiale in analisi, questa tecnica tuttavia può essere svolta solamente in mezzo acquoso che non presenti troppe

impurità o sostante che possano falsare il processo, nel nostro caso la soluzione di acqua ed NaCl ci permette di utilizzare questa tecnica con successo. [45]

L'estremo successo di questa tecnica che viene impiegata da più di 50 anni è garantita dal fatto che restituisce all'operatore un feedback istantaneo riguardo il processo corrosivo, che viene valutato tramite la curva ottenuta mettendo in relazione il potenziale di corrosione e la densità di corrente ottenendo da questa curva dati come il rateo di corrosione ci permette di comprendere meglio il comportamento del sistema, come in che modo varia il comportamento del materiale al variare dell'ambiente o il comportamento di diversi strati protettivi.[46]

Il tipo di analisi condotta in questo caso si chiama analisi di Tafel, permette di valutare il potenziale di passivazione, ripassivazione e l'intervallo di potenziale della zona passiva, da ciò si riesce a comprendere a pieno l'efficacia dello strato passivo superficiale formatosi in seguito a processo corrosivo.

Tramite le relazioni tra differenza potenziale fra un elettrodo e un elettrolita e la densità di corrente circolante in un elettrodo e impiegando la teoria del potenziale misto si possono descrivere le interazioni che avvengono nel processo di ossidoriduzione che avviene nel processo corrosivo di un metallo, ricordando inoltre i loro rapporti di proporzionalità nell'equazione di Butler-Volmer si ottiene la seguente equazione [47]:

$$It = I1a + I1c + I2a + I2c = I01\left[e^{\left(\frac{\varphi-\varphi01}{\mathrm{b1}a}\right)} - e^{\left(\frac{-\varphi-\varphi01}{\mathrm{b1c}}\right)}\right] + I02\left[e^{\left(\frac{\varphi-\varphi02}{\mathrm{b2}a}\right)} - e^{\left(\frac{-\varphi-\varphi02}{\mathrm{b2}c}\right)}\right]$$

It equivale all'intensità di corrente totale misurabile in modo sperimentale, I1a e I2a sono le correnti anodiche e I1c e I2C le correnti catodiche, φ è il potenziale e b la pendenza della retta tangente.

Considerando che nella maggior parte dei casi le componenti anodiche e catodiche che non partecipano al processo corrosivo vengono prodotte con velocità molto piccole sono trascurabili, inoltre considerando la corrente totale uguale a 0 la precedente equazione viene ridotta a:

$$It = Icorr\left[e^{\left(\frac{\varphi-\varphi\mathrm{corr}}{\mathrm{b1}a}\right)} - e^{\left(\frac{-\varphi-\varphi\mathrm{corr}}{\mathrm{b2}c}\right)}\right]$$

Per comprendere al meglio questa equazione possiamo utilizzare la seguente immagine [48]:

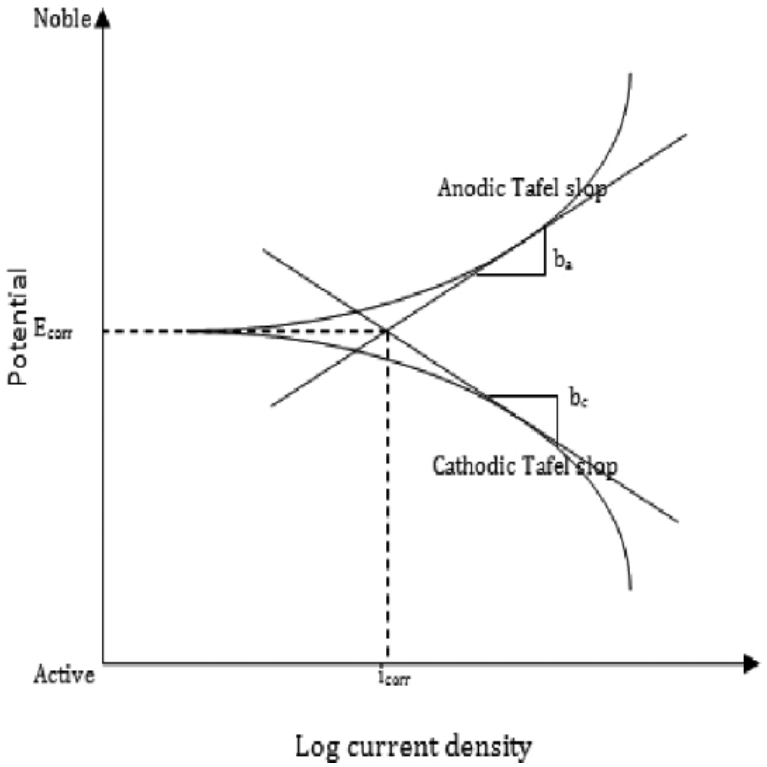

Figura 2.2: Grafico di Tafel teorico [49]

Applicando poi la legge di Tafel: $\Delta\varphi = a + b \cdot \ln(|i|)$

Si nota come la relazione di Tafel equivale all'equazione precedente in cui un termine esponenziale è predominante sull'altro, e nel caso della polarizzazione in cui il potenziale anodico tenderà ad essere maggiore del potenziale catodico otterremo la seguente equazione:

$$It = Icorr\left[e^{\left(\frac{\varphi-\varphi corr}{b1a}\right)}\right]$$

In seguito, si potrà poi calcolare la pendenza b1a della retta tramite la formula [50]:

$$b1a = \frac{2.303RT}{\alpha nF}$$

Da questa si può poi calcolare manipolando la precedente equazione la differenza di potenziale Δφ.

Alternativamente può essere calcolato utilizzando la precedente legge di Tafel, a cui viene applicata l'equazione di Butler-Volmer:

$$i = i0\left(e^{-\alpha f\Delta\varphi} - e^{(1-\alpha)f\Delta\varphi}\right)$$

Dove f=F/RT, se consideriamo poi il termine esponenziale anodico molto maggiore del catodico otteniamo:

$$\Delta\varphi = 2.303RT[\log(i0) - \log(i)]/\alpha F$$

Infine, il rateo di corrosione si ottiene dall'equazione: $Cr = Icorr * M/(n * F)$

Dove Icorr è la corrente di ossidazione, ed il rateo di corrosione è espresso come perdita di massa/tempo, nel caso in cui si trattino leghe metalliche il termine M/n viene sostituito da EW, termine associato al peso equivalente. [51]

Nel nostro esperimento i parametri utilizzati per l'analisi sono stati:

Parametri di polarizzazione lineare	
tR (h:m:s)	0:00:1,0000
dER/dt (mV/h)	0,0
dER (mV)	0
dtR (s)	0,5000
dE/dt (mV/s)	0,166
Ei (V)	-0,025
vs.	Eoc
EL (V)	0,025
vs.	Eoc
record	I
dI	1,000
unit dI	mA

tI (s)	1,0000
step percent	100
N	1
I Range	Auto
Bandwidth	5

2.2.3 EIS, spettroscopia di impedenza elettrochimica

La spettroscopia elettrochimica ad impedenza è una tecnica di analisi non distruttiva ben conosciuta nella comunità scientifica e ampiamente utilizzata soprattutto nell'ambito dello studio del comportamento a corrosione di coating metallici. Ci permette infatti di ottenere importanti informazioni come il rateo di corrosione, la resistenza a corrosione ed il potenziale di corrosione, oltre a fornirci le misurazioni da poter impiegare nella ricerca del circuito equivalente. [52]

Questa tecnica può essere svolta con due modalità DC ovvero Corrente diretta e AC ovvero corrente alternata, nel nostro caso l'analisi è stata svolta in corrente alternata, il processo si basa infatti nell'avere un sistema elettrochimico in equilibrio che viene perturbato attraverso l'utilizzo di una corrente alternata ovvero un segnale sinusoidale alternato che spazza un ampio spettro di frequenze, la perturbazione viene quindi monitorata in modo da poter ottenere molteplici informazioni. [53]

L'impedenza in questa analisi è composta dall'insieme di elementi resistivi, conduttivi e induttivi che si oppongono al flusso di corrente, questi possono essere associati a diverse componenti fisiche ed elementi passivi che fanno variare i valori dell'impedenza; infatti, sulla superficie del materiale in analisi uno strato passivato compatto porterà ad una maggior impedenza rispetto ad uno strato passivato poroso.

Mediante misurazioni di fase e ampiezza della risposta si può ottenere l'impedenza di trasferenza elettrochimica ovvero Z. La corrente risultante in questa analisi ha la stessa frequenza del potenziale applicato ma diversa magnitudo e fase, quindi potremo descrivere l'equazione dell'impedenza come:

$$Z = \frac{E0}{I0} = \frac{E0 \cdot sin(\omega \cdot t)}{\mathrm{I0} \cdot \sin(\omega \cdot \mathrm{t} + \phi)} = Z0 \cdot \frac{\sin(\omega \cdot \mathrm{t})}{sin(\omega \cdot t + \phi)}$$

Dove E0 equivale al valore del potenziale e I0 al valore dell'intensità di corrente e ϕ è la fase. Il valore dell'impedenza è tuttavia un numero complesso, che può quindi essere

rappresentato tramite coordinate polari o cartesiane, ottenendo la conduttanza, associata alla parte reale di Z e la capacitanza associata alla parte immaginaria di Z, la relazione fra forma polare e cartesiana può essere descritta da questa equazione:

$$Z = x \cdot cos(\phi) + y \cdot sin(\phi)i = Zre + Zim = \frac{1}{G} - \frac{1}{\omega \cdot C}$$

Dove G equivale alla conduttanza e C alla capacitanza.

Inoltre: $|Z| = \sqrt{x^2 + y^2}$ e $\phi = tan^{-1}\left(\frac{x}{y}\right)$

Per esprimere graficamente i risultati ottenuti di impedenza ottenuti, vi sono due diagrammi che vengono principalmente impiegati, il diagramma di Bode, e il diagramma di Nyquist:

Il diagramma di Nyquist ci permette di analizzare le informazioni ottenute sotto forma di spettro, in questa analisi vengono messi in rapporto la componente immaginaria in valore assoluto |Zim| e la componente reale Zre.

Il diagramma di Bode invece mette in relazione il logaritmo del modulo dell'impedenza con il logaritmo della frequenza.

Per poter poi interpretare a pieno l'impedenza va usato un circuito elettrico modellato in base ai dati sperimentali ottenuti dall'analisi; infatti, le informazioni ottenute da questo tipo di saggio riguardano la resistenza della soluzione ad alte frequenze, la resistenza a polarizzazione, e la capacità del doppio strato di Helmoltz. Il circuito equivalente può poi essere ottenuto tramite modelli teorici impiegabili con specifici programmi oppure tramite un modello sperimentale che prevede la creazione di un circuito ad hoc.

2.2.4 Associazione con circuito equivalente

L'utilizzo di circuiti equivalenti viene ampiamenti utilizzato in concomitanza ad analisi EIS; infatti, questo permette di ottenere una modellazione matematica di ciò che sta accadendo scomponendo il sistema in resistenze, condensatori e induttori, ognuno di questi associato ad un elemento, molti di questi modelli infatti presentano una resistenza esterna che equivale alla resistenza della soluzione. Elementi che possiamo trovare nella modellazione con circuiti equivalenti sono [54]:

Elemento	Ammittanza	Impedenza

R (resistenza)	1/R	R
C (condensatore)	jωC	1/jωC
L (induttore)	1/jωL	jωL
W (constante di Warburg infinita)	Y0√(jω)	1/Y0√(jω)
O (constante di Warburg finita)	Y0√(jω)Coth(B√(jω))	Tanh(B√(jω))/Y0√(jω)
Q (CPE, elemento a fase costante)	Y0(jω)α	1/Y0(jω)α

Nel nostro caso per quanto riguarda i campioni di lega ad alta entropia in analisi è stato usato un circuito R(QR), molto semplice in quanto si è dimostrato il migliore nel simulare i dati sperimentali, limitando l'errore relativo. Il software usato per svolgere queste analisi è stato ZsimpWin, testando vali modelli sino a raggiungere quello migliore, la cui interpretazione sarà data successivamente.

2.2.5 Saggio di microdurezza

I test di microdurezza sono test che vengono svolti su campioni piccoli qualora non sia possibile svolgere test macro o si stiano testando materiali costosi, ciò permette di ottenere informazioni sulle proprietà meccaniche di un materiale, come durezza e resistenza a deformazione, riducendo al minimo la parte testata e potenzialmente rovinata dal test. In questo caso si è svolto un test di Vikers, che usa un indentatore in diamante a forma di piramide schiacciata per valutare la resistenza a deformazione plastica del materiale testato, è un saggio che sfrutta un'analisi visiva per fornire un risultato, infatti il valore di durezza è ottenuto con calcoli basati sulla lunghezza della diagonale maggiore impressa sul materiale testato, ed è espresso in HV, numero di piramide di Vickers, questo può però´ essere convertito in Pascal, ma non è una pressione. Va considerato che in saggio di Vickers non può essere effettuato su campioni il cui spessore sia minore di 60 micrometri, va posta quindi molta attenzione nel testing di possibili coating. [55]

2.3 REATTIVI

2.3.1 Acqua salata

E´stata utilizzata una soluzione composta di acqua di rubinetto e NaCl al 3.5 % per simulare l'acqua marina

2.3.2 Soluzione di Ringer Lactato

La soluzione Ringer Lactato Grifols è una soluzione terapeutica per uso intravenoso per perfusioni simile al plasma umano, permette di svolgere analisi di tipo elettrochimico grazie alla presenza di elettroliti disciolti al suo interno come: 600 mg di cloruro di sodio, 40mg di cloruro di potassio, 20,4 mg di cloruro di calcio e 305 mg di lattato di sodio ogni 100 ml.

Figura 2.3: Soluzione Ringer Lactato

2.4 STRUMENTAZIONE

2.4.1 Potenziostato/Galvanostato

Per poter condurre esperimenti elettrochimici è stato utilizzato un potenziostato BioLogic Essential VSP, con dimensioni 435 x 335 x 94 mm, peso di 8 kg e 300 W di Potenza. E' connesso ad un computer per poter condurre le analisi tramite cavo ethernet e porta usb. Le specifiche tecniche sono fornite dall'azienda produttrice e sono:

• Voltaggio: ±10 V.

• Controllo del voltaggio: ±10 V modificabile (0 a 20 V standard).

• Risoluzione del voltaggio: 5 µA in un intervallo di 200 mV.

• Intervallo di corrente: da 400mA a 10 µA (standard) e fino a 1nA (a bassa corrente).

• Corrente massima: ± 400 mA.

• Risoluzione di corrente: 0,76 nA fino a 76 fA (a bassa corrente).

• Intervallo di frequenza: da 1 MHz a 10 µHz.

• Ha a disposizione cinque canali con tempo di acquisizione dei dati 20 µs impiegando il software

2.4.2 Microscopio ottico

Il microscopio impiegato è stato il microscopio ZEISS Axio Vert.A1 MAT per ispezionare la superficie dei materiali, con dimensioni 220 x 560 x 355 mm e un peso di 10,3 kg. Presenta cinque lenti d'ingrandimento per ingrandimenti di 5x, 10x, 20x, 50x, 100x e una luce led per illuminare il campione in analisi, una AxioCam ERc 5s da 5 megapixel per effettuare live view e fotografie da pc, e alimentazione da 100V a 240V AC ±10 %, con frequenza fra 50Hz e 60 Hz.

2.4.3 Cella elettrochimica

Si tratta di una cella in materiale plastico trasparente in cui vengono posti i tre elettrodi per condurre le analisi.

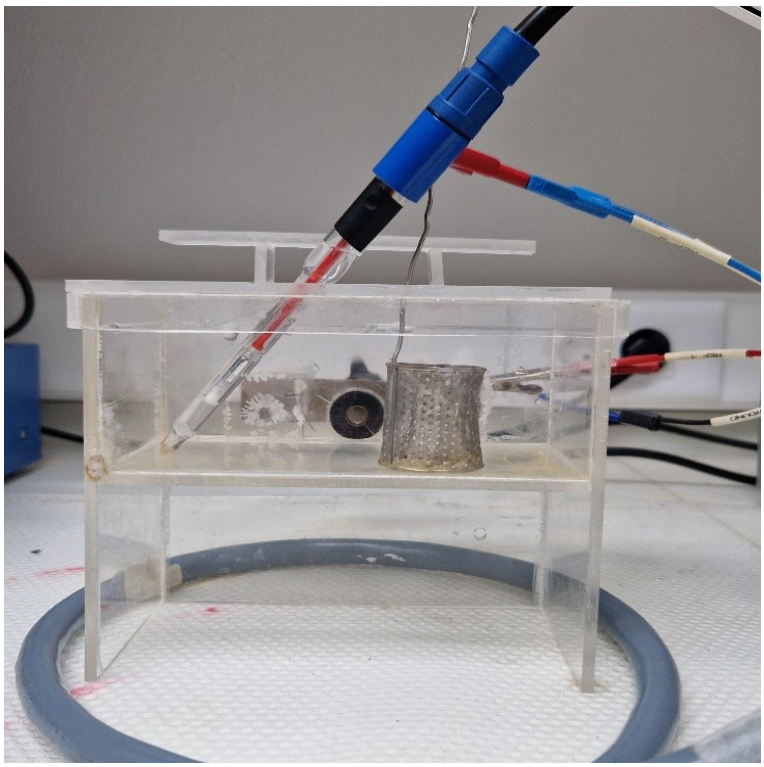

Figura 2.4: Cella elettrochimia utilizzata per svolgere le analisi

2.4.4 Microsoft Word

Si tratta di un programma standard di scrittura incluso nel pacchetto di Microsoft Office compatibile con sistemi operativi Windows e Mac.

2.4.5 Microsoft Excel

Un programma che fa parte del pacchetto di Microsoft Office che ci permette di usare fogli di calcolo con cui ottenere i grafici utilizzati per le analisi.

2.4.6 EC-Lab

Il software EC-Lab è utilizzato per controllare tutti i potenziostati e galvanostati BioLogic, permette di poter controllare gli esperimenti, impostare varie condizioni, attuare operazioni di acquisizione dati, ottenere dati da esperimenti correnti, analizzare dati attraverso opzioni di fitting dei dati sperimentali con modelli matematici.

2.4.7 ImageJ

Si tratta di un programma open source per la processazione di immagini che permette di calcolare l'area dei campioni, questa operazione può permettere di ottenere curve normalizzate durante il processo di analisi

2.4.8 ZSimpWin

Questo programma ci permette di dare un significato alle analisi EIS tramite operazione di fitting con circuiti equivalenti.

3 RISULTATI E DISCUSSIONE

Dopo aver condotto i nostri test tramite analisi EIS abbiamo raggiunto risultati soddisfacenti, possiamo quindi procedere all'analisi dei dati presi in considerazione:

3.1 LEGA AD ALTA ENTROPIA

3.1.1 Tecniche in corrente continua

3.1.1.1 Analisi potenziale di corrosione

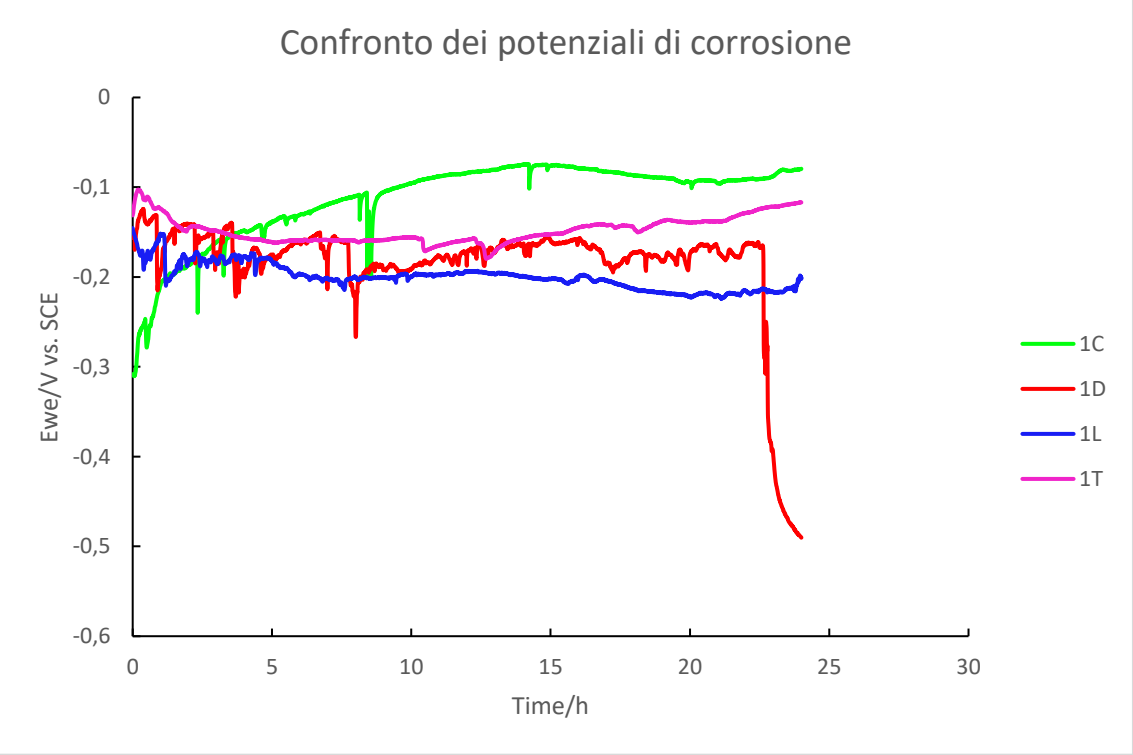

Figura 3.1: Confronto fra i potenziali di corrosione dei vari campioni

In questa immagine possiamo osservare l'andamento del potenziale di corrosione nel tempo, il grafico mostra come il campione 1C, ovvero quello che presenta rifusione ad arco elettrico combinata, subisce un chiaro stato di passivazione proteggendo da eventuali effetti corrosivi, 1T che ha subito rifusione trasversale risulta ugualmente promettente, subendo inizialmente un processo di corrosione come si può dedurre dalla curva discendente, ed in seguito un'inversione di tendenza con la creazione di strato passivato, il campione 1D presenta invece andamento lineare con un picco in basso attribuibile ad un possibile errore di misurazione. Bisogna considerare comunque come le variazioni di potenziale siano molto basse in questo grafico, i valori in ordinata infatti sono espressi in mV.

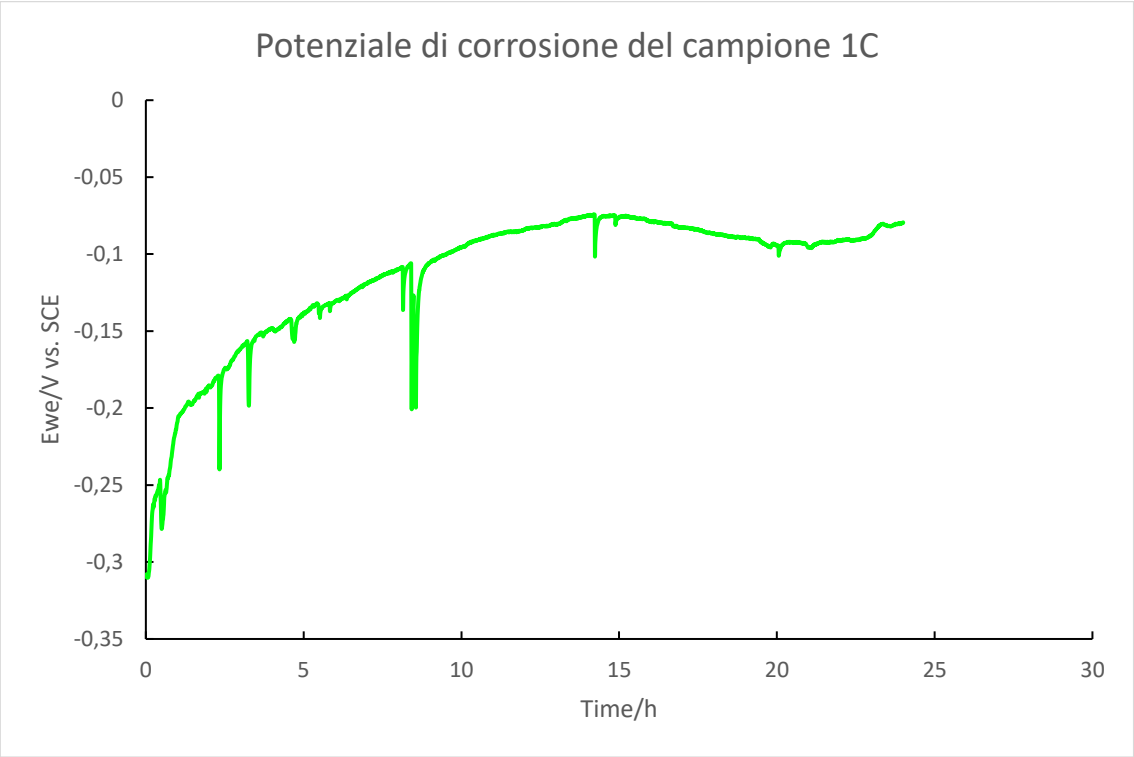

Figura 3.2: Potenziale di corrosione del campione 1C

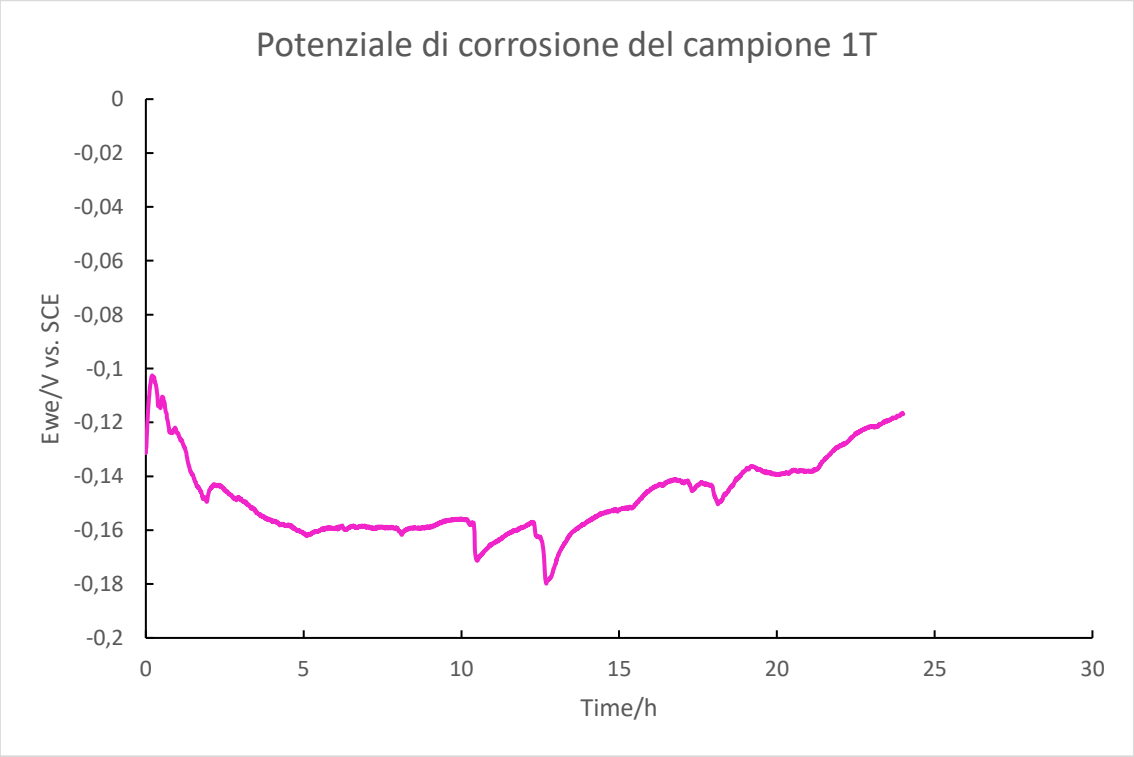

Figura 3.3: Potenziale di corrosione del campione 1T

3.1.1.2 *Tafel*

L'analisi di Tafel è impiegata per valutare il rateo di corrosione; infatti, minore è la corrente che passa attraverso il circuito e minore sarà il rateo di corrosione, ci fornisce anche informazioni sul potenziale di corrosione, possiamo sapere infatti dove i processi di ossidazione e riduzione saranno in equilibrio, ovvero dove le curve anodica e catodica si incontrano.

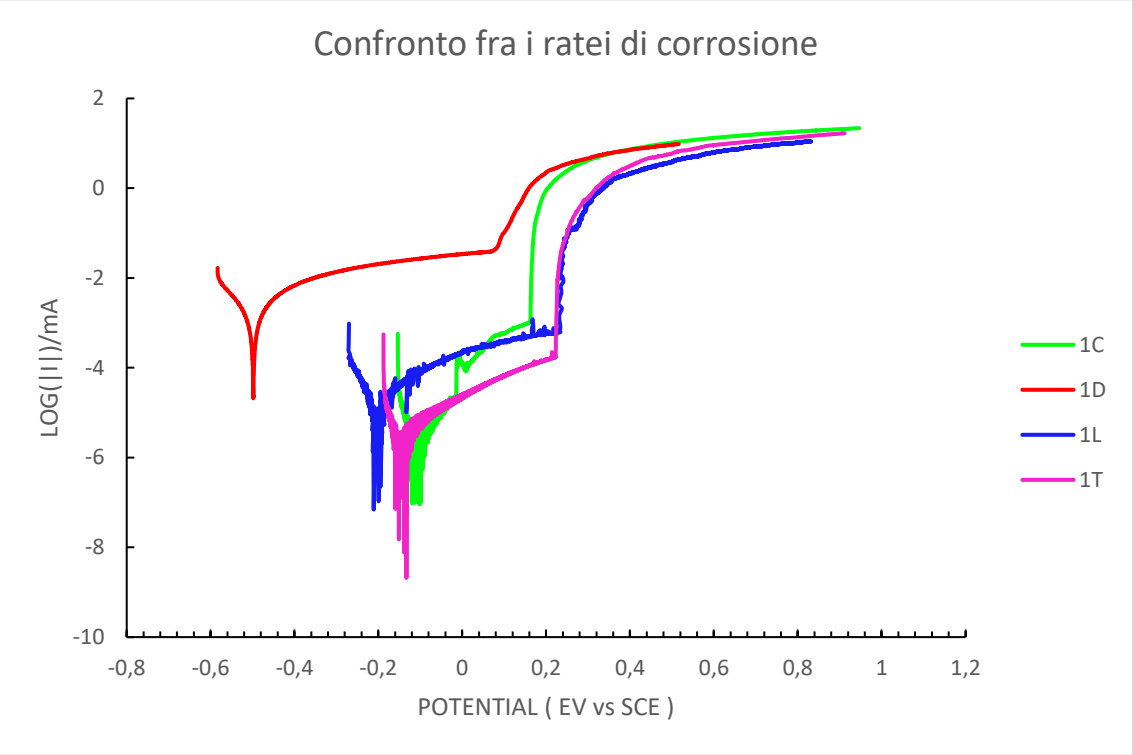

Figura 3.4: Confronto fra i ratei di corrosione

Anche in questo caso si nota come i risultati migliori si ottengano dalle leghe che hanno subito processo di rifusione superficiale, dove 1T risulta la più performante, seguita da 1C, che presenta potenziale di corrosione leggermente migliore rispetto a 1L.

Osservando l'andamento di questi grafici un importante fattore da notare è come spostandosi verso valori positivi di potenziale si incontri un punto in cui il potenziale rimane stabile, ma aumenta il logaritmo della corrente, questo è dovuto ad un iniziale fenomeno di passivazione del materiale, seguito da fenomeno corrosivo (aumento del logaritmo della corrente), ed una seguente ripassivazione della superficie dopo il raggiungimento di una determinata soglia di corrente.

Nell'analisi di Tafel un altro parametro importante è la differenza tra pendenza anodica e catodica dandoci informazioni sulla tendenza del materiale a corrodere o formare uno strato passivato in grado di difenderlo. Se βa è maggiore di βc allora il materiale avrà

tendenza a passivare, mentre se avviene l'opposto esso tenderà a corrodere, nelle seguenti immagini possiamo osservare i valori di queste pendenze ottenuti tramite analisi con il Software ECLab:

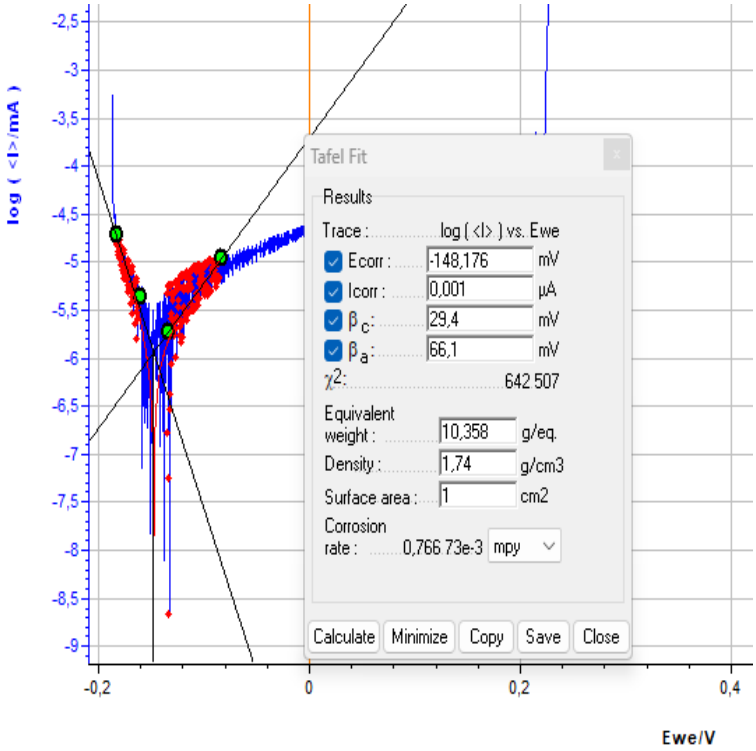

Figura 3.5: Valori di 1T

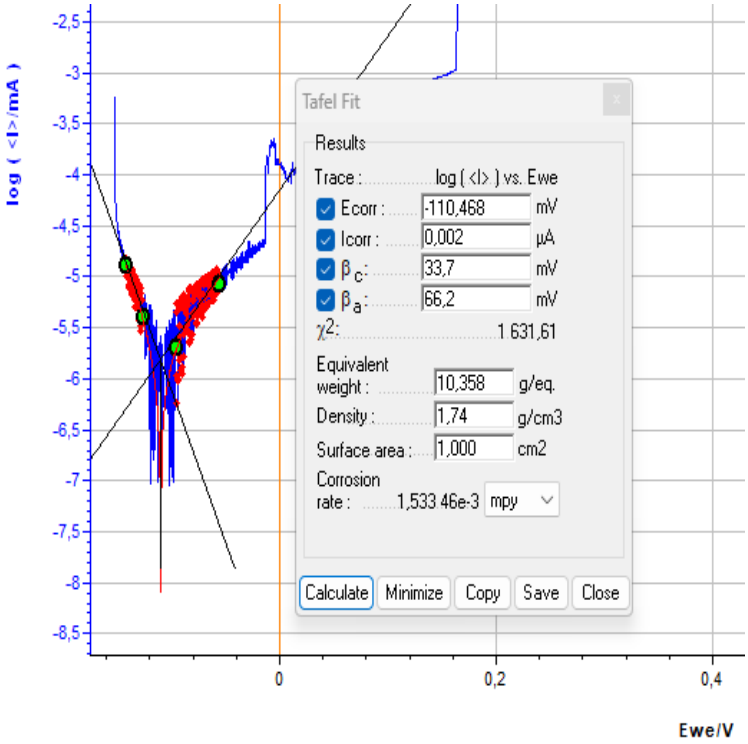

Figura 3.6: Valori di 1C

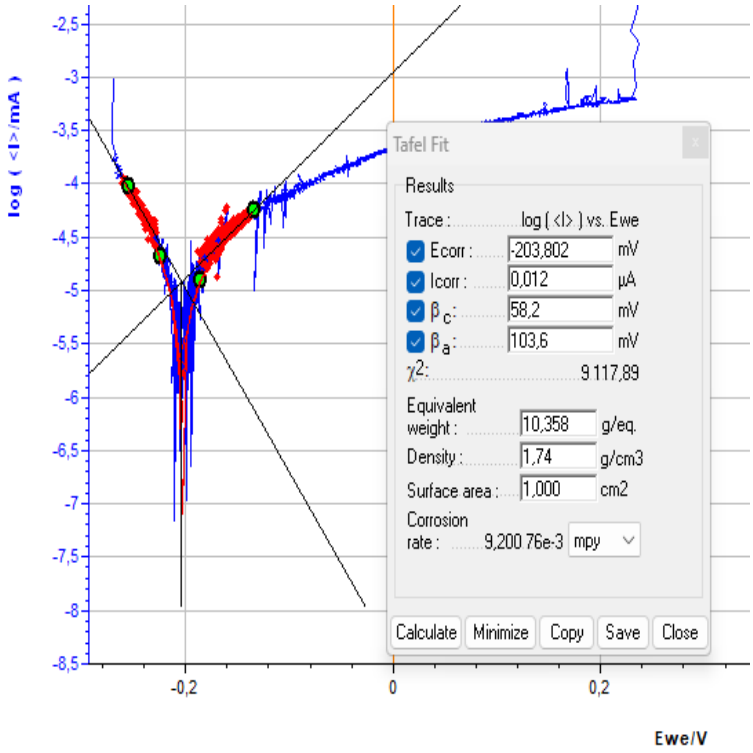

Figura 3.7: Valori di 1L

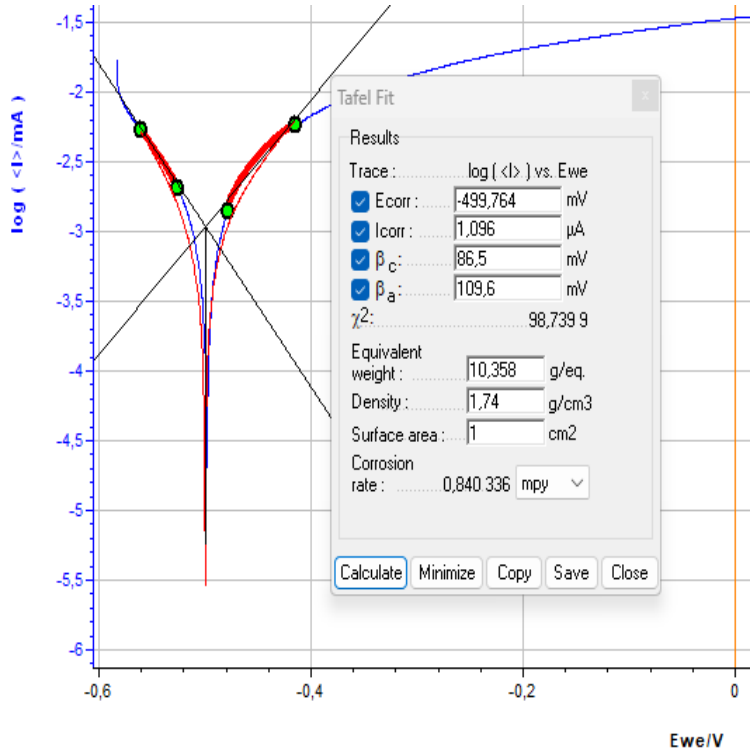

Figura 3.8: Valori di 1D

Per ottenere dei valori attendibili di rateo di corrosione in mpy è stato calcolato il peso equivalente della lega, avendo le informazioni riguardanti la composizione forniteci dall'università di Galati, ottenendo un valore di 10,358 g/eq, questo risultato lo si è

ottenuto assumendo per semplicità dei calcoli 100g di prodotto, ed è stato ottenuto dividendo 100g per il valore X ottenuto dalla somma dei differenti equivalenti di ogni elemento, per il calcolo dell'equivalente di ogni elemento si è seguita la formula [56]:

$$Y = \frac{\%\ dell'elemento}{massa\ atomica} \cdot numero\ di\ elettroni\ di\ valenza$$

Per quanto riguarda la densità è stato sommato il peso dei 3 bastoncini metallici usati per la creazione della lega diviso il volume di materiale depositato, informazioni forniteci sempre dall'università di Galati, l'area su cui è stata svolta l'analisi è di 1cm^2, valore imposto dall'apertura nella cella di valutazione. I risultati ottenuti ci hanno permesso di poter quantificare l'effetto della corrosione sui nostri campioni, e si nota come la resistenza a corrosione sia così distribuita, partendo dal più resistente fino al meno resistente: 1C>1T>1L>1D, con 1T 1000 volte più resistente rispetto a 1D, e circa 12 volte più resistente rispetto a 1L, questo dimostra quanto il processo di rifusione superficiale ed il modo in cui viene svolto possa influenzare di molto la resistenza a corrosione. Nel campo biomedico il rateo di corrosione comunemente accettato è inferiore a 1 micrometro anno, ovvero inferiore a 0.0394 mpy [57], dalle analisi svolte possiamo notare come il campione 1C e 1T soddisfino i requisiti a livello di resistenza a corrosione, arrivando ad essere addirittura 5 volte inferiori, per quanto riguarda gli altri due campioni i requisiti non vengono soddisfatti.

CAMPIONE	**BA MV**	**BC MV**	**RATEO DI CORROSIONE MPY**	**POTENZIALE DI CORROSIONE MV**	**CORRENTE DI CORROSIONE MA**
1T	66,1	29,4	0,766E^-3	-148,176	0,001
1C	66,2	33,7	1,533E^-3	-110,468	0,002
1L	103,6	58,2	9,200E^-3	-203,802	0,012
1D	109,6	86,5	0,840	-499,764	1,096

3.1.2 Tecniche in corrente alternata

3.1.2.1 Analisi diagrammi di Nyquist

Le curve di Nyquist possono essere molto variabili, questo dipende dalle componenti che più pesano nel calcolo dell'impedenza, ci permettono un'interpretazione qualitativa del processo e per la loro analisi viene graficata la parte Reale in asse X vs la parte Immaginaria in asse Y, una problematica di questa tecnica, tuttavia, è la mancanza della frequenza in analisi che non ci permette di capire a quale punto avviene il fenomeno, ma questa informazione possiamo ottenerla con altri metodi. [58]

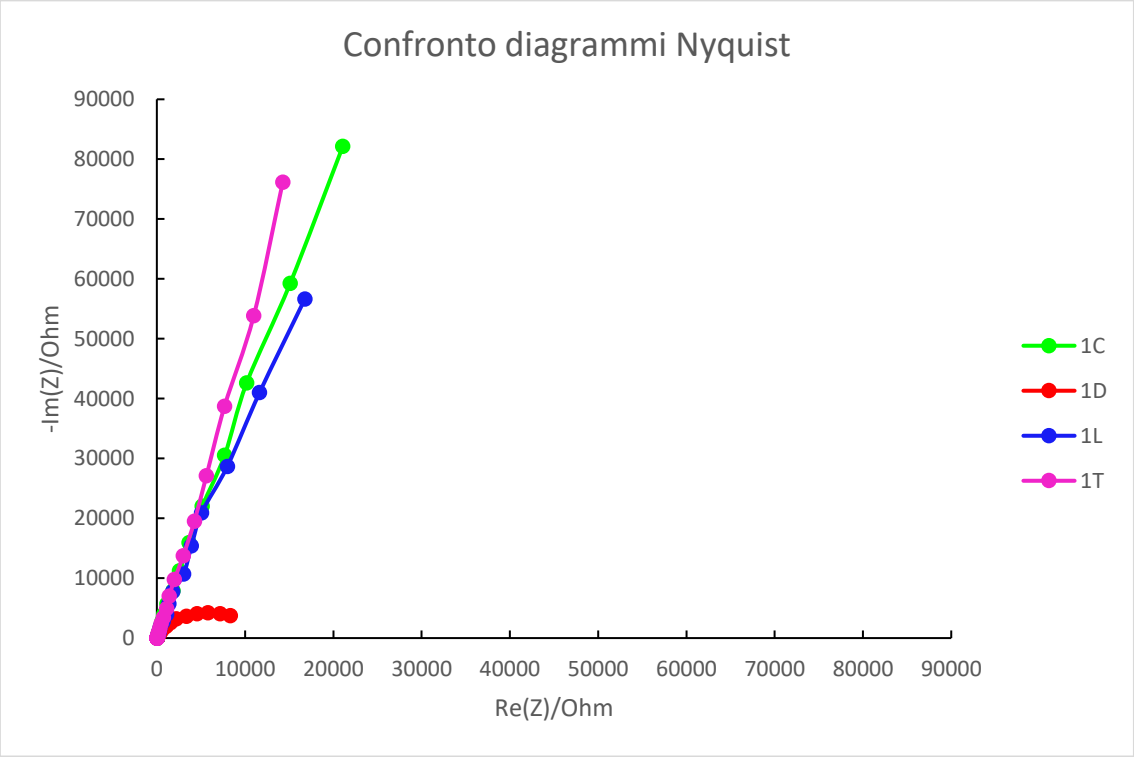

Figura 3.9: Confronto diagrammi Nyquist

Si possono qui osservare i vari andamenti delle curve, migliore è l'effetto di coating e maggiore sarà la pendenza della curva, un coating perfetto infatti avrà pendenza di 90 gradi. Nel nostro caso possiamo osservare come i campioni che presentano rifusione superficiale hanno un andamento delle curve nettamente migliore rispetto al campione 1D che presenta solo normale deposito del coating, questo rispecchia l'andamento del potenziale di corrosione sopra analizzato, possiamo infatti notare come anche qui i campioni presentino miglior rendimento siano 1T e 1C. Per quanto riguarda il campione 1D, un andamento siffatto ci indica un evidente stato di corrosione e penetrazione del coating.

3.1.2.2 *Analisi di Bode*

Passiamo ora all'analisi del comportamento a corrosione tramite diagrammi rappresentanti l'impedenza di Bode e la fase, questi diagrammi presentano entrambi in asse X il logaritmo della frequenta, e in asse Y nel caso impedenza di Bode avremo il logaritmo dell'impedenza, mentre per la fase avremo l'angolo dell'impedenza, vengono spesso graficati insieme ma per semplicità di analisi noi li porremo separati. Questo tipo di analisi permette di distinguere fra zone governate da elementi resistivi e zone governate da elementi capacitativi.

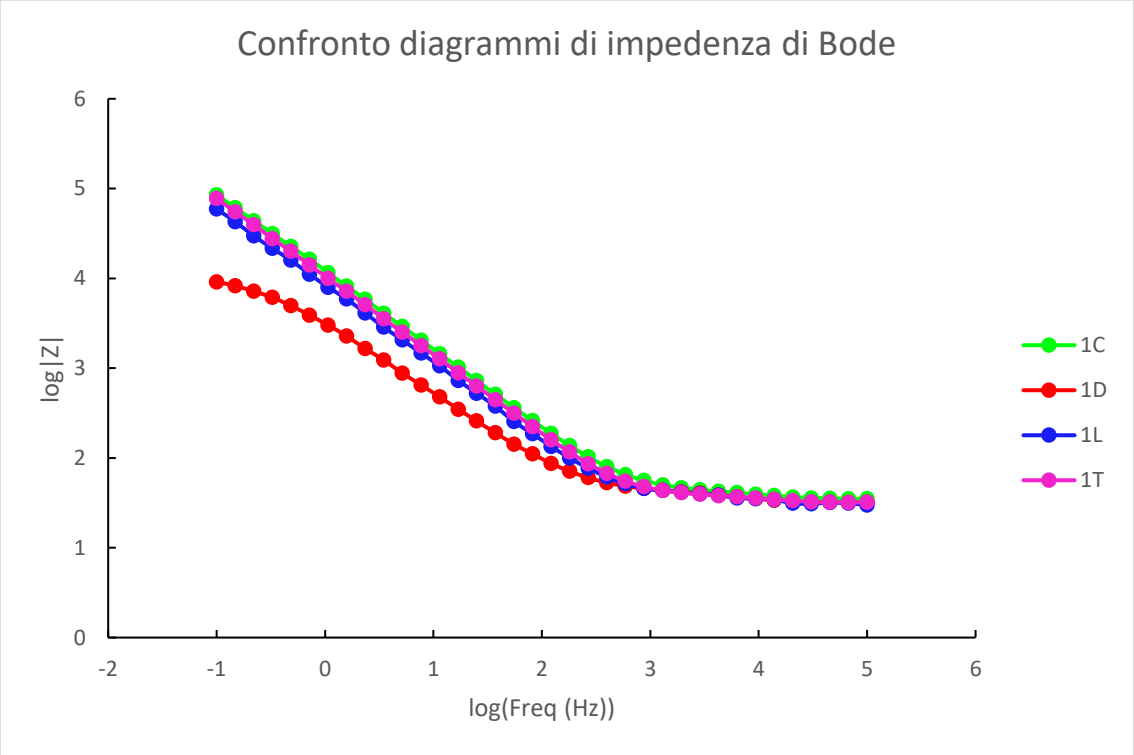

Figura 3.10: Confronto diagrammi di impedenza di Bode

Anche in questo caso possiamo vedere un simile andamento nei campioni, avendo un miglior rendimento nei campioni che presentano rifusione superficiale addirittura di un ordine di grandezza superiore e un minor rendimento in 1D, questo possiamo apprezzarlo anche osservando i valori di resistenza del coating calcolati su tramite ZsimpWin nella fase di fitting del modello con circuito equivalente.

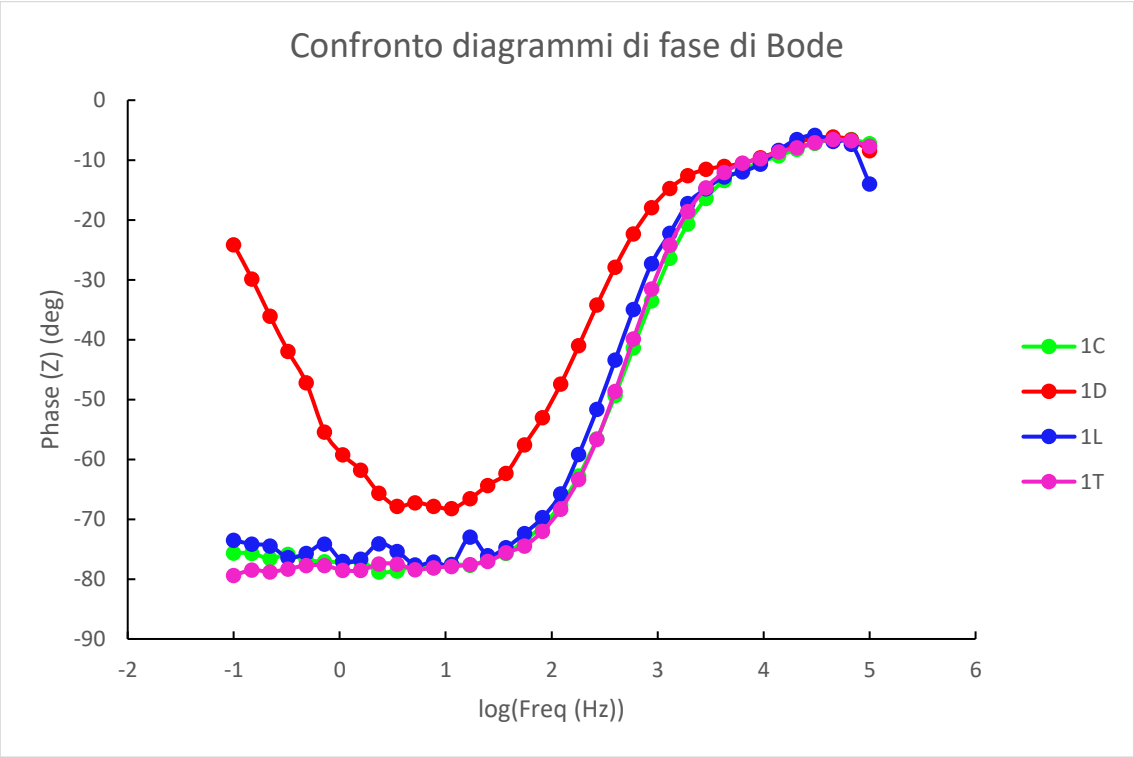

Figura 3.11: Confronto diagrammi di fase di Bode

Per quanto riguarda la fase di Bode si osserva come tutte le curve presentino un solo affossamento ed in generale per i campioni che presentano rifusione superficiale un costante incremento di fase, che ci indica la creazione di uno strato passivo a difesa del materiale, nel caso del campione 1D, tuttavia, abbiamo un'iniziale discesa dell'angolo di fase, questo ci indica che prima di formare lo strato protettivo questo materiale subisce un processo corrosivo.

3.1.3 Simulazione con circuito equivalente

Per modellizzare il processo di corrosione è stato impiegato in questo caso un circuito equivalente modello R(QR) nel software ZsimpWin, per i vari campioni si sono ottenuti questi risultati:

	R1, [OHM]	CPE, YO [S·SEC^N]	FREQ POWER, N [0<N<1]	R2, [OHM]
1C	37,76	1,685E^-5	0,8717	1,26E^6
1D	35,51	6,728E^-5	0,8046	1,19E^4
1L	33,86	2,417E^-5	0,868	4,788E^5
1T	34,18	1,882E^-5	0,8805	2,133E^6

R1 è la resistenza della soluzione e si può vedere come il valore sia tendenzialmente uguale in tutti i campioni con piccole variazioni, i successivi elementi, Q ed R, sono associati con il film passivato formatosi sulla superficie del materiale. L'elemento a fase costante Q presenta diverso comportamento in base al valore n, che varia fra 0 e 1, dove 1 equivale ad un comportamento di condensatore ideale e 0 di resistore, nel nostro caso tutti i campioni presentano n intorno a 0,8 come valore, questo ad indicare che il comportamento di condensatore dell'elemento a fase costante è prevalente, questo elemento ci fornisce informazioni sullo spessore del film, un suo alto valore indica uno strato passivo meno spesso, possiamo notare come i valori maggiori siano nei campioni 1L e 1D, che porta nel caso di 1D alla formazione di un film passivo con spessore circa 4 volte minore rispetto a 1C e 1T, questa cosa si può notare nel fatto che la resistenza R2 invece, associata con la resistenza che il film passivato oppone alla corrente e che ci permette di quantificare la resistenza al processo corrosivo, è maggiore nei campioni 1C e 1T che presentano resistenza con stesso ordine di grandezza, questo ci fa pensare il film passivato sia relativamente spesso e dai precedenti grafici sappiamo essere anche compatto, mentre 1L e 1D presentano resistenza minori, soprattutto nel caso di 1D il film superficiale sarà sottile e sfruttando le informazioni ottenute da diagrammi come quello della fase di bode, sappiamo essere anche poco compatto.

3.2 SS316L

3.2.1 Tecniche in corrente continua

3.2.1.1 Analisi del potenziale di corrosione

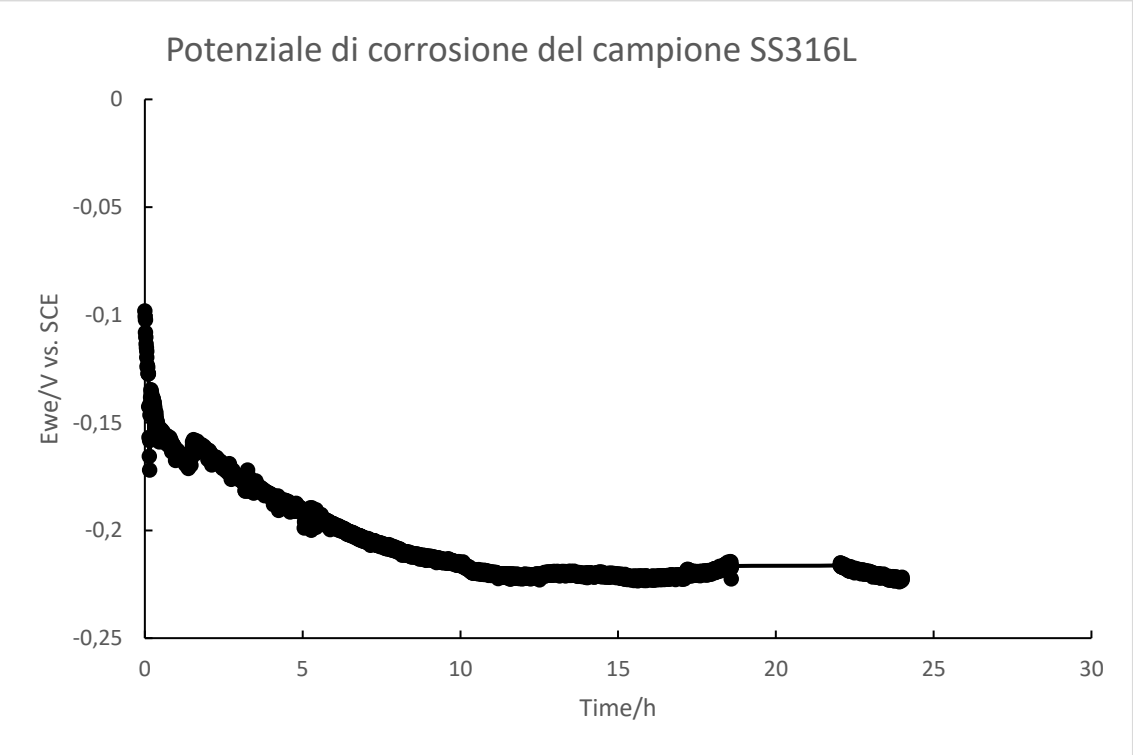

Figura 3.12: Potenziale di corrosione del campione SS316L

Osservando l'andamento di questa curva si può notare un andamento in diminuzione di essa, per quanto molto lento questo indica un lieve processo corrosivo in atto.

3.2.1.2 *Tafel*

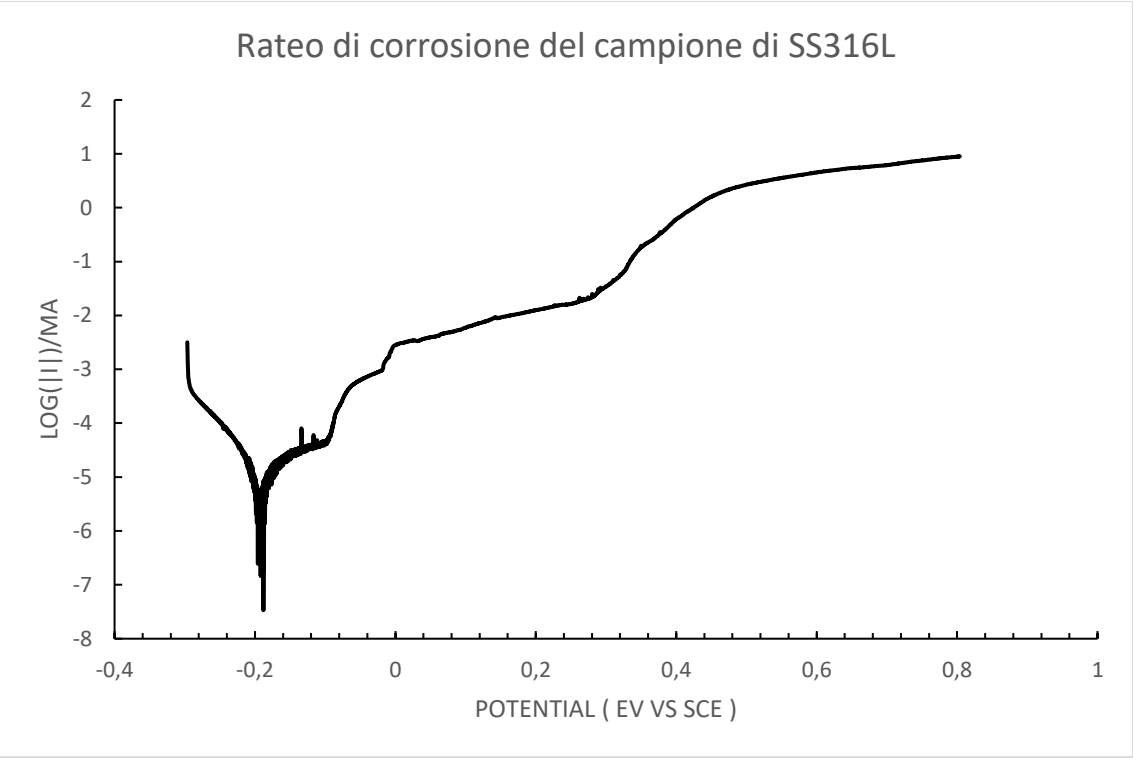

Figura 18: Rateo di corrosione del campione di SS316L

In questo grafico possiamo notare vari livelli di passivazione del materiale, un primo caso a circa -0,08 di potenziale, associabile alla formazione di un film di Ni-Fe, poco dopo si ha la formazione di un secondo dominio passivo costituito da vari ossidi con presenza di Cromo, ed infine un terzo dominio passivo associabile nuovamente alla presenza di Nickel. [59]

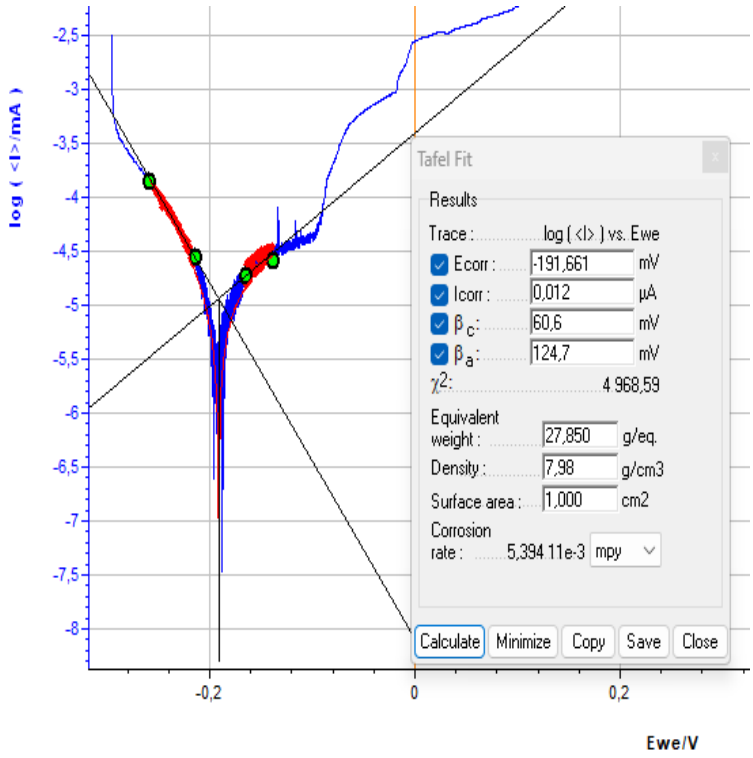

Figura 3.13: Valori di SS316L

3.2.2 Tecniche in corrente alternata

3.2.2.1 Nyquist

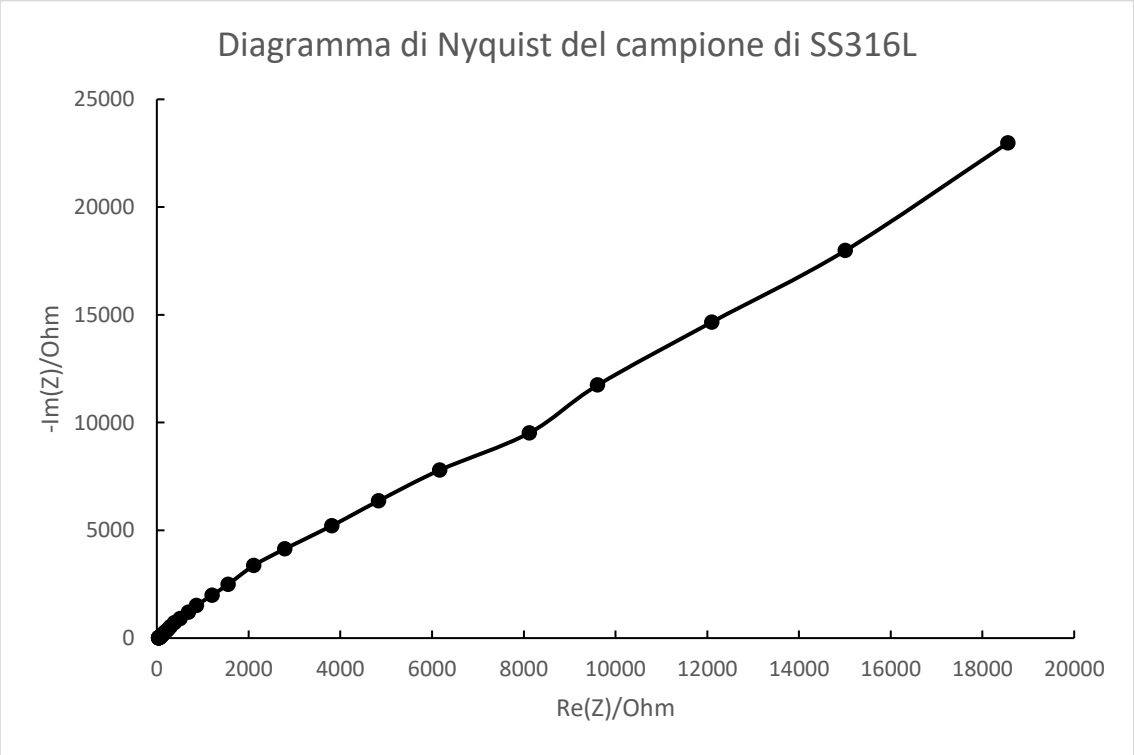

Figura 3.14: Diagramma di Nyquist del campione di SS316L

Da questo grafico si nota una iniziale zona di diffusione seguita da un successivo processo di passivazione, con una curva di andamento crescente.

3.2.2.2 *Analisi dell'impedenza di Bode*

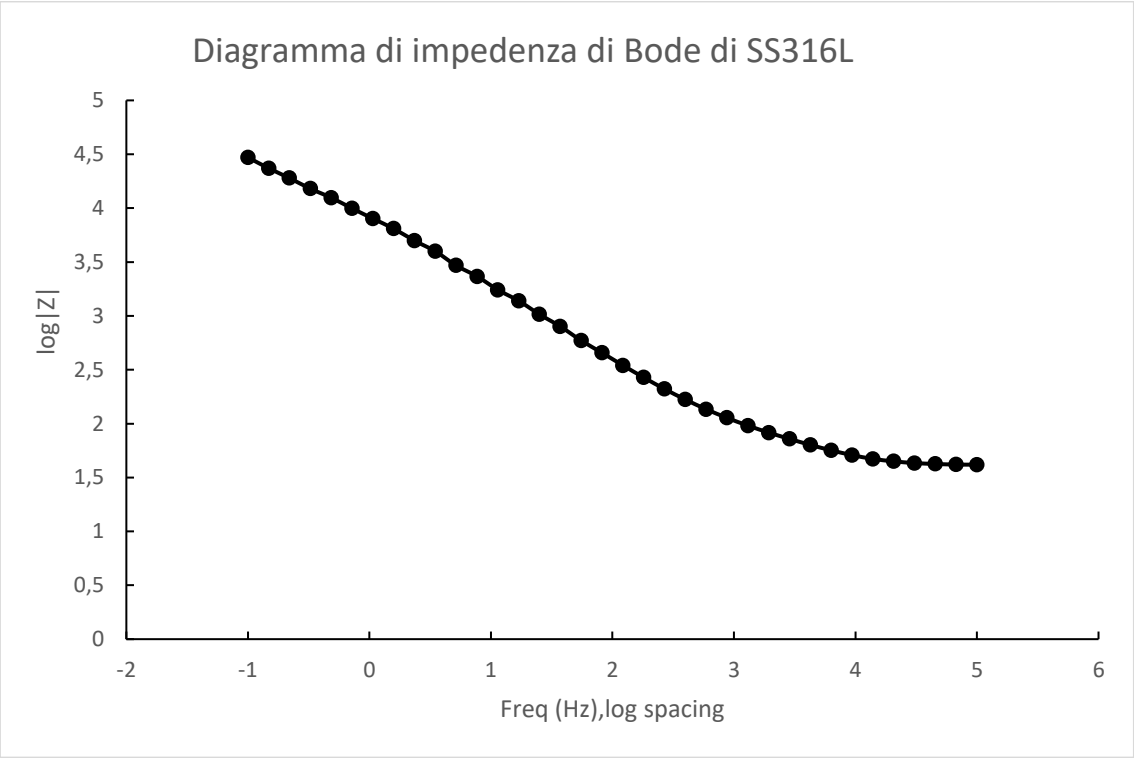

Figura 3.15: Diagramma di impedenza di Bode di SS316L

3.2.2.3 *Analisi della fase di Bode*

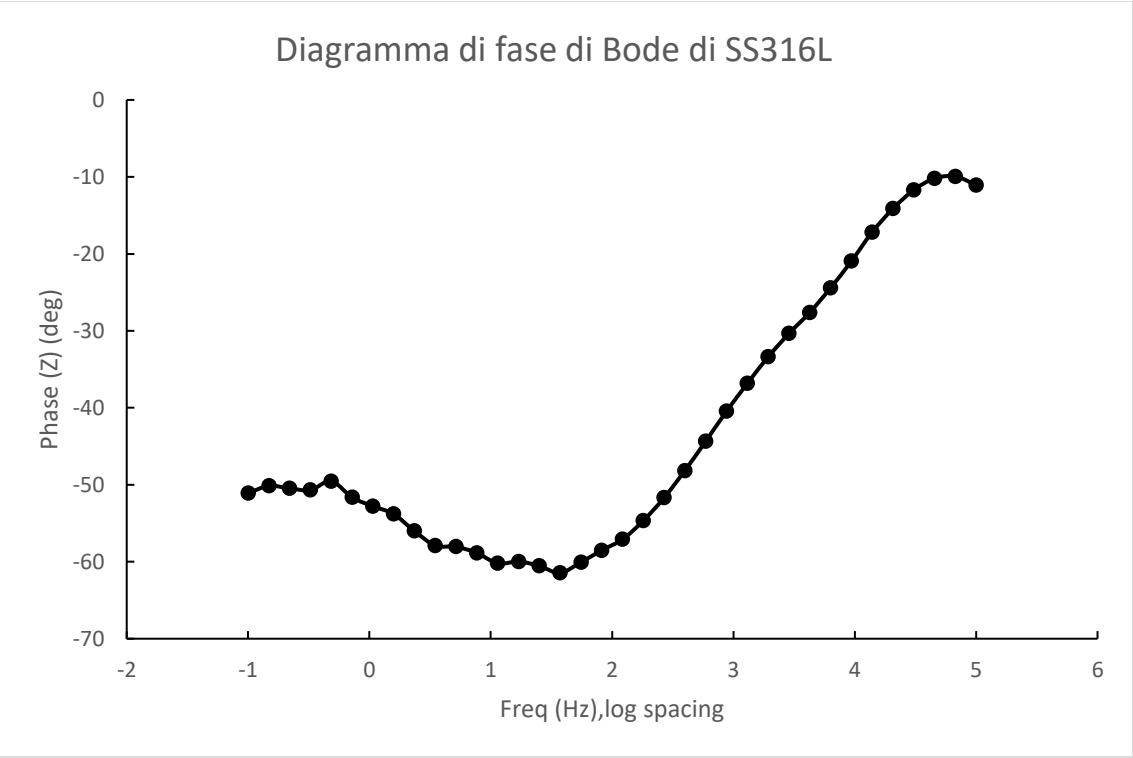

Figura 3.16: Diagramma di fase di Bode di SS316L

Inizialmente a basse frequenze abbiamo un leggero fenomeno corrosivo, seguito tuttavia da una passivazione del materiale.

3.3 CONFRONTO LEGA AD ALTA ENTROPIA E SS316L

3.3.1 Tecniche in corrente continua

3.3.1.1 Analisi potenziale di corrosione

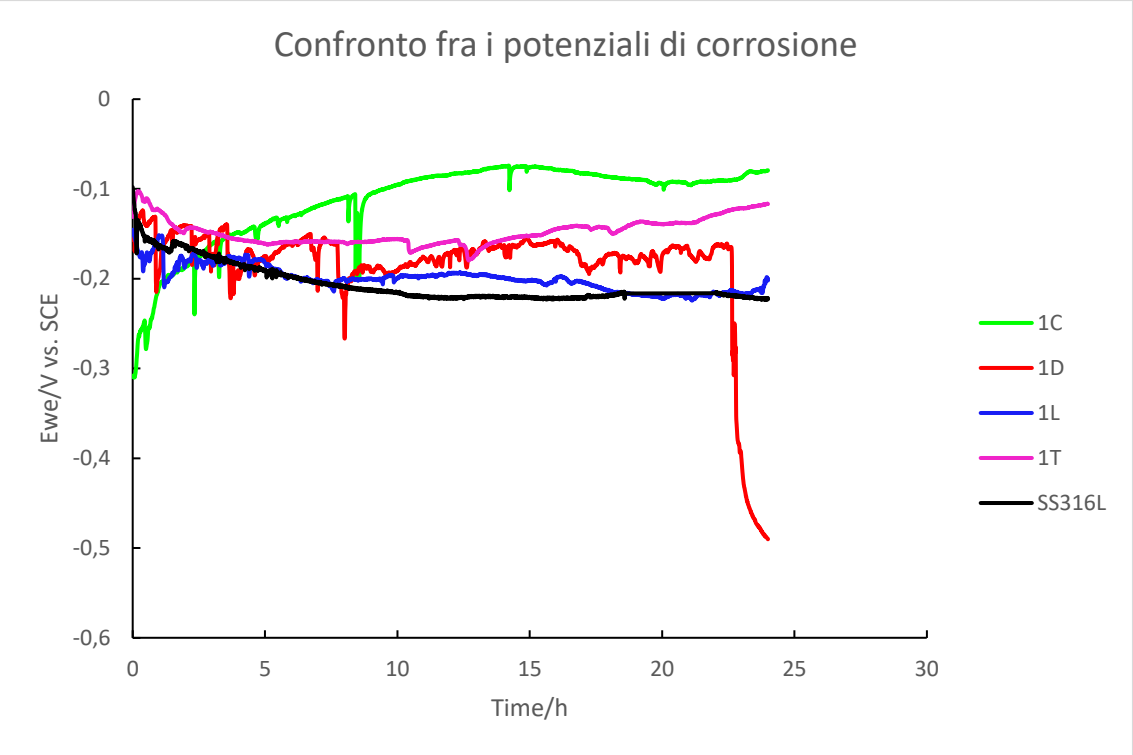

Figura 3.17: Confronto fra i potenziali di corrosione

Confrontando l'andamento del potenziale di corrosione del campione di SS316L notiamo come il suo andamento sia paragonabile a quello del campione 1L, con un andamento in leggera diminuzione, i campioni 1C e 1T presentano andamento migliore.

3.3.1.2 *Tafel*

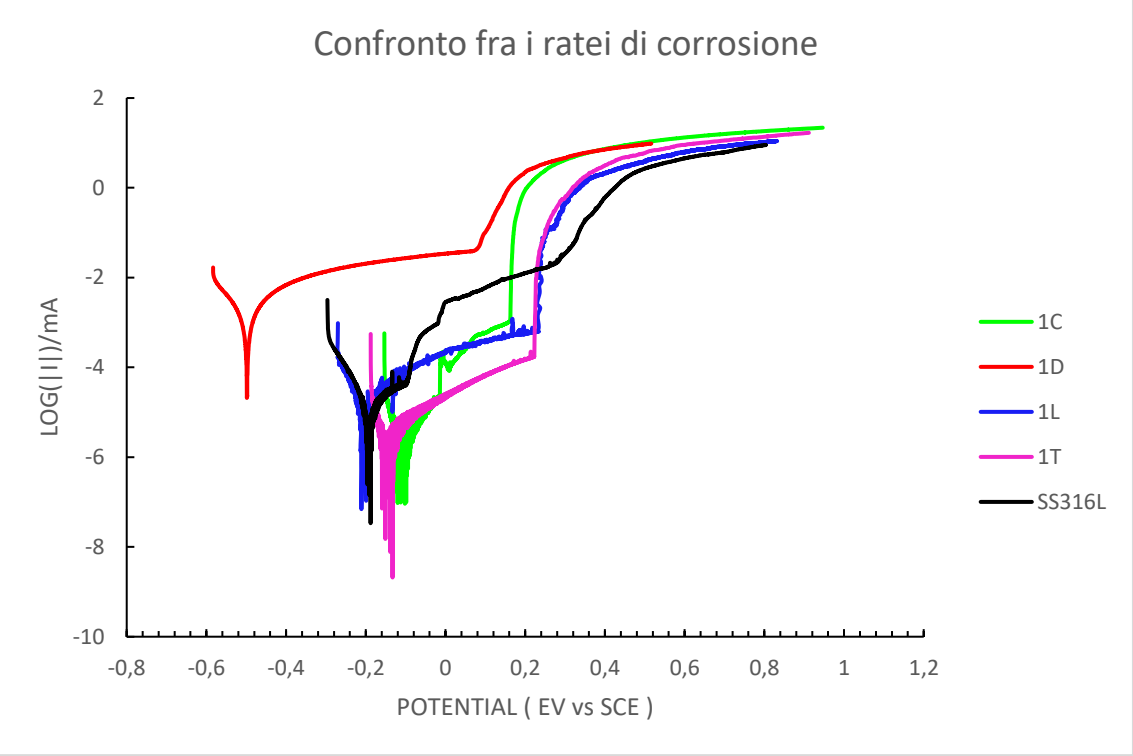

Figura 3.18: Confronto fra i ratei di corrosione

Si può osservare da questa analisi come l'acciaio inossidabile SS316L presenti ottimi valori e proprietà di resistenza a corrosione, ponendosi come intermezzo fra i campioni 1L il cui rateo di corrosione e´di 9,2E^-3 mpy ed il campione 1C con rateo di corrosione di 1,533E^-3 mpy, SS316L presenta infatti un rateo di corrosione di 5,394E^-3 mpy, che pienamente soddisfa i requisiti per applicazioni in campo medico, è tuttavia surclassato in questo campo dalle performance dei campioni 1C e 1T.

CAMPIONE	BA MV	BC MV	RATEO DI CORROSIONE MPY	POTENZIALE DI CORROSIONE MV	CORRENTE DI CORROSIONE MA
1T	66,1	29,4	0,766E^-3	-148,176	0,001
1C	66,2	33,7	1,533E^-3	-110,468	0,002
1L	103,6	58,2	9,200E^-3	-203,802	0,012
1D	109,6	86,5	0,840	-499,764	1,096
SS316L	124,7	60,6	5,394E^-3	-191,661	0,012

Come si vede dalla tabella, il campione di SS316L corrode più rapidamente rispetto ai campioni 1T e 1C, ma più lentamente rispetto ai campioni 1L e 1D.

3.3.2 Tecniche in corrente alternata

3.3.2.1 Analisi dei diagrammi di Nyquist

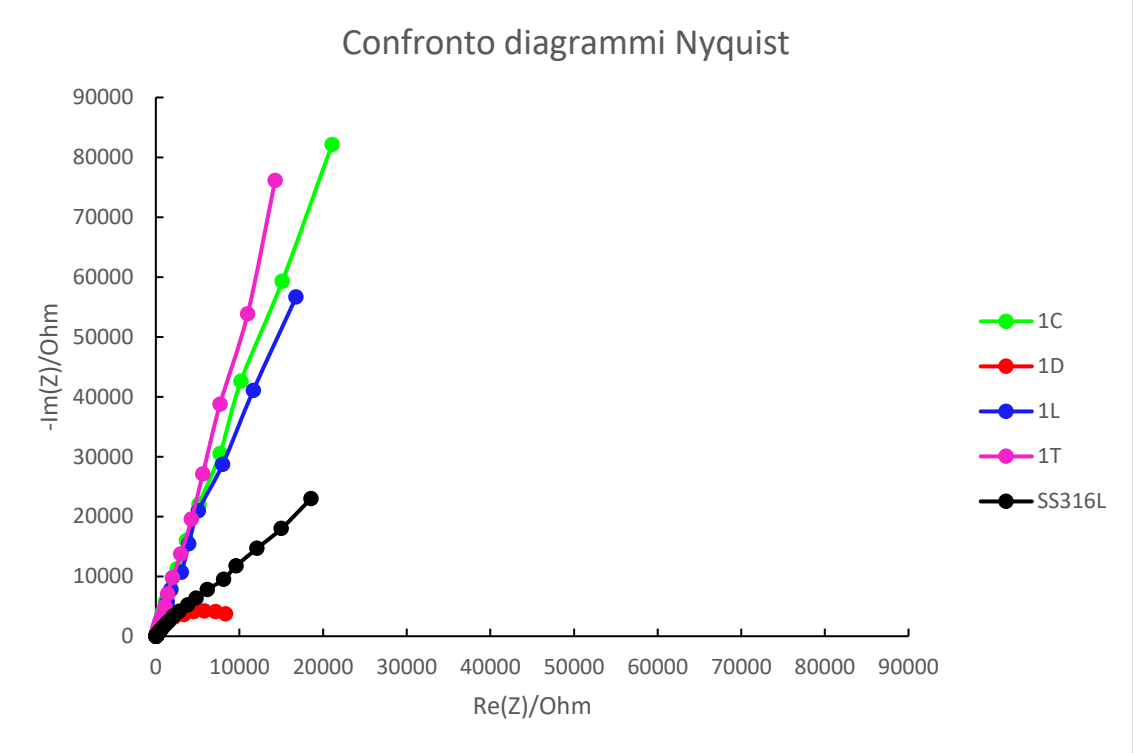

Figura 3.19: Confronto diagrammi Nyquist

Anche in questo caso otteniamo un andamento a, età fra quello pessimo del campione 1D e quello degli altri campioni, con un evidente stato di passivazione superficiale da parte del campione di SS316L, come si evince dall'andamento crescente del grafico di Nyquist, che tuttavia presenta caratteristiche inferiori a quelle dei campioni di HEA presentati rifusione superficiale.

3.3.2.2 *Confronto dei diagrammi di impedenza di Bode*

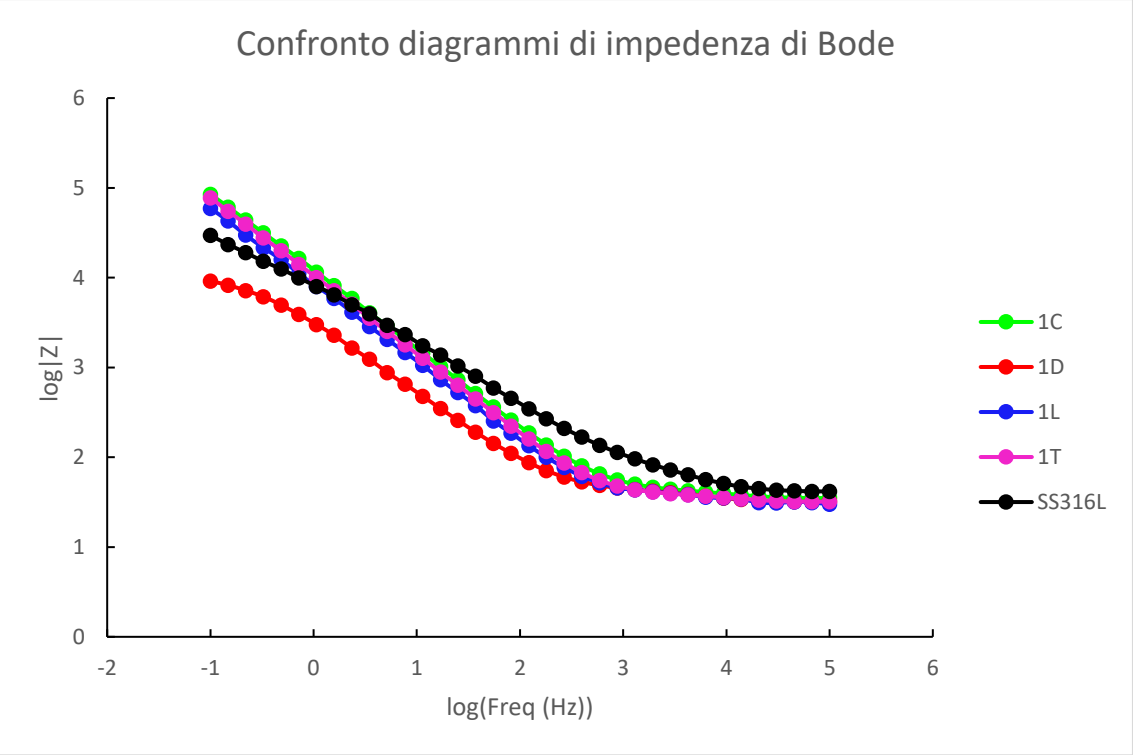

Figura 3.20: Confronto diagrammi di impedenza di Bode

Nell'analisi del grafico rappresentante l'impedenza di Bode il comportamento del campione è quello che ci si aspetterebbe, ancora una volta un comportamento intermedio fra il campione senza rifusione e i campioni con rifusione e un andamento governato da comportamento di passivazione.

3.3.2.3 *Confronto dei diagrammi di fase di Bode*

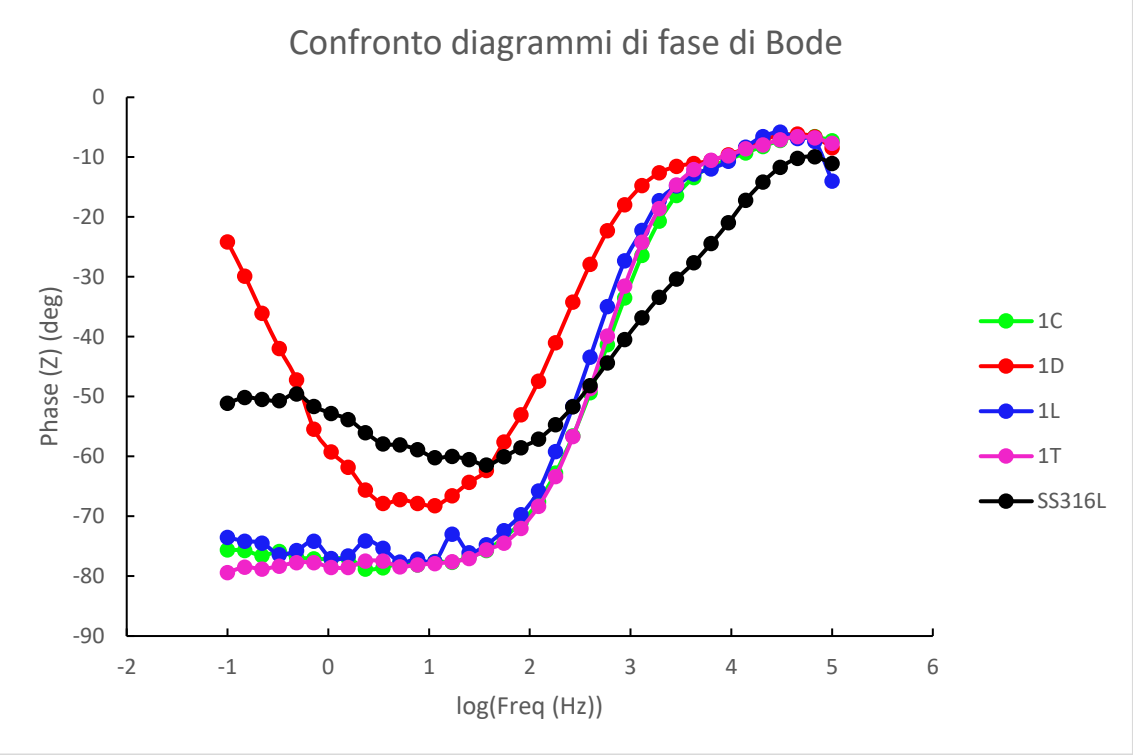

Figura 3.21: Confronto diagrammi di fase di Bode

Si noti come l'angolo di fase del campione SS316L sia maggiore rispetto a quello di 1L, 1C, 1T, iniziando da circa -50 gradi ed arrivando a circa -60 gradi, questo è causato da un comportamento più tendente al diffusivo che al capacitativo rispetto ai campioni HEA, spostandoci però ad alte frequenze abbiamo un incremento di fase e la creazione di film passivato sulla superficie come per gli altri campioni , rispetto al campione 1D presenta un rendimento migliore non subendo iniziale processo corrosivo, ma non performa bene come campioni 1L, 1C, 1T.

3.3.3 Simulazione con circuito equivalente

	R1, [OHM]	CPE, YO [S·SEC^N]	FREQ POWER, N [0<N<1]	R2, [OHM]
1C	37,76	1,685E^-5	0,8717	1,26E^6
1D	35,51	6,728E^-5	0,8046	1,19E^4
1L	33,86	2,417E^-5	0,868	4,788E^5
1T	34,18	1,882E^-5	0,8805	2,133E^6
SS316L	39,07	3,321E^-5	0,6731	7,428E^4

Tabella rappresentante l'errore relativo %:

	REL. STD. ERR. R1, [OHM]	REL. STD. ERR. CPE, YO [S·SEC^N]	REL. STD. ERR. FREQ POWER, N [0<N<1]	REL. STD. ERR. R2, [OHM]
1C	1,779	2,207	0,5212	66,37
1D	2,376	4,543	1,183	7,962
1L	2,44	3,416	0,8144	72,75
1T	1,752	2,379	0,5496	176,5
SS316L	2,695	3,159	0,8138	14,54

Notiamo come il valore di frequenza dell'elemento a fase costante Q nel caso del campione di SS316L sia minore facendoci intuire lo strato passivo per quanto abbia un comportamento assimilabile a quello di un elemento capacitativo lo ha meno rispetto ai nostri campioni di HEA, il valore di CPE, inoltre, si posiziona a metà fra i valori di 1D e 1C, 1T, 1L, come anche si posiziona il valore di resistenza R2 che ci permette di valutare la resistenza dello strato passivo ad effetti corrosivi. Si può evincere che ci troviamo nel caso del campione SS316L di un campione con proprietà di resistenza a

corrosione sicuramente migliori che quelle del campione 1D che non presenta rifusione, ma inferiori a quelle dei campioni presentanti suddetto fenomeno.

3.3.4 Test di microdurezza

I test di durezza sono stati svolti sui campioni 1D, 1C, 1T, 1L pre-corrosione presso la facoltà di ingegneria dell'università di Galati in Romania, è stato usato un microdurometro modello Shimadzu HMV 2T per performare un saggio di durezza di Vickers, imprimendo una forza di 0,5 kg, equivalente a 4,9 Newton per un tempo di indentazione di 10 secondi a temperatura ambiente.

I valori medi ottenuti da questa analisi sono per il bacino di deposito di: 491 HV per 1T, 491 HV per 1L, 470 HV per 1D, 493 HV per 1C, i valori quindi sono abbastanza uniformi, anche se leggermente più bassi nel campione 1D, che non ha subito rifusione superficiale, possiamo attribuire questa differenza ad una minore omogeneità del materiale nel caso di 1D, questi valori possono essere confrontati con quelli dell'acciaio inossidabile 316L, comunemente usato in ambito medico, esso presenta durezza di Vickers di 243 HV circa, notiamo quindi come i nostri campione presentino valori di durezza più elevati rispetto al classico acciaio di grado medico. [60]

3.4 ANALISI SU FILM IN TITANIO

3.4.1 Tecniche a corrente continua

3.4.1.1 Analisi potenziale di corrosione

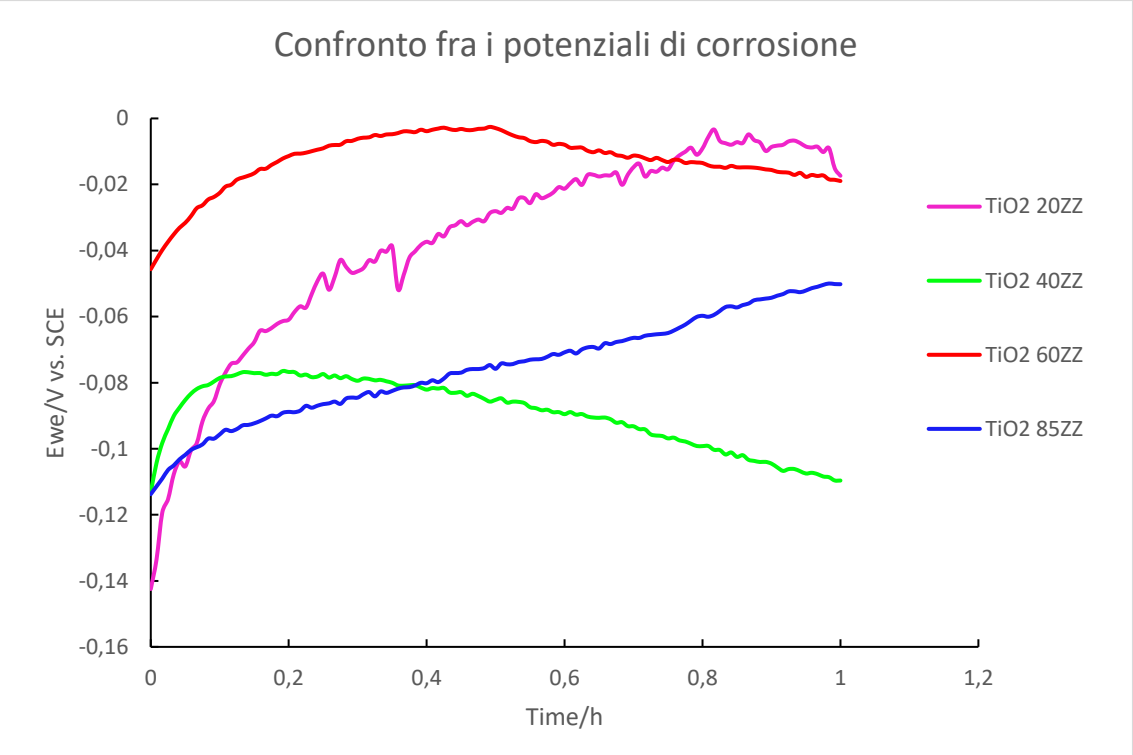

Figura 3.22: Confronto fra i potenziali di corrosione

Possiamo qui osservare l'andamento del potenziale di corrosione nel tempo, nel caso di TiO2 20ZZ possiamo notare una curva crescente e dedurre vi sia una forte tendenza a passivare, cosa che viene notata anche in TiO2 85ZZ anche se rimane a livelli minori a parità di tempo. Il meno performante risulta essere TiO2 40ZZ che inizialmente presenta passivazione, ma la curva diminuisce rapidamente dopo l'iniziale crescita.

3.4.1.2 *Tafel*

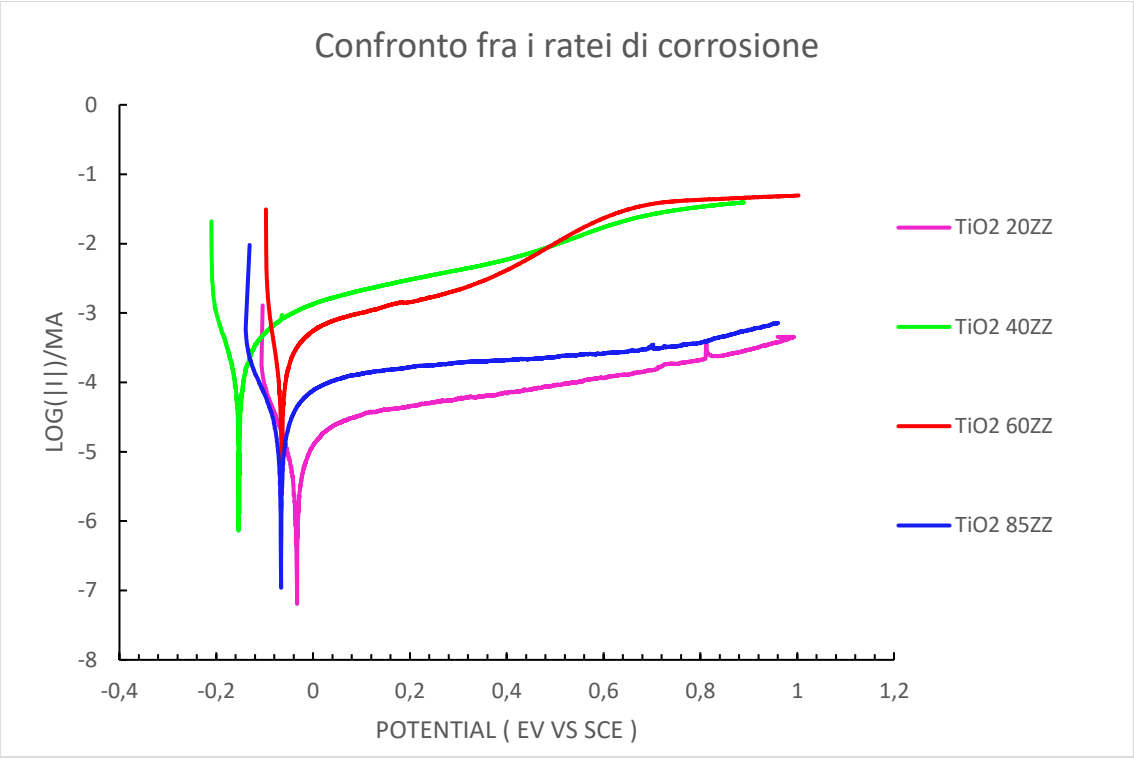

Figura 3.23: Confronto fra i ratei di corrosione

Osservando i risultati ottenuti dall'analisi di Tafel possiamo notare come il rateo di corrosione, sia migliore nei campioni TiO2 20ZZ e TiO2 85ZZ, come indicato dal loro corrispondente valore di potenziale di corrosione nell'asse delle ascisse, il più alto infatti è quello associato a TiO2 20ZZ, mentre TiO2 85ZZ presenta lo stesso valore di potenziale di TiO2 60ZZ presentando però valore di corrente inferiore, indicando che questi come anche osservato da precedenti risultati, formano uno strato passivante in grado di rallentare notevolmente il processo corrosivo, ed ancora una volta otterremo che il campione TiO2 40ZZ risulta il meno performante.

Si è preceduto poi all'analisi della pendenza anodica e catodica βa e βc per valutare la tendenza del materiale a corrodere e valutare in modo qualitativo le differenze fra i campioni, tramite il software ECLab si è ottenuto ciò´:

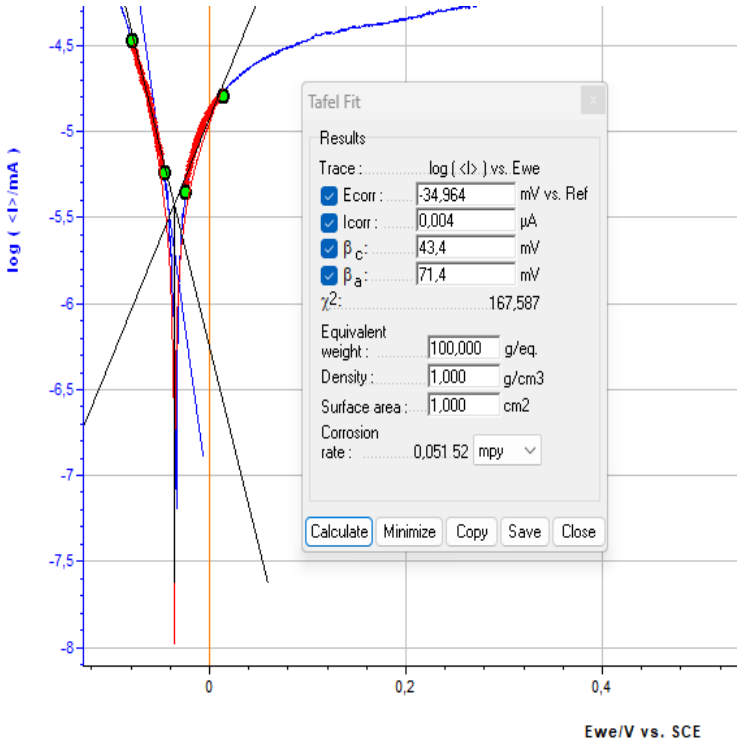

Figura 3.24: Valori di TiO2 20ZZ

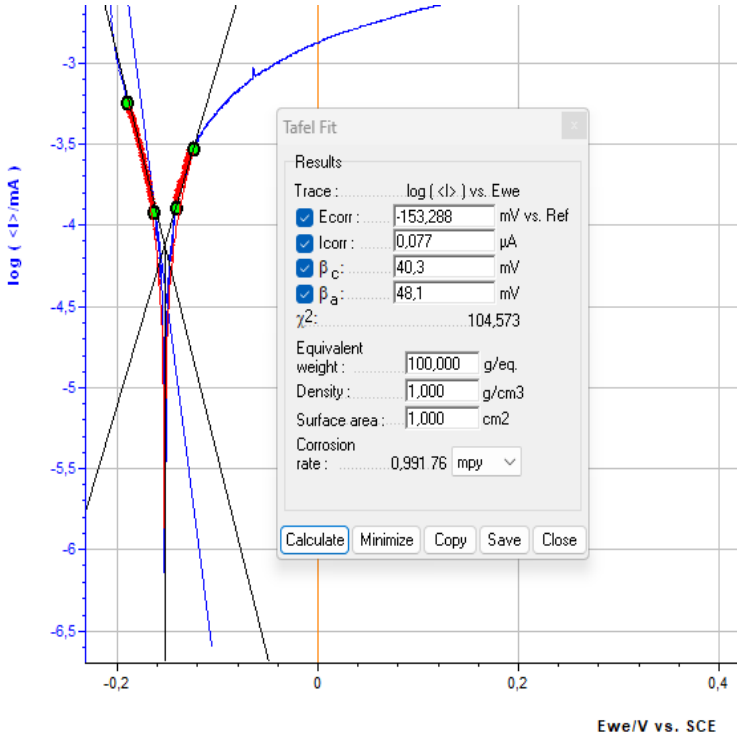

Figura 3.25: Valori di TiO2 40ZZ

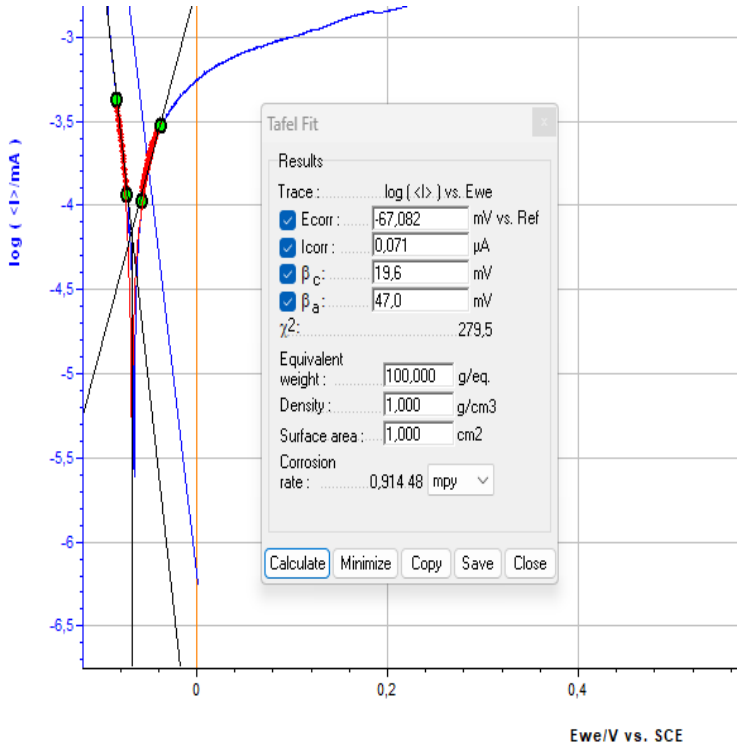

Figura 3.26: Valori di TiO2 60ZZ

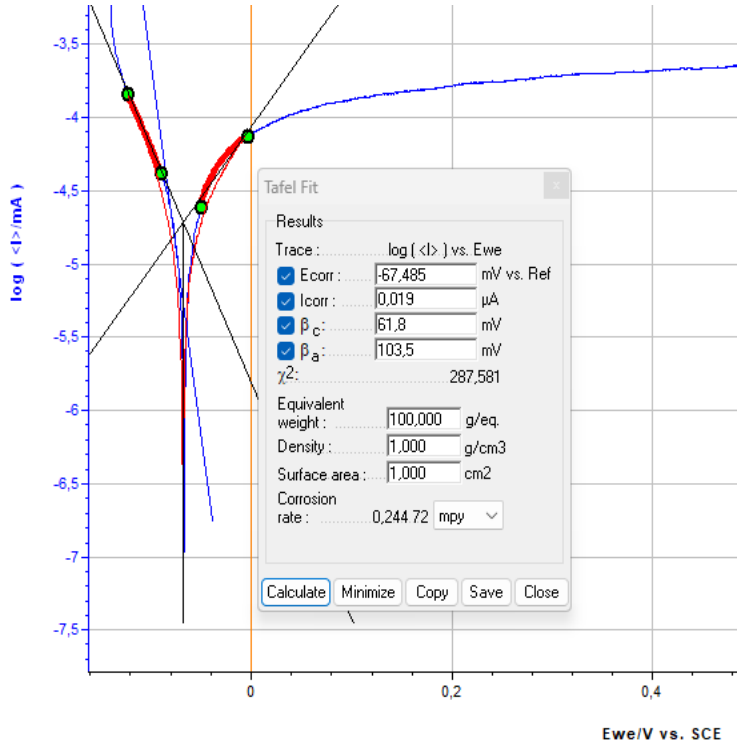

Figura 3.27: Valori di TiO2 85ZZ

Come previsto il rateo di corrosione minore lo si ha in TiO2 20ZZ, il valore ottenuto in questo caso non è tuttavia il valore reale, ma piuttosto un valore che ci permette di ottenere un dato qualitativo, infatti nell'analisi di questi campioni, essendo le concentrazioni di TiO2 le stesse ma non essendo nota la densità´, sono stati imposti dei valori di peso equivalente e densità standard in modo da poter apprezzare le differenze fra i campioni. In questi si nota che i valori dei ratei di corrosione possono essere così visualizzati TiO2 40ZZ> TiO2 60ZZ> TiO2 85ZZ> TiO2 20ZZ, dove TiO2 85ZZ è quasi 5 volte maggiore di TiO2 20ZZ, TiO2 40ZZ e TiO2 60ZZ differiscono fra loro di molto poco, e TiO2 40ZZ è circa 20 volte maggiore rispetto a TiO2 20ZZ. Si noti come i valori migliori si abbiano nel caso dell'angolo minore di inclinazione, ovvero 20 gradi o in quello maggiore, cioe´85 gradi, possiamo attribuire questi valori ad un maggior livello di impaccamento delle fibre.

CAMPIONE	**BA MV**	**BC MV**	**RATEO DI CORROSIONE MPY**	**POTENZIALE DI CORROSIONE MV**	**CORRENTE DI CORROSIONE MA**
TIO2 20ZZ	71,4	43,4	0,0515	-34,964	0,004
TIO2 40ZZ	48,1	40,3	0,991	-153,288	0,077
TIO2 60ZZ	47,0	19,6	0,914	-67,082	0,071
TIO2 85ZZ	103,5	61,8	0,244	-67,485	0,019

3.4.2 Tecniche a corrente alternata

3.4.2.1 Analisi di impedenza di Bode

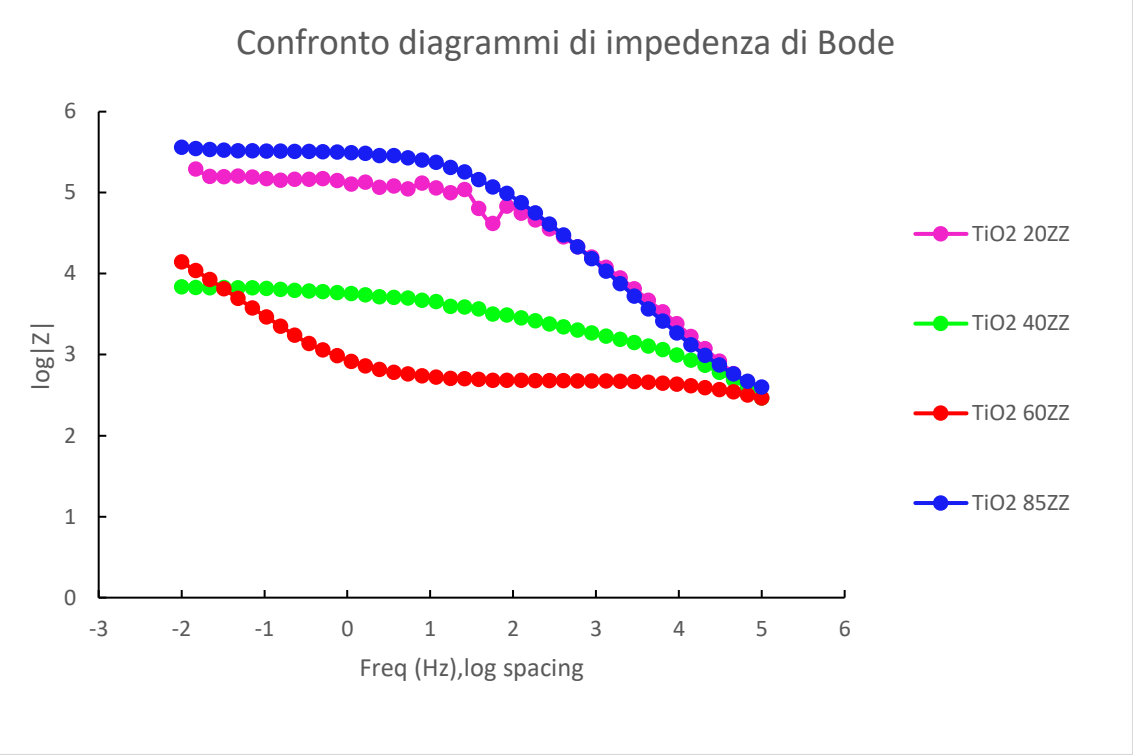

Figura 3.28: Confronto diagrammi di impedenza di Bode

Osserviamo nell'analisi dei grafici riportanti i valori di impedenza di Bode comportamenti apprezzabilmente diversi nei vari campioni; infatti, per quanto riguarda i campioni TiO2 20ZZ e TiO2 85ZZ abbiamo alti e stabili valori partendo dalle basse frequenze che ci indicano una zona di resistenza a corrosione, spostandoci tuttavia verso frequenze più alte i valori di resistenza calano sino al raggiungimento del valore minimo indicante la resistenza della soluzione. Nel caso del campione TiO2 40ZZ abbiamo una graduale ma continua diminuzione del valore di impedenza con l'aumentare delle frequenze, mentre per quanto riguarda TiO2 60ZZ questa diminuzione è ancora più rapida.

3.4.2.2 *Analisi di Nyquist*

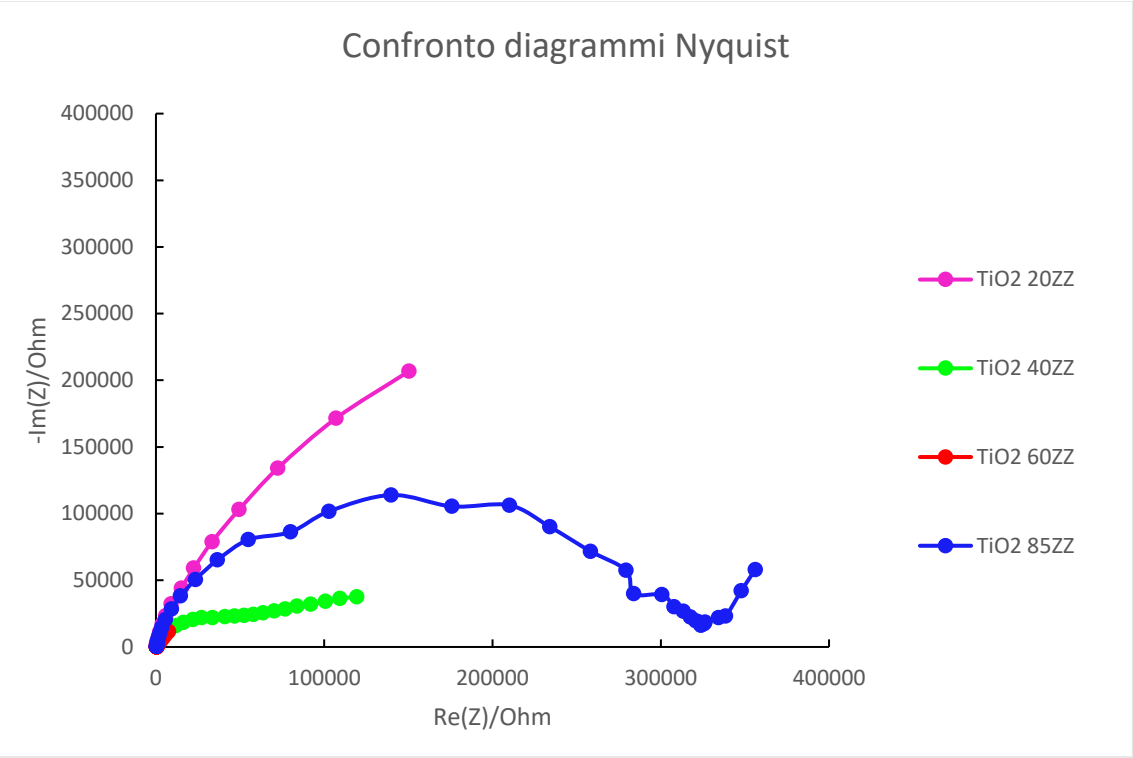

Figura 3.29: Confronto diagrammi Nyquist

Dal grafico di confronto di Nyquist per i vari campioni si nota come i campioni TiO2 20ZZ e TiO2 85ZZ presentino maggior pendenza delle curve e quindi maggior resistenza a corrosione, per quanto riguarda TiO2 40ZZ possiamo osservare un comportamento con parziale influsso diffusivo, mentre riguardo il campione TiO2 60ZZ questo comportamento diffusivo è preponderante, possiamo attribuire queste differenze nei comportamenti ad una differenza di densità nei campioni.

3.4.3 Simulazione con circuito equivalente

Per lo studio di questo coating è stato scelto un circuito equivalente più complesso rispetto al precedente, questo poiché il circuito Randles R(QR) forniva risultati che presentavano un livello di errore elevato, si è quindi usato un circuito R(Q(RW))(QR), seppur all'apparenza complesso esso simula bene la presenza di coating superficiale, i valori delle varie componenti di questo circuito sono:

	R_1 [OHM]	CPE_1, YO [S·SEC^N]	FREQ POWE R_1, N [0<N<1]	R_2 [OHM]	WARBURG, YO [S·SEC^.5]	CPE_2, YO [S·SEC^N]	FREQ POWE R_2, N [0<N<1]	R_3 [OHM]
TI-20ZZ	0.01	5.079E^-9	0.8612	3.76E^5	1.726E^-7	1.483E^-8	0.9831	6.49E^5
TI-40ZZ	1000	1.608E^-9	0.8409	4.261E^4	0.00001219	3.787E^-7	0.4877	2.194E^5
TI-60ZZ	46.47	0.000502	0.7242	1.173E^5	0.0009084	4.627E^-7	0.6399	435.8
TI-85ZZ	248.2	7.34E^-8	0.8375	2.678E^5	6.125E^-5	3.483E^-8	1	4.269E^4

Tabella rappresentante l'errore relativo %:

	REL. STD. ERR. R_1 [OHM]	REL. STD. ERR. CPE_1, YO [S·SEC^N]	REL. STD. ERR. FREQ POWE R_1, N [0<N<1]	REL. STD. ERR. R_2 [OHM]	REL. STD. ERR. WARBURG, YO [S·SEC^.5]	REL. STD. ERR. CPE_2, YO [S·SEC^N]	REL. STD. ERR. FREQ POWE R_2, N [0<N<1]	REL. STD. ERR. R_3 [OHM]
TI-20ZZ	1,075E^12	27,32	3,17	36,75	56,51	61,91	18,52	25,22
TI-40ZZ	3,759E^7	58,82	6,724	16,1	34,35	15,2	7,478	5,963
TI-60ZZ	68,44	0,9277	0,7942	39,34	876,3	23,2	4,586	7,619
TI-85ZZ	4,395	13,51	0,9825	5,921	12,11	24,83	5,705	37,97

Si noti come i valori di R1 dei campioni Ti-20ZZ e Ti-85ZZ non si avvicinino al valore esatto ma siano errati, in quanto in questi campioni vi è stato fenomeno di rottura del substrato vetroso e una fuoriuscita di liquido dalla cella di analisi, questo dato tuttavia non è di grande importanza, in quanto R1 fa riferimento alla resistenza della soluzione.

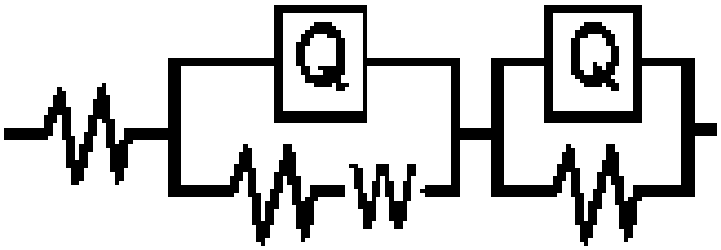

Figura 3.30: Rappresentazione del circuito equivalente utilizzato

Questo tipo di circuito considera il coating come composto da due sezioni, una meno compatta ed una più compatta, nella prima parte tiene in considerazione la componente di diffusione presente soprattutto nel campione Ti-40ZZ e Ti-60ZZ, con l'elemento W, chiamato elemento di Warburg, la diffusione è infatti associata ad una zona di materiale meno compatta e questo si può osservare anche dai grafici di Nyquist, essa è rappresentata da una primo andamento a curva del grafico seguito da un raddrizzamento di essa associato ai processi diffusivi.

4 CONCLUSIONI

Dai risultati ottenuti possiamo ottenere le seguenti conclusioni:

4.1 Lega ad alta entropia

Per quanto riguarda i campioni 1C e 1T entrambi soddisfano i requisiti riguardanti la soglia minima di rateo di corrosione per applicazioni in vivo, va considerato inoltre che i campioni sono stati testati in acqua marina, quindi in un ambiente con una concentrazione di cloruro maggiore rispetto la condizione fisiologica, un secondo test con fluidi biologici simulati potrebbe essere condotto per valutare il nuovo rateo di corrosione, un successivo test da condurre sarà quello per valutare la perdita di ioni metallici nel mezzo biologico, ed successivo saggio di biocompatibilità´. Confrontando le proprietà di resistenza a corrosione dei nostri campioni si è notato come i campioni 1L,1C, 1T presentino proprietà resistenza a corrosione migliori rispetto quelle della lega SS316L, fatta unica eccezione il caso del rateo di corrosione del campione 1L leggermente inferiore a quello del nostro acciaio, questo ci permette di pensare a possibili applicazioni in campo biologico di questo materiale, previ controlli di biocompatibilità´. In seguito, si è svolto un confronto con saggio di microdurezza con il campione acciaio SS316L e si è notato come tutti i campioni di lega ad alta entropia presentino proprietà meccaniche migliori rispetto ad esso, pur mantenendo una densità minore, questo ci fa pensare a possibili applicazioni in attrezzature chirurgiche sottoposte a sforzi, come bisturi, pinze, scalpelli, questo permetterebbe di ridurre gli sprechi in ambito medico, ottenendo infatti attrezzi con maggior resistenza a corrosione e maggior resistenza a impatto.

Vanno fatte però delle considerazioni sui costi di produzione, per ottenere i campioni di lega ad alta entropia è stato utilizzato un processo di fusione gtaw manuale, che è abbastanza costoso e non sostenibile per produzioni di massa, si possono sfruttare in alternativa metodi automatizzati; tuttavia, i macchinari per automatizzare il processo risultano costosi, bisogna quindi valutare il reale vantaggio del loro utilizzo. Il processo di coating inoltre potrebbe risultare poco efficace se si utilizza un processo di fusione e rifusione, per questioni riguardanti i tempi di lavoro e la complessità della geometria degli elementi da ricoprire, valide alternative potrebbero essere processi a spruzzo metallico o a spruzzo metallico al plasma, processi che nonostante limitati ad oggetti con forme semplici potrebbero permettere di velocizzare il processo e aumentare il numero di oggetti ricoperti per applicazione.

4.2 Film in microfibre di titanio

Riguardo il coating composto in microfibre di titanio, in seguito ai risultati ottenuti riteniamo possano esservi applicazioni in ambito protesico come mezzo di protezione, sappiamo infatti

essere composto da un materiale biocompatibile e che possiede ottime proprietà di resistenza a fenomeni corrosivi, la sua applicazione permetterebbe quindi di ottenere una buona protezione del manufatto ,grazie alla formazione di film passivo superficiale, senza andare ad influire sulle proprietà meccaniche di esso e senza aumentarne il peso. E' stato inoltre dimostrato che nel caso di microfibre in Ti6Al4V esse favoriscano grazie alla loro struttura adesione di osteoblasti, come una normale superficie di Ti6Al4V [61], e possiedano anche proprietà antibatteriche, rendendone difficile la colonizzazione da parte di essi , presentando i nostri campioni struttura simile, ci si può aspettare un effetto di migliorata adesione da parte degli osteoblasti rispetto una normale superficie ricoperta in titanio, interessante può quindi essere la valutazione di questo fenomeno nel nostro caso.

Interessante inoltre è lo studio di questo materiale per quanto riguarda i sensori per applicazioni a contatto con mezzo biologico, le sue proprietà termiche, elettriche ed ottiche, unite alla possibilità con controllare la forma delle fibre di cui è composto e alle sue ottime proprietà di resistenza a corrosione fanno si che possano essere pensate applicazioni in questo ambito.

Bisogna considerare che il processo produttivo, il GLAD sputtering, è una variazione del processo OAD e questo tipo di processo risulta molto costoso, permette però di ottenere strutture verticali con architettura complessa, in futuro miglioramenti su questa tecnica potrebbero essere introdotti, attualmente infatti presenta problematiche come un basso rateo di deposizione del materiale, basso spessore del film e bassa area di substrato da poter ricoprire.

5 BIBLIOGRAFIA

[1] B. D. Ratner and G. Zhang, 'A History of Biomaterials', in *Biomaterials Science*, Elsevier, 2020, pp. 21–34. doi: 10.1016/B978-0-12-816137-1.00002-7.

[2] 'The Kennewick Man Finally Freed to Share His Secrets | History| Smithsonian Magazine'. Accessed: Apr. 03, 2024. [Online]. Available: https://www.smithsonianmag.com/history/kennewick-man-finally-freed-share-his-secrets-180952462/

[3] 'Introduction of the Vitallium Dental Screw Implant | IADR'. Accessed: Apr. 03, 2024. [Online]. Available: https://www.iadr100.org/timeline/introduction-of-the-vitallium-dental-screw-implant/

[4] M. Vallet-Regí, 'Evolution of Biomaterials', *Front Mater*, vol. 9, Mar. 2022, doi: 10.3389/fmats.2022.864016.

[5] G. A. dos Santos, 'The Importance of Metallic Materials as Biomaterials', *Advances in Tissue Engineering & Regenerative Medicine: Open Access*, vol. 3, no. 1, Oct. 2017, doi: 10.15406/atroa.2017.03.00054.

[6] '(a) Stainless steel (316L) hip prosthesis that fractured after about 4... | Download Scientific Diagram'. Accessed: Apr. 03, 2024. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/figure/a-Stainless-steel-316L-hip-prosthesis-that-fractured-after-about-4-to-5-years-in-use_fig1_226481308

[7] H. P. Tang, P. Zhao, C. S. Xiang, N. Liu, and L. Jia, 'Ti-6Al-4V orthopedic implants made by selective electron beam melting', *Titanium in Medical and Dental Applications*, pp. 239–249, Jan. 2018, doi: 10.1016/B978-0-12-812456-7.00011-1.

[8] 'Cobalt Chromium Poisoning - Metal Hip Replacements'. Accessed: Apr. 02, 2024. [Online]. Available: https://www.mctlaw.com/joint-replacement/cobalt-chromium-poisoning/

[9] P. Maurya *et al.*, 'Albumin-based nanomaterials in drug delivery and biomedical applications', *Biopolymer-Based Nanomaterials in Drug Delivery and Biomedical Applications*, pp. 465–496, Jan. 2021, doi: 10.1016/B978-0-12-820874-8.00012-9.

[10] 'CoCr / NEM - Hufschmied Zerspanungssysteme GmbH'. Accessed: Apr. 04, 2024. [Online]. Available: https://www.hufschmied.net/en/material/dental-material/cocr-nem/

[11] Y. Zou, S. Maiti, W. Steurer, and R. Spolenak, 'Size-dependent plasticity in an Nb25Mo25Ta25W25 refractory high-entropy alloy', *Acta Mater*, vol. 65, pp. 85–97, Feb. 2014, doi: 10.1016/J.ACTAMAT.2013.11.049.

[12] T. Ron, A. Shirizly, and E. Aghion, 'Additive Manufacturing Technologies of High Entropy Alloys (HEA): Review and Prospects', *Materials 2023, Vol. 16, Page 2454*, vol. 16, no. 6, p. 2454, Mar. 2023, doi: 10.3390/MA16062454.

[13] J. W. Y. and S. R. B.S. Murty, *High Entropy Alloys*. Elsevier, 2014. doi: 10.1016/C2013-0-14235-3.

[14] X. Ma, P. Ruggiero, R. Bhattacharya, O. N. Senkov, and A. K. Rai, 'Evaluation of New High Entropy Alloy as Thermal Sprayed Bondcoat in Thermal Barrier Coatings', *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 31, no. 4, pp. 1011–1020, Apr. 2022, doi: 10.1007/S11666-021-01279-8/FIGURES/5.

[15] E. P. George, D. Raabe, and R. O. Ritchie, 'High-entropy alloys', *Nat Rev Mater*, vol. 4, no. 8, pp. 515–534, Jun. 2019, doi: 10.1038/s41578-019-0121-4.

[16] '2018 TIG Welding Handbook: How To Advice, Advantages & Free Brochure'. Accessed: Apr. 07, 2024. [Online]. Available: https://www.weldinghandbook.com/tig-welding/

[17] Katie Grace Carpenter, 'Scientists Say: Polymer'. Accessed: Apr. 02, 2024. [Online]. Available: https://www.snexplores.org/article/scientists-say-polymer

[18] B. H. Cipriano *et al.*, 'Superabsorbent hydrogels that are robust and highly stretchable', *Macromolecules*, vol. 47, no. 13, pp. 4445–4452, Jul. 2014, doi: 10.1021/MA500882N.

[19] Steven M. Kurtz, 'Chapter 2 Ceramic Hip Designs, Manufacturing, and Reliability'. Accessed: Apr. 02, 2024. [Online]. Available: https://biomed.drexel.edu/orthoceramics/Encyclopedia/chapter2.html

[20] N. I. Khan and S. Halder, 'Self-healing fiber-reinforced polymer composites for their potential structural applications', *Self-Healing Polymer-Based Systems*, pp. 455–472, Jan. 2020, doi: 10.1016/B978-0-12-818450-9.00015-5.

[21] F. Croisier and C. Jérôme, 'Chitosan-based biomaterials for tissue engineering', *Eur Polym J*, vol. 49, no. 4, pp. 780–792, Apr. 2013, doi: 10.1016/J.EURPOLYMJ.2012.12.009.

[22] ‘Stent periférico - XOLO™ - InSitu Technologies - de nitinol / autoexpandible’. Accessed: Apr. 02, 2024. [Online]. Available: https://www.medicalexpo.es/prod/insitu-technologies/product-90155-573459.html

[23] A. Civantos, E. Martínez-Campos, V. Ramos, C. Elvira, A. Gallardo, and A. Abarrategi, ‘Titanium Coatings and Surface Modifications: Toward Clinically Useful Bioactive Implants’, *ACS Biomater Sci Eng*, vol. 3, no. 7, pp. 1245–1261, Jul. 2017, doi: 10.1021/acsbiomaterials.6b00604.

[24] P. Pedrosa *et al.*, ‘Nano-sculptured Janus-like TiAg thin films obliquely deposited by GLAD co-sputtering for temperature sensing’, *Nanotechnology*, vol. 29, no. 35, p. 355706, Aug. 2018, doi: 10.1088/1361-6528/aacba8.

[25] ‘Bhopal Gas Tragedy, 1984 Bhopal Gas Tragedy: One Of The World’s Major Industrial Accidents’. Accessed: Apr. 02, 2024. [Online]. Available: https://www.ndtv.com/india-news/bhopal-gas-tragedy-1984-one-of-the-worlds-major-industrial-accidents-4626867

[26] ‘Erika trial sparks European debate | News | Maritime Journal’. Accessed: Apr. 02, 2024. [Online]. Available: https://www.maritimejournal.com/erika-trial-sparks-european-debate/510669.article

[27] M. Morgese, F. Ansari, M. Domaneschi, and G. P. Cimellaro, ‘Post-collapse analysis of Morandi’s Polcevera viaduct in Genoa Italy’, *J Civ Struct Health Monit*, vol. 10, no. 1, pp. 69–85, Feb. 2020, doi: 10.1007/s13349-019-00370-7.

[28] ‘Ponte Morandi, in aula le immagini dei cavi corrosi. I periti: “Controlli carenti per anni” - Genova 24’. Accessed: Apr. 03, 2024. [Online]. Available: https://www.genova24.it/2021/02/ponte-morandi-in-aula-le-immagini-dei-cavi-corrosi-i-periti-controlli-carenti-per-anni-250206/

[29] ‘Failure Modes In Modular Total Joint Implants - Biomaterials for Osseointegration and Novel Engineering’. Accessed: Apr. 03, 2024. [Online]. Available: http://danieli.wikidot.com/failure-modes-in-modular-total-joint-implants

[30] F. King, ‘General corrosion in nuclear reactor components and nuclear waste disposal systems’, *Nuclear Corrosion Science and Engineering*, pp. 77–103, 2012, doi: 10.1533/9780857095343.2.77.

[31] C. Vargel, ‘Galvanic Corrosion’, *Corrosion of Aluminium*, pp. 149–164, 2004, doi: 10.1016/B978-008044495-6/50013-6.

[32] C. Vargel, ‘Pitting corrosion’, *Corrosion of Aluminium*, pp. 163–183, 2020, doi: 10.1016/B978-0-08-099925-8.00014-4.

[33] I. B. Beech, J. A. Sunner, C. R. Arciola, and P. Cristiani, ‘Microbially-influenced corrosion: damage to prostheses, delight for bacteria’, *Int J Artif Organs*, vol. 29, no. 4, pp. 443–452, 2006, doi: 10.1177/039139880602900415.

[34] I. B. Beech and J. A. Sunner, ‘Chapter 14: Biocorrosion in drinking water distribution systems’, *Interface Science and Technology*, vol. 10, no. C, pp. 245–255, 2006, doi: 10.1016/S1573-4285(06)80083-9.

[35] B. C. Syrett and S. Begum, ‘Corrosion, Crevice’, *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, 2016, doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.02709-0.

[36] ‘Crevice Corrosion: Causes and Avoidance Tips - Unified Alloys’. Accessed: Apr. 02, 2024. [Online]. Available: https://www.unifiedalloys.com/blog/crevice-corrosion-causes

[37] A. Kausar, ‘Advances in anti-corrosive coatings of polymer/graphene nanocomposites’, *Graphene to Polymer/Graphene Nanocomposites*, pp. 145–172, 2022, doi: 10.1016/B978-0-323-90937-2.00006-X.

[38] F. Khelifa, Y. Habibi, F. Benard, and P. Dubois, ‘Smart acrylic coatings containing silica particles for corrosion protection of aluminum and other metals’, *Handbook of Smart Coatings for Materials Protection*, pp. 423–458, Feb. 2014, doi: 10.1533/9780857096883.2.423.

[39] ‘Sacrificial Coating’. Accessed: Apr. 02, 2024. [Online]. Available: https://www.corrosionpedia.com/definition/993/sacrificial-coating

[40] ‘(PDF) GALVANIZING PROCESS IN REMOVABLE PROSTHESES-AN UP- TO-DATE OVERVIEW’. Accessed: Apr. 02, 2024. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/342215447_GALVANIZING_PROCESS_IN_REMOVABLE_PROSTHESES-AN_UP-_TO-DATE_OVERVIEW

[41] R. Shah, B. Gashi, S. Hoque, M. Marian, and A. Rosenkranz, ‘Enhancing mechanical and biomedical properties of protheses - Surface and material design’, *Surfaces and Interfaces*, vol. 27, p. 101498, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.SURFIN.2021.101498.

[42] D. W. Rathod, ‘Comprehensive analysis of gas tungsten arc welding technique for Ni-base weld overlay’, *Advanced Welding and Deforming*, pp. 105–126, Jan. 2021, doi: 10.1016/B978-0-12-822049-8.00004-9.

[43] R. Norsworthy, ‘Understanding corrosion in underground pipelines: Basic principles’, *Underground Pipeline Corrosion: Detection, Analysis and Prevention*, pp. 3–34, 2014, doi: 10.1533/9780857099266.1.3.

[44] ‘Open Circuit Potential’. Accessed: Apr. 02, 2024. [Online]. Available: https://www.corrosionpedia.com/definition/834/open-circuit-potential-ocp

[45] I. E. Campos-Silva and G. A. Rodríguez-Castro, ‘Boriding to improve the mechanical properties and corrosion resistance of steels’, *Thermochemical Surface Engineering of Steels: Improving Materials Performance*, pp. 651–702, 2015, doi: 10.1533/9780857096524.5.651.

[46] ‘Linear Polarization Resistance’. Accessed: Apr. 02, 2024. [Online]. Available: https://www.corrosionpedia.com/definition/1379/linear-polarization-resistance-lpr

[47] ‘Determinazione della velocità di corrosione con INTELLO | Metrohm’. Accessed: Apr. 02, 2024. [Online]. Available: https://www.metrohm.com/it_it/applications/application-notes/autolab-applikationen-anautolab/an-cor-019.html

[48] R. A. M. Anaee and M. H. Abdulmajeed, ‘Tribocorrosion’, *Advances in Tribology*, Oct. 2016, doi: 10.5772/63657.

[49] ‘A hypothetical Tafel plot. | Download Scientific Diagram’. Accessed: Apr. 03, 2024. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/figure/A-hypothetical-Tafel-plot_fig7_309456645

[50] ‘Kinetics of Corrosion - the Tafel Equation’. Accessed: Apr. 02, 2024. [Online]. Available: https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/aqueous_corrosion/tafel.php

[51] S. Shrestha, ‘Calculating Corrosion Rates From a Tafel Plot Making the next generation of electrochemistry instruments truly accessible worldwide’.

[52] A. Nishikata, Y. Ichihara, and T. Tsuru, ‘An application of electrochemical impedance spectroscopy to atmospheric corrosion study’, *Corros Sci*, vol. 37, no. 6, pp. 897–911, Jun. 1995, doi: 10.1016/0010-938X(95)00002-2.

[53] A. C. Lazanas and M. I. Prodromidis, 'Electrochemical Impedance Spectroscopy─A Tutorial', *ACS Measurement Science Au*, vol. 3, no. 3, pp. 162–193, Jun. 2023, doi: 10.1021/ACSMEASURESCIAU.2C00070/ASSET/IMAGES/LARGE/TG2C00070_0032.JPEG.

[54] 'Basics of EIS: Electrochemical Research-Impedance Gamry Instruments'. Accessed: Apr. 02, 2024. [Online]. Available: https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/

[55] R. E. Smallman and A. H. W. Ngan, 'Characterization and Analysis', *Modern Physical Metallurgy*, pp. 159–250, 2014, doi: 10.1016/B978-0-08-098204-5.00005-5.

[56] S. By and A. Etor, 'Electrochemical Measurement of Crevice Corrosion of Type AISI 304 Stainless Steel'.

[57] N. Eliaz, 'Corrosion of Metallic Biomaterials: A Review', *Materials*, vol. 12, no. 3, Jan. 2019, doi: 10.3390/MA12030407.

[58] 'Nyquist plot - PalmSens'. Accessed: Apr. 02, 2024. [Online]. Available: https://www.palmsens.com/knowledgebase-topic/nyquist-plot/

[59] R. Davalos Monteiro, J. van de Wetering, B. Krawczyk, and D. L. Engelberg, 'Corrosion Behaviour of Type 316L Stainless Steel in Hot Caustic Aqueous Environments', *Metals and Materials International*, vol. 26, no. 5, pp. 630–640, May 2020, doi: 10.1007/S12540-019-00403-2/FIGURES/10.

[60] M. Sugavaneswaran and A. Kulkarni, 'Effect of cryogenic treatment on the wear behavior of additive manufactured 316L stainless steel', *Tribology in Industry*, vol. 41, no. 1, pp. 33–42, Mar. 2019, doi: 10.24874/TI.2019.41.01.04.

[61] I. Izquierdo-Barba *et al.*, 'Nanocolumnar coatings with selective behavior towards osteoblast and Staphylococcus aureus proliferation', *Acta Biomater*, vol. 15, pp. 20–28, Mar. 2015, doi: 10.1016/J.ACTBIO.2014.12.023.

6 APPENDICE

Viene successivamente inserito in appendice un articolo svolto in collaborazione con l'università de Las Palmas de Gran Canaria con cui è stato svolto il mio periodo di mobilità e l'università di Minho da cui ci sono stati gentilmente forniti i campioni per svolgere le analisi.

L'articolo è stato pubblicato come paper di partecipazione per la conferenza M&M (Microscopy and Microanalisys) 2024, Cleveland, Ohio.

6.1 APPENDICE 1: Corrosion Behavior of a Titanium Nanostructured Surface Fabricated by Glancing Angle Sputter Deposition

Corrosion Behavior of a Titanium Nanostructured Surface Fabricated by Glancing Angle Sputter Deposition

Matteo Bertapelle[1], Joel Borges[2,3], Julia Mirza-Rosca[4,5], Filipe Vaz[2,3,5]

[1] Department of Information Engineering, University of Padova, Padova, PD, Italia

[2] Physics Centre of Minho and Porto Universities (CF-UM-UP), University of Minho, 4710-057, Braga, Portugal

[3] LaPMET - Laboratory of Physics for Materials and Emergent Technologies, University of Minho, 4710-057, Braga, Portugal

[4] Mechanical Engineering Department, University of Las Palmas de Gran Canaria, Las Palmas de Gran Canaria, Spain

[5] Transilvania University of Brasov, Materials Engineering and Welding Department, Brasov, Romania

* Correspondence author: julia.mirza@ulpgc.es

Introduction

The optical, thermal and electrical properties of thin porous films provide an advantage in the optimization of several devices' performance, allowing them to tailor their response according to the particular requirements of the envisaged application. Furthermore, porous thin films and highly structured growth geometries, characterized by low and graded refractive index (tuned along the film thickness), are highly desirable for optical applications, such as antireflection coatings [1-3] and flexible optical-based sensors [4,5]. The fact is that the effective properties

of highly porous materials are determined by the spatial configuration of voids and porosity, namely their size, shape and distribution [6].

To identify the optimal roughness and/or porosity of a thin film surface that can respond more adequately to a given application requirement, several different systems have been optimized, using a wide variety of deposition techniques, configurations and geometries. Glancing Angle Deposition (GLAD) is a promising technique for preparing nanostructured thin films, including metallic or intermetallic, oxides and nitrides, and carbides, among others, using environmentally friendly magnetron sputtering processes. The production of nano-designed thin films using GLAD is an invaluable emerging tool to optimize the material's physicochemical behaviour, allowing to tailor the mechanical, electrical, optical, and bioactive properties [7].

This study aimed to investigate how the corrosion behaviour of titanium thin films is influenced by sculptured and surface-patterned nanofeatures produced by using special growing geometries. For this, titanium thin films with different nanostructures and approximately the same thickness (0.90 ± 0.01 μm) were prepared, and their corrosion responses were evaluated.

Experimental

Experimental design and deposition conditions

The titanium thin films were prepared by GLAD in a DC magnetron sputtering equipment, using a custom-made deposition system [8]. The two zigzag-like films were prepared by changing the main direction of impinging particles, α, between 20° and 40°, adding the 180º azimuthal rotation (ϕ) to obtain the zigzag-like geometry. A schematic of the deposition system is depicted in Fig. 1 and the details about GLAD geometry and specificities can be found elsewhere [8]. The thin films were grown in an alternate inclined structure (to achieve 2 complete zigzags), varying the inclination angle of the imping particles, α, between 20º and 40º in both directions.

During the depositions, a pure Ti rectangular target (200×100×6 mm^3, 99.99% purity) was sputtered with a current density of 75 A/m^2, using a gas atmosphere composed of pure Ar (flow of 25 sccm, corresponding to a partial pressure of 3.5×10^{-1} Pa). The base pressure was kept below 5×10^{-4} Pa in all depositions. Before the depositions, the substrates were cleaned with ethanol to remove molecular layers of contaminants from the surfaces. To increase the surface energy and the thin films' adhesion, the substrates were plasma-activated [9], using a low-pressure Plasma Cleaner (Diener Electronic Zepto Model, Ebhausen, Germany), equipped

with a 13.56 MHz RF generator. The treatments were carried out in a pure Ar atmosphere (0.80 mbar) for 15 min, applying a 50 W power.

The deposition time was adjusted to prepare different the samples with a similar thickness, which was set to be about 0.90 ± 0.01 μm. Glass and silicon (boron doped, p-type, monocrystalline [100] orientation) substrates were used in all depositions, placed in a grounded GLAD substrate holder, Fig. 1.

Characterization

The thickness and microstructural characteristics of the thin films were assessed by Scanning Electron Microscopy (SEM), using a high-resolution microscope (FEI Nova NanoSEM 200). The surface morphology of the films, namely roughness and porosity, was studied by Atomic Force Microscopy (AFM), using a high-resolution Nano-Observer AFM microscope (Concept Scientific Instruments), in resonant mode. Scan sizes of 10×10 μm^2 were carried out in each sample, at a resolution of 1024×1024 px^2 and 1 line/s scan speed.

The specimens were subjected to corrosion testing in simulated body fluid (a Ringer Grifols solution) using a Biologic SP-150 potentiostat. The EIS test was performed by measuring individual sine waves at frequencies ranging from 10^{-1} to 10^5 Hz for both types of samples, following the applicable standard ISO 16773-1-4:2016. Through analysis of the gathered spectra, it was possible to establish a relationship between the chemical and physical characteristics of the synthesized alloys and the continuing electrochemical process.

Results and discussion

Fig. 1 presents the geometrical scheme for the deposition of sputtered species from a target by GLAD. The two analysed samples were named by the inclination growth angle, 20ZZ (prepared with a 20º zigzag architecture, Fig. 1) and 40ZZ (prepared with a 40º zigzag architecture, Fig. 1). The obtained zigzag structures were observed and characterized by SEM. Fig. 2 shows the surface and cross-section features of the films (the last used also to obtain the thickness of the films), together with the surface images of the two samples, obtained by atomic force microscopy (AFM). The root mean square (RMS) roughness obtained by the AFM images analysis was found to be 8 nm for the 20ZZ sample (20º zigzag architecture, Fig. 1), while for the 40ZZ (40º zigzag, Fig. 1) sample, the value was determined to be 15 nm.

To further demonstrate the impact of the deposition angle and the correspondent roughness/porosity evolution in the films' behavior, the corrosion resistance, the

electrochemical tests, including corrosion potential vs time, the potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), were performed on the samples.

From Fig. 3a), it can be perceived that while the sample prepared at 20º (sample 20ZZ) achieved a passivation state, while the the sample prepared at 40º (40ZZ) was still corroding after 1 hour of immersion in Ringer solution. Moreover, the observed positive shift in E_{corr} (see Fig. 3b), and the decrease in corrosion current, provided additional evidence supporting the improved corrosion resistance of the sample prepared at a 20º zigzag structure. This shows a significant effect of the surface features on the films behavior, providing further evidence on the importance of the GLAD geometry to obtain materials with tailored response.

The EIS spectra measured for the two samples are presented as Nyquist complex plane plots in Fig. 4. The spectrum of sample 20ZZ (20º zigzag geometry, Fig. 1) is characterized by a single constant time (visualized by a capacitive loop discerned for the passive film), which can be associated with a parallel RC connection [10] in the electrical equivalent circuit. Two well-separated time constants can be observed in the spectrum of the 40ZZ (40º zigzag geometry, Fig. 1) sample; there is a linear region in the low-frequency end of the spectrum suggesting that diffusion might play a crucial part in the corrosion process [11]. This, combined with the relatively low impedance magnitude measured for this sample, might imply that the thin film was more porous (rougher surfaces as actually demonstrated by the AFM results) in this case and offered less diffusional resistance.

Conclusions

The results from this work show that it is possible to tailor the surface characteristics of a thin film by simply varying the angle of the deposition. As the angle of deposition increases, the corrosion resistance decreases due to the shadow effect of the growing process that increases the porosity/roughness of the film and hence the active surface area.

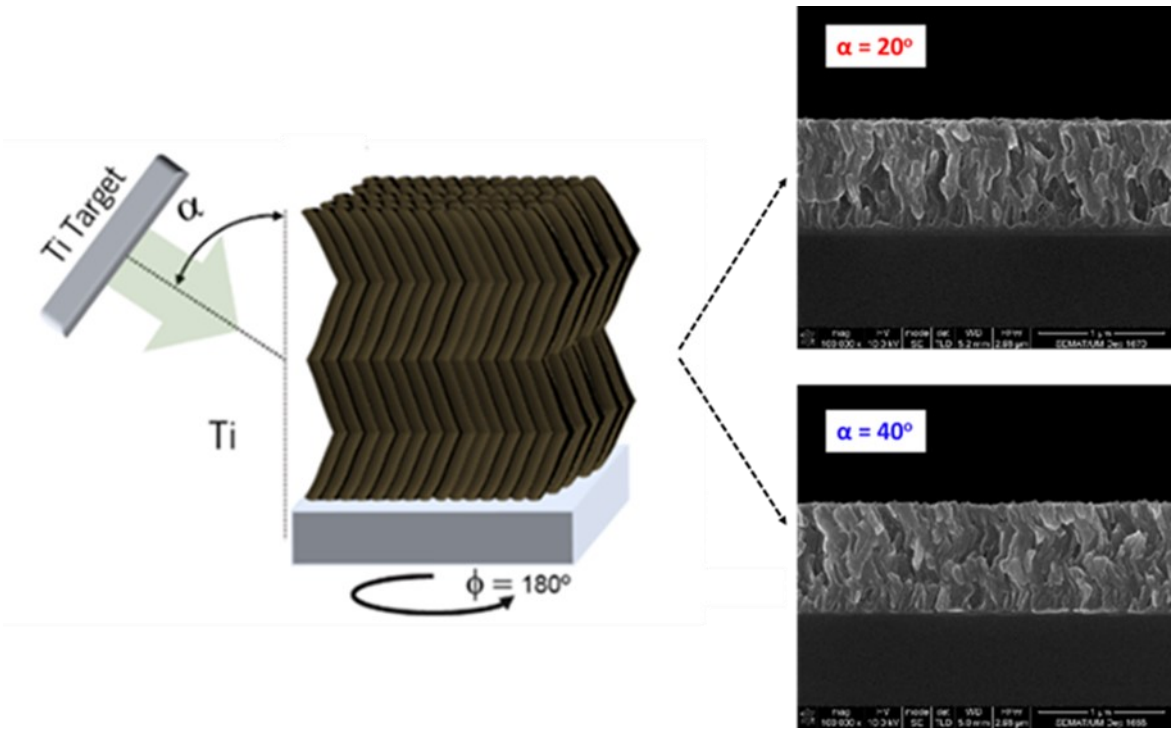

Fig. 1. Geometry of the GLAD method used for the preparation of the Ti thin films and SEM micrographs obtained is cross-sectional view.

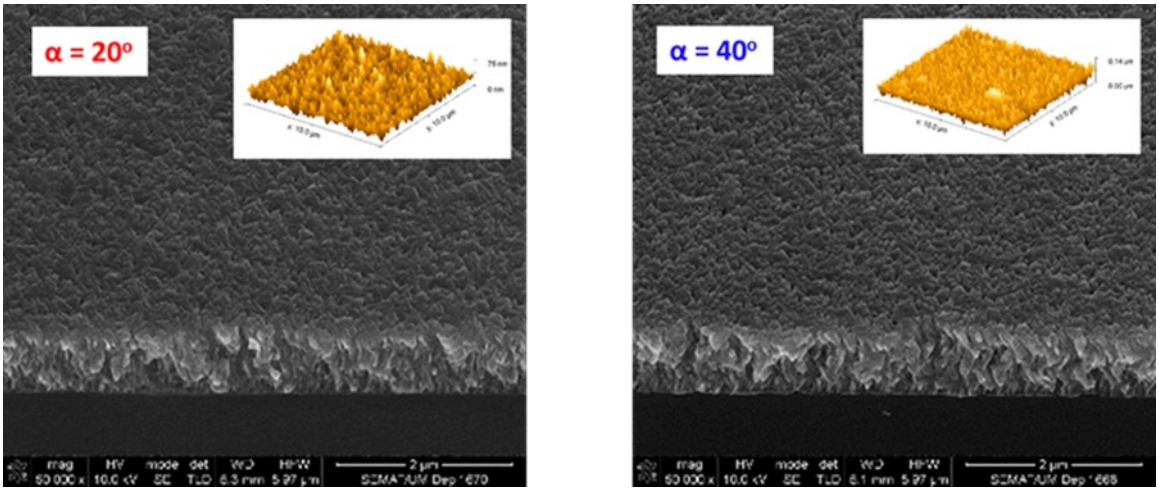

Fig. 2. SEM micrographs, observed in tilted anggles, and AFM images of the film's surface.

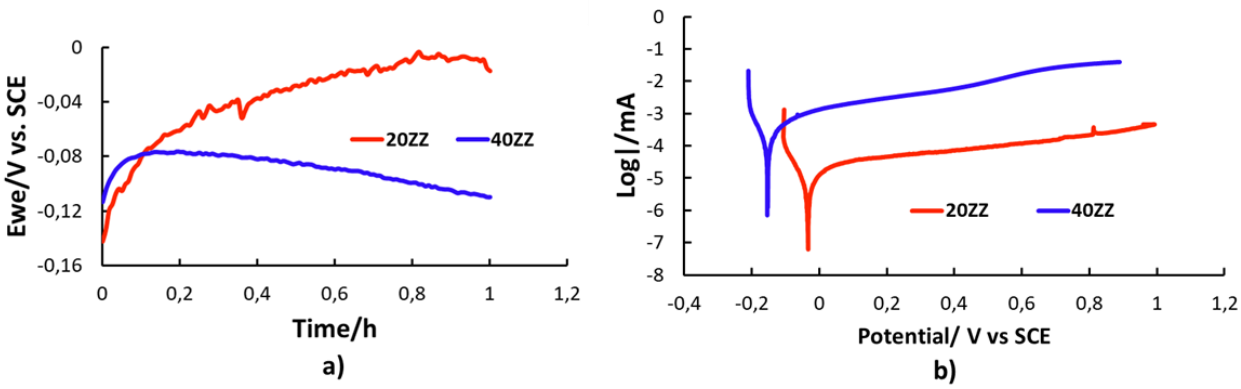

Fig. 3. a) Open circuit potential vs time for both samples during immersion time. b) Potentiodynamic polarization curves of the samples in Ringer solution.

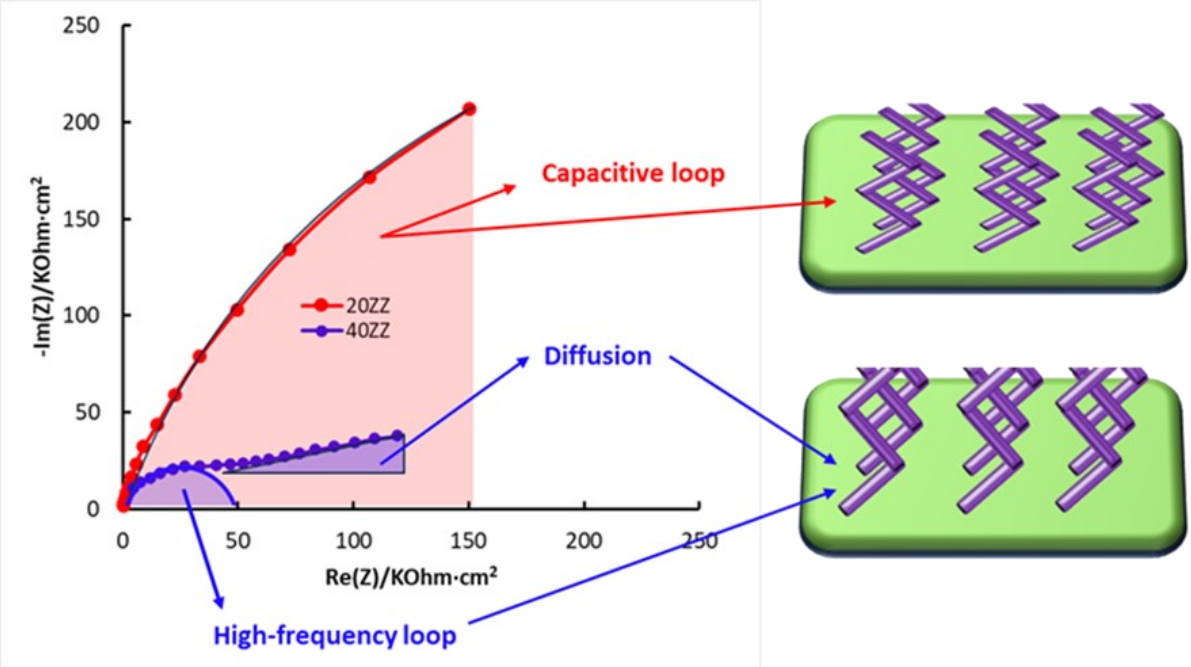

Fig. 4. Nyquist plots for the samples immersed in Ringer solution.

References

1. K. Katagiri et.al, Polym. J. **47** (2015) 190–194. https://doi.org/10.1038/pj.2014.104.

2. S.R. Kennedy, M.J. Brett, Appl. Opt. **42** (2003) 4573. https://doi.org/10.1364/AO.42.004573.

3. T. Chaikeeree et al., Opt. Mater. (Amst). **121** (2021) 111545, https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111545.

4. P. Girault et al., Opt. Mater. (Amst). **72** (2017) 596–601, https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.
07.005.

5. M.S. Rodrigues et al., Appl. Sci. **11** (2021) 5388. https://doi.org/10.3390/app11125388.

6. N. Shpigel et.al., Nat. Commun. **10** (2019) 4394. https://doi.org/10.1038/s41467-019-12277-4.

7. A. Barranco et al., Prog. Mater. Sci. **76** (2016) 59–153. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.
2015.06.003.

8. M.S. Rodrigues et al., Nanotechnology **30** (2019), 225701, https://doi.org/ 10.1088/1361-6528/ab068e.

9. P. Pedrosa et al., Plasma Process. Polym. **13** (2016) 341–354, https://doi.org/10.1002/ppap.201500063.

10. Vasilescu et al., Materials and Corrosion, **51** (2002): 413-417. https://doi.org/10.1002/1521-4176(200006)51:6<413::AID-MACO413>3.0.CO;2-3

11. Jimenez-Marcos C. et al., Bioengineering. 2022; **9(11)**:686. https://doi.org/10.3390/bioengineering9110686