



Università Politecnica delle Marche
Scuola di Dottorato di Ricerca in Scienze dell'Ingegneria
Curriculum in Ingegneria dei Materiali

Studio di materiali nanostrutturati per applicazioni nel campo biomedico

Tesi di Dottorato di:
Dott. Piergiorgio Bastianoni

Tutor Accademico:
Prof. Gianni Barucca

Coordinatore Curriculum:
Prof. Ferruccio Mandorli

15° Ciclo – Nuova Serie

Università Politecnica delle Marche
Dipartimento di Scienze e Ingegneria della Materia, dell'Ambiente ed Urbanistica
(SIMAU)
Via Brecce Bianche — 60131 - Ancona, Italy

Abstract

Lo studio dei materiali riveste un ruolo di primaria importanza nella società moderna per il suo grande impatto in tutte le attività umane. In particolare i materiali nanostrutturati suscitano al giorno d'oggi un grande interesse sia dal punto di vista della ricerca di base che in ambito applicativo.

Scopo di questa tesi di Dottorato è stato lo studio di leghe metalliche per applicazioni nel campo biomedico, in particolare leghe di Co–Cr–Mo–W e Ti-6Al-4V, usate per costruire provini tramite la tecnica Additive Manufacturing (AM) di tipo DMLS (Sinterizzazione Diretta di Metalli mediante Laser), che consiste nella produzione di oggetti a partire da polveri di particolari leghe metalliche tramite fusione operata da un raggio laser ad alta potenza che, strato dopo strato, costruisce l'oggetto le cui forme geometriche sono descritte in un file CAD.

I provini ottenuti sono stati studiati sia nelle loro proprietà meccaniche sia nelle loro proprietà nanostrutturali e queste proprietà sono state studiate sia sui campioni semplicemente sinterizzati sia dopo trattamento termico seguito alla sinterizzazione.

Sono state eseguite misure di rugosità e durezza ed anche test di trazione e flessione per testare le proprietà meccaniche, mentre la diffrazione di raggi X, la microscopia elettronica (SEM, TEM, STEM, HRTEM) e la microanalisi (EDX) sono state usate per investigare la nanostruttura.

La caratterizzazione ha mostrato che per la lega Co–Cr–Mo–W si ha una trasformazione, indotta dal processo di produzione DMLS, che porta la polvere iniziale, essenzialmente costituita da fase γ -Co (cubica a facce centrate), al campione sinterizzato in cui vi è la presenza anche di fase ϵ -Co (esagonale) in forma di lamelle inserite nella matrice γ -Co. Tale configurazione è responsabile dell'alta resistenza a trazione (UTS) e durezza dei campioni sinterizzati. Dopo il trattamento termico si è riscontrato un aumento della frazione volumica della fase ϵ -Co, che modifica leggermente la dimensione media delle formazioni lamellari, inoltre dopo il trattamento termico si ha un sensibile aumento di UTS e durezza ed una forte riduzione della duttilità. Quest'ultima è attribuita ad una massiccia precipitazione di un probabile composto $\text{Co}_3(\text{Mo,W})_2\text{Si}$ con fase esagonale e alla contemporanea formazione di inclusioni ricche in Si.

Per i campioni in lega di Ti-6Al-4V, costruiti in diverse orientazioni, è stata riscontrata una bassa porosità ed alte proprietà meccaniche indipendentemente dalle orientazioni. La caratterizzazione ha mostrato una fase martensitica α' -Ti (esagonale) dopo il primo trattamento di rilassamento degli sforzi, mentre il ciclo termico induce una fase stabile $(\alpha+\beta)$ -Ti, con la fase β -Ti (cubica) che cresce al bordo-grano della α -Ti, ma le proprietà meccaniche restano comunque molto buone.

L'analisi quantitativa sulla frazione volumetrica α/β , ottenuta dagli strumenti di caratterizzazione, è stata inoltre confrontata con i risultati ottenuti per via grafica con l'applicazione software ImageJ, ottenendo un buon accordo.

Il confronto tra i test meccanici e la caratterizzazione nanostrutturale suggerisce possibili applicazioni innovative della tecnologia DMLS per la produzione di parti meccaniche in campo medico/odontoiatrico.

Abstract

The study of materials plays an important role in modern society for its great impact in all human activities. In particular, the nanostructured materials arouse nowadays a great interest both from the point of view of basic research and of applicative field.

The aim of this PhD thesis was the study of metal alloys for applications in the biomedical field. In particular alloys of Co-Cr-Mo-W and Ti-6Al-4V, were used to make samples through technical Additive Manufacturing (AM) of type DMLS (Direct Metal Laser Sintering). This technique consists in the production of objects starting from powders of special metal alloys by fusion effected by a high-power laser beam that, layer after layer, constructs the object whose geometric shapes are described in a CAD file.

The specimens obtained were studied both in their mechanical properties and in their nanostructural properties. These properties have been studied both on simply sintered samples and after heat treatment following the sintering.

Roughness and hardness measurements were performed together with tensile and bending tests to evaluate the mechanical properties. X-ray diffraction, electron microscopy (SEM, TEM, STEM, HRTEM) and microanalysis (EDX) techniques were used for investigate the nanostructure.

The analysis showed that for the alloy Co-Cr-Mo-W there is a transformation, induced by the production process DMLS, that brings the initial powder, essentially consisting of γ -Co phase (face-centered cubic), at the sintered sample in which there is also the presence of ϵ -Co phase (hexagonal) in the form of lamellae inserted in the γ -Co matrix. This configuration is responsible for the high tensile strength (UTS) and hardness of the sintered samples. After heat treatment, it was found an increase of the volumetric fraction of the ϵ -Co phase, which slightly modifies the average size of the lamellae. Also after heat treatment a significant increase in UTS and hardness, and a strong reduction of the ductility was found. The ductility reduction is attributed to a massive precipitation of a probable compound $\text{Co}_3(\text{Mo,W})_2\text{Si}$ with hexagonal phase and the simultaneous formation of inclusions rich in Si.

For Ti-6Al-4V samples, built in different orientations, a low porosity and high mechanical properties regardless of orientation were found. The analysis showed a martensitic Ti α' -phase (hexagonal) after the first relaxation treatment of efforts, while the thermal cycle induces a stable phase ($\alpha + \beta$)-Ti, with the β -Ti (cubic phase) growing at the α -Ti edge-grain. The mechanical properties remain very good.

The quantitative analysis on the volume fraction α/β was obtained by different characterization tools.

The comparison between the mechanical properties and nanostructural details suggests possible innovative applications of the DMLS technology for the production of mechanical parts in the medical and dental fields.

Ringraziamenti

Desidero ringraziare tutto il personale del dipartimento SIMAU dell'Università Politecnica delle Marche.

In particolare voglio ringraziare il Prof. Gianni Barucca, mio Tutor in questi 3 anni di Dottorato, ma soprattutto mio amico di sempre, che mi ha permesso di provare l'esperienza di Dottorato, estremamente positiva, anche a distanza di più di 20 anni dalla mia Laurea in Fisica.

Desidero inoltre ringraziare il Prof. Paolo Mengucci, per il suo costante appoggio e aiuto, il Prof. Giuseppe Majni e gli insostituibili tecnici di laboratorio Dott. Luigi Gobbi e Dott. Ing. Adriano di Cristoforo, con i quali ho condiviso molto piacevolmente gran parte del tempo di ricerca.

Infine, ma non meno importanti, desidero ringraziare il Prof. Daniele Rinaldi, la Prof.ssa Liana Lucchetti, la Dott.ssa Emmanuelle Girardin, la Dott.ssa Eleonora Santecchia.

Più che colleghi di lavoro, mi sento di dire che li sento tutti come una grande famiglia.

Infine voglio ringraziare tutto i Componenti dei Gruppi che hanno contribuito alle ricerche sviluppate in questa Tesi di Dottorato.

Indice

Introduzione.....	1
1. Microscopia Elettronica	4
1.1 Interazione elettrone-materia	5
1.2 Microscopia Elettronica a Scansione (SEM).....	8
1.2.1 Principali segnali nel SEM	10
1.3 Microscopia Elettronica a Trasmissione (TEM).....	11
1.3.1 Modalità di immagine nel TEM	14
1.4 Analisi con raggi X a dispersione di energia (EDX)	21
2. Tecniche di Additive Manufacturing (AM)	24
2.1 Prototipizzazione rapida	24
2.2 Direct Metal Laser Sintering (DMLS).....	26
3. Biomateriali e biocompatibilità.....	30
3.1 Biomateriali metallici	31
3.2 Leghe studiate	38
3.2.1 Lega Co-Cr-Mo	38
3.2.2 Lega Ti-6Al-4V	39
4. Risultati	44
4.1 Campioni di lega di Co-Cr-Mo.....	44
4.1.1 Trattamenti termici e test meccanici	45
4.1.2 Misure di durezza	48
4.1.3 Misure di rugosità superficiale	49
4.1.4 Test statistici.....	49
4.1.5 Caratterizzazione strutturale.....	49
4.1.6 Risultati sulle misure di rugosità.....	51
4.1.7 Risultati sulle misure di durezza e test meccanici.....	51
4.1.8 Superfici di rottura.....	54
4.1.9 Diffrazione con raggi X (XRD).....	55

4.1.10	Microscopia elettronica a trasmissione (TEM, STEM, HRTEM) e microanalisi (EDX)	57
4.1.11	Discussione.....	62
4.2	Campioni di lega di Ti-6Al-4V.....	66
4.2.1	Materiale di partenza e parametri di sintering.....	66
4.2.2	Test meccanici e ciclo termico	68
4.2.3	Test statistici e caratterizzazione strutturale.....	69
4.2.4	Risultati sulle misure di rugosità.....	69
4.2.5	Risultati sulle misure di durezza e test meccanici.....	70
4.2.6	Caratterizzazione morfologica e chimica (SEM, EDX).....	72
4.2.7	Caratterizzazione cristallografica (XRD).....	73
4.2.8	Microscopia elettronica a trasmissione (TEM, HRTEM, STEM) e microanalisi EDX	75
4.2.9	Discussione.....	79
5.	Conclusioni.....	84
5.1	Lega di Co-Cr-Mo	84
5.2	Lega di Ti-6Al-4V	85
	Riferimenti.....	87
	Pubblicazioni	101

Introduzione

La sinterizzazione diretta di metalli tramite fusione operata da laser (DMLS – Direct Metal Laser Sintering) è una tecnologia di tipo Additive Manufacturing (AM) basata su un raggio laser ad alta potenza che localmente fonde una polvere metallica e, strato dopo strato, costruisce un oggetto le cui caratteristiche geometriche sono descritte in un file ottenuto ad esempio da un software di tipo CAD (Computer-Aided Drafting). La tecnologia DMLS permette di ottenere oggetti finiti in un singolo processo produttivo, risparmiando tempo ed aumentando l'efficienza produttiva.

La tecnologia DMLS è particolarmente adatta per la costruzione di protesi ortopediche ed odontoiatriche in cui sono richieste complesse geometrie, piccoli volumi ed accurati adattamenti personalizzati. Allo stato attuale però vi è ancora un ritardo sulla comprensione delle caratteristiche nanostrutturali che portano gli oggetti ottenuti da DMLS ad avere le qualità meccaniche osservate. E' già noto in letteratura che oggetti prodotti con DMLS hanno esibito qualità meccaniche superiori a quelli ottenuti con tradizionali processi produttivi, ma che poi hanno di contro mostrato una più bassa affidabilità. Le tecniche AM in generale producono nanostrutture altamente distintive, molto diverse da quelle osservate in componenti ottenuti dai metodi standard e questo fatto suggerisce un urgente bisogno di una miglior conoscenza delle caratteristiche nanostrutturali e della loro influenza sulle proprietà meccaniche.

I maggiori limiti dei prodotti ottenuti con DMLS sono tipicamente un'alta ruvidità superficiale ed un'alta porosità, oltre ad un'alta eterogeneità microstrutturale ed a significativi stress residuali termici. In molti casi si possono ottenere miglioramenti delle qualità meccaniche grazie a trattamenti termici e/o meccanici in postproduzione.

Nelle applicazioni mediche come ad esempio nella sostituzione di protesi per l'articolazione del ginocchio o dell'anca, le leghe a base di Co sono ampiamente usate a causa della biocompatibilità, dell'alta resistenza meccanica e della resistenza all'usura ed alla corrosione. In particolare in campo odontoiatrico le leghe di Co sono usate per la costruzione di strutture metalliche di supporto, capsule di metallo ricoperte di porcellana e protesi dentarie rimovibili o meno. Lo sviluppo di materiali ad alta resistenza è ancora la caratteristica basilare per le applicazioni biomediche delle leghe di Co, poiché un aumento in robustezza porta tipicamente a miglioramenti

delle proprietà meccaniche. Nella produzione convenzionale delle leghe di Co, cioè tramite fusione del metallo, deformazione plastica e taglio, in generale si hanno delle limitazioni nell'ottenere le caratteristiche meccaniche volute (ad esempio durezza e duttilità) a causa di limitazioni fisiche nel processo di produzione (ad esempio alti punti di fusione). Una buona protesi in campo biomedico richiede, oltre a buone caratteristiche meccaniche e di lunga durata, anche biocompatibilità ed alta resistenza alla corrosione.

Le tecniche di costruzione di tipo AM stanno ricevendo sempre maggior attenzione in quanto capaci di superare le limitazioni delle tecniche convenzionali, tuttavia in letteratura si riporta il problema della biocompatibilità dei materiali costruiti a partire dalle leghe metalliche di Co sia in modo convenzionale che con le tecniche AM, principalmente a causa della suscettibilità alla corrosione che porta ad un rilascio di metalli durante il periodo di tempo in cui la protesi è impiantata. Il rilascio di metalli dipende fortemente dalla microstruttura della lega formata nel processo di produzione ed anche dai trattamenti di post-produzione. I trattamenti di post-produzione possono essere abbastanza complessi, ad esempio in campo odontoiatrico per ragioni estetiche si ricoprono le protesi metalliche con ceramica fusa attraverso dei cicli di riscaldamento e raffreddamento successivi, con temperature dell'ordine di 950° per le leghe a base di Co. Questi cicli termici di post-produzione possono indubbiamente modificare la struttura microcristallina dei materiali.

Nonostante che in letteratura sia presente una vasta mole di articoli pubblicati che trattano dei problemi per la produzione di materiali basati sul Co tramite laser sintering per scopi biomedici, sono ancora scarse le informazioni sulle caratteristiche microstrutturali di tali materiali, indotte dal processo di produzione e dai successivi trattamenti post-produzione.

In questo studio sono stati costruiti dei campioni metallici con tecnica DMLS a partire da polveri di Co-Cr-Mo-W, inoltre è stato effettuato uno studio anche su campioni ottenuti a partire da polveri di Ti-Al-V, sempre per applicazioni biomediche. In entrambi i casi i campioni sono stati sottoposti a trattamenti post-produzione come impallinatura (shot-peening), rilassamento degli stress residui e cicli termici.

I test meccanici e la caratterizzazione strutturale sono stati effettuati sia sui campioni semplicemente sinterizzati sia sui campioni che hanno subito trattamenti post-produzione. I risultati ottenuti dai test di tensione e flessione sui campioni che hanno subito trattamenti di post-produzione sono

stati studiati in funzione delle proprietà microstrutturali delle leghe. A questo scopo si è fatto uso di diffrazione di raggi X (XRD), microscopia elettronica a scansione (SEM), microscopia elettronica a trasmissione (TEM) e trasmissione con scansione (STEM) e microanalisi a dispersione di energia nella banda X (EDX).

Questa tesi è organizzata nei seguenti punti: nel Capitolo 1 vengono mostrati i principi su cui si basa la microscopia elettronica, in quanto tale tecnica è stata di fondamentale importanza in questo lavoro di tesi; nel Capitolo 2 viene data una descrizione delle principali tecniche di AM in particolare la tecnica DMLS; nel Capitolo 3 vengono descritti i principali requisiti a cui i materiali di interesse biomedico devono sottostare; nel Capitolo 4 vengono presentati i risultati e le principali caratteristiche microstrutturali osservate vengono discusse a confronto con le proprietà meccaniche osservate.

1. Microscopia Elettronica

La microscopia elettronica permette di ottenere informazioni sulla morfologia, struttura e composizione dei materiali, dopo un'opportuna preparazione dei campioni da osservare, tramite l'analisi dell'interazione elettrone-materia. La possibilità teorica e pratica di ottenere immagini ingrandite di oggetti microscopici illuminati tramite un fascio di particelle cariche (elettroni) al posto di un fascio di luce (fotoni), è conosciuta fin dal 1932, ed il principio tramite il quale una particella massiva si può comportare come un'onda e può quindi essere usata in microscopia, è basato sulle osservazioni seguenti:

1) La natura ondulatoria dell'elettrone, espressa dalla relazione di De Broglie (1924):

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1.1)$$

dove λ è la lunghezza d'onda associata alla particella, h è la costante di Planck ed mv è la quantità di moto della particella. A velocità relativistiche la formula diviene:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0E \left(1 + \frac{E}{2E_0}\right)}} \quad (1.2)$$

dove h è la costante di Planck, m_0 è la massa a riposo dell'elettrone, E ed E_0 sono rispettivamente l'energia cinetica dell'elettrone e l'energia a riposo dell'elettrone (m_0c^2), entrambe misurate in elettronvolt (eV).

2) L'identità tra i principi variazionali di Maupertuis e di Fermat: il primo fornisce la regola del cammino di una particella in un campo di forza, mentre il secondo governa il cammino di un fascio luminoso attraverso mezzi materiali, che possono dare origine a riflessioni e rifrazioni. In altre parole il principio di Fermat applicato al cammino ottico di un'onda

elettromagnetica è equivalente al principio di Maupertuis applicato alla traiettoria di una particella ed i due principi si possono scrivere in parallelo:

$$\delta \int_{l(A,B)} p dl = 0 \leftrightarrow \delta \int_{l(A,B)} n dl = 0 \quad (1.3)$$

dove p è la quantità di moto della particella, mentre n è l'indice di rifrazione del mezzo.

3) La deflessione del cammino di un fascio di elettroni attraverso campi elettrici e magnetici è del tutto analoga alla rifrazione operata dalle lenti ottiche su un fascio luminoso.

Il principale vantaggio nell'usare elettroni al posto di luce visibile in microscopia è il grande guadagno nella risoluzione spaziale (almeno 2 o 3 ordini di grandezza), definita come la minima distanza tra due punti alla quale i punti sono visti come distinti dallo strumento o, equivalentemente, la dimensione del più piccolo oggetto che può essere visto. La risoluzione di uno strumento ottico è dato dal criterio di Rayleigh:

$$d = \frac{0.61\lambda}{n \sin \alpha} \quad (1.4)$$

dove n è l'indice di rifrazione del mezzo, α è la semi-apertura angolare del microscopio e λ è la lunghezza d'onda. La luce visibile ha una lunghezza d'onda dell'ordine di centinaia di nanometri, fornendo così un massimo di risoluzione dello stesso ordine di grandezza. Un elettrone accelerato da un campo elettrico ad alto voltaggio (fino a centinaia di kV) ha una lunghezza d'onda di circa $10^{-3} \div 10^{-4}$ nm, e poiché α è generalmente più piccolo rispetto ad un microscopio ottico, il risultato finale è che la risoluzione in un microscopio elettronico è dell'ordine di alcuni nm.

1.1 Interazione elettrone-materia

Gli elettroni accelerati fino ad energie di 100 keV o più, che vengono inviati e foccheggiati in un punto di un campione fatto con certo materiale, possono andare incontro a diversi fenomeni fisici, che si possono inquadrare fondamentalmente in urti elastici ed anelastici. L'energia persa dagli elettroni nell'interazione con la materia può essere convertita in raggi X, elettroni Auger, luce e calore.

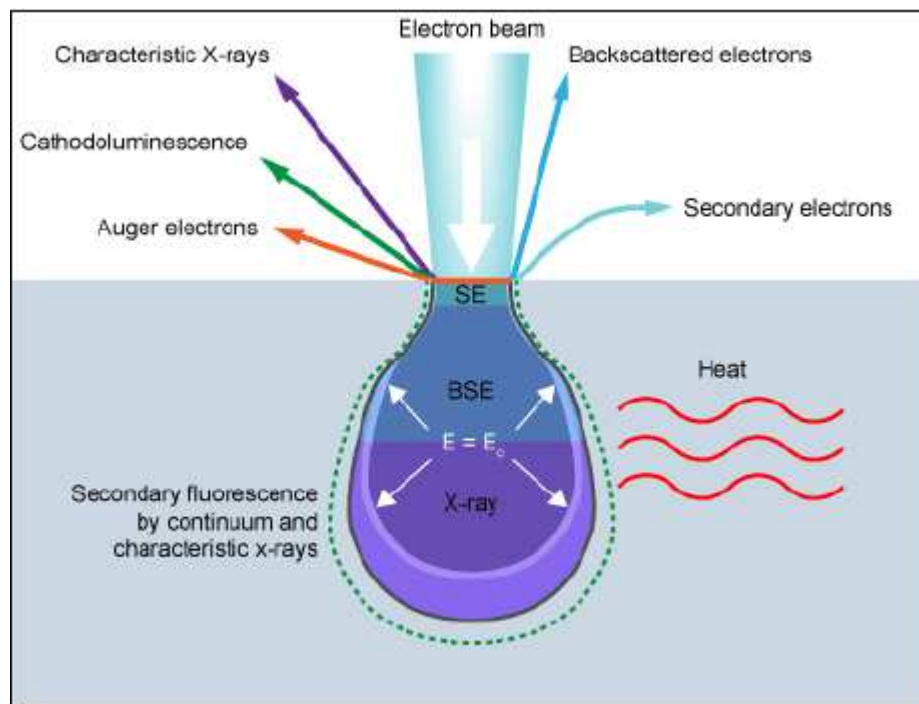


Figura 1.1 Fenomeni risultanti dall'interazione di elettroni di alta energia con la materia che avvengono tipicamente in un Microscopio Elettronico a Scansione (SEM).

Il volume interessato dall'interazione può raggiungere una profondità totale di alcuni μm e tale profondità è inversamente proporzionale al numero atomico Z del campione. Infatti per alti Z gli elettroni urtano con gli atomi più facilmente, con un'alta probabilità di essere deviati all'indietro già nel primissimo strato del campione, mentre per bassi Z si ha un cammino libero medio più lungo e quindi gli elettroni riescono a raggiungere una maggior profondità, anche se sono soggetti a fenomeni di urti multipli.

Osservando la **Figura 1.1**, relativa all'interazione elettrone materia di un fascio di elettroni in microscopia SEM (Scansion Electron Microscope), possiamo analizzare il volume interessato dall'interazione a diverse profondità in cui si hanno i seguenti fenomeni:

- Elettroni “backscattered” (BSE): elettroni che urtano con i nuclei atomici ed hanno un cambio di direzione maggiore di 90° . Questi elettroni hanno un intervallo di energie che vanno da 50 eV fino all'energia del fascio primario, dipendendo dal numero di collisioni e dall'energia persa ad ogni urto.
- Elettroni secondari (SE): elettroni generati dalle collisioni anelastiche con gli elettroni degli orbitali atomici del materiale. Gli elettroni SE emergono dalla superficie con energia molto minore dell'energia del fascio primario.
- Elettroni Auger (AE): l'emissione di un elettrone Auger può avvenire quando un elettrone del fascio primario ionizza un atomo del materiale, strappandogli un elettrone di un orbitale interno. La lacuna così formata può essere riempita da un elettrone di un orbitale esterno, che subisce una perdita di energia pari al salto quantico tra i due orbitali. L'energia persa nel salto può essere convertita in un fotone X che può emergere dal materiale (vedi sotto) oppure può colpire un altro elettrone di un orbitale esterno, che viene strappato dall'atomo ed emerge all'esterno del materiale. Quest'ultimo elettrone emergente è chiamato elettrone Auger ed è caratteristico dell'atomo o del legame chimico.
- Raggi X caratteristici: vengono generati quando viene strappato un elettrone di un orbitale interno vicino al nucleo atomico. La sua espulsione rende l'atomo instabile ed un altro elettrone, da un orbitale esterno, può subire un salto per riempire la lacuna, emettendo un fotone di energia pari alla differenza di energia dei due livelli. Essendo tale energia molto alta, il fotone cade nella banda X ed emerge dal materiale portando informazione tipica del tipo di atomo e dei due orbitali coinvolti (spettro a righe).
- Radiazione di “Bremsstrahlung”: raggi X con spettro continuo, che possono avere qualunque energia fino all'energia degli elettroni che li generano. E' dovuta alla brusca frenata degli elettroni del fascio primario che entrano nel materiale ed è più evidente in campioni metallici.

Nella microscopia SEM gli elettroni SE, BSE ed Auger assieme alla radiazione X vengono raccolti dai rivelatori disposti nelle vicinanze del campione.

Nella microscopia elettronica a trasmissione TEM (Transmission Electron Microscope) gli elettroni attraversano il campione, il cui spessore deve essere dell'ordine dei nm, e danno origine ad un'immagine visibile che dipende dagli strati più o meno densi del campione attraversato; oppure gli elettroni possono essere usati per avere un'immagine di diffrazione elettronica del reticolo cristallino del campione.

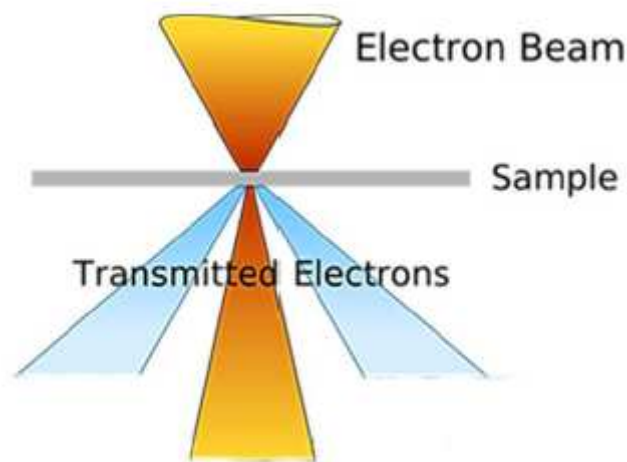


Figura 1.2 Fascio di elettroni che attraversa il campione (TEM)

1.2 Microscopia Elettronica a Scansione (SEM)

La microscopia ottica è una delle tecniche più semplici e meno costosa per la caratterizzazione dei materiali su piccola scala, ma la sua risoluzione è limitata dalla lunghezza d'onda della luce. La luce visibile usata nella microscopia ottica è formata da onde elettromagnetiche di lunghezza d'onda che varia dai 400 nm ai 700 nm [1]. A causa delle

aberrazioni, in particolare l'aberrazione sferica, con queste lunghezze d'onda si arriva ad una risoluzione di circa 1 μm nella maggior parte dei microscopi ottici [1].

Un microscopio elettronico a scansione (SEM) utilizza elettroni al posto della radiazione elettromagnetica per generare immagini e la risoluzione di un SEM è quindi limitata dalla lunghezza d'onda degli elettroni che, ad un'energia tipica di 5 keV, risulta di soli 0.55 nm [2]. A causa della presenza di fattori limitanti come le aberrazioni delle lenti magnetiche, il potere risolutivo di un SEM che lavora a 5 keV è dell'ordine di alcuni nm [2].

Il SEM opera focheggiando un fascio di elettroni in un punto molto piccolo della superficie del campione e questo punto cambia continuamente e rapidamente (scansione) grazie alla possibilità di pilotare il fascio elettronico con opportune lenti magnetiche deflettrici [2].

I principali elementi costituenti un SEM sono mostrati in **Figura 1.3** e sono i seguenti:

- a) Sorgente di elettroni (“Gun”)
- b) Lenti magnetiche
- c) Alloggiamento campione
- d) Rivelatori per tutti i segnali di interesse
- e) Sistemi per l'analisi dei segnali e la formazione delle immagini
- f) Infrastrutture richieste:
 - Alimentazione elettrica stabilizzata
 - Sistema per il vuoto
 - Sistema di raffreddamento
 - Pavimento libero da vibrazioni
 - Stanza libera da campi magnetici ed elettrici ambientali

La sorgente di elettroni è un filamento nel quale scorre una corrente elettrica, il filamento riscaldandosi emette elettroni in tutte le direzioni per effetto termoionico. Gli elettroni fuoriusciti dal filamento sono guidati dal campo elettrico di un elettrodo di controllo (“Wehnelt”) e convergono in una piccola regione (“cross-over”) dove si forma l'immagine della sorgente. Un elettrodo positivo forato (anodo) accelera gli elettroni con una tensione variabile che tipicamente non supera i 50 kV e si genera quindi il fascio di elettroni. Un sistema di lenti magnetiche (“condenser-objective”) forma un'immagine scalata del cross-over sul piano del campione, con un

diaframma finale che definisce l'apertura angolare del fascio elettronico sul campione. La deflessione del fascio elettronico operata dalle lenti magnetiche è regolata da un generatore di scansione in modo tale da coprire la zona interessata del campione con una successione di linee parallele equispaziate.

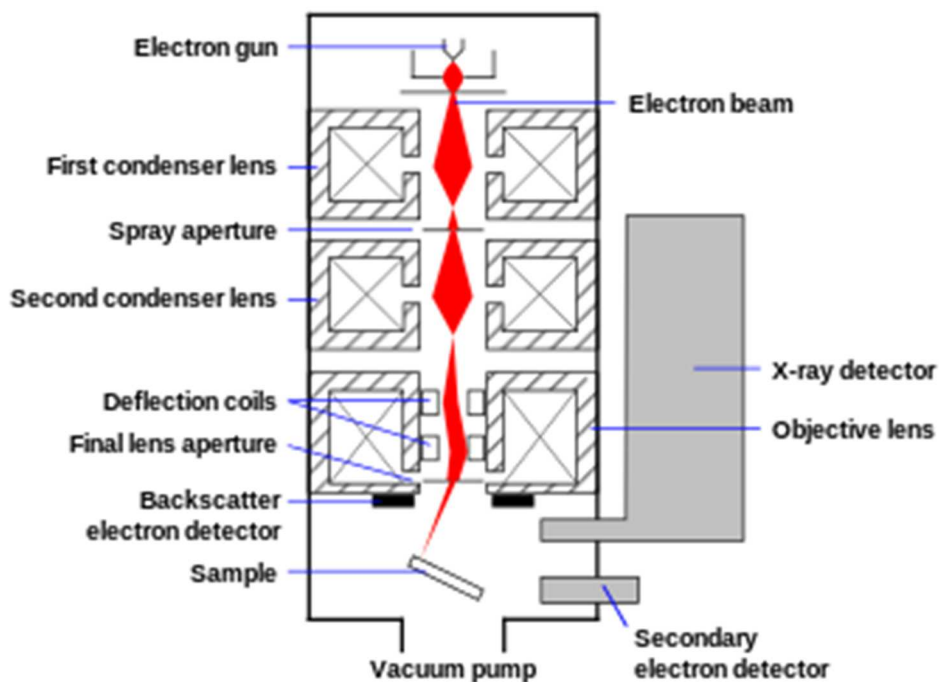


Figura 1.3 Schema basilare di un SEM

1.2.1 Principali segnali nel SEM

I principali segnali usati per la formazione delle immagini nel SEM sono gli elettroni secondari (SE) e gli elettroni "backscattered" (BSE).

Gli elettroni secondari emergono dal materiale con un'energia inferiore a 50 eV. Questi elettroni provengono da profondità di poche unità

di lunghezza d'onda λ degli elettroni ed in effetti la probabilità di uscita p di un elettrone secondario generato alla profondità z nel campione è proporzionale a:

$$p \propto e^{-\frac{z}{\lambda}} \quad (1.5)$$

Seiler nel 1967 [3] trovò che la massima profondità di emissione è $d \approx 5\lambda$ che si traduce, alle energie tipiche del SEM, a $d \approx 1$ nm per i metalli ed a circa $d \approx 10$ nm per gli isolanti. In definitiva, per le tipiche energie del fascio primario in un SEM, si ha che gli elettroni secondari vengono originati ad una profondità inferiore ai 50 nm ed è per questo che questi elettroni sono responsabili dell'eccellente risoluzione topografica superficiale visibile nelle immagini SEM [4]. In più questi elettroni permettono di ottenere informazioni sulla distribuzione superficiale di campi elettrici e magnetici e strutture cristalline.

Gli elettroni "backscattered" sono elettroni del fascio primario che emergono dal campione dopo urto elastico con i nuclei atomici del materiale, quindi la loro energia è molto alta e prossima all'energia del fascio primario. Questi elettroni vengono originati ad una profondità che va dai 0.5 μm ad 1 μm e per questa ragione danno una bassa risoluzione topografica. Le caratteristiche principali dei BSE è che essi permettono di derivare informazioni sui campi magnetici e sulla struttura cristallina degli strati più profondi del campione. Altra importante caratteristica è che la loro energia dipende dal numero di urti subiti e dalla quantità di energia persa in ognuno di essi e per di più il numero di BSE emessi aumenta con il numero atomico degli elementi presenti nel campione, così che essi forniscono principalmente un'informazione di tipo composizionale.

1.3 Microscopia Elettronica a Trasmissione (TEM)

Il microscopio elettronico a trasmissione (TEM) è uno strumento di primaria importanza per la caratterizzazione strutturale dei materiali. Le immagini di diffrazione tramite raggi X forniscono più informazioni quantitative rispetto alle immagini di diffrazione elettronica, ma gli elettroni

possono essere foceggiati in un punto con estrema precisione, a differenza dei raggi X, e questo permette di ottenere l'immagine di diffrazione di regioni microscopiche ed al limite di un singolo cristallo. L'apparato ottico del microscopio elettronico permette di catturare immagini della densità elettronica del campione ed inoltre la tecnica che utilizza le variazioni di intensità della diffrazione elettronica attraverso un campione sottile, chiamata "contrasto di diffrazione", permette di ottenere immagini di difetti come dislocazioni, interfacce e particelle in seconda fase. Oltre alla microscopia con contrasto di diffrazione, che misura l'intensità delle onde diffratte, nella microscopia ad alta risoluzione (HRTEM) viene preservata anche la fase degli elettroni diffratti e questo può portare ad interferenza costruttiva o distruttiva, permettendo di ottenere immagini di colonne di atomi (tecnica chiamata "phase-contrast imaging").

In **Figura 1.4** viene mostrato lo schema base di un microscopio TEM. La sorgente di elettroni è del tutto simile a quella del SEM, così come i principi generali dell'uso di lenti elettromagnetiche per deflettere il fascio elettronico sono applicabili anche nel TEM. Il fatto però che in questo caso è il fascio di elettroni trasmesso ad essere analizzato, al posto degli elettroni secondari, introduce ovviamente importanti differenze che vengono elencate sotto.

Il TEM è composto di 3 parti importanti:

- Il sistema di illuminazione: guida gli elettroni dal "gun" al campione, formando un fascio ampio o foceggiato. In **Figura 1.4** tutta la parte sopra il campione fa parte del sistema di illuminazione.
- Lente obiettivo e porta campione: sono il cuore del TEM.
- Il sistema di formazione delle immagini: include le lenti intermedie e di proiezione.

In un TEM sono presenti diversi tipi di lenti:

- Lenti condensatrici: che foceggiano il fascio elettronico sul campione.
- Lente obiettivo: serve per formare l'immagine di diffrazione (nel suo piano focale sottostante) e l'immagine del campione sul piano immagine.
- Lenti intermedie: per allargare l'immagine di diffrazione o del campione sullo schermo.

- Lente di proiezione: ha il compito di proiettare l'immagine del campione o l'immagine di diffrazione sullo schermo (consistente di un piatto metallico fluorescente).

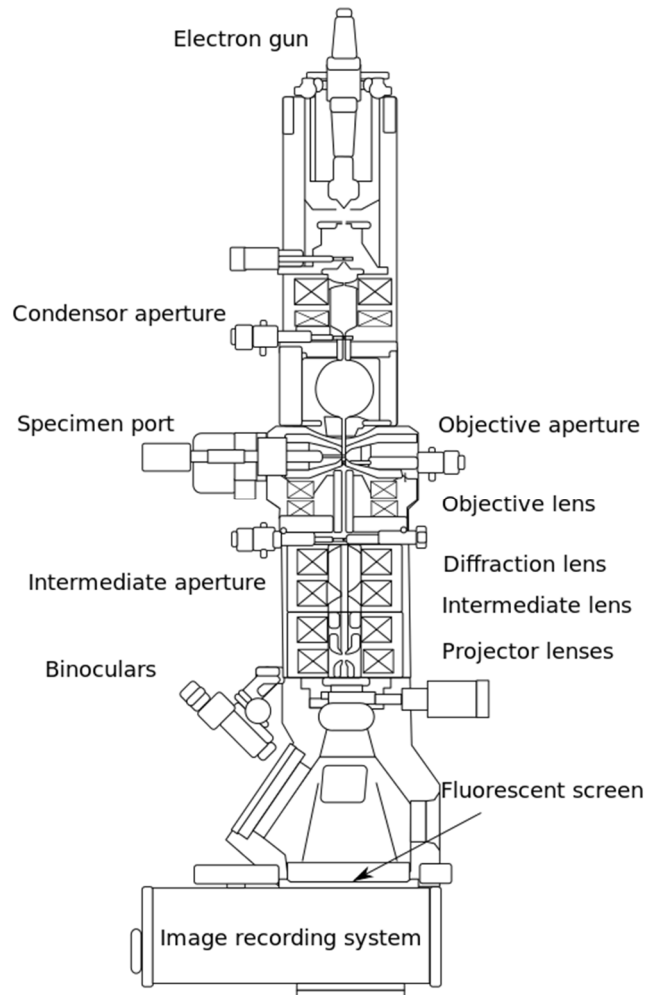


Figura 1.4 Schema base di un Microscopio Elettronico a Trasmissione (TEM)

La formazione dell'immagine di un oggetto finito (indicato da una freccia) è mostrata in **Figura 1.5**, si notano due fasci di elettroni che partono da due punti (punta e coda della freccia) del piano oggetto e ognuno di

questi fasci è schematizzato con tre raggi di cui quello centrale parallelo all'asse ottico dello strumento, mentre gli altri due sono ugualmente inclinati rispetto all'asse ottico.

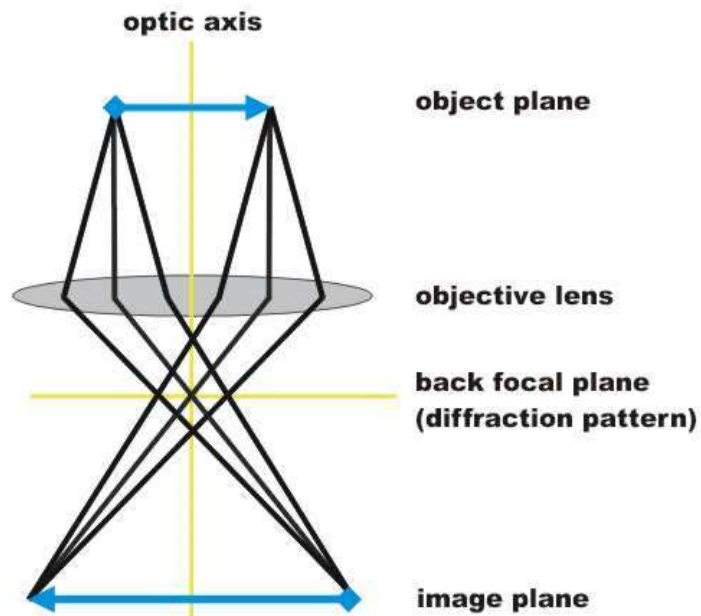


Figura 1.5 Rappresentazione semplificata del cammino dei raggi che portano alla prima immagine intermedia nel piano immagine della lente obbiettivo.

Gli elettroni che arrivano dal sistema condensatore vengono deviati dal campione situato nel piano oggetto della lente obbiettivo e quelli deviati nella stessa direzione vanno a formare una figura di diffrazione nel piano focale sottostante la lente obbiettivo, mentre gli elettroni che arrivano dallo stesso punto dell'oggetto vanno a formare l'immagine dell'oggetto nel piano immagine.

1.3.1 Modalità di immagine nel TEM

Le modalità di immagine nel TEM sono essenzialmente cinque:

- Immagine a campo chiaro (Bright Field BF);
- Immagine a campo scuro (Dark Field DF);
- Diffrazione di elettroni da area selezionata: Selected Area Electron Diffraction pattern SAED;
- TEM ad alta risoluzione: HRTEM;
- TEM a Scansione: STEM

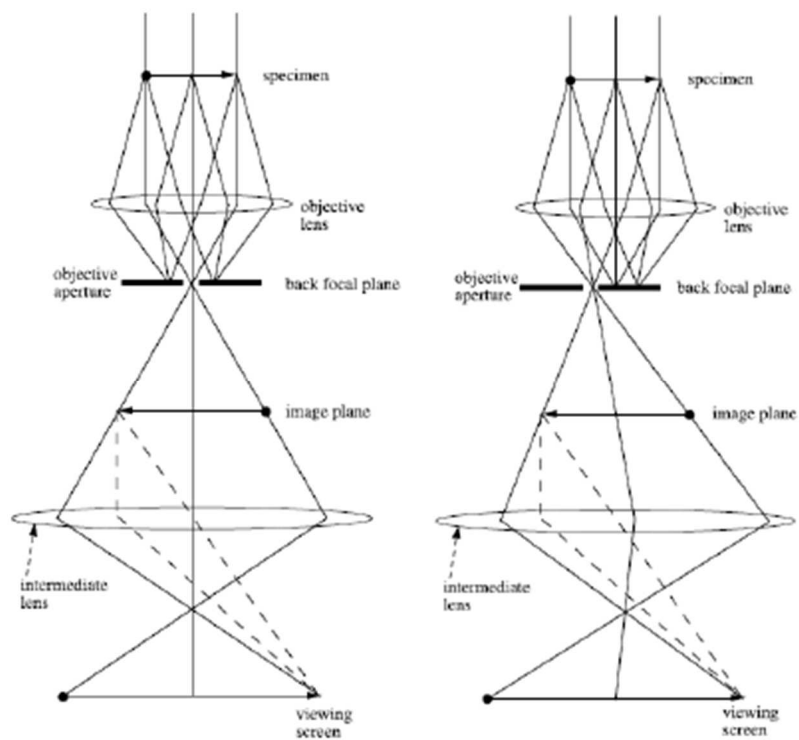


Figura 1.6 Modalità immagine nel TEM: BF a sinistra; DF a destra

In riferimento alla parte sinistra della **Figura 1.6** possiamo osservare che nella modalità BF viene posta un'apertura nel piano focale sottostante della lente obbiettivo e questa apertura permette solo il passaggio del fascio diretto. L'immagine risultante dipende dall'indebolimento del fascio primario, dovuto alla sua interazione con le diverse regioni del campione, quindi alla formazione dell'immagine concorrono i diversi spessori di massa

ed i contrasti di diffrazione. Le aree spesse, le aree ricche di elementi pesanti e ed i reticoli cristallini appaiono come zone scure. Occorre precisare che spesso l'interpretazione delle immagini è impedita dalla simultanea occorrenza di fenomeni di formazione di contrasto (contrast-forming).

Nella parte destra di **Figura 1.6** si nota invece che il fascio diretto è bloccato dall'apertura, così da permettere il passaggio solo di uno o più raggi diffratti dalla lente obiettivo. Poiché i fasci diffratti hanno interagito fortemente con il campione, nelle immagini DF sono presenti informazioni molto utili come ad esempio difetti nei piani reticolari, dislocazioni e dimensioni delle particelle.

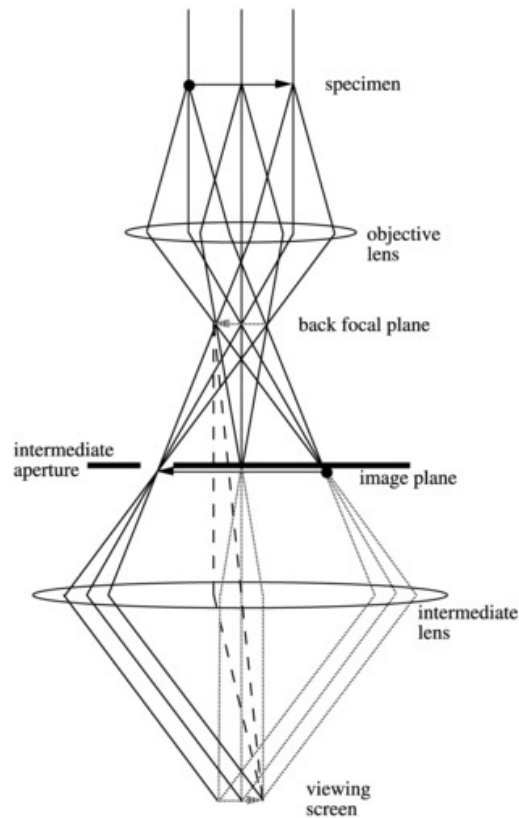


Figura 1.7 Diffrazione di elettroni da area selezionata (SAED)

In **Figura 1.7** viene mostrato lo schema semplificato delle lenti per ottenere la diffrazione di elettroni da area selezionata (SAED). In questa configurazione il fuoco della lente intermedia viene fatto coincidere con il fuoco sottostante delle lente obiettivo. Una seconda apertura “intermediate-aperture” viene posta nel piano immagine della lente obiettivo, con la funzione di limitare l’immagine di diffrazione ad una regione limitata (selected) del campione. Il campione viene prima osservato in delle modalità descritte sopra (BF o DF) ed in presenza di un dettaglio interessante viene inserita l’apertura intermedia posizionata attorno al dettaglio interessante. Il microscopio viene quindi posto in modalità diffrazione e lo schermo mostra l’immagine SAED originata dall’area selezionata. L’immagine SAED può essere ottenuta su regioni con un diametro dell’ordine del μm a causa delle aberrazioni sferiche della lente obiettivo. Per ottenere immagini su scala nanometrica (nano-diffraction) è necessario usare fasci elettronici con sezioni nanometriche (nano-sized beams), come la diffrazione elettronica da fascio convergente (CBED) [5]. Esempi di immagini di diffrazione vengono mostrati in **Figura 1.8**.

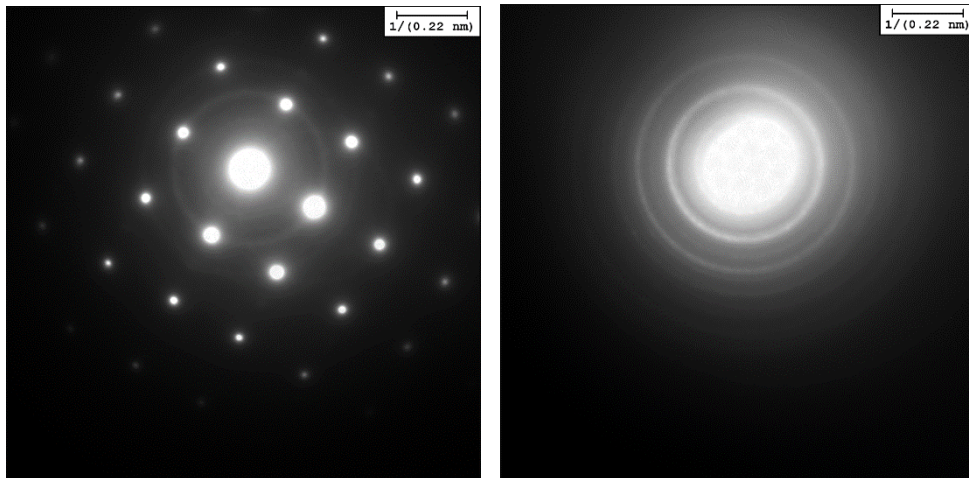


Figura 1.8 Lato sinistro: diffrazione elettronica da un singolo cristallo di un composto di Co-Fe. Lato destro: diffrazione elettronica di un campione in polvere (policristallino) di una lega di Co-Fe.

La misura delle distanze tra i punti brillanti (monocristallo) o tra i cerchi (policristallo) visibili nelle immagini di diffrazione di **Figura 1.8** permettono di determinare le distanze reali tra i piani atomici dei cristalli contenuti nel campione secondo la legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1.6)$$

dove n è un intero che esprime l'ordine della diffrazione, λ è la lunghezza d'onda degli elettroni, d è la distanza interplanare di piani appartenenti ad una stessa famiglia di piani reticolari (stessi indici di Miller hkl) e θ è l'angolo di incidenza rispetto ai piani reticolari, come si può vedere in **Figura 1.9**.

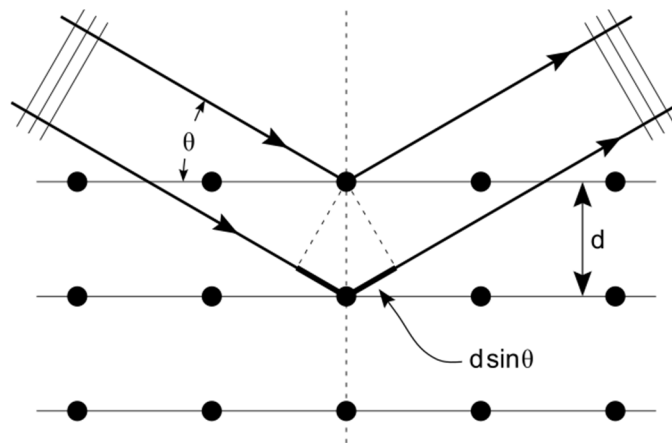


Figura 1.9 Diffrazione da una famiglia di piani reticolari

Le tecniche di immagini BF e DF non possono essere usate per visualizzare immagini TEM di file di atomi in alta risoluzione. La formazione di immagini ad alta risoluzione può essere spiegata usando la teoria delle trasformate di Fourier. La funzione d'onda di un elettrone diffratto, $\psi(\Delta k)$, è la trasformata di Fourier della funzione di scattering del materiale, $f(r)$, che a sua volta è legata alla disposizione degli atomi nel materiale, mentre Δk è il vettore di diffrazione, cioè la differenza tra il vettore d'onda della direzione emergente ed il vettore d'onda della direzione

incidente. In definitiva la trasformata di Fourier di $f(r)$ rappresenta l'arrangiamento degli atomi nello spazio reale [2]:

$$\psi(\Delta k) = F[f(r)] \Rightarrow f(r) = F^{-1}[\psi(\Delta k)] \quad (1.7)$$

dove $F^{-1}[\psi(\Delta k)]$ è l'antitrasformata di Fourier.

Le forme esplicite della trasformata ed antitrasformata di Fourier sono:

$$\Psi(\Delta k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(r) e^{-i\Delta k \cdot r} d^3 r \quad (1.8)$$

$$f(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(\Delta k) e^{+i\Delta k \cdot r} d^3 \Delta k \quad (1.9)$$

L'intervallo di Δk può essere selezionato usando l'apertura della lente nel piano focale sottostante la lente obiettivo. Tuttavia l'apertura finita si traduce in un troncamento nell'integrazione della trasformata di Fourier dell'eq. (1.8). Di conseguenza, scelta un'apertura della lente che corrisponde ad un intervallo δK , il più piccolo dettaglio spaziale dell'immagine risulta avere una dimensione dell'ordine δx tale che:

$$\delta x \cong \frac{2\pi}{\delta K} \quad (1.10)$$

Per risolvere la periodicità atomica è necessario avere un'apertura che incorpori un intervallo $\delta K \cong 2\pi/d$, dove d è la distanza interatomica e δK , nei fatti, è un vettore del reticolo reciproco.

Nelle immagini BF e DF vengono usate aperture più piccole e questo risulta in un troncamento dell'integrazione della trasformata di Fourier, impedendo di ottenere immagini ad alta risoluzione. Per ottenere quindi immagini ad alta risoluzione, come quella mostrata in **Figura 1.10**, è necessario usare aperture grandi abbastanza da includere sia il fascio trasmesso sia almeno uno dei fasci diffratti. Il fascio trasmesso funge da riferimento per la fase del fronte d'onda elettronico: le immagini ad alta risoluzione sono, di fatto, immagini di figure di interferenza formate dalle

relazioni di fase dei fasci diffratti, cioè tra le funzioni d'onda degli elettroni trasmessi e quelli diffratti [6].

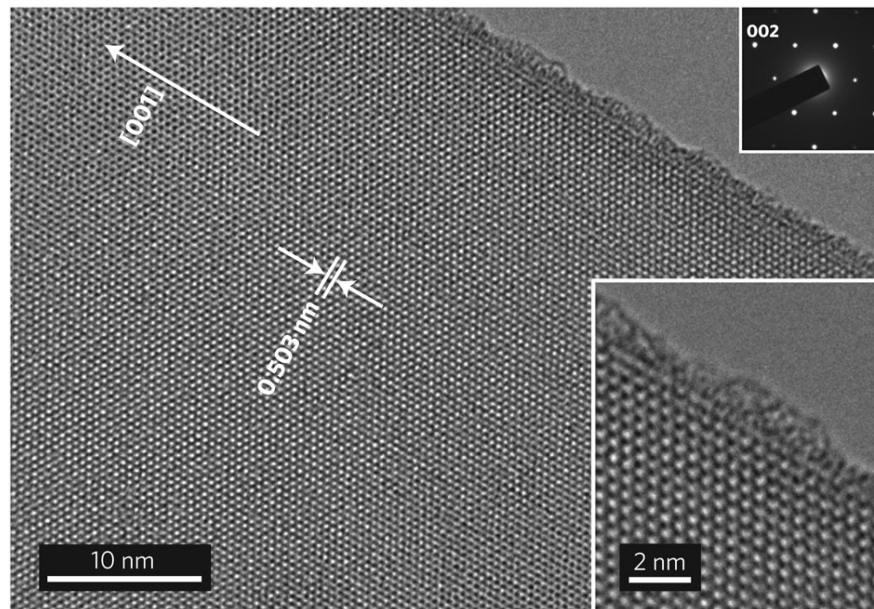


Figura 1.10 Immagine HRTEM di un [alpha]-tetragonal boron nanoribbon (www.nature.com)

La microscopia elettronica a trasmissione e scansione (STEM) combina le caratteristiche del SEM e del TEM. Come nel TEM lo STEM richiede che i campioni siano molto sottili e l'attenzione è posta sugli elettroni trasmessi, con la capacità di fornire informazioni di tipo composizionale e di struttura elettronica, con una sensibilità fino al singolo atomo. Lo STEM lavora in modo simile al SEM in quanto anche in questo caso si ha un fascio elettronico molto sottile che viene foccheggiato sul campione e spostato (scanned) lungo linee parallele, mentre un qualche segnale viene raccolto per formare l'immagine desiderata [7]. La differenza con il SEM è che devono essere usati campioni molto sottili, così da poter ottenere immagini di tipo TEM. Uno dei principali vantaggi rispetto al TEM è la possibilità di ottenere segnali che non possono essere correlati spazialmente nel TEM, come gli elettroni secondari e gli elettroni

retrodiffusi del fascio principale, ed inoltre segnali come i raggi X caratteristici e le perdite di energia degli elettroni.

1.4 Analisi con raggi X a dispersione di energia (EDX)

L'Energy Dispersive X-ray Analysis (EDX), chiamata anche EDS o EDAX, è una tecnica spettroscopica nella banda X dello spettro elettromagnetico, usata per identificare e quantificare gli elementi chimici presenti in certo materiale. Molti SEM sono equipaggiati con rivelatori EDX, che raccolgono i raggi X emessi dal campione (vedi **Figura 1.11**) e con tali strumenti si possono determinare quali elementi chimici sono presenti sulla superficie del campione, fino ad una profondità dell'ordine del μm , così come formare mappe in falsi colori per visualizzare la distribuzione spaziale di tali elementi.

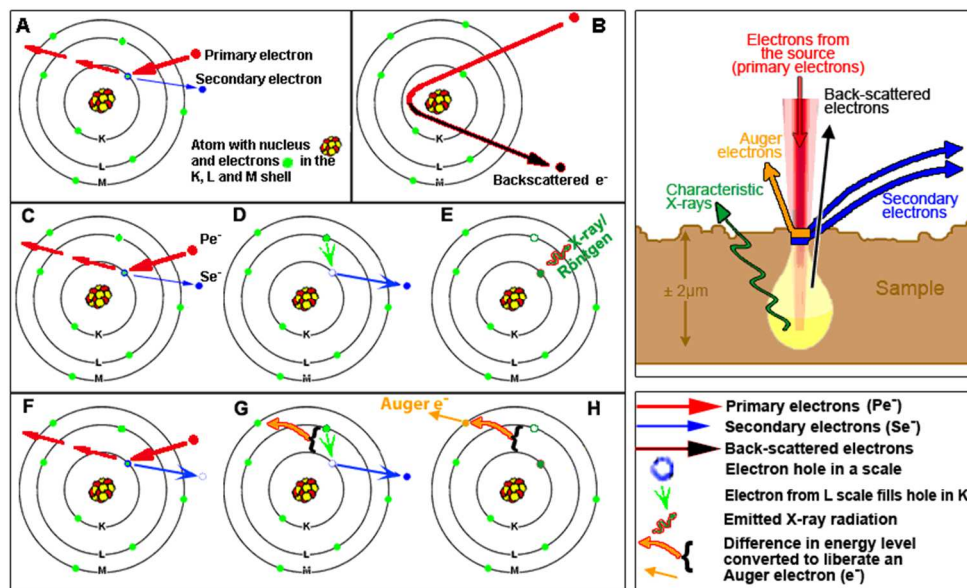


Figura 1.11 Schemi della formazione dei vari segnali rilevati in un SEM

Riferendoci alla sezione 1.1 possiamo osservare in **Figura 1.11 A, B** i meccanismi per la formazione degli elettroni secondari SE e retrodiffusi BSE, mentre in **Figura 1.11 C, D, E** viene mostrato il meccanismo di produzione dei raggi X caratteristici, infine in **Figura 1.11 F, G, H** viene mostrato il meccanismo di produzione degli elettroni Auger.

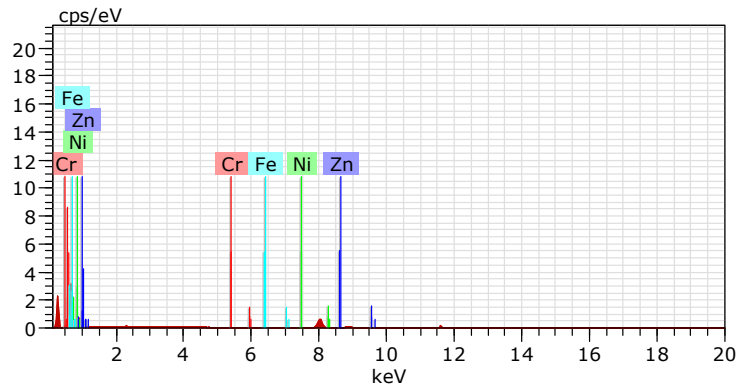


Figura 1.12 Distribuzione quantitativa di elementi presenti in un campione di Teflon ottenuta con EDX

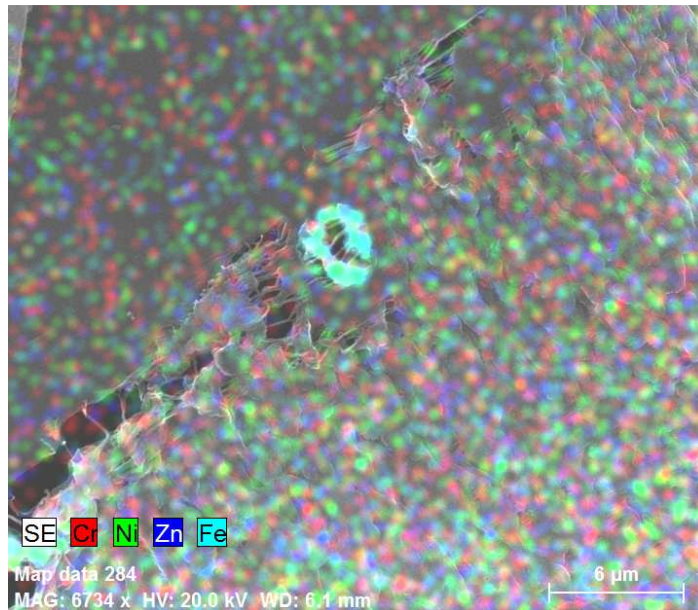


Figura 1.13 Mappa della distribuzione spaziale di elementi in un campione di Teflon tramite EDX

Esempi di analisi EDX sono visibili nelle figure **Figura 1.12** e **Figura 1.13**, dove sono visibili rispettivamente la distribuzione quantitativa di elementi presenti in un campione di Teflon e la distribuzione spaziale degli stessi elementi sulla superficie del campione.

2. Tecniche di Additive Manufacturing (AM)

2.1 Prototipizzazione rapida

La prototipizzazione rapida (Rapid Prototyping RP) può essere definita come un gruppo di tecniche che possono essere usate per costruire rapidamente modelli in scala tridimensionali, o parti da assemblare, seguendo le istruzioni fornite da files prodotti da programmi di tipo CAD (Computer Aided Design) [8]. La costruzione di tali oggetti viene usualmente eseguita tramite stampanti 3D con tecnologie di tipo Additive Manufacturing (AM), che essenzialmente consiste nella costruzione di un oggetto strato per strato.

I primi metodi di rapida prototipizzazione furono sviluppati alla fine degli anni 80', e furono usati per produrre modelli e parti di prototipi. Attualmente queste tecniche sono usate in un ampio spettro di applicazioni [9] e vengono usate per la produzione di parti di prototipi di alta qualità, ma in numero relativamente limitato.

Alla RP ci si riferisce anche con espressioni del tipo “free-form manufacturing”, “computer aided manufacturing” e “layered manufacturing” e tutte queste espressioni hanno il significato visto sopra. I modelli RP possono essere usati in test ingegneristici, come ad esempio per i profili alari in galleria del vento, oppure come modelli per una completa visione tridimensionale.

In alcuni casi le parti prodotte tramite RP possono essere direttamente usati per lo scopo finale, ma generalmente i materiali usati nella RP non sono abbastanza forti o adatti per lo scopo finale. In ogni caso è possibile costruire oggetti con forme geometriche anche molto complicate, con parti innestate dentro altre parti. Il principale vantaggio delle tecniche RP è quello di poter costruire un modello che contenga tutte le informazioni della geometria interna, piuttosto che una semplice forma di contorno.

Le tecniche RP sono ora usate frequentemente nel campo dell'ingegneria biomedica. Ci sono tre livelli di applicazione delle tecniche RP per i biomateriali. Il primo livello riguarda la produzione di impianti di

organi, che può essere ulteriormente suddiviso in due classi dipendenti dal tipo di impianto:

- In vitro: non c'è un impianto, non c'è bisogno di biocompatibilità e non sono fatti di materiale biologico. Questi prodotti sono usati come supporto alle diagnosi, per esercitazioni su nuovi tipi di interventi chirurgici e quindi per una miglior comunicazione con il paziente [10 – 12].
- Impianti in vivo: protesi in acciaio/titanio per la sostituzione di parti ossee, sostituzioni di cartilagini etc. I materiali usati sono inerti biologicamente per evitare problemi di infiammazioni e rigetto da parte del sistema immunitario [13 – 15].

In pochi anni le tecniche RP sono diventate la principale alternativa a tutte le altre tecniche di ricostruzione ortopediche e dentali, così come per la costruzione di matrici per la rigenerazione ossea.

L'applicazione delle tecniche RP ai materiali metallici ha prodotto risultati che hanno mostrato proprietà meccaniche e microstrutturali non ottenibili dalle tradizionali tecniche di produzione (colatura, forgiatura etc.). Le caratteristiche uniche delle leghe metalliche prodotte dalle tecnologie RP testimoniano l'importanza di tali tecniche, che aprono nuove prospettive per la realizzazione di componenti con architetture microstrutturali controllate. Su questa base la caratterizzazione microstrutturale rappresenta un aspetto centrale per la comprensione degli effetti prodotti da tali tecniche. Inoltre la caratterizzazione microstrutturale è decisiva per lo studio dei parametri che influenzano le caratteristiche e le performance richieste ai prodotti finali [16,17,18].

Attualmente nel campo delle tecniche RP c'è una moltitudine di metodologie sperimentali, che sono ancora in fase di sviluppo o già usate nella produzione. Le tecnologie RP possono essere divise in due grandi categorie:

- 1) Tecniche basate su fasci ad alta energia, come laser ed fasci di elettroni (Electron Beam), che fondono un certo materiale;
- 2) Tecniche basate sul getto di goccioline di materiale fuso (Droplet Jetting) o sull'estrusione di liquidi densi (Slurry Extrusion).

Le tecniche più rappresentative della prima categoria sono:

- Stereolitografia (Stereolithography SL) [19];
- Fusione selettiva tramite laser (Selective Laser Melting SLM) [20];
- Fusione con fasci elettronici (Electron Beam Melting – EBM) [20];
- Sinterizzazione selettiva tramite laser (Selective Laser Sintering SLS) [21].

Tra le tecniche dell'ultimo punto, il Direct Metal Laser Sintering (DMLS) è di grande interesse [22].

2.2 Direct Metal Laser Sintering (DMLS)

Il laser sintering è uno dei principali processi a livello commerciale per la rapida produzione di prototipi e strumenti funzionali. Il processo crea oggetti solidi tridimensionali partendo da materiali in forma di polveri, che vengono fuse tramite l'utilizzo di un laser. Vengono usati diversi materiali come particolari tipi di plastiche, elastomeri termoplastici, metalli e ceramiche (<http://www.eos.gmbh.de>). Le applicazioni includono la fabbricazione di modelli per la fusione a cera persa, stampi in metallo in cui vengono iniettati metalli fusi e con pressofusione, stampi in metallo per la lavorazione di sabbia fusa [23 – 25]. La fabbricazione di prototipi per operazioni di test durante un ciclo di progettazione è un altro uso molto comune per tale tecnologia.

Il Direct Metal Laser Sintering (DMLS) è un processo di Additive Manufacturing (AM) che usa il calore di un laser ad alta potenza a stato solido. Il laser fonde le particelle di metalli sotto forma di polveri ed il successivo e rapido raffreddamento solidifica il metallo strato per strato [26, 27]. Un apposito sistema distribuisce la polvere metallica strato per strato, mentre un fascio laser, controllato da un sistema di scanning, sinterizza la polvere metallica in accordo ad un modello descritto in un file di tipo CAD [28].

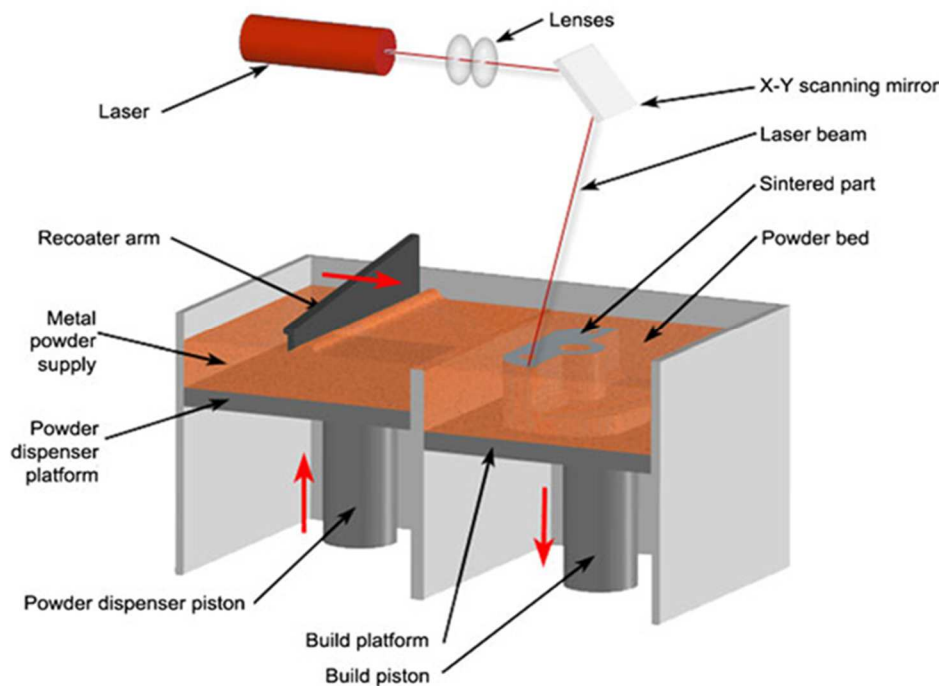


Figura 2.1 Schema di apparato per il DMLS

Come viene mostrato in **Figura 2.1**, il sistema è formato da due pistoni uno dei quali ha la funzione di fornire la polvere da sinterizzare (Powder dispenser piston) spingendola verso l'alto, mentre il secondo fornisce la base per l'oggetto che viene creato strato per strato e si muove verso il basso (Build piston). Prima della sinterizzazione, tutto il materiale contenuto sulla piattaforma dispensatrice viene riscaldato ad una temperatura di poco inferiore alla temperatura di fusione, in modo da minimizzare la distorsione termica e di facilitare l'azione del laser. Successivamente il fascio laser opera una scansione sulla superficie della polvere depositata, in accordo al profilo in sezione dell'oggetto che deve essere costruito, grazie alle istruzioni contenute in un file CAD e la fusione della polvere seguita dal raffreddamento da origine ad uno strato solido del metallo. Quando uno strato è completato il build piston si abbassa, mentre il powder dispenser piston si alza. Un nuovo strato di polvere viene allora spinto da un braccio meccanico (Recoater arm) sullo strato precedente ed il

processo di sintering si ripete. La polvere che non viene interessata dal fascio laser rimane inalterata e funge da supporto per l'oggetto in crescita, alla fine del processo la polvere inutilizzata viene riciclata.

L'apparato fa uso di un laser a CO₂ o Nd: YAG, con una larghezza di banda nel vicino infrarosso ed una potenza da 50 a 200 W, con il relativo sistema ottico e di guida. Il software controlla lo scanning del laser nel piano XY ed il sistema di distribuzione della polvere. La principale caratteristica di questa tecnica è che l'effetto del laser sulla polvere si manifesta in due passi successivi: il primo concerne gli effetti di assorbimento e riflessione della superficie della polvere, mentre il secondo riguarda il trasferimento di calore al materiale in polvere. In questo stadio i processi di riscaldamento e raffreddamento sono molto veloci ed i parametri del materiale variano rapidamente con la temperatura, in modo tale che essi non sono sempre facili da controllare. Questo è un punto critico poiché a volte ciò può rendere il processo instabile [28].

Il più grande vantaggio del DMLS è che elimina la perdita di tempo della prototipizzazione, permettendo di ottenere subito componenti operativi, per di più con geometrie complesse non ottenibili con le tradizionali tecniche di lavorazione dei metalli. Questo spiega perché è una tecnologia particolarmente adatta per la fabbricazione di componenti in ambito biomedico.

I principali vantaggi della tecnica DMLS vengono elencati di seguito:

- **Libertà del disegno:** la tecnica DMLS permette di costruire parti metalliche durevoli con geometrie anche molto complesse, che fino ad ora era molto difficile o impossibile ottenere con le convenzionali tecniche costruttive;
- **Costruzioni semplificate:** come una tecnologia di stampa 3D, il DMLS permette di integrare componenti multipli come montature, cerniere e parti diverse, in un singolo e forte componente metallico. Tutto ciò riduce il peso e lo spreco, risparmiando il tempo e le risorse necessarie negli assemblaggi.
- **Parti funzionali velocemente:** dai prototipi alla produzione di parti meccaniche di piccolo volume, il DMLS può accelerare il processo

di ricerca del design migliore ed il tempo necessario alla realizzazione dell'oggetto.

- **Accuratezza:** i componenti grezzi ottenuti hanno una finitura superficiale confrontabile con quelli ottenuti da tecniche di microfusione, tuttavia è necessaria una accurata rifinitura prima di poter usare il componente per lo scopo finale.

3. Biomateriali e biocompatibilità

Un biomateriale è per definizione un materiale che si interfaccia con un sistema biologico per misurare, trattare, accrescere o rimpiazzare una matrice biologica (cellule, tessuti o parti funzionali). In questo senso l'ingegneria, la fisica e la biologia stanno sempre più interagendo con la moderna medicina e delle aree specifiche di ognuna di queste branche sono dedicate allo sviluppo ed all'implementazione di biomateriali che siano capaci di curare diversi tipi di malattia e di allungare quindi l'aspettativa di vita [29].

Il campo di studio dei biomateriali è in evoluzione da circa 60-70 anni. L'impatto di questi studi è veramente significativo per la salute umana, l'economia e molti altri ambiti scientifici. Durante la storia l'idea di inserire corpi estranei nel corpo umano per scopi medici è emersa frequentemente ed i primi esempi noti riguardano la sutura di ferite e la sostituzione di denti con materiali di origine biologica. Con l'avvento della metodologia statistica della medicina, sono stati ben evidenziati i vantaggi di una attenta scelta dei materiali e della loro lavorazione per il recupero di disabilità o per la sostituzione di parti funzionali. Negli ultimi 50 anni mezzi innovativi come la sostituzione di articolazioni, pacemaker, lenti, impianti cocleari, valvole cardiache artificiali e vasi sanguigni artificiali hanno significativamente aumentato sia la vita media umana sia la qualità della vita nella società [30]. Questi dispositivi sono chiamati "dispositivi medici impiantabili" ed i materiali adatti alla loro produzione sono chiamati "biomateriali". Nonostante i grandi successi nelle applicazioni cliniche, le caratteristiche di tali impianti sono ben lungi dall'essere ottime. Lo sviluppo dello studio dei materiali, reso possibile dalla scienza delle nanotecnologie, fa ben sperare di ottenere materiali dalle proprietà finora sconosciute [31] e di conseguenza si intensificano l'anticipazione e l'ispirazione di ulteriori ricerche nei biomateriali e nei dispositivi medici impiantabili. L'area di ricerca interdisciplinare è più attiva ed innovativa che mai e spazia dalla fisica, dalla chimica e scienza dei materiali attraverso la biologia molecolare e cellulare fino alla medicina.

La proprietà unificante dei biomateriali è la biocompatibilità. Una recente definizione di biocompatibilità è "la capacità di un biomateriale di adempiere alla sua funzione rispetto ad una certa terapia medica, senza

provocare alcun effetto indesiderato locale o sistemico nel paziente che riceve quella terapia, ma generando la risposta più appropriata dal beneficio cellulare o tissutale in quella specifica situazione, ed inoltre ottimizzando la performance della terapia clinica in oggetto” [32]. Nell’ambito dei metalli la biocompatibilità comporta l’accettazione di un impianto artificiale da parte dei tessuti circostanti e dal corpo intero. Gli impianti metallici non irritano le strutture circostanti, non causano una eccessiva risposta infiammatoria, non stimolano reazioni allergiche e/o immunologiche e non causano cancro. Altre caratteristiche funzionali importanti dei dispositivi metallici sono le adeguate proprietà meccaniche come forza, rigidità, lunga durata rispetto alla fatica ed appropriata densità. Poiché molte applicazioni dei dispositivi metallici sono per impianti strutturali, la biocompatibilità dei metalli è di grande importanza in quanto i metalli possono essere corrosi in un ambiente biologico vivo. La corrosione degli impianti metallici può dare origine ad effetti sfavorevoli sui tessuti circostanti e sull’impianto stesso. La corrosione produce sostanze chimiche che sono pericolose per gli organi umani e deteriora le proprietà meccaniche degli impianti. In ogni caso, per casi speciali, i metalli che possono degradarsi vengono comunque proposti per impianti temporanei e non è quindi possibile ignorare le richieste di biocompatibilità [33, 34]. In definitiva la resistenza alla corrosione di un impianto metallico è un aspetto importante delle sua biocompatibilità.

3.1 Biomateriali metallici

Nella storia moderna i metalli sono stati usati negli impianti da più di 100 anni, da quando Lane per primo usò una placca di metallo per fissare una frattura ossea nel 1895 [35]. Nei primi sviluppi gli impianti metallici mostrarono problemi di corrosione e insufficiente robustezza [36, 37]. Poco dopo, l’introduzione dell’acciaio inossidabile 18-8 negli anni ’20, il quale aveva mostrato resistenza alla corrosione molto più grande di qualsiasi cosa a quel tempo, attirasse immediatamente l’attenzione per un uso clinico e successivamente si fece uso estensivo di tale materiale in ambiente clinico. Il tipo di metallo usato in ambito biomedico dipende dalla specifica applicazione dell’impianto. L’acciaio inossidabile 316L-SS è ancora la lega più usata in applicazioni che spaziano dagli impianti cardiovascolari fino

all'otorinolaringoiatria. Tuttavia quando l'impianto richiede un'alta resistenza all'usura, come nelle articolazioni artificiali, sono maggiormente usate le leghe di CoCrMo. La **Tabella 3.1** riassume i tipi di metalli usati generalmente nei diversi tipi di impianti nelle diverse divisioni della medicina.

Divisione	Esempi di impianti	Tipo di metallo
Cardiovascolare	Stent	316L SS; CoCrMo; Ti
	Valvola artificiale	Ti6Al4V
Ortopedia	Fissaggio ossa (placca, vite, etc.)	316L SS; Ti; Ti6Al4V
	Articolazioni artificiali	CoCrMo;Ti6Al4V; Ti6Al7Nb
Odontoiatria	Filo ortodontico	316L SS; CoCrMo;
	Otturazioni	TiNi;TiMo AgSn (Cu) amalgama, Au
Cranio facciale	Placche e viti	316L SS; CoCrMo; Ti; Ti6Al4V
Otorinologia	Timpani artificiali	316L SS

Tabella 3.1 Impianti nelle diverse divisioni e tipi di metalli usati [38]

I biomateriali metallici sono usati in quanto sono fondamentalmente inerti e perché hanno funzioni strutturali, essi però non possiedono biofunzionalità come la compatibilità sanguigna, conducibilità ossea e bioattività e quindi sono necessarie delle modifiche alle superfici esposte. Miglioramenti alla conduttività ossea sono stati ottenuti ricoprendo i metalli con ceramiche bioattive come l'hydroxyapatite [39]; la compatibilità sanguigna è stata invece ottenuta ricoprendo i metalli con biopolimeri [40]. Nell'ultima decade sono stati sviluppati un gran numero di biomateriali metallici con elementi non tossici e anallergici, inoltre sono stati proposti nuovi tipi di metalli biodegradabili per impianti temporanei [41]. In generale tutti gli impianti metallici sono non magnetici e con una alta densità, caratteristiche importanti affinché gli impianti siano compatibili con esami

di risonanza magnetica (NMR) e con esami di radiografie X. La gran parte degli impianti artificiali devono sopportare carichi statici o dinamici e queste condizioni richiedono una eccellente combinazione di robustezza e duttilità. Questa è la principale caratteristica superiore dei metalli rispetto ad altri materiali come polimeri e ceramiche. Ogni tipo di applicazione richiede specifici metalli più adatti di altri, quindi ad esempio per gli stent, che sono impiantati nei vasi sanguigni stenotici per mantenerli aperti, si richiede plasticità per potersi dilatare e favorire il flusso sanguigno ed allo stesso tempo una certa rigidità per mantenere aperto il vaso sanguigno. Per gli impianti ortopedici si richiedono metalli che abbiano eccellente durezza, rigidità, elasticità, resistenza alla frattura e robustezza. Per la totale sostituzione di articolazioni i metalli usati devono essere anche resistenti all'usura, in modo da evitare i detriti che potrebbero formarsi nelle frizioni. In campo odontotecnico si richiedono metalli robusti e rigidi e possibilmente anche con memoria di forma, per avere i migliori risultati.

La **Tabella 3.2** mostra le proprietà meccaniche di alcune leghe usate negli impianti; vengono mostrate anche le composizioni chimiche che costituiscono un fattore chiave per la formazione di microstrutture e fasi, le quali influiscono sulle proprietà meccaniche. Ad esempio, l'aggiunta di Al o V in Ti puro aumenta di molto la sua resistenza a trazione. Insieme alla composizione chimica, anche lo stato metallurgico ed i processi di sintesi hanno una grande influenza sulle proprietà meccaniche dei metalli; ad esempio, la ricottura produce una maggior duttilità rispetto alla lavorazione a freddo e gli impianti fatti di semplice metallo fuso sono meno resistenti degli impianti con metallo forgiato.

A differenza del punto di rottura dei test di trazione, dove un campione viene sottoposto ad un graduale aumento di tensione fino alla rottura, il cedimento di un impianto avviene generalmente dopo un lungo periodo di cicli di tensione e deformazione. Questo fenomeno è chiamato frattura per fatica ed è responsabile della maggioranza delle fratture nei componenti meccanici. Per evitare ciò, il livello di stress dovrebbe essere ridotto ad un livello al quale il metallo può essere assoggettato, senza sforzo di fatica, così da poter avere un numero di cicli di tensione e deformazione molto più grande, al limite infinito. Il massimo livello di stress di carico è conosciuto come limite di resistenza o limite di fatica.

Metals	Main alloying composition (wt%)	Mechanical properties*			
		YS (MPa)	UTS (MPa)	YM (GPa)	Max elongation (%)
Stainless steel: 316L type (ASTM, 2003)	Fe; 16-18.5Cr; 10-14Ni; 2-3Mo; <2Mn; <1Si; <0.003C	190	490	193	40
CoCr alloys: CoCrWNi (F90) (ASTM, 2007a)	Co; 19-21Cr; 14-16W; 9-11Ni	310	860	210	20
CoNiCrMo (F562) (ASTM, 2007b)	Co; 33-37Ni; 19-21Cr; 9-10.5Mo	241	793	232	50
Ti and its alloys: Pure Ti grade 4 (F67) (ASTM, 2006)	Ti; 0.05N; 0.1C; 0.5Fe; 0.015H; 0.4O	485	550	110	15
Ti6Al4V (F136) (ASTM, 2008)	Ti; 5.5-6.75Al; 3.5-4.5V; 0.08C; 0.2O	795	860	116	10
Degradable metals: Pure iron (Goodfellow, 2007)	99.8Fe	150	210	200	40
WE43 magnesium alloy (ASTM, 2001)	Mg; 3.7-4.3Y; 2.4-4.4Nd; 0.4-1Zr	150	250	44	4

*under annealed condition except for WE43 which was solution heat-treated and artificially aged (T6).
YS = yield strength, UTS = ultimate tensile strength, YM = Young's modulus.

Tabella 3.2 Esempi di metalli usati in impianti e le loro proprietà meccaniche [38]

Fino ad ora i metalli più usati negli impianti sono l'acciaio inossidabile, le leghe di Co-Cr e le leghe di Ti. Il primo acciaio inossidabile usato per gli impianti contiene circa il 18% di Cr e 8% di Ni (percentuali in

peso), che lo rende più forte e più resistente alla corrosione rispetto all'acciaio ordinario, inoltre l'ulteriore aggiunta di molibdeno (Mo) aumenta la sua resistenza alla corrosione. Questo acciaio è conosciuto con la sigla 316. La riduzione della percentuale di carbonio (C) dallo 0.08% allo 0.03% conferisce una ulteriore resistenza verso le soluzioni con cloruro e questo tipo di acciaio è noto come 316L.

Il Titanio è caratterizzato dal suo basso peso e la sua densità è solo 4.5 g/cm^3 se confrontato con i 7.9 g/cm^3 dell'acciaio 316 e con i 8.3 g/cm^3 delle leghe di Co-Cr-Mo [42]. Il Ti e le sue leghe, in particolare la lega Ti6Al4V, sono noti per la loro eccellente resistenza a trazione e resistenza alla corrosione superficiale. Il Ti in lega con il nichel (Ni) ha proprietà di memoria di forma, che lo rendono particolarmente adatto nelle ristrutturazioni dentali.

In campo odontotecnico vengono spesso usati anche metalli preziosi come Au, Ag, Pt e le loro leghe. Questi metalli posseggono una buona colabilità, duttilità e resistenza alla corrosione. Vari sistemi di leghe usate sono Au-Ag-Cu, Au-Ag-Cu con l'aggiunta di Zn e Sn (conosciuto anche come saldatura per denti), e Au-Pt-Pd usata in combinazione con porcellana fusa nelle riparazioni dentarie.

Le leghe di Co-Cr sono state usate per molte decadi nelle articolazioni artificiali, in quanto sono molto resistenti all'usura tipica delle articolazioni. Specialmente la lega di Co-Ni-Cr-Mo lavorato è stata usata per costruire giunti per articolazioni adatte a carichi pesanti, come negli impianti della caviglia (vedi **Figura 3.1**) [43 - 46]. In odontoiatria le leghe di Co sono usate nella produzione di strutture metalliche, corone per il successivo ricoprimento di porcellana fusa (PFM) e dentiere parzialmente rimovibili (vedi **Figura 3.2**) [47 - 49].



Figura 3.1 Un insieme di protesi per caviglia



Figura 3.2 Disco di Co-Cr con ponti dentali e corone

Altri metalli usati per gli impianti includono il Tantalio (Ta), leghe amorfe e metalli biodegradabili. Il Ta ha una eccellente visibilità ai raggi X ed ha una bassa suscettività magnetica ed è spesso usato come marcatore ai raggi X per gli stent. Le leghe amorfe presentano interessanti proprietà se confrontate con le loro controparti cristalline dato che mostrano una più alta resistenza alla corrosione ed all'usura e mostrano anche una più alta resistenza a trazione e fatica. Con un basso modulo di Young, le leghe amorfe, come quelle basate sullo Zirconio (Zr) [50], permettono di ottenere impianti metallici miniaturizzati. Finora le leghe metalliche proposte per impianti biodegradabili sono basate sul Fe o sul Mg. Le leghe basate sul Mg includono Mg-Al, Mg-RE (Terre rare) [51] e Mg-Ca [52]. Le leghe basate sul Fe includono il ferro puro [53] ed il Fe-Mn [54].

In **Tabella 3.3** vengono riassunte le principali caratteristiche fisiche e meccaniche di vari materiali da impianto rispetto all'osso naturale.

Properties	Natural bone	Magnesium	Ti alloy	Co-Cr alloy	Stainless steel
Density (g/cm³)	1.8-2.1	1.74-2.0	4.4-4.5	8.3-9.2	7.9-8.1
Elastic modulus (GPa)	3-20	41-45	110-117	230	189-205
Compressive yield strength (MPa)	130-180	65-100	758-1117	450-1000	170-310
Fracture toughness (MPa·m^{1/2})	3-6	15-40	55-115	N/A	50-200

Tabella 3.3 Proprietà meccaniche e fisiche di vari materiali da impianto in confronto all'osso naturale [55].

3.2 Leghe studiate

3.2.1 Lega Co-Cr-Mo

Come già menzionato nella sezione 3.1, le leghe di Co-Cr-Mo sono ampiamente usate per impianti biomedici come le articolazioni artificiali per il ginocchio e l'anca, grazie alle loro eccellenti caratteristiche di resistenza alla corrosione, all'usura ed alla loro biocompatibilità [56 – 62].

Le caratteristiche di queste leghe si mantengono anche ad elevate temperature e gli elementi in lega come il Mo aumentano la loro robustezza [63]. Esse sono usate in una varietà di impianti di sostituzione delle articolazioni, così come in impianti di riparazione di certe fratture ossee che richiedono un più lungo periodo di servizio. Per gli impianti in campo ortopedico, la composizione della lega è quella descritta nello standard ASTM-F75 [64]: Co con 27% al 30% di Cr e dal 5% al 7% di Mo (percentuali in peso), sono presenti inoltre altri elementi come il Silicio ed il Manganese con limiti minori del 1%, oltre al Ferro con limite minore del 0.75% ed al Nichel con limite inferiore allo 0.5%. Inoltre sono presenti tracce di altri elementi come il Carbonio, l'Azoto, il Tungsteno, il Fosforo, lo Zolfo ed il Boro.

Il Co è caratterizzato da due fasi [65, 66]:

- γ : struttura cubica a face centrate (fcc), stabile ad alte temperature.
- ϵ : struttura esagonale compatta (hcp), stabile a basse temperature

L'equilibrio stabile della fase γ è determinato dalla relativa energia libera di Gibbs $\Delta G(\gamma \rightarrow \epsilon)$, tra le fasi γ ed ϵ [67 – 68]. La trasformazione fcc \rightarrow hcp nel Co e nelle sue leghe è molto lenta, a causa della limitata energia chimica disponibile alla temperatura alla quale avviene la trasformazione. In condizioni di normale raffreddamento la fase fcc rimane dentro il confine di fase in uno stato metastabile [69]. Nel Co puro la trasformazione avviene alla temperatura approssimativamente di 427°C tramite una trasformazione martensitica (senza diffusione), dove l'energia è

data dallo stress interno causato dalla sopraffusione sotto il confine di fase. Nelle leghe Co-Cr-Mo il Cr ed il Mo espandono l'area con struttura hcp e la temperatura di transizione di fase aumenta fino a circa 970 °C [70]. L'aggiunta di Cr aumenta la resistenza alla corrosione ed all'ossidazione, così come la durezza, la duttilità e la resistenza all'usura ed il tutto è dovuto alla formazione di carburi. Il Mo induce un aumento di resistenza alla corrosione e rafforza la soluzione solida grazie alla formazione di composti intermetallici Co_3Mo [71]. Anche se la scarsa stabilità della fase γ nelle leghe Co-Cr-Mo aumenta fortemente la resistenza all'usura, l'applicabilità in impianti biomedici e componenti strutturali è ostacolata dalla scarsa proprietà di elongazione e lavorabilità a temperatura ambiente. Le leghe di Co-Cr-Mo comunemente usate nelle applicazioni ortopediche e dentali, sono prodotte con tecniche di pressofusione, in accordo con lo standard ASTM-F75 [72]. I principali difetti prodotti da questa tecnica sono l'eterogeneità chimica, cedimenti e grandi grani [73, 74]. La presenza di questi difetti negli impianti spiega i bassi valori di forza meccanica e resistenza alla fatica, che possono creare fratture premature del sistema [75].

Al fine di superare questi seri difetti indotti dagli usuali metodi di produzione delle leghe, sono state usate le tecniche di Additive Manufacturing (AM) per la produzione di impianti nel campo biomedico [76, 77].

3.2.2 Lega Ti-6Al-4V

Il Titanio e le sue leghe sono stati usati in modo crescente dagli anni '60 per la produzione di impianti ortopedici, per riparazioni di fratture e sostituzioni di articolazioni. Sono stati usati anche per impianti in campo odontotecnico, un campo in cui le caratteristiche di resistenza al carico ed alla fatica sono molto importanti. L'uso crescente di leghe basate sul Ti, oltre alla loro buona resistenza alla fatica, è da attribuire alla eccellente resistenza alla corrosione degli impianti in vivo, una caratteristica dovuta alla presenza di ossido di Titanio (TiO_2) stabile e passivo che si forma rapidamente come strato sottile superficiale. Altre caratteristiche importanti sono un modulo elastico più basso, se comparato con altri metalli (100 – 110 GPa confrontato con 200 – 220 GPa), ma soprattutto la loro forte

tendenza all'integrazione con il tessuto osseo circostante, caratteristica che rappresenta un grande vantaggio per impianti permanenti strettamente interfacciati con tessuto osseo.

Il Ti puro ha una struttura cristallina cubica a corpo centrato bcc (fase β) a temperature sopra gli 883 °C (temperatura di transizione alla fase β) ed una struttura esagonale compatta hcp (fase α) a temperatura inferiore. Tra gli elementi α -stabilizzanti si trovano Al, O, N, mentre nei β -stabilizzanti si hanno due tipi: β -isomorfo (Mo, V, Nb e Ta) e β -eutettoide (Fe, W, Cr, Si, Ni, Co, Mn e H) [78, 79]. Le leghe basate sul Ti β -isomorfo hanno attratto l'attenzione più recentemente per le applicazioni di impianti, a causa dei bassi moduli elastici resi possibili con queste leghe, se opportunamente processate. Gli elementi Zr e Sn, trovati in alcune leghe del Ti, sono considerati elementi neutri, in quanto non stabilizzano né la fase α né la fase β .

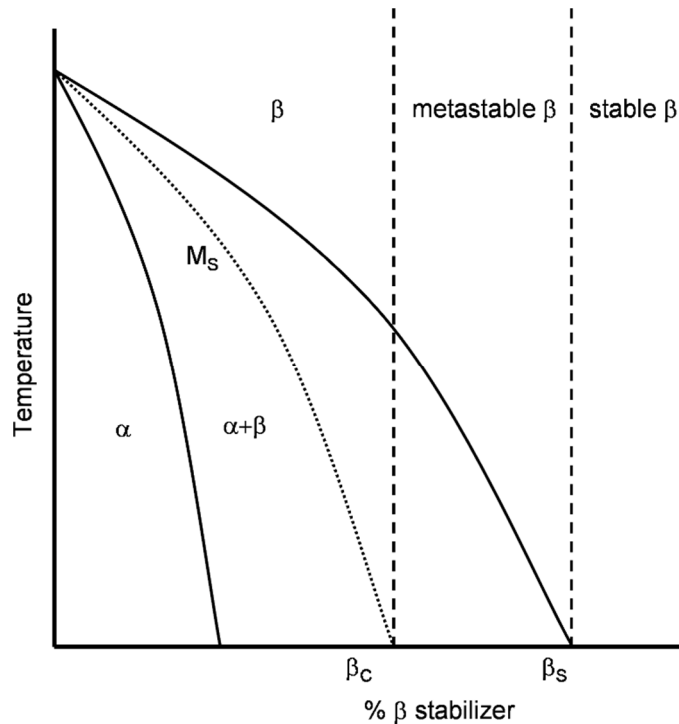


Figura 3.3 Diagramma di fase pseudobinario dell'equilibrio della lega di Ti. Con l'aggiunta crescente di elementi β -stabilizzanti si sviluppa una struttura ($\alpha+\beta$). Sopra β_c è possibile una fase β metastabile

e sopra β_s risulta solo una fase β stabile. La curva M_s rappresenta le temperature sotto le quali si può formare martensite, dipendendo dal tasso di raffreddamento usato.

Il più grande svantaggio del Ti e delle sue leghe è la loro resistenza all'usura molto bassa e ciò li rende inadatti per le superfici portanti delle articolazioni senza un qualche tipo di modificazione superficiale che li renda più resistenti all'usura. Questa modificazione può essere ottenuta o con l'aggiunta di ioni di azoto N^+ o con l'applicazione di un film TiN tramite una delle diverse tecniche di deposizione (ad es. PVD). Con l'introduzione di impianti per anca modulari, questo problema è diventato di minore importanza poiché, con un tale sistema, è possibile combinare un componente più resistente all'usura, fatto con una lega di Co o di tipo ceramico (Al_2O_3 oppure ZrO_2 stabilizzato in fase).

Le leghe di Ti possono essere costruite in modo tale da avere una combinazione di fasi $\alpha+\beta$, che presentano caratteristiche di maggior resistenza ai cedimenti e fatica ed una eccellente resistenza alla corrosione, oltre ad una spiccata tendenza all'osteointegrazione, grazie alla rapida formazione di un sottile film superficiale di TiO_2/OH .

Tra le leghe di Ti ($\alpha+\beta$), la più usata da lungo tempo per applicazioni di maggior portanza è la lega Ti6Al4V, assieme a leghe più recenti come Ti6Al7Nb e Ti5Al2.5Fe che rappresentano valide alternative ed hanno proprietà simili di lavorazione e rendimento. Queste tre leghe si comportano ugualmente bene nell'uso clinico. Attraverso processi termo-meccanici (ricottura) si possono ottenere materiali con altissima resistenza alla fatica (vedi **Tabella 3.4**).

Tensile strength, 0,2% (MPa)	Ultimate tensile strength (MPa)	Ultimate elongation (%)	Young's modulus, E , (GPa)
860	930	10-15	110

Tabella 3.4 Proprietà meccaniche della lega Ti6Al4V [79]

Gli impianti fatti con questa lega mostrano proprietà di resistenza alla fatica ed alla corrosione superiori rispetto ad altri biomateriali metallici [80]. Le proprietà meccaniche delle leghe Ti ($\alpha+\beta$), in particolare la resistenza alla fatica, dipendono fortemente dalla dimensione e distribuzione

delle regioni con fasi α e fasi β [81]. Nel trattamento di ricottura lamellare si ha la formazione di piccoli grani equiassiali di fase α circondati da particelle di fase β (vedi **Figura 3.4**). Questa microstruttura, sviluppata inizialmente per applicazioni aerospaziali, produce una superiore resistenza all'innesco della frattura dovuta allo stress per fatica ed aumenta quindi notevolmente la durata rispetto ai numerosi cicli di stress. Il processo di ricottura lamellare comporta una lavorazione meccanica, per ottenere la forma desiderata, ad una temperatura appena sotto la temperatura di transizione alla fase β , un rapido raffreddamento alla temperatura ambiente (spegnimento in acqua) e poi la ricottura per ricristallizzare la struttura lavorata ad una temperatura di circa 750 °C, cioè entro il range di temperatura in cui coesistono entrambe le fasi α e β . Il trattamento di spegnimento rapido produce la formazione di fase α oltre ad una fase α' metastabile (struttura esagonale distorta), si ha inoltre la ritenzione di fase β ; la fase α' si forma tramite un meccanismo di trasformazione martensitica. La ricottura a 750 °C, oltre a ricristallizzare la struttura lavorata, induce la trasformazione della fase α' metastabile alla fase α stabile. Le quantità di fase α e β , così come le dimensioni e distribuzioni di tali fasi, dipendono dall'estensione della deformazione meccanica durante la formazione di queste componenti nelle vicinanze della temperatura di transizione e dalla esatta temperatura di formazione oltre al trattamento usato per la ricristallizzazione. Si possono ottenere valori di resistenza alla fatica più grandi di 650 MPa (essendo 107 MPa il valore limite tipico di durata).

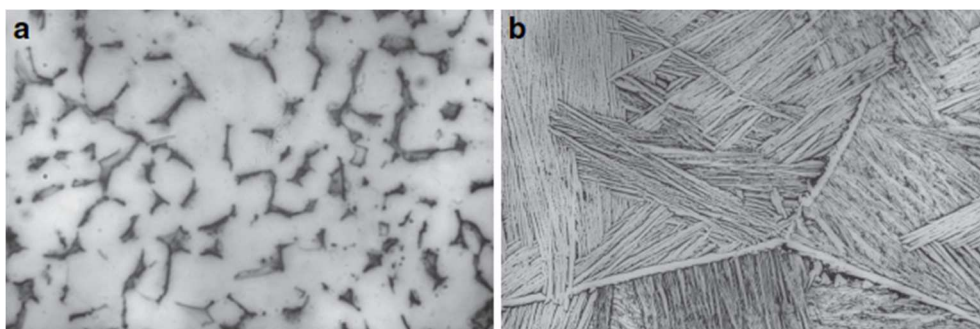


Figura 3.4 Microstruttura di una lega di Ti6Al4V; (a) condizioni di ricottura lamellare, le zone chiare sono regioni di fase α , mentre le zone scure sono regioni di fase β ; (b) condizione di fase β dopo ricottura in cui si vedono le lamelle di fase α più chiare separate dalle lamelle di fase β . Notare anche le strutture di dominio, cioè le zone entro un singolo grano con le fasi α e β presentano la stessa relazione di orientazione, coinvolgendo però piani in diverse orientazioni cristallografiche.

L'eccellente resistenza alla corrosione della lega Ti6Al4V lo rende una scelta attraente per il ricoprimento di superfici di grande area, per ottenere impianti ortopedici con superfici porose, tramite sinterizzazione del Ti o delle sue leghe in polvere, oppure tramite la deposizione di Ti in forma di spray di plasma. Il ricoprimento poroso, formato dalla sinterizzazione dei materiali basati sul Ti, comporta la sinterizzazione in alto vuoto o in atmosfera non ossidante a temperature sopra i 1250 °C per circa un'ora, seguita da un raffreddamento in fornace fino a temperatura ambiente. Questo trattamento è detto ricottura- β e il risultato è un materiale la cui microstruttura consiste di una struttura lamellare ($\alpha+\beta$), con "colonie" di lamelle che si formano nei precedenti grani di fase β (vedi **Figura 3.4 b**). a causa della temperatura di ricottura più alta dentro il campo della fase β (più di 250 °C al di sopra della temperatura di transizione α - β) si formano grandi grani β . Le "colonie" che si formano attraverso la struttura rappresentano zone nelle quali le lamelle α e β sono orientate in direzioni diverse, ma tutte con una comune relazione di orientazione cristallografica da α a β (cioè le lamelle formano un comune "abito" di orientazione planare nelle differenti colonie). La presenza di queste colonie e dei loro confini contribuiscono al rafforzamento della lega, tuttavia la resistenza a fatica dei campioni dopo ricottura- β è più bassa dei campioni che hanno subito ricottura lamellare [81, 82]. Comunque la conseguenza più importante è di gran lunga il ricoprimento poroso in sé, rispetto alla resistenza a fatica [82]. Si ha una riduzione della resistenza a fatica di circa un terzo (da 600 MPa ad approssimativamente 200 MPa). Questo è dovuto al livello di sensibilità alla fatica dei metalli con struttura hcp in generale e specialmente per il Ti e le sue leghe con fase α . Nell'uso di componenti Ti6Al4V con copertura porosa bisogna tener conto di questa ridotta resistenza alla fatica.

4. Risultati

La caratterizzazione strutturale è stata eseguita tramite diffrazione a raggi X (XRD), microscopia SEM, TEM e STEM, oltre a microanalisi EDX.

4.1 Campioni di lega di Co-Cr-Mo

La lega di Co-Cr-Mo sotto forma di polvere EOS CobaltChrome SP2 è stata sottoposta all'azione di un fascio laser in un sistema EOSINT M270, per produrre campioni per prove meccaniche di tensione e flessione, usando quindi la tecnica DMLS secondo i parametri mostrati in **Tabella 4.1**

Laser power	200W
Laser spot diameter	0.200 mm
Building speed	2-20 mm³/s
Layer thickness	0.020 mm
Protective atmosphere	max 1.5% oxigen

Table 4.1 Parametri standard per il sintering DMLS tramite il sistema EOSINT M270

Il materiale è una lega di Co-Cr-Mo-W (tipo 4 in accordo con lo standard DIN EN ISO 22674:2006) per applicazioni biomediche. La composizione nominale della polvere fornita dal costruttore (EOS GmbH Electro Optical System) è mostrata nella **Tabella 4.2**. La polvere è libera da Ni, Be e Cd in accordo con lo standard EN ISO 22674.

Co	Cr	Mo	W	Si	Fe	Mn
63.8	24.7	5.1	5.4	1.0	<0.5	<0.1

Tabella 4.2 Composizione nominale della polvere (in peso %)

Le proprietà meccaniche, dichiarate dal produttore dopo il trattamento termico di distensione (stress relieving: vedi la completa procedura del trattamento termico di distensione riportato sotto), e dopo le simulazioni di riscaldamento tipico dei ricoprimenti ceramici (4 cicli di due minuti a 930°C) e di riscaldamento ossidativo (5 min a 950 °C), procedure secondo lo standard EN ISO 22674, sono riportate in **Tabella 4.3**.

Coefficient of thermal expansion [K ⁻¹]	14.3 10 ⁻⁶
Density [kg/dm ³]	8.5
UTS [MPa]	1350
R _{p0.2} [Mpa]	850
Elongation at break	3%
Young's Modulus [Gpa]	200
HV10	420

Tabella 4.3 Proprietà fisiche e meccaniche nel datasheet del materiale dopo il trattamento termico di distensione e dopo le simulazioni di riscaldamento tipico dei ricoprimenti ceramici (4 cicli di due minuti a 930°C) e di riscaldamento ossidativo (5 min a 950 °C), procedure secondo lo standard EN ISO 22674

4.1.1 Trattamenti termici e test meccanici

I campioni per i test di flessione (in seguito denominati FLEX) sono stati costruiti secondo lo standard ASTM B528-05 (Standard Test Method for Transverse Rupture Strength of Metal Powder Specimens) e B925-08 (Standard Practices for Production and Preparation of Powder Metal- lurgy

(PM) Test Specimens). I campioni per i test di tensione (in seguito denominati TENS) sono stati costruiti secondo lo standard ASTM E8M:11 (Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials).

La **Figura 4.1** mostra la geometria e le dimensioni dei campioni FLEX (**Figura 4.1a**) e TENS (**Figura 4.1b**).

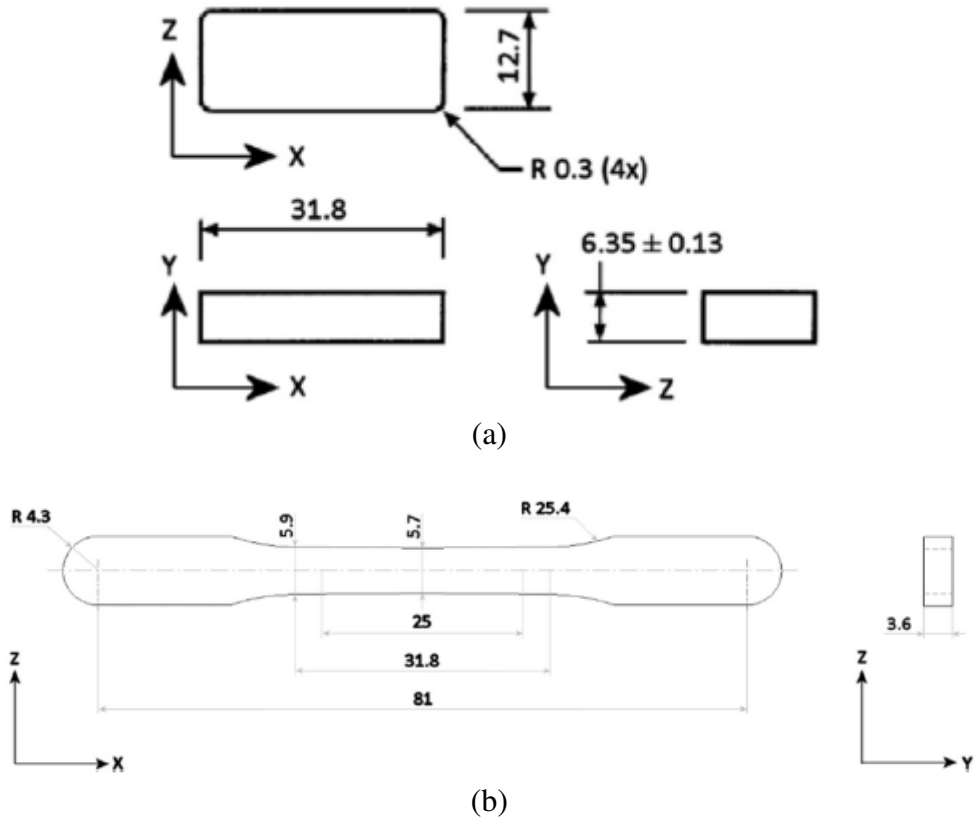


Figura 4.1 Geometria e dimensioni dei campioni FLEX (a) e TENS (b)

In entrambe le figure la direzione Z è la direzione di crescita nella macchina EOSINT M270 e XY è il piano di deposizione della polvere; X è la direzione di scorrimento del braccio che distribuisce la polvere.

Dopo la costruzione additiva, i campioni hanno subito un processo di impallinatura (shot peening) seguendo le raccomandazioni del datasheet, usando delle microsferiche di ceramica (70% ZrO₂ – 30% SiO₂; 125 – 250 μm)

alla pressione di 3 bar. L'impallinatura produce uno strato di residuo stress compressivo [83]. E' stato poi eseguito un trattamento termico di distensione in atmosfera di Argon secondo la seguente procedura:

- 1) Riscaldamento in fornace fino alla temperatura di 450 °C in 60 min;
- 2) Mantenimento della temperatura per 45 min;
- 3) Riscaldamento in fornace fino alla temperatura di 750 in 45 min;
- 4) Mantenimento della temperatura per 45 min;
- 5) Spegnimento della fornace.

Quando la temperatura scende a circa 600 °C viene aperta l'apertura della fornace. Da qui in poi ci riferiremo al trattamento termico visto sopra con l'acronimo RHT (Relieving Heat Treatment). Nelle applicazioni per ristrutturazioni dentali, la struttura metallica viene in seguito ricoperta di materiale ceramico durante un ciclo termico in 5 passi.

Il ciclo termico in 5, così come delineato dallo standard EN ISO 22674, per i campioni che hanno già subito il trattamento RHT, è mostrato in **Figura 4.2**. Partendo da una fase di preriscaldamento alla temperatura di 450 °C, il ciclo simula il riscaldamento dovuto alla deposizione dei diversi strati di materiale ceramico. Da qui in poi ci riferiremo ai campioni, o gruppi di campioni, che hanno subito il trattamento RHT ed il ciclo termico in cinque passi, con l'acronimo CHT (Cycle Heat Treatment).

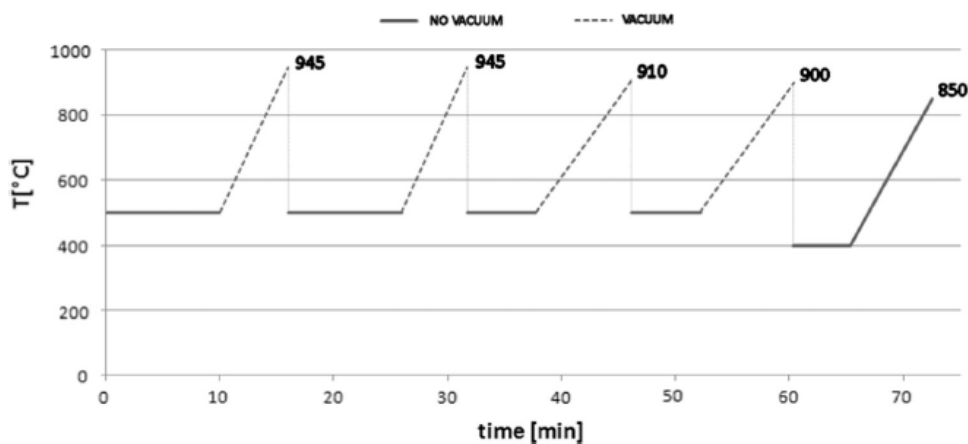


Figura 4.2 Ciclo termico usato nella simulazione del ricoprimento ceramico dentale. Le fasi di raffreddamento dopo ogni fase non sono mostrate.

Per valutare gli effetti del trattamento RHT e del ciclo termico CHT sulle proprietà meccaniche e microstrutturali dei campioni in esame, sono stati studiati un certo numero di campioni TENS e FLEX in diverse condizioni: un gruppo di 6 campioni TENS semplicemente sinterizzati (As Sintered – AS) e 6 campioni dopo il ciclo termico ed analogamente per i campioni FLEX, così ci riferiremo ad esempio ai campioni TENS solo sinterizzati con TENS_{AS}.

I dettagli dei test meccanici eseguiti sui diversi gruppi di campioni possono essere riassunti come segue:

- Test di trazione (velocità di tensionatura 5 mm/min; capacità di carico di 250 kN);
- Test di flessione a tre punti (ampiezza del supporto 25.4 mm; velocità della punta centrale 2 mm/min; capacità di carico di 30 kN).

Benchè sia noto che le parti costruite lungo l'asse Z sono più deboli, è stato deciso di misurare le caratteristiche meccaniche lungo la direzione X, in quanto questa direzione è quella che riproduce l'orientazione nella quale vengono costruite le strutture dentali. Ogni protesi dentale, ad esempio un ponte, sarebbe disposto nel piano XY, in modo da ridurre i tempi ed i costi di produzione e permettere un ottimo posizionamento sul supporto. Di conseguenza il ponte può essere considerato come un fascio costruito lungo l'asse, o nel piano XY senza modifiche sostanziali, e soggetto a flessione. Non si possono escludere possibili variazioni delle proprietà meccaniche dipendenti dall'orientazione del campione.

4.1.2 Misure di durezza

In base alle raccomandazioni di ISO 4498:2010 (Sintered metal materials, excluding hard metals – determination of apparent hardness and microhardness) è stato scelto il test di durezza Rockwell A ed i test sono stati eseguiti con un dispositivo ERNST NR3D Hardness tester, secondo le specificazioni ISO 6508-1:2015 (Metallic materials – Rockwell hardness test).

4.1.3 Misure di rugosità superficiale

Le misure di rugosità, secondo le specifiche EN 10049:2013, sono state eseguite tramite DIAVITE DH-5 stylus tester, adottando una lunghezza di escursione l_t di 4.8 mm ed un filtro limite di 0.8 mm, fornendo così una lunghezza valutabile l_m di 4 mm. Per ragioni statistiche sono state prese 5 misure per ogni campione, sulle facce XZ in direzione X. Le deviazioni standard (SD) associate ai valori di rugosità sono state stimate dalle 5 misurazioni.

4.1.4 Test statistici

I test statistici sono stati eseguiti per valutare se i trattamenti termici siano in grado di causare cambiamenti significativi nelle proprietà meccaniche dei campioni. Le possibili differenze significative tra i gruppi sono state studiate tramite il t -test per campioni indipendenti, usando un software per analisi statistica (Statistica 8, Statsoft). Il test può essere usato per determinare se due insiemi di dati sono significativamente differenti l'uno dall'altro. Il risultato si esplica in valori di probabilità (p -Values): quando i valori di probabilità sono minori di 0.05, questi possono essere presi come indicatori per rigettare l'ipotesi "nulla" di uguaglianza tra i due gruppi di campioni. In questo studio, quando per esempio la resistenza a trazione dei campioni TENS_{AS} e TENS_{RHT} vengono confrontate con il t -test, un valore di probabilità $p < 0.05$ permette di rigettare l'ipotesi che il trattamento RHT lasci inalterata la resistenza a trazione, cioè permette di dire che c'è un significativo effetto del trattamento RHT sulla resistenza a trazione.

4.1.5 Caratterizzazione strutturale

Le superfici di rottura di un campione per ogni gruppo sono state osservate tramite microscopia ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) FEI Quanta 200, operante a basso vuoto (0.5 Torr) a 25 kV, per correlare le proprietà meccaniche ai meccanismi di rottura su scala microscopica. Inoltre, al fine di correlare le proprietà meccaniche dei diversi gruppi di campioni alla microstruttura sviluppata durante il processo di produzione e dopo i diversi trattamenti termici, sono stati caratterizzati strutturalmente due gruppi di campioni. Il primo gruppo, denominato AS (As Sintered), è il gruppo di campioni semplicemente sinterizzati e senza trattamenti termici di alcun tipo; il secondo gruppo, denominato CHT (Cycle Heat Treatment) è il gruppo sottoposto al trattamento di distensione termica RHT e poi al ciclo CHT. Indipendentemente dal gruppo (AS o CHT), i campioni caratterizzati strutturalmente dalle tecniche analitiche mostrate più avanti, non sono stati sottoposti né ai test di trazione né a quelli di flessione.

Le caratterizzazioni strutturali sono state eseguite tramite diffrazione a raggi X (XRD), microscopia elettronica a trasmissione (TEM) e microscopia elettronica a trasmissione e scansione (STEM), oltre a microanalisi EDX (Energy Dispersive X-ray).

Per le misure XRD è stato usato un diffrattometro Bruker D8 Advance operante ad una tensione $V = 40$ kV ed una corrente $I = 40$ mA, in un intervallo angolare $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$. Le misure XRD sono state eseguite con radiazione Cu-K α .

Le analisi TEM sono state ottenute tramite un microscopio Philips CM200 e un microscopio JEOL JEM-2010 ARP equipaggiato con microanalisi X-ray Oxford Inca, entrambi operanti a 200 kV. E' stata condotta microscopia analitica ad alta risoluzione tramite una sonda Cs-corrected FEI Titan³ G2 60-300 equipaggiato con tecnologia ChemiSTEM (X-FEG field-emission gun and Super-X EDX detector system), sviluppato al FEI (FEI application note AN002707-2010, accessibile al sito www.fei.com).

Per la caratterizzazione dei campioni a livello di micro/nanostruttura e per la composizione chimica delle fasi sotto la scala nanometrica, sono state usate immagini TEM bright-field ed immagini STEM, usando la tecnica di contrasto HAADF (High Angle Annular Dark Field), così come la mappatura EDX con TEM ad alta risoluzione (HRTEM). L'identificazione delle fasi è stata ottenuta tramite SAED (Selected Area Electron Diffraction), immagini STEM-EDX e Fast Fourier Transform (FFT) su

immagini HRTEM. Le immagini di diffrazione e le immagini HRTEM sono state interpretate tramite il software JEMS [84].

I campioni per le osservazioni TEM sono stati preparati meccanicamente con molatura su carta abrasiva e paste di diamante. Dal materiale sono stati tagliati dischi di 3 mm di diametro tramite un trapano ultrasonico (Gatan). Al fine di ridurre il tempo di raffinamento tramite ioni, nell'ultimo passo della procedura di assottigliamento meccanico, ogni disco di 3 mm è stato assottigliato meccanicamente nell'area centrale tramite un Dimple Grinder (Gatan). L'assottigliamento finale è stato ottenuto tramite un sistema a fascio ionico (Gatan PIPS), usando ioni di Ar a 5 kV.

I campioni in forma di lamelle per le analisi STEM, HRTEM e EDX, sono stati preparati con la tecnica Focused Ion Beam (FIB) con un ZEISS NEON CrossBeam 40EsB microscope. Prima della lavorazione è stato depositato uno strato di Pt nel punto di taglio, in modo da proteggere il campione sottile dagli ioni pesanti di Ga durante la preparazione. La lavorazione finale è stata eseguita tramite un fascio di ioni Ga^+ a 4 kV.

4.1.6 Risultati sulle misure di rugosità

Le misure di rugosità hanno fornito valori nello stesso intervallo per tutti i campioni. Il valor medio per la rugosità R_a è stato di 2.2 μm , con una deviazione standard (SD) di 0.4 μm . Come massimo valore R_{max} per la rugosità è stato misurato il valore medio di 15 μm , con una deviazione standard (SD) di 2 μm .

4.1.7 Risultati sulle misure di durezza e test meccanici

I risultati sui test di trazione e durezza sui campioni TENS sono mostrati in **Tabella 4.4**, separatamente per i differenti gruppi (TENS_{AS} , TENS_{RHT} , TENS_{CHT}).

	UTS (Mpa)		ϵ_b (%)		HRA	
	AV	SD	AV	SD	AV	SD
TENS _{AS}	1340	20	9.0	0.8	72.8	1.8
TENS _{RHT}	1430	10	6.2	0.4	74.2	1.8
TENS _{CHT}	1440	20	4.7	0.3	75.8	1.5

Tabella 4.4 Valore medio (AV) e deviazione standard (SD) del carico massimo di rottura (UTS), allungamento a rottura (ϵ_b) e indice di durezza Rockwell A (HRA) di campioni TENS in diverse condizioni.

Viene riportato il valor medio (AV) assieme alla deviazione standard (SD) dei vari parametri. La resistenza a trazione dei campioni semplicemente sinterizzati (TENS_{AS}) è circa di 1340 MPa, esso aumenta dopo il trattamento RHT (TENS_{RHT}) e viene mantenuto dopo il ciclo termico CHT (TENS_{CHT}). In accordo con la resistenza a trazione, anche il valore di durezza aumenta dal valore di circa 73 HRA, per il gruppo TENS_{AS}, a circa 76 HRA per il gruppo TENS_{CHT}. Al contrario, l'elongazione a rottura ϵ_b mostra il suo valore massimo per il gruppo TENS_{AS}, decresce dopo il trattamento RHT e raggiunge il valore minimo del 4.7% per il gruppo TENS_{CHT}.

I risultati per i campioni FLEX sono mostrati in **Tabella 4.5**. La resistenza a rottura trasversale (TRS) nello stato CHT (FLEX_{CHT}) è di circa 2500 MPa, appena sotto di quella dopo il solo trattamento RHT (FLEX_{RHT}).

I risultati dei test statistici che correlano le proprietà meccaniche dei gruppi di campioni TENS e FLEX sono riportati in **Tabella 4.6** in termini di valori di probabilità (*p*-Value), stimate tramite il software statistico descritto sopra. Dalla **Tabella 4.6** è evidente che il trattamento RHT rende la lega più forte e più fragile (TENS_{AS}-TENS_{RHT}). Dall'altro lato il ciclo CHT causa un

significativo aumento della durezza ed una perdita in duttilità, ma lascia la forza della lega invariata ($TENS_{CHT} - TENS_{RHT}$).

Il confronto dei risultati ottenuti per i test di trazione e flessione, riportati nell'ultima riga della **Tabella 4.6** evidenzia un comportamento quasi identico.

	HRA		TRS (Mpa)		Rugosità (μm)	
	AV	SD	AV	SD	AV	SD
Flex _{RHT}	73.2	0.4	2700	25	2.2	0.4
Flex _{CHT}	76.0	0.5	2500	157		

Tabella 4.5 Valore medio (AV) e deviazione standard (SD) dell'indice di durezza Rockwell A (HRA), resistenza a rottura trasversale (TRS) e rugosità di campioni Flex in diverse condizioni.

	UTS (Mpa)	ε_b (%)	HRA	TRS
$TENS_{AS} - TENS_{RHT}$	<u>0.00</u>	0.00	<u>0.01</u>	
$TENS_{AS} - TENS_{CHT}$	<u>0.00</u>	0.00	<u>0.00</u>	
$TENS_{CHT} - TENS_{RHT}$	0.13	0.00	<u>0.00</u>	
$FLEX_{CHT} - FLEX_{RHT}$			<u>0.00</u>	<u>0.04</u>

$TENS_{RHT} - FLEX_{RHT}$			0.28	
$TENS_{CHT} - FLEX_{CHT}$			0.77	

Tabella 4.6 Valori di probabilità (*p*-Values) risultanti dal *t*-test per UTS, ϵ_b , HRA e TRS tra i gruppi AS, RHT e CHT. I valori al disotto di 0.05 vengono sottolineati.

4.1.8 Superfici di rottura

La **Figura 4.3**, ottenuta con immagini SEM, permette di confrontare le superfici di rottura dei campioni $TENS_{AS}$ con i campioni $TENS_{CHT}$. Segni di modi di cedimento duttile possono essere osservati in **Figura 4.3 (a)**. Le aree di cedimento duttile circondano delle sfaccettature di “quasi-cleavage”, alle quali si aggiungono, sulle sfaccettature stesse, irregolarità superficiali che possono essere ascritte a cedimenti di taglio. I modi di cedimento duttile scompaiono dopo il trattamento termico (**Figura 4.3 (b)**) dove i meccanismi di “quasi-cleavage” abbracciano l’intera superficie insieme con molti crack (linee a punti in **Figura 4.3 (b)**).

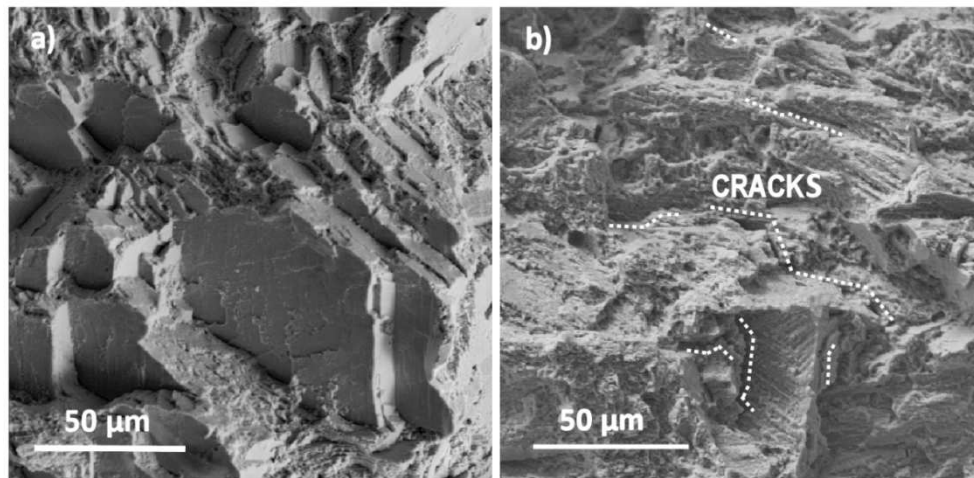


Figura 4.3 Immagini SEM di superfici di rottura: (a) TENS_{AS}; (b) TENS_{CHT}

4.1.9 Diffrazione con raggi X (XRD)

Per seguire le modificazioni strutturali indotte sul materiale dal processo di produzione e dai trattamenti termici seguenti, sono state eseguite analisi XRD sui seguenti campioni:

- a) La polvere metallica EOS CobaltChrome SP2;
- b) Il campione semplicemente sinterizzato (AS);
- c) Il campione sinterizzato e sottoposto ad entrambi i trattamenti termici (CHT).

I risultati delle misure XRD sulla polvere metallica sono stati già discussi in un precedente articolo [85]. La polvere metallica è interamente composta dalla fase γ -Co (fcc), con un parametro reticolare stimato $a = 0.3586 \pm 0.0002$ nm [85].

In **Figura 4.4** sono riportati i risultati dell'analisi XRD per un confronto sui campioni sinterizzati (AS) ed i campioni CHT. Entrambi i campioni sono formati da una miscela di fase ϵ -Co (hcp, $a = 0.25031$ nm, c

= 0.40605 nm, ICDD card no. 5-727) e fase γ -Co (fcc, $a = 0.35447$ nm, ICDD card no. 15-806). Tuttavia, nel grafico XRD del campione CHT, in aggiunta ai picchi riferibili alle fasi γ -Co e ϵ -Co sono visibili picchi di bassa intensità (evidenziati dai cerchietti pieni).

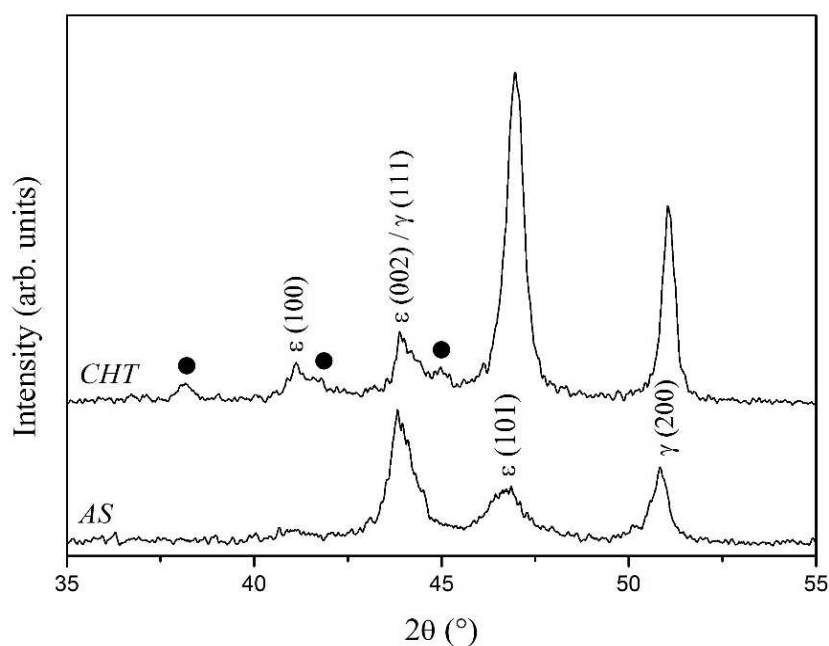


Figura 4.4 Grafici delle misure XRD per i campioni semplicemente sinterizzato (AS) e dopo trattamento termico (CHT)

L'informazione quantitativa sulla struttura cristallina delle fasi γ -Co e ϵ -Co, così come la loro frazione volumetrica, è stata ottenuta dall'analisi dei picchi dei due grafici riportati in **Figura 4.4**. I risultati delle analisi dei picchi sono riassunti nella **Tabella 4.7**, dove sono riportati per confronto anche i risultati sperimentali discussi in un precedente articolo del nostro gruppo di ricerca [85].

Campione	Parametro reticolare della fase γ -Co (nm)	Parametri reticolari della fase ϵ -Co (nm)	Frazione volumetrica f_{hcp} della fase hcp
Polvere	$a = 0.3586 \pm 0.0002$	-	-
AS	$a = 0.3589 \pm 0.0001$	$a = 0.2539 \pm 0.0002$ $c = 0.415 \pm 0.003$	0.49 ± 0.03

		c/a = 1.636	
CHT	a = 0.3574±0.0006	a = 0.2534±0.0004 c = 0.408±0.002 c/a = 1.612	0.625±0.005

Tabella 4.7 Risultati sperimentali dell'analisi dei picchi visibili negli spettri XRD di **Figura 4.4**. Viene riportato per confronto il parametro reticolare stimato della fase γ -Co presente nella polvere metallica.

I parametri reticolari delle fasi γ -Co e ϵ -Co sono stati stimati dalle posizioni angolari dei picchi di diffrazione. Al contrario la frazione volumetrica della fase hcp (f_{hcp}) è stata calcolata dalle intensità integrate dei picchi γ (200) e ϵ (101) tramite il metodo di Saude e Gillaud [86]. Le incertezze sperimentali in **Tabella 4.7** sono state calcolate dagli errori statistici forniti dal software di analisi dei picchi. L'analisi dei picchi di bassa intensità (evidenziati dai cerchietti pieni in **Figura 4.4**) nello spettro CHT, suggerisce la formazione di un composto di struttura hcp con parametri reticolari stimati a = 0.4734±0.0002 nm e c = 0.7661±0.0003 nm.

4.1.10 Microscopia elettronica a trasmissione (TEM, STEM, HRTEM) e microanalisi (EDX)

Le osservazioni TEM dei campioni AS e CHT confermano la presenza simultanea delle fasi γ -Co e ϵ -Co. In entrambi i campioni le due fasi danno origine ad una peculiare struttura formata da un'alternanza di lamelle di fasi γ -Co e ϵ -Co. La **Figura 4.5** mostra la struttura lamellare in entrambi i campioni.

La **Figura 4.5 (a)** è un'immagine TEM in campo chiaro del campione AS presa nell'asse di zona orientato $\langle 110 \rangle_{\gamma}$. Le lamelle sono parallele le une con le altre e con un'ampiezza che va dai 5 ai 100 nm. La corrispondente immagine SAED del campione AS è mostrata nel riquadro di **Figura 4.5 (a)**. Le celle reticolari dovute alla fase fcc γ -Co (linea a tratti) ed alla fase hcp ϵ -Co (linea a puntini) sono mostrate nelle immagini SAED della **Figura 4.5 (a)**

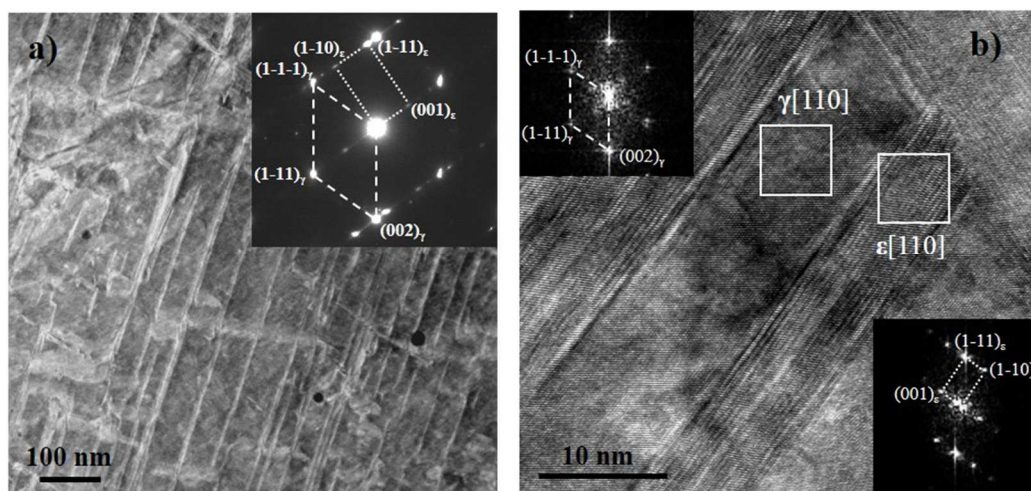


Figura 4.5 Immagini TEM prese nell'asse di zona orientato $\langle 110 \rangle_\gamma$ che mostrano la struttura lamellare dei campioni: (a) campione AS, con la corrispondente immagine SAED nel riquadro, e (b) campione CHT, con le corrispondenti immagini nei riquadri della trasformata di Fourier delle aree quadrate evidenziate dai lati bianchi

L'orientazione relativa delle due celle reticolari permettono di dedurre la seguente relazione di Shoji-Nishiyama [87] riguardo l'orientazione tra le lamelle delle fasi γ -Co e ϵ -Co:

- $\{001\}_\epsilon // \{111\}_\gamma$;
- $\langle 100 \rangle_\epsilon // \langle 1-10 \rangle_\gamma$

Per confronto una immagine HRTEM del campione CHT viene mostrata in **Figura 4.5 (b)**. Anche in questo caso la struttura lamellare è chiaramente visibile. Una trasformata di Fourier (FFT), calcolata su diverse regioni (quadrati bianchi) di due lamelle adiacenti, ha permesso di ottenere le immagini di diffrazione riportate nei due riquadri di **Figura 4.5 (b)**. Il riquadro nell'angolo superiore sinistro mostra l'immagine di diffrazione della fase fcc γ -Co (cella reticolare evidenziata dalla linea a tratti), mentre il riquadro nell'angolo in basso a destra mostra l'immagine di diffrazione della fase hcp ϵ -Co (cella reticolare evidenziata dalla linea a puntini). Dalle due immagini di diffrazione si può concludere che le relazioni di orientazione tra le due lamelle adiacenti di fasi γ -Co e ϵ -Co nel campione

CHT sono inalterate rispetto al campione AS. Per quanto concerne le dimensioni delle lamelle, le osservazioni TEM hanno evidenziato un piccolo incremento nel campione CHT, con un intervallo che va dai 10 ai 120 nm.

L'effetto più evidente, indotto dai trattamenti termici nelle leghe di Co sotto studio, riguarda il numero e la densità dei precipitati. La **Figura 4.6** mostra la distribuzione dei precipitati nel campione AS (**Figura 4.6 (a)**) e nel campione CHT (**Figura 4.6 (b)**).

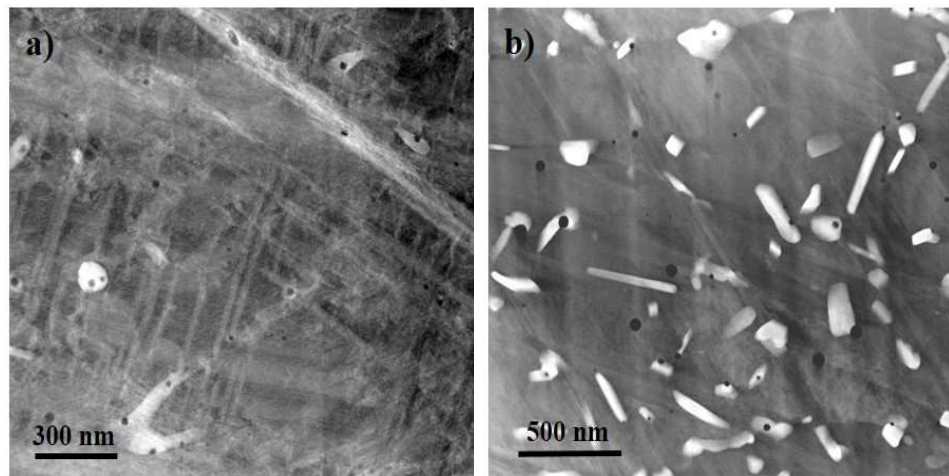


Figura 4.6 Immagini STEM della struttura dei campioni: (a) campione AS; (b) campione CHT

Dalle immagini STEM-HAADF di **Figura 4.6** si può apprezzare la grande quantità di precipitati presenti nel campione CHT (**Figura 4.6 (b)**) in confronto al campione AS (**Figura 4.6 (a)**).

In **Figura 4.6 (a)** (campione AS) sono visibili due tipi di precipitati:

- 1) Precipitati di forma irregolari e chiari;
- 2) Precipitati di piccola forma sferica e scuri.

Al contrario in **Figura 4.6 (b)** (campione CHT) sono visibili tre tipi di precipitati:

- 1) Precipitati di forma irregolari e chiari;
- 2) Precipitati di piccola forma sferica e scuri;

3) Precipitati di forma allungata e chiari.

Nel campione AS (**Figura 4.6 (a)**) la dimensione dei precipitati irregolari varia dai 40 ai 100 nm, mentre quelli piccoli scuri e sferici hanno dimensioni di circa 10 nm e sono spesso associati ai precipitati irregolari. Nel campione CHT (**Figura 4.6 (b)**) i precipitati irregolari hanno dimensioni che variano tra i 60 ed i 250 nm, i precipitati elongati hanno lunghezze che vanno dai 125 ai 440 nm, mentre i precipitati scuri e sferici hanno una dimensione media di circa 13 nm. Anche nel campione CHT i precipitati piccoli e scuri sono spesso associati ai precipitati irregolari.

L'analisi EDX eseguita durante le osservazioni TEM e STEM hanno permesso di studiare la composizione chimica dei diversi precipitati. Una mappa analitica degli elementi presenti nel campione CHT è mostrata in **Figura 4.7**, dove i diversi colori simboleggiano i segnali dovuti agli elementi chimici Si, Cr, Co, Mo e W.

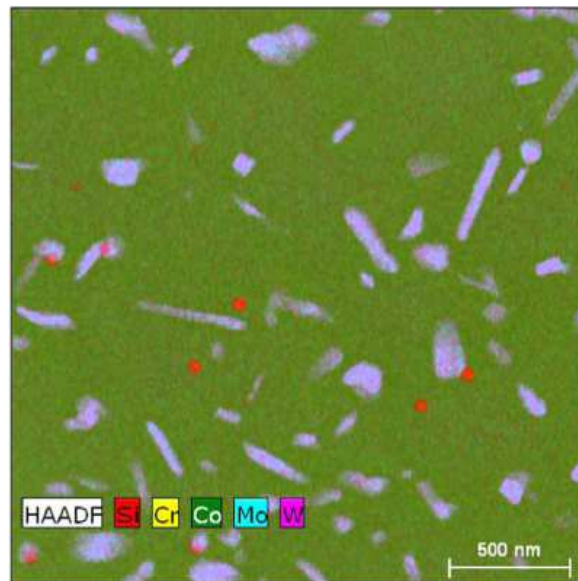


Figura 4.7 Mappa elementale ottenuta tramite STEM-EDX del campione CHT

E' evidente dalla **Figura 4.7** che i precipitati irregolari ed elongati hanno quasi la stessa composizione, mentre i piccoli e scuri precipitati

sferici sono composti prevalentemente di Si, anche quando sono associati ai precipitati irregolari. Rispetto alla matrice di Co, i precipitati irregolari ed elongati rivelano una più alta concentrazione di Mo e W.

I risultati quantitativi dell'analisi EDX eseguita sulla matrice e su un gran numero di precipitati di tutti i tipi, sono mostrati nella **Tabella 4.8**, dove per ogni elemento viene riportato il valore medio sperimentale di concentrazione assieme alla corrispondente deviazione standard.

	Co	Cr	Mo	W	Si
Matrice	64.7±0.6	23.3±0.2	3.2±0.2	5.7±0.5	3.16±0.06
Precipitati irregolari ed allungati	36±2	13±2	21±4	26±3	5±2
Precipitati sferici	24.8±0.8	15.1±0.6	1.7±0.3	1.7±0.1	56.7±0.6

Tabella 4.8 Risultati dell'analisi STEM-EDX eseguita sulla matrice e sui precipitati. La concentrazione degli elementi è data in peso %.

Al fine di investigare ulteriormente la natura dei precipitati irregolari ed elongati, sono state eseguite osservazioni HRTEM ed analisi SAED su un numero di differenti precipitati. I risultati ottenuti sono riassunti in **Figura 4.8**.

La **Figura 4.8 (a)** mostra un'immagine TEM a campo chiaro di un precipitato irregolare, con la corrispondente immagine SAED mostrata nel riquadro. Nella **Figura 4.8 (b)** viene invece mostrata un'immagine HRTEM di un precipitato irregolare, assieme all'immagine nel riquadro della trasformata di Fourier FFT ottenuta dall'area quadrata evidenziata con lati neri. L'informazione sulla struttura cristallina dedotta dalle immagini SAED e FFT in **Figura 4.8** suggerisce una struttura hcp dei precipitati irregolari. Risultati simili ottenuti anche per i precipitati elongati, suggeriscono una sostanziale identica struttura cristallina hcp per i precipitati irregolari ed elongati.

I piccoli precipitati sferici e scuri, spesso associati a quelli irregolari, sono inclusioni ricche di Si, già riportati in letteratura [88].

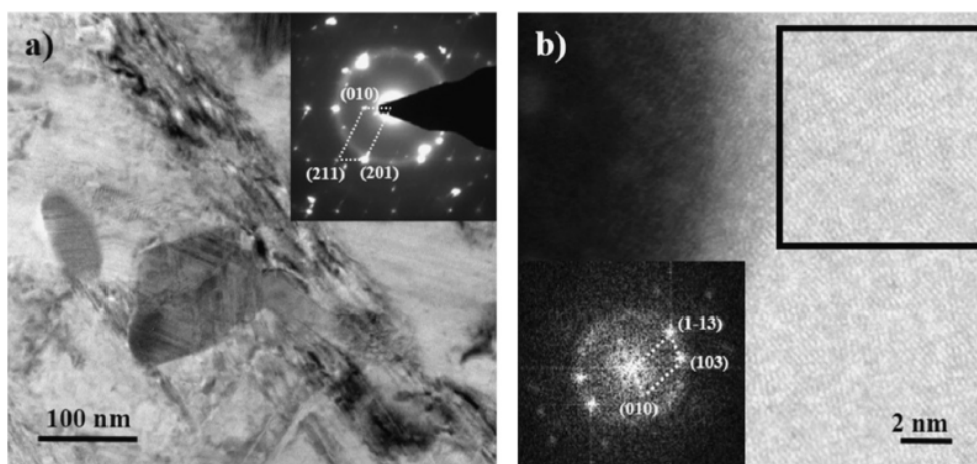


Figura 4.8 Precipitati irregolari: (a) immagine TEM a campo chiaro e corrispondente immagine SAED nel riquadro; (b) immagine HRTEM e corrispondente trasformata FFT nel riquadro della regione quadrata evidenziata.

4.1.11 Discussione

Il materiale basato sul Co considerato in questo studio è una tipica lega povera di carbonio, specificamente sviluppata dalla EOS GmbH Electro Optical System per applicazioni biomediche (**Tabella 4.2**).

La polvere metallica usata come materiale di partenza per la produzione dei campioni, è interamente composta dalla fase γ -Co (fcc) in forma di particelle sferiche i cui diametri stanno nell'intervallo che va dai 4 agli 80 μm [85]. Il processo di sinterizzazione laser, secondo i parametri delineati in (**Tabella 4.1**), fonde la polvere metallica ed induce la trasformazione martensitica γ -Co (fcc) \rightarrow ϵ -Co (hcp) [89]. Dopo la solidificazione il campione sinterizzato (AS) è compatto e senza nessuna porosità superficiale visibile. E' bene notare che la rugosità media di tutti i campioni analizzati mostra un inaspettato valore costante, indipendentemente dai trattamenti di post-produzione.

In termini di microstruttura il campione AS mostra una mistura di fase ϵ -Co (hcp) martensitica dentro una fase γ -Co (fcc) metastabile (**Figura**

4.4), con una frazione volumetrica della fase ϵ -Co (hcp) del 49% (**Tabella 4.7**). I parametri reticolari delle fasi γ -Co (fcc) e ϵ -Co (hcp) nella polvere metallica e nel campione AS (**Tabella 4.7**), stimati dagli spettri XRD, sono in stretto accordo con i valori riportati in letteratura per composizioni simili [90]. Inoltre, l'osservazione TEM del campione AS mostra che la fase ϵ -Co (hcp) forma un'intricata rete di piccole lamelle nella matrice γ -Co (fcc) (**Figura 4.5 (a)**), mentre l'immagine SAED (riquadro di **Figura 4.5 (a)**) conferma le relazioni di orientazione di Shoji-Nishiyama (SN) tra le due fasi del Co [87]. Le particolari relazioni di orientazione (SN) sono responsabili delle proprietà meccaniche osservate nel campione AS (**Tabella 4.4**) [85]. Le relazioni di orientazione SN sono osservate tipicamente in leghe di Co sottoposte a deformazione per fatica, dove la trasformazione martensitica γ -Co (fcc) \rightarrow ϵ -Co (hcp) gioca un ruolo preminente [91 - 93].

Il trattamento di distensione termica (RHT) eseguita sui campioni AS appena dopo il processo di impallinatura, induce delle modificazioni nella risposta meccanica dei campioni. Dalla (**Tabella 4.4**) è evidente che la lega diventa più dura e meno duttile, con una elongazione a rottura che decresce dal 9 al 6%. I risultati del *t*-test, elencati nella **Tabella 4.6**, confermano ulteriormente gli effetti significativi del trattamento RHT nel rendere la lega più forte e più fragile.

Ulteriori modificazioni nel comportamento meccanico della lega sono evidenti dopo il ciclo termico CHT. Benchè questo trattamento lasci inalterata la forza della lega, esso però causa un aumento significativo nella durezza ed una perdita di duttilità (**Tabella 4.4** e **Tabella 4.6**). Nonostante ciò, le proprietà meccaniche finali sono, nel complesso, ben al di sopra di quelle aspettate dal datasheet, in termini sia di UTS che di ϵ_b (**Tabella 4.3** e **Tabella 4.4**).

I test di flessione dei campioni RHT e CHT mostrano un comportamento leggermente differente rispetto ai campioni per trazione (**Tabella 4.5**). Infatti, mentre la resistenza a trazione è sostanzialmente invariata dopo il trattamento CHT (**Tabella 4.4**), la resistenza a flessione decresce di circa il 7% (**Tabella 4.5**), con una significatività statistica appena sotto il limite di 0.05 (**Tabella 4.6**). Le ultime righe della **Tabella 4.6** si riferiscono al *t*-test per i valori di durezza, quando vengono confrontati campioni TENS e FLEX che hanno subito lo stesso trattamento. I risultati dei valori di probabilità (*p*-Values) sopra il livello di 0.05, provano che i campioni TENS e FLEX sono indifferenziati.

Le modificazioni del comportamento meccanico sono strettamente legate ai cambiamenti strutturali indotti dai trattamenti RHT e CHT. Come mostrato in **Figura 4.4** e quantitativamente in **Tabella 4.7**, i trattamenti termici tendono a stabilizzare la quantità di fase ϵ -Co (hcp) (la frazione volumetrica aumenta da circa il 50% del campione AS al 63% nel campione CHT) e inducono la formazione di composti a struttura esagonale non presenti nel campione AS.

L'aumento della quantità totale della fase ϵ -Co (hcp) nel campione CHT è accompagnato da una leggera crescita delle dimensioni delle lamelle ϵ -Co, mentre le relazioni di orientazione tra le lamelle ϵ -Co e γ -Co rimangono inalterate (**Figura 4.5**).

Oltretutto, ulteriori analisi XRD (non riportate qui) eseguite sui bordi non stirati ed in zone altamente deformate per stiramento di campioni TENS_{AS}, hanno evidenziato un aumento della frazione volumetrica della fase ϵ -Co da circa il 50% al 65%, totalmente ascrivibile alla deformazione martensitica dovuta allo stiramento [91, 92]. È bene notare che quest'ultimo risultato è compreso nello stesso intervallo di valori della trasformazione martensitica causata dai trattamenti termici. Così, l'aumento della frazione volumetrica della fase martensitica, così come il leggero aumento delle dimensioni delle sue strutture lamellari, non possono completamente giustificare completamente le variazioni delle risposte meccaniche tra i campioni AS e CHT.

Sull'altro lato, le osservazioni TEM/STEM hanno evidenziato nel campione CHT una massiccia formazione di precipitati irregolari ed elongati (**Figura 4.6 (b)**), che hanno identica composizione chimica (**Tabella 4.8**) indipendentemente dalla loro forma. L'uniformità della composizione è ulteriormente confermata dal mappaggio degli elementi chimici ottenuta tramite analisi EDX (**Figura 4.7**), dove i precipitati, seppure con forme diverse, mostrano gli stessi livelli di contrasto (stessi colori). Inoltre le osservazioni HRTEM hanno evidenziato una identica struttura cristallina hcp sia per i precipitati di forma irregolare, sia per quelli di forma allungata (**Figura 4.8**).

Per quanto riguarda la composizione chimica dei precipitati irregolari e di quelli elongati, si deve sottolineare che, rispetto alla matrice, il contenuto di Mo e W aumenta notevolmente nei precipitati, mentre il contenuto di Si subisce una variazione più limitata (**Tabella 4.8**). I database per la chimica come International Centre for Diffraction Data (The International Centre for Diffraction Data (ICDD), 12 Campus Boulevard,

Newtown Square, PA 19073-3273 U.S.A., <http://www.icdd.com>) e Mat Navi (NIMS Materials Database – Inorganic Materials Database, Atom Work) [94], riportano due possibili composti compatibili con la struttura cristallina e gli elementi chimici riscontrati:

- a) Un composto $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ con struttura hcp, i cui parametri reticolari sono $a = 0.47 \text{ nm}$ e $c = 0.767 \text{ nm}$ (ICDD card no. 30-449);
- b) Un composto $\text{WCo}_{1.5}\text{Si}_{0.5}$ con struttura hcp, i cui parametri reticolari sono $a = 0.4718 \text{ nm}$ e $c = 0.76 \text{ nm}$ (Atom Work).

Quindi, i risultati composizionali e cristallografici suggeriscono che i trattamenti di post produzione sono responsabili della formazione e della crescita di precipitati irregolari ed allungati, con una struttura cristallina hcp e con parametri reticolari $a = 0.4734 \pm 0.0002 \text{ nm}$ e $c = 0.7661 \pm 0.0003 \text{ nm}$ ed una composizione di tipo $\text{Co}_3(\text{Mo,W})_2\text{Si}$, con possibilità di scambio tra Mo e W nel reticolo cristallino. Al momento sembra che la presenza di questi precipitati irregolari ed allungati sia stata evidenziata in questo studio per la prima volta.

In realtà un certo numero di articoli riportano in letteratura la presenza di precipitati con diversa morfologia (bocchetti, stellati, lamellari) nelle leghe di Co-Cr per applicazioni biomediche e prodotte con processi convenzionali. In particolare, la compresenza di precipitati con diversa forma era evidenziata chiaramente man mano che le tecniche di estrazione chimica permettevano la loro dettagliata caratterizzazione composizionale e microstrutturale [95, 96]. Una completa recensione della morfologia e composizione dei precipitati osservati finora nelle leghe di Co-Cr è riportata nell'articolo di Narushima et al. (2013) [97], dove viene investigata anche l'influenza di elementi in lega come C, N, Si e Mn. Sempre dallo stesso articolo, segue che i precipitati di composizione uguale o simile possono essere presenti nella stessa lega con diverse morfologie.

Al contrario, la composizione chimica e la struttura cristallina dei precipitati irregolari ed allungati osservati in questo studio, non combaciano con nessuna fase già nota in letteratura riguardo alle leghe di Co-Cr-W per sistemi biomedici [97]. Anche se questo risultato potrebbe essere dovuto quasi completamente alla particolare composizione chimica della polvere iniziale (**Tabella 4.2**), non si può escludere una qualche influenza del processo di produzione tramite sinterizzazione laser.

La presenza di inclusioni di Si isolate o associate a precipitati più grandi, tipicamente carburi in leghe contenenti carbonio, è ben nota in letteratura [98 - 100]. Come si evince da **Figura 4.6** e **Figura 4.7**, nel nostro caso le inclusioni di Si, le piccole particelle sferiche e scure, si formano come precipitati isolati o, più frequentemente, si trovano associate sia ai precipitati irregolari, sia a quelli elongati. Non si può escludere che le inclusioni di Si possano avere un ruolo nella nucleazione e nella crescita dei precipitati irregolari ed elongati.

Le superfici di rottura mostrate in **Figura 4.3** contribuiscono a spiegare il cambiamento della risposta meccanica, materiale più forte e più fragile, dovuto ai trattamenti termici. La microstruttura finale esibisce chiari segni di modi di cedimento fragile, assieme a diffuse linee di rottura (**Figura 4.3 (b)**), e tutto ciò è consistente con lo scenario dei precipitati che fungono da intensificatori di stress ed iniziatori delle linee di rottura. In aggiunta, la diminuzione dei parametri reticolari della matrice γ -Co, dalla condizione AS alla CHT (**Tabella 4.7**), suggerisce che il trend di contrazione della matrice può essere ostacolato dalla presenza dei precipitati. Conseguentemente questo potrebbe causare uno stato di stress tensile nella matrice.

Riassumendo l'insieme completo dei risultati, si può concludere che i valori di alta resistenza e durezza misurati nei campioni AS sono principalmente dovuti all'intricata rete di lamelle ϵ -Co (hcp) formate nella matrice γ -Co (fcc) durante il processo di sinterizzazione e di solidificazione [85]. Al contrario, la quantità totale e le dimensioni delle lamelle martensitiche sembrano avere una limitata influenza sulle modificazioni delle risposte meccaniche della lega nei campioni AS e CHT. In questo caso, le principali variazioni del comportamento meccanico possono essere ascritte alla formazione ed alla crescita di precipitati irregolari ed elongati, che si formano durante i trattamenti termici RHT e CHT.

4.2 Campioni di lega di Ti-6Al-4V

4.2.1 Materiale di partenza e parametri di sintering

Il materiale di partenza è una polvere metallica EOS Ti64 fornita sempre da EOS GmbH Electro Optical System, per produrre, tramite DMLS, campioni per test di trazione e flessione. I parametri del sistema di laser sintering sono gli stessi visti nella **Tabella 4.1**.

La polvere è composta da lega di Ti-6Al-4V con composizione chimica corrispondente allo standard ISO 5832-3, ASTM F1472 e ASTM B348. La composizione nominale della polvere EOS Ti64, come riportata nel datasheet fornito dal costruttore, è mostrata in **Tabella 4.9**.

Al (wt.%)	V (wt.%)	O (ppm)	N (ppm)	C (ppm)	H (ppm)	Fe (ppm)	Ti
5.50 - 6.75	3.50 - 4.50	< 2000	< 500	< 800	< 150	< 3000	Balance

Tabella 4.9 Composizione nominale della polvere EOS Ti64

Per ridurre le anisotropie dovute al processo di costruzione strato per strato della tecnica DMLS, è stato eseguito un trattamento termico consistente nel sottoporre il materiale alla temperatura di 800 °C per 4 ore in atmosfera di Argon, immediatamente dopo il processo di sinterizzazione. Da qui in poi ci riferiremo a questo trattamento termico con la sigla HT (Heat Treatment). Le proprietà fisiche della lega commerciale Ti64 in condizione AS (As Sintered) e HT sono mostrate in **Tabella 4.10**. Notare che la lega Ti64 costruita da EOS GmbH per applicazioni biomediche, è commercializzata nello stato HT, che rappresenta il riferimento per i campioni investigati in questo studio. Tutte le proprietà meccaniche dei campioni studiati saranno riferite ai valori riportati in **Tabella 4.10** per lo stato HT. Le proprietà meccaniche in **Tabella 4.10** sono espresse come valori minimi, che dovrebbero essere superati per soddisfare i requisiti minimi per i materiali specificati negli standard ASTM F1472-08, ASTM B348-09 e ISO 5832-3:2000.

	AS	HT
Density [g/cm ³]	4.41	
UTS [MPa]	1230 ± 50	1050 ± 20
R _{p0.2} [MPa]	1060 ± 50	1000 ± 20
Elongation at break [%]	10 ± 2	14 ± 1

Young's Modulus [GPa]	110 ± 10	116 ± 10
Hardness (HRC)	41-44	

Tabella 4.10 Proprietà del materiale come riportato nel datasheet per il materiale AS e dopo trattamento HT

Il materiale nello stato HT mostra una diminuzione del 15% nella resistenza a trazione ed un aumento del 40% nel valore di elongazione rispetto al materiale nella condizione AS, mentre il modulo di Young e la durezza rimangono inalterati. Queste variazioni sono dovute al trattamento HT, eseguito immediatamente dopo il processo di produzione.

4.2.2 Test meccanici e ciclo termico

Sono stati costruiti campioni FLEX e TENS con le stesse modalità geometriche e gli standard visti nel **capitolo 4.1.1**.

Per investigare le possibili variazioni delle proprietà meccaniche, dovute alle diverse orientazioni di costruzione dei campioni, sono stati prodotti tre tipi di campioni TENS con diverse orientazioni e per ogni tipo sono stati costruiti 4 campioni. I differenti gruppi di campioni sono stati costruiti con l'asse del campione TENS orientato lungo tre differenti direzioni della macchina costruttrice (vedi **Figura 2.1** e **Figura 4.1**), i campioni sono stati nominati come segue:

- TENS_0: asse orientato secondo la direzione X (orizzontale);
- TENS_45: asse parallelo alla bisettrice del piano XY (orizzontale);
- TENS_90: asse parallelo all'asse Z (verticale).

Dopo la costruzione additiva tutti i campioni TENS e FLEX sono stati sottoposti allo stesso trattamento HT. Come già detto sopra, questo rappresenta la condizione di riferimento per i campioni esaminati, perché simula la normale condizione di commercializzazione dei dispositivi metallici ottenuti per Additive Manufacturing (AM).

Tuttavia, in campo odontotecnico, per ragioni estetiche, i dispositivi metallici vengono ricoperti di materiale ceramico adatto per applicazioni odontotecniche, e questa operazione avviene in un ciclo ad alta temperatura. Questo ulteriore trattamento termico può indurre modificazioni nella microstruttura e conseguentemente causare cambiamenti nella risposta meccanica di tali dispositivi. Quindi, per investigare anche le possibili variazioni delle proprietà meccaniche e della microstruttura della lega Ti-6Al-4V, dovuta al ciclo termico di ricoprimento ceramico, i campioni sono stati sottoposti ad un ciclo termico, che da qui in avanti verrà chiamato ciclo FC, i cui dettagli sono gli stessi visti nel **capitolo 4.1.1** (vedi **Figura 4.2**), con l'unica differenza che la temperatura di preriscaldamento è di 420 °C.

In totale sono stati sottoposti 4 campioni del gruppo FLEX al ciclo termico FC e da qui in poi questi campioni saranno nominati FLEX_{FC}.

I dettagli sui tipi di test meccanici di trazione, flessione, durezza e rugosità, sono gli stessi visti nel **capitolo 4.1.1**, **4.1.2** e **4.1.3**, con l'unica differenza che per il test di durezza è stata usata la scala Rockwell C (HRC).

4.2.3 Test statistici e caratterizzazione strutturale

Sono stati eseguiti test statistici tramite *t*-test per stabilire se i trattamenti termici possono causare significative modificazioni nella risposta meccanica. Le modalità di analisi statistica sono le stesse viste nel **capitolo 4.1.4**.

Analogamente, per la caratterizzazione strutturale dei campioni TENS, FLEX e FLEX_{FC}, sono stati usati gli stessi strumenti e tecniche di preparazione dei campioni visti nel **capitolo 4.1.5**. Tutti i campioni sottoposti a caratterizzazione strutturale non sono stati testati meccanicamente, inoltre è stata condotta una caratterizzazione morfologica e strutturale della polvere EOS Ti64 di partenza.

4.2.4 Risultati sulle misure di rugosità

Le misure di rugosità hanno fornito valori nello stesso intervallo per tutti i campioni. Il valor medio della rugosità media R_a è stato di $6.69 \mu\text{m}$, con una deviazione standard (SD) di $1.83 \mu\text{m}$. Come massimo valore di rugosità R_{max} è stato ottenuto il valor medio di $44.62 \mu\text{m}$ con $SD = 18.78 \mu\text{m}$.

4.2.5 Risultati sulle misure di durezza e test meccanici

I risultati sui test di trazione e durezza dei campioni TENS sono mostrati in **Tabella 4.11**, separatamente per i diversi gruppi di campioni (TENS_0, TENS_45, TENS_90). Viene riportato il valore medio (AV) assieme alla deviazione standard (SD). Tutti i campioni mostrano un valore HRC attorno a 40, indipendentemente dall'orientazione dell'asse durante il processo di costruzione. L'elongazione a rottura ϵ_b è circa il 12% per tutti i campioni, mentre un leggero calo del valore UTS si nota passando dal campione TENS_0 al TENS_90.

	UTS (Mpa)		ϵ_b (%)		HRC	
	AV	SD	AV	SD	AV	SD
Tens_0°	1110	1	12	2	39.8	2.6
Tens_45°	1098	26	13	1	38.7	3.9
Tens_90°	1080	6	11	1	38.9	2.5

Tabella 4.11 Valore medio (AV) e deviazione standard (SD) del carico massimo di rottura (UTS), allungamento a rottura (ϵ_b) e indice di durezza Rockwell C (HRC) di campioni TENS in diverse orientazioni di accrescimento DMLS.

I risultati sulle proprietà di flessione dei campioni FLEX sono elencati in **Tabella 4.12**, separatamente per i campioni non trattati con ciclo termico (FLEX) e per i campioni che hanno subito il ciclo termico (FLEX_{FC}). Vengono riportati il valore medio (AV) e la deviazione standard (SD) ottenuti dalle osservazioni sperimentali dei valori di durezza (HRC) e di resistenza a rottura trasversa (TRS). In questo caso dalla **Tabella 4.12** si evidenzia una riduzione sia della durezza che della resistenza trasversa dopo il ciclo termico FC.

	HRC		TRS (Mpa)	
	AV	SD	AV	SD
Flex	44.9	0.6	2566	39.3
Flex _{FC}	40.7	2.7	2359	28.7

Tabella 4.12 Valore medio (AV) e deviazione standard (SD) dell'indice di durezza Rockwell C (HRC) e di resistenza a rottura trasversale (TRS) di campioni FLEX in diverse condizioni.

I risultati dei test statistici che collegano le proprietà meccaniche dei gruppi di campioni TENS e FLEX sono riportati in **Tabella 4.13**, in termini di valori di probabilità (*p*-Value) stimate dal software di analisi statistica. La **Tabella 4.13** conferma la significatività statistica delle variazioni delle proprietà meccaniche viste sopra.

	UTS (Mpa)	ϵ_b (%)	HRC	TRS
TENS_0 – TENS_45	0.36	0.36	0.29	--

TENS_0 – TENS_90	<u>0.00</u>	0.70	0.26	--
TENS_45 – TENS_90	0.30	0.14	0.86	--
FLEX _{FC} – FLEX	--	--	<u>0.00</u>	<u>0.00</u>

Tabella 4.13 Valori di probabilità risultanti dal *t*-test per le variabili UTS, ϵ_b , HRC e TRS tra i diversi gruppi di campioni. I valori inferiori al livello di significatività di 0.05 sono sottolineati.

4.2.6 Caratterizzazione morfologica e chimica (SEM, EDX)

La morfologia e la distribuzione delle dimensioni delle particelle componenti la polvere EOS Ti64 sono mostrati in **Figura 4.9**. L'immagine SEM di **Figura 4.9 (a)** mostra la morfologia e le dimensioni delle particelle sferiche contenute nella polvere Ti64 iniziale, mentre l'istogramma di **Figura 4.9 (b)** riporta la distribuzione dei diametri delle particelle.

L'analisi quantitativa sulle immagini SEM è stata eseguita tramite il software ImageJ (versione 1.50 b) [101], mentre l'elaborazione statistica è stata ottenuta tramite il software Origin [102].

I diametri delle particelle vanno dai 0.7 μm ai 118 μm , con un valore medio di 16 μm , come stimato dall'immagine di **Figura 4.9 (a)**.

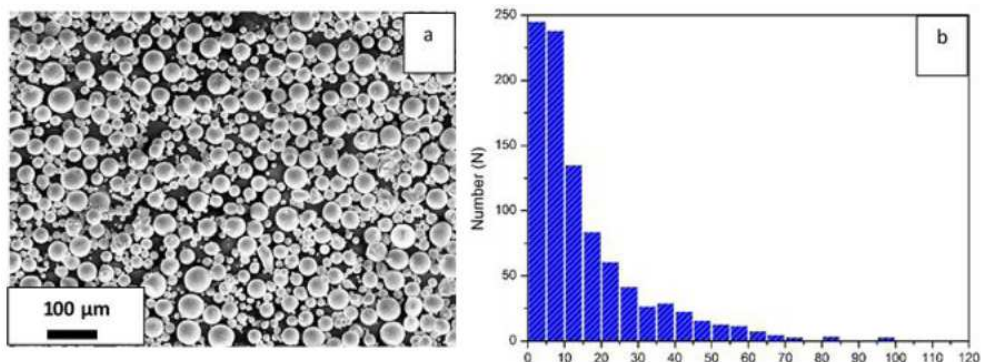


Figura 4.9 Polvere EOS Ti64: a) immagine SEM; b) distribuzione delle dimensioni dei diametri delle particelle

La caratterizzazione chimica è stata eseguita tramite analisi EDX durante le osservazioni SEM. Sono state investigate come minimo 5 differenti grandi aree allo stesso ingrandimento (circa 300 x) per ogni campione. L'analisi EDX eseguita sulla polvere, sui campioni nello stato di riferimento (FLEX) e dopo il ciclo termico (FLEX_{FC}), è mostrata in **Tabella 4.14**. E' bene notare che per tutti i campioni il contenuto di Al è dentro il range nominale, mentre il contenuto di V è sempre inferiore a quanto aspettato, anche nella polvere.

Campione	Al	V	Ti
Polvere	6±1	3.3±0.3	91±7
FLEX	6±1	2.5±0.3	92±7
FLEX _{FC}	6±1	2.5±0.3	91±7

Tabella 4.14 Concentrazione degli elementi (in peso %) ottenuta dalle analisi SEM-EDX della polvere, dei campioni nella condizione di riferimento (FLEX) e dei campioni dopo il ciclo termico (FLEX_{FC}).

4.2.7 Caratterizzazione cristallografica (XRD)

La struttura cristallografica dei campioni è stata investigata tramite diffrazione a raggi X (XRD). I risultati per la polvere, per i campioni nella condizione di riferimento e per i campioni dopo il ciclo termico sono mostrati in **Figura 4.10**. Sono stati misurati almeno due campioni per ogni condizione nei diversi gruppi.

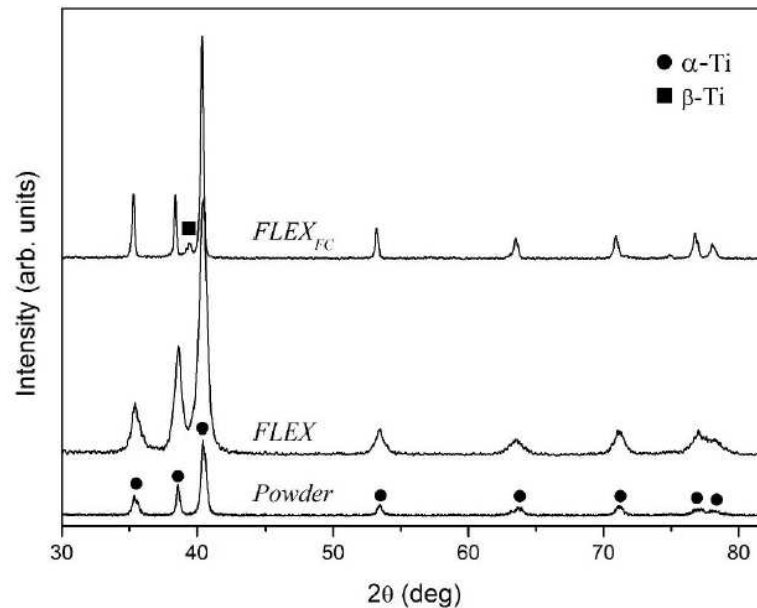


Figura 4.10 Spettri XRD della polvere iniziale, dei campioni di riferimento (FLEX) e dei campioni dopo il ciclo termico (FLEX_{FC}).

L'analisi Rietveld degli spettri XRD, eseguita con il programma MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) [103], ha permesso di stimare i parametri reticolari delle fasi presenti in ogni campione. I risultati dell'analisi dei picchi sono riportati in **Tabella 4.15**, con gli errori sperimentali calcolati del programma MAUD. L'ultima riga in **Tabella 4.15** riporta i parametri reticolari nominali desunti dall' International Centre for Diffraction Data (ICDD) di α-Ti (card n. 44-1294) e β-Ti (card n. 44-1288), rispettivamente.

Campione	α -Ti	β -Ti
Polvere	a = 0.2922 ± 0.0001 c = 0.4659 ± 0.0001	--
FLEX	a = 0.2922 ± 0.0002 c = 0.4658 ± 0.0004	--
FLEX _{FC}	a = 0.2930 ± 0.0001 c = 0.4681 ± 0.0003	a = 0.323 ± 0.002
Nominale	a = 0.29505 c = 0.46826 ICDD card n. 44-1294	a = 0.33065 ICDD card n. 44-1288

Tabella 4.15 Parametri reticolari sperimentali calcolati tramite la posizione angolare dei picchi negli spettri XRD. L'ultima riga riporta i valori dei parametri reticolari nominali desunti dalle schede dell'International Centre for Diffraction Data (ICDD).

La composizione della polvere è costituita al 100% di fase α -Ti, che ha una struttura esagonale (hcp) stabile a bassa temperatura. La stessa composizione è stata trovata nel campione FLEX. Solo dopo il ciclo termico nel campione FLEX_{FC} si ha un lieve picco a $2\theta = 39.46^\circ$ (quadrato pieno in **Figura 4.10**), attribuibile alla fase β -Ti che ha una struttura cubica (bcc) stabile ad alta temperatura. I parametri reticolari calcolati dagli spettri sperimentali XRD sono comparati con i valori nominali delle schede ICDD, mostrati nell'ultima riga di **Tabella 4.15**.

L'analisi Rietveld eseguita sugli spettri XRD dei campioni FLEX_{FC} ha fornito un contenuto in volume della fase β -Ti del 10%.

4.2.8 Microscopia elettronica a trasmissione (TEM, HRTEM, STEM) e microanalisi EDX

La **Figura 4.11** mostra i risultati delle osservazioni TEM eseguite sui campioni FLEX (**Figura 4.11 (a)**) e FLEX_{FC} (**Figura 4.11 (b)**).

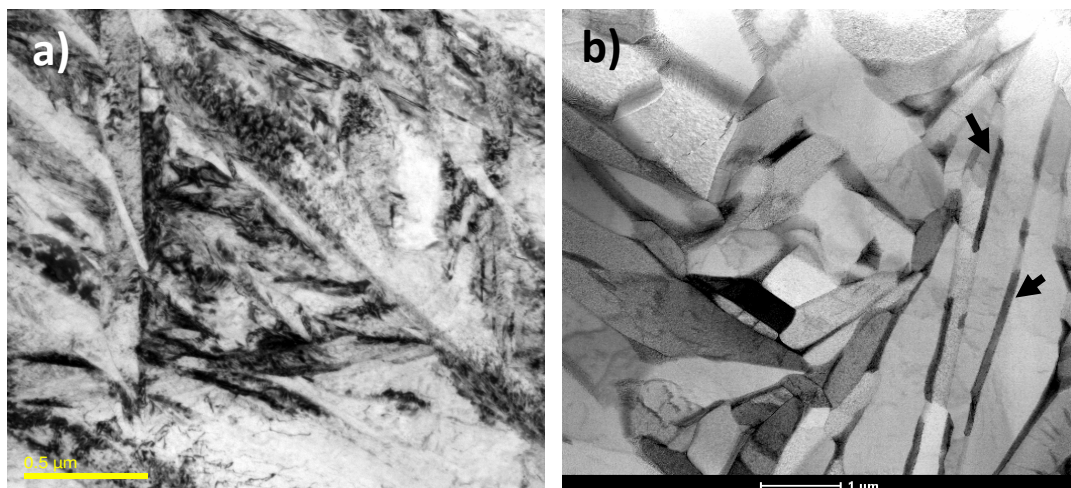


Figura 4.11 Immagini TEM-BF: a) campione FLEX; b) campione FLEX_{FC}. La fase β -Ti è indicata con frecce

Il campione FLEX di **Figura 4.11 (a)** mostra una microstruttura aciculare con un'alta densità di dislocazioni dentro grani lamellari.

Nel campione FLEX_{FC} di **Figura 4.11 (b)** sono presenti rari grani equiaxiali con dimensioni fino ad 1 μm , benché la morfologia lamellare sia generalmente mantenuta. Indipendentemente dalla forma dei grani, la densità delle dislocazioni nel campione FLEX_{FC} è sempre abbondantemente inferiore rispetto al campione FLEX. Una ulteriore differenza visibile in **Figura 4.11** è la presenza di fase β -Ti nei bordi delle placche del campione FLEX_{FC} (**Figura 4.11 (b)**). La fase β -Ti forma degli strati elongati sui bordi delle placche, con una lunghezza variabile fino a 2 μm ed ampiezza fino a 100 nm. E' bene notare che gli strati di fase β -Ti sui bordi delle placche non formano una rete continua attorno alla placche di fase α -Ti. Le osservazioni HRTEM, eseguite sui bordi delle placche, hanno permesso di studiare le relazioni cristallografiche tra le fasi α e β , confermando le relazioni Burgers [104].

Le informazioni circa il contenuto e la distribuzione degli elementi chimici all'interno delle fasi α e β sono state ottenute da osservazioni STEM

e microanalisi EDX. Per il campione FLEX, dove la fase β è assente, i risultati hanno mostrato una distribuzione uniforme degli elementi Al e V all'interno dell'intero campione e l'analisi EDX ha fornito la concentrazione di elementi elencati in **Tabella 4.16**.

Campione	Fase del Ti	Al	V	Ti
FLEX	α	6.10 \pm 0.03	2.786 \pm 0.001	91.12 \pm 0.16
FLEX _{FC}	α	6.49 \pm 0.04	1.95 \pm 0.24	91.6 \pm 0.3
FLEX _{FC}	β	2.77 \pm 0.18	20.3 \pm 0.5	76.95 \pm 0.24

Tabella 4.16 Valore medio e deviazione standard da cinque misure di concentrazione di elementi nelle fasi α e β ottenute da analisi STEM-EDX eseguite in "spot mode" su entrambi i campioni FLEX e FLEX_{FC}. Tutti i valori sono in peso%.

Al contrario, per il campione FLEX_{FC}, le osservazioni STEM eseguite a campo scuro ad alto angolo anulare (HAADF: High Angle Annular Dark Field) ed il mappaggio elementare EDX, hanno mostrato la segregazione del V sui bordi delle placche in corrispondenza della fase β . La **Figura 4.12** riporta i risultati delle osservazioni STEM e della microanalisi EDX eseguita con i segnali del Ti, V ed Al.

L'immagine STEM-HAADF (**Figura 4.12 (a)**) evidenzia il contrasto composizionale localizzato specialmente sui bordi delle placche. In particolare sono visibili zone più brillanti ben definite, non connesse in modo continuo, sui bordi delle placche. La mappa elementare EDX ottenuta con i segnali del Ti, Al e V, eseguita sulla stessa area del campione, mostra un'alta concentrazione di V in corrispondenza delle zone più brillanti (**Figura 4.12 (b)**). Le osservazioni HRTEM e le analisi SAED (Selected Area Electron Diffraction) hanno mostrato che le zone arricchite in V sono completamente composte di fase β -Ti.

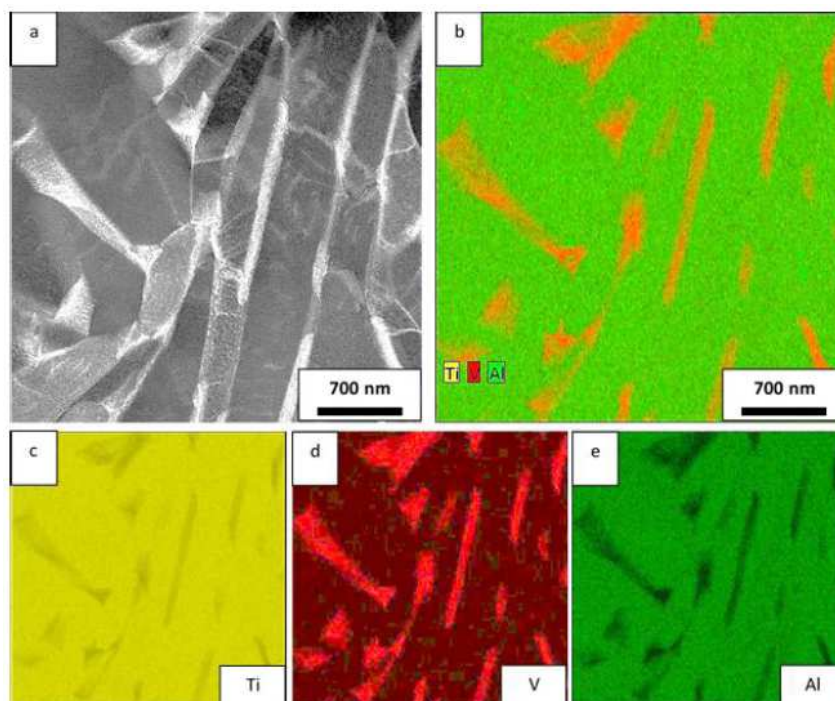


Figura 4.12 Immagine STEM-HAADF del campione FLEX_{FC} e corrispondente mappa elementale EDX eseguita con i segnali di Ti, Al e V: a) Immagine HAADF; b) Mappa EDX ottenuta combinando i segnali di Ti, Al e V; c) Mappa EDX del Ti; d) Mappa EDX del V; e) Mappa EDX del Al.

La distribuzione dei singoli elementi nella stessa zona del campione FLEX_{FC} è mostrata nella **Figura 4.12 (c - e)** per il Ti, V e Al rispettivamente. In queste figure le regioni più brillanti sono arricchite con il corrispondente elemento usato nella mappatura.

L'analisi EDX eseguita in "spot mode" durante le osservazioni STEM hanno permesso di stimare la concentrazione locale di elementi in diverse zone dei campioni. I risultati ottenuti per i campioni FLEX e FLEX_{FC} sono mostrati in **Tabella 4.16**, dove per il campione FLEX_{FC} sono riportati i risultati sia per la fase α che per la fase β . Almeno cinque misure sono state eseguite per ogni fase presente nel campione, e la concentrazione degli elementi in **Tabella 4.16** è espressa come valore medio con la corrispondente deviazione standard.

E' bene notare che l'alta concentrazione di V presente nella fase β suggerisce un processo di partizionamento degli elementi durante la trasformazione $\alpha \rightarrow \beta$ indotta dal ciclo FC.

Sfruttando l'immagine STEM di **Figura 4.12 (b)**, ed altre simili non riportate qui, è stata condotta un'analisi ulteriore con il software ImageJ [101], per stimare la percentuale di fase β nel campione FLEX_{FC}. E' stato misurato il rapporto, nella superficie dell'immagine, dell'area complessiva di segregazione del V (zone rosse di **Figura 4.12 (b)**) rispetto all'area totale dell'immagine e questo rapporto è risultato di circa il 13%, che, nonostante sia una misura di superficie e non di volume, è in buon accordo con la stima della frazione volumetrica della fase β -Ti del 10%, effettuata tramite analisi Rietveld eseguita sugli spettri XRD dei campioni FLEX_{FC} (vedi **capitolo 4.2.7**).

4.2.9 Discussione

La lega di Ti considerata in questo studio è una lega ben nota Ti-6Al-4V, comunemente usata in applicazioni industriali e specificamente sviluppata da EOS GmbH Electro Optical System per applicazioni biomediche. La composizione nominale della lega, fornita dal costruttore, rientra nell'intervallo composizionale standard, con un basso contenuto di Fe, H e C (**Tabella 4.9**).

Il processo di sinterizzazione laser, eseguito con i parametri dati in **Tabella 4.1**, ha permesso la produzione di campioni per test meccanici di trazione (TENS) e flessione (FLEX) e per analisi di caratterizzazione microstrutturale. Dopo la produzione ed il trattamento termico a 800 °C per 4 ore (HT), i campioni sono compatti senza una qualsiasi porosità visibile, con una rugosità superficiale media $R_a = 6.69 \mu\text{m}$. Una rugosità media superficiale simile è stata misurata anche per i campioni del gruppo FLEX_{FC}.

I test meccanici sui campioni TENS costruiti con diverse orientazioni assiali hanno mostrato valori medi di UTS nell'intervallo 1080-1110 MPa, con elongazioni di circa il 12% (**Tabella 4.11**). Tutti i gruppi hanno mostrato di avere una buona ripetibilità di test ed una deviazione standard molto bassa. Riguardo alla resistenza a trazione, benché il divario

tra i risultati per le differenti orientazioni sia di soli 30 MPa, anche il *t*-test prova una significatività statistica per la differenza tra i gruppi di campioni TENS_0 e TENS_90 (**Tabella 4.13**). Al contrario non si sono osservati effetti significativi delle diverse orientazioni costruttive sulla duttilità (**Tabella 4.11**). Se confrontata con i valori nominali dati dal costruttore, la resistenza a trazione è ben al di sopra del valore che ci si aspetterebbe, mentre l'elongazione a rottura è leggermente inferiore (**Tabella 4.10**).

Effetti delle diverse orientazioni costruttive sulle proprietà meccanica della lega Ti-6Al-4V, sono riportati sia per la tecnica del laser sintering [105] sia per la tecnica di fusione a fascio elettronico (Electron Beam Melting) [106]. Le disomogeneità si formano per gli alti gradienti termici sviluppati durante il processo di produzione, che possono indurre a tessuti cristallografici capaci di influenzare il comportamento meccanico del materiale lungo specifiche direzioni [107].

I processi di post produzione, consistenti in trattamenti termici e/o meccanici, sono usati comunemente per ridurre gli effetti delle diverse orientazioni costruttive [105,106]. Tuttavia, nella maggioranza dei casi, tali processi di post produzione inducono variazioni microstrutturali e conseguentemente variazioni nelle proprietà meccaniche [107 - 109]. Nel nostro caso, i risultati mostrati in **Tabella 4.11** indicano che il trattamento HT, eseguito immediatamente dopo la produzione, non è sufficiente a rimuovere la disomogeneità strutturale, causando una riduzione del valore UTS nel campione TENS_90. Tuttavia la disomogeneità residua nel campione TENS_90 non produce alcun effetto sul comportamento di elongazione della lega (**Tabella 4.11** e **Tabella 4.13**).

I valori sperimentali di UTS ed elongazione ottenuti in questo studio (**Tabella 4.11**) sono entro l'intervallo riportato in letteratura per entrambe le tecnologie costruttive additiva e convenzionale [110 - 113] e sono anche comparabili ai valori ottenuti da Xu et al. (2015) [114] dopo una decomposizione martensitica in situ che produce una struttura lamellare $\alpha + \beta$ ultrafine.

Anche i campioni FLEX esibiscono eccellenti proprietà meccaniche, anche dopo il ciclo termico FC che riduce sia la durezza che la resistenza a trazione. Infatti, come mostrato in **Tabella 4.12**, la resistenza a flessione in condizione non trattata termicamente ha un valore di circa 2566 MPa e decresce ad un valore di 2359 MPa dopo il trattamento FC. Allo stesso modo la durezza passa da 45 a 40 HRC ed entrambe le variazioni sono significative, come si evince da **Tabella 4.13**.

In termini di microstruttura, la modificazione della quale produce variazione nella risposta meccanica, il campione FLEX mostra la tipica microstruttura α' aciculare delle parti metalliche soggette a rapidi raffreddamenti [110, 112], con un'alta densità di dislocazioni all'interno dei grani lamellari (**Figura 4.11 (a)**). Il campione FLEX è completamente formato dalla fase α' , con una struttura cristallografica hcp e parametri reticolari identici alla polvere Ti64 (**Tabella 4.15**), anche se il contenuto medio di V è leggermente inferiore (2.5% rispetto a 3.3% in peso), come mostrato in **Tabella 4.14**. Questo ultimo risultato è ulteriormente confermato dall'analisi STEM-EDX eseguita in "spot mode" riportata in **Tabella 4.16**, che mostra i valori del contenuto degli elementi in completo accordo con quelli dall'analisi SEM-EDX su grandi aree del campione (**Tabella 4.14**). Probabilmente una piccola quantità (<1% in peso) di V si è persa nel processo di sinterizzazione, ma questo non è abbastanza per causare modificazioni dei parametri reticolari (**Tabella 4.15**). Inoltre, dai risultati sperimentali in **Tabella 4.15** è evidente che la cella reticolare della fase α' hcp, nella polvere e nel campione FLEX, è più piccola della cella della fase α -Ti nominale riportata nella scheda ICDD (**Tabella 4.15**).

Dopo il ciclo FC, la microstruttura ed il comportamento meccanico della lega cambiano decisamente. La durezza e la resistenza a trazione diminuiscono di circa il 9% e 8% rispettivamente (**Tabella 4.12**). In termini di microstruttura, benché la composizione media del campione FLEX_{FC} sia inalterata rispetto al campione FLEX (**Tabella 4.14**), l'analisi XRD rivela la presenza di fase β -Ti in aggiunta alla fase α -Ti (**Figura 4.10**). Le osservazioni TEM mostrano la fase β -Ti localizzata sui bordi dei grani di fase α -Ti (**Figura 4.11 (b)**) e confermano le relazioni di Burgers [104] tra le due fasi. La frazione volumetrica della fase β -Ti (circa il 10%), stimata tramite l'analisi Rietveld sugli spettri XRD, è stata confermata dalle osservazioni STEM-HAADF. Attallah et al (2009) [115] ha già dimostrato che la combinazione di microscopia elettronica ed analisi XRD è un metodo molto affidabile per la stima del rapporto α/β nelle leghe $\alpha+\beta$ del Ti.

Il calcolo dei parametri reticolari dagli spettri XRD (**Figura 4.10**) mostra un aumento dei parametri reticolari della fase α -Ti (**Tabella 4.15**) nel campione FLEX_{FC} rispetto al campione FLEX. In particolare il parametro reticolare a aumenta di circa 0.3%, mentre il parametro c aumenta del 0.5%. Al contrario, il valore misurato del parametro reticolare della fase β -Ti è risultato $a=0.323\pm 0.002$ nm, il 2% più basso rispetto al valore nominale riportato nella scheda ICDD (**Tabella 4.15**).

La modifica del comportamento meccanico nelle leghe Ti-Al-V, come conseguenza della forma e cristallografia delle fasi costituenti, è stata già osservata [116, 117]. In particolare, Matsumoto et al. (2011c) [117] ascrivono l'eccellente duttilità della loro lega di Ti-Al-V a : a) singola fase hcp costituente (α , α'); b) la morfologia finemente equiassiale; c) l'arricchimento del contenuto di V e la diminuzione del contenuto di Al nelle regioni martensitiche α' durante il processo di soluzione.

Nel nostro caso la struttura lamellare della fase α -Ti è sostanzialmente mantenuta dopo il ciclo FC, mentre la frazione volumetrica della fase β -Ti è limitata (circa il 10%), quindi la riduzione della resistenza a trazione osservata nella nostra lega può essere solo parzialmente attribuita al tipo di fase e morfologia del campione che ha subito FC. Sull'altro lato le osservazioni STEM-HAADF e le analisi STEM-EDX hanno evidenziato un forte partizionamento di elementi tra la fase β -Ti sul bordo grano e la fase α -Ti dei grani (**Figura 4.12**).

I risultati in **Tabella 4.16** per i campioni FLEX_{FC} mostrano chiaramente un arricchimento di V nella fase β -Ti ed un leggero aumento di Al nella fase α -Ti. E' bene notare l'alta concentrazione di V (circa il 20% in peso) ed il ridotto contenuto di Al (circa il 3% in peso) nella fase β -Ti, così come il basso contenuto di V (< 2% in peso) nella fase α -Ti (**Tabella 4.16**). Questi risultati suggeriscono un meccanismo di diffusione controllata responsabile della formazione della fase β -Ti sui bordi dei grani (**Figura 4.12**).

Processi di diffusione responsabili dei processi di trasformazione $\alpha \leftrightarrow \beta$ in leghe Ti-6Al-4V sono già riportati in letteratura [118, 119]. Nei sistemi $\alpha+\beta$ è stato mostrato che, poiché la diffusività del V nella fase β -Ti è più lenta che nella fase α -Ti, la diffusione del V nella fase α -Ti produce prima un arricchimento dentro la fase α -Ti sui bordi dei grani, al quale segue una graduale diffusione degli atomi di V dentro la fase β -Ti [119]. Sull'altro lato, Barriobero-Vila et al. (2015) [118], nei sistemi $\alpha+\beta$, hanno supposto la contemporanea diffusione di V dentro la fase β -Ti e di Ti dentro la fase α -Ti, per giustificare le variazioni osservate dei parametri reticolari delle due fasi. Calcoli termodinamici hanno dimostrato che anche la diffusione di Al dalla fase α -Ti alla fase β -Ti può avvenire durante la trasformazione $\alpha \rightarrow \beta$ [120]. Inoltre, è stata riportata una stretta relazione tra la variazione dei parametri reticolari ed i meccanismi di diffusione nelle fasi α -Ti e β -Ti, così come delle deformazioni e rilassamenti reticolari [121 – 125].

In conclusione, occorre sottolineare che il contenuto di V nella fase β -Ti (circa il 20% in peso), trovato nella nostra lega, eccede largamente il valore del 15% in peso, necessario per mantenere la fase β -Ti a temperatura ambiente in sistemi binari Ti-V [126].

Quindi, i risultati sperimentali ottenuti in questo lavoro indicano che, durante il ciclo FC, atomi di V diffondono dentro la fase α -Ti e si accumulano ai bordi dei grani, dove inizia la transizione $\alpha \rightarrow \beta$. A questo stadio, non possono essere esclusi meccanismi di diffusione coinvolgenti Al e Ti tra le fasi α e β appena formate. Dunque, gli effetti combinati della formazione della fase β -Ti sui bordi dei grani e della variazione dei parametri reticolari della fase α , sempre dovuta a processi di diffusione, sono i responsabili della diversa risposta meccanica dei materiali dopo il ciclo termico FC.

5. Conclusioni

5.1 Lega di Co-Cr-Mo

I principali risultati ottenuti in questo studio possono essere riassunti nei seguenti punti:

- I campioni sono compatti senza alcuna porosità visibile, con un valore medio di rugosità superficiale indipendente dai trattamenti post produzione.
- Il campione semplicemente sinterizzato (AS) è formato da una intricata rete di lamelle ϵ -Co (hcp) formate nella matrice γ -Co (fcc), responsabile degli alti valori di UTS e durezza. Le superfici di rottura mostrano evidenze di modi cedimento duttile.
- Il trattamento termico di distensione (RHT) aumenta sia il valore UTS sia la durezza, ma riduce la duttilità.
- Il ciclo termico CHT, eseguito dopo il trattamento RHT, produce una ulteriore perdita di duttilità ed un significativo aumento della durezza, mentre lascia la resistenza a trazione inalterata. La microstruttura della lega è ancora formata dall'intricata rete di lamelle descritta sopra, con un leggero aumento delle dimensioni delle lamelle ϵ -Co (hcp), alla quale si sovrappongono una quantità massiccia di precipitati di forma irregolare e di forma allungata, visti in questo studio per la prima volta, e piccole inclusioni sferiche ricche di Si. Meccanismi di "quasi-cleavage" e linee di rottura sono evidenti dalle superfici di rottura.
- Le analisi XRD assieme alle osservazioni TEM/STEM/HRTEM e microanalisi EDX, mostrano che i precipitati irregolari ed allungati hanno una struttura cristallina hcp con parametri reticolari $a =$

0.4734±0.0002 nm e $c = 0.7661 \pm 0.0003$ nm ed una possibile composizione di tipo $\text{Co}_3(\text{Mo,W})_2\text{Si}$.

Complessi processi post produzione, eventualmente associati a trasformazioni martensitiche $\gamma\text{-Co (fcc)} \rightarrow \varepsilon\text{-Co (hcp)}$ indotte da stiramento, possono essere usate per indurre modificazioni strutturali, capaci di produrre cambiamenti controllati nella risposta meccanica in leghe metalliche di Co-Cr-Mo di interesse biomedico, prodotte tramite DMLS.

5.2 Lega di Ti-6Al-4V

I principali risultati ottenuti in questo studio possono essere riassunti nei seguenti punti:

- I campioni sono compatti, senza alcuna visibile porosità, con una rugosità superficiale media indipendente dall'orientazione costruttiva e dal trattamento termico.
- I campioni non sottoposti al ciclo termico FC (FLEX) sono composti completamente di fase α' -Ti aciculare.
- Sono stati evidenziati effetti, dovuti alle differenti orientazioni costruttive, sul comportamento meccanico dei campioni per i test di trazione (TENS), in particolare si sono riscontrate differenze per i campioni (TENS_90) costruiti in direzione Z, che è la direzione di crescita nel dispositivo AM, rispetto ai campioni (TENS_0) costruiti secondo la direzione X, che è la direzione di scorrimento del braccio che deposita la polvere nel dispositivo AM.
- I campioni sottoposti al ciclo termico (FLEX_{FC}) mostrano valori ridotti di resistenza, rispetto ai campioni non trattati e ciò è dovuto all'effetto combinato della formazione di fase β -Ti, sui bordi dei grani di fase α -Ti, ed alla variazione dei parametri reticolari della fase α -Ti.

- La fase β -Ti si forma sui bordi dei grani di fase α -Ti, con una morfologia simile a delle bacchette non connesse in modo continuo.
- Il partizionamento degli elementi durante i trattamenti termici è il principale effetto responsabile dell'arricchimento degli atomi di V (fino al 20% in peso) sui bordi dei grani di fase α -Ti, dove si ha la formazione di fase β -Ti.

I risultati ottenuti suggeriscono potenziali applicazioni della tecnica DMLS nella produzione di protesi nel campo medico e odontotecnico, inoltre vi è la possibilità di usare gli stessi materiali per applicazioni in campo aerospaziale

Riferimenti

- [1] Delly, J., *Light Microscopy*. Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films, ed. Brundle, R. and C. Evans. 1992, Greenwich: Manning Publication Company.
- [2] Bindell, J. Scanning Electron Microscopy. Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films, ed. Brundle, R. and C. Evans. 1992, Greenwich: Manning Publication Company.
- [3] H.Seiler, Zeitschrift für Angewandte Physik 22 (1967) 249
- [4] Goldstein J, Joseph, et al. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis, Springer, 2003.
- [5] J.W. Steeds, Introduction to Analytical Electron Microscopy, Convergent Beam Electron Diffraction, 1979, Springer US, 387-422.
- [6] Michler GH. Electron microscopy of polymers, Springer, 2008.
- [7] I. A. V. Crewe, J. Wall, and J. Langmore, *Science*, 168 (1970) 1338.
- [8] eFunda, Inc. "Rapid Prototyping: An Overview". Efunda.com. Retrieved 2013-06-14.
- [9] Vaibhav Bagaria, Darshana Rasalkar, Shalini Jain Bagaria and Jami Ilyas (2011). Medical Applications of Rapid Prototyping - A New Horizon, Advanced Applications of Rapid Prototyping Technology in Modern Engineering, Dr. M. Hoque (Ed.), ISBN: 978-953-307-698-0, InTech
- [10] Li H, Wang L, Mao Y, Wang Y, Dai K, Zhu Z. Revision of Complex Acetabular Defects Using Cages with the Aid of Rapid Prototyping, *The Journal of Arthroplasty* 28 (2013) 1770–1775.
- [11] Lai SSM, Yiu BYS, Poon AKK, Yu ACH. Design of Anthropomorphic Flow Phantoms Based on Rapid Prototyping of Compliant Vessel Geometries, *Ultrasound in Medicine & Biology* 39 (2013) 1654–1664.

- [12] Song ZL, Feng CK, Chiu FY, Liu CL. The clinical significance of rapid prototyping technique in complex spinal deformity surgery-Case sharing and literature review, *Formosan Journal of Musculoskeletal Disorders* 4 (2013) 88–93.
- [13] Li X, Wang L, Yu X, Feng Y, Wang C, Yang K, Su D. Tantalum coating on porous Ti6Al4V scaffold using chemical vapor deposition and preliminary biological evaluation, *Materials Science and Engineering C* 33 (2013) 2987-2994.
- [14] Jang JH, Lee SJ, Kim E. Autotransplantation of Immature Third Molars Using a Computer-aided Rapid Prototyping Model: A Report of 4 Cases, *Journal of Endodontics* 39 (2013) 1461–1466.
- [15] Hanzlik JA, Day JS, Acknowledged Contributors: Ingrowth Retrieval Study Group 1. Bone Ingrowth in well-fixed retrieved porous tantalum implants, *The Journal of Arthroplasty* 28 (2013) 922-927.
- [16] Murr LE, Gaytan SM, Ramirez DA, Martinez E, Hernandez J, Amato KN, Shindo PW, Medina FR, Wicker RB. Metal Fabrication by Additive Manufacturing using Laser and Electron Melting Technologies, *Journal of Materials Science and Technology* 28 (2012) 1-14.
- [17] Lu K. The Future of Metals, *Science* 328 (2010) 319-320.
- [18] Kruth JP, Levy G, Klocke F, Childs THC. Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing, *Annals of the CIRP* vol. 56/2/2007, pp. 730-759.
- [19] Melchels FPW, Feijen J, Grijpma DW. A review on stereolithography and its applications in biomedical engineering, *Biomaterials* 31(2010) 6121-6130.
- [20] Murr LE, Gaytan SM, Martinez E, Medina F, Wicker RB. Next Generation Orthopaedic Implants by Additive Manufacturing Using Electron Beam Melting, *International Journal of Biomaterials* (2012) Article ID 245727, pp.14.

- [21] Duan B, Wang M. Selective laser sintering and its application in biomedical engineering, *MRS Bulletin* 36 (2011) 998-1005.
- [22] Atzeni E, Iuliano L, Minetola P, Salmi A. Proposal of an innovative benchmark for accuracy evaluation of dental crown manufacturing, *Computers in Biology and Medicine* 42 (2012) 548-555.
- [23] J. Haenninen, DMLS Moves from Rapid Tooling to Rapid Manufacturing, *Metal Powder Report*, September 2001, pp. 24–29.
- [24] R. Jiang, W. Wang, J.G. Conley, in: *Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium on Application of FFF in the Metal Casting Industry*, Compiled by D.L. Bourell, J.J. Beaman, R.H. Crawford, H.L. Marcus, J.W. Barlow, The University of Texas at Austin, TX, 1999, p.767.
- [25] T. Wohlers, *Rapid Prototyping and Tooling Worldwide: Stalled Growth, Countless Benefits, Vast Confusion*, CATIA Solution Magazine, January/ February 2000.
- [26] Simchi A, Petzoldt F, Pohl H. On the development of direct metal laser sintering for rapid tooling, *Journal of Materials Processing Technology* 141 (2003) 319-328.
- [27] Simchi A, Direct laser sintering of metal powders: Mechanism, kinetics and microstructural features Original, *Materials Science and Engineering A*, 428 (2006) 1-2, 148-158
- [28] E. Bassoli, A. Gatto, L. Iuliano, Joining mechanisms and mechanical properties of PA composites obtained by selective laser sintering, *Rapid Prototyp. J.* 18 (2012) 100–108.
- [29] *Biomaterials science third edition, An introduction to Materials in Medicine*, ed. Buddy D. Ratner.
- [30] Ratner B. *Biomaterials Science, An introduction to Materials in Medicine*. Elsevier Academic Press 2004.

- [31] Whitesides GM. Nanoscience, nanotechnology, and chemistry. *Small* 2005;1(2):172-9.
- [32] Williams, D.F. (2008). On the mechanisms of biocompatibility. *Biomaterials*, 29, 2941.
- [33] Hermawan, H., Dubé, D. & Mantovani, D. (2010). Developments in metallic biodegradable stents. *Acta Biomater*, 6, 1693.
- [34] Witte, F., Hort, N., Vogt, C., Cohen, S., Kainer, K.U., Willumeit, R. & Feyerabend, F. (2009). Degradable biomaterials based on magnesium corrosion. *Curr Op Solid State Mater Sci*, 12, 63.
- [35] Lane, W.A. (1895). Some remarks on the treatment of fractures. *Brith Med J*, 1, 861.
- [36] Lambotte, A. (1909). Technique et indication des prothèses dans le traitement des fractures. *Presse Med*, 17, 321.
- [37] Sherman, W.O. (1912). Vanadium steel bone plates and screws. *Surg Gynecol Obstet*, 14, 629.
- [38] Hermawan H, Ramdan D, Djuansjah JR. Metal for biomedical applications, *Intech open* 2011.
- [39] Habibovic, P., Barrère, F., Blitterswijk, C.A.V., Groot, K.D. & Layrolle, P. (2002). Biomimetic hydroxyapatite coating on metal implants. *J Am Ceram Soc*, 83, 517.
- [40] Lahann, J., Klee, D., Thelen, H., Bienert, H., Vorwerk, D. & Hocker, H. (1999). Improvement of haemocompatibility of metallic stents by polymer coating. *J Mater Sci Mater Med*, 10, 443.
- [41] Hermawan, H. & Mantovani, D. (2009). Degradable metallic biomaterials: The concept, current developments and future directions. *Minerv Biotecnol*, 21, 207.

- [42] Brandes, E.A. & Brook, G.B. (1992). *Smithells Metals Reference Book*. 7th ed. Oxford, Butterworth-Heinemann.
- [43] Balagna, C., Spriano, S., Faga, M.G., 2012. Characterization of Co–Cr–Mo alloy after a thermal treatment for high wear resistance. *Maert.Sci.Eng.C32*, 1868–1877.
- [44] Hiromoto, S., Onodera, E., Chiba, A., Asami, K., Hanawa, T., 2005. Microstructure and corrosion behaviour in biological environments of the new forged low-Ni–Co–Cr–Mo alloys. *Biomaterials* 26, 4912–4923.
- [45] Saldivar-Garcia, A.J., Lopez, H.F., 2005. Microstructural effects on the wear resistance of wrought and as-cast Co–Cr–Mo–C implant alloys. *J.Biomed.Mater.Res.74A*, 269–274.
- [46] Yamanaka, K., Mori, M., Chiba, A., 2013. Nanoarchitected Co–Cr–Mo orthopedic implant alloys: Nitrogen enhanced nanostructural evolution and its effect on phase stability. *Acta Biomater.* 9, 6259–6267.
- [47] Craig, R.G., Powers, J., Wataha, J., 2004. *Dental Materials: Properties and Manipulation*, 8th ed. Mosby, StLouis.
- [48] Yamanaka, K., Mori, M., Chiba, A., 2015. Assessment of precipitation behaviour in dental castings of a Co–Cr–Mo alloy. *J.Mech. Behav. Biomed. Mater.* 50, 268–276.
- [49] Wataha, J.C., 2002. Alloys for prosthodontic restorations. *J.Prosthet. Dent.* 87, 351–363.
- [50] Wang, Y.B., Zheng, Y.F., Wei, S.C. & Li, M. (2011). In vitro study on Zr-based bulk metallic glasses as potential biomaterials. *J Biomed Mater Res*, 96B, 34.
- [51] Witte, F., Kaese, V., Haferkamp, H., Switzer, E., Linderberg, A.M., Wirth, C.J. & Windhagen, H. (2005). In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response. *Biomaterials*, 26, 3557.

- [52] Li, Z., Gu, X., Lou, S. & Zheng, Y. (2008). The development of binary Mg-Ca alloys for use as biodegradable materials within bones. *Biomaterials*, 29, 1329.
- [53] Peuster, M., Wohlsein, P., Brugmann, M., Ehlerding, M., Seidler, K., Fink, C., Brauer, H., Fischer, A. & Hausdorf, G. (2001). A novel approach to temporary stenting: Degradable cardiovascular stents produced from corrodible metal-results 6-18 months after implantation into New Zealand white rabbits. *Heart*, 86, 563.
- [54] Hermawan, H., Alamdari, H., Mantovani, D. & Dubé, D. (2008). Iron-manganese: New class of degradable metallic biomaterials prepared by powder metallurgy. *Powder Metall*, 51, 38.
- [55] Staiger MP, Pietak AM, Huadmai J, Dias G. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review, *Biomaterials* 27 (2006) 1728–1734.
- [56] A. J. T. Clemow and B. L. Daniell: *J. Biomed. Mater. Res.* 13 (1979) 265–279.
- [57] R. W.-W. Hsu, C.-C. Yang, C.-A. Huang and Y.-S. Chen: *Mater. Chem. Phys.* 93 (2005) 531–538.
- [58] H.-C. Hsu and S.-S. Lian: *J. Mater. Pro. Tech.* 138 (2003) 231–235.
- [59] D. Granchi, G. Ciapetti, S. Stea, L. Savarino, F. Filippini, A. Sudanese, G. Zinghi and L. Montanaro: *Biomaterials* 20 (1999) 1079–1086.
- [60] P. Huang, A. Salinas-Rodriguez and H. F. López: *Mater. Sci. Technol.* 15 (1999) 1324–1330.
- [61] D. R. Haynes, T. N. Crotti and M. R. Haywood: *J. Biomed. Mater. Res.* 49 (2000) 167–175.
- [62] J. J. Klawitter, A. M. Weinstein and L. J. Peterson: *J. Dent. Res.* 56 (1977) 474–480.

- [63] Gradzka-Dahlke M, Dabrowski JR, Dabrowski B. Modification of mechanical properties of sintered implant materials on the base of Co-Cr-Mo alloy. *Journal of Materials Processing Technology*. 2008;204:199-205.
- [64] Standard Specification for Cobalt-28 Chromium-6 Molybdenum Alloy Castings and Casting Alloy for Surgical Implants. ASTM Standard. 2012;F75.
- [65] Lee S, Nomura N, Chiba A. Significant improvement in mechanical properties of biomedical Co-Cr-Mo alloys with combination of N addition and Cr enrichment, *Materials Transactions* 49 (2008) 260-264.
- [66] Yamanaka K, Mori M, Kurosu S, Matsumoto H, Chiba A. Ultrafine Grain Refinement of Biomedical Co-29Cr-6Mo Alloy during Conventional Hot-Compression Deformation, *Metallurgical and Materials Transactions A* 40 (2009) 1980-1994.
- [67] Y.P. Li, J.S. Yu, S. Kurosu, H. Matsumoto, Y. Koizumi, A. Chiba. Role of nitrogen addition in stabilizing the γ phase of Biomedical Co-29Cr-6Mo alloy, *Materials Chemistry and Physics* 133 (2012) 29-32.
- [68] Li Y, Yamashita Y, Tang N, Liu B, Kurosu S, Matsumoto H, Koizumi Y, Chiba A. Influence of carbon and nitrogen addition on microstructure and hot deformation behavior of biomedical Co-Cr-Mo alloy, *Materials Chemistry and Physics* 135 (2012) 849-854.
- [69] Lopez HF, Saldivar-Garcia AJ. Martensitic transformation in a cast Co-Cr-Mo-C alloy, *Metallurgical and Materials Transactions A* 39 (2008) 8-18.
- [70] Saldivar-Garcia AJ, Mani Medrano A, Salinas Rodriguez A. Effect of solution treatments on the fcc/hcp isothermal martensitic transformation in Co-27Cr-5Mo-0.05C aged at 800°C, *Scripta Materialia* 6 (1999) 717-722.
- [71] Shin JC, Doh JM, Yoon JK, Lee DY, Kim JS. Effect of molybdenum on the microstructure and wear resistance of cobalt-base Stellite hardfacing alloys, *Surface and Coatings Technology* 166 (2003) 117-126.

- [72] ASTM F45-12 Standard Specification for Cobalt-28 Chromium-6 Molybdenum Alloy Castings and Casting Alloy for Surgical Implants (UNS R30075)
- [73] Campbell J. Castings: the new metallurgy of cast metals. 2nd edition. Oxford, UK: Elsevier 2004.
- [74] Stefanescu DM. Science and engineering of casting solidification. 2nd edition. USA: Springer 2009.
- [75] Giacchi JV, Fornaro O, Placio H. Microstructural evolution during solution treatment of Co-Cr-Mo-C biocompatible alloys, *Materials Characterization* 68 (2012) 49-57.
- [76] Murr LE, Gaytan SM, Ramirez DA, Martinez E, Hernandez J, Amato KN, Shindo PW, Medina FR, Wicker RB. Metal Fabrication by Additive Manufacturing using Laser and Electron Melting Technologies, *Journal of Materials Science and Technology* 28 (2012) 1-14.
- [77] Koptjung A, Rännar LE, Bäckström D, Franzen SF, Dearnd P. Additive manufacturin technology applications targeting practical surgery, *International Journal of Life Sciences and Medical Research* 3(2013)15-24.
- [78] Ankem S and Seagle SR. Heat treatment of metastable beta titanium alloys, in Rosenberg H and Boyer RR, eds. Beta Titanium Alloys in the 1980's, AIME: New York, 1984, pp. 107–126.
- [79] Long M and Rack HJ. Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective, *Biomaterials*, 1998, 19:1621–1639.
- [80] *Biomedical materials*, ed R. Narayan, Springer 2009
- [81] Pilliar RM and Weatherly GC. Developments in implant alloys, *CRC Critical Reviews in Biocompatibility*, Vol 1, 1986, pp. 371–403.
- [82] Yue S, Pilliar RM, and Weatherly GC. The fatigue strength of porous-coated Ti-6Al-4 V implant alloy. *J Biomed Mat Res*, 1984 18: 1043.

- [83] Sanz, C., Navas, V.G., 2013. Structural integrity of direct metal laser sintered parts subjected to thermal and finishing treatments. *J. Mater. Proc. Technol.* 213, 2126–2136.
- [84] Stadelmann, P., 2007. JEMS: Java Electron Microscopy Software. Available from: <http://cimeepfl.ch>.
- [85] Barucca, G., Santecchia, E., Majni, G., Girardin, E., Bassoli, E., Denti, L., Gatto, A., Iuliano, L., Moskalewicz, T., Mengucci, P., 2015. Structural characterization of biomedical Co–Cr–Mo components produced by direct metal laser sintering. *Mater. Sci. Eng. C* 48, 263–269.
- [86] Balagna, C., Spriano, S., Faga, M.G., 2012. Characterization of Co–Cr–Mo alloy after a thermal treatment for high wear resistance. *Mater. Sci. Eng. C* 32, 1868–1877.
- [87] Nishiyama, Z., 1978. In: Fine, M., Meshii, M., Wayman, C. (Eds.), *Martensitic Transformations*. Academic Press, London.
- [88] Giacchi, J.V., Fornaro, O., Palacio, H.A., 2012. Microstructural evolution during solution treatment of Co–Cr–Mo–C biocompatible alloys. *Mater. Charact.* 68, 49–57.
- [89] Saldivar-Garcia, A.J., Mani-Medrano, A., Salinas-Rodriguez, A., 1999a. Effect of solution treatments on the fcc/hcp isothermal martensitic transformation in Co–27Cr–5Mo–0.05C aged at 800 °C. *Scr. Mater.* 40, 717–722.
- [90] Saldivar-Garcia, A.J., Lopez, H.F., 2004. Temperature effects on the lattice constants and crystal structure of a Co–27Cr–5Mo low-carbon alloy. *Metall. Mater. Trans. A* 35, 2517–2523.
- [91] Koizumi, Y., Suzuki, S., Yamanaka, K., Lee, B.S., Sato, K., Li, Y., Kurosu, S., Matsumoto, H., Chiba, A., 2013. Strain-induced martensitic transformation near twin boundaries in a biomedical Co–Cr–Mo alloy with negative stacking fault energy. *Acta Mater.* 61, 1648–1661.

- [92] Mitsunobu, T., Koizumi, Y., Lee, B.S., Yamanaka, K., Matsumoto, H., Li, Y., Chiba, A., 2014. Role of strain-induced martensitic transformation on extrusion and intrusion formation during fatigue deformation of biomedical Co–Cr–Mo–N alloys. *Acta Mater.* 81, 377–385.
- [93] Yamanaka, K., Mori, M., Koizumi, Y., Chiba, A., 2014. Local strain evolution due to athermal γ - ϵ martensitic transformation in biomedical Co–Cr–Mo alloys. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 32, 52–61.
- [94] Xu, Y., Yamazaki, M., Villars, P., 2011. Inorganic materials data- base for exploring the nature of material. *Jpn. J. Appl. Phys.* 50 11RH02.
- [95] Mineta, S., Namba, S., Yoneda, T., Ueda, K., Narushima, T., 2010. Carbide formation and dissolution in biomedical Co–Cr–Mo alloys with different carbon contents during solution treat- ment. *Met. Mater. Trans. A* 41, 2129–2138.
- [96] Alfirano, Mineta, S., Namba, S., Yoneda, T., Ueda, K., Narushima, T., 2011. Precipitates in as-cast and heat-treated ASTM F75 Co- Cr–Mo–C alloys containing Si and/or Mn. *Met. Mater. Trans. A* 42, 1941–1949.
- [97] Narushima, T., Mineta, S., Kurihara, Y., Ueda, K., 2013. Precipitates in biomedical Co–Cr alloys. *JOM J. Miner. Met. Mater. Soc. (TMS)*, 65; 489–504.
- [98] Yamanaka, K., Mori, M., Chiba, A., 2015. ssesment of precipita- tion behaviour in dental castings of a Co–Cr–Mo alloy. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 50, 268–276.
- [99] Giacchi, J.V., Morando, C.N., Fornaro, O., Palacio, H.A., 2011. Microstructural characterization of as-cast biocompatible Co–Cr–Mo alloys. *Mater. Charact.* 62, 53–63.
- [100] Giacchi, J.V., Fornaro, O., Palacio, H.A., 2012. Microstructural evolution during solution treatment of Co–Cr–Mo–C biocompatible alloys. *Mater. Charact.* 68, 49–57.

[101] Rasband, W.S., ImageJ, U.S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <http://imagej.nih.gov/ij/>, 1997-2016.

[102] OriginPro 8.5, OriginLab Corporation, One Roundhouse Plaza, Northampton, MA 01060 USA.

[103] Lutterotti, L., 2010. Total pattern fitting for the combined size-strain-stress-texture determination in thin film diffraction. *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B* 268, 334-340.

[104] Burgers, W.G., 1934. On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium. *Physica* 1, 561-586.

[105] Wauthle, R., Vrancken, B., Beynaerts, B., Jorissen, K., Schrooten, J., Kruth, J.P., Van Humbeeck, J., 2015. Effects of build orientation and heat treatment on the microstructure and mechanical properties of selective laser melted Ti6Al4V lattice structures. *Additive Manufacturing* 5, 77-84.

[106] Antonysamy, A.A., Meyer, J., Prangnell, P.B. 2013. Effect of build geometry on the β -grain structure and texture in additive manufacture of Ti-6Al-4V by selective electron beam melting, *Mater. Character.* 84, 153-168.

[107] Thijs, L., Montero Sistiaga, M.L., Wauthle, R., Xie, Q., Kruth, J.P., Van Humbeeck, J., 2013. Strong morphological and crystallographic texture and resulting yield strength anisotropy in selective laser melted tantalum. *Acta Mater.* 61, 4657-68.

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

[109] Vrancken, B., Thijs, L., Kruth, J.P., Van Humbeeck, J., 2012. Heat treatment of Ti6Al4V produced by Selective Laser Melting: Microstructure and mechanical properties. *J. Alloys Comp.* 541, 177-185.

[110] Murr, L.E., Quinones, S.A., Gaytan, S.M., Lopez, M.I., Rodela, A., Martinez, E.Y., Hernandez, D.H., Martinez, E., Medina, F., Wicker, R.B.,

2009a. Microstructure and mechanical behavior of Ti–6Al–4V produced by rapid-layer manufacturing, for biomedical applications. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2, 20-32.

[111] Murr, L.E., Esquivel, E.V., Quinones, S.A., Gaytan, S.M., Lopez, M.I., Martinez, E.Y., Medina, F., Hernandez, D.H., Martinez E., Martinez, J.L., Stafford, S.W., Brown, D.K., Hoppe, T., Meyers, W., Lindhe, U., Wicker, R.B., 2009b. Microstructures and mechanical properties of electron beam-rapid manufactured Ti–6Al–4V biomedical prototypes compared to wrought Ti–6Al–4V. *Mater. Charact.* 60, 96-105.

[112] Leuders, S., Thöne, M., Riemer, A., Niendorf, T., Tröster, T., Richard, H.A., Maier, H.J., 2013. On the mechanical behaviour of titanium alloy TiAl6V4 manufactured by selective laser melting: Fatigue resistance and crack growth performance. *Int. J. Fatigue* 48, 300–307.

[113] Matsumoto, H., Nishihara, T., Iwagaki, Y., Shiraishi, T., Ono, Y., Chiba, A., 2016. Microstructural evolution and deformation mode under high-temperature-tensile-deformation of the Ti-6Al-4V alloy with the metastable α' martensite starting microstructure, *Mat. Sci. Eng. A661*, 68–78.

[114] Xu, W., Brandt, M., Sun, S., Elambasseril, J., Liu, Q., Latham, K., Xia, K., Qian, M., 2015. Additive manufacturing of strong and ductile Ti–6Al–4V by selective laser melting via in situ martensite decomposition. *Acta Mater.* 85, 74–84.

[115] Attallah, M.M., Zabeen, S., Cernik, R.J., Preuss, M., 2009. Comparative determination of the α/β phase fraction in $\alpha+\beta$ -titanium alloys using X-ray diffraction and electron microscopy. *Mater. Charact.* 60, 1248-1256.

[116] Matsumoto, H., Yoneda, H., Fabregue, D., Maire, E., Chiba, A., Gejima, F., 2011b. Mechanical behaviors of Ti–V–(Al, Sn) alloys with α' martensite microstructure. *J. Alloys Comp.* 509, 2684-2692.

[117] Matsumoto, H., Yoneda, H., Sato, K., Kurosu, S., Maire, E., Fabregue, D., Konno, T.J., Chiba, A., 2011c. Room-temperature ductility of Ti–6Al–

4V alloy with α' martensite microstructure. *Mat. Sci. Eng. A* 528, 1512–1520.

[118] Barriobero-Vila, P., Requena, G., Buslaps, T., Alfeld, M., Boesenberg, U., 2015. Role of element partitioning on the α - β phase transformation kinetics of a bi-modal Ti-6Al-6V-2Sn alloy during continuous heating. *J. Alloys Comp.* 626, 330–339.

[119] Semiatin, S.L., Brown, T.M., Goff, T.A., Fagin, P.N., Barker, D.R., Turner, R.E., Murry, J.M., Miller, J.D., Zhang, F., 2004. Diffusion coefficients for modeling the heat treatment of Ti-6Al-4V. *Metall. Mater. Trans. A* 35, 3015–3018.

[120] Elmer, J.W., Palmer, T.A., Babu, S.S., W. Zhang, W., T. DebRoy, T., 2004. Phase transformation dynamics during welding of Ti-6Al-4V. *J. Appl. Phys.* 95, 8327.

[121] Elmer, J.W., Palmer, T.A., Babu, S.S., Specht, E.D., 2005a. In situ observations of lattice expansion and transformation rates of α and β phases in Ti-6Al-4V. *Mat. Sci. Eng. A* 391, 104–113.

[122] Elmer, J.W., Palmer, T.A., Babu, S.S., Specht, E.D., 2005b. Low temperature relaxation of residual stress in Ti-6Al-4V. *Scripta Mater.* 52, 1051–1056.

[123] Swarnakar, A.K., Van der Biest, O., Baufeld, B., 2011. Thermal expansion and lattice parameters of shaped metal deposited Ti-6Al-4V. *J. Alloys Comp.* 509, 2723–2728.

[124] Banerjee, R., Collins, P.C., Bhattacharyya, D., Banerjee, S., Fraser, H.L., 2003. Microstructural evolution in laser deposited compositionally graded α/β titanium-vanadium alloys. *Acta Mater.* 51, 3277–3292.

[125] Lieblich, M., Barriuso, S., Multigner, M., Gonzalez-Doncel, G., Gonzalez-Carrasco, J.L., 2016. Thermal oxidation of medical Ti6Al4V blasted with ceramic particles: Effects on the microstructure, residual stresses and mechanical properties. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 54, 173-184.

[126] Lutjering, G., Williams, J.C., 2007. Titanium, second ed. Springer-Verlag, Berlin.

Pubblicazioni

1. Pubblicazioni su riviste internazionali:

1) P. Mengucci, G. Barucca, A. Gatto, E. Bassoli, L. Denti, F. Fiori, E. Girardin, P. Bastianoni, B. Rutkowski, A. Czyska-Filemonowicz. *Effects of thermal treatments on microstructure and mechanical properties of a Co-Cr-Mo-W biomedical alloy produced by laser sintering*; Journal of the mechanical behavior of biomedical materials 60 (2016) 106 – 117.

In attesa di accettazione:

2) P. Mengucci, A. Gatto, E. Bassoli, L. Denti, F. Fiori, E. Girardin, P. Bastianoni, G. Barucca, P. Bastianoni, B. Rutkowski, A. Czyska-Filemonowicz, G. Barucca. *Effects of build orientation and element partitioning on microstructure and mechanical properties of biomedical Ti-6Al-4V alloy produced by laser sintering*; Journal of the mechanical behavior of biomedical materials.

2. Pubblicazioni su congressi internazionali:

1) E. Girardin, F. Fiori, P. Bastianoni, P. Mengucci, G. Barucca, A. Gatto, E. Bassoli, L. Denti, L. Iuliano, B. Rutkowski. *Study of a thermal treated Ti-6Al-4V alloy produced by direct metal laser sintering*, Proceedings of the 12th Multinational Congress on Microscopy, Eger - Ungheria, 23 - 28 Agosto 2015.